

SiC 复相耐火材料的显微结构特征

□ 隋万美¹⁾ 杜玲玲²⁾

1) 青岛大学理工学院物理系 青岛 266071

2) 郑州经济技术开发区

摘要 采用反光显微镜和 SEM 分别对石英结合 SiC、莫来石结合 SiC 和 Sialon 结合 SiC 复相材料的基质相及分散相的晶粒与颗粒形貌、相界状态以及气孔形状与分布等显微结构进行了观察与分析。结果表明:连续基质结合相与 SiC 颗粒相界面结合较为致密;SiC 大颗粒中存在的尺寸大至数百微米的开口或闭口气孔,是重要的穿晶断裂源;较大尺寸的气孔主要位于片状及尖角状的粗颗粒 SiC 的密堆交叉处及结合相与弥散颗粒相之间的小角度相界结合处;基体相中存在的气孔尺寸远小于粗、中 SiC 颗粒尺度,有利于提高材料的抗热震性能。首次用显微硬度仪对 SiC 复相耐火材料中不同物相的显微硬度进行了测试,发现 SiC 复相材料中不同物相区域的显微硬度值均低于相应物相的单相材料显微硬度值。指出了 SiC 复相材料生产中应注意的工艺控制关键问题。

关键词 碳化硅,显微结构,耐火材料,高温陶瓷,复相材料

不同结合相的 SiC 复相耐火材料具有优良的高温力学性能及抗氧化、抗侵蚀等化学性能,使其作为耐火砖、板、水口及窑具等高档耐火材料在钢铁及建材领域中得到了越来越广泛的应用^[1-6]。这是一类不同颗粒级配的分散相 SiC 颗粒被细晶粒结构的连续相基质紧密包裹形成的多相材料。材料的显微结构特征既是生产工艺过程的真实记录,又是除化学组分外决定材料性能的最重要因素,因而引起材料工作者的高度重视^[7-9]。本工作对氧化物和氮化物结合 SiC 典型材料的相组成,分散相颗粒形状,基质相晶粒状态及各相的显微硬度,气孔形状与分布等显微结构特征进行了观察与分析,以期对材料的制备工艺参数和生产过程控制提供有益的参考。

1 实验方法

选用 3 种不同类型结合相的 SiC 复相耐火材料进行显微结构分析,其中自合成的两种材料分别为:采用压制法成型及廉价粘土类原料碳热还原氮化法一步工艺合成的 Sialon 结合 SiC 复相耐火材料^[5-6],采用氧化铝、铝矾土类矿物为原料及压制法成型工艺烧结合成的莫来石结合 SiC 复相耐火材料。同时,选择陶瓷厂用的石英结合 SiC 棚板窑具材料作为研究对象。在制备试样过程中,首先把试样切成平行片状,分别用 28 W、14 W、7 W、3.5 W 及 1 W 号金刚石研磨膏依次抛光备用。采用反光显微镜和 SEM 对试样中分散相 SiC 颗粒、基质相晶粒形貌及气孔分布与形状进行观察。使用 HXD-1000 型显微硬度仪测量复相耐火材料中各相的显微硬度,其荷重为 500 g,保压时间 15 s。

2 结果与分析

2.1 气孔率、吸水率及物相的显微硬度(HV)

表 1 不同物相的性能指标

项目	石英结合 SiC	莫来石结合 SiC	Sialon 结合 SiC
HV(SiC 颗粒)/MPa	18119(黑)	18561(黑)	19708(绿)
HV(结合相)/MPa	7056	7811	9516
气孔率/%	11	17	19
吸水率/%	3	7	13

从表 1 可知,处于复相材料中的绿色 SiC 颗粒的显微硬度值较黑色 SiC 颗粒的稍高,但均较报道的单相 SiC 的显微硬度值(32000 MPa)^[10]低,可能与测量压力下单个 SiC 颗粒处于具有较大弹性应变值的结合相环境有关。Sialon 结合相硬度则明显大于其他结合相,

* 隋万美:男,1957 年生,博士,教授。

收稿日期:2002-01-08

修回日期:2002-12-03

编辑:李光辉

因而组成的复相材料也应具有较高的机械强度。

2.2 SiC 颗粒形貌

用反光显微镜观察可知,试样中 SiC 颗粒的形状基本上有 3 种:近似圆形、多边形和尖角形。颗粒尺寸相差较大,在一定区域内可观察到的中等 SiC 颗粒尺寸约 60~300 μm ,而大颗粒尺寸从 1 mm 至 3 mm 不等。大颗粒所占个数百分比比较少,但占体积百分比比较大。大、中、小颗粒之间均被基质相分隔,说明分散混合工艺控制较好,这是获得均质材料的基本要求。同时,大颗粒 SiC 内部存在开口或闭口大气孔,是影响材料机械强度的不可忽视的因素。

具有多级粒度级配的复相耐火材料,其断裂破坏源主要是大尺寸颗粒界面与残余大尺寸气孔缺陷。颗粒尺寸在界面结合较差时相当于初始裂纹尺寸,是影响材料强度的关键因素。脆性断裂强度 σ_f 与晶粒度 d 的关系可表达为: $\sigma_f = K_0 d^{-1/2}$, 式中 K_0 为常数。所以,在设计材料粒度级配时应综合考虑成型效果及热震效应等影响因素。

2.3 基质相形貌

在显微镜下观察可以发现,不同基质相均形成了均匀且连续的结合相,较为紧密地包裹着不同粒度的 SiC 颗粒,相界面结合较为致密。粗、中、细 SiC 颗粒分布随机合理。SEM 观察表明,石英结合 SiC 烧结材料中基质致密化较好(图 1),气孔在基质内以及石英和 SiC 颗粒界面上均存在,基质相中气孔尺寸 < 20 μm ,但界面上气孔数量较少而孔径较大,部分可达数十甚至于近百微米。对于莫来石结合 SiC 材料,其基质相因合成过程中过渡液相存在的不均匀性,导致烧结致密化完成后气孔分布均匀性稍差,但烧结过程中合成的莫来石基质纯净,晶粒发育情况良好(见图 2),绝大部分为一次莫来石晶粒,几乎不存在无定形玻璃相,仅在孔洞局部存在一定量的针状二次莫来石(见图 3)。

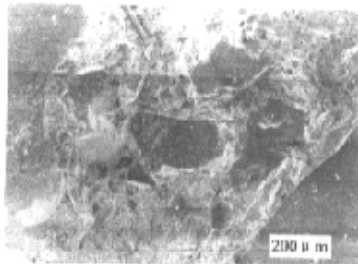


图 1 石英结合 SiC 材料中基体与颗粒形貌

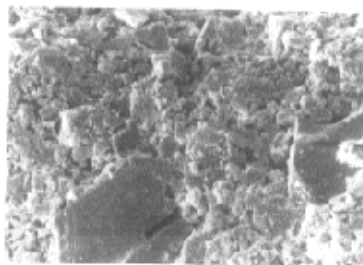


图 2 莫来石结合 SiC 材料中一次莫来石形貌

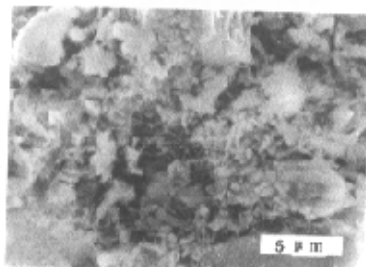


图 3 莫来石结合 SiC 材料中二次莫来石形貌

在 Sialon 结合 SiC 材料中,Sialon 结合相晶粒均匀而致密地环绕 SiC 颗粒(图 4),Sialon 结合相中看不到明显的大气孔,存在的气孔尺寸细小但数量较多,这与碳热还原法合成 Sialon 过程中还原剂的散失有关。从图 5 可以看出,Sialon 晶粒短柱状与圆粒状共存,尺寸细小均匀,无晶界玻璃相存在。这将赋予材料优异的抗热震性能及高温稳定性。

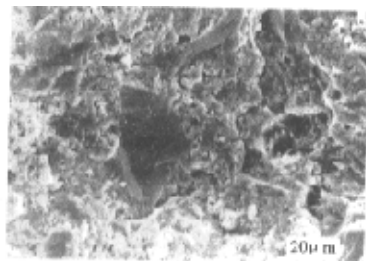


图 4 Sialon 结合 SiC 材料中基质相形貌与 SiC 颗粒分布

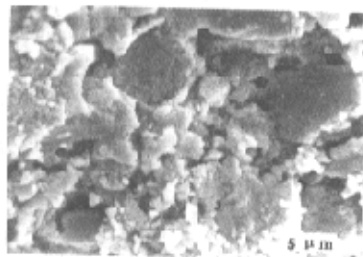


图 5 Sialon 结合 SiC 材料中 Sialon 与 SiC 颗粒形貌

自合成的 Sialon 结合 SiC 材料在 1250 °C ⇌ 水冷条件下的抗热震性能测试表明,其抗热冲击循环次数达到 250 次以上,材料表面无可观察到的裂纹。

2.4 气孔分布状态

复相材料中气孔分布在基质相内、基质相和 SiC 颗粒界面上及大颗粒 SiC 内,其分布规律是:大气孔主要存在于基质相和 SiC 颗粒界面上,特别是尖角状及片状的粗颗粒 SiC 的密堆交叉处,是主要断裂源;基质相内存在的气孔尺寸较小,数量较多,对强度基本不造成影响,且可改善材料的抗热震性;部分 SiC 大颗粒中存在大至数百微米的气孔,对材料性能造成不利影响。

3 结语

(1) SiC 复相耐火材料中不同基质的连续结合相将不同粒度及形状的 SiC 颗粒较为均匀地包裹结合在一起,相界面结合较为致密。这需要精心控制混合与成型工艺。

(2) SiC 大颗粒中存在的大至数百微米的开口或闭口气孔,是重要的穿晶断裂源,建议在 SiC 复相材料制品生产中尽量减少粗颗粒 SiC 的最大尺寸。

(3) 较大尺寸气孔主要位于片状及尖角状的粗颗粒 SiC 的密堆交叉处及结合相与弥散颗粒相之间的相界结合处,表明在块状 SiC 制粒过程中应采用适当措施,使其尽量呈圆粒状,而在混料过程中应使结合相均匀填充于粗、中颗粒之间,减少颗粒的聚集现象。

(4) 基体相中存在的气孔尺寸远小于粗、中 SiC 颗粒的尺寸,不会对材料强度造成太大影响,并对提高材料的抗热震性能有利。

(5) SiC 复相材料中不同物相区域的显微硬度值差别较大,并均低于相应物相的单相材料显微硬度值。不同结合相显微硬度值的排列顺序为:SiO₂ < 莫来石 < Sialon。

参考文献

- 1 韩行禄译. 赛隆结合碳化硅耐火材料. 国外耐火材料, 1993, 18 (6): 13 ~ 15
- 2 刘素健译. 高炉使用 Sialon/SiC 砖结果. 国外耐火材料, 1993, 18 (9): 73
- 3 蒋友康. Si₃N₄/SiC 砖在电炉钢包上的应用. 耐火材料, 1993, 27 (5): 266 ~ 268
- 4 缪勒 S. PAB 优质莫来石结合碳化硅器具. 硅酸盐学报, 1995, 23 (1): 115 ~ 119
- 5 隋万美. Sialon/SiC 复相材料研究进展. 硅酸盐通报, 1995, 14 (1): 36 ~ 40
- 6 隋万美. 赛隆结合碳化硅耐火陶瓷材料. 中国专利: 931029074
- 7 诸培南. 无机非金属材料显微结构图册. 武汉: 武汉工业大学出版社, 1994. 12
- 8 刘锡俊, 王杰曾. 显微结构对 Si₃N₄ 结合 SiC 质衬板性能的影响. 耐火材料, 1998, 32 (6): 309 ~ 312
- 9 梁义兵. 生产工艺对 Si₃N₄ 结合 SiC 砖性能的影响. 耐火材料, 1992, 26 (2): 101 ~ 103
- 10 钱之荣, 范广举. 耐火材料手册. 北京: 冶金工业出版社, 1992: 153


Microstructure features of SiC multiphase refractories/Sui Wanmei, Du Lingling//Naihuo Cailliao. -2003, 37(1): 45

The microstructure features of SiC multiphase refractories such as particle shapes or grain growth states of disperse and matrix phases, dimensions and distribution of pores as well as the interface state between the phases were investigated by optical microscope and SEM. The interface between matrix phase and SiC particle bonded tightly. There are open or close pores of dimensions up to 100 ~ 300 μm in SiC particles, which are the main origins of transcrystalline fracture. The big pores mainly located at the interlaced areas between SiC particles with sheet or sharp angle shape and matrix phase. The dimensions of pores located in the matrix phase are far smaller than those of SiC particles with moderate or big dimensions, which contribute to high thermal shock resistance. The micro-hardness of SiC dispersion phase and matrix phase in SiC multiphase refractories were determined respectively at first, the results show that the micro-hardness of SiC dispersion and matrix phase is lower than that of corresponding single-phase materials. The influence of the microstructure on the properties of SiC multiphase refractories was discussed which can give some very useful suggestions for the research and production of SiC multiphase refractories.

Key words: Silicon carbide, Microstructure, Refractories, High-temperature ceramics, Multiphase refractories

Author's address: Physics Department, College of Science and Technology, Qingdao University, Qingdao 266071, China

SiC复相耐火材料的显微结构特征

作者: [隋万美](#), [杜玲玲](#)
作者单位: [隋万美\(青岛大学理工学院物理系, 青岛, 266071\)](#), [杜玲玲\(郑州经济技术开发区\)](#)
刊名: [耐火材料](#) 
英文刊名: [REFRACTORIES](#)
年, 卷(期): 2003, 37(1)
被引用次数: 3次

参考文献(10条)

1. [韩行禄](#) [赛隆结合碳化硅耐火材料](#) 1996(04)
2. [刘素健](#) [高炉使用Sialon/SiC砖结果](#) 1993(09)
3. [蒋友康](#) [Si₃N₄/SiC砖在电炉钢包上的应用](#) 1993(05)
4. [缪勒S](#) [PAB优质莫来石结合碳化硅窑具](#) 1995(01)
5. [隋万美](#) [Sialon/SiC复相材料研究进展](#) 1995(01)
6. [隋万美](#) [赛隆结合碳化硅耐火陶瓷材料](#)
7. [诸培南](#) [无机非金属材料显微结构图册](#) 1994
8. [刘锡俊](#); [王杰曾](#) [显微结构对Si₃N₄结合SiC质棚板性能的影响](#) 1998(06)
9. [梁义兵](#) [生产工艺对Si₃N₄结合SiC砖性能的影响](#) 1992(02)
10. [钱之荣](#); [范广举](#) [耐火材料手册](#) 1992

本文读者也读过(3条)

1. [唐威](#). [夏晓鸥](#). [罗秀建](#). [李强](#). [TANG Wei](#). [XIA Xiao-ou](#). [LUO Xiu-jian](#). [LI Qiang](#) [惯性圆锥破碎机破碎耐火材料的应用研究](#)[期刊论文]-[中国粉体技术](#)2004, 10(z1)
2. [陈玮](#). [李建忠](#). [张勇](#) [水硬性氧化铝在不定形耐火材料中的应用前景分析](#)[会议论文]-2006
3. [牟善彬](#) [光学显微镜在陶瓷研究和生产中的应用](#)[期刊论文]-[佛山陶瓷](#)2002(2)

引证文献(3条)

1. [方昌荣](#). [代洁](#). [李世明](#). [盛军波](#). [张亦平](#) [干熄炉斜道区耐火材料改进与应用](#)[期刊论文]-[煤化工](#) 2008(3)
2. [乐红志](#). [彭达岩](#). [文洪杰](#) [氮化物结合碳化硅耐火材料的研究现状](#)[期刊论文]-[耐火材料](#) 2004(6)
3. [乐红志](#) [Sialon结合SiC窑具材料的研究](#)[学位论文]硕士 2005

本文链接: http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical_nhcl200301013.aspx