

试验研究

添加氮化硅对莫来石碳化硅材料性能的影响

张 雍¹, 刘 伟², 蔡国庆², 刘玉瑛²

(1 山东理工大学 材料科学与工程学院, 山东 淄博 255311; 2 山东耐火材料集团有限公司, 山东 淄博 255311)

摘 要:以莫来石、红柱石为主要原料,加入不同含量的氮化硅、碳化硅细粉,探讨了添加氮化硅对莫来石碳化硅材料性能的影响。结果表明:在1 450 ℃下制备的材料的气孔率基本维持在15%左右,体积密度在2.45 g/cm³左右,烧后线变化率相差不大,高温抗折强度和荷重软化温度也分别能够达到29.8 MPa和1 560 ℃,都表现出了较高的水准,且基本不受氮化硅加入量的影响;添加氮化硅能够提高材料的抗热震性能,但材料的常温耐压强度随着氮化硅含量的增加呈降低趋势;材料在烧结过程中,氮化硅和碳化硅均发生了氧化并在材料表面形成一层黄褐色氧化产物,其主要为玻璃相;在材料的截面出现致密层,且致密层的厚度随着氮化硅含量的增加而减小。

关键词:氮化硅;碳化硅;莫来石;性能

中图分类号:TQ175.6

文献标识码:A

文章编号:1004-4620(2016)06-0056-04

1 前 言

莫来石质材料具有良好的高温力学性能、低/较低的热膨胀系数和热导率、优异的高温抗蠕变特性及化学稳定性,但由于莫来石中[SiO₄]和[AlO₄]四面体结构基元在空间的排列会随Al/Si比的变化而在结构中出现不同程度的周期性的氧缺位,使得莫来石结构中晶格间空隙较多,从而导致莫来石材料的强度较低,影响了其在工业生产中的应用^[1]。而碳化硅(SiC)的化学键主要是为共价键,具有高熔点、高硬度,化学性质稳定,耐腐蚀、耐高温、耐磨损、抗冲刷等优良性能。与碳化硅一样,氮化硅(Si₃N₄)也是一种共价键极强的非氧化物,由其制得的材料具有耐高温、强度大、硬度高及热稳定性、耐磨性、抗氧化性好等。由于Si₃N₄具有比SiC有更强的共价键,所以在某些性质上比SiC更为优良^[4-5]。

莫来石碳化硅材料已经在很多领域得到了广泛的应用。本研究主要探讨氮化硅的添加对莫来石碳化硅材料性能的影响。

2 试验方法

2.1 试验原料

莫来石颗粒(3~1 mm),红柱石颗粒(3~1 mm, 1~0 mm),氮化硅粉(含氮量为35%,粒度≤0.074 mm),碳化硅粉(纯度为97%,粒度≤0.074 mm),硅微粉(纯度为96%,D₅₀=5.86 μm)。

2.2 试样制备

按照骨料:中间颗粒:细粉=40:23:37的固定比例进行配料,其中,碳化硅和氮化硅的总量占30%,

收稿日期:2016-08-08

作者简介:张雍,男,1991年生,2016年毕业于山东理工大学材料科学与工程专业,硕士。

通过调整碳化硅与氮化硅的比例配制了4个不同配比的配方,如表1所示。结合剂为聚乙烯醇溶液,添加量均为3.6%。

表1 碳化硅与氮化硅的配比

试样编号	碳化硅/%	氮化硅/%
S1	30	0
S2	20	10
S3	10	20
S4	0	30

将混练好的泥料在300T自动压砖机上以相同的打压程序压制成230 mm×114 mm×65 mm的标准砖形,在氧化气氛下于1 450 ℃保温8 h烧成。

2.3 性能测试

按照GB/T 2997—2000《致密定形耐火制品体积密度、显气孔率和真气孔率试验方法》测试试样气孔率及体积密度;按照GB/T 5998—2007《耐火材料加热永久线变化试验方法》中的体积测量法测试试样的加热线变化率;按照YB/T 370—1995《耐火材料荷重软化温度试验方法 非示差升温法》测定试样的荷重软化温度;按照GB/T 3002—2004《耐火材料高温抗折强度试验方法》测试试样的高温抗折强度;按照GB/T 5072—2008《耐火材料常温耐压强度试验方法》测试试样的常温耐压强度;按照YB/T 376.1—1995《耐火制品抗热震性试验方法》测试试样的抗热震性。并采用X射线衍射对试样的物相组成进行了分析。

3 结果与讨论

3.1 显气孔率和体积密度

经1 450 ℃烧成的试样的显气孔率和体积密度如表2所示。由表2可知,4种试样的显气孔率和体积密度几乎没有受到碳化硅与氮化硅加入比例变

化的影响,这是因为试样的制备工艺完全保持一致,而且氮化硅和碳化硅氧化后的产物都是二氧化硅,虽然二者高温稳定性不同,但4种原料配比中两者共同所占比例相对较小(占原料总质量的30%),其氧化增重的效果相差不大,所以4种试样的致密程度和体积密度几乎相同。

表2 试样的显气孔率和体积密度

试样编号	显气孔率/%	体积密度/(g·cm ⁻³)
S1	14.78	2.46
S2	14.40	2.46
S3	14.65	2.45
S4	15.66	2.44

3.2 烧后线变化率

试样的烧后线变化率如表3所示。由表3可知,采用不同原料配比制备的试样,烧后其体积都发生了不同程度的膨胀,且线变化率较小。由于本实验选用的原料中含有大量的红柱石,且4个配方中红柱石的加入量相同,红柱石的莫来石化虽然可以导致材料的体积膨胀,但由于选用的原料均为工业原料,含有一定量的碱性金属氧化物,这会导致红柱石在莫来石化的过程中产生大量的液相,而且碳化硅和氮化硅在氧化后生成的二氧化硅也会以液相的形式存在,同时选用的添加剂也能形成液相,这些大量液相的存在抵消了部分红柱石在莫来石化过程中产生的膨胀,所以试样的线变化率较小且不同试样相差并不大^[6]。

表3 试样的烧后线变化率

试样编号	S1	S2	S3	S4
烧后线变化率/%	0.89	0.54	0.67	0.83

3.3 常温耐压强度

经1450℃烧成的试样的常温耐压强度如图1所示。由于4个配比中氮化硅含量是逐渐增多的,因此也可将图1视为试样耐压强度与氮化硅加入量的关系图。从图1中看出,试样S4的常温耐压强度为129.2 MPa,而对于加入氮化硅的烧后试样,其常温耐压强度都在100 MPa以下,并且总体来看,随着氮化硅加入量的增多,试样的常温耐压强度呈逐渐降低的趋势。这是因为当材料表面的碳化硅和氮化硅发生氧化后,会形成氧化层阻止氧气进入而导致材料内部氧分压较低,使碳化硅和氮化硅的氧化产物转变为气态的一氧化硅而向外扩散,导致材料内部结构变得疏松,进而导致材料的耐压强度降低^[7],而碳化硅在高温状态下的稳定性要强于氮化硅^[8],氮化硅含量高的试样由于氮化硅更容易氧化,其内部结构相对更加疏松,因而耐压强度更低。

3.4 荷重软化温度

荷重软化温度是耐火材料的一项重要的高温

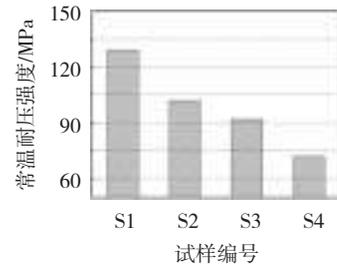


图1 试样的常温耐压强度

机械性能指标。本试验所制备的试样的荷重软化温度如图2所示。

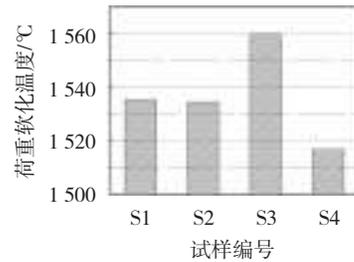


图2 试样的荷重软化温度

经1450℃烧成的试样S1、S2、S3和S4的荷重软化温度 $T_{0.6}$ 分别为1535.3、1534.3、1560和1516.7℃,说明在一定范围内,增加氮化硅的添加量,可以提高复相材料的荷重软化温度,这是由于氮化硅具有比碳化硅更强的共价键,比碳化硅拥有更加优良的高温性能。但当氮化硅加入比例过高时,试样的荷重软化温度降低,这是由于氮化硅比碳化硅更容易被氧化,试样中氮化硅含量越高,其氧化程度越大,同时由于原料中碱性金属氧化物和添加剂的存在,在高温条件下试样内部形成的液相也相对越多,从而降低试样在高温条件下的强度,导致材料的荷重软化温度降低。因此,如需使复相耐火材料的荷重软化温度达到高水准,需要合理控制氮化硅的添加量。

3.5 高温抗折强度

经1450℃烧成的试样在1100℃下保温2h后的高温抗折强度如图3所示,试样S1、S2、S3和S4的高温抗折强度分别达到了26.3 MPa, 29.8 MPa, 24.4 MPa和25.1 MPa,试样S3(碳化硅与氮化硅加入比例为2:1)的高温抗折强度最高,说明随着氮化硅含量的增加,复相材料的高温抗折强度呈先升高后降低的趋势。在一定范围内,复合添加碳化硅和氮化硅可对材料的高温抗折性能起到较好的增强效果,这与氮化硅的高温稳定性有关,虽然氮化硅的高温性能比碳化硅更好,但随着氮化硅含量的增加,氧化产物二氧化硅的总量增加,过多的二氧化硅存在不利于材料的强度,因此材料的高温抗折强度降低。

3.6 抗热震性

将试样S1、S2、S3、S4分别在1100℃保温15

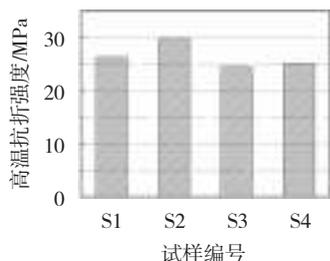


图3 试样1 100 °C高温抗折强度

min后水冷,循环10次后的残余耐压强度和耐压强度保持率如图4所示,热震10次后不同试样的残余抗折强度分别为69.6、66.1、79.4和74.1 MPa;与未进行热震处理的试样的耐压强度相比,其耐压强度保持率分别达到了53%、65%、80%和84%,即随着氮化硅含量的增加,试样的耐压强度保持率逐渐升高,说明随着氮化硅含量的增加,复相耐火材料的抗热震性能明显提高。

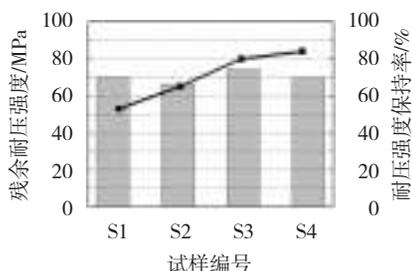


图4 热震10次后试样的残余耐压强度及耐压强度保持率

3.7 材料性能变化的矿物学机理分析

3.7.1 表面氧化层的物相分析

经1450 °C烧结后的试样表面出现黄褐色物质,且随氮化硅含量的增加,试样表面的颜色由青灰色逐渐向黄褐色过度。氮化硅和碳化硅在空气气氛下的高温条件中会发生氧化生成 SiO_2 ,材料表面的氮化硅和碳化硅氧化后形成氧化层,将材料包

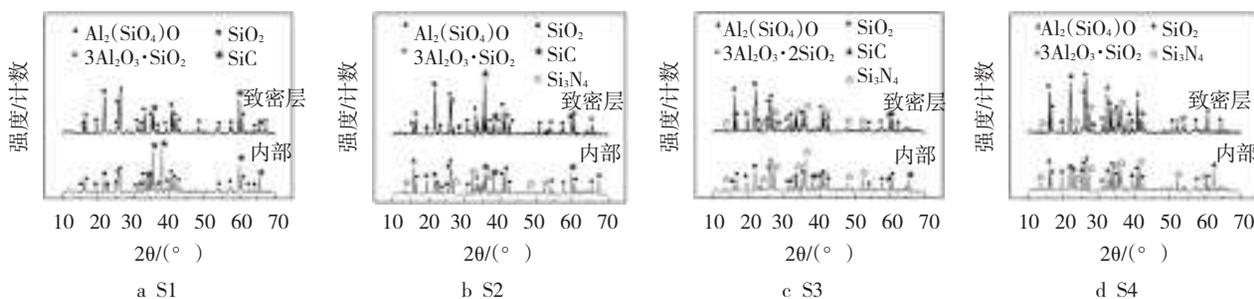


图6 试样致密层和内部区域的XRD图谱

在试样S1的配料中只添加SiC作为增强相而没有添加 Si_3N_4 ,其物相组成主要是莫来石、红柱石、方石英和碳化硅(见图6a)。此外,试样S1的致密层和内部均有 SiO_2 存在,且试样内部 SiO_2 的衍射峰强度较试样表面峰强度小。同时,试样S1的致密层和内部也都有SiC存在,且试样内部的SiC衍射峰强度强于试样致密层。这是由于在烧结过程中,试样表层的SiC首先被氧化,氧化产物为 SiO_2 。而生成的 SiO_2

裹起来阻止氧气进入材料内部,从而使材料内部的氧分压降低,导致氮化硅和碳化硅的氧化产物转变为气态的 SiO , SiO 扩散到氧分压较高的表面又与氧气发生反应生成 SiO_2 ;相同条件下,氮化硅发生氧化生成氧化层的速率比碳化硅要快,且与碳化硅相比,氮化硅更容易被氧化,因而随着氮化硅含量的增加,试样表面的黄褐色氧化物也随之增多。将试样表面的氧化物刮取下来并对其进行XRD分析,所得结果如图5所示。经过分析可知,表面氧化层的物相组成主要是 SiO_2 ,同时含有少量的莫来石和 Al_2O_3 ,这些黄褐色物质是烧结过程中从复相耐火材料内部析出的玻璃相,主要是氮化硅的氧化产物。

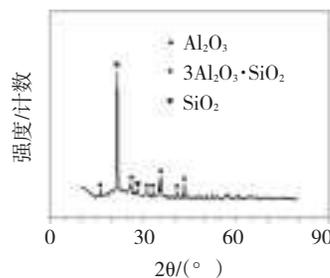


图5 复相耐火材料表面氧化物质的XRD图谱

经1450 °C烧成的试样,在靠近复相耐火材料表面的内部出现一层致密层,且致密层厚度随着氮化硅含量的增加逐渐减小。由于复相耐火材料表面氧化层的厚度随着氮化硅含量的增加而减小,而氧化层在烧结的过程中能够阻碍氧气进入耐火材料内部进而阻碍其继续发生氧化,从而影响复相耐火材料致密层的形成。因此随氮化硅含量的增加,复相耐火材料内部的致密层厚度呈逐渐减小的趋势。

3.7.2 致密层和内部的物相分析

试样致密层和内部的XRD图谱如图6所示。

能够形成一层保护膜,阻止氧气进入试样内部,使试样内部的SiC不被氧化。

在试样S2的配料中,增强相SiC与 Si_3N_4 的加入比例为2:1,因此,试样S2的主要物相组成中除了莫来石、红柱石、方石英和碳化硅外,应该还有氮化硅存在,但是从试样致密层的XRD图谱中几乎找不到 Si_3N_4 的衍射峰,只在试样内部有明显的 Si_3N_4 的衍射峰存在(见图6b)。这说明试样S2致密层中的 Si_3N_4

几乎都被氧化,而试样内部的 Si_3N_4 在经历高温烧成后留存了下来。从图6b中还可以看出,与试样S1类似,试样S2的致密层和内部均有 SiO_2 和 SiC 存在,试样内部 SiO_2 的衍射峰强度低于试样致密层,试样内部的 SiC 衍射峰强度高于试样致密层。

在试样S3的配料中,增强相 SiC 与 Si_3N_4 的加入比例为1:2。试样S3的主要物相组成主要是莫来石、红柱石、方石英、碳化硅以及氮化硅(见图6c)。试样S3的致密层和内部都出现明显的 Si_3N_4 的衍射峰,且试样内部 Si_3N_4 的衍射峰强度要高于试样致密层。这说明试样S3致密层中仍存留着部分 Si_3N_4 ,且试样内部的 Si_3N_4 在经历高温烧成后留存了下来。此外,与试样S1、S2类似,试样S3的致密层和内部也均有 SiO_2 和 SiC 存在,试样内部 SiO_2 的衍射峰强度低于试样致密层,而试样内部的 SiC 衍射峰强度高于试样致密层。

在试样S4的配料中,只添加 Si_3N_4 作为增强相,试样S4的物相组成主要是莫来石、红柱石、方石英和氮化硅(见图6d)。和试样S1、S2、S3类似,试样S4的致密层和内部也都有 SiO_2 存在,试样内部 SiO_2 的衍射峰强度较试样表面峰强度小。同时,试样S4的致密层和内部也都有 Si_3N_4 存在,且试样内部的 Si_3N_4 衍射峰强度强于试样致密层。

4 结论

4.1 在1450℃下制备的材料的气孔率基本维持在15%左右,体积密度在2.45 g/cm³左右,烧后线变化率相差不大,高温抗折强度和荷重软化温度也分别能够达到29.8 MPa和1560℃,都表现出了较

高的水准,且基本不受氮化硅加入量的影响,添加氮化硅能够提高材料的抗热震性能,但材料的常温耐压强度随着氮化硅含量的增加呈降低的趋势

4.2 经烧结后的试样表面出现了一层氧化层,其主要成分为 SiO_2 ;随着氮化硅含量的增加,试样表面氧化物逐渐增多,试样的颜色由青灰色逐渐地向黄褐色过度。

4.3 碳化硅和氮化硅在氧化气氛中都会发生氧化且都有一定的抗氧化能力,材料内部氮化硅或碳化硅的含量明显高于试样致密层,氮化硅的引入降低了内部非氧化物材料氧化的程度,确保了材料性能的稳定。

参考文献:

- [1] 赵世柯,黄勇,汪长安,等.莫来石晶种对反应烧结 ZrO_2 /莫来石复合材料力学性能的影响[J].硅酸盐通报,2003(4):29-32.
- [2] 赵光岩,饶平根,吕明.莫来石及多孔莫来石的研究和应用[J].中国陶瓷,2006(9):13-17.
- [3] 张巍,戴文勇.氮化硅-莫来石复合材料的制备[J].中国陶瓷,2010(6):46-49.
- [4] Klemm H. Silicon Nitride for High-Temperature Applications [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2010, 93(6): 1501-1522.
- [5] 陈凯.免烧成 $\text{SiC-Si}_3\text{N}_4$ 复相耐火材料的制备与性能研究[D].武汉:中国地质大学,2014.
- [6] 丁金星.红柱石的粒度、组成和加入量对铝硅碳化硅耐火材料性能的影响[D].郑州:郑州大学,2014.
- [7] 涂军波,孙加林,洪彦若.空气气氛中烧成刚玉-氮化硅复合材料的研究[J].耐火材料,2005,39(1):31-35.
- [8] 陈春霞,李勇,康华荣,等.刚玉-氮化硅-碳化硅复合材料的性能研究[J].硅酸盐通报,2010(1):239-242.

Effects of Compound of Silicon Nitride and Silicon Carbide on Properties of Mullite Refractories

ZHANG Yong¹, LIU Wei², CAI Guoqing², LIU Yuying²

(¹ School of Materials Science and Engineering, Shandong University of Technology, Zibo 255311, China;

² Shandong Refractories Group Co., Ltd., Zibo 255311, China)

Abstract: Using mullite and andalusite as the main raw material, by adding different content of silicon nitride and silicon carbide powder, the effects of compound of silicon nitride and silicon carbide on the properties of mullite refractories were explored. The results showed that the apparent porosity of the materials remained at about 15%, and the volume density was about 2.45 g/cm³, the liner change rate was similar. The high temperature flexural strength and softening temperature have reached a high level, they can reach 29.8 MPa and 1560℃. That basically do not affected by the addition of silicon nitride. The silicon nitride can increase the thermal shock resistance of the materials, but the normal temperature compressive strength decreased with the increasing of silicon nitride content. The silicon nitride and silicon carbide in the materials were oxidized in the sintering process, and form a layer of brown oxidation products on the surface of the materials. The oxidation products was mainly glass phase. Dense layer was appeared in the cross section of the materials. The thickness of the dense layer of the materials decreased with the increasing of silicon nitride content.

Key words: silicon nitride; silicon carbide; mullite; property