



УКРАЇНА

(19) UA (11) 13973 (13) C1

(51) C 04 B 35/56

ДЕРЖАВНЕ
ПАТЕНТНЕ
ВІДОМСТВООПИС ДО ПАТЕНТУ
НА ВІНАХІД

(54) ШИХТА ДЛЯ ВИГОТУВАННЯ ЕЛЕКТРОНАГРІВНИКІВ

1

(21) 94031918

(22) 22.03.94

(24) 25.04.97

(46) 25.04.97. Бюл. № 2

(56) Авторское свидетельство СССР
№ 1674512, кл. C 04 B 35/36, 1991 (прото-
тип).(72) Малишев Ігор Петрович, Зернов Віктор
Миколайович, Троян Валерій Данилович, Дер-
жавін Михайло Олександрович, Білокрис Га-
лина Олександрівна, Колиніна Валерія
Ізраїлівна

(73) Запорізький вогнетривкий завод (UA)

2

(57) Шихта для изготовления электронагре-
вателей, содержащая технический углерод,
хромсодержащий компонент, карбид крем-
ния и связующее, отличающаяся тем,
что она дополнительно содержит кремний
кристаллический при следующем соотноше-
нии компонентов, мас. %:

Технический углерод	4 – 12
Хромсодержащий ком- понент (в пересчете на оксид хрома)	0,3 – 3
Кремний кристаллический	6 – 14
Связующее	9 – 15
Карбид кремния	Остальное.

Изобретение относится к технологии из-
готовления огнеупоров, в частности карбид-
кремниевых электронагревателей (КЭН).

Наиболее близкой по технической сущно-
сти и достигаемому результату является ших-
та для изготовления электронагревателей [1],
содержащая технический углерод, хромсо-
держащие компоненты, карбид кремния и
связующее.

Известная шихта содержит в качестве
хромсодержащих компонентов нитрат хро-
ма и двуххромовокислый аммоний или оксид
хрома, а в качестве связующего – бакелит.

Электронагреватели, изготовленные из
известной шихты, не выдерживают длитель-
ной эксплуатации. При температурах выше
1300 – 1350°C срок службы таких нагрева-
телей резко снижается из-за интенсивного
окисления карбида кремния с образова-
нием неэлектропроводной двуокиси кремния.
Вследствие относительно высокой откры-
той пористости рекристаллизованных элек-

тронагревателей (25 – 30%) окисление карби-
да кремния с образованием двуокиси кремния,
особенно на контактах зерен, происходит поч-
ти по всему поперечному сечению изделия.
Это ведет к резкому возрастанию электриче-
ского сопротивления электронагревателя и
быстрому выходу его из строя.

В основу изобретения поставлена зада-
ча усовершенствования состава шихты для
изготовления электронагревателей, в кото-
рой путем введения нового компонента и
изменения при этом соотношения компо-
нентов шихты обеспечивается более плот-
ная структура электронагревателей, их
устойчивость против окисления, уменьше-
ние роста электрического сопротивления
нагревателей в процессе эксплуатации, за
счет чего увеличивается срок службы элек-
тронагревателей.

Поставленная задача решается тем, что
в шихте для изготовления электронагрева-
телей, содержащей технический углерод,

(19) UA (11) 13973 (13) C1

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

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

В качестве хромсодержащего компонента используется нитрат хрома или дихромовокислый 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 электро-сопротивления 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. Во время 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 хромсодержащего 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 хромсодержащего компонента использовали: 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 связующе-

го вводили в одном случае – жидкое стекло, в другом – бутадиеновый каучук.

Результаты, полученные при испытаниях, были аналогичны результатам, получен-

ным при испытаниях электронагревателей, изготовленных из шихты, в которой в качестве связующего использовался бакелит (см. табл. 3,4).

Таблица 1

№ шихты	Содержание компонентов, мас %					Свойства нагревателей					
	Технический углерод	Хромосодержащий компонент - оксид хрома	Кремний кристаллический	Карбид кремния	Бакелит	Пористость открытая, %	Содержание карбида кремния после спекания	Электросопротивление, Ом		Температурный коэффициент электросопротивления ТКЭС	Срок службы эл нагревателей при темп 1300°C, ч
								при 1000°C	при 1200°C		
1	4	0,3	6	80,7	9	18,0	98,5	1,3	1,4	+	2100
2	8	1,6	10	68,4	12	18,0	97,9	1,2	1,4	+	2110
3	12	3,0	14	56,0	15	19,1	97,5	1,2	1,4	+	2100
4	3	0,1	4	85,9	7	21,0	96,9	1,4	1,8	+	1800
5	14	5,0	16	52,0	17	22,0	95,0	1,1	1,0	-	*не использовался
6 по прототипу	6	8,0	-	74,0	12	21,0	97,0	1,5	1,6	+	1800

6

13973

10

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

Таблица 2

№ шихты	Содержание компонентов, мас. %					Свойства нагревателей					
	Техниче- ский угле- род	Хромсо- державший компо- нент – нит- рат хрома (в пересче- те на ок- сид хрома)	Кремний кристалли- ческий	Карбид кремния	Бакелит	Пори- стость от- крытая, %	Содержа- ние карби- да кремния после спе- кания	Электросопротивле- ние, Ом		Темпера- турный ко- эффициент эл. сопро- тивления ТКЭС	Срок служ- бы эл на- гревателей при темпе- ратуре 1500°С, ч
								при 1000°С	при 1200°С		
1	4	0,3	6	80,7	9	18,1	98,5	1,3	1,4	+	2100
2	8	1,6	10	68,4	12	18,0	97,9	1,2	1,4	+	2110
3	12	3,0	14	56,0	15	19,0	97,6	1,2	1,4	+	2100
4	3	0,1	4	85,9	7	21,1	97,8	1,4	1,8	+	1810
5	14	5,0	16	52,0	17	22,0	95,0	1,1	1,0	-	*не ис- пользо- вался
6 по про- тотипу	17	6,0	-	65,0	12	20,8	97,1	1,8	1,9	+	1780

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

Таблица 3

№ шихты	Содержание компонентов, мас. %					Свойства нагревателей					
	Технический углерод	Хромосодержащий компонент - оксид хрома	Кремний кристаллический	Карбид кремния	Бутадиеновый каучук	Пористость открытая, %	Содержание карбида кремния после спекания	Электросопротивление, Ом		Температурный коэффициент электросопротивления ТКЭС	Срок службы эл. нагревателей при темп. 1300°C, ч
								при 1000°C	при 1200°C		
1	4	0,3	6	80,7	9	18,1	98,6	1,32	1,41	+	2100
2	8	1,6	10	68,4	12	18,0	98,0	1,21	1,40	+	2110
3	12	3,0	14	56,0	18	19,2	97,7	1,22	1,41	+	2100
4	3	0,1	4	85,9	7	21,1	96,8	1,43	1,81	+	1800
5	14	5,0	16	52,0	17	22,2	95,1	1,15	1,07	-	*не использовался
6 по прототипу	6	8,0	-	74,0	12	21,1	97,1	1,55	1,62	+	1800

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

13

13973

14

Таблица 4

№ шихты	Содержание компонентов, мас %					Свойства нагревателей					
	Технический углерод	Хромосодержащий компонент – оксид хрома	Кремний кристаллический	Карбид кремния	Жидкое стекло	Пористость открытая, %	Содержание карбида кремния после спекания	Электросопротивление, Ом		Температурный коэффициент эл. сопротивления ТКЭС	Срок службы эл. нагревателей при темп. 1300°C, ч
								при 1000°C	при 1200°C		
1	4	0,3	6	80,7	9	18,2	98,4	1,31	1,42	+	2100
2	8	1,6	10	68,4	12	18,1	97,8	1,22	1,40	+	2110
3	12	3,0	14	56,0	15	19,1	97,5	1,21	1,41	+	2100
4	3	0,1	4	85,9	7	20,9	96,9	1,42	1,82	+	1800
5	14	5,0	16	52,0	17	22,1	95,2	1,16	1,05	-	*не использовался
6 по прототипу	6	8,0	-	74,0	12	21,2	97,0	1,53	1,61	+	1800

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

Упорядник	Техред М Моргентал	Коректор М. Самборська
-----------	--------------------	------------------------

Замовлення 4133

Тираж

Підписне

Державне патентне відомство України,
254655, ГСП, Київ-53, Львівська пл., 8

Відкрите акціонерне товариство "Патент", м. Ужгород, вул Гагаріна, 101

