

4056 3/14



## POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

# OPIS PATENTOWY

Nr 47229

Kl. 21 h, 1  
Kl. internat. H 05 b

Aktiebolaget Kanthal

Hallstahammar, Szwecja

### **Sposób wytwarzania materiałów odpornych na działanie ciepła i na utlenianie oraz elektryczny element grzejny, wykonany tym sposobem**

Patent trwa od dnia 6 marca 1962 r.

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania materiałów odpornych na działanie ciepła i na utlenianie, składających się zasadniczo z krzemków i mających zastosowanie w postaci elektrycznych elementów grzejnych.

Materiał według wynalazku składa się z krzemku metalu i węgla krzemu, przy czym pierwszy z nich stanowi w stosunku objętościowym od 2 do 70%, a drugi od 30 do 98% materiału stałego.

Stosunek zawartości krzemku i węgla krzemu w materiale żaroodpornym ma zasadniczy wpływ na zamierzone właściwości tego materiału. Ponieważ zarówno krzemek, jak i węgiel krzemu są bardzo odporne na działanie ciepła, przeto spodziewano się, że wszystkie materiały, składające się przeważnie z tych dwóch składników, będą również miały te właściwości. Obecnie okazało się, że nawet niewielkie ilości krzemku mogą powodować, między innymi, za-

sadniczą poprawę odporności węgla krzemu na utlenianie w temperaturze powyżej 1300°C.

Z tego też względu wynalazek dotyczy materiałów, które zawierają w stosunku objętościowym od 30% do 98% węgla krzemu.

Krzemek metalu stosowany zgodnie z wynalazkiem zawiera w stosunku wagowym do 90% jednego lub kilku następujących metali: W, Mo, Cr, Ta, Nb, V, Hf, Zr lub Ti oraz ewentualnie do 30% jednego lub kilku następujących pierwiastków: Al, Be, Ca, Ce, Co, Cu, Mg, Fe, Mn, Ni, C oraz B. Zawartość krzemu w krzemku metalu powinna być wysoka, aby uczynić krzemek odpornym na utlenianie i zgodnie z wynalazkiem powinna ona wynosić w stosunku wagowym co najmniej 10% mieszanych krzemków. Przy mniejszej zawartości krzemu ilość jego jest niedostateczna dla wytworzenia ochronnej warstwy  $\text{SiO}_2$  na powierzchniach ziaren. Poza tym stwierdzono obecnie, że zawartość krze-

mu nie powinna w stosunku wagowym przekraczać 70%, ponieważ wtedy punkt topnienia jest tak niski, że mieszany krzemek nie nadawałby się do wykorzystania w praktyce. W rzeczywistości temperatura topnienia krzemku metalu powinna być znacznie wyższa od temperatury, w jakiej ma pracować wytworzony materiał.

Wynalazek obejmuje wszystkie kombinacje wymienionych wyżej krzemków z węglem krzemu. W szczególności jednak wynalazek dotyczy  $\text{MoSi}_2$ , ze względu na szczególnie dobre wyniki w zakresie odporności na działanie ciepła, osiągane przy użyciu materiałów zawierających ten związek w kombinacji z węglem krzemu.

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania masy krzemkowej o bardzo małej porowatości, składającej się ze szkieletu z węgla krzemu, w którym pory wypełnione są przez wiążący składnik metaliczny. Jak wiadomo, nieporowata masa, złożona z węgla krzemu i krzemku metalu, może być wytwarzana w ramach metalurgii proszków przez spiekanie pod ciśnieniem lub przez sprasowywanie na zimno. W pierwszym przypadku może być wytwarzana masa zawierająca do około 60% SiC, podczas gdy drugi sposób daje zadowalające wyniki tylko przy niskiej zawartości SiC. Wytwarzanie tymi metodami przedmiotów zawierających ponad 60% SiC jest połączone z bardzo poważnymi trudnościami.

Zadaniem wynalazku jest usunięcie tych trudności i umożliwienie wytwarzania materiałów odpornych na utlenianie i na działanie ciepła, których porowatość nie przekracza w stosunku objętościowym 10%, a korzystnie wynosi mniej niż 5%, a nawet mniej niż 2% w stosunku do całkowitej objętości substancji i które zawierają węgiel krzemu w ilości do 98% w stosunku objętościowym substancji stałej oraz krzemek metalu.

Jednym z przedmiotów wynalazku jest sposób, polegający na tym, że z masy, składającej się głównie z jednej lub kilku substancji z grupy obejmującej heksagonalny SiC, regularny SiC, grafit, węgiel bezpostaciowy oraz materiał zawierający węgiel i ulegający zwęglaniu, formuje się wstępnie przedmioty, otacza je stopem pierwotnym, zawierającym przeważnie krzem i molibden oraz ewentualnie jeden lub kilka następujących pierwiastków: W, Cr, Ta, Nb, V, Ti, Zr, Hf, B, C, Mn, Fe, Co i Ni, przy czym

ilość tego stopu pierwotnego jest większa od ilości wspomnianego stopu ogniotrwałego. Całość umieszcza się następnie w piecu i ogrzewa do temperatury wyższej od temperatury topnienia stopu pierwotnego ale niższej od temperatury rozkładu SiC, przez czas dostatecznie długi dla spowodowania przeniknięcia części stopionego wstępnego stopu do wszystkich zasadniczo porów w co najmniej jednej spójnej części przedmiotu. Reszta użytego proszku tworzy na zewnątrz elementu luźno przylegającą masę, składającą się z cząsteczek SiC, wytworzonych podczas tego procesu i wcielonych do spieczonej pozostałości zwęglonego stopu proszkowego. Tę luźno przylegającą pozostałość usuwa się następnie z powierzchni wytwarzanego elementu.

Węgiel krzemu, stosowany do wytwarzania przedmiotów lub materiałów zgodnie z wynalazkiem, może być wytworzony kilkoma różnymi drogami. Można np. stosować tak zwany  $\alpha$  węgiel krzemu, który może składać się z ziaren krystalicznych o wymiarach od kilku mikronów do kilku milimetrów. Można także wychodzić z silnie rozdrobnionego produktu, zwanego  $\beta$  węglem krzemu, który różni się od typu  $\alpha$  tym, że jego kryształy mają budowę przestrzenną regularną. Z reguły korzystne jest, aby wymiary użytego węgla krzemu wahały się w pewnych granicach, dzięki czemu osiąga się mniejszą porowatość szkieletu SiC. Wiadomo z technologii ceramiki, że mieszanina różnych odłamków ziaren węgla krzemu daje w wyniku zmniejszoną porowatość ale dokładne stosunki ilościowe zmieniają się w zależności od żądanych przerw między ziarnami oraz zależnie od rodzaju użytego lepiszcza, toteż nie można było podać ogólnych reguł.

Zgodnie z wynalazkiem można również wytwarzać węgiel krzemu, przynajmniej częściowo, w samych materiałach, np. przez poddawanie szkieletu węglowego działaniu gazów krzemujących, lub działaniu stopionego krzemu, względnie poddając szkielet krzemowy działaniu gazów nawęglających. Można także wychodzić z mieszaniny węgla i krzemu, którą sprasowuje się i spieka, przy czym tworzy się węgiel krzemu. Tak więc szkielet może być utworzony wyłącznie przez węgiel w dowolnej postaci lub przez mieszaninę węgla i węgla krzemu. Można wreszcie łączyć proces tworzenia SiC z procesem przenikania tak, że konieczna jest tylko jedna obróbka cieplna.

Wytwarzanie porowatej masy wstępnie ukształtowanej w postaci jakiegoś przedmiotu, będące zasadniczym przedmiotem wynalazku, może odbywać się różnymi drogami, które jako takie są znane, a przeto ich szczegółowy opis podano w odniesieniu tylko do kilku różnych składów zamieszczonych w poniższych przykładach. Skład i porowatość pierwotnej masy może zmieniać się w szerokich granicach, ale ogólnie biorąc objętość porów stanowi 30—80% objętości tej masy i w tym przypadku maksymalna średnica porów otwartych powinna wynosić 50 mikronów. Takie ograniczenie wielkości porów w mieszanej masie osiąga się stosując ziarna o wielkości do 0,1 mm oraz bardzo dokładnie mieszając ze sobą składniki. Pory przekraczające 50 mikronów mogą spowodować wady w gotowym materiale, gdyż utrudniają pełny przebieg reakcji przenikającego stopu z lepiszczem, znajdującym się w masie pierwotnej, co powoduje niebezpieczeństwo występowania w gotowym wyrobie niepożądanych substancji, niedostatecznie odpornych na utlenianie.

Umieszczanie porowatej masy w sproszkowanym krzemku wykonywane jest następująco. Przeprowadzając przenikanie czyli infiltrację stopami zawierającymi krzem stwierdzono zgodnie z wynalazkiem, że proces ten przebiega znacznie lepiej, jeżeli sproszkowany stop jest silnie rozdrobniony. Stosując proszek o stopniu rozdrobnienia powyżej 60 trudno było oddzielić przeniknięty przedmiot z masy od nadmiaru przylegającego do niego stopionego stopu, a powierzchnia przedmiotu była szorstka. Lepsze wyniki osiągnano, gdy wymiary ziaren były mniejsze od 100 mikronów, zaś proszek o ziarnach poniżej 10 mikronów dawał materiał ścisły, o gładkiej powierzchni, bez przylegającego stopionego stopu. Dla przeprowadzenia procesu przenikania można przedmiot z masy pierwotnej umieszczać w dużej ilości sproszkowanego stopu luzem lub w postaci porowatej masy, której porowatość w stosunku objętościowym wynosi przynajmniej 30%, a korzystnie od 40 do 60%.

Umieszczanie przedmiotów z masy pierwotnej z węglika krzemu w sproszkowanym stopie może być wykonane kilkoma różnymi drogami. Jeżeli robocza wytrzymałość sprasowanego węglika krzemu jest niedostateczna dla utworzenia na nim warstwy sproszkowanego stopu za pomocą środków mechanicznych, to wówczas, np. przy wytwarzaniu prostych prętów o jednolitej grubości, można prosty, uformowany na

zimno pręt umieszczać centrycznie wewnątrz rurki z papieru, po czym przestrzeń między prętem i papierem wypełnia się sproszkowanym stopem. Z reguły jednak można nadać przedmiotowi ukształtowanemu z masy złożonej z węglika krzemu wytrzymałość dostateczną dla umożliwienia pokrywania tego przedmiotu metalicznym proszkiem, np. za pomocą sposobów znanych w technice wytwarzania elektrod spawalniczych z powłokami. W tym przypadku korzystnie jest zastosować przejściowe lepiszcze organiczne lub nieorganiczne, np. szkło wodne, bentonit, parafinę, tworzywo sztuczne itp.

Wspomniany wyżej sposób umieszczania pokrytego sproszkowanym stopem, sprasowanego pręta z węglika krzemu w powłoce papierowej, daje nieoczekiwane korzyści przy stosowaniu go na skalę przemysłową. Stwierdzono bowiem, że pręty w osłonach papierowych mogą być układane w stosy, przy czym nie ma to wpływu na proces przenikania. Prawdopodobnie powodem tego jest fakt, że podczas procesu spalania i później papier tworzy cienkościnną rurkę, która może skutecznie osłaniać sproszkowany stop, powodując całkowite jego zaabsorbowanie przez jeden tylko pręt z węglika krzemu, przy czym stop ten nie przyczepia się do powierzchni tego pręta ani innych prętów. Korzystnie jest umieszczać pręty poziomo w osłonach papierowych tak, aby jeden przylegał ściśle do drugiego i aby cylindryczna osłona otaczała pręt bez załamań czy wgnieceń. Można np. umieścić siedem prętów w ten sposób, by ich środki wytyczały w płaszczyźnie prostopadłej do osi pręta wierzchołki równobocznego sześciokąta, przy czym siódmy pręt stanowi środek tego sześciokąta. Dla umożliwienia infiltracji, zespół siedmiu prętów może być umieszczony w rurze węglowej lub grafitowej, przy czym w takim układzie piec oczywiście będzie wykorzystany lepiej niż przy obróbce pojedynczych prętów, a to ma duże znaczenie ekonomiczne. Poza tym stwierdzono na podstawie doświadczeń, że równoczesne wyżarzanie kilku prętów daje lepszą jakość ostatecznego produktu, co może być powodowane faktem, iż przypadkowe różnice w temperaturze i w atmosferze pieca są wyrównywane łatwiej, jeżeli piec jest wypełniony prętami.

Opisany wyżej sposób według wynalazku nadaje się do wytwarzania prętów prostych. Inne kształty, np. pręty oporowe w kształcie szpilek do włosów, można wytwarzać przez łączenie prętów prostych z wygiętymi.

Aczkolwiek pokrywanie papierem jest szczególnie korzystne przy stosowaniu sposobu według wynalazku, to jednak może ono być oczywiście stosowane także i w przypadkach, gdy pręt z węgliką krzemu był rekrytalizowany w oddzielnej operacji spiekania. O ile tylko pręt był sprasowany lub wysuszony, to powłoka papierowa nadaje mu roboczą wytrzymałość, pożądaną w procesie infiltracji.

Zamiast papieru można stosować inne materiały organiczne, które tak jak papier mogą spalać się niecałkowicie na węgiel. Tak więc można stosować np. osłony z tworzyw sztucznych. Osłona może być wytwarzana przez natryskiwanie lub zanurzanie. Można też arkusz papieru czy tworzywa sztucznego pokrywać warstwą sproszkowanego stopu, konieczną dla przenikania, przed owinięciem jej dookoła pręta z węgliką krzemu. Wreszcie, przy produkcji na dużą skalę, można wytwarzać powlekane pręty w jednej tylko operacji, a mianowicie przez wyciskanie węgliką krzemu, sproszkowanego stopu i osłony przez formujący tłocznik.

Po zakończeniu procesu przenikania może być pożądané stosowanie dalszej obróbki cieplnej dla utrwalenia utworzonego produktu reakcji lub dla osiągnięcia możliwie całkowitej reakcji między lepiszczem, o ile je stosowano, a stopem przenikającym. Właściwy proces przenikania

zachodzi prędko, w ciągu kilku sekund, ale dzięki bezwładności cieplnej przedmiotu poddawanego temu procesowi oraz dzięki bezwładności cieplnej stosowanego pieca czy tygla, okres czasu wymagany dla ogrzania do wysokiej temperatury jest z reguły dostatecznie długi i dodatkowa obróbka cieplna jest zbędna. Jednakże w pewnych przypadkach, dla spowodowania utlenienia utworzonego produktu, pożądané jest stosować obróbkę cieplną masy w powietrzu w temperaturze, która może być niższa od temperatury infiltracji. To może skłaniać do tworzenia szklistej powłoki, np. ze szkła kwarcowego, która działa jako zabezpieczenie zewnętrzne i poprawia jeszcze bardziej odporność na korozję.

Sposób według wynalazku wyjaśniony jest szczegółowo w poniższych przykładach.

Przykłady od pierwszego do czwartego. Cztery rurki z przekrytalizowanego węgliką krzemu umieszczono w sproszkowanych krzemkach molibdenu, drobniejszych niż 10 mikronów, różniących się zawartością krzemu i ogrzewano w zamkniętym tyglu grafitowym przez 15 minut w temperaturze 2100°C. Wymiary rurek były następujące: zewnętrzna średnica 12,3 mm, wewnętrzna średnica 4,0 mm i długość 50 mm, przy czym wymiary te nie uległy zmianie podczas procesu infiltracji. Wyniki eksperymentów przedstawia następująca tabela:

| Przykład nr                                                               | 1    | 2    | 3    | 4    |
|---------------------------------------------------------------------------|------|------|------|------|
| Zawartość Si w sproszkowanym krzemku                                      | 58%  | 50%  | 40%  | 37%  |
| Zawartość Si w krzemku po przenikaniu                                     | 50%  | 43%  | 33%  | 32%  |
| Ciężar rurki przed infiltracją w gramach                                  | 11,0 | 11,0 | 11,0 | 11,0 |
| Ciężar rurki po infiltracji w gramach                                     | 18,7 | 19,8 | 19,7 | 20,1 |
| Oporność właściwa w 1500° C przed infiltracją $\Omega$ mm <sup>2</sup> /m | 1700 | 1700 | 1700 | 1700 |
| Oporność właściwa w 20°C po infiltracji $\Omega$ mm <sup>2</sup> /m       | 4,5  | 5,5  | 67   | 870  |
| Oporność właściwa w 1500°C po infiltracji $\Omega$ mm <sup>2</sup> /m     | 15   | 17   | 30   | 200  |

Jest rzeczą charakterystyczną, że współczynnik elektrycznej oporności właściwej jest w przykładzie pierwszym i drugim dodatni, co świadczy o możliwości wykorzystania tych materiałów jako elektrycznych elementów oporowych dla celów grzejnych w atmosferze utleniającej. Ponieważ we wszystkich próbkach porowatość uległa obniżeniu z około 30% do mniej niż 5% w stosunku objętościowym, przeto odporność na korozję powinna być znaczna,

szczególnie jeżeli skład krzemku dobrany jest tak, że po procesie infiltracji odpowiada wzorowi MoSi<sub>2</sub> lub gdy niedobór krzemu jest nieznaczny, odpowiadający np. 34% do 36% Si.

Obecnie stwierdzono na podstawie doświadczeń, że wielkość i ilość porów w wstępnie ukształtowanej masie, które to pory mają być wypełnione stopem krzemowym, może wywierać decydujący wpływ na właściwości produktów końcowych. Jeżeli masa pierwotna, mająca

przeciętną średnicę porów przekraczającą około 10 mikronów, poddana zostanie przenikaniu stopem molibdeno-krzemowym i obróbce cieplnej tak, aby gotowy produkt składał się z węglika krzemu, zawierającego  $\text{MoSi}_2$  w porach i następnie przedmiot chłodzi się raptownie, to krzemek molibdenu rozpada się na liczne, mniejsze ziarenka krystaliczne o przeciętnej średnicy około 10 mikronów. Przy ponownym ogrzaniu przedmiotu do temperatury dostatecznej do spowodowania rekrytalizacji  $\text{MoSi}_2$ , to jest powyżej około  $1000^\circ\text{C}$ , małe fragmenty kryształów zrastają się, tworząc większe, które z kolei pękają przy ponownym ochłodzeniu. To zjawisko ma wpływ na szereg cech produktów końcowych, np. ich elektryczną oporność właściwą i wytrzymałość mechaniczną. Wpływ na oporność właściwą jest szczególnie widoczny i przejawia się w dużym jej wzroście po ochłodzeniu przedmiotu obrabianego. Wzrost ten może wynieść niekiedy kilkaset procent i może występować ze zwłoką, która uwidacznia się między innymi w tym, że oporność właściwa rośnie w ciągu kilku dni po ochłodzeniu materiału do temperatury pokojowej. Materiały o takich właściwościach nie nadają się oczywiście np. do wyrobu elektrycznych elementów oporowych. Ten niekorzystny skutek towarzyszący ochłodzeniu jest prawdopodobnie powiązany z różnymi współczynnikami rozszerzalności cieplnej  $\text{SiC}$  oraz składnika metalicznego. Wynalazek umożliwia zapobieżenie tym niepożądanym skutkom.

Zgodnie z wynalazkiem unika się tych niepożądanych skutków w ten sposób, że stosuje się składnik metaliczny wypełniający pory, złożony przynajmniej z dwóch różnych stopów o przeciętnej średnicy cząstek poniżej 20 mikronów, korzystnie około 10 mikronów. To zapobiega pękaniu składnika metalicznego przy chłodzeniu, które zachodzi, gdy masa zawiera cząstki metaliczne tylko jednego rodzaju. Obecność przynajmniej dwóch różnych stopów powoduje opóźnianie dalszego, zasadniczego wzrostu ziaren w wyższej temperaturze, co też zabezpiecza przed pękaniem ich po ochłodzeniu.

Taka budowa metalicznego składnika może być osiągana dwojako. Jeden sposób polega na tym, że wybiera się skład stopu przenikającego tak, aby w ostatecznym produkcie powstały dwa stopy. Drugi sposób natomiast polega na poddawaniu infiltrowanej masy obróbce cieplnej w atmosferze o regulowanym składzie tak, aby powodować powstawanie nowego stopu w metalicznym składniku. Jeżeli np. atmosfera ta jest

nawęglająca, to jakikolwiek nadmiar krzemu, mogącego tworzyć granice między odłamkami ziaren krzemu lub wewnątrz masy krzemu, przetworzony będzie w węgiel krzemu.

Szczególnie cenne są masy, w których składnik metaliczny utworzony jest całkowicie lub częściowo z  $\text{MoSi}_2$ . Zgodnie z wynalazkiem składnik metaliczny mniej podatny na pękanie i ponowny wzrost ziaren wytwarza się przez dodawanie do infiltrującego stopu jednego lub kilku następnych pierwiastków: W, Cr, Ta, Nb, V, Ti, Zr, Hf, B, Mn, Fe, Co i Ni. Wówczas składnik metaliczny zawiera przynajmniej dwa stopy, z których jednym jest zwykły, tetragonalny  $\text{MoSi}_2$ , zaś drugi lub pozostałe są mieszanymi krzemkami. Np. jeżeli dodany był chrom, to składnik metaliczny będzie zawierał dwa stopy, a mianowicie tetragonalny  $\text{MoSi}_2$  oraz heksagonalny krzemek mieszany o wzorze  $(\text{Mo}, \text{Cr})\text{Si}_2$ . W tym przypadku  $\text{MoSi}_2$  może rozpuścić małą ilość  $\text{CrSi}_2$ , ale zawsze zachowa swą tetragonalną budowę krzemu molibdenu. Korzystnie jest, aby ten wkład chromu lub innego pierwiastka czy pierwiastków obejmował małe ilości, np. od 1 do 15%, a najlepiej około 5% w stosunku wagowym.

Jeżeli infiltracja lub jakakolwiek następna obróbka cieplna przeprowadzana jest w atmosferze nawęglającej, to wówczas, jak wyżej wspomniano, część nadmiaru krzemu będzie przekształcona w  $\text{SiC}$ . Takie kryształy węglika krzemu mają wymiary 1 do 10 mikronów i powstają wewnątrz metalicznego składnika. Wpływają one na jakość ostatecznego produktu bardzo korzystnie. Nawęglanie przeprowadza się skutecznie w atmosferze tlenku węgla i w temperaturze  $1700$  do  $1900^\circ\text{C}$  w ciągu 10 — 60 minut.

Przykłady od piątego do szesnastego. Poniższa tabela podaje wyniki dwunastu badań, które obrazują różne sposoby wykonywania przedmiotu wynalazku. Każde z tych badań przeprowadzone zostało następująco. Pręty przekształconego węglika krzemu o porowatości około 30% umieszczono w grafitowym tyglu, przy czym warstwa sproszkowanego krzemu oddzielała je od ścianek tygla. Pręty miały długość 12,5 mm i wewnątrz centryczny otwór o średnicy 4,0 mm. Warstwa proszku miała grubość 3,0 mm. Tygiel grafitowy ogrzewano szybko do temperatury  $2000^\circ\text{C}$  i utrzymywano w tej temperaturze przez 15 minut. Po ochłodzeniu określano następujące cechy charakterystyczne infiltrowanych prętów: ciężar właściwy, opor-

ność właściwą w temperaturze 20°C, przyrost ciężaru i zmianę oporności właściwej po utlenieniu w temperaturze 1500°C. Proszek krzemkowy składał się z 4 części  $\text{MoSi}_2$  o wielkości ziaren równej 10 mikronów oraz 1 części spro-

szkowanego krzemu o wielkości ziaren poniżej 43 mikronów. Poza tym dodano do proszku 5% w stosunku wagowym jednego z następujących pierwiastków: Cr, V, Co, Ta, Zr, W, B, Ni, Fe, Al i Mn.

| Przykład nr                                                        | 5     | 6     | 7     | 8     | 9     | 10    |
|--------------------------------------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| sproszkowany dodatek                                               | Cr    | V     | Co    | Ta    | Zr    | W     |
| ciężar przed infiltracją                                           | 13,41 | 12,32 | 12,24 | 12,7  | 14,5  | 12,36 |
| ciężar po infiltracji                                              | 20,91 | 23,76 | 23,84 | 22,9  | 24,5  | 22,11 |
| objętość w $\text{cm}^3$                                           | 5,9   | 6,1   | 6,2   | 5,9   | 6,4   | 5,9   |
| ciężar właściwy przed infiltracją ( $d_1$ )                        | 2,27  | 2,02  | 1,97  | 2,15  | 2,26  | 2,10  |
| ciężar właściwy po infiltracji ( $d_2$ )                           | 3,54  | 3,88  | 3,84  | 3,88  | 3,82  | 3,75  |
| $d_2 - d_1$                                                        | 1,27  | 1,86  | 1,87  | 1,73  | 1,56  | 1,65  |
| utlenianie, procentowy wzrost ciężaru na godzinę                   | 0,006 | 0,014 | 0,020 | 0,022 | 0,010 | 0,022 |
| oporność właściwa $\Omega \text{ mm}^2/\text{m}$ przed utlenieniem | 53    | 169   | 53    | 145   | 43    | 72    |
| po utlenianiu 20 godzin w temperaturze 20°C                        | 32    | 108   | 38    | 110   | 24    | 72    |
| po utlenianiu 40 godzin w temperaturze 20°C                        | 30    | 116   | 53    | 93    | 33    | 82    |
| po utlenianiu 60 godzin w temperaturze 20°C                        | 32    | 117   | 52    | 92    | 36    | 82    |
| po utlenianiu 30 dni w temperaturze 20°C                           | 30    | 117   | 63    | 88    | 38    | 83    |
| porowatość (p) przed infiltracją                                   | 29    | 37    | 38,5  | 33    | 29    | 34,5  |
| $(d_2 - d_1)/p$                                                    | 4,4   | 5,0   | 4,9   | 5,3   | 5,4   | 4,8   |
| absorpcja wody po infiltracji                                      | 1,5   | 1,8   | 1,5   | 0,8   | 2,1   | 4,2   |

| Przykład nr                                                        | 11    | 12    | 13    | 14    | 15    | 16   |
|--------------------------------------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|------|
| sproszkowany dodatek                                               | B     | Ni    | Fe    | Al    | Mn    | —    |
| ciężar przed infiltracją                                           | 12,07 | 12,01 | 11,48 | 11,65 | 13,87 | 11,0 |
| ciężar po infiltracji                                              | 22,49 | 23,84 | 20,83 | 22,48 | 22,35 | 19,8 |
| objętość w $\text{cm}^3$                                           | 6,0   | 6,2   | 5,5   | 5,4   | 5,9   | 5,3  |
| ciężar właściwy przed infiltracją ( $d_1$ )                        | 2,01  | 1,94  | 2,08  | 2,16  | 2,35  | 2,07 |
| ciężar właściwy po infiltracji ( $d_2$ )                           | 3,74  | 3,84  | 3,78  | 4,16  | 3,78  | 3,72 |
| $d_2 - d_1$                                                        | 1,73  | 1,90  | 1,70  | 2,00  | 1,43  | 1,65 |
| utlenianie, procentowy wzrost ciężaru na godzinę                   | 0,011 | 0,037 | 0,048 | 0,017 | 0,011 | 0,01 |
| oporność właściwa $\Omega \text{ mm}^2/\text{m}$ przed utlenieniem | 19    | 19    | 103   | 29    | 29    | 5,5  |
| po utlenianiu 20 godzin w temperaturze 20°C                        | 34    | 14    | 99    | 330   | 29    | 82   |
| po utlenianiu 40 godzin w temperaturze 20°C                        | 49    | 16    | 146   | 305   | 33    | 108  |
| po utlenianiu 60 godzin w temperaturze 20°C                        | 56    | 14    | 146   | 348   | 38    | 85   |
| po utlenianiu 30 dni w temperaturze 20°C                           | 69    | 16    | 145   | 339   | 41    | 260  |
| porowatość (p) przed infiltracją                                   | 37    | 39,5  | 35    | 33,5  | 26,5  | 35   |
| $(d_2 - d_1)/p$                                                    | 4,7   | 4,8   | 4,9   | 6,1   | 5,4   | 4,7  |
| absorpcja wody po infiltracji                                      | 1,7   | 2,5   | nie   | nie   | nie   | 4,0  |

Wiersz dziewiąty tabeli ukazuje wzrost ciężaru na godzinę po wyżarzeniu w powietrzu przez 40 godzin w temperaturze 1500°C. Wiersze od jedenastego do trzynastego określają oporność właściwą w omach mm<sup>2</sup> na metr po wyżarzeniu w ciągu 20, 40 i 60 godzin. Wiersz czternasty podaje oporność właściwą po wyżarzeniu w ciągu 60 godzin i następnym przechowywaniu przez 3 dni w temperaturze pokojowej. Wiersz szesnasty określa wartość ( $d_2 - d_1$ ): p, to jest stosunek ilości stopu zaabsorbowanego do porowatości masy wstępnie ukształtowanej. Gdy pory są wypełnione całkowicie, to stosunek ten jest miarą ciężaru właściwego stopu. Ta wartość waha się w dwunastu przykładach między 4,4 i 6,1 g/cm<sup>3</sup>, a więc w przybliżeniu odpowiada granicom ciężaru właściwego stopu podstawowego, a mianowicie 4,7 g/cm<sup>3</sup> oraz MoSi<sub>2</sub> — 6,2 g/cm<sup>3</sup>. Jak wspomniano wyżej przy omawianiu pierwszego sposobu według wynalazku, zawartość krzemu w stopie maleje od 50% w proszku do około 37% w ostatecznym produkcie, a to dzięki nawęglaniu i tworzeniu węgla krzemu. Dla całkowitego wypełnienia porów wartość tego stosunku równa 4,7 oznacza, że nawęglanie nie nastąpiło wcale, podczas gdy wartość 6,2 wskazuje, że cały nadmiar krzemu został przekształcony w SiC.

Przykład szesnasty wykazał, że oporność właściwa masy infiltrowanej, wynosząca 5,5 omów mm<sup>2</sup>/m, wzrasta do 82 omów mm<sup>2</sup>/m, podczas wyżarzania przez dwadzieścia godzin. Przy dalszym wyżarzaniu zmiany oporności właściwej są nieregularne i trudno osiągnąć powtarzające się wartości, szczególnie przy szybkim chłodzeniu próbek. Powodem tego jest fakt, że w wyżarzonych próbkach zmiana oporności właściwej zachodzi ze zmniejszoną prędkością, co może mieć duże znaczenie. W omawianym przykładzie zmiana ta nastąpiła od 85 do 260 omów mm<sup>2</sup>/m jedynie przez składowanie próbki przez trzy dni w temperaturze pokojowej.

Mikroskopowe badanie próbki po wyżarzeniu jej przez sześćdziesiąt godzin wykazało jasno, że stop zawarty w wypełnionych porach popękał na liczne, małe cząstki o średnicy około 10 mikronów, podczas gdy pierwotne wymiary cząstek były 100 — 200 mikronów.

Wynalazek umożliwia także otrzymywanie drobnoziarnistej struktury stopu w ostatecznym produkcie bez jakiegokolwiek wyżarzania tego produktu, połączonego z nieregularnymi zmianami jego oporności właściwej. Można to osiągnąć przez stosowanie dodatku pewnych

metali, które z krzemkiem molibdenu tworzą mieszane krzemki, powodując powstawanie drugiego stopu. Krzemek metalu składa się wtedy z dwóch stopów, z których jeden jest MoSi<sub>2</sub>, zaś drugi jest mieszanym krzemkiem. Z tabeli widać, że ten dodatek metaliczny, aczkolwiek w różnym stopniu, umożliwia unikanie nieregularności w zmianie oporności właściwej. Szczególnie korzystny jest dodatek od 1 do 15%, a zwłaszcza 5% chromu (przykład piąty), gdyż powoduje zachowanie oporności, a równocześnie zmiany oporności właściwej po wyżarzeniu są nieznaczne.

Badania przeprowadzone obecnie wykazały, że wytwarzanie zwartej masy zgodnie z zasadniczym sposobem według wynalazku można znacznie uprościć, jeżeli wytwarzanie porowatej masy pierwotnej i proces infiltracji prowadzi się w dwóch połączonych stadiach wyżarzania, stanowiących część tego samego procesu piecowego.

Operacja wyżarzania, konieczna zgodnie z zasadniczym sposobem według wynalazku zarówno przy wytwarzaniu wstępnie uformowanej masy oraz przy procesie infiltracji, powinna być prowadzona w bardzo wysokich temperaturach, co też stanowi znaczną część kosztu wytwarzania masy zwartej, względnie przedmiotów zgodnie z wynalazkiem.

Obecnie stwierdzono, że proces wytwarzania porowatej masy pierwotnej i proces infiltracji można połączyć w jedną operację wyżarzania. Zgodnie z wynalazkiem postępuje się wtedy w ten sposób, że mieszaninę proszku, składającą się wyłącznie z węgla krzemu wraz z przejściowym lepiszczem, formuje się odpowiednio i umieszcza w sproszkowanym stopie krzemowym, a następnie ogrzewa tak, aby cząstki węgla krzemu splekły się razem i przekrystalizowały w tym samym czasie lub przed dokonaniem się infiltracji stopu krzemowego do porów w masie pierwotnej.

Szczególnie zalecane jest wyżarzanie w atmosferze zawierającej tlenek węgla, wytwarzany przy niecałkowitym spalaniu grafitowego lub węglowego elementu, służącego jako piec rurowy. W tym przypadku podczas infiltracji zachodzi reakcja między przenikającym stopem i atmosferą nawęglającą i powstaje węgiel krzemu.

Zgodnie z tym co najmniej trzy różne procesy dokonuje się w jednej tylko operacji wyżarzania, mianowicie splekanie cząstek węgla krzemu na porowatą masę pierwotną, przenikanie

stopu krzemowego oraz częściowe tworzenie cząstek węgla krzemu w przenikającym stopie. Dzięki temu sposób według wynalazku umożliwił znaczną obniżkę kosztów wytwarzania, a równocześnie pozwala otrzymywać produkty o lepszych właściwościach.

**Przykład siedemnasty.** Zielony węgiel krzemu o stopniu rozdrobnienia 800 zmieszano z 3% szkła wodnego 38°Bé i sprasowano na małe pręty o wymiarach 100 mm  $\times$  5,5 mm. Pręt po wysuszeniu ważył 6,0 g. Suchy pręt umieszczono w warstwie o równej grubości, utworzonej z 80 części wagowych  $\text{MoSi}_2$ , 20 części wagowych krzemu i 5 części wagowych sproszkowanego chromu. Cząstki  $\text{MoSi}_2$  były mniejsze niż 10 mikronów, a cząstki krzemu i chromu mniejsze niż 50 mikronów. Pręt wraz z otaczającą go warstwą o wadze 7 g umieszczono w grafitowym tyglu i ogrzewano przez 15 minut w temperaturze 2000°C. Po wyżarzeniu pręt ważył o 4,9 g czyli o 70% więcej. Przy badaniu infiltrowanego produktu pod mikroskopem o pięćsetkrotnym powiększeniu liniowym stwierdzono, że przyczepność między węglikiem krzemu i stopem była wyjątkowo dobra i nie zauważono żadnej porowatości. Ponieważ węgiel krzemu miał prawie równomierną wielkość ziaren 10 do 15 mikronów, przeto pory w pierwotnym materiale, a więc i cząstki krzemku, były stosunkowo duże.

**Przykład osiemnasty.** Zielony węgiel krzemu o stopniu rozdrobnienia 800 rozdrabniano przez mielenie w młynie z twardego metalu przez 72 godziny tak, aby ziarna jego nie przekraczały 8 mikronów. W dalszym ciągu postępowano tak, jak w przykładzie siedemnastym, przy czym otrzymano materiał podobny z wyglądu do materiału otrzymanego również w tym przykładzie, ale cząstki krzemku w ostatecznym produkcie były tu znacznie mniejsze.

**Przykład dziewiętnasty.** W przykładzie tym podano sposób wytwarzania stosowanego na skalę przemysłową, elektrycznego pręta oporowego, który może być też stosowany w atmosferze utleniającej i w temperaturze do 1550°C lub wyższej i nie ulega przy tym termicznemu starzeniu się. Proces dzieł się na następujące stadia: przygotowanie masy węgla krzemu do wylóczenia, wylóczenie i wysuszenie prętów z węgla krzemu, przygotowanie sproszkowanego stopu, umieszczenie prętów w sproszkowanym stopie, infiltracja, ostateczne spieczenie utleniające oraz badanie produktu.

Grubozmielony, zielony węgiel krzemu mielono w młynie krążkowym i przesiewano aż do otrzymania stopnia rozdrobnienia 325. Proszek mieszano przez kilka godzin w ugniatarze z organicznym klejem, sporządzonym na bazie estru celulozy, znanym na rynku pod marką Modocoll M. Użyto 3,5% suchej substancji kleju w stosunku do wagi węgla krzemu i dodano 8 litrów wody na kilogram suchego kleju. Mieszanie odbywało się w temperaturze 50°C, toteż ilość wody podczas mieszania malała i gdy osiągnęła 8% w stosunku wagowym całej masy, konsystencja tej masy była odpowiednia do wytłaczania. Przerwano wówczas mieszanie, przeniesiono masę do młyna próżniowego, wytworzono podciśnienie 20 mm Hg i nadano masie postać walca o średnicy 50 mm.

Wytłoczone walce umieszczono w prasie tłokowej i sprasowano na długie pręty o średnicy 8 mm. Pręty te pocięto na odcinki o długości 400 mm, co odpowiada ostatecznym wymiarom elementów oporowych. Wilgotne pręty wysuszono w temperaturze 40°C w szafie klimatyzacyjnej do stałej wagi. Ciężar właściwy tych prętów był 2,24 g/cm<sup>3</sup>, przy czym 3,5% stanowił klej, a resztę węgiel krzemu w ilości 2,17 g w 1 cm<sup>3</sup>. Jak z tego wynika, szkielet wysuszonych prętów z węgla krzemu zawierał około 35% porów, które należało wypełnić całkowicie stopem, składającym się z  $\text{MoSi}_2$ . Substancja klejowa w suchym przecie ulega rozkładowi podczas procesu infiltracji i pozostawia małe ilości węgla, które zostają przekształcone w węgiel krzemu.

Dwukrzemek molibdenu, otrzymany jak wiadomo przez egzotermiczną reakcję między oboma pierwiastkami, zmielono w benzynie w młynie z twardego metalu. Mielenie to dla otrzymania proszku poniżej 10 mikronów trwało 96 godzin. 80 części wagowych  $\text{MoSi}_2$  zmieszano z 20 częściami wagowymi 99%-wego krzemu o stopniu rozdrobnienia 325. Po odparowaniu benzyny wymieszano suchą masę.

Każdy pręt o długości 400 mm zaopatrzone w luźną powłokę ze sproszkowanego stopu o grubości około 2 mm, przy czym proszek ten dla większej dokładności odważono. Przy produkcji na dużą skalę wskazane jest wtlaczać żądaną ilość proszku do rurowych elementów i po wysuszeniu nasuwać na pręty. Pozwala to na łatwe i dokładne dostosowanie ilości proszku. Po stoczeniu pręta proszkiem opakowano warstwą papieru i przygotowano do infiltracji.



Pręty wraz z powłoką z proszku, owinięte w papier, umieszczono paczkami po trzy w grafitowych rurach o długości 500 mm i grubości ścianek 4 mm. Przed każdym procesem infiltracji umieszcza się wewnątrz grafitowych rur po około 10 gramów sproszkowanego grafitu i obraca rury kilkakrotnie. Ma to na celu stworzenie na ściankach rur zapasu grafitu, który zapobiega pobieraniu węgla podczas infiltracji ze ścianek rury, co powodowałoby niszczenie tych rur, czyniąc je nadającymi się tylko do jednorazowego użytku. Dodanie grafitu umożliwiłoby, praktycznie biorąc, używanie tych rur przez czas nieograniczony. Rury wraz z trzema prętami umieszcza się w grafitowym piecu rurowym, najlepiej po trzy równolegle, podobnie jak pręty w rurach. Piec zawiera więc 9 prętów, choć oczywiście można umieszczać większą ilość rur, np. siedem, czyli 21 prętów. Rury układa się w piecu poziomo i zamyka wyloty pieca, ale niezupełnie szczelnie, gdyż powinno być ujęcie dla tlenu węgla. Nie stosowano żadnego gazu ochronnego, ale przy produkcji na dużą skalę może być celowe przepuszczanie przez piec strumienia tlenu węgla. Aby uniknąć przegrzewania tych części prętów z powłoką, które są najbliższe rury piecowej, wskazane jest, aby nie dotykały jej one bezpośrednio, lecz utrzymywane były przez podkładki w odległości około 5 mm od ścianki rury piecowej. Rura piecowa ma długość 1000 mm, przy czym na obu jej końcach są strefy o długości po 250 mm i grubości ścianek 10 mm, a w środku jest strefa żarzenia o długości 500 mm i grubości ścianek 5 mm.

Rura piecowa jest połączona z transformatorem 50 kVA. Temperatura wzrastała podczas wykonywania opisywanego przykładu w ciągu 45 minut do 2000°C i utrzymywana była na tej wysokości przez 15 minut. Pomiar temperatury odbywał się optycznie przez otwór w zamknięciu pieca. Dokładna kontrola temperatury jest utrudniona, gdyż w czasie procesu powstaje dym i gaz, które utrudniają obserwację. Przy obserwowaniu nastawienia transformatora przy poszczególnych próbach nabiera się jednak wprawy dostatecznej dla zapewnienia właściwej temperatury przy pracy na dużą skalę. Odczyty wydają się niepewne, toteż temperatura podczas procesu może się wahać w granicach 1900 — 2100°C. Po ochłodzeniu pieca, co trwa około godziny, usuwa się rury, czyści pręty szczotką, po czym są one gotowe do dalszej obróbki.

Ilość proszku, który może brać udział w infiltracji, ma duży wpływ na właściwości produktu. Im więcej proszku dodaje się, tym więcej stopu będzie wchłonięte. Stwierdzono, że absorpcja wzrasta proporcjonalnie do ilości proszku w ostro zarysowanych granicach. Jeżeli wszystkie pory będą wypełnione, to absorpcja ustaje i nadmiar proszku pozostaje jako porowaty żużel na zewnątrz prętów i cały zespół jest otoczony cienką warstwą węgla krzemu w postaci rury, która oddziela jeden pręt od drugiego. Ta warstwa zostaje utworzona przez reakcję krzemu na papier, w który owinięte są pręty. Dzięki tworzeniu się tej warstwy można wypalać wiele prętów równocześnie, jak wyżej opisano, bez uszczerbku dla dokładności przebiegu reakcji absorbowania stopu.

Pręty umieszcza się następnie w piecu i ogrzewa w powietrzu przez około sto godzin w temperaturze 1500 — 1550°C. Zyskują one przy tym nieco na wadze na skutek tworzenia szkła kwarcowego w postaci powłoki ochronnej na powierzchni elementów. Oporność właściwa prętów wzrasta z 22 do 25 omów mm<sup>2</sup>/m.

Po ogrzaniu elementów w powietrzu ich oporność w stanie ogrzanym jest kontrolowana i te elementy, których oporność mieści się w określonych granicach, są zaopatrywane w metalizowane styki, po czym są one gotowe do użytku.

Przykład dwudziesty. W poprzednim przykładzie opisano sposób wytwarzania elementu oporowego bez nienagrzewających się końcówek. W tym zaś przykładzie i w następnych opisano natomiast kilka sposobów wytwarzania elementów oporowych, których oporność właściwa w różnych częściach jest różna. Sposobem podanym w przykładzie dziewiętnastym, stosując węgiel krzemu o rozdrobnieniu 325 oraz klej, wytwarza się porowaty pręt lub rurę, przeznaczoną do pracy w strefie żarowej. W ten sam sposób wytwarza się drugi porowaty pręt o średnicy takiej samej, jak średnica pierwszego lub większej. Oba te pręty szlifuje się i zaopatruje w występ i dopasowany doń otwór. Następnie występ i ściany otworu zwilża się roztworem kleju i pociera nawzajem przez około minutę, aby zapewnić dobre stykanie się. Warstwa wiążąca między oboma prętami składa się więc z jednolitego materiału o dużej lepkości i po wyschnięciu tej warstwy powstaje połączenie między obu prętami. Przeciwnie końce strefy żarzenia zaopatruje się w podobny sposób w elementy końcowe i pręt złożony

z trzech części poddaje się całkowitej infiltracji. W gotowym elemencie końce nie nagrzewają się, gdyż mają większy przekrój.

Przykład dwudziesty pierwszy. W przykładzie tym opisano inny sposób wytwarzania elektrycznych elementów grzejnych o nie nagrzewających się końcach. Pręt wytłoczony zgodnie z przykładem dziewiętnastym suszy się i jego część środkową nasycą cieczą zwęglającą się, zawierającą węgiel, np. furfurolem, a następnie umieszcza się pręt w proszku stopowym. Plastyczna masa karbonizuje się we wczesnej fazie procesu infiltracji i węgiel wytwarzający się w porach masy pierwotnej zostaje po infiltracji przekształcony całkowicie w SiC. Zawartość stopu krzemowego w gotowym pręcie jest więc niższa w części środkowej niż na końcach. Większe zużycie krzemu w części środkowej powinno być wyrównywane przez stosowanie wokół tej części proszku stopowego mającego wyższą zawartość krzemu niż w proszku do infiltracji na końcach pręta.

Przykład dwudziesty drugi. Elementy o mniej nagrzewających się końcach można też wytwarzać w ten sposób, że środkowy odcinek rury o równomiernej grubości ścianki wytwarza się jak w przykładzie dziewiętnastym w stanie porowatym i wyposaża go w wąski, spiralny rowek np. o szerokości 2 mm, po czym poddaje się rurę infiltracji. Proszek infiltrujący może być umieszczony wewnątrz rury. Zewnętrzne końce rury mogą być poddawane infiltracji innym stopem, a w razie potrzeby samym krzemem, który nie ulega szkodliwym przemianom w temperaturze 300 — 800°C.

Odmiana sposobu według wynalazku dotyczy wytwarzania elementów, które w różnych swych częściach mają różną proporcję węgla krzemu i krzemu. Takie elementy mają duże znaczenie w technice, np. jako elektryczne elementy oporowe, w których pożądaną jest, by różne części elementu miały różną oporność właściwą. Zgodnie z wynalazkiem można więc wytwarzać wydłużone elektryczne elementy oporowe, w których strefa wysokiej temperatury ma stosunkowo niską zawartość krzemu metalu, a końce elementu — stosunkowo wysoką, przy czym oporność właściwa w tych końcach jest mniejsza, toteż podczas pracy nie nagrzewają się zbyt.

Zgodnie z wynalazkiem osiąga się to w ten sposób, że drobno zmieloną, jednolitą masę nieorganicznego związku węgla, np. węgla krzemu i węgla w odpowiedniej postaci, względnie

materiału karbonizującego, sprasowuje się w całości tak, iż tworzy ona masę wstępnie ukształtowaną, którą następnie poddaje się utlenianiu lub pyrolizie, aby węgiel w niej zawarty zużyć częściowo przez spalanie. przynajmniej w części ukształtowanej masy. Powstaje przy tym produkt pośredni, zawierający nieorganiczny związek węgla, np. węgiel krzemu i węgiel, w którym to związku zawartość węgla jest różna w różnych częściach. Ten produkt pośredni poddaje się infiltracji stopem zawierającym krzem, który wiązany jest stopniowo z węglem tak, iż ten ostatni zostaje całkowicie związany na węgiel krzemu i stanowi, względnie wzmacnia szkielet produktu ostatecznego. W procesie infiltracji te części masy pośredniej, w których zawartość węgla jest stosunkowo niska, będą miały stosunkowo dużą ilość stopu, np. krzemu metalu, podczas gdy w częściach o względnie dużej zawartości węgla będzie on wiązał się z krzemem na węgiel krzemu, toteż te części będą miały stosunkowo wysoką zawartość węgla krzemu i niską krzemu metalu. Wymiary i kształt elementów obrabianych nie ulegają istotnym zmianom w czasie tego procesu.

W procesie infiltracji zużywany jest krzem i jego zawartość maleje, toteż proszek stopowy powinien mieć wyższą zawartość krzemu niż stop, który ma być wcielony w ostatecznie spieczony materiał.

Zgodnie z wynalazkiem jako materiał wyjściowy stosuje się tu węgiel krzemu i czysty węgiel lub materiał węglisty, który po ogrzaniu przechodzi w węgiel. Węgiel krzemu powinien być silnie rozdrobniony, np. do stopnia rozdrobnienia 325, to jest wielkość jego ziaren powinna być mniejsza niż 43 mikrony. Można jednak dzielić ten materiał na klasy zależnie od wielkości ziaren, aż do ziaren o wielkości kilku milimetrów. Można też stosować wyjątkowo drobno zmieloną węgiel krzemu, np. o ziarnach poniżej 10 mikronów. Węgiel może tu być dodawany w postaci grafitu, najlepiej w postaci koloidalnej lub w postaci sadzy, np. sadzy dymnej. W pewnych przypadkach, zwłaszcza gdy pożądaną jest wytwarzanie materiałów o bardzo wysokiej zawartości węgla krzemu, przynajmniej w pewnych częściach, zaleca się stosować nie tylko węgiel w wolnej postaci, ale także i materiał karbonizujący, np. plastiki lub inne związki organiczne, które równocześnie mogą odgrywać rolę lepiszcza dla formowanego przedmiotu.

Ważne jest, aby prawidłowo dobrać stosunek ilości wolnego węgla i substancji organicznej. Przy wiązaniu wolnego węgla z krzemem objętość ulega podwojeniu i zbyt duża ilość wolnego węgla nie może być przeto wprowadzona do wstępnej masy, gdyż nie pozwoli na to ograniczona objętość porów. Wolny węgiel powstający przy pyrolizie np. tworzyw sztucznych, jest z drugiej strony bardzo silnie rozdrobniony i dlatego tworzywa te mogą być stosowane w większych ilościach. Jeżeli pożądane jest wytwarzanie przedmiotów o bardzo wysokiej zawartości węgla krzemu, np. 85% w stosunku objętościowym, lub więcej, to korzystnie jest łączyć substancję zawierającą wolny węgiel z substancją, która w czasie procesu ulega karbonizacji. Taką kombinacją jest koloidalny grafit z tworzywem sztucznym, np. z tworzywem sztucznym na bazie furanu.

W masach wstępnych i w produktach pośrednich cząsteczki węgla krzemu stanowią szkielet i pozostają niezmienione również w produkcie ostatecznym. W produkcie pośrednim przestrzenie wewnętrzne między cząsteczkami węgla krzemu wchłaniają grafit, względnie substancję karbonizującą, ale w procesie infiltracji stop metal—krzem będzie zawsze przenikał do tych przestrzeni, powodując wiązanie węgla z krzemem na  $\text{SiC}$  i dając krzemek metalu, co powoduje zasadniczo całkowite wypełnianie wspomnianych przestrzeni. Produkt końcowy nie będzie więc porowaty i będzie się składał z pierwotnego węgla krzemu, świeżo utworzonego węgla krzemu oraz krzemku metalu.

Wynalazek opiera się na stwierdzeniu, że przedmioty wytworzone opisanym sposobem mogą być utleniane miejscowo tak, że węgiel zostaje zużyty przez spalanie całkowicie lub częściowo, tworząc tlenek węgla, względnie, jeżeli węgiel jest w postaci takich węglistych substancji, które podczas pyrolizy ulegają zgazowaniu, węgiel ulotni się. Gdy otrzymany produkt pośredni poddawany jest infiltracji, wówczas ilość świeżo utworzonego węgla krzemu będzie różna w różnych częściach elementu, a pozostałe przestrzenie wolne w materiale będą wypełnione stopem metalicznym. W ten sposób produkt końcowy może mieć w pewnych częściach większą zawartość krzemku metalu niż w innych.

Usuwanie węgla przez spalanie może odbywać się różnymi drogami. Najlepszą drogą przy obróbce wydłużonych przedmiotów, np. prętów

i rur, jest wprowadzanie jednego końca pręta czy rury do pieca na czas potrzebny do spalania odpowiedniej ilości węgla. Można też cały przedmiot wkładać do pieca i za pomocą odpowiednich okładzin chłodzących utrzymywać temperaturę w wybranych częściach przedmiotu na takiej wysokości, aby węgiel w tych częściach wcale nie uległ spalaniu lub zgazowaniu. Utlenianie węgla bezpostaciowego zachodzi ogólnie biorąc już w temperaturze  $400^{\circ}\text{C}$ , ale węgiel w postaci grafitu spala się dopiero w  $800^{\circ}\text{C}$ . W temperaturze  $1000^{\circ}\text{C}$  spalanie zachodzi całkowicie w ciągu paru godzin. Używając różne gatunki węgla, np. grafit, skoksowane tworzywo sztuczne, można dalej obniżać zawartość węgla w produktach przejściowych. W procesie spalania zawartość tę można regulować w ten sposób, że stosuje się różną temperaturę na dłuższych lub krótszych odcinkach przedmiotu, przy czym ilość pozostałego węgla zmienia się wtedy w sposób ciągły od stosunkowo dużych do małych wartości. Ma to istotne znaczenie, gdyż zawartość krzemku w produkcie ostatecznym również nie zmienia się wtedy nagle, lecz stopniowo, w sposób pożądany.

Wynalazek ma szczególne znaczenie dla wytwarzania elektrycznych elementów oporowych. W znanych elementach różnicę między opornością strefy żarowej i końcówek osiągnąć można przez wykonywanie końcówek o większym przekroju poprzecznym lub przez spawanie kawałków prętów o różnym składzie. Zgodnie z wynalazkiem nie jest to konieczne, gdyż masie wstępnej nadaje się przekrój równomierny i po wstępnej obróbce w powietrzu wytwarza się produkt pośredni, który przez infiltrację otrzymuje żadaną różną zawartość stopu metalu. Można w ten sposób wytwarzać elektryczne pręty oporowe, w których np. część środkowa składa się z 90% w stosunku objętościowym węgla krzemu i 10%  $\text{MoSi}_2$ , podczas gdy końcówki mają odpowiednio 65%  $\text{SiC}$  oraz 35%  $\text{MoSi}_2$ . W temperaturze  $1500^{\circ}\text{C}$  oporność właściwa tych części prętów wynosi 120 omów  $\text{mm}^2/\text{m}$  oraz 15 omów  $\text{mm}^2/\text{m}$ . Końcówki przy tym nie nagrzewają się zbyt podczas pracy, gdyż wywiązujące się w nich ciepło stanowi tylko ułamek tego, które powstaje w strefie żarowej. Skład krzemku metalu może różnić się w szerokich granicach. Ważne jest, aby infiltracja za pomocą krzemku molibdenu przebiegała tak, aby produkt końcowy zawierał stop  $\text{MoSi}_2$  lub jeśli potrzeba —  $\text{MoSi}_2$  z małym nadmiarem względnie małym niedomiarem krzemku, np. 1 — 2%, co odpowia-

da składowi 35% — 36% względnie 38% — 39% w stosunku wagowym Si, gdzie resztę stanowi molibden. Te wahania zawartości krzemu mogą mieć znaczenie dla zmiany właściwości krzemu, zwłaszcza pod względem odporności na korozję. Można też stosować inne dwukrzemki, np. tytanu, tantal, wana, niobu, wolframu, chromu, cyrkonu i hafnu.

Mogą być też stosowane inne pierwiastki dające krzemki, np. bor, przy czym krzemek metalu składa się całkowicie lub częściowo z borów krzemu, jak  $\text{SiB}_4$  lub  $\text{SiB}_6$ . W ten sposób otrzymuje się materiały odporne na korozję.

Sposób według wynalazku jest opisany w poniższym przykładzie w odniesieniu do wytwarzania elektrycznego elementu oporowego o jednolitym przekroju lecz o oporności właściwej wyższej w środkowej strefie żarowej.

Przykład dwudziesty trzeci. Zielony węgiel krzemu w gatunku dostępnym w handlu i o ciężarze właściwym  $3,2 \text{ g/cm}^3$  zmielono w młynie kulowym do stopnia rozdrobnienia 325, co odpowiada wielkości ziaren 43 mikrony. 675 g tego węgla zmieszano z 83 g koloidalnego grafitu, 207 g ciekłego tworzywa plastycznego o bazie furanowej, mającego lepkość 900 centipuazów i 35 g opisanego w przykładzie dziewiętnastym kleju Modocoll w roztworze wodnym. Mieszanie ugnieciono w mieszarce i wytłoczono w postaci prętów o średnicy zewnętrznej 12 mm. Pręty te, stanowiące masę pierwotną, wysuszono, przez co stały się sztywne. Ich ciężar właściwy wynosił  $2,17 \text{ g/cm}^3$ , co oznacza, że ziarna  $\text{SiC}$  stanowiły w stosunku objętościowym 45% masy.

Do infiltracji stosowano sproszkowaną masę, zawierającą krzemek molibdenu bogaty w krzem. Masa ta składa się w stosunku wagowym z 30% drobno zmielonego krzemu o wielkości ziaren poniżej 43 mikronów i z 70%  $\text{MoSi}_2$  o wielkości ziaren poniżej 8 mikronów. Sproszkowana mieszanina w miarę potrzeby może też zawierać 1% koloidalnego grafitu i tyle roztworu kleju Modocoll, ile można w nią wcisnąć podczas mieszania. Z tej mieszaniny wytłoczono rury o wewnętrznej średnicy 12 mm i o grubości ścianek 4 mm. Proszek grafitowy dodaje się dla ułatwienia oczyszczania infiltrowanego przedmiotu z przylegających pozostałości.

Wysuszone pręty z węgla krzemu, grafitu i plastiku miały długość 100 cm. Końcowe odcinki o długości 25 cm wkładano do pieca i utrzymywano w temperaturze  $950^\circ\text{C}$  przez 30 minut przy dostępie powietrza. W tym czasie

część proszku grafitowego i plastiku została zużyta. Środkowa część pręta nie była poddana obróbce utleniającej i miała skład pierwotny  $\text{SiC}$  oraz C. Po tej wstępnej obróbce, aby otrzymać produkt pośredni, na pręty nasunięto na całą ich długość rury z mieszaniny proszku stopowego i zespół owinięto w zwykły papier. Paczkę umieszczono w rurowym piecu grafitowym i utrzymywano przez pół godziny w temperaturze  $2000^\circ\text{C}$ . W tej temperaturze sproszkowany stop topi się i przenika do porowatej masy węgla krzemu. Środkowa część produktu pośredniego wchłania początkowo węgiel z koloidalnego grafitu i plastiku. Węgiel reaguje następnie z krzemem, tworząc natychmiast węgiel krzemu w wolnych przestrzeniach obrabianych prętów. Pozostałe wolne przestrzenie wypełniają się krzemkiem molibdenu. W częściach końcowych o długości po 25 cm zawartość węgla jest znacznie niższa, gdyż pewna ilość węgla uległa spalaniu. Tworzenie się węgla krzemu jest więc w tych częściach słabsze, a zawartość krzemu molibdenu w gotowym produkcie odpowiednio wyższa. Po oczyszczeniu szczotką z resztek przyczepionego proszku, co jest bardzo łatwe do wykonania, element oporowy jest gotowy. W środkowej części, to jest w strefie żarowej, zawiera on 90% w stosunku objętościowym  $\text{SiC}$  oraz 10%  $\text{MoSi}_2$ , zaś w końcowych częściach odpowiednio 50%  $\text{SiC}$  i tyleż krzemu molibdenu. Można z tego obliczyć, że 45% w stosunku objętościowym  $\text{SiC}$  zostało świeżo utworzone w strefie żarowej, a 5% w końcówkach. W temperaturze  $1500^\circ\text{C}$  oporność właściwa środkowej części elementu wynosi 100 omów  $\text{mm}^2/\text{m}$ . Gdy element ten pracuje jako opór, wytwarzanie ciepła w strefie żarowej będzie wielokrotnie wyższe niż w końcówkach, które też pozostaną chłodne bez stosowania specjalnych urządzeń chłodzących. Ponieważ spalanie grafitu nie jest ściśle ograniczone do części końcowych, lecz zmienia się stopniowo na pewnym odcinku, np. na odcinku kilku centymetrów, przeto nie ma gwałtownego przejścia w różnicy składu ostatecznego produktu, lecz zawartość grafitu i krzemu molibdenu zmienia się stopniowo na tym dystansie, co pozwala uniknąć szkodliwych naprężeń termicznych i innych niedogodności. Element oporowy otrzymany w ten sposób może być stosowany w temperaturze do  $1700^\circ\text{C}$ , jednak zaleca się nie przekraczać raczej temperatury  $1550^\circ\text{C}$ . Wytrzymałość materiału na gniecie jest w częściach końcowych  $20 \text{ kg/mm}^2$ , a w części środkowej

27 kg/mm<sup>2</sup>. Porowatość jest poniżej 4% w stosunku objętościowemu.

Stwierdzono także, że nie jest konieczne, aby wstępnie uformowane przedmioty umieszczane były w piecu w ścisłym kontakcie ze sproszkowanym stopem pierwotnym przed jego stopieniem i że stop ten może nie być w postaci proszku, gdyż i tak po stopieniu na skutek ogrzewania w piecu styka się bardzo dokładnie z obrabianym przedmiotem. Konieczne jest jednak, aby podczas ogrzewania wstępnie uformowanego przedmiotu zawarty w nim był stop pierwotny jako aktywny składnik.

#### Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania materiałów odpornych na działanie ciepła i na utlenianie, składających się z węgla krzemu i ogniotrwałego stopu, zawierającego molibden i co najmniej 10%, lecz nie więcej niż 70% w stosunku wagowym krzemu, znamienny tym, że z masy, składającej się głównie z jednej lub kilku substancji z grupy obejmującej heksagonalny SiC, regularny SiC, grafit, węgiel bezpostaciowy oraz materiał zawierający węgiel i ulegający zwęglaniu, formuje się wstępnie przedmioty, otacza je stopem pierwotnym, zawierającym przeważnie krzem i molibden oraz ewentualnie jeden lub kilka następujących pierwiastków: W, Cr, Ta, Nb, V, Ti, Zr, Hf, B, C, Mn, Co i Ni, przy czym ilość tego stopu pierwotnego jest większa od ilości wspomnianego stopu ogniotrwałego, całość umieszcza się następnie w piecu i ogrzewa do temperatury wyższej od temperatury topnienia stopu pierwotnego ale niższej od temperatury rozkładu SiC, przez czas dostatecznie długi dla spowodowania przeniknięcia części stopionego stopu pierwotnego do wszystkich zasadniczo porów w co najmniej jednej, spójnej części przedmiotu.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że wstępnie uformowany przedmiot umieszcza się w piecu w ścisłym kontakcie ze sproszkowanym stopem pierwotnym, przy czym nadmiar tego stopu tworzy na zewnętrznej powierzchni przedmiotu porowatą warstwę luźno przylegającą, składającą się z cząstek SiC, utworzonych podczas procesu stapiania i otoczonych stopioną pozostałością nawęglonego proszku stopowego, po czym

wspomnianą warstwę usuwa się z powierzchni wytwarzanego przedmiotu.

3. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że z przekrystalizowanego węgla krzemu formuje się wstępnie przedmioty porowate, umieszcza je w ścisłym kontakcie ze sproszkowanym stopem, w którym procent wagi krzemu jest wyższy niż we wspomnianym wyżej stopie ogniotrwałym i ogrzewa je wraz ze sproszkowanym stopem w atmosferze nawęglającej, w temperaturze wyższej od temperatury topnienia stopu sproszkowanego, ale niższej od temperatury rozkładu SiC, przez czas konieczny do tego, aby część stopionego proszku przeniknęła do wszystkich porów w co najmniej jednej spójnej części uformowanego przedmiotu, podczas gdy reszta stopionego proszku stopowego pozostaje na zewnątrz tego przedmiotu w postaci luźno przylegającej doń porowatej warstwy, składającej się z cząstek SiC, utworzonych podczas tego procesu, znajdujących się w stopionej pozostałości nawęglonego proszku stopowego, po czym wspomnianą porowatą warstwę usuwa się z powierzchni wytwarzanych przedmiotów.

4. Sposób według zastrz. 1, wytwarzania materiałów odpornych na działanie ciepła i na utlenianie, składających się z SiC oraz MoSi<sub>2</sub>, znamienny tym, że z jednego lub kilku materiałów z grupy obejmującej heksagonalny SiC, regularny SiC, grafit, węgiel bezpostaciowy i materiał zawierający węgiel i ulegający zwęglaniu, formuje się wstępnie przedmioty porowate, umieszcza je w ścisłym kontakcie ze sproszkowanym stopem, zawierającym od 47 do 80% w stosunku wagowym krzemu i odpowiednio od 53 do 20% molibdenu, ogrzewa te przedmioty wraz ze sproszkowanym stopem w atmosferze nawęglającej, w temperaturze wyższej od temperatury topnienia tego sproszkowanego stopu, lecz niższej od temperatury rozkładu SiC, przez czas konieczny do tego, aby część stopionego proszku przeniknęła zasadniczo do wszystkich porów wytwarzanych przedmiotów i została nawęglona wewnątrz nich z utworzeniem w porach węgla krzemu, podczas gdy reszta tego proszku o wysokiej temperaturze topnienia, którego skład odpowiada wzorowi MoSi<sub>2</sub>, tworzy na zewnętrznej stronie wytwarza-

nych przedmiotów luźno przylegającą masę w postaci porowatej warstwy, składającej się z cząsteczek SiC, utworzonych w czasie procesu i znajdujących się w stopionej pozostałości nawęglonego proszku, po czym masę tę usuwa się z powierzchni wytwarzanych przedmiotów.

5. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że proces formowania wstępnych przedmiotów porowatych obejmuje mieszanie cząstek SiC z rozpuszczalnym w wodzie klejem celulozowym i wodą, ugniatanie tej mieszaniny na plastyczną masę, wytlaczanie tej masy w postaci prętów, suszenie ich aż do otrzymania sztywnego przedmiotu wstępnie obrabianego, zawierającego 15 — 75% porów.
6. Sposób według zastrz. 5, w zastosowaniu do wytwarzania elektrycznych elementów grzejnych, składających się z środkowej strefy żarzenia i dwóch przyległych, nie nagrzewających się końcówek o oporności właściwej niższej od oporności właściwej strefy żarzenia, znamieny tym, że z masy składającej się z SiC wytłacza się pręt, stanowiący surową strefę żarzenia, zaś z masy składającej się z SiC oraz krzemku wytłacza się dwa pręty, które stanowią surowe końcówki, po czym z trzech tych części zestawia się cały pręt, ogrzewa go poddając procesowi przenikania.
7. Sposób według zastrz. 5, w zastosowaniu do wytwarzania elektrycznych elementów grzejnych, składających się z środkowej strefy żarzenia i dwóch przyległych, nie nagrzewających się końcówek o oporności właściwej niższej od oporności właściwej strefy żarzenia, znamieny tym, że z masy złożonej z SiC wytłacza się pręt, suszy go i środkową jego część, mającą stanowić strefę żarzenia, nasycy się ciekłą substancją, zawierającą węgiel i ulegającą zwęgleniu, ogrzewa się pręt celem zwęglenia tej substancji dla wytworzenia węgla, który wypełnia pory w środkowej części pręta, po czym cały pręt otacza się dokładnie proszkiem stopowym, ogrzewa i poddaje przenikaniu dla przeprowadzenia wspomnianego węgla w części środkowej pręta w węgiel krzemu, dzięki czemu opór elektryczny tej części staje się wyższy od oporu końcówek.
8. Sposób według zastrz. 1, zwłaszcza w zastosowaniu do wytwarzania elektrycznych

elementów grzejnych na drodze metalurgii proszkowej, stanowiących całość i w których materiał składa się ze szkielelu z węgliku krzemu oraz z ogniotrwałego stopu wypełniającego pory w tym szkielecie w takim stopniu, iż porowatość materiału zostaje obniżona poniżej 10% w stosunku objętościowym, zaś stosunek zawartości SiC jest różny w różnych częściach elementu, znamieny tym, że drobno zmieloną, jednolitą masę nieorganicznego związku, np. węgliku krzemu i (lub) materiału zwęglającego się, sprasowuje się nadając jej kształt surowego elementu, po czym element ten poddaje się utlenianiu i pyrolizie w taki sposób, iż węgiel zawarty w elemencie a przynajmniej w pewnych jego częściach, zostaje częściowo spalony lub częściowo ułatnia się w postaci gazów spalinowych i otrzymuje się produkt pośredni, zawierający związek nieorganiczny, np. węgiel krzemu i węgiel, którego zawartość jest różna w różnych częściach elementu, po czym ten produkt pośredni poddaje się przenikaniu stopem zawierającym krzem, dzięki czemu krzem zawarty w tym stopie wiąże się częściowo z węglem tak, iż cały węgiel zostaje związany na węgiel krzemu, który wzmacnia szkielelu gotowego produktu.

9. Sposób według zastrz. 8, znamieny tym, że przenikający stop zawiera krzem i że do krzemku zawartego w gotowym produkcie dodany jest związek o składzie odpowiadającym  $\text{MoSi}_2$ .
10. Sposób według zastrz. 8 i 9, znamieny tym, że przynajmniej jedna, najlepiej środkowa część pręta o równomiernej grubości składa się z 80 do 95% w stosunku objętościowym SiC oraz 5 do 20%  $\text{MoSi}_2$ , podczas gdy obie jego części końcowe składają się z 40 do 75% krzemu oraz 25 do 60%  $\text{MoSi}_2$ .
11. Elektryczny element grzejny otrzymywany sposobem według zastrz. 1 — 10, składający się z SiC i ogniotrwałego stopu krzemowego, znamieny tym, że jego szkielelu składa się z węgliku krzemu, a pory w tym szkielecie są wypełnione stopem ogniotrwałym, przy czym SiC stanowi 30 do 98% w stosunku objętościowym, a stop krzemowy 2 do 76% materiału przedmiotu, a wspomniany stop krzemowy zawiera do 90% w stosunku wagowym jednego lub kilku metali z grupy obejmującej: W, Mo, Cr, Ta, Nb, V, Hf,

Zr, i Ti oraz do 30% w stosunku wagowym jednego lub kilku pierwiastków z grupy obejmującej: Al, Be, Ca, Ce, Co, Cu, Mg, Fe, Mn, Ni, C i B i przynajmniej 10% lecz nie więcej niż 70% w stosunku wagowym krzemu, zaś wielkość ziaren tego stopu jest przeciętnie nie większa niż 10 mikronów, a ziaren SiC mniejsza niż 100 mikronów i porowatość całkowita materiału jest mniejsza niż 6% w stosunku objętościowym.

12. Elektryczny element grzejny według zastrz. 11, składający się zasadniczo z SiC oraz MoSi<sub>2</sub>, znamienny tym, że składa się z trzech

części stanowiących całość, przy czym w jednej z tych części procentowa zawartość SiC jest wyższa, a procentowa zawartość MoSi<sub>2</sub> niższa niż w dwóch pozostałych.

13. Elektryczny element grzejny, którego przynajmniej część środkowa jest wykonana z materiału według zastrz. 11, znamienny tym, że ma kształt rury, której część środkowa jest rowkowana i ma większą oporność niż pozostałe części.

Aktiebolaget Kanthal

Zastępca: mgr inż. Jerzy Hanke  
rzecznik patentowy