

# 碳化硅磨料工艺学

张念东 编

机械工业出版社

# 碳化硅磨料工艺学



机械工业出版社

本书详细地介绍了碳化硅的物理化学性质及用途；用热力学方法及有关资料，探讨了炉内反应的机理，阐明其结晶生长的过程；介绍了碳化硅全部生产过程的理论与作业要求；特别着重于碳化硅车间的工艺设计、设备选择原则等讨论。对于碳化硅电阻炉及其馈电母线的设计及讨论，尤为深入详尽。对碳化硅工艺过程中存在的问题，提出了今后改进的意见。

本书可供碳化硅生产及碳化硅车间工艺设计的工程技术人员参考，并可作为高等院校电化学、硅酸盐、碳素材料及耐火材料等专业的教学参考书。

## 碳化硅磨料工艺学

张念东 编

\*

机械工业出版社出版 (北京阜成门外百万庄南街一号)

(北京市书刊出版业营业许可出字第117号)

重庆印制一厂印刷

新华书店北京发行所发行·新华书店经售

\*

开本 $787 \times 1092^{1/32}$  · 印张 12 · 字数 284 千字

1982年9月重庆第一版·1982年9月重庆第一次印刷

印数 0,001—3,700 · 定价 1.25 元

\*

统一书号：15033 · 5290

## 前 言

碳化硅是一种人造材料。它不仅适于作磨料用，而且在耐火材料、化学、电气、国防等工业部门，也都有其重要的用途。随着我国社会主义建设事业的发展，对碳化硅行业的要求愈来愈高。而碳化硅行业本身，则有了巨大发展，工艺技术水平有了很大提高。很久以来，作者在日常工作中接触到各方面的同志，每每在商讨有关碳化硅工艺技术问题时，都希望国内有一本比较全面地结合我国具体情况的《碳化硅磨料工艺学》书籍，以供大家参考。于是，作者在整理了二十余年来从事碳化硅生产及有关工程建设设计施工等过程中积累的资料手稿，参阅了国内外有关文献之后，编写了本书。

本书着重讨论碳化硅工艺原理及重大技术问题，力求做到理论与实践紧密联系，有针对性地分析碳化硅工艺过程、车间工艺设计、主要工艺设备的选择原则，特别详尽地介绍了电阻炉及其馈电母线的设计原理。这些都是车间生产、工厂设计等有关技术人员所关心的和经常遇到的问题。书中引述的工艺数据，大部分是在长期工作中逐渐收集积累的，有些则是在编书时特意测定的。

在本书编写过程中，承第二砂轮厂领导、有关车间负责人及工人、技术人员，在某些实验测试中，从物质上、人力

上、技术上给予很大的支持；承郑州大学化学系物理化学教研组庄启星同志、数学系微分方程教研组杨振德同志对有关章节进行审阅，并提出改进意见，特此一并致谢。

由于作者水平有限，缺点、错误在所难免，愿望读者随时指正。

作者

# 目 录

一、碳化硅的化学物理性质及用途	1
1. 碳化硅的化学成分	1
2. 碳化硅的化学性质	3
3. 碳化硅的色泽	5
4. 碳化硅的结构	7
5. 碳化硅的热膨胀系数和导热系数	10
6. 碳化硅的导电性	12
7. 碳化硅的硬度、研磨能力与韧性	13
8. 碳化硅的用途	15
二、碳化硅工艺过程简述	19
三、碳化硅的形成	26
1. 关于碳化硅形成的几种解释	26
2. 有关系统的热力学资料	27
3. 炉内化学反应的自由能变化	36
4. 压力对于反应过程的影响	42
5. 炉内反应的机理	44
四、碳化硅结晶的生长	47
1. 成核过程	47
2. 气相分子在生长阶梯上的凝聚	49
3. 二维晶核的形成	50
4. 蒸气压饱和度的影响	52
5. 从结晶状况了解反应过程	55
五、炉内逸出的气体及由此引出的问题	57
1. 炉内逸出气体的化学成分及数量	57
2. 气体逸出量在制炼时间上的分布密度	58

3. 一氧化碳残存率.....	60
4. 制炼间的气氛实况.....	60
<b>六、杂质对于反应过程的影响.....</b>	<b>63</b>
1. 氧化铁的影响.....	63
2. 氧化铝的影响.....	64
3. 氧化钙的影响.....	65
4. 几种氧化物共同存在的影响.....	66
5. 综合.....	67
<b>七、制炼碳化硅所用的原料、回炉料及其处理过程.....</b>	<b>69</b>
1. 二氧化硅.....	70
2. 碳.....	74
3. 辅助原料.....	82
4. 回炉料.....	84
<b>八、乏料及其处理.....</b>	<b>87</b>
1. 焙烧料工艺.....	87
2. 供配保温料的乏料.....	88
3. 乏料回炉.....	93
4. 保温料配制.....	94
<b>九、反应料的配制.....</b>	<b>98</b>
1. 反应料配料计算的依据.....	98
2. 反应料计算的步骤.....	104
3. 反应料的简易算法.....	105
4. 反应料的图算方法.....	106
5. 配制反应料的设备.....	106
<b>十、电阻炉的馈电母线.....</b>	<b>116</b>
1. 电阻炉母线的结构.....	116
2. 母线的有功电阻计算.....	120
3. 母线的热计算.....	126
4. 母线的感抗计算.....	137

5. 母线设计的其他问题	150
<b>十一、碳化硅电阻炉</b>	<b>151</b>
1. 电阻炉的基本结构	151
2. 固定式电阻炉和活动式电阻炉	159
3. 电阻炉炉芯功率的选定	163
4. 电阻炉能量参数的传热学分析	166
5. 电阻炉的基本尺寸	173
6. 炉芯的有功电阻及炉子的操作电流	177
7. 电极计算	183
8. 电阻炉感抗计算	192
9. 电阻炉操作电压与功率因数	199
10. 电阻炉参数综合	202
<b>十二、炉用变压器</b>	<b>205</b>
1. 调压范围	205
2. 调压级差	208
3. 调压方式	212
4. 电阻炉大型化所涉及的变压器或变流器	227
<b>十三、碳化硅制炼炉的热量平衡</b>	<b>233</b>
1. 碳化硅制炼炉与外界的热交换	233
2. 始态与终态间体系的焓的变更	240
3. 热平衡的结论	245
<b>十四、制炼间作业</b>	<b>250</b>
1. 活动炉运转	250
2. 活动炉工艺作业	254
3. 固定炉作业	277
<b>十五、磨粒、磨粉的制造</b>	<b>283</b>
1. 粗碎与中碎	283
2. 细碎	285
3. 整形	293



4. 水洗或化学处理.....	294
5. 脱水.....	305
6. 干燥.....	307
7. 筛选与磁选.....	312
8. 检查与包装.....	328
9. 流程改革的可能性.....	327
十六、沉淀池污水和沉渣的处理.....	331
1. 污水处理.....	331
2. 沉渣处理.....	335
十七、碳化硅微粉生产.....	339
1. 原料.....	339
2. 破碎.....	339
3. 磁选.....	341
4. 化学处理.....	343
5. 水选.....	344
6. 干燥与筛松.....	360
7. 质量检查.....	361
8. 沉淀池微粉回收处理.....	362
9. 磨粉生产.....	362
十八、非磨料用碳化硅的生产.....	364
1. 耐火材料用黑碳化硅.....	364
2. 脱氧剂碳化硅.....	365
3. 电工碳化硅.....	366
附录 1. 几种碳化硅的晶型和结构参数.....	372
2. 氢氧化钠溶液的比重.....	373
3. 工艺倒数表.....	374
4. 阶乘表( $n=1\sim 60$ ).....	374

## 一、碳化硅的化学物理性质及用途

碳化硅的用途极广。其所以如此，是与其特殊的物理化学性质分不开的。今择其要，分述于下。

### 1. 碳化硅的化学成分

碳化硅是一种人造材料。只是在人工合成了碳化硅之后，才证实陨石中及地壳上偶然存在碳化硅。碳化硅的分子式为 $\text{SiC}$ ，分子量为40.07，重量百分组成相应为70.045%的硅与29.955%的碳。碳化硅的比重为3.16~3.2。

工业碳化硅通常含有2%左右的各种杂质。主要有：

(1) 二氧化硅 二氧化硅通常存在于结晶的表面。其来源有：①由于炉料配比及物料在制炼过程中于炉内运动的结果，使得碳化硅表面有剩余的二氧化硅；②停炉后，碳化硅结晶在高温下与空气中的氧或水蒸气接触而氧化，从而使其晶体表面形成一层二氧化硅。

(2) 硅 一部分硅溶解于碳化硅结晶中，一部分硅与金属掺合物(如铁、铝、钙、镁等)形成合金而粘附于结晶上或嵌在结晶中。当炉况不正常时，主要是有密集的二氧化硅过量时，在炉内可以找到大块的不纯的结晶硅。若停炉后作业不当，也会使碳化硅表面分解成一层碳及硅，与二氧化硅一起附着于碳化硅结晶表面。

(3) 铁 相当一部分的铁以氧化物形态存在于结晶表面。当炉料中含有较多的杂质铁时，或由于集中投用二级品碳化硅而使炉料中某一部分含有较多的杂质铁时，常可看到

在碳化硅结晶表面附有红色的或黄色的氧化铁。此种杂质铁可用酸洗方法将它从碳化硅颗粒表面除去一部分。还有一部分铁则以碳化物形式存在于结晶中。这部分铁用通常的酸萃法是无法将其分析鉴别出来的。但用x-射线分析则可证实其存在。这种形式的铁不能用化学处理方法将它从结晶颗粒中除去。在制造磨具时，于高温下，它会随碳化硅与结合剂之间的化学反应而部分地溶解到结合剂与碳化硅颗粒的界面上，呈现红色。这种碳化铁是碳化硅制品在烧成过程中发红的原因之一。铁有时也会以金属和合金的形态嵌在结晶中。

(4) 铝、钙、镁等 它们一部分以单质状态溶解于结晶中，一部分则与硅形成合金或与碳形成碳化物。

(5) 碳 有相当一部分碳溶解于结晶中成为固溶体存在，也有一部分碳与其他金属形成金属碳化物。

此外，一些特殊用途的碳化硅结晶中，还含有为改善结晶性能而特意添加进去的元素。例如一种含铈的绿色碳化硅中，含有铈的硅化物、铈的碳化物及铈的氧化物。一种特殊的黑碳化硅中含有硼。

在制炼炉上，碳化硅结晶的化学成分是不均匀的。一般说来，靠近炉芯体的结晶体成分较高，向外则逐次降低一些。这是因为杂质由高温区域向低温区域移动的缘故。在制炼绿碳化硅时，由于食盐下沉，因而于炉下部经常可以得到很纯的近乎无色透明的碳化硅。

当讨论碳化硅化学成分时，要注意其分析方法。磨料行业上规定的标准分析法是酸萃法，其本质为用硝酸、硫酸与氢氟酸的混合液来溶解碳化硅颗粒表面的各种杂质，然后分析之。这一分析方法也常常称为表面分析法。另一种分析法是碱熔法，其本质为把碳化硅试样与碳酸钠共熔，然后溶

解分析之。显然，前一种方法不能测出颗粒内部的杂质，因而所反映的碳化硅含量较用后一种方法为高。

碳化硅块的化学成分如表 1-1 所示。

表1-1 碳化硅块的化学成分

品 种	代号	SiC	F.C.	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO
绿碳化硅	TL	93.38	0.09	1.066	0.37	0.043	0.094	0.007
黑碳化硅	TH	98.01	0.11	0.95	0.22	0.04	/	/

## 2. 碳化硅的化学性质

对于磨料行业来说，氧化特性是碳化硅最为重要的化学性质。碳化硅的化学稳定性与其氧化特性有密切关系。碳化硅本来是容易氧化的，但它氧化之后形成了一层二氧化硅薄膜，氧化进程就逐步被阻碍。于空气中，碳化硅在 800℃ 时就开始氧化，但很缓慢。温度升高，则氧化速度急速加快。碳化硅的氧化速率，在氧中比在空气中快 1.6 倍。氧化的速率随着时间推移而减慢。如果以时间推移对氧化的数量描图，可以得到典型的抛物线图形，如图 1-1 所示。这反映出二氧化硅保护层对碳化硅氧化的阻碍作用。如果将氧化率对时间的平方根描图，则可得到直线图形，如图 1-2 所示。可见图 1-1 中的抛物线关系是相当紧密的。图 1-2 中还示出了温度对氧化率的影响。

氧化时，若同时存在着能将二氧化硅薄膜移去或使之破裂的物质，则碳化硅就易被进一步氧化。例如铁、锰等金属有几种化合价，其氧化物能将碳化硅氧化，并且又能与二氧化硅生成低熔化合物，因此能侵蚀碳化硅。例如 FeO 在 1300℃、MnO 在 1360℃ 就能侵蚀碳化硅。浓硝酸与氢氟酸混合物

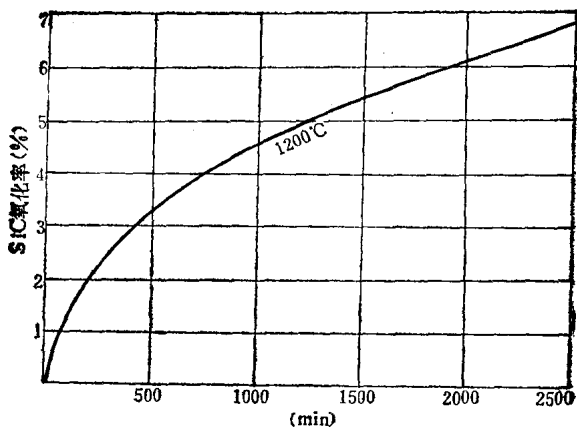


图 1-1 碳化硅在氧中的氧化率与时间的关系

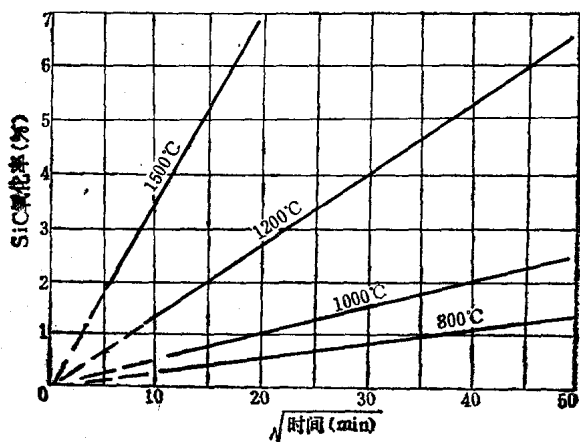
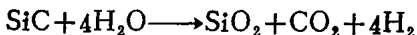
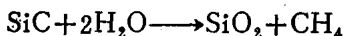


图1-2 碳化硅 (280\*) 于各温度下在O<sub>2</sub>中氧化率与时间 (分) 的平方根的关系

能溶解碳化硅，这是因为氢氟酸能除去碳化硅氧化所形成的二氧化硅的缘故。碱金属或碱土金属氧化物在高温下与二

氧化硅结合成流动性较好的硅酸盐，故对碳化硅也起破坏作用。如  $\text{CaO}$ 、 $\text{MgO}$  在  $1000^\circ\text{C}$  就能侵蚀碳化硅。

浓磷酸（比重 1.75）在相当低的温度下（ $200\sim 250^\circ\text{C}$ ）已能分解碳化硅。经研究证实，磷酸在这里只起到侵入氧化保护层而使碳化硅不断水解的作用。产生的气体有氢气、甲烷和二氧化碳，胶状物有二氧化硅。磷酸并未变化。



氯能氧化碳化硅，在高温时非常强烈。分解产物是四氯化硅（ $\text{SiCl}_4$ ）蒸气。残存的碳保持着原来碳化硅的外形，经  $\alpha$ -射线结构分析，证实为无定形碳而不是石墨。

水蒸气与碳化硅在高温下反应相当强烈，于  $1100^\circ\text{C}$  以上时，视情况不同，生成硅、碳或二氧化碳。

碳化硅在  $1000^\circ\text{C}$  左右时，能与硫化氢等含硫化合物生成红棕色的硫化硅（ $\text{SiS}_2$  或  $\text{SiS}$ ）。这一反应也是陶瓷结合剂的碳化硅制品在烧成时色泽变红的原因之一。

### 3. 碳化硅的色泽

纯碳化硅是无色透明的结晶。工业碳化硅则有无色、淡黄色、浅绿色、深绿色、浅兰色、深兰色乃至黑色的，透明程度依次降低。磨料行业把碳化硅按色泽分为黑碳化硅（代号 TH）和绿碳化硅（代号 TL）两类。其中无色的直到深绿色的都归入绿碳化硅，浅兰色的至黑色的则归入黑碳化硅。

碳化硅呈色的原因还未彻底研究清楚。一般说来，多与各种杂质的存在有关。生产实践与研究材料表明，当结晶中溶有较多的碳时，结晶呈黑色。铝对碳化硅结晶体色泽有较大影响，能使产品成棕黑色或黑色。硼亦能使结晶呈黑色。

铁的存在，对绿碳化硅的形成无甚影响。有些稀土金属氧化物（如氧化铈等）能使结晶呈绿色或深绿色。

近期的研究表明，氮原子在碳化硅结晶中分散，能使结晶变色。当无色透明并经氢氟酸处理的较纯的碳化硅颗粒在氮气氛中加热到1950℃以上半小时后，结晶即变成绿色，两小时后绿色变暗，五小时后则变成黑绿色。用较差的原料制备碳化硅时，制炼后期导入含氮化合物的气体，可以制得绿色碳化硅，这些都足以证明氮对碳化硅色泽的影响。

碳化硅结晶类型与色泽之间有一定的统计性关系。

还必须注意到碳化硅晶体表面呈色的问题。这里说的是结晶体本身的色泽与其表面色泽并不一致的现象。当电阻炉制炼完毕而扒墙不当时，结晶体表面可能受水蒸气或空气氧化，形成一层二氧化碳薄膜。这层薄膜的厚度适当时，投射到结晶表面上的光线，一部分被二氧化硅薄膜所反射，一部分透过薄膜而在碳化硅结晶表面上反射。这两道反射光形成干涉，就使晶体呈现各种色泽，绚丽夺目。结晶体被水蒸气分解时，二氧化硅薄膜中含有碳或硅，使结晶体成为没有光泽的黑暗色调。当这些结晶体被破碎并经酸碱洗处理时，特别是在砂轮烧成过程中，它们又会全部或部分恢复原有的色泽。

黑和绿这两种碳化硅的机械性能略有不同。绿碳化硅较脆，制成的磨具富于自锐性。黑碳化硅较韧。两种碳化硅的用途也就有所不同。

我国部颁标准中规定，绿碳化硅的化学成分略高于黑碳化硅。但不能因此而得出结论，认为绿碳化硅晶体其碳化硅含量就一定高于黑碳化硅。黑碳化硅晶体的碳化硅含量高于绿碳化硅中碳化硅含量是常有的事。无色透明的碳化硅晶体也不一定成分最高，而常常含有较多的二氧化硅。

#### 4. 碳化硅的结构

对碳化硅结晶结构的研究，揭示出它有许多不同结晶类型。从理论上讲，碳化硅结晶类型是无限的。现已测出的已超过50种。各种类型的碳化硅晶体，是以相同的碳—硅层但以不同次序堆叠而成的。硅的紧密六方堆叠层上紧靠着就是一层碳原子堆叠层。碳化硅堆叠有三种可能的位置，每一层上的次一层不能是相同的位置。在这样的排列中，每一硅原子是被碳原子以四面体形式环绕着。碳原子亦然。构成每单

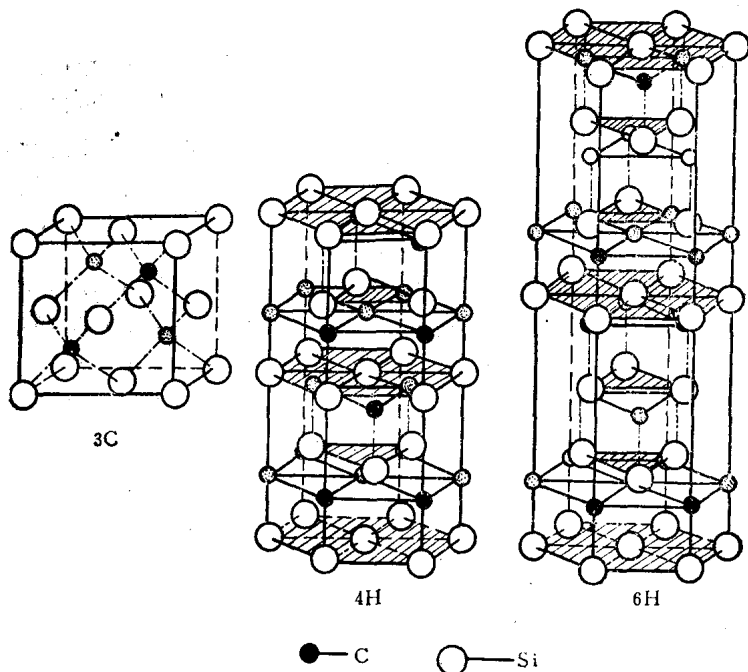


图 1-3 几种碳化硅结晶结构



位晶胞的层数及各层的相对位置不同，就构成了各种类型碳化硅结晶。图1-3是这些碳化硅结构模型的示例。

为了区别各种不同的结构，需要有相应的命名方法。命名方法很多，常用的有：①按照发现的先后次序，命名为Ⅰ型、Ⅱ型、Ⅲ型等等，记法为SiCⅠ、SiCⅡ、SiCⅢ等等。这种方法一直记到SiCⅦ，后来感到不方便，于是对以后继续发现的结晶类型，就改用了其他命名法；②兰德舍尔氏命名法。它把晶胞类别用拉丁字母标出，如C标记立方晶胞，R标记菱形晶胞，H标记六方晶胞，字母前用数字表示单位晶胞的碳原子层数，如2H、3C、4H、6H、15R、21R等等；③把低温类型的立方碳化硅 $3CSiC$ 叫做 $\beta-SiC$ ，而其余六方的、菱形的晶胞结构一律称为 $\alpha-SiC$ 。这种命名方法与相律惯例以及矿物学命名都不相符，但因其很方便，也就颇为流行。

各种晶型结构的稳定温度范围有过一些研究，其中立方碳化硅属于低温类型，存在于炉内温度为 $1450\sim 1800^{\circ}C$ 之间的区域。这种碳化硅是灰黑色或黄绿色的粉末状物质，经常粘结成块，人们曾认为它是无定形物质。直到现在，磨料行业中仍沿用这个名称。在 $2500\sim 2600^{\circ}C$ 的高温区域（也有报告指出达 $2700^{\circ}C$ ），只有6H型。1800~2500 $^{\circ}C$ 广泛范围内，有一系列晶型。结晶类型在炉内的分布有个大概的规律：对于绿炉，炉芯周围是一层相当厚的6H型带，其外是(6H+15R)型带，再外是3C型带；对于黑炉，最近炉芯范围也是一层6H型带，但这一带的厚度比绿炉的为小，而且分界没有绿炉那么稳定，其外是(6H+15R)型带，再外是(6H+15R+4H)型带，外面则是3C型带。未提到的其他晶型只是偶有发现。

晶型除与温度有密切关系外，与铝的含量间可以找到相关的关系，如图1-4所示。但对于Fe、Ca、Mg等，则未能找