

铂金漏板氧化的机理及减少其损耗的探讨

徐震

山东玻纤集团股份有限公司

【摘要】在漏板使用中铂金消耗巨大，主要为氧化挥发损失。我公司虽采取一定措施，效果不佳，本文对其挥发机理进行阐述，并结合前人经验，推荐一种最优方法。

【关键词】漏板；挥发机理；涂层

Mechanism of oxidation of platinum leakage plate and reducing its loss

Xu Zhen

Shandong Glass Fiber Group Co., LTD

【Abstract】In the use of leakage plate, platinum consumption is huge, mainly because of oxidative volatilization loss. Although our company has taken some measures, the effect is not good, this paper expounds the volatilization mechanism and recommends an optimal method based on previous experience.

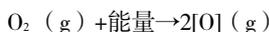
【Key words】leakage plate; volatilization mechanism; coating

1 铂铑金属氧化挥发的机理

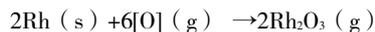
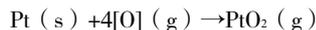
常温下铂铑元素的抗氧化性及抗腐蚀性都很强。但在玻璃纤维生产过程中，由铂铑合金加工而成的漏板或坩埚的作业温度大约在 1100~1300℃ 之间，在此温度下铂与氧易形成 PtO₂，在较低温度下 PtO₂ 呈很薄的固态表面膜状对漏板有一定保护作用，1100℃ 以上 PtO₂ 不能以固态表面膜存在，而是以气态形式挥发，气体挥发至耐火泥及空气中，进一步分解为单质铂和氧气，从而造成铂金的流失损耗。在 1100~1400℃ 铂的等温挥发曲线如下（图 1）。^[1] 铑元素较铂的稳定性稍差一些，空气中铑在 600℃ 就会被氧化为 Rh₂O₃，800℃ 以上时氧化物挥发、分解。

氧化初期铂与氧作用形成短暂的保护膜；阻止氧和金属离子的扩散。时间延长保护膜破坏，氧与金属原子结合又形成氧化膜，随后再挥发。当氧化速率与挥发速率相等时，物料呈直线关系失重。由于铂的挥发激活能小于表面激活能，在铂的表面扩散的只能为氧原子。这说明，铂不是被氧分子，而是氧原子氧化的。^[2]

高温下氧分子吸收能量使分子键断开形成 2 个活性更高的氧原子



氧原子在高温下传过耐火材料与铂铑合金反应生成易挥发、分解的氧化铂与氧化铑



已挥发至空气或耐火材料中氧化铂、氧化铑下分解为单质铂铑与氧气从而造成铂金损耗

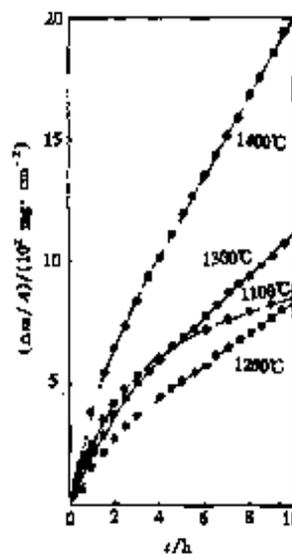
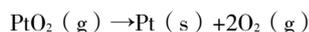


图 1 Pt 在 1100~1400℃ 等温挥发与时间的关系

2 目前公司的漏板防护措施及损耗简介

漏板设计上：底板一般选用弥散强化 PtRh₃ 材料，经弥

散强化后底板材料高温抗蠕变性能远远优于未强化的材料。底板内表面在高温玻璃液的冲刷下会有部分损耗,而外表面相对温度较内部低一些,且经弥散强化过后其抗氧化能力也显著地提高,在总的损耗中底板损耗占较少的比例。漏嘴为 PtRh₆ 材料,经高温玻璃液的长期冲刷也有一些损耗,因漏嘴直接暴露在空气中且距离冷却片仅 1-2mm,氧化挥发的量也较少。侧墙一般选用 PtRh₆ 材料,其外表面与耐火泥紧密相连,处于 1200℃左右,与空气充分接触,氧化挥发的量最多,整个漏板损耗中大部分出自于此处,也是急需防护的对象。

我公司漏板一般的浇铸工艺为:漏板保护;刷锆英石粉,贴玻璃纤维毡;套冷却盘管;填充耐火泥;漏板定位;漏板浇注。锆英石粉均匀刷在漏板侧墙及底板边缘一方面防止耐火泥与漏板直接接触,在漏板受热膨胀后,也起到缓冲作用。另一方面减少漏板在高温下的挥发,与耐火泥一并回收。虽然涂刷锆英石粉,经观察及数据统计,其效果不理想,损耗还是非常大,底板边缘、电极部分靠近耐火泥的部分(图 2);侧墙上铂金的挥发(图 3)。



图 2 漏板使用前后底板边缘面貌对比



图 3 漏板换下后侧墙的挥发面貌

漏板随着使用时间的增加其损耗值也逐渐增加,下图为我公司 DB2400 漏板使用时间与损耗的曲线(图 4)。

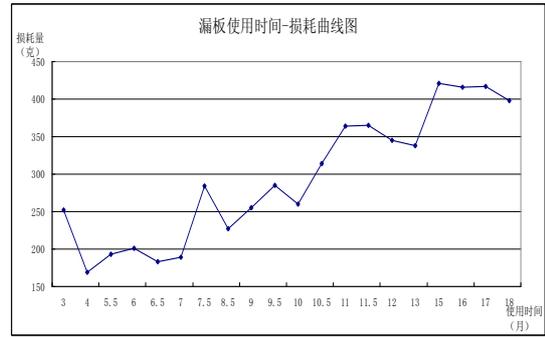


图 4 漏板使用时间与损耗的关系

此图基本反映了漏板使用过程中其损耗与时间是有一定函数关系的。其中某些点上漏板量损耗过大,可能是由于漏板在作业过程当中会出现一些漏板析晶或作业不正常等问题,在以后的使用过程中影响加大,导致漏板损耗不正常;或者是某些线的漏板使用温度较其他线偏高,损耗量也偏大些。图中曲线除去一些偏出点基本符合 Fick 方程:

$$y^n = Kt$$

式中 y 表示氧化失重数值, K 为氧化速率常数, n 为常数, t 为时间

同样使用 12 个月不同线几种型号漏板的损耗也大不相同(图 5)。随着漏板孔径增加其损耗量也不断增加;40000T 的损耗量略高于 F04 以及 30000T,原因应该是 40000T 的漏板使用温度较其他两条线偏高(30000T 采用 08 年 4 月之前数据);F04 在同型号漏板损耗上比 30000T 稍大,其原因可能是由于 F04 线使用的同孔径漏板较 30000T 偏大。从损耗率上做比较 40000T 比其他线损耗率略高,而 30000T 与 F04 线基本相同。从以上数据可以看出我公司在漏板防护上还有很大的潜力。

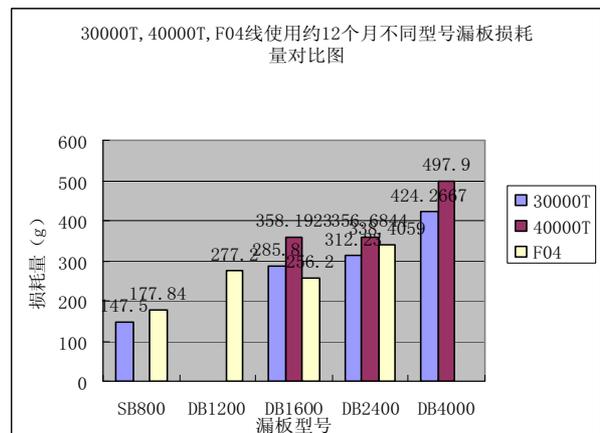


图 5 使用 12 个月 30000T, 40000T, F04 线几种型号漏板损耗量比较

3 防止漏板氧化的几种方法介绍

3.1 涂层防护方法介绍

选用漏板涂层必须考虑到涂层挥发、涂层缺陷、涂层与基体的界面结合强度、界面物理和化学相容性、氧扩散等多方面的基本要求,以及涂层材料不能给后续的漏板回收、加工等带来很难处理的因素:1)涂层具有较低的氧扩散系数;2)涂层具有自愈合能力;3)在使用温度范围内蒸气压低;4)涂层与基体膨胀系数匹配;5)与基体有良好的物理和化学相容性;6)不给后续加工、回收等带来不便。

3.1.1 三氧化二铝涂层

这种 Al_2O_3 涂层粉纯度为 99.5%, 耐高温 1700℃, 持久使用温度为 1550℃。配方主要以涂层粉为主, 加入适量的粘结配合剂配制。涂层采用人工筛涂或刷涂, 涂层后迅速加热烧结, 烧结时要按一定温度曲线缓速进行加热, 以免因骤热造成坩埚变形, 采用辐射加热法, 加热均匀效果良好。由于 Al_2O_3 保护层能耐高温, 经烧结后如同珐琅, 牢固的附贴在坩埚表面, 严密的隔离了坩埚表面铂金与有害杂质的接触侵蚀, 从而有效地防止了铂金的过量挥发, 对坩埚起到了良好的保护作用。^[3]

3.1.2 氧化硅、氧化铝、碳酸钠三元氧化物保护层

涂料是以化学纯的 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Na_2CO_3

为原料经煅烧, 水淬, 烘干, 研磨, 筛选等工序而制成熟料涂料的成分为: SiO_2 50-70%、 Na_2CO_3 8-25%、 Al_2O_3 25-40%。涂层与铂金坩埚的膨胀系数接近, 能适应铂金坩埚拉丝操作中的升、降温变化。且有较高的化学稳定性, 在长期高温作用下, 涂层中的任一组元均不与铂金发生化学反应。涂层的突出作用是防止铂金高温挥发, 保证正常拉丝, 延长坩埚使用寿命。涂层的保护作用, 一方面使铂的绝对损耗减少, 另一方面由于其良好的屏蔽作用限制了铂的扩散范围。漏板换下后涂层与耐火材料一并回收, 且不会给回收耐

火材料的工序带来不便。^[4]

3.2 其它材料的防氧化工艺参考

其他材料的防氧化方法: 等离子喷涂、铂改性铝化物涂层、化学气相沉积、溶胶-凝胶法等, 这些方法早已广泛应用, 同理可以借鉴到漏板上使用。

等离子喷涂是以非转移的等离子弧为热源, 喷涂材料以粉末的形式送入焰流中心而获得涂层的一种方法。采用等离子喷涂制备氧化物涂层材料一般选用具有高熔点、高稳定性的氧化物陶瓷。这些涂层材料主要包括氧化铝、氧化铬、氧化锆等。

低压等离子喷涂是在低压氩气惰性气体保护下进行的, 该工艺具有粒子速度高, 涂层不易受污染、涂层强度高、致密等优点, 特别适合喷涂金属或金属合金涂层。在以钢材为基体的试样表面进行预处理包括表面除杂质及表面粗化处理 2 步。表面除杂主要针对钢表面的油污与氧化膜进行碱或者酸与水的清洗; 表面粗化一般选用刚玉喷砂处理, 以便使基体的新鲜表面暴露出来, 从而改进涂层与基体的结合, 以待后续喷涂。借鉴此方法漏板基体可以在表面粗化后直接进行喷涂。^[5-6]

4 结束语

三氧化二铝涂层与粘合剂配制时, 若三氧化二铝材料粒度过大其氧扩散系数会偏高造成局部挥发过大, 经烧结后其涂层过硬, 在漏板校正时可能会造成涂层脱落; 等离子喷涂需要花费大量资金购买设备, 前期投入过大, 对等离子喷涂的工艺了解甚少; 其他方法虽可以借鉴, 但从未使用在漏板上, 使用中可能会遇到大量困难。

氧化硅、氧化铝、碳酸钠三元氧化物保护涂层的软化温度范围为 1250-1350℃, 在漏板作业温度 (1100-1260℃) 下呈粘稠玻璃态与铂金基体完全浸润, 氧扩散系数很低, 且成本低廉。具体的实验效果在下一步的实验中验证。

参考文献

- [1]铂-稀土合金的高温氧化与挥发沐嘉龙[J]1997, 6(6): 186.
- [2]KrierCA, JafleeKI, JLess - comm..Metals.1963, 5(4): 411.
- [3]浇注漏板涂层马明杰
- [4]铂金坩埚保护涂层之必要性王诗昆
- [5]IC6 合金 NiCoCrAlY 涂层在制造过程中的修复研究[J].宋尽霞, 李树索, 肖程波, 等.材料工程, 2002, (7): 20-23.
- [6]大气和低压等离子喷涂氧化铝涂层[J]邓畅光, 邓春明, 刘敏.