

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C04B 35/58 (2006.01)

C22C 29/18 (2006.01)

H05B 3/14 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03807468.0

[45] 授权公告日 2007 年 10 月 3 日

[11] 授权公告号 CN 100340528C

[22] 申请日 2003.3.6 [21] 申请号 03807468.0

[30] 优先权

[32] 2002.4.5 [33] SE [31] 0201042-9

[86] 国际申请 PCT/SE2003/000379 2003.3.6

[87] 国际公布 WO2003/087014 英 2003.10.23

[85] 进入国家阶段日期 2004.9.29

[73] 专利权人 桑德维克知识产权股份公司

地址 瑞典桑德维肯

[72] 发明人 M·桑德比尔格 H·皮特森

A·玛格努森

[56] 参考文献

WO 2002026657A 2002.4.4

WO 0071768A 2000.11.30

审查员 陈 龙

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利

商标事务所

代理人 蔡胜有

权利要求书 1 页 说明书 3 页

[54] 发明名称

硅化钼型加热元件的制造方法和加热元件

[57] 摘要

本发明涉及基本由硅化钼和这种基本材料的合金组成的加热元件的制造方法。本发明的特征在于通过混合铝硅化钼 $\text{Mo}(\text{Si}_{1-y}\text{Al}_y)_2$ 与 SiO_2 来生产主要包含 $\text{Mo}(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ 和 Al_2O_3 的材料，其中 SiO_2 具有至少 98% 的纯度。本发明还涉及加热元件。

1. 制造基本由硅化钼型材料和硅化钼型材料的合金组成的加热元件的方法，其特征在于通过混合铝硅化钼 $\text{Mo}(\text{Si}_{1-y}\text{Al}_y)_2$ 和 SiO_2 来生产主要包含 $\text{Mo}(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ 和 Al_2O_3 的材料，其中该 SiO_2 具有至少 98% 的纯度，且 x 处于 0.4-0.6 的范围之内。

2. 根据权利要求 1 的方法，其特征在于 SiO_2 是以硅酸盐的形式存在，其不会影响硅化钼的晶格对称性。

3. 根据权利要求 2 的方法，其特征在于硅酸盐是莫来石和/或硅线石。

4. 根据权利要求 1 或 2 的方法，其特征在于使 x 处于 0.45-0.55 的范围之内。

5. 根据权利要求 1 或 2 的方法，其特征在于用 Re 或 W 部分取代材料 $\text{Mo}(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ 中的钼。

6. 根据权利要求 1 的方法生产的加热元件，该加热元件基本由硅化钼型材料和硅化钼型材料的合金组成。

7. 根据权利要求 6 的加热元件，其特征在于使 x 处于 0.45-0.55 的范围之内。

8. 根据权利要求 6 的加热元件，其特征在于用 Re 或 W 部分取代材料 $\text{Mo}(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ 中的钼。

硅化钼型加热元件的制造方法和加热元件

本发明涉及硅化钼型加热元件的制造方法并且同时涉及一种加热元件。

瑞典专利说明书 0003512-1 和 0004329-9 中描述了硅化钼型电阻元件。根据专利说明书 0003512-1, 该加热元件的电阻材料包含 $\text{Mo}(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)_2$, 并使其包含铝达一定水平以便在该水平上基本阻止有害物的形成。

已发现当在 400-600 °C 范围的温度下对这种材料进行操作时, 没有或者仅有微量的有害物形成。有害物的形成是由于 MoSi_2 与 O_2 形成了 MoO_3 。

有害物的形成显著减少或消除的原因是由于在该元件表面上形成 Al_2O_3 。

根据一个优选的实施方案, 使 x 处于 0.2-0.6 的范围之内。

另一个专利说明书 0004329-9 提出了提高加热元件的使用寿命的方法, 该元件主要由硅化钼和这种基本材料的合金组成并且在高温下工作。

根据这个专利说明书, 使该加热元件包含铝达一定水平从而能够在该加热元件的表面上维持稳定, 缓慢生长的氧化铝层。

根据一个优选的实施方案, 使该加热元件的材料包含 $\text{Mo}(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)_2$, 其中 x 处于 0.2-0.6 的范围之内。

已发现包含铝的硅化钼型材料在低温和高温下都具有改良的腐蚀性能。

通常, 通过混合 MoSi_2 粉和氧化性 (oxidic) 原料例如铝硅酸盐来制造这种材料。当该原料是膨润土时得到了相对低的熔点, 这有助于所谓的熔融相烧结, 该烧结可产生包含 MoSi_2 和相当于 15-20 体积百分比的一部分铝硅酸盐的致密材料。

膨润土具有不同的组成。一些膨润土包含 60wt% 的 SiO_2 而一些包含略大于 70wt% 的 SiO_2 。虽然 Al_2O_3 的含量不等，但其通常处于 13-20wt% 的范围之间。该熔点可以在约 1200-1400℃ 之间不等。

主要包含 SiO_2 的膨润土可用于生产包含 $\text{Mo}(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ 的加热元件。当与铝合金化硅化物进行烧结时，可发生化学置换反应，其中氧对 Al 的亲合力比对 Si 的大，从而导致 Si 离开铝硅酸盐并进入硅化物，因为 Al 离开硅化物而被氧化物相吸收。这个置换反应还有助于该复合材料烧结性能的改良。最终的材料包含基本不含铝的 $\text{Mo}(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ ，其中该氧化物相基本上包含 Al_2O_3 。

标准的制造工序包括混合粉末形式的钼，硅和铝并通常在保护气氛下烧成该粉末混合物。这会产生材料 $\text{Mo}(\text{Si}_{1-y}\text{Al}_y)_2$ 的团块 (cake)，其中作为所述置换反应的结果 y 大于上式中的 x。该反应是放热反应。然后将该团块粉碎并研磨成通常为大约 1-20 μm 的细颗粒尺寸。将该粉末与膨润土混合以便形成湿的陶瓷材料。对该材料进行挤出和干燥形成杆状，该杆的直径等于随后元件的直径。然后在超过所包含成分的熔化温度的温度下对该材料进行烧结。

然而，这种类型的元件存在一个缺点。该问题是在元件表面上形成的氧化物即 Al_2O_3 在循环操作的情形下有时会从元件的表面剥离或剥落，也就是变松。

剥离的氧化物会对铝的随后氧化提供较为不良的保护，而且铝在该元件的外表面耗尽得更快。此外，剥离的氧化物会玷污安装该元件的烘箱，而且在具有这种元件的烘箱中进行热处理的产品会具有性能和外观严重受损的风险。这限制了这种元件在加热处理中的使用。

本发明解决了这个问题。

本发明因此涉及基本由硅化钼型和这种基本材料的合金组成的加热元件的制造方法，其特征在于通过混合铝硅化钼 $\text{Mo}(\text{Si}_{1-y}\text{Al}_y)_2$ 和 SiO_2 来生产主要包含 $\text{Mo}(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ 和 Al_2O_3 的材料，其中 SiO_2 具有至少 98% 的纯度。

此外，本发明涉及这种类型的加热元件，在该加热元件中，用 Re

或 W 部分取代材料 $\text{Mo}(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ 中的钼。

现在将在下文中对本发明进行更详细的说明。

根据本发明，通过混合主要包含 $\text{Mo}(\text{Si}_{1-y}\text{Al}_y)_2$ 的粉末和高纯度的 SiO_2 来制造主要由硅化钼型和这种基本材料的合金组成的加热元件。纯净的二氧化硅具有约 1700°C 的熔化温度。然而当使用 SiO_2 时，氧化物中的 Si 与硅化物中的 Al 之间的所述置换反应可产生高密度的烧结产物。

所述 SiO_2 可以以纯净 SiO_2 或高纯度铝硅酸盐的形式存在。然而， SiO_2 可以包含在硅酸盐中，其中该硅酸盐中的其它物质具有可防止硅化钼与有关的一种或多种物质合金化的性能，由此硅化钼的晶格对称性将得到保持。莫来石和硅线石是这方面的可能材料的实例。

本发明因此使用二氧化硅代替膨润土，由此排除了膨润土中的杂质例如 Mg, Ca, Fe, Na 和 K 转移到该加热元件中，从而消除了这些杂质对所述元件的功能的消极影响。

可以用 Re 或 W 部分取代材料 $\text{Mo}(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ 中的钼而不改变该晶格的对称性。

意外发现获得了具有低杂质浓度的氧化物，在室温到高温如 1500°C 之间该氧化物在循环操作之后不会发生剥落。

根据一个实施方案，使 x 处于 0.4-0.6 的范围之内。

根据一个优选的实施方案，使 x 处于 0.45-0.55 的范围之内。

本发明因此解决了介绍中所提到的问题并使得本元件适用于烘箱而不会对在烘箱中进行处理的材料造成损害。

由于在所附权利要求的范围内可以做出改变，因此不应认为本发明局限于前述的实施方案。