

文章编号:1671-6833(2014)03-0018-04

SiC 加热元件在 N₂ 气氛下使用损毁机理研究

刘新红¹, 牛智旺², 周超杰¹, 王大军², 方岩震², 刘 镭²

(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 N₂ 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、K₂O 和 FeSi 杂质相, 此杂质相也可加速损毁; 由于在 N₂ 气氛中氧分压较低, 不能形成保护性玻璃膜, N₂ 中的少量 O₂ 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)、Al₂O(g) 和 CO(g) 等与 SiC 加热元件反应, 生成 β-SiC、SiO₂ 和 Al₂O₃, 致使 SiC 加热元件变质损毁。

关键词: SiC 加热元件; N₂ 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^[1]. 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 ℃ 以下, 正常连续使用寿命一般在 2 000 h 以上^[2]. 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 (K₂CO₃、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^[3]. 如 SiC 加热元件与 N₂ 在 1 400 ℃ 即可发生反应, 因此, 使用温度应控制在 1 300 ℃ 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 ℃ 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^[4], 但 SiC 加热元件在 N₂ 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 N₂ 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 m³ 气氛炉中, 研究对象为在氮气气氛 (N₂ 纯度 > 99.999%) 中使用后的 SiC 加热元件, 煅烧温度为 1 100 ℃, 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 Kα 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.

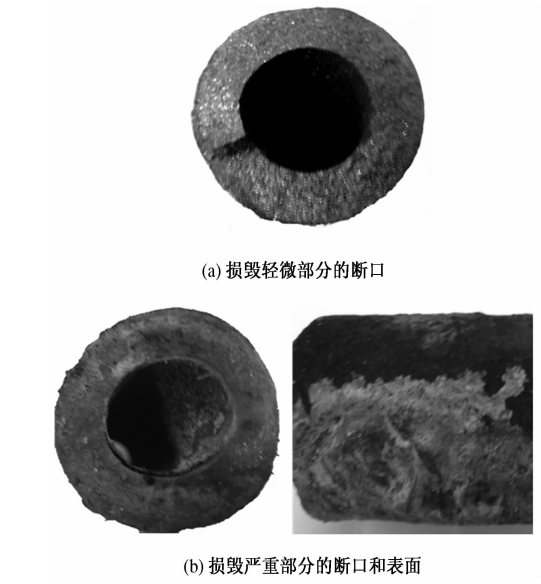


图 1 SiC 加热元件使用后的照片
Fig.1 Photos of the used SiC heating elements

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 加热元件未变部分的物相分析结果如图 2 所示.

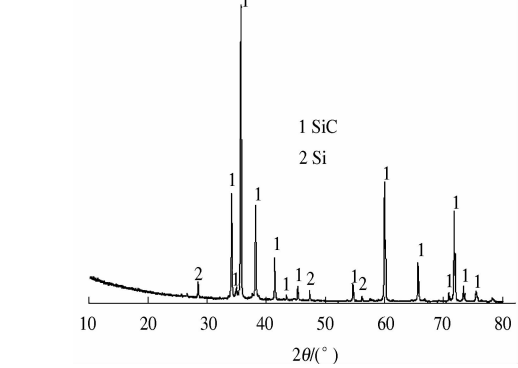


图 2 未变部分的物相分析
Fig.2 XRD pattern of unchanged part

由图 2 可知, 未变部分的物相主要由 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 N₂ 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.

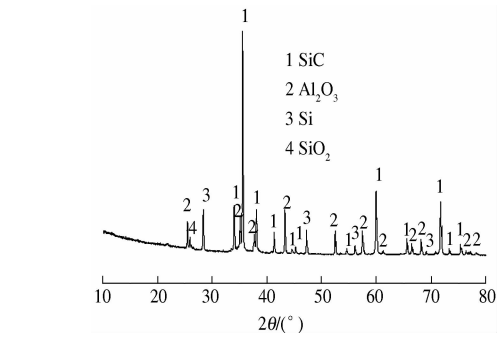


图 3 变质部位的物相分析
Fig.3 XRD pattern of changed part

由图 3 可知, 变质层的物相主要由 SiC、Al₂O₃、Si 和 SiO₂ 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 Al₂O₃ 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^[5-6]: N 和 P 的存在有利于增强 β-SiC 的稳定性, 因此, 在 N₂ 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.

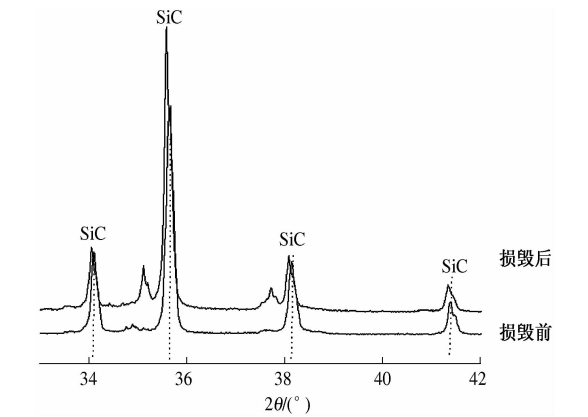
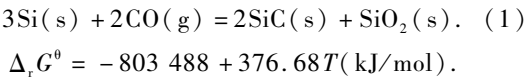


图 4 变质部分与未变质部分 SiC 峰的对比
Fig 4 Contrast of SiC peaks of unchanged and changed part

通入的 N₂ 中一般含有痕量的 O₂, 使含碳材料中的 C 转化为 CO, 气氛主要为 N₂ 和 CO. N₂ 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

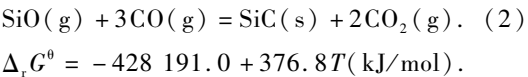
在 SiC 加热元件上. 所涉及的化学反应及对应的标准吉布斯自由能如下:

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

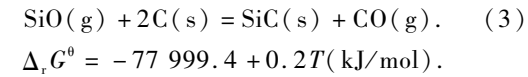


当 $T < 2\,133\text{ K}$ 时反应即可自发进行, 因此在 1 100 ℃ 时反应可以自发进行.

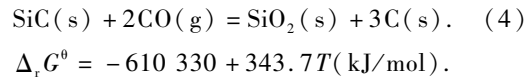
Si、SiC 还与 O_2 或 CO 反应生成 SiO , SiO 与 CO 反应生成 SiC, SiC 也可被 CO 氧化.



当 $T < 1\,136\text{ K}$ 时反应即可发生.



可以自发进行.



当 $T < 1\,775\text{ K}$ 时反应即可发生.

可见, 反应式(1)~(4)在 1 100 ℃ 烧成温度下均可发生, Si、SiC 以及 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 ℃ 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 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 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.

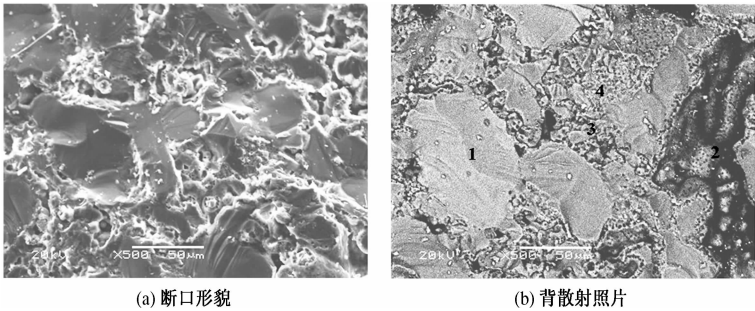


图 5 未变部分的显微结构
Fig. 5 Microstructure of unchanged part

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 μm , 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 K_2O , K_2O 与 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 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 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. 在使用过程中无定形的 SiO_2 转变成方石英, 导致体积非可逆增大约 1.1 倍^[6], 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的物质生成,结合能谱和物相分析可知晶须状物质为 β -SiC. 和未发生变质的 α -SiC 相比,新生 β -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 SiO_2 和 β -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 CO 反应生成 Al_2O_3 , 由于 SiC 和 Al_2O_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^[7-8].

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	—

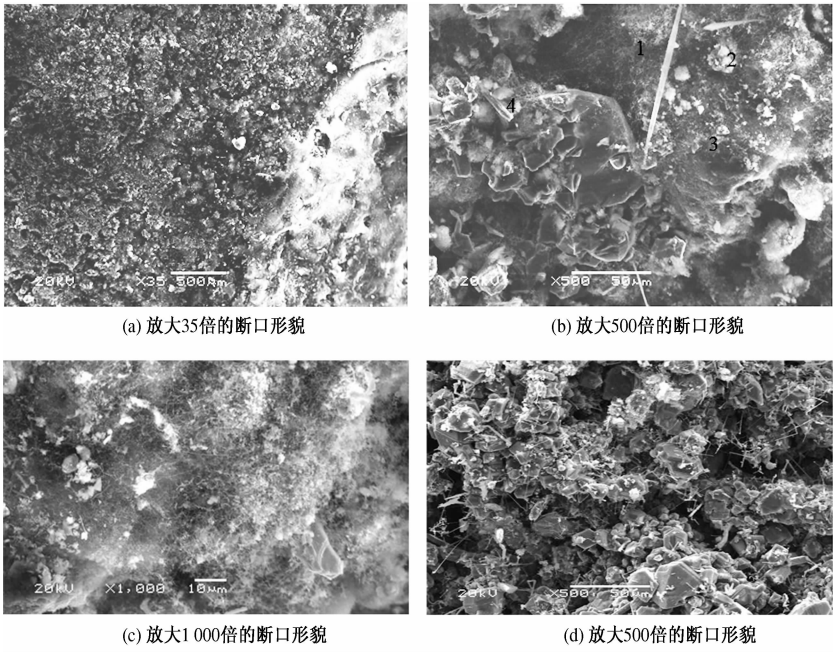


图 6 变质层的显微结构
Fig. 6 Microstructure of changed part

3 结论

SiC 加热元件在 N₂ 气氛下使用时, N₂ 中的少量 O₂ 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 CO 等与 SiC 加热元件反应, 生成 β -SiC 和 Al_2O_3 , 致使 SiC 加热元件变质损毁. 为延长 SiC 加热元件在 N₂ 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] 龚汭清. 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-Al₂O₃ 复相滑板的开发与应用性能[J]. 钢铁钒钛,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)