



Patent dodatkowy
do patentu:

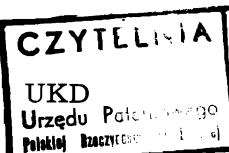
Zgłoszono: 27.VIII.1970 (P 142 906)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 15.XII.1972

Kl. 80b,8/11

MKP C04b 35/56



Współtwórcy wynalazku: Alfons Wieczorek, Zenon Adamczyk, Adam Bębenek, Felicjan Biolik, Piotr Gawłowski, Franciszek Gurgul, Zygmunt Morys, Zbigniew Ochwat, Jerzy Szulc, Leszek Wipszycki, Stefan Zieliński

Właściciel patentu: Zakłady Cynkowe „Szopienice” Przedsiębiorstwo Państwowe, Katowice-Szopienice (Polska)

Sposób wytwarzania karborundowych wyrobów ogniotrwałych na wiązaniu azotkowym, zwłaszcza elementów grzejnych oporowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania karborundowych wyrobów na wiązaniu azotkowym, służących jako elementy grzejne w elektrycznych piecach oporowych.

Dotychczas wyroby karborundowe na wiązaniu azotkowym wytwarzano z masy składającej się w ilości od 50 do 90% wagowych z karborundu oraz w ilości od 10 do 50% wagowych z wysoko zdyspergowanego krzemu krystalicznego. Do tej masy podstawowej wprowadzono katalizator reakcji azotkowania w postaci fluorków, fluorokrzmianów fluoroglinianów, cyjamidków lub cyjanów metali alkalicznych lub ziem alkalicznych, względnie ich mieszaniny. Ilość katalizatora w stosunku do masy podstawowej wynosiła w granicach od 1 do 3% wagowych. Z tak przygotowanej masy formowano wyroby, które następnie suszono i wypalano w strumieniu gazowego azotu w zakresie temperatury od 1200 do 1500°C albo wypalanie wyrobów prowadzono w zasypce węglowej w kapslach ogniotrwałych w zakresie temperatur od 1400 do 1600°C bez doprowadzenia gazowego azotu. Zasypka węglowa spełniała tu rolę filtra przeprowadzającego tlen i dwutlenek węgla w CO, co zapobiega utlenianiu się Si do SiO lub SiO₂. Wprowadzone do masy karborundowej katalizatory reakcji azotkowania katalizują już w zakresie niższych temperatur proces azotkowania, dzięki czemu tworzą się dobrze wykształcone kryształy azotku, względnie tlenoazotków krzemu.

2

Wyroby karborundowe na wiązaniu azotkowym wytwarzane tym sposobem odznaczają się szczególnie niską gazoprzepuszczalnością oraz bardzo małym promieniem kapilar otwartych, co warunkuje ich stosunkowo wysoką odporność na niszczące działanie par i gazów oraz stopionych soli, metali i żużli. Wadą jednak wyrobów wytworzonych tym sposobem jest mała odporność na korozję — tylko do temperatury 1500°C — w przypadku zastosowania ich jako elementy grzejne oporowe, z uwagi na niejednorodność otrzymywanych wyrobów. Widoczne jest to głównie w zakresie odporności właściwej wyrobów. Z wyrobów tych w zasadzie nie można wykonywać elementów grzejnych oporowych, zwłaszcza o dużych rozmiarach, z uwagi na niejednorodną odporność właściwą elementów grzejnych wykonanych z tych wyrobów.

Celem wynalazku jest usunięcie lub co najmniej zmniejszenie niedogodności wyrobów karborundowych na wiązaniu azotkowym, przeznaczonych na elementy grzejne oporowe. Aby osiągnąć ten cel, wytyczono sobie zadanie opracowania sposobu wytwarzania karborundowych wyrobów ogniotrwałych na wiązaniu azotkowym, przeznaczonych zwłaszcza na elementy grzejne oporowe.

Sposób według wynalazku polega na tym, że do masy składającej się w ilości od 5 do 95% wagowych krzemu oraz w ilości do 95% wagowych karborundu dodaje się do 20% wagowych azotku

krzemu, do 20% wagowych krzemionki, lub kwarcytu, do 10% wagowych węgla i do 15% wagowych węgla bory. Do tak przygotowanej masy dodaje się lepiszcze (plastifikator) w ilości do 10% wagowych masy podstawowej w postaci ługu posiarzynowego zmieszanego z glikocylen, kauczuku w postaci benzynowego roztworu lub epidian w postaci roztworu (żywica epoksydowa) i miesza się, po czym formuje się wyroby, suszy je w temperaturze do 400°C i następnie wypala w strumieniu mieszaniny azotu i tlenku węgla, zawierającej do 50% objętościowych N_2 , w temperaturze od 1400 do 1700°C. Wyroby przed osiągnięciem temperatury wypalania przetrzymuje się w temperaturze od 1300 do 1400°C w ciągu do 10 godzin, a następnie po osiągnięciu temperatury maksymalnej utrzymuje się tę temperaturę w okresie do 6 godzin. Proces wypalania można dokonywać w strumieniu (atmosfera) powietrza lub mieszaniny azotu i dwutlenku węgla, zawierającej do 50% objętościowych azotu, przy czym wyroby umieszcza się w zasypce węglowej. Zasypka węglowa posiada uziarnienie do 5 mm i składa się z węgla w postaci koksu naftowego, koksu pakowego lub kryptolu i krzemionki lub z węgla, krzemionki i krzemu, przy czym zawartość SiO_2 wynosi do 50% wagowych, a krzemu do 15% wagowych masy zasypki węglowej. Zasypka węglowa spełnia tu rolę głównie filtra przeprowadzającego tlen, a także dwutlenek węgla w tlenek węgla, co umożliwia tworzenie się beta węgla krzemu oraz zasypka ułatwia także reakcję SiO_2 wchodzącego w skład masy podstawowej z innymi składnikami masy, ponieważ zapobiega utlenianiu Si do SiO_2 . Wprowadzenie do masy karborundowej azotku krzemu oraz także krzemionki lub kwarcytu, węgla i węgla bory umożliwia tworzenie się trwałej struktury wyrobu oraz otrzymanie wyrobu o określonej oporności właściwej, wytrzymałości mechanicznej i wysokiej odporności chemicznej. Wypalenie wyrobów natomiast w wyższej temperaturze nie powoduje obniżenia oporności właściwej.

Wyroby karborundowe wytworzone sposobem według wynalazku posiadają następujące własności:

Własność	Jednostka miary	Wskaźnik
Oporność właściwa	52 om · cm	0,01—500
Wytrzymałość na ściskanie (maksimum)	kg/cm ²	2.800
Temperatura robocza w atmosferze utleniającej (maksymalna)	°C	1.800
Przewodnictwo cieplne (maksymalne)	kcal/m/h°C	14

Wyroby karborundowe wytworzone sposobem według wynalazku charakteryzują się wysoką odpornością na działanie erozyjne i korozyjne stopio-

nych metali i ich par oraz żużli i środków żrących.

Wyroby karborundowe wytworzone sposobem według wynalazku mogą być stosowane na elementy grzejne w elektrycznych piecach oporowych i innych piecach przemysłowych i laboratoryjnych oraz do budowy pieców w metalurgii żelaza i metali nieżelaznych, a ponadto mogą znaleźć także zastosowanie w przemyśle chemicznym i innych przemysłach, gdzie wymagana jest wysoka trwałość i odporność wyłożenia urządzeń w podwyższonych temperaturach.

Przykład: Masę składającą się w ilości 50% wagowych granulowanego karborundu, pyłu karborundu w ilości 10% wagowych, w ilości 20% wagowych krzemu krystalicznego i 7% wagowych bezpostaciowego krzemu dokładnie wymieszano z azotkiem krzemu w ilości 5% wagowych, krzemionką w ilości 5% wagowych, węglem w ilości 2% wagowych i węglikiem bory w ilości 1% wagowego w stosunku do całej masy oraz z ługiem posiarzynowym i glikocylen jako plastifikatorem (lepiszcze). Karborund granulowany i pył karborundowy stosowany do wyrobów według wynalazku zawierał 95% wagowych SiC . Karborund granulowany posiadał ziarnistość do 2 mm, a pył karborundowy ziarnistość poniżej 0,06 mm. Krzem krystaliczny zawierał 95,5% wagowych Si, przy czym ziarna tego składnika masy posiadały granulację poniżej 0,5 mm. Krzem bezpostaciowy zawierał 99% wagowych Si, a jego ziarna posiadały granulację poniżej 1,0 mm. Azotek krzemu zawierał co najmniej 95% wagowych Si_3N_4 , a ziarna jego posiadały granulację poniżej 0,5 mm. Krzemionka zawierała co najmniej 97% wagowych SiO_2 , a ziarna tego składnika masy posiadały granulację poniżej 0,2 mm. Węgiel zawierał co najmniej 96% wagowych C, a ziarna jego posiadały granulację poniżej 0,2 mm.

Węgiel bory zawierał co najmniej 95% wagowych B_4C , a jego ziarna posiadały granulację poniżej 0,5 mm. Lepiszcze otrzymano przez dokładne wymieszanie 50% wagowych ługu posiarzynowego, 30% wagowych gorącej wody o temperaturze od 80 do 90°C i 20% wagowych wodnego roztworu żelu glikocyli. Żel glikocyli otrzymano przez zalanie 10 części wagowych glikocyli, 90 częściami wagowymi wody o temperaturze od 20 do 30°C. Po upływie od 1 do 2 dni żel miesza się w celu uzyskania jednolitej konsystencji. Poszczególne składniki masy mieszano w ten sposób, że najpierw mieszało przez 15 do 45 minut w mieszkadle przeciwbieżnym na sucho karborund z krzemem. Następnie w mieszkadle przeciwbieżnym bez domieszania miesza się karborund i krzem z azotkiem krzemu, krzemionką, węglem oraz węglikiem bory na sucho przez okres do 15 minut, a z kolei stale mieszając dodaje się okresowo porcjami lepiszcze w ilości do 10% wagowych w stosunku do masy suchej i miesza się przez dalsze do 20 minut. Po wymieszaniu masę przetarto przez sito o wielkości oczek do 5 mm. Z wymieszanej masy sypkiej formowano wyroby karborundowe maszynowo na prasie hydraulicznej pod ciśnieniem 600 kg/cm². Wyformowane z masy o powyższym składzie wyroby suszono w temperaturze 300°C do zawartości

poniżej 2% wagowych wilgoci. Wyszuszone wyroby ładuje się do pieca, zasypuje zasypką złożoną w ilości 40% wagowych z krzemionki, 10% wagowych Si i reszty koksu pakowego o granulacji poniżej 5 mm. Następnie do komory piecowej wprowadza się mieszaninę azotu i dwutlenku węgla, zawierającą 40% N_2 , a z kolei podnosi się temperaturę w piecu i wypala się wyroby w temperaturze od 1500 do 1550°C. Przed osiągnięciem temperatury wypalania wyroby przetrzymuje się w temperaturze od 1300 do 1400°C w ciągu do 10 godzin, a następnie po osiągnięciu temperatury maksymalnej utrzymuje się tę temperaturę w okresie do 6 godzin.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania karborundowych wyrobów ogniotrwałych na wiązaniu azotkowym, zwłaszcza elementów grzejnych oporowych, na drodze formowania wyrobów z masy składającej się głównie z karborundu oraz krzemu, suszenia wyrobów i wypalania ich w strumieniu gazu, zawierającego azot lub też w zasypce węglowej w kapslach ogniotrwałych, **znamienny tym**, że do masy przed formowaniem wprowadza się w ilości do 20% wagowych azotku krzemu, do 20% wagowych SiO_2 w postaci krzemionki lub kwarcytu, do 10% wagowych węgla i do 15% wagowych węgla boru, po czym dodaje się lepiszcze w ilości 10% wago-

wych masy podstawowej, a uformowane wyroby suszy się w temperaturze do 400°C, po czym wysuszone wyroby wypala się w zakresie temperatur od 1400 do 1700°C w strumieniu mieszaniny azotu i tlenku węgla, zawierającej do 50% objętościowych azotu albo w zasypce węglowej w kapslach ogniotrwałych w strumieniu mieszaniny azotu i dwutlenku węgla, zawierającej do 50% objętościowych azotu lub w atmosferze powietrza, przy czym przed osiągnięciem temperatury wypalania wyroby przetrzymuje się w temperaturze od 1300 do 1400°C w ciągu do 10 godzin, a następnie po osiągnięciu temperatury maksymalnej utrzymuje się tę temperaturę w okresie do 6 godzin.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się masę zawierającą w ilości od 5 do 95% wagowych krzemu oraz karborundu w ilości do 95% wagowych.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako lepiszcze stosuje się ług posiarzynowy zmieszany z glikocylem, lub kauczuk w postaci benzynowego roztworu albo epidian w postaci roztworu.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako zasypkę węglową stosuje się zasypkę posiadającą uziarnienie do 5 mm i składającą się z węgla w postaci: koksu naftowego, koksu pakowego lub kryptolu i krzemionki, lub z węgla, krzemionki i krzemu, przy czym zawartość SiO_2 wynosi do 50% wagowych, a krzem do 15% wagowych masy zasypki węglowej.

