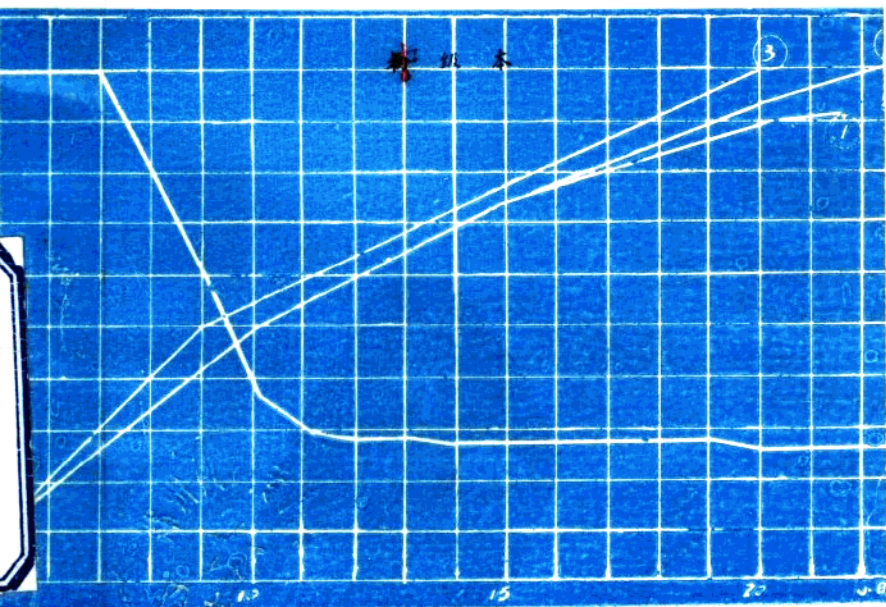


磨料磨具行业技工培训教材

硅碳棒烧成工艺学



国家机械委机床工具局

中国磨料磨具工业公司

硅碳棒烧成工艺学

(中级本)

前 言

根据中共中央、国务院《关于加强职工教育工作的决定》和机械部(86)教函字199号文件关于“七五”开展工人中级技术培训的目标要求,中国磨料磨具工业公司成立教材编审组,组织磨料磨具磨削研究所、第一、二、三、四、五、六、七砂轮厂有经验的工程技术人员,在编写磨料磨具工人初级技术理论培训教材的基础上,又编写出一套《磨料磨具工人中级技术理论培训教材》,包括:《刚玉冶炼工艺学》、《碳化硅冶炼工艺学》、《磨料制粒工艺学》、《陶瓷磨具制造工艺学》、《超硬材料合成工艺学》、《超硬材料提纯、分选工艺学》、《硅碳棒成型、素烧工艺学》、《硅碳棒烧成工艺学》和《磨削技术基础》,全套书共九本计一百七十万字。

这套中级技工培训教材,是根据磨料磨具行业《工人中级技术理论教学计划、教学大纲》的目标要求编写的。全书分工种以工艺技术理论为主,侧重应用,深入浅出,主要适用于工人中级技术培训(包括经过统考合格达到初级技术水平的初级技术工人和工资等级虽属中级工而应知应会尚未达到中级技术水平的中级技术工人),和作为考核、定级、晋升工资的主要依据之一;也可供行业技工学校、职工业校、职业中学或其它岗位职工教育学习参考书。企业培训时,应按行业中级技术理论教学计划、教学大纲要求进行安排。理论教学应以工种工艺学为主,并学习必修的《磨削技术基础》理

论、相应的文化知识以及《机械工业班组长培训教材》等科目，理论联系实际，培养解决生产实际问题的能力，以期收到切实的效果。关于树脂磨具、金刚石磨具、涂附磨具和橡胶磨具专业的中级技术理论培训，企业可根据《教学计划、教学大纲》的要求，暂时采用《磨料磨具制造》丛书中有部分进行适当精选和补充。

本书《硅碳棒烧成工艺学》由第四砂轮厂许伟工程师主编，第四砂轮厂刘炳基副总工程师及车间主任刘振林工程师审订了全书。对该书付出过辛勤劳动取得编审成果以及中磨公司人才开发部在编辑、出版、发行工作上的成就，谨向他们致以真挚地敬意感谢。这些显著成绩的取得，与部局的正确指导以及第四砂轮厂领导同志、总师室、技术、教育等部门负责同志的热情关注和大力支持分不开的。这里一并表示诚恳的谢意。

由于我们水平有限，缺乏经验，书中难免有错误和不妥之处，在培训中，敬希工程技术教师、学员和教育工作者随时予以更正和补充，并希与中磨公司人才开发部及时联系，提出宝贵意见，以便再版订正，充实完善。

中国磨料磨具工业公司

一九八七年六月

于郑州

目 录

绪论 硅碳棒烧成工艺过程简述	(1)
第一章 硅化烧成工艺理论基础	(6)
§ 1、有关系统的热力学资料	(6)
§ 2、制取碳化硅的其它方法简介	(12)
§ 3、炉内反应的机理	(15)
§ 4、杂质对反应过程的影响	(17)
§ 5、碳化硅晶体的基本性质	(19)
§ 6、碳化硅再结晶和自结合制品的特点	(28)
第二章 硅碳棒烧成作业	(30)
§ 1、电阻炉作业的计划安排	(30)
§ 2、烧成硅碳棒所用炉料及其处理过程	(31)
§ 3、配料与混料	(40)
§ 4、电阻炉作业	(48)
§ 5、完成加工及硅碳棒包装	(57)
第三章 硅碳棒烧成电阻炉	(64)
§ 1、电阻炉的结构	(64)
§ 2、固定式电阻炉与活动电阻炉	(69)
§ 3、电阻炉炉芯功率的选定	(71)
§ 4、电阻炉的基本尺寸	(77)
§ 5、炉芯的有功计算及工作电流	(79)
§ 6、电极计算	(81)

§ 7、电阻炉工作电压与功率因数·····	(82)
§ 8、电阻炉参数综合·····	(84)
第四章 硅碳棒烧成的供电设备·····	(87)
§ 1、电阻炉变压器·····	(87)
§ 2、短网布置·····	(96)
第五章 硅碳棒烧制电阻炉的热平衡·····	(109)
第六章 硅碳棒检查·····	(120)
§ 1、硅碳棒检查及其检查方法·····	(120)
§ 2、硅碳棒生产过程中常见废品类型及其产生的原因·····	(126)
§ 3、硅碳棒生产中所用电工测量仪表·····	(130)
第七章 硅碳棒的选择与使用·····	(134)
§ 1、硅碳棒的用途·····	(134)
§ 2、硅碳棒的特性·····	(135)
§ 3、硅碳棒电气炉的设计·····	(140)
第八章 安全与环保·····	(151)
第九章 其它碳化硅电热元件工艺简介·····	(156)
§ 1、等直径硅碳棒·····	(156)
§ 2、槽形棒、三相棒及硅碳管·····	(164)

绪论 硅碳棒烧成工艺过程简述

硅碳棒的烧成方法大致可分为两种，即：直接加热法与间接加热法。直接加热法是将制品埋于炉料之中，两端通电，靠制品自身发热来完成其烧结过程。这种方法国内基本上不采用。国内采用的多是间接加热烧成法。这种烧成方法就生产工艺而言大致又分两种：一种是利用间歇式电阻炉两次烧成法，炉芯电阻通电发热，其工作参数、工作方法及炉型结构基本上与冶炼碳化硅炉相同，这种炉子主要用于粗端部硅碳棒（代号为GC）的生产；另一种是利用间歇式电阻炉、碳管炉（或中频炉）、真空焊接炉相结合的生产方式。这种生产方式主要是用于等直径硅碳棒（代号为GD）的生产。因目前这种硅碳棒在国内只有几个厂家生产，其生产工艺也不尽一样，故在后面只做简略介绍，现先将粗端部硅碳棒的生产工艺简述如下。

利用电阻炉两次烧成粗端部硅碳棒的方法，通常是将石英砂，石油焦，碳化硅，为了降低生产成本也加入部份回收碳化硅为主要材料，利用机械加工成为合适的粒度，根据制品烧成次数及各部位电气性能要求的不同，按照化学计算，混合成为炉料。制品埋于这些炉料之中，完成烧结过程。为了调节炉料的透气性和使制品获得适当的电气性能，炉料中加入适量的食盐和木屑。

第一次烧成是把素坯发热体埋于炉料之中，进行硅化，通常称一次硅化。一次硅化的目的是为了素制品中的碳经高温烧成，与炉料中的二氧化硅反应生成碳化硅，靠这些新生成的碳化硅把制品中原有的碳化硅链合在一块，形成一全新整体，使制品接近或初步达到碳化硅的物化性能。为制品在二次烧成中更符合硅碳棒的标准奠定基础。一次硅化完毕后的制品称发热体（有的也称直杆），在合格的发热体两端套接上经素烧过的端部套管。为了使发热体与端部套接牢固，在套接的空隙部份填充足量的以碳化硅为主的粘接料。俗称接棒。而后将接好的棒再次埋入电阻炉的炉料之中，进行第二次烧成，通常称二次烧成，二次烧成的目的使硅碳棒达到一定的电气性能及端部套管与发热体烧结牢固。整个制品是分两次在炉内烧结完成。

炉料和制品装在间歇式电阻炉内。电阻炉两端是端墙，近中心处有石墨化电极。炉芯体连接于两电极之间。炉芯两侧、上部装的是参加反应的料（硅化料），所烧的制品按一定的几何距离平放埋于硅化料之中，与炉芯体纵向呈平行状。外部则是保温料。烧成时，电炉供电，炉芯温度上升，达 $2300\sim 2400^{\circ}\text{C}$ 。电热通过炉芯表面传给炉料和制品，使之逐渐加热，达到 1300°C 以上时，即发生化学反应，生成碳化硅，并使制品硅化；同时逸出一氧化碳。随着时间的推移，炉料温度的升高和高温范围的扩大，形成的碳化硅越来越多，结晶越来越大，制品硅化越来越完善。同时，生成的碳化硅也转化为六方体碳化硅。炉子送电的初期，即室温 $\sim 1300^{\circ}\text{C}$ ，电热主要用于加热炉料和制品；送电中期，即 $1300\sim 1800^{\circ}\text{C}$ ，电热主要用于碳化硅的形成；所占热量比例较

大；送电后期，电热则主要用于碳化硅的晶型转化，以固定制品的物理、化学及电气性能。在一支制品上，有时为了在不同部位，即发热部和端部获得不同的电气性能，除了在各自己的部位配制不同的硅化料外，对相应部位炉芯体还进行了特殊处理，使炉内各段上能尽量获得一个适当的温差，所以优选出最有利的停电时间，以期获得更高的成品率及热利用率。不同的烧成次数，不同规格的制品选择了不同的送电制度。表0—1是某厂烧成过程的时间—温度曲线。此曲线是基本曲线，届时可根据用户对制品的电阻要求和生产过程的变化，适当加以调整

电阻炉在送电过程中，除了形成碳化硅这一基本反应

表0~1 某厂烧成时间—温度曲线

制品类别	一次硅化发热体 Ø45套管， 一次小棒		Ø12~30 二次棒		二次小棒 小电阻回烧棒	
	1°		2°		3°	
烧成曲线	累计时间 小时	达到温度 ℃	累计时间 小时	达到温度 ℃	累计时间 小时	达到温度 ℃
	5	900	5	900	5	900
	10	1300	10	1300	10	1450
	15	1550	15	1550	15±1	1820±20
	20	1700	20	1750		
	22±1	1730±20	23±1	1850±20		

注：表中所示温度为测温管显示温度。

外，石油焦、木屑中各种挥发份的挥发，炉料中各种杂质所发生的一系列物化变化，炉内产生的一氧化碳，在初、中期由于炉表面温度低，加之各类气体的浓度较低，而不能燃烧，所以从劳动保护角度出发，应引起足够的重视。

停电后，经过较长时间的冷却（一般应4小时左右），拆除炉墙，20小时后，取出制品；对于炉料碳化硅，炉芯体需回收，经破碎加工备下次使用。

烧成后，各物料在炉内的位置基本如图0—1所示：

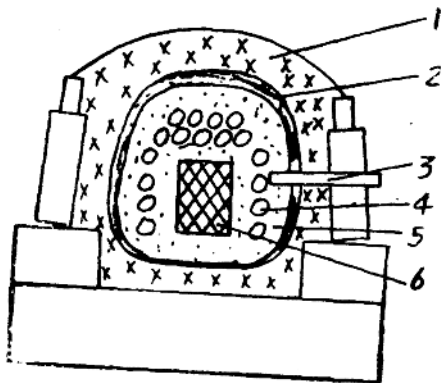


图0—1，烧成后硅碳棒炉剖面示意图

- 1——保温料， 2——粘合物（俗称炉壳）
- 3——测温管， 4——制品
- 5——碳化硅， 6——炉芯体石墨

综上所述，现把各工序间的相互联系绘成如表0—2所示流程图。该图仅以某厂工艺过程为基础而绘制的。

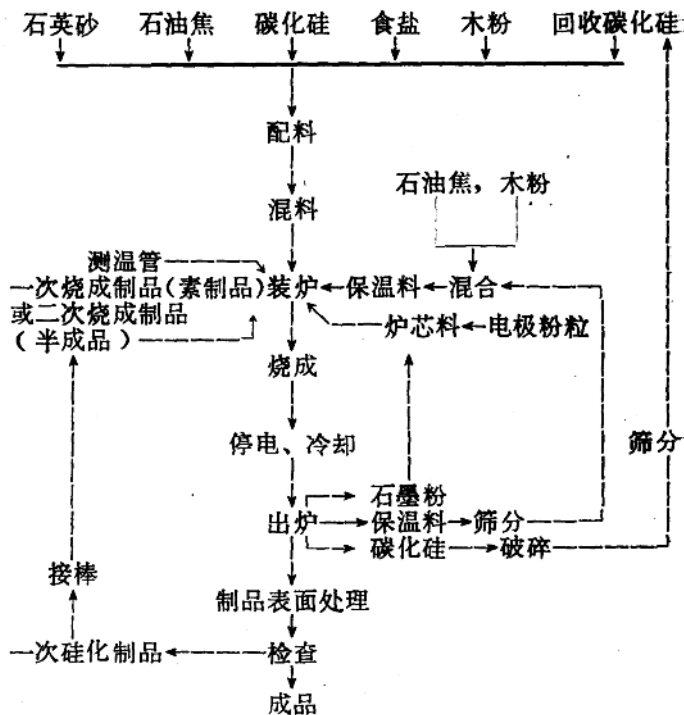


表0—2 粗端部硅碳棒烧成流程图

思考题：

- 1、掌握粗端部硅碳棒的烧成方法。
- 2、了解各烧成阶段炉内的烧成情况及各阶段上的电能分布情况。
- 3、简述并绘制粗端部硅碳棒烧成流程。
- 4、明确一次硅化和二次烧成的目的。

第一章 硅化烧成工艺理论基础

硅化烧成是将素烧合格的制品，在高温下，经过一次硅化，二次烧成，靠新生成的碳化硅把固有的碳化硅链合为一个新的整体，使其具有一定的机械强度和物理化学性能。但是这个化学反应是怎样进行？棒体中的碳化硅颗粒是怎样靠新生成的碳化硅链合在一起？炉内的反应过程又是怎样？研究这些问题，不但在理论上，而且在实际生产中都有重要意义，有必要加以详细了解。

第一节 有关系统的热力学资料

目前对于碳化硅形成的理论有各种不同的解释。在这里我们不做过多的赘述。其基本化学反应是：三克分子的碳与一克分子二氧化硅作用，生成一克分子的碳化硅与二克分子的一氧化碳的重量关系，是计算炉料的基础。

基本化学反应方程式：



为了了解炉内反应的机理，先了解下列诸方面的资料：所涉及的系统的热力学资料。

(1)、碳系、碳的化学元素符号是C，原子量为12.01115，原子序数6，熔点3550℃，碳在3500℃以上升华，沸点

4827℃。在自然界中有三种同素异形体：无定形碳、石墨、金刚石。无定形碳在高温下可转变为石墨，是放热过程。其转变热为每克分子2470卡。无定形碳或石墨在高温、超高压下可转变成金刚石。

碳在各温度下克分子热容可用下式表达：

$$C_p = 4.10 + 1.02 \times 10^{-3}T - \frac{2.1 \times 10^5}{T^2} \quad (\text{cal/mol} \cdot \text{K})$$

该式的使用范围是298~3200K。

通常，电阻炉中用主要是石油焦。加热石油焦会发生下列变化。室温~500℃，仅发生水份的排除，500~800℃是挥发份排除阶段，此阶段石油焦电阻降低很快，这是由于挥发份大量逸出并引起周围的键断开，生成了不成对的电子的结果。此后至1500℃发生晶体的缓慢长大，其性质也逐渐变化——密度逐渐增加，比电阻逐渐减小。如表1—1所示：

表1—1，石油焦及沥青焦的性质与温度的关系
(750~1500℃)

性 质	石 油 焦	沥 青 焦
沿a轴之结晶长大A	$e^{0.000075t} + 0.88$	$e^{0.0000746t} + 0.98$
沿C轴之结晶长大A	$0.97t - 0.000028t^2 - 41$	$0.041t - 0.0000063t^2 - 4.5$
密 度	$0.00063t + 1.20$	$0.000236t + 1.7$
比电阻, $\Omega \cdot \text{mm}^2 / \text{m}$	$0.00014t^2 - 0.51t + 603$	$0.0000874t^2 - 0.344t + 453$

1500℃以上，晶体的生长及性质的变化明显加剧。

(2)、碳—氧系，碳与氧形成两种化合物：一氧化碳与二氧化碳。

一氧化碳的25℃标准生成热：

$$\Delta H_f^0 = -26.42 \text{ (Kcal/mol)}$$

一氧化碳的25℃标准生成自由能：

$$\Delta H_f^0 = -32.81 \text{ (Kcal/mol)}$$

各温度下一氧化碳的克分子热容为：

$$C_p = 6.79 + 0.98 \times 10^{-3} T - \frac{0.11 \times 10^5}{T^2} \text{ (cal/mol} \cdot \text{K)}$$

该式的使用范围是270~2500K。

二氧化碳的25℃标准生成热：

$$\Delta H_f^0 = -94.05 \text{ Kcal/mol}$$

二氧化碳的25℃标准生成自由能：

$$\Delta H_f^0 = -94.26, \text{ Kcal/mol}$$

各温度下二氧化碳的克分子热容为：

$$C_p = 7.0 + 0.0071 T - 1.86 \times 10^{-5} T^2 \text{ (cal/mol} \cdot \text{K)}$$

一氧化碳能进一步氧化而成为二氧化碳；二氧化碳在高温下能被碳还原成为一氧化碳。

(3)、硅系，硅的化学元素符号是Si，原子量28.086，原子序数14，熔点1410℃，沸点2355℃，25℃时的比重2.32，原子价为4。

自然界中没有单独存在的硅，通常是以氧化物或硅酸盐

形式存在。工业上是用二氧化硅与焦炭在以电极的电弧炉中制炼硅的。此外，尚有许多制造元素硅的方法。硅有无定形的和结晶的两种形态，无定形硅为褐色的粉末。结晶硅则有金属光泽，呈银灰色。结晶硅中的单晶硅是重要的半导体材料。

硅在各温度下的克分子热容可用下式表达：

$$C_p = 5.55 + 0.8785 \times 10^{-3} T \quad (\text{cal/mol} \cdot \text{K})$$

该式的适用范围是298~1600K。

(4)、硅——氧系：硅和氧最主要的化合物是二氧化硅。二氧化硅的结晶结构随温度变化而起一系列变化。在575℃以下时，α—石英是稳定的；在575~800℃之间，β—石英是稳定的；在800~1470℃之间，鳞石英是稳定的。把鳞石英加热到超过1470℃，则变成白硅石。温度下降时，也可使其结晶状态作相应变化。二氧化硅的熔点是1710℃，沸点是2227℃。

各种晶态二氧化硅的热力学性质见表1—2。

表1—2 25℃时各种晶态二氧化硅的热力学性质

状 态	ΔH_f^0	ΔF_f^0	$\lg K_f$
石英(固)	-205.4	-192.4	141.03
白硅石(固)	-205.0	-192.1	140.81
鳞石英(固)	-204.8	-191.9	140.66

各温度下二氧化硅的克分子热容为：

$$C_p = 10.87 + 8.71 \times 10^{-3} T - \frac{2.412 \times 10^6}{T^2} \quad (\text{cal/mol} \cdot \text{K})$$

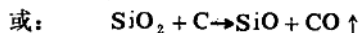
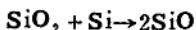
该式的适用范围是846~2000K之间。

二氧化硅的蒸发潜热:

$$H_v = 86900 \text{ cal/mol}$$

二氧化硅, 存在形式是石英岩, 晶型是 β -石英, 加热到573℃时它转变为 α -石英。在没有矿化剂的条件下继续升温时, 它并不按相图生成鳞石英, 而一直保持介稳态的 α -石英至1200℃; 1200~1350℃时, 它转变为 α -方石英, 同时体积膨胀15.4%, 使砂粒变得疏松。

硅与氧的另一种化合物是一氧化硅, 它是由二氧化硅与硅或二氧化硅与碳作用的产物, 其反应方程式为:



此外, 还有其它制取一氧化硅的方法。

一氧化硅是一种固体, 比重2.13~2.22, 可以涂附于金属铝的表面, 以增加铝制品的耐磨性, 也可以做微型电子器件中的一个回路与另一回路间的绝缘层。

(5)、硅—碳系: 硅和碳的化合物, 就目前来说只知道有碳化硅(SiC)。

第一个Si—C系相图是由洛沃特利(Nowotny)等人于1954年发表关于MO—Si—C系的研究论文上(图1—1), 后来虽经若干人补充, 但仍有一些用虚线表示的假想的成份。它确定了硅基固溶体存在的范围, 指出碳化硅的分解温度为2760℃。在相图上还确定了两相区: 气相+C, 气相+SiC, 液相+SiC, α +SiC, SiC+C, 液相+气相, 液相+ α (α -碳在硅中的固溶体)。碳化硅和碳之间没有形成均相区, 在约1410℃和2760℃时出现了三相平衡: 液相+ α +SiC, 气相+

SiC + C。如相图表明的那样，在Si—C系中，唯一的固相二元化合物是碳化硅（SiC）。

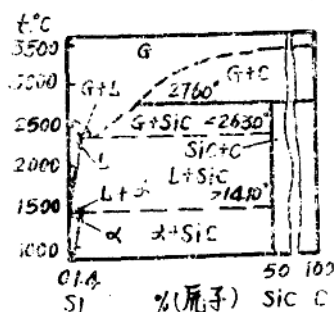


图 1—1 常压下Si—C相图

G—气相、L—液相

碳化硅的热力学性质如下：

碳化硅的生成热有许多种说法，例如： -8Kcal/mol ， $-12.3 \pm 0.9\text{Kcal/mol}$ ， $-31 \pm 6\text{Kcal/mol}$ ， -26.7Kcal/mol ，其差别之大，是由于各自的测定方法原理上的差异所致。此外，晶体结构类型或成分间可能也有差别。但真正的原因究竟是什么，还说不十分清楚。我们在进行热力学计算及热平衡计算，将采用比较广泛地被接受了的数据，即：

$$\Delta H_f^0 = -26.7\text{Kcal/mol} \quad (298\text{K时})。$$

与这个生成热数据相适应的自由能与平衡常数分别为：
25℃标准生成自由能：

$$\Delta H_f^0 = -26.1\text{Kcal/mol}。$$