

碳化硅磨料制造

编著：余 森

《磨料磨具制造》丛书（专业技术教材）

编辑说明

本丛书是在一九七八年技术干部考核、生产工人考工的基础上，根据全员培训的需要编写的。部曾组织磨料磨具磨削研究所、一砂、二砂、四砂、六砂、七砂等科研生产单位，一九七九年于郑州讨论了本丛书的宗旨，制定了各专业编纂的编写大纲。分八个系列：即《刚玉制造》、《碳化硅制造》、《陶瓷磨具制造》、《橡胶磨具制造》、《树脂磨具制造》、《涂附磨具制造》（砂布砂纸砂带制造）、《金刚石制造》、《金刚石磨具制造》。共八卷，约三百万字，图表五百余幅，目的在于总结建国以来磨料磨具生产的经验，展示我国磨料磨具科研、生产、技术的全貌，反映国内外磨料磨具生产技术的发展趋势。文字结构以生产工艺为中心，工艺理论，工艺装备三者并重。它既是统一整体的丛书，又是各成系统的专著。各专著的主编系聘请行业内有生产实践经验和具有相当理论水平的专职工程师撰稿，并由行业中专家集中汇审，基本可以代表行业水平。可供作磨料磨具工厂全员培训的专业教材，高、初中文化程度职工的进修，也是生产工艺员必备的参考书；可供作磨料磨具中专学校、技工学校、业余学校的专业教材或教学参考书，也涉及石油、采矿、化工、冶金、耐火材料、地质勘探、电瓷、陶瓷、玻璃材料生产等内容。本丛书从制订编辑大纲到编纂出版成书约三年时间。其间，各单位大力支持，各主编工程师日夜辛劳。特向他们致以敬意。编纂中虽然对资料作了大量的搜集工作，立论尽量力求准确，但难免有疏漏之处，行中请多提意见，以俾再版订正。

第一机械工业部机床工具总局

一九八二年三月

目 录

| | |
|----------------------|--------|
| 绪论 | (1) |
| 第一章 碳化硅是一种优良的磨料和工程材料 | (4) |
| 第一节 磨料必须具备的性质 | (4) |
| 第二节 碳化硅磨料的理化性质 | (7) |
| 第三节 碳化硅的用途 | (20) |
| 第二章 碳化硅晶体 | (22) |
| 第一节 碳化硅晶体的结构 | (22) |
| 第二节 碳化硅结晶多型性产生的原因 | (26) |
| 第三章 黑色和绿色碳化硅磨料 | (31) |
| 第一节 黑色和绿色碳化硅的区分和差异 | (31) |
| 第二节 碳化硅呈色的原因 | (34) |
| 第四章 碳化硅冶炼用料 | (36) |
| 第一节 硅砂 | (36) |
| 第二节 石油焦炭 | (41) |
| 第三节 辅助材料和回收料 | (48) |
| 第五章 碳化硅冶炼炉 | (54) |
| 第一节 碳化硅电阻炉的结构 | (54) |
| 第二节 活动炉、山型炉和U型炉 | (63) |
| 第三节 活动炉车体泄漏电流的测定 | (67) |
| 第四节 获得碳化硅的其他方法 | (72) |
| 第六章 碳化硅冶炼的物理化学原理 | (77) |

| | | |
|-----|--------------------------|---------|
| 第一节 | Si—C 系相图及硅砂、焦炭加热时的 变化 | (77) |
| 第二节 | 碳化硅生成过程的机理 | (82) |
| 第三节 | 炉内碳化硅结晶的生长 | (87) |
| 第四节 | 杂质对过程的影响及其重新分布 | (90) |
| 第五节 | 炉内产生的气体 | (94) |
| 第六节 | 冶炼过程中炉阻的变化和电流的重新 分布 | (96) |
| 第七章 | 冶炼碳化硅的配料计算 | (101) |
| 第一节 | 原材料配比的确定 | (101) |
| 第二节 | 配料计算步骤 | (108) |
| 第三节 | 配方调整计算 | (114) |
| 第八章 | 碳化硅冶炼工艺作业 | (117) |
| 第一节 | 碳化硅冶炼的工艺流程 | (117) |
| 第二节 | 配料和混料 | (121) |
| 第三节 | 电炉准备与装炉 | (123) |
| 第四节 | 冶炼炉供电 | (127) |
| 第五节 | 冷却与出炉分级 | (129) |
| 第六节 | 炉况分析 | (132) |
| 第七节 | 冶炼生产的主要技术经济指标及其优 选 | (140) |
| 第九章 | 碳化硅冶炼的供电设备 | (146) |
| 第一节 | 供电系统 | (146) |
| 第二节 | 电炉变压器的调压 | (149) |
| 第三节 | 短网布置 | (156) |
| 第十章 | 电阻炉设计 | (162) |

| | | |
|------|---------------------|---------|
| 第一节 | 炉用功率及变压器容量的确定 | (162) |
| 第二节 | 传热参数的选择 | (163) |
| 第三节 | 炉心尺寸和炉体有效尺寸的确定 | (166) |
| 第四节 | 操作电流、电压计算 | (168) |
| 第五节 | 功率因数计算 | (170) |
| 第六节 | 端墙、电极计算 | (171) |
| 第七节 | 电阻炉设计示例 | (172) |
| 第十一章 | 碳化硅冶炼炉的热平衡和物料平衡 | (176) |
| 第十二章 | 磨粒制造 | (186) |
| 第一节 | 概述 | (186) |
| 第二节 | 破碎和整形 | (187) |
| 第三节 | 水洗、酸碱洗和干燥 | (194) |
| 第四节 | 筛分与磁选 | (203) |
| 第十三章 | 微粉生产 | (217) |
| 第一节 | 原料及其粉碎 | (217) |
| 第二节 | 磁选与化学处理 | (219) |
| 第三节 | 水选 | (220) |
| 第四节 | 干燥、筛松和检查 | (235) |
| 第十四章 | 碳化硅磨料制造过程中的环境污染及其防治 | (237) |
| 第一节 | 作业间有害气体及粉尘调查 | (237) |
| 第二节 | 湿法作业展望 | (242) |
| 第三节 | 冶炼炉炉气收集装置 | (244) |
| 第四节 | 废液中和与沉砂回收 | (248) |
| 第十五章 | 立方碳化硅磨料制造 | (251) |
| —附录 | | |

绪 论

早在远古时代，人类就已经知道研磨了，例如打磨刀斧、磨制骨针等等。可是人造磨料及其磨具却只有不到一百年的历史。由于人造磨料的优良性能，它很快就差不多完全取代了硅石、石榴石、天然刚玉等天然磨料，并大大促进了二十世纪机器制造工业的发展。

最早发明的人造磨料是碳化硅。1824年伯泽里乌斯 (Berzélius) 首先从硅氟化钾的还原过程中制备出碳化硅。十九世纪末舒特车伯尔格 (Schutzenberger)、莫瓦桑 (Moissan) 和艾奇逊 (Acheson) 研究了碳化硅的合成条件。其中特别应该提到的是艾奇逊的工作，因为正是他创造了生产碳化硅的工业方法，导致了碳化硅作为最早商品化的人造磨料。

1891年，年青的美国工程师艾奇逊在一个铁碗里装满粘土和粉状焦炭的混合物，用一根弧光炭极插入料中，炭极的另一端接到发电机上，铁碗则接到发电机的另一极上。一个强大的电流通过炭极和铁碗之间的混合料，直至中心的粘土熔化。冷却后，艾奇逊在电极的末端和混合料中发现一些明亮闪光的坚硬物质。他重复了这一试验，收集了足量的这一物质来试验它的磨削性能，结果竟然可以切割戒指上的金刚石！艾奇逊把这一物质取名为卡普伦登 (Carborundum)，在英语里它是由碳 (Carbon) 和刚玉 (Corundum) 两个词

复合而成的，以表示这种物质是由碳质材料（焦炭）和含氧化铝的材料（粘土）合成出来的。后来才认识到这种物质就是碳化硅，粘土中参与反应的组分不是氧化铝，而是其中的二氧化硅。但是卡普伦登（Carborundum）却作为碳化硅的商品名和世界第一家生产碳化硅的公司名一直保留至今。

1893年艾奇逊的专利《碳化硅, Sic》发表了，专利中提出了在碳质炉心电阻炉中以二氧化硅和碳的互相作用并添加食盐来制取碳化硅的工业方法。这种方法被人们称之为艾奇逊法，这种电阻炉被称之为艾奇逊炉。当时还只能制得黑色碳化硅。到1924年，卡普伦登公司又宣布研制成功绿色碳化硅。直到今天，这一方法尚没有原则的改变，只是炉子加大了，机械化水平提高了而已。

我国第一个砂轮厂是1940年由日本吴制砥所在苏家屯建立的，它就是第一砂轮厂的前身。但解放前一直不能生产磨料，而要由日本和南朝鲜进口。1949年底该厂以赵广和为首的试制小组试制成功黑色碳化硅，并于次年第四季度投入生产。1952年8月他们又在东北科学院大连科学研究所曹子让的指导下试制成功绿色碳化硅。从而揭开了我国人造磨料生产的历史。以后我国的碳化硅磨料生产不断地改进和扩大。1961年该厂又独创“焙烧料法”，促进了炉产量的明显提高。1969年第一、二砂轮厂3000千瓦活动炉投产，大大改善了生产条件。1980年第一砂轮厂8000千瓦“U”型炉投产。至此，我国碳化硅磨料的生产，无论从生产规模、机械化程度还是从产品质量、品种上，都已接近或达到了国际先进水平。

天然碳化硅极为少见，莫瓦桑首次在美国阿利错那的限

石中发现了天然碳化硅。以后在陨石中屡有发现，例如在著名的1976年3月18日我国吉林的陨石雨中，也找到了碳化硅。很长时间里，人们一直以为地壳里没有天然碳化硅，但近来在金伯利橄榄岩(天然金刚石主要是从这种岩石中开采的)、火山角闪岩中也发现了它。例如金伯利岩中的碳化硅含量为0.00004—0.006%，大部分是棱角状的碎片，有时也见到半浑圆状的颗粒。颗粒尺寸一般为0.05~0.2毫米，个别达0.5~1.5毫米，为 α -型碳化硅。颜色以蓝绿色为主，其他如深蓝、浅蓝、天蓝、黄绿、黑色、无色的都有。在国外，天然碳化硅叫莫瓦桑石，以纪念它的第一个发现者，我国地质界称之为碳硅石。

碳化硅由于其多方面的卓越性能已在各行各业得到越来越广泛的应用。目前全世界的碳化硅年产量约七十万吨，除了作为工业的牙齿—磨料是其传统的应用领域外，它在耐火材料、钢铁冶炼、铸造、电力、无线电行业也正大显身手，因而目前我国新建、扩建的碳化硅冶炼炉不断增多，以满足我国四个现代化建设和出口贸易不断增长的需要。

第一章 碳化硅是一种优良的磨料和工程材料

第一节 磨料必须具备的性质

磨料是一种具有高硬度和一定机械强度的颗粒材料，供制造磨具或直接用于研磨和抛光。它广泛地应用于金属机件、合金刀具、陶瓷、玻璃、橡胶、塑料等材料的磨削加工。

哪些材料可以用作磨料呢？随着被加工工件的性质及加工要求的不同，对磨料的要求也有所不同。但是一般说来，磨料必须具备以下基本性质。

一、比工件硬度高

磨料硬度高于被磨工件，是实现磨削加工的首要条件，否则在加工时，便不能从零件表面上磨下碎屑。当其他条件相同时，磨料越硬，耐磨性就越好，切削性能也越好，目前广泛应用的磨料如刚玉、碳化硅、碳化硼、立方氮化硼、金刚石都是莫氏硬度为9以上的硬质材料。其中以金刚石最硬，在许多场合下，它的耐磨性和磨削效率也比普通磨料高得多。

二、能加工获得不同大小颗粒的磨粒，而且具有颗粒大小、形状均匀整齐的特性

磨削加工与切削加工不同，它是利用磨具表面许多颗粒构成的无数细小切削刃来剥削掉加工件的表面颗粒的。所以为了得到必要的加工精度和效率，磨料必须加工成一定粒度、形状均匀整齐的颗粒。

有些物质，如硬质合金，虽然硬度很高，但是由于韧性太高，难以加工成颗粒状，所以不太适于制造磨料。

三、有适当的抗破碎性，当磨粒切削刃磨钝后有适当的自锐性

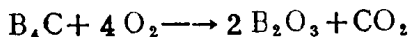
对磨削过程而言，磨粒的韧性，即抵抗碎裂的能力也是重要的指标。如果韧性太低，磨削时磨粒很快碎裂，就难于进行有效的磨削；韧性太高，磨粒变钝后也不碎裂，就会降低磨削效率。所以磨粒应当具有相当尖锐的切削刃和某种程度的脆性（易碎性），以便在工作过程中能自行磨锐，即能在一定压力作用下裂开，露出新的锋利的刀刃来进行磨削。磨料的这种性质一般称为自锐性。

四、耐高温，在磨削高温下，仍保持其固有的硬度和强度

磨具工作时，常常发生大量的热，局部可以达到很高的温度，重负荷磨削和高速磨削时温升更大，可达 1500°C 。

因此，金刚石固然硬度最高，但超过 800°C 就会碳化，变成石墨，硬度、强度急剧下降，这就在一定程度上限制了它的应用。

碳化硼的硬度比刚玉、碳化硅都高，但升高温度时容易氧化：

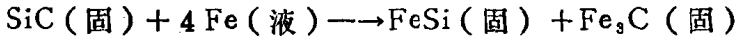


所以不适于制作固结磨具。

五、与被加工材料不易产生化学反应

近期的研究使人们注意到，不能再把磨削看成单纯的机械过程，化学反应也在其中起重要的作用。

例如，碳化硅的最大缺点是不适于研磨钢材，这是因为发生了如下的反应：

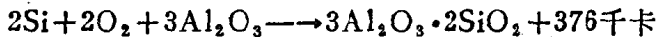


但是SiC却能够很好地研磨铸铁，这是因为铸铁中有较高的碳含量和硅含量，它们以 Fe_3C 和 FeSi 的形式存在，因而显著降低了上述碳化硅和金属之间的反应率。

碳化硅适于研磨许多非金属（玻璃、陶瓷等）和某些非铁金属（锌、铜及其合金等），也是由于磨料和工件的化学相容性。

在许多方面，刚玉磨料适用性恰好与碳化硅相反。

刚玉适于磨钢，这是因为 $2\text{Fe} + \text{Al}_2\text{O}_3 \longrightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{Al}$ 的反应在热力学观点看是不可能的。但铸铁和白铁中较高的硅含量对刚玉而言却是不稳定的因素，



刚玉对玻璃、陶瓷等硅酸盐材料十分低的耐磨性也是由于生成了莫来石（ $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ）：



六、用以制作精密磨削砂轮时，还要求磨料有较低的热膨胀系数，使砂轮具有稳定的尺寸，以利保证工件的加工精度。

第二节 碳化硅磨料的理化性能

一、碳化硅磨料的化学成分

碳化硅磨料的化学成分到目前为止仍然是决定其质量和性质的主要指标。一般说来，碳化硅含量愈高，其硬度与磨削性能也愈高。

碳化硅磨料的主要成分是碳化硅 SiC 。一级品碳化硅结晶块通常含有98%左右的 SiC ，其余为各种杂质，主要是：

硅（ Si ）：它一部分溶解在碳化硅晶体中，一部分与其他金属杂质（铁、铝、钙等）呈合金状态存在。

二氧化硅（ SiO_2 ）：通常存在于晶体表面，大都是由于电阻炉冷却过程中碳化硅的氧化而形成。当配料中二氧化硅过量时，它也会蒸发凝聚在碳化硅晶体表面上，炉内并可能出现纤维状二氧化硅。

碳（ C ）：一部分包裹在碳化硅晶体中，一部分和金属杂质形成碳化物。当配比碳过量时，可看到明显的游离状态的炭粒。

铁、铝、钙、镁等：由于炉内的高温及还原性气氛，含在结晶块中的这些杂质大都呈合金状态或碳化物状态。 Fe 、 Mg 、 Ca 等杂质不进入 SiC 晶格，而堆积在晶粒的界面上和气孔中。进入晶格的杂质主要有氮（ N ）、铝（ Al ）、硼（ B ）等，它们对晶体的呈色和导电性起重要作用。

在讨论碳化硅的化学成分时，要注意其化学分析方法。我国磨料工业上规定的标准分析方法是酸萃法，其本质是用

表1—1 碳化硅中杂质的含量 (%)

| 产物 | R ₂ O ₃ | | RO | | Si | | SiO ₂ | | 杂质总和 | |
|-------|-------------------------------|------|------|------|-------|------|------------------|------|-------|------|
| | 总量 | 表面量 | 总量 | 表面量 | 总量 | 表面量 | 总量 | 表面量 | 总量 | 表面量 |
| 绿色 | 0.72 | 0.37 | 0.42 | 0.05 | 1.72 | 0.01 | 0.42 | 0.13 | 2.28 | 0.56 |
| 绿色 | 1.03 | 0.36 | 0.29 | 0.06 | 2.08 | 0.12 | 0.60 | 0.40 | 5.60 | 0.92 |
| 黑色 | 1.09 | 0.33 | 0.28 | 0.01 | 2.77 | 0.02 | 0.72 | 0.59 | 3.32 | 0.95 |
| 黑色 | 1.30 | 1.22 | 0.41 | 0.13 | 4.21 | 0.13 | 1.20 | 1.11 | 4.95 | 2.59 |
| 黑色 | 1.29 | 0.54 | 0.36 | 0.09 | 3.17 | 0.16 | 0.83 | 0.29 | 5.09 | 1.08 |
| 黑色细结晶 | 1.27 | 0.65 | 0.38 | 0.09 | 5.02 | 0.29 | 0.87 | 0.58 | 6.82 | 1.61 |
| 黑色 | 1.42 | 0.33 | 0.33 | 0.03 | 6.07 | 0.04 | 1.03 | 0.63 | 7.92 | 1.04 |
| 无定形物 | 3.68 | 1.56 | 0.32 | 0.10 | 20.72 | 0.69 | 8.70 | 6.04 | 21.61 | 8.39 |
| 无定形物 | 1.53 | 0.61 | 0.95 | 0.07 | 11.99 | 0.61 | 2.72 | 1.41 | 12.59 | 2.70 |

混合酸液 (HNO_3 、 H_2SO_4 、 HF) 处理碳化硅颗粒，使颗粒表面的杂质溶解，将残渣视作碳化硅，所以又叫表面分析法。它不能测出颗粒内部的杂质，测出的碳化硅含量稍偏高。另一种比较复杂的方法叫碱熔法或全熔法，是用碳酸钠将试样全熔然后测定之，所以比较准确 (表 1—1)。

由于目前所采用的表面分析方法的特点以及杂质往往较磨粒易于破碎等原因，所以就一般趋势说来，碳化硅砂颗粒愈细， SiC 含量就愈低，我国的碳化硅磨料化学成分的国家标准 (见附录 I) 也反映了这一特点。

二、碳化硅的化学性质

首先研究碳化硅和各元素发生反应的可能性问题。通过热力学计算并结合大量的实验结果，可以发现元素对 SiC 的化学活性与其在周期表中的位置密切相关，因而可以把元素分成以下几组：

1, 不和碳化硅作用的元素。这类元素包括惰性气体，以及既不生成碳化物，又不生成硅化物，并在固体硅和碳中不显著溶解的第 4、5、6 周期的 IB~VB 族的某些元素 (Zn 、 Ga 、 Ag 、 Cd 、 In 、 Sn 、 Sb 、 Au 、 Hg 、 Pb 、 Bi)。此外，还有一些元素也应属于这一类，即部分溶解碳或硅的元素 (Si 、 Ge)，和 SiC 处于平衡状态的以及和碳或者和硅生成稳定性低于 SiC 的化合物的元素 (碱金属、 P 、 As 、 Se 、 Te)。

2, 和 SiC 反应主要生成含碳化合物的元素。氢、II B 族轻元素 (B 、 Al) 和某些过渡金属、锕系元素 (Hf 、 Th 、 U) 都属于这一类。

3, 和SiC反应生成硅化物可能性大的元素。VB和ⅥB族轻元素(N、O、S), 大部分d-过渡金属(即ⅢA~ⅤⅢ各族元素, 具有不完全d电子层的d区元素), 可能还有稀土元素, 以及重碱土金属(Ca、Sr、Ba)和铜属于该类。

4, 生成碳化物和硅化物几率相等的元素。这里指的是某些过渡金属(Ti、V、Ta、W)。

上述分类在图1—1中可以看得更为明显, 它说明了SiC和周期表中各元素反应的特点。

应当指出, 按和SiC作用的情况把元素分成四类是相对的。因为主要生成某种化合物并不排除在别的方向上的反应进程。例如生成稳定硅化物的铁族金属, 同时又显著溶解碳, 并可生成热力学不平衡相 Fe_3C 、 Ni_3C 等。

碳化硅和气体介质的作用, 无论对于碳化硅的使用还是对于碳化硅的制造都有很大的实际意义。其中特别是其氧化动力学知识是碳化硅高温应用的关键。

根据热力学计算, 碳化硅在高温氧化气氛下的不稳定性是十分显著的, 然而它却可以在 $1600^{\circ}C$ 的氧化气氛中长期使用, 这在很大程度上是由于形成了二氧化硅薄膜保护作用的结果。碳化硅在高温下的情况多少有些类似于室温下的金属铝。这两种材料的有价值的工程性能都在于氧化物保护膜的很高的化学稳定性。

一般认为, 当碳化硅材料在空气中加热达到 $1000\sim 1300^{\circ}C$ 时, 它仅稍氧化, 生成了 SiO_2 玻璃保护层。在 $1300^{\circ}C$ 时保护层中开始结晶出方石英, 相变引起了开裂, 从而氧化速度有所增加。在 $1500\sim 1600^{\circ}C$ 时, 因 SiO_2 保护层达到了一定的厚度, 进一步的氧化作用停止了, 而当温度达到

| 周期 | IA | IIA | IIIA | IVA | VA | VIA | VIIA | VIII | IB | IIIB | IIIB | IVB | VB | VIB | VIB | 0 | | |
|----|----|-----|-------|-----|----|-----|------|------|----|------|------|-----|----|-----|-----|----|----|----|
| 1 | H | | | | | | | | | | | | | | | He | | |
| 2 | Li | Be | | | | | | | | | | B | C | N | O | Ne | | |
| 3 | Na | Mg | | | | | | | | | | Al | Si | P | S | Ar | | |
| 4 | K | Ca | Sc | Ti | V | Cr | Mn | Fe | Co | Ni | Cu | Zn | Ga | Ge | As | Se | Br | Kr |
| 5 | Rb | Sr | Y | Zr | Nb | Mo | Tc | Ru | Rh | Pd | Ag | Cd | In | Sn | Sb | Te | I | Xe |
| 6 | Cs | Ba | La-Lu | Hf | Ta | W | Re | Os | Ir | Pt | Au | Hg | Tl | Pb | Bi | Po | At | Rn |
| 7 | Fr | Ra | Ac | | | | | | | | | | | | | | | |

| | | | | | |
|----|----|----|---|----|----|
| AC | Th | Pa | U | Np | Pu |
|----|----|----|---|----|----|



主要生成硅化物



主要生成碳化物



不和SiC反应



生成碳化物 硅化物可能性相同

图 1-1

注：图1-1中S应为和sic反应生成硅化物的元素，U应为和sic反应生成碳化物的元素。

表 1—2 1773°K 温度下各种气体介质中 SiC 的
氧化速度和有关反应的平衡常数

| 氧化 介质 | 反 应 | 自由能变化 ΔZ_{1773}° , 千卡 | $\lg K_p$ | 氧化速度 毫克/厘米 ² ·小时 |
|----------|---|--|-----------|--------------------------------|
| 氧 | $\text{SiC} + 2\text{O}_2 \longrightarrow \text{SiO}_2 + \text{CO}_2 \uparrow$ | -120.1 | 27.13 | 3.50 |
| 二氧 化碳 | $\text{SiC} + 3\text{CO}_2 \longrightarrow \text{SiO}_2 + 4\text{CO} \uparrow$ | -97.8 | 12.05 | 2.43 |
| 水蒸 气 | $\text{SiC} + 3\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{SiO}_2 + \text{CO} \uparrow + 3\text{H}_2 \uparrow$ | -72.5 | 8.19 | 1.10 |