

β -sialon/SiC 耐火材料的氧化行为^①

曹顺华

(中南工业大学粉末冶金研究所, 长沙 410083)

摘 要

考察了低成本 β -sialon/SiC 耐火材料的氧化动力学规律及相应的微观机理和某些因素(如 SiC 的含量、材料密度、 Fe_2O_3 夹杂)对氧化微观过程的影响。

关键词: β -sialon/SiC 耐火材料 氧化动力学 氧化过程的微观机理

在冶炼装备中采用优质耐火材料是有效地降低金属材料成本的一条重要途径。例如, 采用 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ 耐火材料砌筑高炉的关键部位, 在保证强化冶炼操作的同时, 使炉龄由原来的 4~6 年提高到 10 年左右^[1]。又如, 用它构筑 Al、Zn、Cu、Ni、Sn、Cd、Co 等有色金属冶炼炉时, 也可使炉龄成倍提高^[2]。八十年代后期, 人们发现 β -sialon/SiC 耐火材料的强度、化学稳定性及耐热冲击能力等更为优异, 并用它构筑冶炼设备, 取得了很好的使用效果。然而, 现有的 β -sialon 和 Si_3N_4 结合的 SiC 耐火材料均存在成本昂贵问题。这在相当程度上成为大规模工业应用的障碍。为此, 作者采用一种新工艺合成了低成本的 β -sialon/SiC 耐火材料, 其室温耐压强度达 300 MPa 以上, 并对冶金熔体显示出优良的耐蚀性能。研究发现, 冶金熔体对 β -sialon/SiC 耐火材料的侵蚀是通过与其对应氧化物间的相互作用而实现的。因此, 研究 β -sialon/SiC 耐火材料的氧化行为对于进一步了解其耐侵蚀机理具有积极的意义。

1 实验方法

1.1 试样制备

将含有 Al_2O_3 、 SiO_2 、C 的结合相原料与一

定粒度组成的 SiC 颗粒混合均匀。经模压成形后制得尺寸为 $\phi 12\text{mm} \times 10\text{mm}$ 的压坯。然后将压坯置于氮气中按规定的工艺制度进行氮化和烧结, 得到 β -sialon 结合 SiC 耐火材料试样。

1.2 氧化试验

经表面处理的试样被置于空气流动状态良好的箱式 SiC 棒炉中进行氧化实验。试样的抗氧化能力用其单位外表面上的质量增量来表征。即:

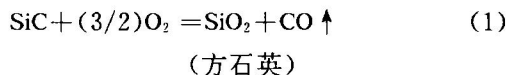
$$\Delta m = (m - m_0)/S$$

式中 S 为试样的外表面积, m , m_0 分别为试样在氧化前后的质量(mg), Δm 为单位面积上质量增量(mg/cm²)。

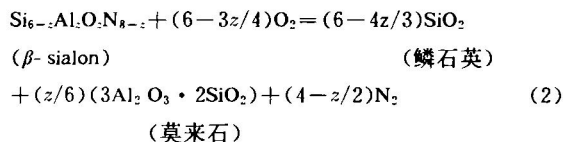
2 实验结果与讨论

2.1 β -sialon/SiC 耐火材料氧化动力学特性

图 1~3 为 β -sialon/SiC 耐火材料在不同条件下的氧化动力学曲线。可以看出, 氧化增量 Δm 与氧化时间 τ 的二分之一次方成正比, 即 $(\Delta m)^2 \propto \tau$ 。说明其氧化动力学表现为抛物线规律。 β -sialon/SiC 耐火材料在空气中的氧化反应如下:



① 收稿日期: 1993 年 10 月 25 日



式中 SiO_2 —方石英; $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_2\text{O}_2\text{N}_{8-z}$ — β -Sialon; $(6-\frac{4}{3}z)\text{SiO}_2$ —鳞石英; $\frac{z}{6}(3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2)$ —莫来石

据热力学计算, 以上两反应的 ΔG 即使在室温也为负值, 即存在氧化的可能性。然而,

事实却表明 SiC、 β -sialon 具有优异的抗氧化能力。这归结于 SiC、 β -sialon 相被氧化后所生成的氧化物的结构致密, 且与基体结合牢固, O_2 必须通过在氧化膜中的扩散方能到达膜内侧, 方能继续与基体发生氧化反应之故, 即 O_2 的扩散速度控制氧化速度。这种氧化过程被称为“钝化氧化”或“保护性氧化”^[3]。

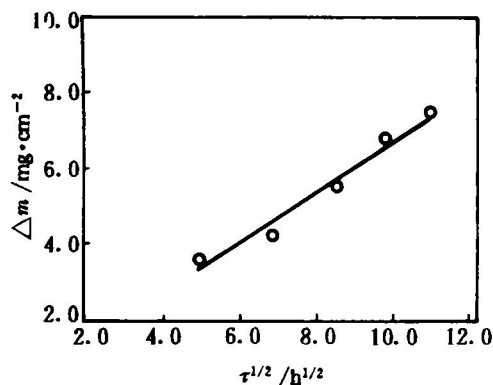


图1 试样在 900 °C 的氧化增量与氧化时间 $\tau^{1/2}$ 间的关系

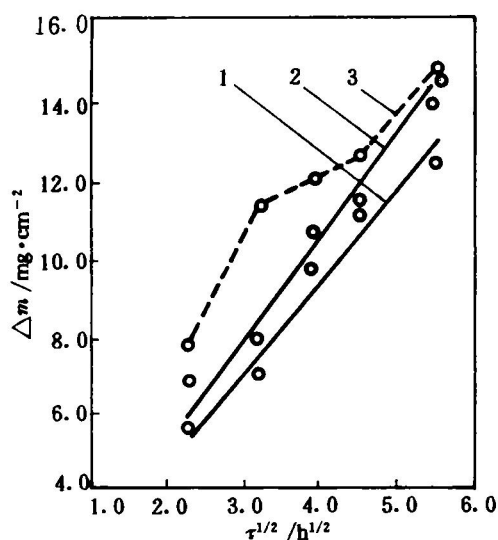


图2 不同条件下的试样氧化增量与时间 $\tau^{1/2}$ 间的关系 (1050 °C)

1—密度为 2.35 g/cm³; 2—密度为 2.20 g/cm³;
3—密度为 2.35 g/cm³, 外加 0.5% Fe₂O₃

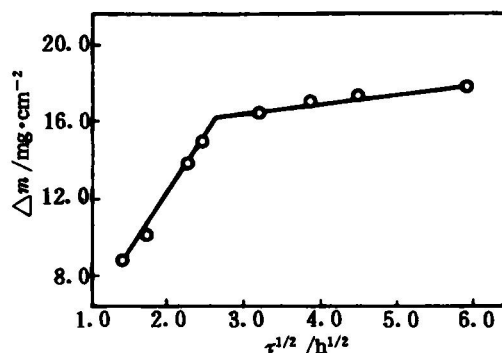
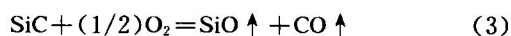


图3 试样在 1200 °C 时的氧化增量 Δm 与时间 $\tau^{1/2}$ 间的关系

如图 3 所示, 在 1200 °C 氧化大约 10 小时以后, 氧化过程进行得相对缓慢。造成这一现象的直接原因是试样中存在着大量微孔隙。如图 4 所示, 在某一微孔隙周围取出一微体积作为分析对象。在氧化初期, 试样外表面及微孔隙内壁的基体参与氧化反应。当氧化达到一定程度后, 将有两种过程发生: (1) 由于氧化膜的增厚造成微孔隙的尺寸减小或孔隙封闭, 氧通过微孔隙扩散进入试样内部的量下降和参与氧化反应的有效内表面积减小, 导致了氧化速度下降; (2) 氧沿着微孔隙向内部扩散过程中由于氧化反应的进行而不断消耗, 从而使得在微孔隙内由外向里产生氧分压梯度。考虑到材料中 SiC 含量较 β -sialon 多及其化学稳定性相对较差, 在此仅以 SiC 为例加以说明。根据热力学计算结果, Si-C-O 体系中相的稳定性状态图如图 5 所示^[4]。从图中可以发现, 低的氧分压和较高的氧化温度容易造成 $P_{\text{O}_2} < P_{\text{CO}} + P_{\text{SiO}}$ 这一热力学条件。即在微孔内部深处, SiC 将发生如下氧化反应:



当 SiO 从微孔隙中逸出时, 大部分 SiO 将因外部的氧分压 P_{O_2} 较高而被氧化成 SiO_2 , 并沉积在微孔隙外端部附近。其结果又加剧了微孔隙的封闭。上述两过程在某种程度上起着相互促进的作用, 直到微孔隙被完全封闭为止。关于上述两过程进行的可能性, 我们在实验过程中观察到只有在 1200 °C 氧化时才发现 SiO 挥发逸出和试样表面上形成了细小“斑点”, 这便是支持依据。

试样密度对氧化速度有明显影响。图 2 所示的氧化动力学曲线反映出这一规律。试样密度愈低, 其中的孔隙度也愈高, 氧扩散进入试样内部的通道增多, 有效氧化表面也增大。从

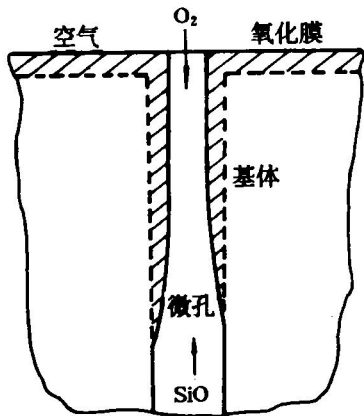


图 4 微孔隙尺寸减小或封闭过程示意图

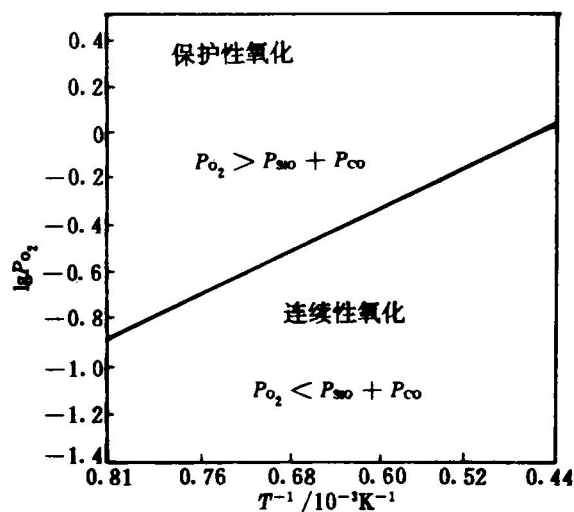


图 5 Si-C-O 体系中相稳定性状态图

而氧化增量增大。因此, 设法进一步提高耐火材料的密度是改善其抗氧化能力的一条有效途径。

2.2 相组成对氧化增量的影响

图 6 上为试样在氧化前的 X 射线衍射分析结果。可以看到, SiC 为主晶相, β -sialon 为次晶相。图 7 表示 SiC 含量对试样氧化增量的影响。从图中看到, SiC 含量愈高, 试样的氧化增量也愈大。这表明 SiC 的抗氧化能力不如 β -sialon。图 6 下为试样氧化后的 X-射线衍射分析结果。表明由 SiC 氧化所得到的方石英峰值较高, 而莫来石则没有反映出来。造成这一现象的直接原因除试样中 β -sialon 相含量较少外, 一般认为是氧在方石英中的扩散系数较在莫来石或磷石英中高所致^[5]。作者认为, 除上述原因外, 还可能与基体 (SiC, β -sialon) 及相应氧化物间的比容差有关。它们的密度值 (g/cm³) 分别为: SiC—3.2; 方石英—2.33; β -sialon—~3.1; 莫来石—3.16; 磷石英—2.27。从这些数据可以看到, SiC、方石英间的密度差较大, 而 β -sialon 与莫来石+磷石英混合物间的这种差异较小, 且随 β -sialon (分子式为 $Si_6-zAl_zO_2N_{8-z}$) 的 z 值增加而进一步减小。也就是说, SiC、方石英间的比容差大。其结果是, 在相界附近区域贮存了弹性应变能, 将在方石英

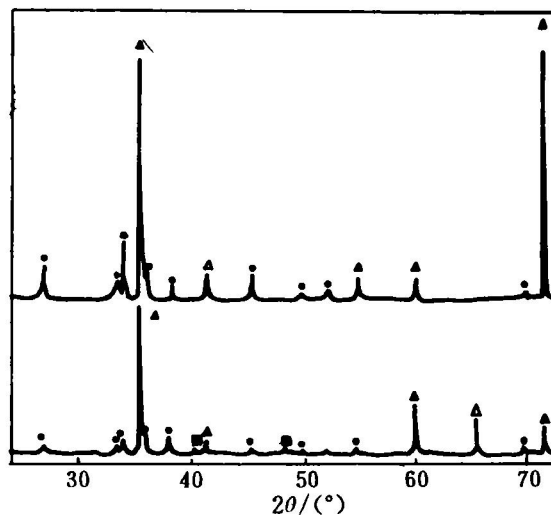


图 6 试样在氧化前后的 X 射线衍射谱

●— β -sialon; ▲—方石英; □—磷石英

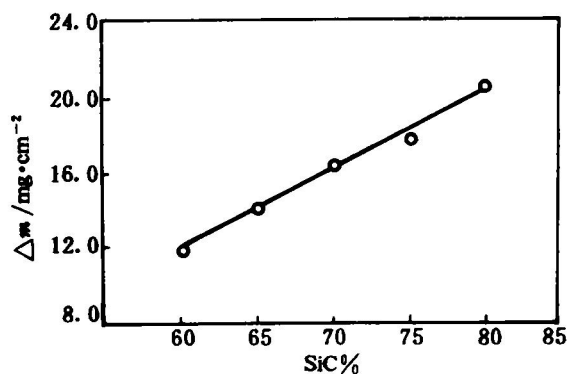
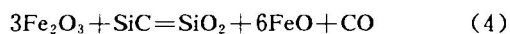


图7 氧化增量 Δm 与 SiC 含量间的关系

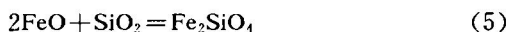
中诱发位错的形成,导致氧在方石英中的扩散速度进一步增大。相比之下 β -sialon 与莫来石+鳞石英混合物间的这种作用就弱得多。因此, SiC 的抗氧化能力不如 β -sialon 优越。

2.3 Fe_2O_3 夹杂的影响

如图2的曲线3所示,外加0.5%的 Fe_2O_3 对氧化动力学有显著的影响,且不遵循典型的抛物线规律。这主要是由于 Fe_2O_3 的存在引入了附加反应,使氧化过程复杂化。在氧化初期,主要发生如下反应



从而加速了氧化过程。当 Fe_2O_3 全被还原成 FeO 以后,这种促进 SiC 氧化的作用消失。FeO 与 SiO_2 发生固相反应,即



从(4)、(5)两反应可以看到,要使 FeO 全部参与形成 Fe_2SiO_4 的反应,反应(4)仅能提供所需 SiO_2 总量的三分之一,而另外三分之二则来自反应(1)。这样,必然在 FeO 所处的位置出现氧化膜的溶解,从而加速氧化过程。随着 FeO

的全部转化,这种对氧化过程的加速作用也将消失。生成的 Fe_2SiO_4 部分填充到微孔隙中,阻碍氧的扩散过程。当温度超过 1490℃ 以后, Fe_2SiO_4 成为液相,又会促进氧化。并且,大大降低耐火材料的荷重软化温度和高温强度。因此,要尽量降低 β -sialon/SiC 耐火材料中 Fe_2O_3 的含量。

3 结 论

(1) β -sialon/SiC 耐火材料的氧化动力学符合典型的抛物线规律。其氧化过程为“保护性氧化”。

(2) β -sialon/SiC 耐火材料在 1200℃ 氧化动力学曲线出现转折。这归结于材料中微孔隙的贡献,即微孔隙的封闭。

(3) 提高密度和降低其中 Fe_2O_3 含量是改善 β -sialon/SiC 耐火材料抗氧化能力的有效途径。

参考文献

- 1 Brown R W. In: Ironmaking Conference Proceedings, 1990, 343—260.
- 2 韩行禄,刘景林. 见:耐火材料应用,北京:冶金工业出版社,1986,376—411.
- 3 Heuer A H, Lou Victor L K. J of Amer Ceram Soc, 1990, 37, 2789—2803.
- 4 李庭寿等. 耐火材料, 1990, (6), 12—15.
- 5 Riley F h(ed). Nitrogen Ceramics, NATO Advanced Study Institutes Applied Science Series No23, Noordhoff International, heyden, 1974, 694.