



О ВОЗМОЖНОСТИ ПОВЫШЕНИЯ РАБОЧЕЙ ТЕМПЕРАТУРЫ И РЕСУРСА РАБОТЫ СИЛИТОВЫХ НАГРЕВАТЕЛЕЙ ПРИМЕНЕНИЕМ СЭНДВИЧ СЛОЕВ КАРБИДА КРЕМНИЯ И ДИСИЛИЦИДА МОЛИБДЕНА

Кутлимратов Александр - ведущий научный сотрудник Физико-технического института Научно-Производственной Организации «Физика – Солнце» Академии Наук Республики Узбекистан, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, **Рахмонов Уткуржон Хикматалиевич** старший научный сотрудник Физико-технического института Научно-Производственной Организации «Физика – Солнце» Академии Наук Республики Узбекистан, 100084, г.Ташкент, ул.Ч.Айтматова 2 Б, Узбекистан, kutlimratov5401@mail.ru.

Annotatsiya. 1400-1450°C haroratlarni ta'minlaydigan silittli (kremniy karbidili) qizdirgichlar yuqori haroratlarda ishlaganda kremniy karbidining oksidlanishi va qisman sublimatsiyalashuvi hisobiga ularning qarshiligi ortadi, ya'ni ular "eskiradi". Ilgari biz "eskirgan" silittli qizdirgichlarning ishchi qismini kremniy karbidi qatlami bilan qoplab qayta tiklash usulini taklif qilgan edik. Biroq, taklif qilingan usul bo'yicha kramniy karbidi bilan qoplab qayta tiklangan siliyli qizdirgichlarning ishchi parametrlarining tadqiqi ularning ishchi resursi kamligini ko'rsatdi. Shuning uchun ham ishlash resursi kichikligini aniqlash maqsadida ishlash resursini o'tagan va "eskirgan" silittli qizdirgichlar yuzasida olingan kremniy karbidi qatlamlarining hususiyatlari o'rganildi. Tadqiqot natijalari ishlash resursi kichikligining sababi, yuqori haroratlarda harorat almashinuvi sharoitida uzoq vaqt ishlaganda kremniy karbidi qatlami g'ovakligining oshishi, hamda kremniy karbidining oksidlanishi va qisman sublimatsiyalashuvi hisobiga bo'lishini ko'rsatdi. Kremniy karbidi va molibden disilitsidi sendvich qatlamlarini qo'llab, "eskirgan" qizdirgichlarni qayta tiklash va ishlash resursini va ishchi haroratini oshirish usuli taklif qilingan va imkoniyatlari ko'rsatib berilgan.

Kalit so'zlar: silittli qizdirgich, ishlash resursi, "eskirish", qayta tiklash, suspenziya, kremniy karbidi, molibden disilitsidi, sendvich qatlam, ishchi harirat.

Аннотация. Сопротивление силитовых (карбид кремниевых) нагревателей, обеспечивающих температуру 1400-1450°C со временем работы при высоких температурах увеличится из-за окисления и частичной сублимации карбида кремния, т.е. они «стареют». Ранее нами был предложен способ восстановления «постаревших» силитовых нагревателей путем покрытия их рабочих частей слоем карбида кремния. Однако, исследования рабочих параметров силитовых нагревателей, восстановленных покрытием слоем карбида кремния, по предложенному способу показали, что их рабочий ресурс невелик. Поэтому с целью установления причин низкого ресурса работы были исследованы свойства слоев карбида кремния, полученных на отработавших рабочий ресурс и «постаревших» силитовых нагревателях. Результаты исследований показали, что причиной низкого ресурса работы являются увеличение пористости слоев карбида кремния со временем работы в условиях термоциклирования при высоких

температурах, а также окисление и частичная сублимация карбида кремния. Предложен способ и показана возможность восстановления и увеличения рабочего ресурса и рабочей температуры «постаревших» нагревателей путем применения сэндвич слоев карбида кремния и дисилицида молибдена.

Ключевые слова: силитовый нагреватель, рабочий ресурс, «старение», восстановление, суспензия, карбид кремния, дисилицид молибдена, сэндвич слой, рабочая температура.

Annotation. The resistance of silite (silicon carbide) heaters, providing a temperature of 1400-1450°C, will increase over time at high temperatures due to oxidation and partial sublimation of silicon carbide, i.e. they are "getting old". Earlier, we proposed a method for the restoration of "aged" silite heaters by covering their working parts with a layer of silicon carbide. However, studies of the operating parameters of silite heaters, restored by coating with a layer of silicon carbide, according to the proposed method, showed that their working resource is small. Therefore, in order to establish the reasons for the low working resource, the properties of silicon carbide layers obtained on exhausted working resource and "aged" silite heaters were investigated. The research results showed that the reason for the low working resource an increase in the porosity of silicon carbide layers with the time of operation under thermal cycling conditions at high temperatures, as well as oxidation and partial sublimation of silicon carbide. A method is proposed and the possibility of restoring and increasing the working resource and working temperature of "aged" heaters by using sandwich layers of silicon carbide and molybdenum disilicide is shown.

Key words: silite heater, working resource, "aging", restoration, suspension, silicon carbide, molybdenum disilicide, sandwich layer, operating temperature.

1. Введение

В последнее время становятся актуальными разработки, направленные на создание экологически чистых, энерго- и ресурсосберегающих технологий. В этом аспекте нахождение способов восстановления и увеличение ресурса работы отработавших рабочий ресурс и «постаревших» силитовых



нагревателей, применяемых в высокотемпературных (до 1400–1450°C) печах, является одним из таких перспективных разработок. Ранее нами в работах [1, 2] была показана возможность восстановления работоспособности отработавших рабочий ресурс силитовых нагревателей нанесением на их рабочую часть слоев карбида кремния (SiC) с последующим обжигом по специальной температурно-временной программе. Исследования параметров нагревателей, восстановленных по описанному в этих работах способу, показали, что их рабочий ресурс оказался небольшим – всего 600–800 часов, тогда как, новые нагреватели такого же типоразмера имеют ресурс работы 1800–2000 часов [3, 4]. Поэтому, для повышения ресурса работы восстановленных силитовых нагревателей, следовало установить причин низкого ресурса работы (600–800 часов) и способа их устранения.

Целью настоящей работы является: 1) выяснение причин, приводящих к снижению рабочего ресурса силитовых нагревателей, восстановленных путем нанесения слоев исключительно карбида кремния; 2) показание возможности увеличения их ресурса работы путем нанесения сэндвич слоев карбида кремния и дисилицида молибдена.

Работа посвящена исследованию причин низкого ресурса работы силитовых нагревателей, восстановленных нанесением слоев исключительно карбида кремния и устранению их путем нанесения сэндвич слоев с переменным составом. Показана возможность увеличения рабочей температуры и ресурса работы отработавших свой ресурс и непригодных к дальнейшему использованию силитовых нагревателей путем нанесения сэндвич слоев карбида кремния и дисилицида молибдена.

Исследования свойств силитовых нагревателей, восстановленных нанесением слоев исключительно карбида кремния способом, описанным в [1, 2], показали, что причиной низкого их ресурса является, в основном, рост со временем работы пористости слоев карбида кремния, полученных нанесением суспензии, состоящей из карбида кремния (основная часть), графита и связующего вещества (декстрин или крахмал). Исследования зависимости пористости слоев карбида кремния от времени (часы) наработки показали, что пористость слоев со временем работы растет нелинейно (рис.1), за счет окисления углерода (образование CO и CO₂), имеющегося в слоях карбида кремния, образованного в результате обугливания связующего вещества (декстрин или крахмала) в процессе спекания и обжига слоев суспензии, а также частичного окисления кремния (образование SiO₂) и сублимации SiO₂ и SiC. В результате чего увеличивается удельное

электрическое сопротивление слоя, приводя в свою очередь, увеличению общего сопротивления нагревателя и выхода его из строя.

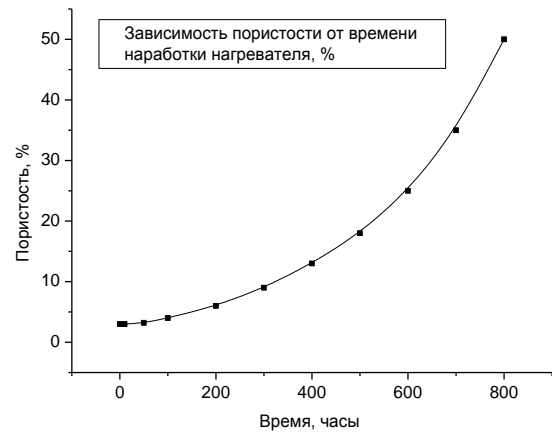


Рис.1. Зависимость пористости слоев карбида кремния, полученных на силитовых нагревателях от времени наработки.

Материалы.

Как известно, что в технологическом процессе изготовления силитовых (карбид кремниевых) нагревателей производится процесс силицирования после формовки нагревателей [5]. Кроме того, еще в производстве силитовых нагревателей в целях увеличения ресурса работы изготовленных новых нагревателей, применяются способы обработки их поверхности способом, как это приведено в патенте [6] и покрывают их слоем тугоплавких (по сравнению с карбидом кремния) материалов. Например, в работе [7] Абрамович Б.Г. пишет, что для изготовления нагревателей с высокой излучательной способностью наносятся на их рабочую поверхность тонкослойные покрытия из тугоплавких неметаллических соединений и автором предложен метод рационального выбора материалов и показаны способы их нанесения. Основываясь на сказанном выше, в целях увеличения рабочей температуры и ресурса работы, восстановленных силитовых нагревателей, мы решили покрыть их рабочую поверхность слоем дисилицида молибдена (MoSi₂), так как он относительно жаропрочный, чем карбид кремния.

В работе [8] экспериментально показана устойчивость дисилицида молибдена к термоциклированию. Были проведены 23 циклических испытания и показана способность материалов сохранять свои свойства в течении 250 циклов в диапазоне температур от 0 до 1500°C. В диссертационной работе [9] М.В. Михеев пишет, что: «Силицид Mo₅Si₃ более стабилен, чем MoSi₂ при очень высоких температурах. При температурах выше 1900°C жидкая фаза растворяет в себе MoSi₂ со

скоростью меньшей чем скорость испарения кремния с поверхности образца. В результате этого на поверхности образуется твердый Mo_5Si_3 , а жидкая фаза находится по границе раздела $\text{MoSi}_2 - \text{Mo}_5\text{Si}_3$. Жидкая фаза, при этом, достаточно хорошо смачивает и связывает тугоплавкие металлы, а материал может быть использован в качестве высокотемпературного припоя», что играет важную роль для изготовления нагревателей на его основе. Поэтому силицид молибдена является отличным материалом для изготовления высокотемпературных нагревателей.

Особенностью нагревателей на его основе является способность выдерживать большую энергетическую нагрузку при высоких температурах, что позволяет сконцентрировать большое количество энергии в малом объеме печи. Печи с нагревателями из дисилицида молибдена могут обеспечить температуру до $1650-1700^\circ\text{C}$ при определенных условиях их эксплуатации. Дисилицид молибденовые нагреватели по сравнению с SiC нагревателями, обладают высокой электропроводностью, однако, они очень хрупкие, менее прочны и имеют большую ползучесть.

Методы.

За основу способа нанесения слоев дисилицида молибдена при восстановлении отработавших ресурс нагревателей взят способ, описанный в патенте [5], с внесением изменений в технологический процесс. В этом способе суспензия, наносимая на нагреватель, состоит в основном из дисилицида молибдена (MoSi_2) и некоторого количества диоксида циркония (ZrO_2), стабилизированного оксидом иттрия (Y_2O_3) в соотношении $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{ZrO}_2 = 9:1$.

Карбид кремниевые нагреватели, обработанные этим способом имеют ресурс работы $1400-1700$ ч, при удельной нагрузке $3,5-4,7$ Вт/см², что является удовлетворительным для восстановленных нагревателей. Однако слои, полученные этим способом, имеют толщину $200-250$ мкм, потому что увеличение толщины слоя, более чем 250 мкм, приводит к отслоению покрытия от основы. Причиной отслоения является большая разница между коэффициентами термического расширения (КТР) карбида кремния ($5-9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) [10], из которого изготовлен нагреватель, и дисилицида молибдена (КТР которого в зависимости от состава суспензии имеет значения в интервале от $6,7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ до $8,25 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) [6, 7], составляющего основную часть суспензии.

Основываясь на вышесказанном, для нанесения слоев мы решили сочетать способ, описанный в [5] с нашим способом, приведенным в [1, 2], и наносить слои с изменяющимся составом от карбида кремния (на поверхности нагревателя) до дисилицида молибдена (на

поверхности верхнего слоя) для предотвращения трещин и отслоений. Слои наносились в несколько этапов со ступенчатым и равномерным изменением количества карбида кремния и дисилицида молибдена в составе суспензии.

Суспензия приготавливалась из смеси порошков карбида кремния (основная часть), дисилицида молибдена, связующего вещества (декстрин или крахмал), и легирующих веществ – закиси железа и буры (или карбид бора), путем разбавления их водой в смеси с техническим этиловым спиртом. В каждом этапе в составе суспензии карбид кремния и дисилицид молибдена имели значения в пределах, мас. %: карбид кремния от 80 до 11, дисилицид молибдена от 11 до 80. Остальную часть составляли связующие (декстрин или крахмал) и легирующие вещества (закись железа и бура или карбид бора) [5]. Следовательно, в составе суспензии, рассчитанной для первого (нижнего) слоя, преобладал карбид кремния, что способствовало сглаживанию разности между КТР карбида кремния (из которого изготовлен нагреватель) и дисилицида молибдена (включенного в состав суспензии для повышения рабочей температуры и увеличения ресурса работы).

Количество карбида кремния и дисилицида молибдена в составе суспензии для каждого слоя зависит от количества наносимых слоев (N). Для чего сначала необходимо найти разницу между диаметрами (d) рабочих частей (рис.2, зона l) отработанного (d_0) (после очистки) и нового (d_n), идентичного к нему нагревателя такого же типоразмера. Затем найденная разница делится на удвоенную толщину (h) одного слоя: $N = (d_n - d_0)/2h$, где h – толщина наносимого одного слоя. В наших опытах толщина одного слоя составляла $h = 280 - 300$ мкм, и она была найдена опытным путем – нанесением готовой суспензии на поверхность кусочков сломанных нагревателей.

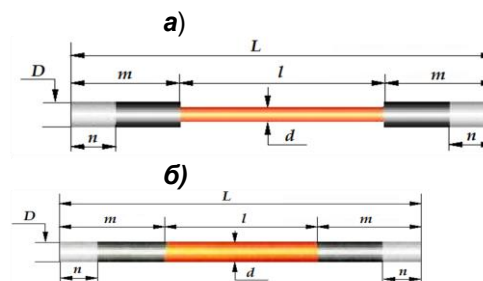


Рис.2. Конструкции гантелевидного (а) и цельного (б), стержневых нагревателей: L – полная длина нагревателя; l – длина активной зоны (греющая часть); d – диаметр активной зоны; D – диаметр холодной зоны. m – длина мертвой зоны



(холодная часть); l – зона, покрытая порошковым алюминием (токоподводящая контактная часть).

Еще одним преимуществом предложенного нами способа является то, что порошки карбида кремния и дисилицида молибдена можно получить измельчением кусочков (отходов) сломанных силитовых (карбид кремниевых) и дисилицид молибденовых нагревателей в шаровой мельнице. Одним словом, при этом заодно решается проблема утилизации отходов силитовых и дисилицид молибденовых нагревателей.

Для нанесения слоя суспензии на рабочую поверхность «постаревших» нагревателей, следует сначала очистить их от загрязнений и остатков различных веществ, попавших на их поверхность в процессе эксплуатации (рис.3). Очистка производится путем стачивания верхнего разрушенного слоя на алмазном круге. После чего суспензия наносится на поверхность рабочей части (рис.2, зона l) нагревателя в каждом этапе тонкими слоями. После нанесения суспензии производится сушка при температуре $70 - 80^{\circ}\text{C}$ в течение 1 часа и спекание при 300°C в течение 1 часа в каждом этапе.

Таким образом, поэтапно один за другим наносятся суспензии второго, третьего и остальных слоев. По завершении сушки и спекания последнего слоя, температура доводится до $1600-1650^{\circ}\text{C}$ и, при этой температуре обжигаются все слои вместе в течение 3 часов. По истечении времени обжига снижается температура в печи до 1050°C , выдерживается в течение 20-30 мин для уравнивания температуры в печи, и измеряются значения напряжения и тока, протекающего через нагреватель, которые необходимы для определения рабочего сопротивления (R) нагревателя и выключается печь. При этом нагреватели остаются в печи до полного остывания (до комнатной температуры) при закрытых дверцах.



Рис.3. Карбидокремниевые нагревательные элементы, пришедшие в непригодное состояние.

– значение напряжения, а I – значение тока, протекающего через нагреватель. Значение сопротивления R_B , полученное от вычислений, сравнивается со значением сопротивления идентичного нового нагревателя (R_H) и в случае $R_B > 1,1R_H$, повторяется процесс нанесения суспензии, рассчитанной для верхнего слоя и так далее, до тех пор, пока разность между сопротивлениями ($\Delta R = R_B - R_H$) не станет равной или близкой к $\pm 5\%R_H$. Это обусловлено тем, что диаметры (d) рабочих частей нагревателей после удаления загрязненного верхнего слоя могут иметь различные значения (в зависимости от толщины удаленного слоя). Однако, таких случаев на практике бывают очень мало, потому что всегда перед нанесением суспензии находится количество наносимых слоев расчетным путем, что позволяет достичь близких значений R_B к R_H , достаточных для обеспечения $\pm 5\%R_H$. При этом, следует напомнить, что заводом-изготовителем дается допуск к сопротивлению нового карбидокремниевому нагревателю от среднего значения $\pm 10\%$.

Выводы.

Таким образом, сэндвич слои карбида кремния и дисилицида молибдена, нанесенные приведенным выше способом, позволяют одновременно с восстановлением отработавших свой ресурс силитовых нагревателей, повысить их рабочую температуру и ресурса работы, так как дисилицид молибдена устойчив до 1800°C (тогда как, карбидокремниевые нагреватели обычно работают при температурах рабочей зоны, не более $1450-1500^{\circ}\text{C}$). Кроме того, применение в предлагаемом способе простых операций нанесения суспензии обмазкой или пульверизацией, позволяет быстро освоить их и легко применить предложенный способ прямо там, где используются высокотемпературные силитовые нагреватели и, где накоплено большое количество «постаревших» нагревателей. Основываясь на этом, можем утверждать, что предлагаемый способ может найти быстрое применение и способствует сбережению как материальных ресурсов, так и часть валюты, затрачиваемой на приобретение новых силитовых (карбидокремниевых) нагревателей из-за границы. К тому же, наши исследования были проведены по предложению предприятия «Северное рудоуправление» Государственного предприятия Навоийского горно-металлургического комбината.

Работа выполнена в рамках проекта ГНТП ФА-Атех 2018-235.

Литература:

[1]. Kutlimratov A., Rakhmonov U.Kh., Amonov K.A., Saliev T.M. Possibility of application a silicon solar cells for the Express determination of heat transfer in the process of restoration of silicon carbide



heaters // Applied Solar Energy. – 2018. – No. 5. – P.326–329.

[2]. Кутлимратов А., Салиев Т.М., Саидов А.С., Рахмонов У.Х. Причины выхода из строя карбидокремниевых нагревателей и возможность их восстановления // Современные проблемы физики конденсированного состояния, нанотехнологий и наноматериалов: материалы V Международной конференции. – Алматы, 2018. – С.94–95.

[3]. Карбидокремниевые нагреватели [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.info-ten@mail.ru> (дата обращения: 11.06.20).

[4]. Карбидокремниевые нагреватели [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.info-ten@mail.ru>. (дата обращения: 11.06.20).

[5]. Костановский А.В., Зеодинов М.Г., Костановская М.Е., Пронкин А.А. Удельное электрическое сопротивление силицированного карбида кремния, ТВТ, 2018, том 56, выпуск 5, 841–843 DOI: <https://doi.org/10.31857/S004036440003381-3>.

[6]. Способ обработки карбидокремниевых нагревателей // Патент SU № 1694552. 1991. Бюл. № 44. / Дзядыкевич Ю.В., Кислый П.С., Бочар И.И. [и др.].

[7]. Абрамович, Б. Г. Интенсификация теплообмена излучением с помощью покрытий / Б.Г. Абрамович, В.Л. Гольдштейн. - М.: Энергия, 2019. - 256 с.

[8]. Jiandong W. Synthesis, microstructure and properties of $\text{MoSi}_2 - 5\% \text{Al}_2\text{O}_3$ composites / W. Jiandong // Ceramics International. – 2014. Vol. 40. – P.1381–1387.

[9]. Михеев М.В. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез материалов на основе дисилицида молибдена в условиях давления со сдвигом : дис. ... канд. техн. наук. – Ченоголовка, 2018. – С.17.

[10]. Костановский А.В., Зеодинов М.Г., Костановская М.Е., Пронкин А.А. Относительное удлинение силицированного карбида кремния при температурах 1150– 2500 К// ТВТ. 2018. Т.56. № 2. С.310.