

硅微粉结合 SiC 窑具氧化动力学

TQ174.653

阮玉忠^{*} 于岩 吴万国 杜育红 林春莺

(福州大学化工系,福州 350002)

关键词: 硅微粉 碳化硅窑具 氧化动力学 矿化剂
分类号: TQ175

窑具

SiC 窑具是用以烧成陶瓷的特种窑具。它具有优良的高温性能,能烧成高质量的陶瓷制品。但是 SiC 是共价键化合物,它很难被烧结。要作为耐火窑具使用,必须采用结合剂结合,其使用寿命与结合剂性能有关。本实验首次采用硅微粉作为结合剂,硅微粉是硅铁生产中冶炼电炉产生的大量烟尘,其主要成份为 SiO₂,粒子超细,活性高,在高温下能促进固相反应和烧结,使得该窑具有优良的高温性能。然而 SiC 窑具在高温下能被氧化^[2],即 $\text{SiC} + 2\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{SiO}_2 + \text{CO}_2(\text{g})$,氧化结果使 SiC 含量降低,氧化产物是 α -方石英。硅微粉属于无定形体结构在烧成过程会析出 α -方石英。本实验采用正交实验法筛选适宜配方进行氧化实验,确定动力学方程,同时添加适量 MnO₂ 矿化剂,促进不稳定的 α -方石英转化成稳定的 α -鳞石英,降低氧化速度,达到延长使用寿命的目的。

1 实验过程

基础配方的组成:大粒子 SiC40%,中粒子 SiC20%,细粒子 SiC25%,硅微粉 15%。在基础配方上添加不同含量 MnO₂ 矿化剂,在相同条件下进行实验,通过 XRD 相分析和性能测定,确定较佳 MnO₂ 的配方,这两种配方形成的结合剂层晶相含量,基础配方:鳞石英 76%,方石英 20%,其他晶相 4%;MnO₂=2.0%的配方:鳞石英 92%,方石英 8%。

用上述两种配方,按轻工部标准制备 170mm×25mm×20mm 的试条,其制备工艺过程:配料→过筛→陈腐→加压成型(40 MPa)→烘干→烧成。将烧成后的试条切块,将棱角和边缘磨钝,烘干、称重。将炉温升至氧化温度,将试样放入炉内,充分通空气进行氧化实验。测定不同氧化时间的增重值(因 SiC 氧化过程是增重的),通过增重值来计算氧化度(转化率)。

2 结果与讨论

2.1 氧化机理与氧化动力学方程

收稿日期:1997-08-04。 收修改稿日期:1998-04-20。

福建省重点科技计划资助项目(批准号:94-Z-63)。

* 通讯联系人。

第一作者:阮玉忠,男,49岁,副教授,研究方向:特种耐火材料和陶瓷材料。

硅微粉结合 SiC 窑具的氧化过程, 主要经历二个重要的过程: O₂ 通过结合剂层和氧化产物层的扩散; 在界面上进行化学反应。过程是否以 O₂ 的扩散为控制步骤, 可以用金斯特林格方程加以验证^[3], 其方程 $1 - \frac{2}{3}G - (1-G)^{\frac{2}{3}} = kt$ (G 为氧化度, k 反应速度常数, t 反应时间)。该方程的推导是以化学反应速度远大于扩散速度, 过程是由扩散为控制步骤, 采用球形模型为假设, 若实验数据符合该方程, 那么氧化过程是以 O₂ 扩散为控制步骤, 否则是偏离扩散控制或是以化学反应为控制步骤。实验数据处理如下:

	$\text{SiC} + 2\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{SiO}_2(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$	增重值
按化学式:	40.096 60.083 g	19.987
完全氧化值:	$W \times 85\%$	ΔW

$$G(\text{氧化度}) = \frac{\Delta g}{\Delta W} \qquad \therefore \Delta W = \frac{19.987 \times 85\% \cdot W}{40.096}$$

ΔW —— 实验完全氧化增重(g) W —— 实验试样重量(g)

试样中 SiC 的含量为 85% Δg —— 实验试样增重值(g)

将实验数据代入 $1 - \frac{2}{3}G - (1-G)^{\frac{2}{3}} = kt$ 的方程, 计算出 $1 - \frac{2}{3}G - (1-G)^{\frac{2}{3}}$ 和 t 的值, 以 $F(G) = 1 - \frac{2}{3}G - (1-G)^{\frac{2}{3}}$ 对 t 作图, 如图 1 所示。从图中看出, 1100℃ 的氧化, 其 $F(G)$ 与 t 成线性(通过原点)关系, 符合金斯特林格方程, 氧化过程以扩散为控制步骤。1300℃ 的氧化 $F(G)$ 与 t 形成关系在 0~10 h 内可近似为通过原点的直线, 符合金斯特林格方程, 氧化时间大于 10 小时, 其直线不通过原点, 不符合金斯特林格方程, 所以开始阶段属于扩散为控制步骤, 氧化一定时间后, 窑具中发生 SiC 分解, 晶型转变, 液相含量的增加等过程, 使氧化动力学方程偏离金斯特林格方程, 因此用金斯特林格方程表征氧化动力学是有误差的。有文献报道这种体系的氧化动力学可用如下的经验方程^[4]描述:

$$G = K\tau^n \qquad (1)$$

$$\ln G = \ln K + n \ln \tau \qquad (2)$$

G —— 氧化度 K —— 常数
 τ —— 氧化时间(h) n —— 指数

由于卫生陶瓷、高档建筑陶瓷和工艺美术瓷, 一般在中温下烧成, 其烧结温度为 1100℃ ~ 1300℃ 之间。探讨 1100℃ 和 1300℃ 温度下 SiC 窑具氧化动力学是有重要意义的。可以用来衡量 SiC 窑具实际的氧化程度和使用寿命。将 1100℃ 和 1300℃ 不同氧化时间的数据整理后, 按式(2)作图, 如图 2 所示, 由上述实验数据获得的动力学方程为:

$$1100\text{℃}: G = 1.67 \times 10^{-4} \tau^{0.72}$$

$$1300\text{℃}: G = 4.22 \times 10^{-4} \tau^{0.98}$$

1100℃ 氧化动力学方程 τ 的指数为 0.72,

而 1300℃ 为 0.98, 常数 $K(1300\text{℃}) > K(1100\text{℃})$ 。表明氧化与氧化温度有关, 温度越高 O₂ 扩散速度越快, 引起氧化速度加快, 窑具越容易被破坏, 使用寿命缩短。

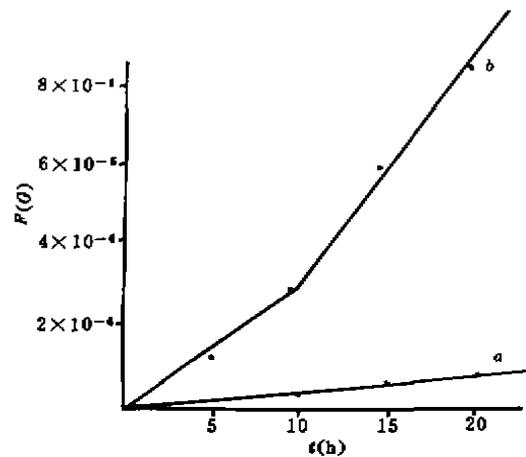


图 1 $F(G)$ 与 t 的关系(金斯特林格方程)
 Fig. 1 Plots of $F(G)$ vs t (Genstleng equation)

2.2 MnO_2 矿化剂对氧化动力学的影响

将配方中添加 MnO_2 矿化剂的窑具的氧化动力学实验数据整理和计算。以 $\ln G$ 对 $\ln \tau$ 作图 (如图 3), 可求得 1100°C 和 1300°C 氧化动力学方程:

$$1100\text{C}; G = 9.88 \cdot 10^{-1} \tau^{0.48}$$

$$1300\text{C}; G = 1.72 \cdot 10^{-1} \tau^{0.70}$$

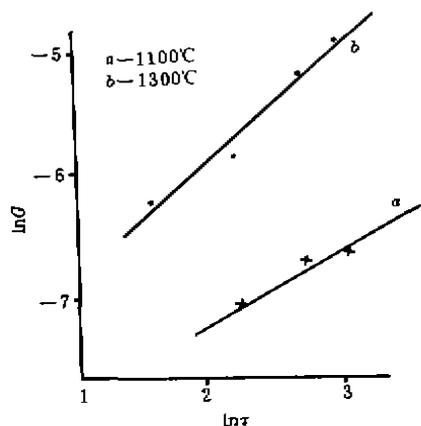
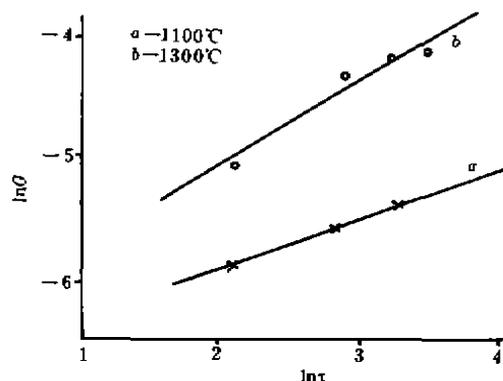
图 2 SiC 窑具氧化的 $\ln G$ 与 $\ln \tau$ 的关系Fig. 2 Plots of $\ln G$ vs $\ln \tau$ for the oxidation of SiC sagger图 3 $\ln G$ 与 $\ln \tau$ 的关系 (MnO_2 对氧化的影响)Fig. 3 Plots of $\ln G$ vs $\ln \tau$ (the influence of MnO_2 on the oxidation)

表 1 实际氧化度的比较

Table 1 Comparison of Experimentally Determined G

time/h	without mineralizer		adding MnO_2	
	1100°C	1300°C	1100°C	1300°C
1000	0.024	0.368	0.027	0.217
2000	0.039	0.725	0.038	0.352
3000	0.053	1.079	0.043	0.467

这与未加矿化剂比较, 1100°C 氧化时间的指数从 0.72 降至 0.48, 而 1300°C 氧化时间指数从 0.98 降至 0.70, 从表 1 看出, 对未加矿化剂和添加 MnO_2 矿化剂 SiC 窑具, 在 1100°C SiC 窑具受氧化的破坏不大。而 1300°C, 添加 MnO_2 矿化剂比未加矿化剂的窑具氧化程度小得多, 使用 2000 小时, 添加矿化剂的只氧化 0.352, 而未加矿化剂有 0.725 被氧化, 当使用时间 3000 小时, 未加 MnO_2 的 SiC 窑具已全部被氧化, 而添加 MnO_2 矿化剂的窑具只有 0.467 被氧化。所以添加 MnO_2 矿化剂后, 大大降低了窑具氧化度, 延长了使用寿命。这是由于在配方中添加少量的 MnO_2 矿化剂时, SiC 窑具在高温下形成的液相量增加, 使硅微粉结合剂在高温下析出 α -方石英不断地溶入液相而消失, 从液相中不断地析出 α -鳞石英, 随着烧结时间进行, α -鳞石英含量增多, 最终得到体积效应小而热稳定性好的优质 SiC 窑具。从实验结果得到, 添加 2.0% MnO_2 为最佳, 与未加矿化剂的相比, 其 α -鳞石英含量从 76% 增加到 92%; 而 α -方石英含量从 20% 降至 8%, SiC 氧化产物是 α -方石英, 在 MnO_2 作用下, 同样能转化为 α -鳞石英, 使得结合

剂层和产物层在不同温度下晶型转变所引起的体积效应小,热稳定性好,结构致密而均匀,不致于产生裂纹,进一步阻碍了 O_2 的扩散,使 SiC 窑具氧化速度降低,使用寿命延长。

3 结 论

3.1 硅微粉结合 SiC 窑具在 1100 C 的氧化过程是以扩散为控制步骤。1300 C 的氧化过程,开始阶段为扩散控制,中后期受各种因素影响, $F(G)$ 和 t 关系偏离金斯特林格方程。

3.2 温度升高氧化速度加快, $G(1100\text{ C})=1.67 \cdot 10^{-4} \tau^{0.72}$, $G(1300\text{ C})=4.22 \cdot 10^{-4} \tau^{0.92}$ 。 MnO_2 矿化剂有助于结合剂层和产物层形成稳定的 α -鳞石英,降低氧化速度 $G(1100\text{ C})=9.88 \cdot 10^{-4} \tau^{0.48}$, $G(1300\text{ C})=1.72 \times 10^{-3} \tau^{0.70}$ 。

参 考 文 献

- [1] Ruan Yuzhong, Wu Wangguo, Hua Jinmin et al *Chinese J. Struct. Chem.*, 1997, 16(5), 397~402.
 [2] Jorgeasen P. J., Wadsworth M. E., Cutler I. B. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1959, 42(12), 613~616.
 [3] LU Pei-Wen(陆佩文), XUE Wan-Rong(薛万荣), YU Gui-Yu(余桂郁) *The Physical Chemistry of the Silicates* (硅酸盐物理化学), Nanjing: South-East University Press, 1991, 242~245.
 [4] LIANG Xun-Yu(梁训裕), LIU Jing-Ling(刘景林) *Silicon Carbide Refractory* (碳化硅耐火材料), Beijing: Metallurgical Industry Press, 1981, 69~71.

KINETICS OF OXIDATION OF SiC SAGGER BONDED WITH SILICA FUME

RUAN Yu-Zhong YU Yan WU Wan-Guo DU Yu-Hong LIN Chun-Ying

(Department of chemical Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350002)

The SiC sagger bonded with silica fume can react with oxygen at high temperature which results in a descent of SiC content and shortens the life of the sagger. The oxidization rate is greater at higher temperature. The addition of MnO_2 mineralizer makes the binding layer more stable, denser and more homogeneous, which obstructs the diffusion of O_2 and lowers the rate of oxidization. The kinetic equations for oxidation of SiC sagger with mineralizer are $G(1100\text{ C})=1.67 \cdot 10^{-4} \tau^{0.72}$, $G(1300\text{ C})=4.22 \cdot 10^{-4} \tau^{0.92}$ and those without mineralizer are $G(1100\text{ C})=9.88 \times 10^{-4} \tau^{0.48}$, $G(1300\text{ C})=1.72 \times 10^{-3} \tau^{0.70}$ and those without mineralizer are $G(1100\text{ C})=1.67 \times 10^{-4} \tau^{0.72}$, $G(1300\text{ C})=4.22 \cdot 10^{-4} \tau^{0.92}$.

Keywords: silica fume carbondum sagger kinetics of oxidation mineralizer