

文章编号: 1004-0609(2003)06-1447-04

碳化硅材料在冰晶石熔液中的侵蚀行为^①

李世斌¹, 吕振林², 高积强¹, 金志浩¹

(1. 西安交通大学 金属材料强度国家重点实验室, 西安 710049; 2. 西安理工大学 材料学院, 西安 710048)

摘 要: 研究了气、冰晶石、铝液三相区介质在温度为 900 ℃时对碳化硅材料的侵蚀行为。分别用光学显微镜和扫描电镜观察了试样在熔液区域的横截面以及试样与三相区的界面形貌。研究结果表明: 碳化硅材料在熔融的冰晶石混合介质中表现出良好的抗腐蚀性能; 铝液对碳化硅材料有侵蚀作用, 而电解质、空气界面对碳化硅有较强的腐蚀行为。分析和探讨了各相介质对碳化硅材料的腐蚀机理以及腐蚀产物的相组成。

关键词: 碳化硅; 冰晶石; 腐蚀

中图分类号: TQ 175.1

文献标识码: A

碳化硅材料是一种先进的陶瓷材料, 具有良好的高温强度、抗氧化性、耐腐蚀性、抗热震性, 以及热膨胀系数低、导热系数高和优异的半导体特性, 特别是其使用温度可以达到 1 600 ℃^[1, 2], 因而引起了人们的广泛关注。碳化硅良好的热导率使其抗热震性能远高于氧化铝陶瓷, 在热电偶保护管方面, 显示出比传统的氧化铝保护管更为广阔的应用前景。另外, 在有色金属的冶炼方面, 由于碳化硅的抗磨损、耐腐蚀等性能, 目前在电解铝中的测温保护管、阴极侧壁衬板、铝液导流槽等方面已开始有工业应用^[3]。硅、碳化硅(反应烧结碳化硅)作为新型材料, 已在石油、机械、化工、电子等行业得到广泛应用。文献[5, 6]从理论上探讨了氮化硅、碳结合碳化硅耐火材料在电解铝槽中应用的可行性, 但对硅、碳化硅材料在冰晶石混合熔液中的腐蚀行为的研究未见报道。冰晶石作为电解铝工艺中所必需的熔剂, 探讨硅、碳化硅材料在冰晶石电解质熔液中的腐蚀行为十分必要。本文作者研究了碳化硅材料高温条件下在熔融电解质中以及气、电解质界面的侵蚀情况, 并初步探讨了铝液中的腐蚀行为。

1 实验

所用试样为反应烧结碳化硅(RSSC)管状试样, 尺寸为 d 30 mm × 5 mm、长约 180 cm, 其密度为

3.017 5 g/cm³, 表观气孔率小于 0.5%。将 4 kg 的工业原铝块放入粘土结合的石墨坩埚内, 放置在箱式电阻炉中加热至熔化, 继续升温到 900 ℃后保温 1 h。随后在熔融的铝液上加入一定量的冰晶石, 由于熔融态时二者存在明显的密度差^[6], 最终形成气、电解质、铝液三相区。然后将试样的大半部分插入铝、电解质熔液中, 其余的暴露在炉内的热空气中, 如图 1 所示。900 ℃时试样在铝电解质熔液中浸泡 50 h 后, 取出试样冷却至室温。观察腐蚀试样的宏观形貌, 再用金刚石锯片将试样按不同的界面和相区域切成若干小段, 进行相关检测实验。

在光学显微镜下观察试样在铝液区域、冰晶石区域横截面的显微组织, 用扫描电镜观察了碳化硅在铝液区以及碳化硅在气、冰晶石界面的表面形貌。用 D/MAX-RA 型 X 射线衍射仪分析了试样在铝液区域表面附着物和冰晶石熔液表面残渣的相组织。

2 实验结果

覆盖在熔融的铝液上的冰晶石 30 min 后, 开始有部分熔融变成透明的熔液浮在铝液上, 另一部分仍以固态形式覆盖其上。随着浸泡时间的延长, 冰晶石全部变成熔融态的, 大量的灰色絮状物漂浮在电解质冰晶石上, 最后二者结成半凝固状态的团块, 这种絮状物质的 X 射线衍射图谱如图 2 所示。

① 基金项目: 国家重点高科技发展(863)计划资助项目(2001AA333010)

收稿日期: 2002-11-28; 修订日期: 2003-03-08

作者简介: 李世斌(1965-), 男, 博士研究生。

通讯联系人: 李世斌, 博士研究生; 电话: 029-2667942; 传真: 029-2665443; E-mail: li_shibin2002@sohu.com

试样在 900 °C 铝液中浸泡 50 h 后, 在铝液中的试样表面上生成一种浅灰色的粉状物, 宏观上未发现明显的侵蚀现象, 试样表面生成物的 X 射线衍射分析如图 3 所示。而在空气/冰晶石的界面处试样管壁开始有较严重腐蚀, 形成月牙状的外形, 最严重处试样外径由原来的 30 mm 减小到 26.8 mm。试样在空气中靠近冰晶石界面的内外壁被胶状冰晶石覆盖, 除去试样表面的电解质, 在冰晶石和试样壁之间存在一层黑色粉状物质。碳化硅材料试样在气、冰晶石界面以及在铝液区域的表面形貌分别如图 4 和 5 所示。反应烧结碳化硅材料在熔液中浸渍 50 h 后剩余铝液中硅含量由 0.02% 变为 1.37%。

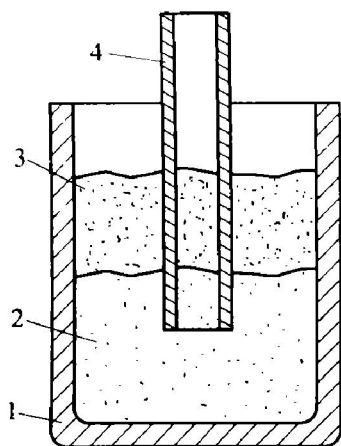


图 1 试样的腐蚀试验及三相区分布示意图

Fig. 1 Schematic illustration of sample corrosion experiment and three phases distribution

1—Crucible; 2—Molten aluminium;
3—Electrolyte(cryolite); 4—Sample

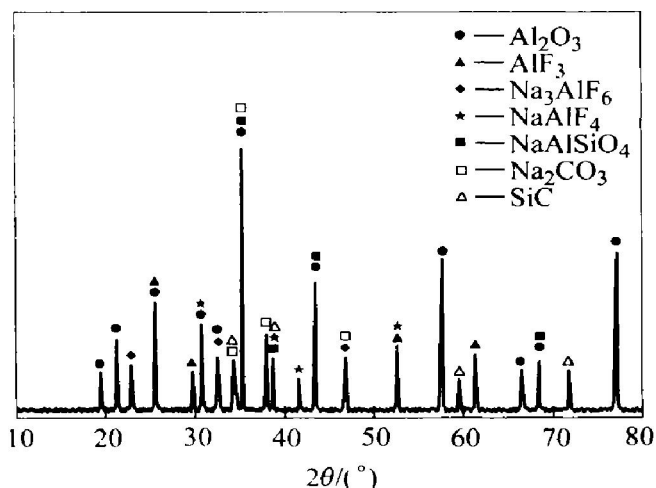


图 2 浸泡 50 h 后冰晶石液面浮渣的 X 射线衍射图

Fig. 2 XRD pattern of scruff on cryolite solution after marinated for 50 h

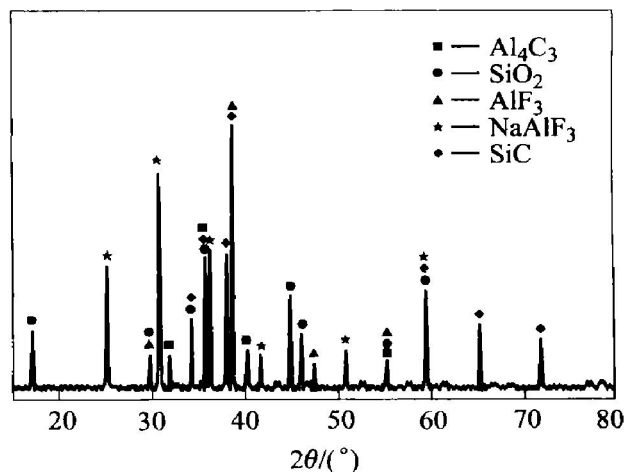


图 3 浸泡 50 h 后铝液区试样表面物相的 X 射线衍射图

Fig. 3 XRD pattern of sample surface in molten aluminium after marinated for 50 h

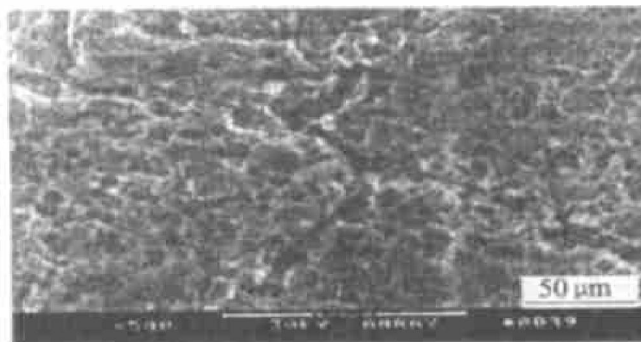


图 4 气体、电解质界面处试样腐蚀表面形貌

Fig. 4 Morphology of corrosion sample at atmosphere, electrolyte interface



图 5 铝液中碳化硅材料的界面形貌

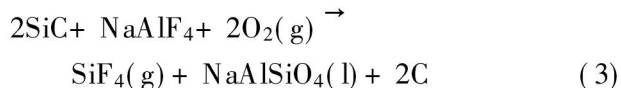
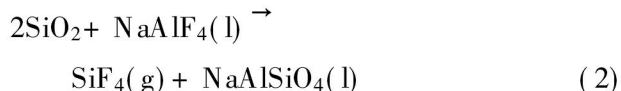
Fig. 5 Interfacial morphology of corrosion sample in molten aluminium

3 分析及讨论

3.1 碳化硅在气、冰晶石界面的腐蚀

碳化硅试样在环境中氧的作用下, 先发生氧化反应生成 SiO_2 , 在试样表面生成一层保护膜, 从而阻止材料的进一步氧化。在电解液、气体两相交界处发生较严重的腐蚀, 这是由于该处是气、液(电

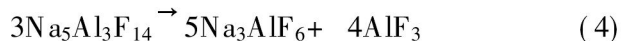
解质)、固(试样)三相的交汇点,其温度高、气相活性大,反应层在气、液表面张力作用下不断被搅动,使扩散速度加快;另外,在气、液、固界面产生的界面张力作用下,化学反应速度加快。在电解质与气体共侵蚀作用下,发生的腐蚀反应为^[4]



上述两方面的原因导致了气、液界处的侵蚀速度显著加快,加剧了侵蚀现象。从图 4 中试样表面形貌可以证实上述反应中有气体的生成,在冰晶石和试样壁之间存在的一层黑色粉状物为来自于反应式(3)生成的碳。在液体表面张力作用下,液体不断被搅动,试样受到液体的冲蚀作用造成在气、液交界处的一部分碳化硅颗粒的剥落,液面漂浮的熔渣中存在的碳化硅相就是来自于此(见图 2)。

3.2 碳化硅试样在冰晶石熔液中的腐蚀

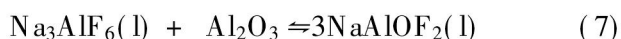
由热力学计算可知, SiC 与 Na_3AlF_6 、 AlF_3 、 NaAlF_4 等氟化物反应的自由能变化具有较大的正值,即在热力学上它们的反应是不能直接进行的^[4]。铝是一种活性很高的金属^[5],在空气中 900 °C 时极易与氧发生反应生成氧化铝。因此,底层的铝液首先发生大量的氧化。由于固体氧化铝的容积密度较小(约为 1.0 g/cm^3),使反应生成的氧化铝上浮。在 NaF - AlF_3 二元系列中,根据 NaF 、 AlF_3 量的不同,冰晶石熔液中有两种化合物:冰晶石(Na_3AlF_6)和亚冰晶石($\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$)。此外,还可能有化合物单冰晶石(NaAlF_4)。737 °C 以上亚冰晶石熔化并分解成冰晶石和氟化铝^[5]:



900 °C 时,腐蚀介质 Na_3AlF_6 和 Al_2O_3 形成的胶体处于熔融状态^[6~8],发生如下的电离:



氧化铝在冰晶石-氧化铝熔液中发生一定的溶解(根据不同的温度,溶解度约为 0.117% ~ 0.20%^[8]),冰晶石与氧化铝发生反应,并产生电离:

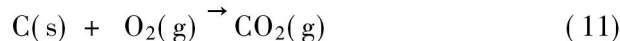


故上述电离反应的结果使这一区域的电解质熔

液中存在 AlF_6^{3-} 、 Na^+ 、 Al^{3+} 、 O^{2-} 、 AlOF_2^- 等离子。由于腐蚀试验是在空气中进行的,环境中的氧首先将硅和碳化硅氧化生成相应的氧化物:



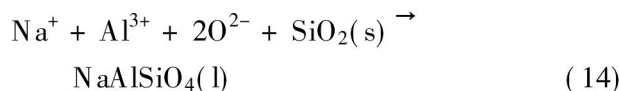
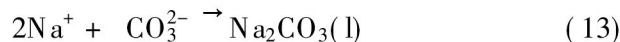
另外,石墨坩埚材料也被部分氧化:



反应生成的气体溶解于冰晶石熔液中,并与铝氧氟络合离子 AlOF_2^- 反应:



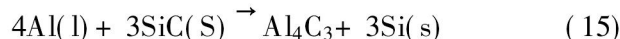
因此,在该反应体系中,腐蚀产物经过如下的化学反应生成:



生成物 Na_2CO_3 的粘度较 NaAlSiO_4 低,所以随着反应的进行,高粘度生成物 NaAlSiO_4 的增多,腐蚀产物阻隔了冰晶石与试样基体间的接触和电解质向试样基体的渗入,腐蚀反应由界面反应变为由扩散机理控制,从而使试样在这一区域不会出现严重的腐蚀现象。冰晶石熔液表面浮渣的物相分析(见图 2),表明上述反应及生成物的存在。由于 NaAlSiO_4 来自于反应式(3)和(14)两个反应,所以其相对含量也比其它物相高。

3.3 碳化硅试样在高温铝液中的侵蚀

根据 Al-Si 合金相图可知,硅在铝中形成固溶体时,其溶解度最高可达到 18%^[9]。因此试样中的残余硅发生熔解,形成的空隙被冰晶石浸入,部分碳化硅颗粒间失去结合而脱落。由碳化硅与铝液反应自由能变化计算可知^[10],材料的腐蚀能够按下式进行:



物相分析表明图 3 中试样表面生成物为 Al_4C_3 。铝液和碳化硅的反应是通过融解-沉淀机制完成^[9],反应生成的 Al_4C_3 是以片状形式存在于碳化硅材料的表面(见图 5)。当试样氧化产物 SiO_2 与反应生成的 Al_4C_3 形成致密的保护层,就能够阻止内部材料的进一步反应腐蚀,从而使试样在该区域显示出较强的抗腐蚀性能。

4 结论

碳化硅材料在气、冰晶石界面的严重腐蚀试主

要由气和液的共侵蚀反应以及液体的冲蚀作用造成;电解质熔液对碳化硅材料的侵蚀是借助于材料生成的氧化物与冰晶石的反应,高粘度的生成物 NaAlSiO_4 能有效阻止腐蚀过程的进一步进行;铝液对碳化硅材料有腐蚀作用。

REFERENCES

- [1] Andreas Sonntag. New R-SiC extends service life in kiln furniture[J]. Am Ceram Soc Bull, 1997, 76(11): 51 - 54.
- [2] Karl A S. 王元化译. 碳化硅及其高技术陶瓷[J]. 国外耐火材料, 1990, 15(4): 1 - 8.
Karl A S. WANG Yuan-hua transl. Silicon carbide and high technique ceramics[J]. Foreign Refractory, 1990, 15(4): 1 - 8.
- [3] Pawlek A, Rudolf P. SiC in aluminium electrolysis cell [A]. Proceedings of Sessions, Minerals, Metals & Materials Soc (TMS) Annual Meeting[C]. Light Metals, 1995(4): 527 - 533.
- [4] 高炳亮, 王启权, 邱竹贤, 等. 碳化硅耐火材料在铝电解槽中应用的可行性[J]. 轻金属, 2001(4): 40 - 43.
GAO Bing-liang, WANG Qi-quan, QIU Zhu-xian, et al. Feasibility study of silicon carbide application in aluminium electrolysis cell[J]. Light Metal, 2001(4): 40 - 43.
- [5] Skybakmoen E, Gudbrandsen H, Stoen L I. Chemical resistance of sidelining materials based on SiC and carbon in cryolitic melts—a laboratory study[A]. Proceedings of Sessions, Minerals, Materials Soc (TMS) Annual Meeting[C]. Light Metals, 1999(3): 215 - 222.
- [6] 邱竹贤. 铝电解原理及应用[M]. 徐州: 中国矿业大学出版社, 1998. 52 - 86.
QIU Zhu-xian. Aluminium Electrolysis Principle and Application[M]. Xuzhou: China University of Mining and Technology Press, 1998. 52 - 86.
- [7] 路忠胜, 张世荣, 张广荣, 等. 铝电解槽侧壁碳结合碳化硅材料的研究[J]. 轻金属, 1994(4): 29 - 33.
LU Zhong-sheng, ZHANG Shi-rong, ZHANG Guang-rong, et al. A study on carbon bonded silicon carbide materials in aluminium electrolysis cell side[J]. Light Metal, 1994(4): 29 - 33.
- [8] 李卫红, 徐 宁, 邱竹贤, 等. 冰晶石-氧化铝电解质体系中的胶体[J]. 轻金属, 1998(6): 31 - 37.
LI Wei-hong, XU Ning, QIU Zhu-xian, et al. The colloid in cryolite-alumina electrolyte system[J]. Light Metal, 1998(6): 31 - 37.
- [9] Viala J C, Bosselet F, Laurent V, et al. Mechanism and kinetics of the chemical interaction between liquid aluminium and silicon carbide single crystals[J]. J Mater Sci, 1993, 28(19): 5301 - 5312.
- [10] Iseki T, Kameda T, Maruyama T. Interfacial reactions between SiC and aluminium during joining[J]. J Mater Sci, 1984, 19(8): 1692 - 1698.

Corrosion behavior of silicon carbide in molten cryolite

LI Shi-bin¹, LI Zhen-lin², GAO Ji-qiang¹, JIN Zhi-hao¹

(1. State Key Laboratory of Mechanical Behavior of Materials,
Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China)

Abstract: The corrosion behavior of silicon carbide materials in three phase zones of atmosphere, electrolyte, molten aluminium was investigated at 900 °C. The specimen microstructures of cross section in the molten phases were observed by optical microscopy, and the interfacial morphology between sample and each phase was identified by SEM. The results indicate that, silicon carbide materials characterize good corrosion resistance at cryolite solution; molten aluminium can corrode silicon carbide, and the sample at atmosphere, electrolyte interface is corroded badly. The corrosive mechanism of different medium on silicon carbide materials and the phases constitute of corrosively formed materials were analyzed.

Key words: silicon carbide; cryolite; corrosion

(编辑 龙怀中)