

## SiC 加热元件在 $N_2$ 气氛下使用损毁机理研究

刘新红<sup>1</sup>, 牛智旺<sup>2</sup>, 周超杰<sup>1</sup>, 王大军<sup>2</sup>, 方岩震<sup>2</sup>, 刘 锴<sup>2</sup>

(1. 郑州大学 高温材料研究所, 河南 郑州 450052; 2. 河南省伯马股份有限公司, 河南 新乡 453002)

**摘 要:** 用 XRD 和 SEM 对在  $N_2$  气氛使用后 SiC 加热元件的物相组成和显微结构进行了分析, 并对损毁机理进行了探讨。结果表明: 未变质部分的气孔较多, 腐蚀性气体易通过气孔与 SiC 反应造成损毁, 并存在 Si、 $K_2O$  和 FeSi 杂质相, 此杂质相也可加速损毁; 由于在  $N_2$  气氛中氧分压较低, 不能形成保护性玻璃膜,  $N_2$  中的少量  $O_2$  易与 SiC 加热元件反应使其氧化导致结构疏松, 加剧氧化损毁; 炉内烧制的含 Al、Si 和 C 的耐火材料中挥发出的  $Al(g)$ 、 $Al_2O(g)$  和  $CO(g)$  等与 SiC 加热元件反应, 生成  $\beta$ -SiC、 $SiO_2$  和  $Al_2O_3$ , 致使 SiC 加热元件变质损毁。

**关键词:** SiC 加热元件;  $N_2$  气氛; 损毁机理

**中图分类号:** TQ175.1

**文献标志码:** A

doi:10.3969/j.issn.1671-6833.2014.03.005

### 0 引言

碳化硅电热元件是一种常用的加热元件, 可以将电能转化为热能, 由于它具有抗氧化性好、导热传热快、辐射能力强、热膨胀系数小等优越性能, 广泛应用于石油、化工、冶金、机械、建材、微电子、汽车、航空航天、钢铁、造纸、激光、核能及加工等工业领域<sup>[1]</sup>。因其原料来源广泛、价格低廉, 日益显示出其它发热元件所无法比拟的优越性。SiC 加热元件在氧化气氛中使用温度一般低于 1 500  $^{\circ}C$  以下, 正常连续使用寿命一般在 2 000 h 以上<sup>[2]</sup>。但是, 高温环境下的水蒸汽、氢气、氮、硫、氯等气氛, 熔融的碱、碱金属盐 ( $K_2CO_3$ 、KCl、KOH、NaF), 熔融的 Fe、Ni、Co 以及一部分金属氧化物 ( $CuO$ 、 $PbO$  等) 都对其有不同程度的氧化和腐蚀作用<sup>[3]</sup>。如 SiC 加热元件与  $N_2$  在 1 400  $^{\circ}C$  即可发生反应, 因此, 使用温度应控制在 1 300  $^{\circ}C$  以下, 且使用寿命比在氧化气氛中明显降低。

目前, 低温氮化制备新型耐火材料已成为耐火材料领域研究的新热点, 如 AlN 结合的刚玉基耐火材料约在 1 100  $^{\circ}C$  左右的氮气气氛中烧成, 产品使用性能优越, 广泛应用于炼钢工业<sup>[4]</sup>, 但 SiC 加热元件在  $N_2$  气氛中使用寿命短也提高了此类材料的制备成本。截止目前, 有关 SiC 加热元

件在特殊气氛下的损毁行为和机理的研究报道甚少。为此, 笔者研究 SiC 加热元件在  $N_2$  气氛中使用时的损毁行为及机理, 对合理选用加热元件以及研究开发抗特殊气氛的 SiC 加热元件具有重要的意义。

### 1 实验方法

取国内某厂生产的 SiC 加热元件安装于 1  $m^3$  气氛炉中, 研究对象为在氮气气氛 ( $N_2$  纯度 > 99.999%) 中使用后的 SiC 加热元件, 煅烧温度为 1 100  $^{\circ}C$ , 氮化窑炉内烧制的耐火材料制品含金属添加剂 (主要是 Al, Si)。用型号为 PHILIPS X'Pert 的 X 射线衍射 (X-ray diffraction, XRD) 仪 (Cu 靶  $K\alpha$  辐射) 测定未变部分和变质部分的物相组成; 用衍射峰的积分面积来计算各相的相对含量, 计算公式如下:

$$W = \frac{A_i}{A_{ij}} \cdot 100\% \quad (1)$$

式中:  $A_i$  为  $i$  物相最强峰所占的积分面积;  $A_{ij}$  为所有峰的积分面积。

用 JSM5160LV 型扫描电子显微镜 (SEM) 观察未变部分和变质部分的显微结构; 用 INCA2000 型能谱分析仪 (EDS) 进行微区元素分析。

收稿日期: 2014-01-07; 修订日期: 2014-03-24

基金项目: 河南省科技创新杰出青年基金资助项目 (124100510019); 河南省重点科技攻关计划项目 (112102210095); 河南省科学技术研究重点项目科技攻关计划项目 (14A430030)

作者简介: 刘新红 (1973-) 女, 河南沈丘人, 郑州大学副教授, 博士, 主要从事无机非金属材料方面的研究, E-mail: liuxinhong@zzu.edu.cn.

## 2 结果与讨论

### 2.1 SiC加热元件损毁前后的照片

图1(a)示出使用后SiC加热元件损毁较轻微部分,图1(b)和1(c)为损毁较严重部分。

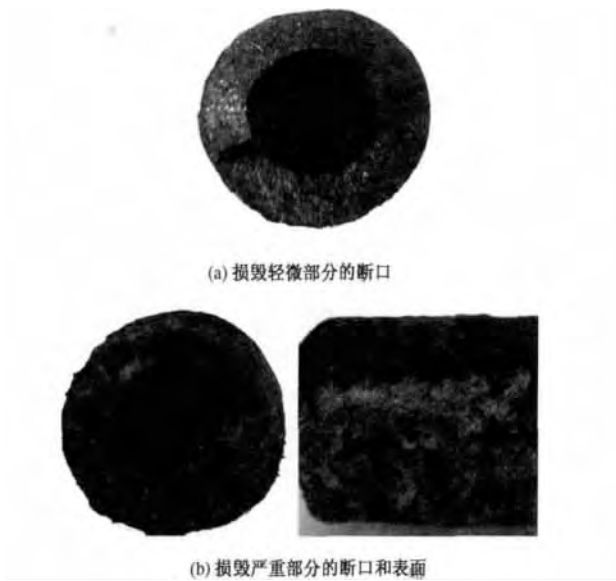


图1 SiC加热元件使用后的照片

Fig.1 Photos of the used SiC heating elements

由图1(a)知, SiC加热元件基本没有损毁部分的表面光滑、断口致密。图1(b)和(c)则显示变质后的SiC加热元件内外表面均有一剥落层,有新的生成物沉积在表面,这可能是炉内气氛与SiC加热元件反应所致。

### 2.2 物相分析

使用后SiC加热元件未变质部分的物相分析结果如图2所示。

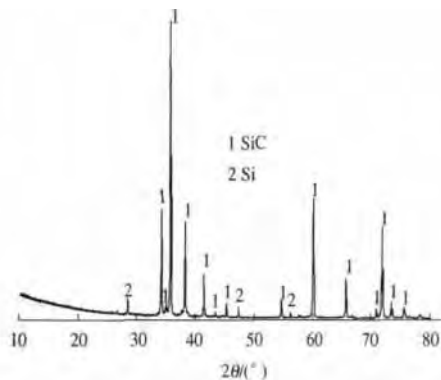


图2 未变质部分的物相分析

Fig.2 XRD pattern of unchanged part

由图2可知,未变质部分的物相主要由SiC和Si组成,通过公式(1)计算出其相对含量约为98%和2%。SiC加热元件的纯度越高其使用寿命越长,杂质的存在对SiC加热元件的使用寿命有

较严重的影响, Si比SiC活泼,更易与N<sub>2</sub>或炉内其他气氛反应致使SiC加热元件损毁加剧。侵蚀较严重部位的物相分析如图3所示。

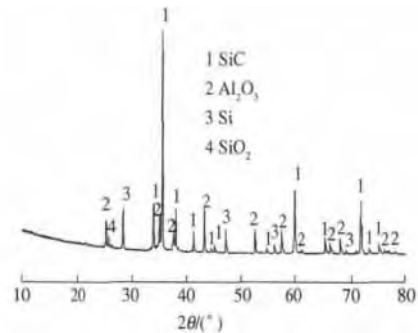


图3 变质部位的物相分析

Fig.3 XRD pattern of changed part

由图3可知,变质层的物相主要由SiC、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Si和SiO<sub>2</sub>组成,通过公式(1)计算出它们的相对含量分别为: 85.1%、7.3%、6.6%和1.1%。由于SiC加热元件本身并没有铝存在,变质层的Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>很有可能是制品中的铝在高温烧制的过程中挥发沉积在表面所致。

SiC加热元件损毁前后SiC峰的位置变化对比示于图4。由图4中可知,损毁前后SiC峰的位置发生了偏移,晶型发生了转变。对比峰的位置可知SiC由损毁前的六角晶型的α-SiC转变为立方晶型的β-SiC。有研究表明<sup>[5-6]</sup>: N和P的存在有利于增强β-SiC的稳定性,因此,在N<sub>2</sub>气氛下α-SiC易转化为β-SiC,可能对其使用寿命产生不良影响。

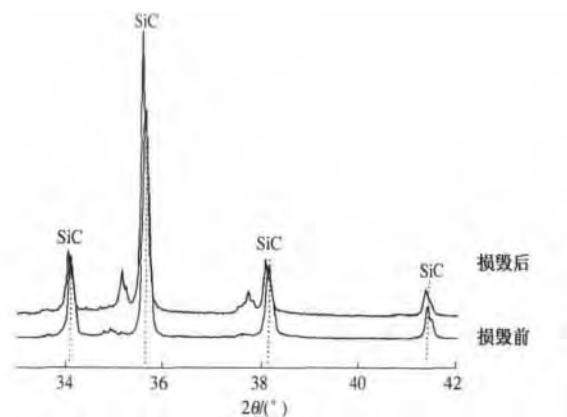


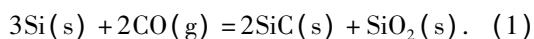
图4 变质部分与未变质部分SiC峰的对比

Fig.4 Contrast of SiC peaks of unchanged and changed part

通入的N<sub>2</sub>中一般含有痕量的O<sub>2</sub>,使含碳材料中的C转化为CO,气氛主要为N<sub>2</sub>和CO。N<sub>2</sub>和CO与产品中的Al、Si反应,使一些含铝或含硅的气体逸出产品,进而与SiC加热元件反应或沉积

在 SiC 加热元件上. 所涉及的化学反应及对应的标准吉布斯自由能如下:

当加热温度在 1 100 °C 时, Si 为固态, 主要通过气-固反应生成 SiC.



$$\Delta_r G^\theta = -803\,488 + 376.68T(\text{kJ/mol}).$$

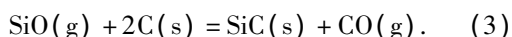
当  $T < 2\,133\text{ K}$  时反应即可自发进行, 因此在 1 100 °C 时反应可以自发进行.

Si、SiC 还与  $\text{O}_2$  或 CO 反应生成 SiO, SiO 与 CO 反应生成 SiC, SiC 也可被 CO 氧化.



$$\Delta_r G^\theta = -428\,191.0 + 376.8T(\text{kJ/mol}).$$

当  $T < 1\,136\text{ K}$  时反应即可发生.



$$\Delta_r G^\theta = -77\,999.4 + 0.2T(\text{kJ/mol}).$$

可以自发进行.



$$\Delta_r G^\theta = -610\,330 + 343.7T(\text{kJ/mol}).$$

当  $T < 1\,775\text{ K}$  时反应即可发生.

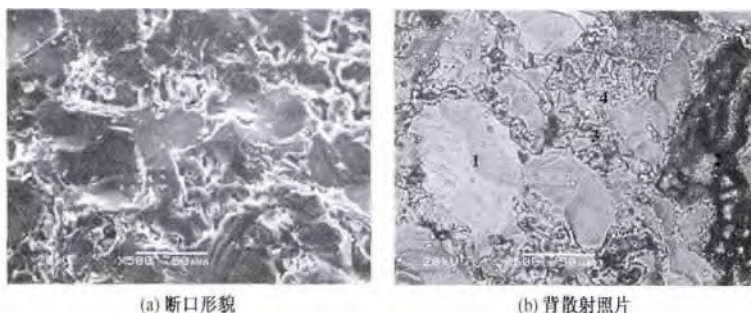
可见, 反应式(1)~(4)在 1 100 °C 烧成温度下均可发生, Si、SiC 以及  $\text{SiO}_2$  等之间的转变使硅碳棒发生变化, 从而影响其导热导电性能, 加速损毁.

试样中的 Al 在 1 100 °C 的复杂气氛下呈液态或气态, 以气态形式存在时易通过材料气孔逸出, 与气氛中的 CO 和  $\text{N}_2$  反应或与硅碳棒反应生成  $\text{Al}_2\text{O}(\text{g})$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$  和  $\text{AlN}(\text{s})$  等, 进而腐蚀硅碳棒.

综上所述, 在使用过程中生成的  $\text{SiO}_2$  和  $\beta\text{-SiC}$  等与未变质层的 SiC 的导热性能和热膨胀系数不同, 使其本身发生膨胀、剥落, 导致碳化硅电热元件导电界面不断减小, 电阻急剧增加, 电热元件发热不均匀, 局部过热导致硅碳棒发生变质损毁.

### 2.3 显微结构分析

未变部分断口和背散射的显微结构示于图 5. 图 5(b) 中各点的能谱分析示于表 1.



(a) 断口形貌

(b) 背散射照片

图 5 未变部分的显微结构

Fig. 5 Microstructure of unchanged part

表 1 图 5(b) 中各点的能谱分析(质量分数)

Tab. 1 EDS results of points in Fig. 5(b) %

| 点序号 | C     | O     | Si     | K    | Fe    |
|-----|-------|-------|--------|------|-------|
| 1   | 30.39 | —     | 69.08  | 0.53 | —     |
| 2   | —     | 33.53 | 66.47  | —    | —     |
| 3   | —     | —     | 100.00 | —    | —     |
| 4   | —     | —     | 44.76  | —    | 55.24 |

由图 5 可知, 未变质部分的 SiC 加热元件有较多气孔存在, 气孔直径大约为 10 ~ 30  $\mu\text{m}$ , 并且大部分气孔是彼此连通的, 部分开口气孔有利于腐蚀性气体的侵入, 且气孔率越大, 腐蚀性气体越易侵入, 变质也就越快, 使用寿命越短. 另外, SiC 加热元件密度不均匀易造成局部过热, 从而致使异常损毁.

表 1 中点 1 的能谱分析表明: SiC 加热元件中存在杂质相  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  与  $\text{SiO}_2$  反应生成低熔点

相. 随温度升高液相增长速率加快, 且氧在其中的扩散速度要比在  $\text{SiO}_2$  中高 1 ~ 2 个数量级. 点 2 和点 3 的能谱分析表明: SiC 加热元件中存在  $\text{SiO}_2$  和 Si, 此杂质相的存在使 SiC 加热元件更易损毁. 点 4 能谱分析表明: SiC 加热元件中存在杂质相硅铁, 铁的存在会促进碳化硅分解. 由以上分析结果可知, 国产 SiC 加热元件的密度和纯度有待提高.

SiC 加热元件变质部分的显微结构示于图 6, 图 6(b) 中各点的能谱分析见表 2.

由图 6(a) 可知, 变质层的结构较为疏松, 有较多气孔, 并有少量玻璃相生成, 且玻璃相并未封闭气孔, 不能形成保护性氧化, 因此氧化加剧. 在使用的过程中无定形的  $\text{SiO}_2$  转变成方石英, 导致体积非可逆增大 1.1 倍<sup>[6]</sup>, 氧化程度愈大, 则膨胀时突变也愈大. 由图 6(b) ~ 6(d) 可知, SiC 加热元件

的变质层中有晶须状物质生成 结合能谱和物相分析可知晶须状物质为  $\beta$ -SiC. 和未发生变质的  $\alpha$ -SiC 相比 新生  $\beta$ -SiC 相的线膨胀系数减小 热导率降低 电阻显著增大. 由于不断地加热冷却 生成的  $\text{SiO}_2$  和  $\beta$ -SiC 与未变质层的 SiC 的导热性能和热膨胀系数不同 因此会造成分层剥落. 此外  $\text{Al}(\text{g})$  和  $\text{SiO}(\text{g})$  或  $\text{CO}$  反应生成  $\text{Al}_2\text{O}_3$  由于 SiC 和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  热膨胀系数存在较大差异 导致 SiC 加热元件变质剥落. 膨胀、剥落导致碳化硅电热元件导电界面不断减小 电阻急剧增加. 当电阻增至到原来 3 倍左

右时 电热元件的发热效率将不能满足要求 且随着电热元件发热不均匀 局部过热导致 SiC 加热元件发生变质损毁<sup>[7-8]</sup>.

表 2 图 6(b) 中各点的能谱分析(质量分数)

| Tab 2 EDS results of points in Fig. 6(b) % |       |       |      |       |      |
|--|-------|-------|------|-------|------|
| 点序号  | C     | O     | Al   | Si    | K    |
| 1  | 41.07 | 11.03 | 0.95 | 46.96 | —    |
| 2  | 26.06 | 9.70  | 1.68 | 61.79 | 0.76 |
| 3  | —     | 10.68 | 1.36 | 86.89 | 1.07 |
| 4  | 27.94 | 6.42  | —    | 65.64 | —    |

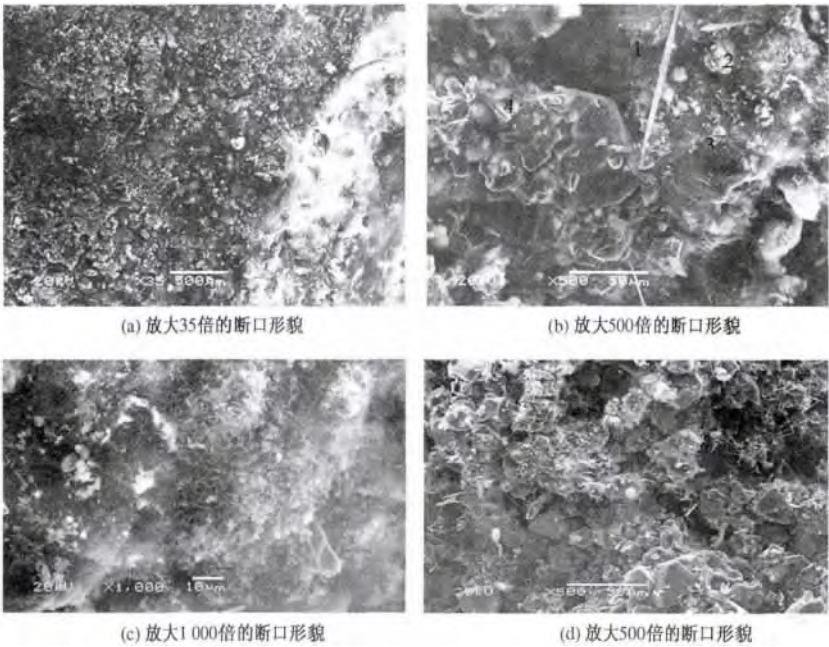


图 6 变质层的显微结构  
Fig. 6 Microstructure of changed part

3 结论

SiC 加热元件在 N<sub>2</sub> 气氛下使用时 N<sub>2</sub> 中的少量 O<sub>2</sub> 与 SiC 加热元件反应使其氧化导致结构疏松 由于氧分压较低 形成的保护性的玻璃相较少 使氧化加剧. 炉内烧制的含 Al、Si 和 C 的耐火材料中挥发出的  $\text{Al}(\text{g})$ 、 $\text{Al}_2\text{O}(\text{g})$  和  $\text{CO}$  等与 SiC 加热元件反应 生成  $\beta$ -SiC 和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  致使 SiC 加热元件变质损毁. 为延长 SiC 加热元件在 N<sub>2</sub> 气氛下的使用寿命 应提高加热元件的致密度和纯度.

参考文献:

[1] 邵名承. 硅碳棒成型工艺学[M]. 北京:机械工业出版社 1987:210-232.  
[2] 李志军. 硅碳棒加热控制方式的应用分析[J]. 工业炉 2006 28(6):27-29.  
[3] 龚汨清. 碳化硅加热元件的电性能和使用[J]. 微

细加工技术 1996(2):71-78.  
[4] 卜景龙,于之东,杨晓春,等. Al-AlN-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复相滑板的开发与应用性能[J]. 钢铁钨钛 2004,25(4):24-28.  
[5] PELISSIER K, CHARTIER T, LAURENT J M. Silicon carbide heating elements [J]. Ceram Intern, 1998,24(5):371-377.  
[6] 张增安. 硅碳棒与电气炉窑 [C] // 2004 年度电子信息产业工业炉窑节能技术研讨会论文集. 2004:67-70  
[7] BABAYANTS G I, LANIN A G. Thermal stress resistance and heat-induced damage of silicon carbide materials for laser mirrors[J]. J Eur Ceram Soc, 2000,20(10):1515-1520.  
[8] SHIH C J, MEYERS M A, NESTERENKO V F, et al. Damage evolution in dynamic deformation of silicon carbide[J]. Acta Mater, 2000,48(9):2399-2420.

(下转第 26 页)

- from mono- and disaccharides [J]. *Catalysis Communications* 2012, 17(5): 71–75.
- [7] 姜华昌, 曾翎, 尹炳龙, 等.  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  固体超强酸的制备及其催化水解蔗糖生成乙酰丙酸[J]. *林产化学与工业* 2010, 30(6): 61–65.
- [8] 常春, 姜孝先, 张挺. 气相色谱法测定生物质醇解产物中的乙酰丙酸乙酯[J]. *郑州大学学报: 工学版*, 2013, 34(3): 1–3.
- [9] 庄新姝. 生物质超低酸制取燃料乙醇的研究[D]. 杭州: 浙江大学化工学院, 2005.
- [10] 隋小玉. 固体酸催化水解葡萄糖生成乙酰丙酸的研究[D]. 广州: 华南理工大学化工学院, 2010.
- [11] OLSON E S, KIELDEN M R, SCHLAG A J, et al. Levulinate esters from biomass wastes [J]. *American Chemical Society* 2001(784): 51–63.
- [12] CHANG Chun, JIANG Xiao-xian, ZHANG Ting, et al. Effect of reaction parameters on the production of ethyl levulinate from glucose in ethanol [J]. *Advanced Material Research* 2012(512): 388–391.

### Study on Production of Ethyl Levulinate from Cellulose Catalyzed by Solid Acid USY

SUN Pei-qin, ZHAO Shi-qiang, CHANG Chun, CHEN Jun-wu

(School of Chemical Engineering and Energy, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

**Abstract:** Ethyl levulinate was prepared by USY as solid acid catalyst from cellulose in ethanol. The effects of different parameters such as liquid-solid ratio, reaction temperature, catalyst dosage, reaction time and water dosage on ethyl levulinate yield and mass of diethyl ether and solid residue were also studied. And the influence of catalyst reuse cycle on ethyl levulinate yield was further investigated. Experimental results showed that the highest yield of ethyl levulinate was 14.95 mol% under the following conditions: liquid-solid ratio 15, reaction temperature 220 °C, catalyst dosage 2.5%, reaction time 2 h and water dosage 0. It was found that the recovered catalyst still remained high catalytic activity after being reused for five times.

**Key words:** cellulose; ethyl levulinate; ultrastable Y-type zeolite; catalysis

(上接第 21 页)

### Damnification Mechanism of SiC Heating Elements Used in $\text{N}_2$ Atmosphere

LIU Xin-hong<sup>1</sup>, NIU Zhi-wang<sup>2</sup>, ZHOU Chao-jie<sup>1</sup>, WANG Da-jun<sup>2</sup>, FANG Yan-zhen<sup>2</sup>, LIU Kai<sup>2</sup>

(1. High Temperature Ceramics Institute, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052, China; 2. Boma Refractories Group, Xinxiang 453002, China)

**Abstract:** Phase composition and microstructure of SiC heating elements used in  $\text{N}_2$  atmosphere have been analyzed by XRD and SEM, and the damnification mechanism of SiC heating elements is discussed. The results show: there are many pores in unchanged part which provide channels for the corrosive gas leading to damnification, and the impurities Si,  $\text{K}_2\text{O}$  and FeSi would accelerate damnification during use; a protective film in the surface of SiC cannot form in  $\text{N}_2$  atmosphere due to low pressure of  $\text{O}_2$ , and the trace  $\text{O}_2$  in  $\text{N}_2$  atmosphere reacts with SiC leading to structure losing which increases oxidizing damage;  $\text{Al}(\text{g})$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{g})$  and  $\text{CO}(\text{g})$  from refractories containing Al, Si and C react with SiC to form  $\beta\text{-SiC}$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , which leads to damage.

**Key words:** SiC heating elements;  $\text{N}_2$  atmosphere; damnification mechanism