

反应烧结碳化硅陶瓷内筒的损毁机制

陈俊红^{1)✉}, 闫明伟¹⁾, 肖品²⁾, 米文俊¹⁾, 宿金栋¹⁾, 封吉圣³⁾, 孙加林¹⁾

1) 北京科技大学材料科学与工程学院, 北京 100083 2) 中国矿业大学(北京)机电与信息工程学院, 北京 100083

3) 山东圣川陶瓷材料有限公司, 淄博 255000

✉ 通信作者, E-mail: cjh2666@126.com

摘要 以X射线衍射仪、扫描隧道电子显微镜、能量散射光谱仪等手段对在悬浮预热器内筒上使用前后的反应烧结碳化硅陶瓷进行分析,研究该陶瓷应用于悬浮预热器上的损毁机制。碳化硅陶瓷中残存金属硅和表面的碳化硅在高温使用工况下首先氧化成SiO₂, SiO₂在K₂O(g)、Na₂O(g)、KCl(g)、NaCl(g)等蒸气以及氯化物作用下黏度降低,形成覆盖于陶瓷表面的氧化层,继而被高速的气固流体冲蚀和磨损掉,并导致新的界面出现。如此循环,使碳化硅陶瓷的外侧逐渐变薄和断裂,直至损毁。提高陶瓷的致密性和降低残余硅含量是改进反应烧结碳化硅陶瓷在悬浮预热器中使用性能的有效途径。

关键词 预热器; 内筒; 烧结; 碳化硅; 损毁机理

分类号 TQ175.75

Damage mechanism of reaction sintering SiC ceramic inner cylinders

CHEN Jun-hong^{1)✉}, YAN Ming-wei¹⁾, XIAO Pin²⁾, MI Wen-jun¹⁾, SU Jin-dong¹⁾, FENG Ji-sheng³⁾, SUN Jia-lin¹⁾

1) School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

2) School of Mechanical Electronic & Information Engineering, China University of Mining & Technology (Beijing), Beijing 100083, China

3) Shandong Shengchuan Ceramics Co., Ltd., Zibo 255000, China

✉ Corresponding author, E-mail: cjh2666@126.com

ABSTRACT A reaction bonded SiC ceramic used in a suspension preheater inner cylinder was comparatively analyzed before and after use by X-ray diffractometer, scanning tunneling microscopy and energy dispersive spectroscopy, and its damage mechanism was studied. The results show that residual silicon metal in the SiC ceramic and silicon carbide in the surface are firstly oxidized into SiO₂ under the high temperature atmosphere and the liquid viscosity of SiO₂ decreases, resulting in the formation of an oxidation layer because of the existence of an alkaline steam of K₂O(g), Na₂O(g), KCl(g) and NaCl(g) and chlorides. Afterwards the oxidation layer is scoured and frayed by high-speed air flow, leading to a new interface. With the cycle repeating, the outside of the SiC ceramic becomes to be thinner little by little and appears to rupture till damage. As a result, the promotion of densification and the reduction of residual silicon metal are effective ways to improve the use ability of the reaction bonded SiC ceramic in a suspension preheater.

KEY WORDS preheaters; inner cylinders; sintering; silicon carbide; damage mechanisms

悬浮预热器是新型干法水泥生产的核心装备之一,承担着物料预热、气固分离与热交换、物料输送及部分化学反应等多项功能。其中,内筒是悬浮预热器的核心部件,与蜗壳一起构造出高速物料流的流场,同时避免物料的二次循环,减少因物料流短路和紊流而

导致的气固分离效率降低、热耗增高等^[1-2]。

理论与实践研究表明^[3-8]:相对于低温级内筒,悬浮预热器的高温级内筒对余热的利用效率要高很多;而高温级内筒的损坏将导致管道堵塞、热效率降低甚至停产等,标煤消耗也将成倍增加。因此,高温级(指

收稿日期: 2015-07-07

基金项目: 国家科技支撑计划资助项目(2013BAF09B01)

4 级或 5 级) 内筒对提高整个系统的余热利用率和降低能耗非常关键, 同时关系到整个体系的安全运转。

高温级内筒的使用工况非常复杂, 也很苛刻, 长期的高温 (800 ~ 1200 °C)、高速物料流的冲蚀磨损以及富含 $K_2O(g)$ 、 $Na_2O(g)$ 、 $SO_2(g)$ 等的气体及 Cl^- 的腐蚀^[9-10], 同时还承受着高速物料旋流所产生的应力。目前国内外的悬浮预热器内筒的材质基本上都是镍铬耐热合金钢, 但由于合金钢耐酸碱侵蚀性较差且不耐高温磨损, 其完好使用寿命一般在 6 ~ 12 个月, 短则为 3 ~ 6 个月^[6]。相比于合金钢材质, 非金属材料具有耐高温、抗氧化、高温耐磨性好以及受酸碱气氛影响小, 且成本较低等优点, 因此非金属材料普遍被认为是悬浮预热器内筒长寿化的发展方向^[11-12]。

为解决高温级内筒长寿化难题, 哈斯勒 (HASLE) 公司于 20 世纪 80 年代即开启了以非金属材料 (铝硅系 $w(Al_2O_3) \geq 60\%$) 为主的陶瓷内筒的研制, 但由于铝硅系材料在高温及含 K_2O 、 Na_2O 等碱性气氛的使用条件下易形成钾霞石 ($K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$)、白榴石 ($K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$) 等, 而致材料“碱裂”变性, 使用寿命大幅度降低^[13]。另外, 其结构是以“工”或“U”型砖模块互相咬合而形成的整体, 这种砖模块为机压成型且经高温烧成, 其在使用中易出现应力集中而发生脆性断裂、掉砖甚至整体脱落^[14-15], 因此这种理念的陶瓷内筒尽管已经推出几十年, 但始终未能得到推广。

为实现内筒的陶瓷化和长寿化, 本课题组设计了基于空心方梁结构的模块 (图 1) 和基于反应烧结碳化硅的陶瓷材质, 并于 2007 年用于操作条件非常苛刻的单系列预热器中, 使用寿命达到 3 a。通过对用后方梁 (图 2) 进行观察发现, 尽管该内筒并没有发生折断损毁, 但是该内筒的碳化硅方梁的外侧壁厚已经由最初的 8.5 mm 减少至 2 mm, 而内侧厚度仍然接近 8 mm, 说明碳化硅方梁的损毁主要发生在外侧, 外侧将是决定碳化硅内筒使用寿命的关键。

为此, 本文选取使用 3 a 的碳化硅陶瓷方梁进行分析, 并与使用前的样品进行对比, 以探讨反应烧结碳化硅陶瓷在悬浮预热器系统中的损毁机制, 继续改进和提高碳化硅陶瓷内筒的使用寿命。

1 实验

未使用过的碳化硅陶瓷 (图 1) 和使用后的反应烧结碳化硅陶瓷 (图 2) 分别编号为试样 A 和 B。基于三点抗弯及阿基米德原理分别对试样 A 和 B 进行抗折、体积密度、气孔率等常规物理性能测试; 基于 X 射线衍射仪、扫描隧道电子显微镜观察、能量散射光谱仪等手段对试样 A 和 B 进行物相和显微结构分析。X 射线衍射分析采用布鲁克公司的 D8ADVANCE 型 X 射线仪。扫描电镜观察和能谱分析采用 FEI 公司 X-3500 N

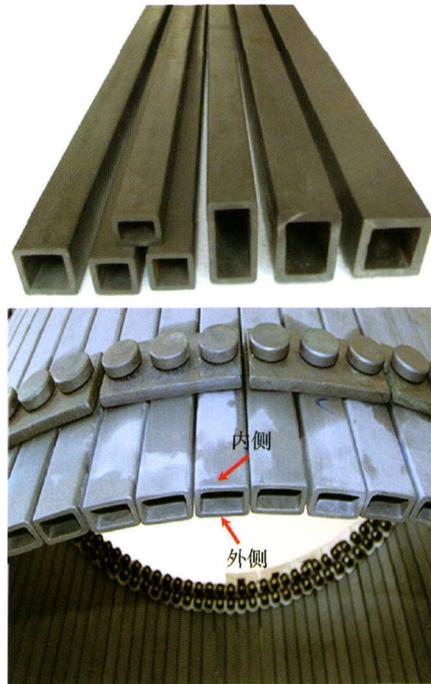


图 1 碳化硅陶瓷制品及其陶瓷内筒示意图
Fig. 1 SiC ceramic product and its schematic diagram

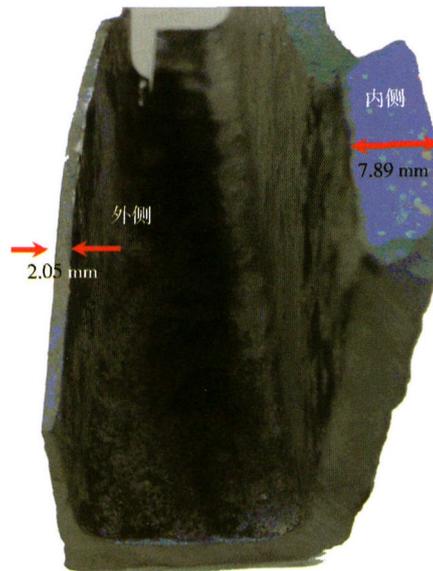


图 2 使用后的碳化硅陶瓷方梁
Fig. 2 Side girder of the SiC ceramic after use

型扫描电子显微镜。抗弯强度采用三点抗弯法测试, 仪器为 MTs-810 ceramicTest System, 加载速率为 $0.5 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 常规物理性能测试

试样 A 和 B 的常规物理性能测试结果视于表 1。从表中可以看出: 反应烧结碳化硅陶瓷经使用后, 体积密度增加, 气孔率减少; 随着体积密度的增加, 常温抗

折强度变大.

表 1 使用前后碳化硅陶瓷的物理性能

Table 1 Physical properties of the SiC ceramics before and after use

编号	体积密度 / ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	气孔率 / %	抗折 强度 / MPa
A	2.985	0.63	291.76
B	3.014	0.168	328.17

2.2 X 射线衍射分析

图 3 为试样 A 和 B 的 X 射线衍射图谱. 从图中可以看出, 试样 A 的物相组成为 SiC 和金属硅 (Si); 试样 B 的物相为 SiC、 SiO_2 和 $\text{Na}_{0.71}\text{K}_{0.29}\text{AlSi}_3\text{O}_8$, 无金属硅存在. 结合表 1 测试结果, 说明反应烧结碳化硅陶瓷在使用过程中发生氧化反应, 并促进碳化硅陶瓷的致密化及常温抗折强度的提升.

2.3 扫描电子隧道显微镜和能量散射分析光谱分析

图 4 为试样 A 的扫描电子隧道显微镜图片. 从图 4 可以看出, 试样 A 中存在数量较多且尺寸大小不

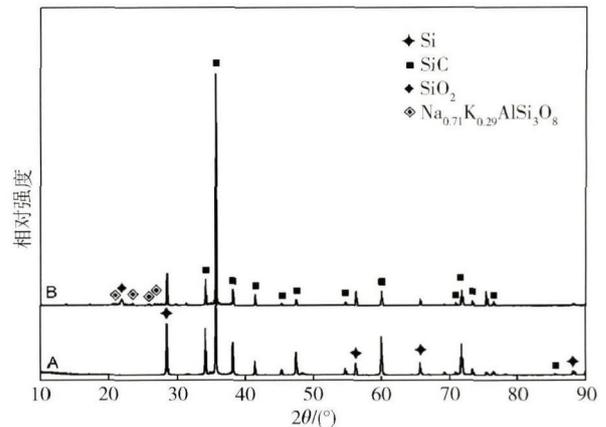


图 3 试样 A 和 B 的 X 射线衍射图谱

Fig. 3 X-ray patterns of Samples A and B

一的气孔. 对碳化硅陶瓷细粉局部放大并结合能量散射分析光谱分析可知, 反应烧结碳化硅陶瓷中还存在着一定量的游离金属硅, 这与前面的 X 射线衍射图谱是一致的.

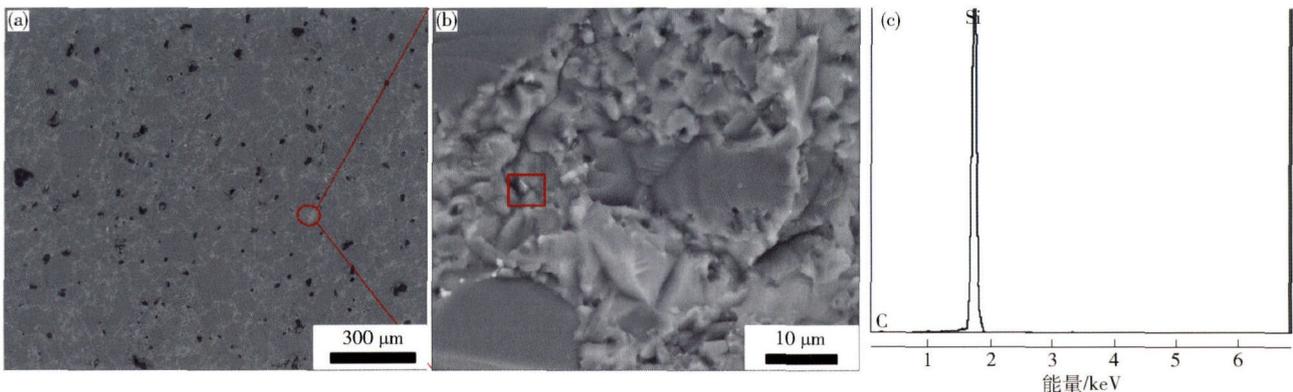


图 4 试样 A 的扫描电子隧道显微镜照片和能量散射谱. (a) 低倍数组织结构; (b) 高倍数组织结构; (c) 图 (b) 中方形选区的能量散射谱

Fig. 4 SEM images and EDS spectrum of Sample A: (a) low-magnification microstructure; (b) high-magnification microstructure; (c) EDS spectrum of the square area in Fig. (b)

试样 B (图 2) 内侧壁的厚度为 7.89 mm, 基本未蚀损. 图 5 (a) 为试样 B 中心部分的扫描电镜照片. 与图 4 (a) 试样 A 相比, 使用后的碳化硅陶瓷的气孔数量减少, 气孔尺寸降低, 与表 1 的检测结果相一致. 对试样 B 内侧壁表层断面 (图 5 (b)) 进一步分析, 发现陶瓷内侧壁表层致密、均匀, 且致密区元素组成为 Si、Al、K、Ca 和 O, 说明致密区为碳化硅陶瓷的氧化层, 且 K_2O 、 Na_2O 和 CaO 溶进 SiO_2 氧化膜中.

相对于试样 B 内侧, 外侧的壁厚减少到 2.05 mm (图 2), 说明试样 B 外侧的损毁速度是比较快的. 图 6 (a) 为试样 B 外侧表层的断面形貌. 与图 5 (b) 相比, 试样 B 的外侧表层基本上没有二氧化硅氧化层, 说明外侧表层氧化后即已经与水泥原料等形成黏结层. 对试样 B 外侧表层 (图 6 (b)) 进一步分析发现, 外侧表面已经不像内侧表面一样光滑, 而是黏结着大小

不一的粒状物; 图 6 (c) 显示黏结物为 Ca、O、Si、O 和 Cl 元素. 这说明在使用后碳化硅陶瓷氧化层的外表面黏附着水泥生料、氧化物等.

2.4 分析与讨论

反应烧结碳化硅是在基于碳和碳化硅的体系材料中, 通过高温下金属硅的熔融和向材料内部的渗透, 继之与碳反应生成碳化硅新结合相, 从而赋予该材料良好的烧结性能、强度、尺寸稳定性等. 但是, 限于该制备方式的特殊性, 该体系材料中必定存在一定的残余的未反应的金属硅. 一般情况下反应烧结碳化硅陶瓷中残余金属硅的质量分数在 10% ~ 25%; 残余金属硅大多位于碳化硅细小颗粒的间隙或空洞中, 这从图 4 可清楚地看出. 金属硅的存在会极大地影响碳化硅陶瓷的使用性能^[16-19].

在 800 ~ 1200 °C 的高温使用条件下, 反应烧结碳

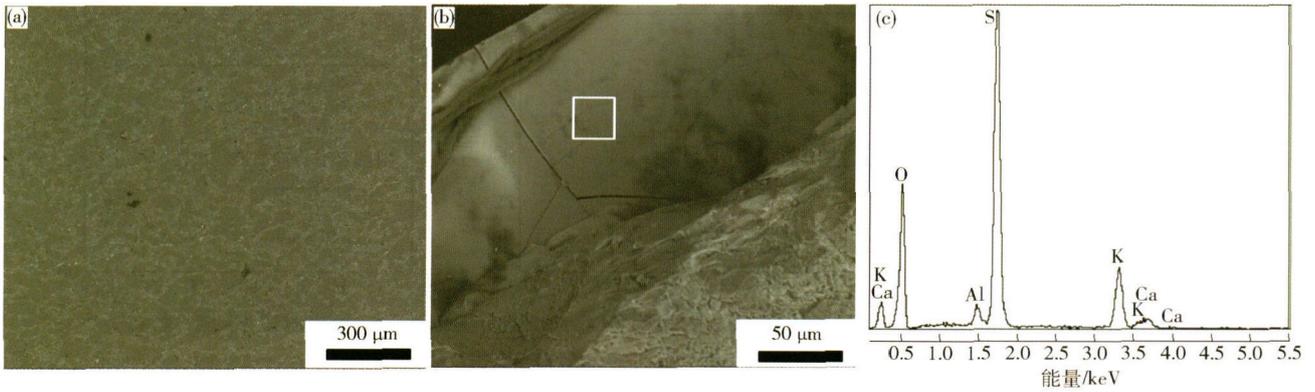


图 5 试样 B 内侧的扫描电子隧道显微镜照片和能量散射谱. (a) 试样 B 内侧中心的扫描电子隧道显微镜照片; (b) 试样 B 内侧壁的扫描电子隧道显微镜照片; (c) 图 (b) 中方形选区的能量散射谱

Fig. 5 SEM images and EDS spectrum of the inside of Sample B: (a) SEM image of the inside center of Sample B; (b) SEM image of the inside of Sample B; (c) EDS spectrum of the square area in Fig. (b)

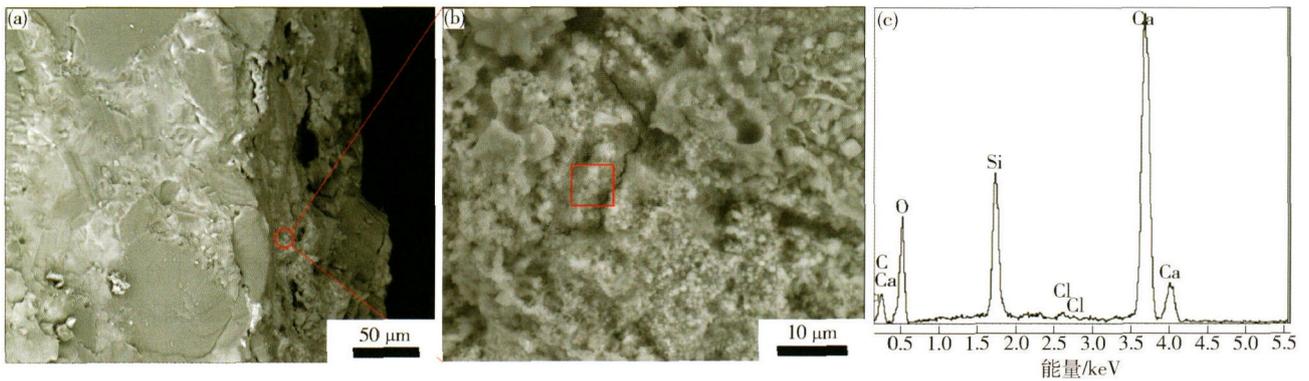
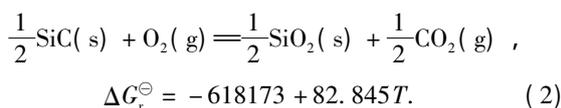
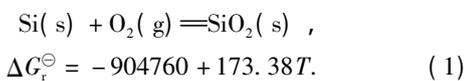


图 6 试样 B 外侧表面的扫描电子隧道显微镜照片和能量散射谱. (a) 试样 B 外侧表层低倍数的扫描电子隧道显微镜照片; (b) 试样 B 外侧表层高倍数的扫描电子隧道显微镜照片; (c) 图 (b) 中方形选区的能量散射谱

Fig. 6 SEM images and EDS spectrum of the outside wall of Sample B: (a) low-magnification microstructure of the outside of Sample B; (b) high-magnification microstructure of the outside of Sample B; (c) EDS spectrum of the square area in Fig. (b)

化硅陶瓷中的金属硅和碳化硅都可能发生氧化, 这从式 (1) 和 (2) 及图 7 可以看出 (ΔG_r^\ominus 为吉布斯自由能; T 为温度, K):



从图 7 看出 相对于碳化硅而言 金属硅更容易氧化 同时由于金属硅多分布在碳化硅颗粒的间隙或空洞中 因此该碳化硅陶瓷中金属硅在长时间使用后大都已被氧化 这从图 3 的 X 射线衍射图谱分析即可看出. 金属硅和部分碳化硅的氧化也使碳化硅陶瓷的结构趋于更致密.

碳化硅陶瓷内侧的使用工况相对于外侧来讲是比较温和的 没有外侧的高速物料流的磨损 因此内侧基本上可主要看作是氧化蚀损. 图 6 所示的碳化硅陶瓷外侧的氧化层厚度很薄 说明陶瓷内筒的损毁机制除

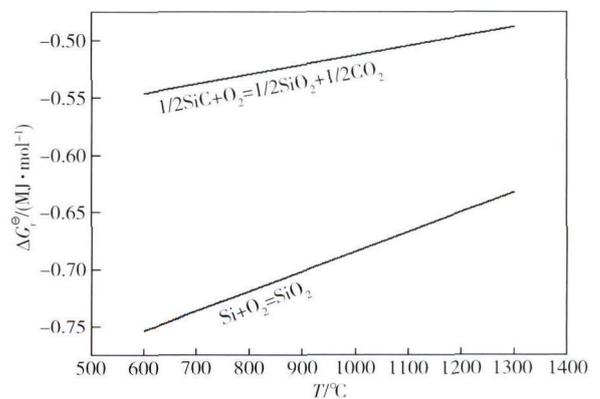


图 7 Si 和 SiC 吉布斯函数随温度变化关系

Fig. 7 Gibbs function change of Si and SiC with temperature

氧化外 还有更为苛刻的其他因素的作用.

图 5 和图 6 中试样 B 的扫描电子隧道显微镜和能量散射分析光谱照片显示 氧化层除有 Si 元素外 还含有 K、Na、Ca 等元素. 由于 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 等是二氧化硅玻璃的网络改性离子, K_2O 、 NaO 、 CaO 等很容易

就能溶入被氧化后的 SiO_2 中, 而 K_2O 、 NaO 等的溶入将使碳化硅陶瓷氧化后形成的二氧化硅玻璃膜中的断桥氧含量增多, 黏度降低, 附着在陶瓷表面的黏结强度降低。

另外, 内筒是气固分离的重要装置, 在分离过程中需要承受 $15 \sim 25 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 的高速物料流的冲刷作用^[20-21], 因此位于碳化硅陶瓷方梁外表面的低黏度玻璃相将在高速物料流中被蚀损掉, 如此将形成新的界面; 而新的界面又将继续被氧化, 又不断吸收 K_2O 、 Na_2O 等碱蒸气, 最终导致方梁外侧持续不断地被氧化和磨损掉。

虽然碳化硅陶瓷本身拥有非常出色的耐磨性, 以及非常好的耐 K_2O 、 Na_2O 、 Cl^- 等酸碱腐蚀性能, 但是残余的金属硅的抗氧化性能却是比较弱的, 更重要的是氧化后形成的 SiO_2 大大弱化碳化硅陶瓷的性能; 也就是说, 金属硅和部分碳化硅的氧化是导致碳化硅损毁的根源。因此, 若要改善提高反应烧结碳化硅陶瓷材料的性能, 则必须从控制材料的结构入手, 也就是要控制材料中金属硅的残余量、金属硅的分布以及材料致密度。

3 结论

论文通过对反应烧结碳化硅陶瓷在悬浮预热器内筒使用前后的结构和物相研究, 得到碳化硅陶瓷的损毁机理为: 陶瓷中残余金属硅及部分碳化硅氧化生成 SiO_2 氧化膜, 该氧化膜的黏度受到 K_2O 、 NaO 、 CaO 等的溶入而降低, 抵抗高速物料流磨损的性能减弱而被磨损掉, 导致新界面层的出现, 如此反复, 造成碳化硅陶瓷逐步、渐进的损毁; 残存金属硅和气孔是碳化硅材料氧化的弱点, 也是导致其被碱性氧化物腐蚀和磨损的前提。改善反应烧结碳化硅用于悬浮预热器内筒的性能, 应尽量降低残存游离硅和气孔的数量。

参 考 文 献

- [1] Shy J L, Hess P D. *Suspension Preheater*: US Patent, 4270900. 1981-06-02
- [2] Dirgo J, Leith D. Cyclone collection efficiency: comparison of experimental results with theoretical predictions. *Aerosol Sci Technol*, 1985, 4(4): 401
- [3] Wang X F, Zhou H C, Zhou Y M. Structure improving property studying of high-temperature cyclone. *J Wuhan Univ Technol*, 1998, 20(4): 34
(王晓峰, 周会成, 周勇敏. 高温级旋风筒的结构改进和性能研究. 武汉工业大学学报, 1998, 20(4): 34)
- [4] Jiang B H. The influence of the final stage cyclone whether have an inner cylinder on the production of precalciner kilns. *Cem Guide New Epoch*, 2003, 4(4): 28
(姜宝海. 谈末级旋风筒有无内筒对预分解窑生产的影响. 新世纪水泥导报, 2003, 4(4): 28)
- [5] Dong L L, Zhao W L, Wang J R, et al. The effect of inner cylinder on cyclone preheater using fluent software. *Adv Mater Res*, 2014, 1030-1032: 1352
- [6] Potgieter J H, Godoi R H M, van Grieken R. A case study of high-temperature corrosion in rotary cement kilns. *J S Afr Inst Min Metall*, 2004, 104(10): 603
- [7] Johnson D A. Energy economics of a modern suspension preheater plant compared to a modern plant incorporating cogeneration. *IEEE Trans Ind Appl*, 1984, IA-20(3): 569
- [8] Chen S W, Chen Z B, Dou H J, et al. The numerical simulation of the flow field in a cold model of five-stage cyclone preheater and precalciner system. *J Wuhan Univ Technol Mater Sci Ed*, 2005, 20(2): 99
- [9] Escobar M, Swiedom M A, Zheng W P. *Abrasive Wear Barrier*: US Patent, 6267803. 2001-07-31
- [10] Oh J, Choi S, Kim J, et al. Particle separation with the concept of uniflow cyclon. *Powder Technol*, 2014, 254: 500
- [11] Foster J. Ceramic applications for wear protection of pipe lines and cyclones. *Key Eng Mater*, 1996, 122(8): 247
- [12] Wang Y. Application of full ceramic preheater inner cylinder is a revolution of cement production equipment. *China Econ Trade Herald*, 2010(6): 64
(王勇. 全陶瓷预热器内筒的应用是水泥生产设备的一大革命. 中国经贸导刊, 2010(6): 64)
- [13] Christiansen H A. *Pipe for use in systems for hot gases*: US Patent, 4651783. 1987-03-24
- [14] Sechrist P A, Hedrick B W. *Cyclone for Separating Fine Solid Particles from a Gas Stream*: US Patent, 6673133. 2004-01-06
- [15] Muhammed M A. A case study of types of failure in refractory bricks lining cement kilns. *Kufa J Eng*, 2014, 3(1): 104
- [16] Wu Q D, Tong Y F. The research tendency to improve the properties of RBSC materials. *Jiangsu Ceram*, 2001, 34(4): 1
(武七德, 童元丰, 提高反应烧结碳化硅陶瓷性能的研究趋势. 江苏陶瓷, 2001, 34(4): 1)
- [17] Aroati S, Cafri M, Dilman H, et al. Preparation of reaction bonded silicon carbide (RBSC) using boron carbide as an alternative source of carbon. *J Eur Ceram Soc*, 2011, 31(5): 841
- [18] Aghajanian M K, Morgan B N, Singh J R, et al. A new family of reaction bonded ceramics for armor applications. *Ceram Trans*, 2002, 134: 527
- [19] Wu Q D, Tong Y F. The oxidation and antioxidant research of silicon carbide materials. *Ceram Sci Art*, 2002, 36(1): 7
(武七德, 童元丰. 碳化硅材料的氧化及抗氧化研究. 陶瓷科学与艺术, 2002, 36(1): 7)
- [20] El-Batsh H M. Improving cyclone performance by proper selection of the exit pipe. *Appl Math Modell*, 2013, 37(7): 5286
- [21] Wang B, Xu D L, Chu K W, et al. Numerical study of gas-solid flow in a cyclone separator. *Appl Math Modell*, 2006, 30(11): 1326