

较低温度下制备自结合氮化硅铁制品

陈俊红 孙加林 占华生 刘晓光 洪彦若

北京科技大学无机非金属材料系, 北京 100083

摘要 为了深入了解闪速燃烧法制备的 Fe-Si₃N₄ 作为高温领域中新型原料的优良特性, 用粒度小于 74 μm 的 Fe-Si₃N₄ 原料制成 φ50 mm×80 mm 的试样, 成型压力为 250 kN, 经 1500℃ 恒温 3 h 空气条件下烧成后, 在试样内部钻取 φ36 mm×50 mm 圆柱体进行气孔率、体积密度及常温耐压强度等指标检测, 并结合 XRD, SEM, EDS 及 DTA-TG 等进行了分析. 结果表明, 用纯 Fe-Si₃N₄ 原料, 不添加任何烧结助剂, 依靠原料自身的 Fe₃Si 以及原料中铁固溶体同氮化硅反应生成的 Fe₃Si 的结合作用, 在空气条件下低温烧成制备氮化硅铁耐火材料是可行的.

关键词 氧化硅铁耐火材料; 自结合; 低温制备; 烧结
分类号 TB39

氮化硅为共价键化合物, 自扩散系数低, 难于烧结, 所以, 以氮化硅为原料的制品的烧结温度都在 1850℃ 以上, 而且多数要添加烧结助剂. 氮化硅铁为氮化硅与铁相材料的复合体系^[1-3], 铁相材料的熔点相对较低; 以单纯的氮化硅铁为原料, 依靠材料自身的结合作用是否可以在空气条件下低温烧成制备出性能较好的氮化硅铁耐火材料. 关于这方面的文献却未见报道, 为此本文拟对其可行性进行实验探讨.

1 实验

氮化硅铁是以粒度小于 74 μm 的 FeSi75 为原料经闪速燃烧合成工艺制备的. 原料 FeSi75 由闪速炉炉顶连续加入到炉内的高温氮气流中, 在 1550℃, 0.2 MPa 压力的氮气中闪速燃烧, 生成氮化硅铁. 反应形成的氮化硅铁受重力作用落入产物池中.

取 74 μm 的氮化硅铁原料, 以胶水为临时性结合剂, 液压成型为 φ50 mm×80 mm 的试样, 压力为 250 kN. 干燥后于空气气氛中烧成, 烧成温度为 1500℃, 恒温 3 h. 自然冷却至室温后, 用 φ36 mm 金刚石钻头在试样内部钻取 φ36 mm×50 mm 圆柱体进行气孔率、体积密度、常温耐压强度等性能的检测, 同时进行 XRD, SEM 及 EDS 分析.

取 74 μm 的氮化硅铁细粉进行差热 (DTA)-

热重 (TG) 分析, 实验仪器型号为 NETZSCH Thermal Analyzer STA449C. 升温范围为 35~1500℃, 升温速率为 10℃·min⁻¹, 空气气氛.

2 实验结果与讨论

2.1 实验结果

(1) 氮化硅铁制品烧后的显微分析. 图 1(a) 为烧后氮化硅铁制品的断口结构. 从图中看出, 烧后的氮化硅制品存在两层: 其一为致密层, 其二为内部灰白色部分. 颜色较深的致密层的元素主要为 Si, Fe, O, Al 等, EDS 如图 1(b), 说明氮化硅铁已经氧化.

图 2 为烧后氮化硅铁制品内部灰白色部分 (ZFSN) 与氮化硅铁原料 (FSN) 的 XRD 对比. 从图中看出, 烧后氮化硅铁中除 α-Fe 消失外, 其余物相都存在. 烧后材料中的含铁材料仅为 Fe₃Si. 图 1 中内部灰白色部分的显微结构如图 3. 从图中看出, 亮白色的 Fe₃Si 已经大都跑到颗粒间隙, 充当了氮化硅颗粒的粘结剂而把氮化硅颗粒粘到了一起.

(2) 氮化硅铁制品的性能指标. 烧后氮化硅铁制品的性能指标检测见表 1.

(3) 氮化硅铁原料的 DTA-TG 分析. 氮化硅铁原料的 DTA-TG 曲线如图 4. 从图中看出, 氮化硅铁原料从 600℃ 开始缓慢增重, 1100℃ 之后增重相对加快. 放热峰的出现温度为 1127.2℃, 并伴随失重.

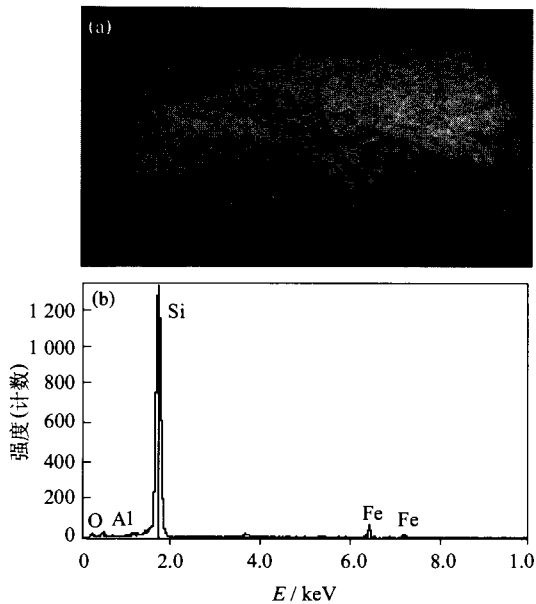


图1 烧后氮化硅铁制品的剖面结构(a)及EDS分析(b)
Fig.1 Section structure (a) and EDS analysis (b) of calcined Fe-Si₃N₄ samples

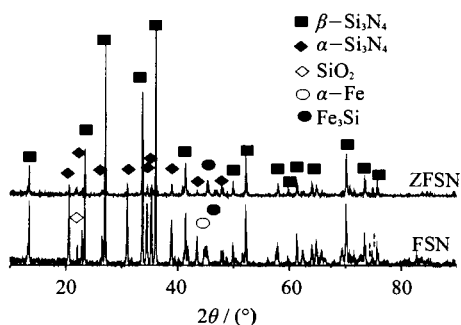


图2 ZFSN与FSN的XRD图谱
Fig.2 XRD patterns of ZFSN and FSN

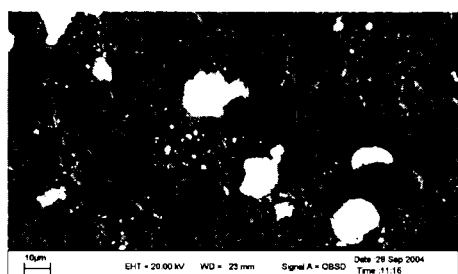


图3 氮化硅铁制品的内部结构
Fig.3 Interior structure of on an Fe-Si₃N₄ sample

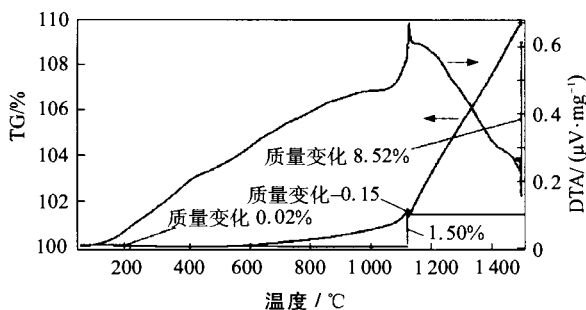


图4 氮化硅铁原料的DTA-TG曲线
Fig.4 DTA-TG curves of Fe-Si₃N₄

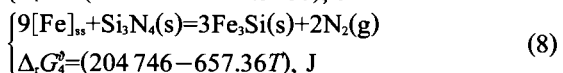
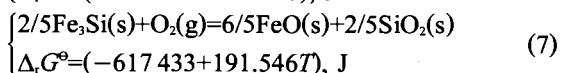
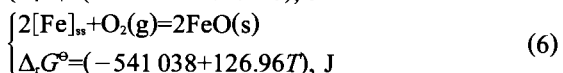
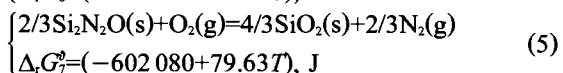
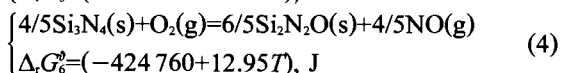
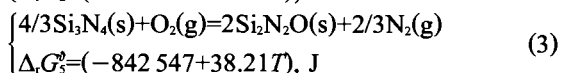
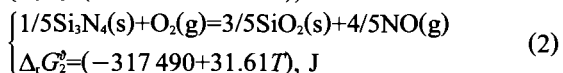
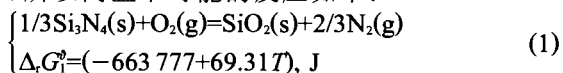
表1 氮化硅铁制品的性能指标

Table 1 Performance indexes of Fe-Si₃N₄ samples

试样	气孔率/%	体积密度/(g·cm ⁻³)	耐压强度/MPa
试样1	39.6	2.09	33.5
试样2	39.0	2.12	37.3
试样3	40.1	2.09	32.7
平均值	39.6	2.10	34.5

2.2 分析与讨论

由于氮化硅铁原料中含有Si₃N₄, α-Fe及Fe₃Si等, 所以高温下可能的反应如下:



式中, [Fe]_{ss} 为α-Fe 固溶体中的铁。

由文献[4], 在高氧分压条件下, 氮化硅趋向于进行式(1)和式(2)的反应; 而且式(1)进行的Gibbs自由能最小, 最容易进行. 为便于比较氮化硅铁材料烧结过程中化学反应发生顺序的先后, 仅将反应式(1), 式(6), 式(7), 式(8)的自由能与温度的关系绘于图5. 由图中看出, 在低温状态下氮化硅氧化的Gibbs自由能(见图5中直线1)最小, 氮化硅被氧化的反应是优先进行的; 随着温度的升高, 反应式(8)的Gibbs自由能(见图5中直线8)变得最小, 铁与氮化硅之间的反应变得更容易进行; 而在整个温度范围内, 铁相材料氧化的Gibbs自由能(见图5中直线6, 直线7)都不是最小, 所以, 铁相材料的氧化反应可能始终处于被抑制状态, 仅有在氮化硅的氧化及氮化硅同铁的反应进行之后才可能发生。

从DTA-TG曲线可知, 低温阶段, 氮化硅铁氧化增重的速率很缓慢, 氧化量较少, 形成致密层的可能性不大, 此阶段应为氮化硅的氧化; 随着温度的升高, 1127.2°C时; 在DTA曲线上出现较强的放热峰, 同时在TG曲线上出现失重, 结合

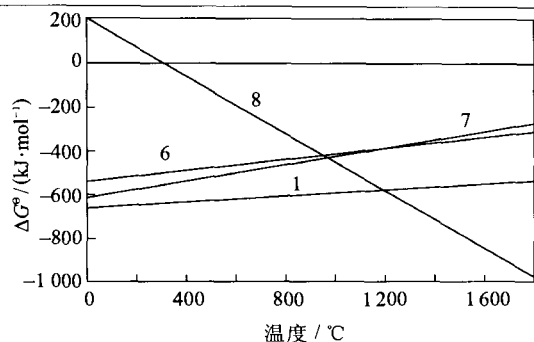


图5 反应自由能与温度的关系

Fig.5 Relations between reaction free energy and temperature

上述反应式, 反应前后体系失重的仅有反应式(8), 这说明在此温度下, 铁同氮化硅发生反应生成了 Fe_3Si , 并释放出氮气. 这与前述的热力学计算也是一致的.

氮气的生成将使氮化硅铁制品内部的氧气浓度下降, 氧分压降低, 从而保证内部的氮化硅不被氧化或氧化速率降低. 而在式(8)进行之后, 氮化硅氧化的速率迅速增加, 反应量增多, 氧化致密层形成. 同时, 由于氧化层中氮化硅氧化之后, 铁相材料氧化形成 FeO ; 而 FeO 的形成降低了氧化层釉的粘度^[5], 氧化层致密化进程加快, 不但使其内部得到封闭, 避免外部氧源的进入, 而且内部的氮气源也保证了氮化硅的稳定性, 如此, 内部就形成了以 Fe_3Si 为主要结合相的氮化硅材料. 据文献[6], 1500°C 氮化硅稳定存在的氧分压 (P_{O_2}/P^0) 大约在 10^{-21} MPa 以下. 对于以氮化硅为主的材料, 在如此条件下的烧结是不可能的, 也不会有强度的. 但是, 本实验制成的氮化硅铁

制品在气孔率为 40% 的情况下强度仍是高达 30 MPa, 这个指标对于高气孔率耐火材料来讲还是比较高的. 最主要的强度来源就是 Fe_3Si 的结合作用, 其中既有反应式(8)生成的新生态 Fe_3Si , 同时也有原体系材料中的 Fe_3Si ; 而不是依存于外来添加剂, 主要是建立在自身体系材料的基础上的, 依靠 Fe_3Si 在氮化硅颗粒之间的粘结而赋予制品以较高的强度. 以纯氮化硅铁为原料, 依靠自身的结合作用低温烧结制备氮化硅铁制品是可行的, 如果加以改进使其致密, 则材料的性能会更好.

3 结论

以纯 $\text{Fe-Si}_3\text{N}_4$ 为原料, 不添加任何烧结助剂, 依靠原料自身的 Fe_3Si 以及原料中的铁固溶体同氮化硅反应生成的 Fe_3Si 的结合作用, 在空气条件下低温烧结制备氮化硅铁耐火材料是可行的.

参考文献

- [1] 陈俊红, 孙加林, 刘晓光, 等. 闪速燃烧合成的氮化硅铁的研究. 云南大学学报(自然科学版), 2004, 26(4A): 218
- [2] 陈俊红, 孙加林, 薛文东, 等. FeSi75 铁合金显微结构与氮化性能的研究. 铁合金, 2004(3): 18
- [3] 陈俊红, 孙加林, 洪彦若, 等. 铁元素在氮化硅铁中的存在状态. 硅酸盐学报, 2004, 32(11): 1347
- [4] 李文超. 冶金与材料物理化学. 北京: 冶金工业出版社, 2001. 44
- [5] 倪文, 李建平, 方兴, 等. 矿物材料学导论. 北京: 科学技术出版社, 1998. 82
- [6] 王林俊. $\text{MgO-Si}_3\text{N}_4$ 复合耐火材料制备、组成和性能研究: [学位论文]. 北京: 北京科技大学, 2004

Preparation of self-bonded products on the base of $\text{Fe-Si}_3\text{N}_4$ at low temperature

CHEN Junhong, SUN Jialin, ZHAN Huasheng, LIU Xiaoguang, HONG Yanruo

Department of Inorganic and Nonmetallic Materials, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

ABSTRACT The $\text{Fe-Si}_3\text{N}_4$ powder, synthesized by flashing combustion process, is considered as a new-style raw material for the high temperature condition, but its fine performance has not been recognized. The $\text{Fe-Si}_3\text{N}_4$ powder less than $74\ \mu\text{m}$ was made into samples of 50 mm in diameter and 80 mm in height under a molding pressure of 250 kN. The apparent porosity, bulk density and strength resistance of the samples were measured by drilling a cylinder of 36 mm in diameter and 50 mm in height in the samples, which were sintered at 1500°C for 3 h under the air condition. SEM, EDS and X-ray diffraction were employed to study the sintered samples. All the results showed that with $\text{Fe-Si}_3\text{N}_4$ as the raw material and no subsidiary materials, a refractory on the base of $\text{Fe-Si}_3\text{N}_4$ could be prepared at low temperature under the air condition with the combining action of Fe_3Si , which originated from the material and was made by the reaction between Fe and Si_3N_4 .

KEY WORDS iron-bonded silicon nitride refractory; self-bonding; low temperature preparation; sintering