

氮化硅铁结合 SiC 复合材料的氧化行为

张勇 彭达岩 文洪杰 冯涤

钢铁研究总院高温材料研究所 北京 100081

摘要 以工业 SiC 和硅铁粉为原料, 二者的配料组成(质量分数)分别为 90% 和 10%, 外加 2% 的黄糊精为暂时结合剂, 采用半干法机压成型后在氮化炉中于 1380 °C 5 h 氮化烧成制备出氮化硅铁结合 SiC 复合材料, 在变温(常温 ~ 1400 °C)氧化试验的基础上, 分别在 1100 °C、1200 °C 和 1300 °C 进行了等温氧化试验, 并且分析了 1300 °C 3 h 氧化后试样的显微结构和相成分。结果表明, 氮化硅铁结合 SiC 复合材料在 1100 ~ 1300 °C 范围内的氧化规律为: 氧化初期, 试样单位面积的质量变化符合直线规律; 氧化中期, 近似符合二次曲线; 氧化后期, 符合抛物线规律。与气孔较多的内部相比, 1300 °C 3 h 氧化后试样的表面生成了一层较致密的氧化层, 检测后认为, 表面含有较多的 SiO₂, 在高温下弥合了表面气孔, 阻止了试样的进一步氧化。

关键词 氮化硅铁, SiC, 复合陶瓷, 氧化

SiC 与 Si₃N₄ 都是综合性能优异的非氧化物陶瓷材料, 在耐火材料、核能、航空与航天等领域得到了广泛应用^[1-2]。近年来, SiC - Si₃N₄ 复合材料的研究越来越多。氮化硅铁是以硅铁为原料采用氮化工艺合成的一种复合材料。与纯氮化物材料相比, 氮化硅铁具有烧结性好^[3], 热导率高和热膨胀系数低等优点, 可用作耐火原料和高温结合相。在耐火材料中, 铁通常被认为是有害成分, 耐火材料中很少利用铁含量大于 10% (质量分数) 的原料。但对于高炉的某些部位, 有时采用含铁较多的耐火材料也能够得到有益的效果, 例如, 日本把氮化硅铁材料用作出铁口炮泥, 起到了稳定出铁和保护炉底耐火材料的作用, 但国内对氮化硅铁材料的研究报道不多。本工作对常压烧结氮化硅铁结合 SiC 材料的氧化行为进行了探索性研究。

1 试验准备

1.1 原料与配方

试验采用的原料有: 黑色工业 SiC, 粒度分别为 2.36 ~ 1.18 mm、1.18 ~ 1.0 mm、1.0 ~ 0.71 mm、0.71 ~ 0.25 mm 和 < 0.075 mm, $w(\text{SiC}) > 97.5\%$, $w(\text{F.C.}) < 0.30\%$, $w(\text{Fe}_2\text{O}_3) < 0.45\%$, $w(\text{磁性物}) < 0.020\%$; 牌号为 FeSi75Al1.5 - A^[4] 的硅铁粉, 粒度 < 0.075 mm, 熔点 1300 ~ 1330 °C, 密度为 3.5 g · cm⁻³, XRD 图谱见图 1, 根据计算, 硅铁原料中 $w(\text{硅铁})$ 约为 95.04%, $w(\text{元素 Si})$ 约为 40.71%; 黄糊

精, 粒度 < 0.043 mm, 纯度(质量分数) > 99%; 工业氮气, I 类一级, $\varphi(\text{N}_2) > 99.96\%$, $\varphi(\text{O}_2) < 0.005\%$ 。

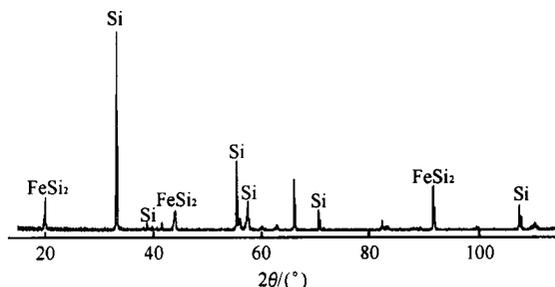


图 1 硅铁的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD pattern of ferro-silicon

试验配方(以质量分数计)为: SiC 为 90%, 其中不同粒径的 SiC 原料配比如下: 2.36 ~ 1.18 mm 的占 20%, 1.18 ~ 1.0 mm 的占 13%, 1.0 ~ 0.71 mm 的占 22%, 0.71 ~ 0.25 mm 的占 17%, < 0.075 mm 的占 18%; 硅铁粉为 10%; 糊精粉 2% (外加); 水 3% ~ 4% (外加)。

采用半干法机压成型为 $\phi 36 \text{ mm} \times 36 \text{ mm}$ 与 $25 \text{ mm} \times 25 \text{ mm} \times 125 \text{ mm}$ 两种试样, 于 200 °C 烘干 12 h 后在氮化炉中于 1380 °C 氮化 5 h 烧成。

1.2 性能检测与结果

试样经 1380 °C 保温 5 h 氮化烧成后, 分别采用压力试验机测量试样的耐压强度, 采用机械式万能试验机测量试样的抗折强度。氮化硅铁结合 SiC 试样的

* 张勇: 男, 1976 年生, 博士研究生, 工程师。
收稿日期: 2004 - 07 - 12

编辑: 黄卫国

显气孔率为 12%，体积密度为 $2.74 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ，常温耐压强度为 139.5 MPa，常温抗折强度为 40 MPa。图 2 和图 3 分别是该试样的 SEM 照片和 XRD 图谱。

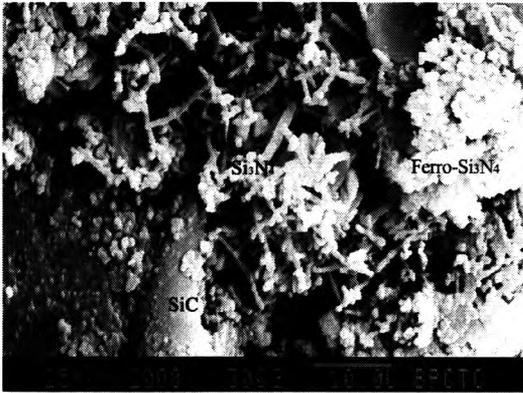


图 2 氮化硅铁结合 SiC 试样的 SEM 照片
Fig. 2 SEM photograph of ferro-Si₃N₄ bonded SiC specimen

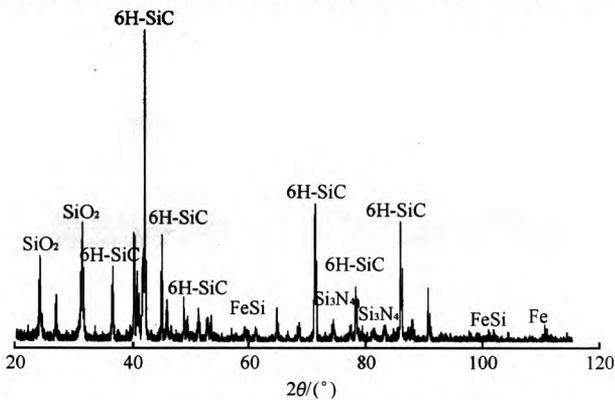


图 3 氮化硅铁结合 SiC 试样的 XRD 图谱
Fig. 3 XRD pattern of ferro-Si₃N₄ bonded SiC specimen

根据图 2 可知，氮化硅铁结合 SiC 材料在烧成制备后，基质中有针状的 α -Si₃N₄ 生成。由图 3 看出，氮化硅铁结合 SiC 陶瓷中除了 Si₃N₄ 与 SiO₂ 外，还含有少量硅铁 (FeSi) 和单质 Fe。可见，经高温氮化烧成后，FeSi₂ 除大部分氮化为氮化硅铁外，部分还转化成更稳定的 FeSi^[4]，并且 FeSi₂ 为固溶体，与过量的 N₂ 反应析出少量单质 Fe。

2 氧化试验

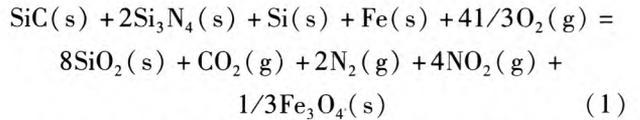
2.1 变温氧化试验

将试样切成 $5 \text{ mm} \times 3 \text{ mm} \times 3.5 \text{ mm}$ 小长方体，经粗磨、细磨、清洗和烘干后，采用热天平 (牌号: TG-TDA/DSC Labsys™ SETARAM, 感量 $< 10^{-7} \text{ g}$) 进行试验，在空气气氛中按表 1 的升温制度进行热重分析，结果见图 4。

根据气-固相反应动力学原理，氮化硅铁结合 SiC 材料的氧化反应应由 3 个步骤组成: 1) 气相中的 O₂ 通过气相扩散到试样表面 (外扩散); 2) O₂ 通过产物层向反应界面扩散 (内扩散); 3) 在反应界面发生

氧化反应，气体产物 (CO₂、NO₂) 逸出。

氧化反应前期，因产物层很薄，氧化速度受化学反应速度控制; 氧化反应后期，产物层加厚，O₂ 通过产物层的扩散阻力加大，氧化速度受扩散速度控制; 而中间阶段则为化学反应和扩散共同控制。试样中 SiC、Si₃N₄ 以及少量 Si 和 Fe 的氧化，可用下面的综合方程式表示为:



由图 4 可以看出，试样的氧化过程如下: 在 450 ~ 900 °C 温度段，试样的质量持续减小; 而在温度超过约 950 °C 以后，试样的质量开始增加; 在 1400 °C 保温时间不超过 1 h 的时候，曲线趋于平稳，说明试样表面已经形成稳定的氧化层。

表 1 变温氧化试验升温制度

Table 1 Rising temperature system of different temperature oxidation experiments

温度/°C	升温速率/(°C · min ⁻¹)	时间/min
20 ~ 900	20	44
900 ~ 1400	15	33.3
1400	保温	120

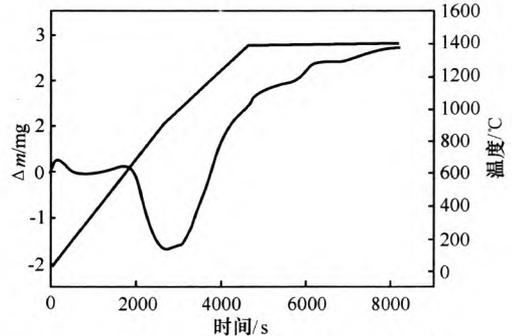


图 4 氮化硅铁结合 SiC 试样的热重 (TG) 曲线
Fig. 4 Thermal gravimetry curve of ferro-Si₃N₄ bonded SiC specimen

2.2 等温氧化试验

由图 4 的 TG 曲线可以计算出近似直线的一段温度区间约为 1090 ~ 1270 °C，为此，在此温度区间内选 1100 °C、1200 °C、1300 °C 3 个温度点进行等温氧化试验: 将氮化硅铁结合 SiC 试样用金刚石刀片切成 $4 \text{ mm} \times 4 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ 的小长方体样块 (共 18 块)，将表面尽量打磨光滑。为了消除 900 °C 以前试样质量减少造成的误差，于马弗炉内快速升温 ($40 \text{ °C} \cdot \text{min}^{-1}$) 到 900 °C 预烧 20 min，取出后用砂纸将试样表面打磨光滑，测量试样的尺寸 (长、宽、高)，用精度为 10^{-5} g 的电子天平称量质量，然后分成 3 组 (每组 6 块)，将马弗炉升到预定温度后，迅速将 6 块试样放入炉内并计时。每隔 30 min 取出一个试样称量质

量,最后计算出试样单位面积的质量变化,绘出“单位面积质量变化-保温时间”曲线,结果见图5。

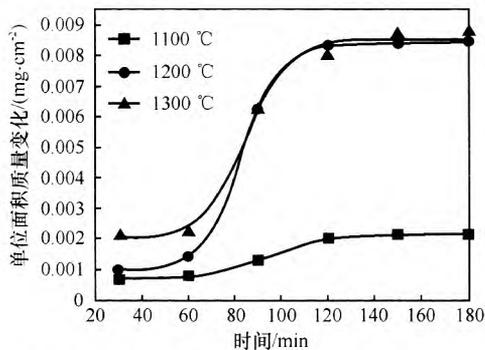


图5 氮化硅铁结合 SiC 试样恒温氧化过程中的质量变化曲线

Fig. 5 Isothermal mass change vs time for oxidation of ferro-Si₃N₄ bonded SiC specimen

从图5可以看出,随着氧化温度的升高,试样的质量变化呈加剧趋势;在1200 °C与1300 °C下氧化120 min后曲线均出现平台,表明此时氧化膜已经非常致密,阻止氧化的进一步进行;而在1100 °C下氧化120 min后,试样质量仍缓慢增加,表明其氧化膜不致密,空气中的氧气仍能透过氧化膜气孔进行更深层的氧化,直到氧化膜完全致密,氧化反应才会结束。

假设SiC、Si₃N₄、Si与Fe的氧化速度基本上相差不大,且氧化反应过程中试样的体积不变。对图5中数据进行回归计算发现,氮化硅铁结合SiC复合材料在1100~1300 °C范围内的氧化行为的规律为:在氧化初期,试样单位面积的质量变化($\Delta m/A_0$)与时间(t)符合直线规律,用公式表示为:

$$\frac{\Delta m}{A_0} = k_c \cdot t \quad (2)$$

式中 k_c 为界面化学控速阶段的速度常数。

在氧化中期, $\Delta m/A_0$ 与时间(t)近似符合二次曲线,用公式表示为:

$$\frac{\Delta m}{A_0} = \frac{\sqrt{B^2 + 4k_{cd}t} - B}{2} \quad (3)$$

式中: B 为与材料有关的常数, k_{cd} 为混合控速阶段的速度常数;

在氧化后期, $\Delta m/A_0$ 与时间(t)符合一般的抛物线方程,用公式表示为:

$$\left(\frac{\Delta m}{A_0}\right)^2 = k_d t \quad (4)$$

式中: k_d 为扩散控速阶段的速度常数。

2.3 等温氧化试验后试样表面的显微结构与相组成

利用电镜观察1300 °C 3 h等温氧化试验后试样表面及断口(用丙酮清洗),利用XRD分析氧化前后试样表面的物相,结果分别见图6和图7。可以看出,

与气孔较多的内部相比,试样表面生成了一层较致密的氧化层,检测后认为表面含较多SiO₂,在高温下弥合了表面气孔,阻止了试样的进一步氧化。在以硅铁为结合相的试样的氮化烧成过程中,Fe具有加速氮化反应的作用^[6],也有利于提高材料的密度;烧成后试样在空气中放置一段时间后,表面有明显的铁锈出现,表明试样中存在单质Fe。根据以上的检测结果分析,可以认为氮化硅铁结合SiC试样中主要是Si₃N₄、SiC和少量的单质的氧化(其中Fe氧化为Fe₂O₃或Fe₃O₄)。

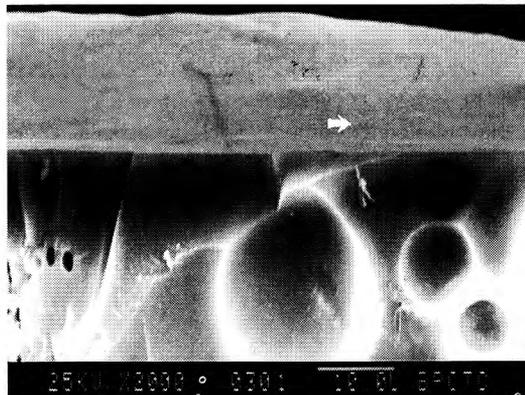


图6 氮化硅铁结合 SiC 试样氧化后表面的 SEM 照片(1300 °C 3 h)

Fig. 6 SEM photograph of ferro-Si₃N₄ bonded SiC specimen after oxidation experiment at 1300 °C for 3 h

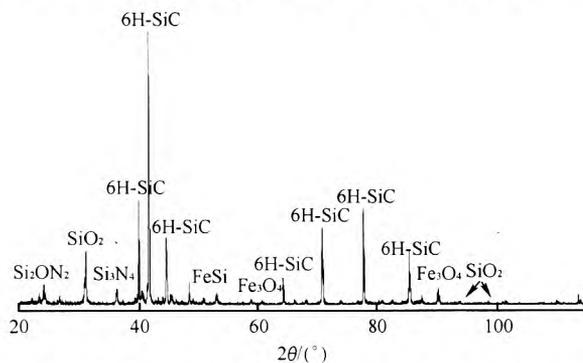


图7 氮化硅铁结合 SiC 试样氧化后表面的 XRD 图谱
Fig. 7 XRD pattern of ferro-Si₃N₄ bonded SiC specimen after oxidation experiment at 1300 °C for 3 h

3 结论

(1)氮化硅铁结合SiC复合陶瓷在氧化过程中发生的反应主要是SiC与Si₃N₄的氧化,氧化产物SiO₂起到保护膜的作用。试样中存在的少量的单质Fe氧化为Fe₂O₃或Fe₃O₄。

(2)根据计算模拟分析,氮化硅铁结合SiC陶瓷在1100~1300 °C温度范围内,氧化反应初期单位面积的质量变化符合直线规律,氧化中期近似符合二次曲线规律,氧化后期则符合抛物线方程。

参考文献

- [1] 周秋生,李小斌,熊翔,等. SiC 材料氧化行为研究进展. 材料科学与工程,2000, 18(3):110-113
- [2] Nieto M I, Moreno R, Salomoni A, *et al.* Aqueous pressure casting improves manufacturing of SiC parts. American Ceramic Society Bulletin, 1998, (1):62-66
- [3] 桂明玺,译. 氮化硅铁在高炉出铁口用炮泥料中的性状. 国外耐火材料,1998,23(12):41-43
- [4] 赵乃成,张启轩. 铁合金生产实用技术手册. 北京:冶金工业出版社,1998
- [5] 李文超,文洪杰,杜雪岩. 新型耐火材料的理论基础——近代陶瓷复合材料的物理化学设计. 北京:地质工业出版社,2001,110-114
- [6] 张勇,彭达岩,文洪杰. Fe-Si₃N₄结合 SiC 特种陶瓷的烧成过程. 钢铁研究学报,2002,14(6):25-28

Oxidation behavior of ferro-Si₃N₄ bonded SiC composite materials/Zhang Yong, Peng Dayan, Wen Hongjie, *et al*//Naihuo Cailiao. -2005,39(2):94

The specimens of ferro-Si₃N₄ bonded SiC composites were prepared by semi-dry shaping and fired at 1380 °C for 5 h in nitriding furnace using SiC (90%) and ferro-silicon powder (10%) as main starting materials and dextrin (extra 2%) as the temporary binder. Based on the varying-temperature (room temperature ~ 1400 °C) oxidation experiment, the isothermal oxidation experiments were done at 1100 °C, 1200 °C and 1300 °C respectively. The microstructures and phase compositions of specimens after oxidation experiment at 1300 °C for 3 h were analyzed. The results indicated that the oxidation mechanism of ferro-Si₃N₄ bonded SiC composites during 1100 ~ 1300 °C was: the mass change per unit area at initial oxidation stage was in agreement with beeline rule, in the intermediate stage in agreement with conic, and in the final oxidation period in agreement with parabola rule. Compared with the inner part which having more pores, a compact oxidized layer formed on the surface of ferro-Si₃N₄ bonded SiC after oxidation experiment at 1300 °C for 3 h. The product of SiO₂ formed protecting film at the surface of the specimens, which filled the pores and prevented the further oxidation of materials.

Key words: Ferro-Si₃N₄, Silicon carbide, Composite ceramic, Oxidation

Author's address: High Temperature Material Institute, Central Iron & Steel Research Institute, Beijing 100081, China