

Si₃N₄-SiC 耐火材料制备中二硼化物微结构演变与致密化作用的关联

廉晓庆¹, 曹会彦², 王龙庆², 李铁军¹, 华小虎¹, 邓丽荣¹

(1.西安科技大学材料科学与工程学院, 西安 710054; 2.中钢集团洛阳耐火材料研究院有限公司, 先进耐火材料
全国重点实验室, 河南 洛阳 471039)

摘 要: 二硼化物是基于增强 SiO 分压促进 Si₃N₄-SiC 耐火材料致密化的新型添加剂, 但其微结构演变与致密化作用的关联尚不明确。为建立二者关联性, 在 Si₃N₄-SiC 耐火材料中引入 TiB₂ 和 AlB₂ 微粉, 借助同步热分析仪、X 射线衍射仪、扫描电子显微镜、透射电子显微镜等测试手段, 研究不同种类二硼化物的氧化和氮化反应过程、微结构演变及其对 Si₃N₄-SiC 耐火材料的致密化作用。研究表明: 添加适量 TiB₂ 和 AlB₂ 微粉均可改善 Si₃N₄-SiC 耐火材料致密性, 减小 Si₂N₂O 相含量和 α -Si₃N₄/ β -Si₃N₄ 质量比, 最优添加量均为 0.6%; 二硼化物的微结构演变通过影响 Si 氮化反应阶段的 SiO 分压和 Si₃N₄ 晶须生长, 来进一步影响致密化作用; 一类二硼化物以 TiB₂ 为代表, 氧化产物间不发生进一步化学反应, 形成玻璃相包裹结构, 大部分留存至 Si 氮化反应阶段, 可有效降低氧分压、增强 SiO 分压、促进 Si 间接氮化, 生成大量直径约 200 nm 的 β -Si₃N₄ 晶须并形成三维网络结构, 致密化作用强; 另一类硼化物以 AlB₂ 为代表, 因氧化产物发生反应, 玻璃相包裹结构被破坏, 相同添加量下致密化效果更弱。

关键词: 氮化硅-碳化硅; 二硼化钛; 二硼化铝; 一氧化硅分压; 微结构演变; 致密化

中图分类号: TQ175 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2025)11-3372-10

网络出版时间: 2025-10-10



垃圾焚烧发电是解决中国垃圾围城和绿色能源转型问题的双赢策略。Si₃N₄-SiC 耐火材料是垃圾焚烧发电锅炉侧墙、炉顶等关键部位的首选材料之一, 长期气固粒子冲蚀和高温高湿的苛刻工况对耐火材料高温耐磨性和抗高温水蒸气氧化性提出了更高要求, 首先要解决反应烧结制品显气孔率高、致密性低的问题, 以增加骨料基质结合强度^[1], 减少水蒸气进入通道^[2]。

根据 Si 氮化机理^[3-5], SiO 气体与 N₂ 间接氮化生成纤维状 α -Si₃N₄, 氧分压极低时 Si 与 N₂ 直接氮化为粒状 α -Si₃N₄ 或柱状 β -Si₃N₄。从 N₂ 入手, 催化 Si 间接氮化技术是近年的研究热点^[6], 可提高 Si 氮化率, 并生成大量 Si₃N₄ 晶须, 促进 Si₃N₄-SiC 耐火材料致密化。引入纳米过渡金属(如 Fe、Co、Ni)^[7-9] 及其氧化物^[10-12], 能减弱 N₂ 分子键强度; 稀土氧化物(如 CeO₂、Eu₂O₃、Y₂O₃、Yb₂O₃)^[13-16] 具有强携氧特性, 可消耗 Si 表面的 SiO₂ 膜, 加速 N₂ 渗透。

增强 SiO 分压 [$p(\text{SiO})$] 调控 Si₃N₄ 晶须生长, 促进 Si₃N₄-SiC 耐火材料致密化的研究则较少, 因为

SiO 气体产生量少且易溢出。Long 等^[17] 和 Yao 等^[18] 计算得出恒温下材料内部 $p(\text{SiO})$ 随 $p(\text{O}_2)$ 的减小而增加, 阐明了大尺寸制品显微结构不均匀的原因^[17] 和 Si₂N₂O 相的形成机理^[18], 并提出减小 Si 粒径强化活性氧化的思路, 当 Si 粒径小于 2.5 μm 、加入量 5%~10%(质量分数)时, 结合分段保温制度和 Si 粒径级配, 体系内生成足够 SiO 气体, 促进 Si 间接氮化生成了大量 α -Si₃N₄ 晶须^[19]。前期研究^[20] 在 Si₃N₄-SiC 耐火材料中引入适量氧化活性高于 Si 的 TiB₂ 微粉, 优先消耗 O₂ 增强 $p(\text{SiO})$, 也生成了大量 Si₃N₄ 晶须, 试样致密性和高温抗折强度明显提高, 添加量 0.6%(质量分数)时显气孔率比未添加试样降低 35.2%。可见二硼化物是增强 $p(\text{SiO})$ 促进 Si₃N₄-SiC 耐火材料致密化的新型高效添加剂。Si₃N₄-SiC 耐火材料反应烧结制备中, 二硼化物发生氧化和氮化反应, 其物相组成和显微结构演变如何影响耐火材料致密化, 目前尚不明确。相比其他二硼化物, TiB₂ 和 AlB₂ 成本低廉, 是常见的低碳耐火材料抗氧化剂^[21-22]。

收稿日期: 2025-05-04。 修订日期: 2025-05-28。

基金项目: 宁夏回族自治区重点研发计划(2022BFEO1003)。

第一作者: 廉晓庆(1985-), 女, 博士, 讲师。

Received date: 2025-05-04. Revised date: 2025-05-28.

First author: LIAN Xiaoqing (1985-), female, Ph.D., Lecturer.

E-mail: lianxiaoqing0304@126.com

本工作以 TiB_2 和 AlB_2 微粉为典型二硼化物添加剂,反应烧结制备 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ 耐火材料,基于氧化和氮化反应过程分析,研究 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ 耐火材料制备中不同种类二硼化物的物相组成和显微结构演变,及其对耐火材料体积密度、显气孔率、物相组成和显微结构的影响,建立二硼化物微结构演变与致密化作用的关联,丰富 Si 氮化机理体系,为优选 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ 耐火材料致密化添加剂提供理论指导。

1 实验

1.1 样品制备

制备 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ 耐火材料试样的主要原料为 SiC 骨料[粒径分别为 2~1 mm 和 1~0 mm,纯度(质量分数)> 98.5%]、SiC 细粉(粒径 ≤ 0.088 mm,纯度> 99.5%)和金属 Si 微粉(粒径 ≤ 0.044 mm,纯度> 99%),配料质量比例分别为 65%、15%和 20%。结合剂为浓度 50 g/L 的聚乙烯醇溶液,外加量为 7%~10%(质量分数)。添加剂为 Y_2O_3 微粉($d_{50}=1.0$ μm ,化学纯)、 MgO 微粉($d_{50}=2.4$ μm ,化学纯)和二硼化物微粉(TiB_2 和 AlB_2 ,粒径 10~5 μm ,纯度> 99.5%),外加量分别为 1%、1%和 0~1%。将所有原料混合均匀,200 MPa 压力下半干法成型为 $\phi 20$ mm $\times 20$ mm 的圆柱试样。经 110 $^{\circ}\text{C}$ 干燥 24 h,试样在高纯流动 N_2 (纯度> 99.999%)下以 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 1250 $^{\circ}\text{C}$ 保温 1 h,以 2 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 1350 $^{\circ}\text{C}$ 保温 1 h,最后以 2 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 1400 $^{\circ}\text{C}$ 保温 4 h,自然冷却。

为了深入分析 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ 耐火材料制备中二硼化物的微结构演变,分别称取 2 g TiB_2 微粉和 AlB_2 微粉,压制成 $\phi 20$ mm 的圆片后热处理,压力参数和热处理制度同 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ 耐火材料试样。

1.2 样品表征

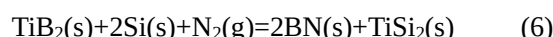
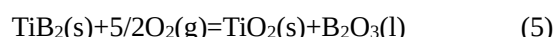
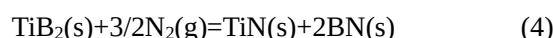
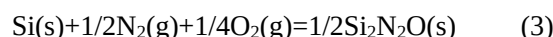
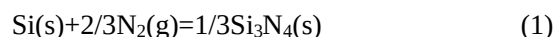
用 Netzsch STA 449 F3 型同步热分析仪(TG-DSC)在高纯 N_2 氛围下测定 TiB_2 和 AlB_2 微粉的热重和差示扫描量热,最高温度 1400 $^{\circ}\text{C}$,升温速率 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。将耐火材料试样和热处理后二硼化物研磨为 200 目细粉,用 Shimadzu XRD-6100 型 X 射线衍射仪(XRD)测试物相组成,X 射线源为 Cu 靶,扫描范围(2θ)10 $^{\circ}$ ~80 $^{\circ}$,扫描速率 5($^{\circ}$)/min,并以 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为内标物进行 K 值法定量分析。用 JEM-IT200 型扫描电子显微镜(SEM)、JED-2300 型能谱仪(EDS)和 JSM-2100 型透射电子显微镜(TEM)观察显微结构,重点关注 Si_3N_4 晶须和二硼化物反应产物的大小、形状、数量与分布。按照 GB/T 2997-2000 采用阿基米

德排水法测定耐火材料试样的体积密度和显气孔率,取每组 3 个平行样的平均值作为实验结果。

2 结果与讨论

2.1 氧化和氮化反应过程

2.1.1 热力学分析 为了对比 Si、 TiB_2 和 AlB_2 氧化和氮化反应的起始温度和反应活性,进行 Si- $\text{TiB}_2\text{-AlB}_2\text{-N}_2\text{-O}_2$ 体系热力学分析。0~1400 $^{\circ}\text{C}$ 温度范围内,考虑 Si 为固态,该体系可能发生以下氧化和氮化反应,



以上反应吉布斯自由能计算公式为,

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\theta + RT \ln[p(\text{P})/p^\theta]^n - RT \ln[p(\text{R})/p^\theta]^m \quad (9)$$

式中: $\Delta_r G$ 为吉布斯自由能; $\Delta_r G^\theta$ 为标准生成吉布斯自由能; R 为自然常数(8.314); $p(\text{P})$ 、 $p(\text{R})$ 和 p^θ 分别为生成物气体分压、反应物气体分压和标准大气压。首先利用 HSC Chemistry 软件计算得出各反应的 $\Delta_r G^\theta$; 高纯流动 N_2 纯度按 99.999% 计算,则体系中 $p(\text{N}_2)=p^\theta$ 、 $p(\text{O}_2)=10^{-5}p^\theta$; 最后得出实验条件下各反应的 $\Delta_r G-T$ 曲线见图 1。各反应 $\Delta_r G$ 随着温度的增加而增加,但均为负值,热力学上能

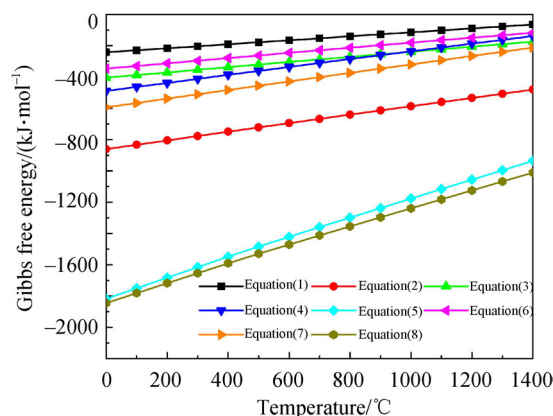


图 1 Si- $\text{TiB}_2\text{-AlB}_2\text{-N}_2\text{-O}_2$ 体系氧化氮化反应吉布斯自由能随温度变化曲线

Fig. 1 Gibbs free energy of oxidation and nitridation reactions varies with temperatures in Si- $\text{TiB}_2\text{-AlB}_2\text{-N}_2\text{-O}_2$ system

自发进行。相同温度下, $\Delta_r G_2 < \Delta_r G_1$, $\Delta_r G_5 < \Delta_r G_4$, $\Delta_r G_8 < \Delta_r G_7$, 推知 Si、TiB₂ 和 AlB₂ 的氧化反应比氮化反应优先发生; $\Delta_r G_8 < \Delta_r G_5 < \Delta_r G_2$, $\Delta_r G_7 < \Delta_r G_4 < \Delta_r G_1$, AlB₂ 的氧化和氮化活性略高于 TiB₂, 远高于 Si。

2.1.2 TG-DSC 分析 图 2 为高纯 N₂ 氛围 TiB₂ 和 AlB₂ 微粉的 TG-DSC 曲线。由图 2 可见, TiB₂ 微粉的氧化和氮化反应过程可分为 4 个阶段: 1) 初始阶段(室温到 400 °C)。TG 值略下降, DSC 值微量波动, 应是 TiB₂ 微粉所含少量杂质碳发生氧化反应造成的; 2) TiB₂ 氧化主导阶段(400~950 °C), 此阶段 TG 值逐渐增加, 说明 TiB₂ 微粉的氧化反应开始占主导; 3) B₂O₃ 熔融主导阶段(950~1185 °C), 以 950 °C 为转折点, DSC 曲线由放热峰变为吸热峰。B₂O₃ 熔点 450 °C, 由固相熔融为液相反应吸热, 950 °C 后此反应占主导; 4) TiB₂ 氮化主导阶段(1185~1400 °C)。DSC 曲线经 1 小段平台后出现明显放热峰, 说明体系放热量逐步增加, 抵消了 B₂O₃ 熔融的吸热量。根据热力学分析, TiB₂ 氮化

反应比氧化反应滞后, 且高纯流动 N₂ 中 N₂ 含量远高于 O₂, 推知 1185 °C 开始发生 TiB₂ 的氮化反应且反应剧烈, 这一点从急剧增加的 TG 值得到证实。提高温度有利于增加氮化速率, 因此, TG 值进一步陡增。最终 TiB₂ 微粉的氧化氮化质量增量之和为 29.04%。根据反应式(4)和反应式(5), 计算得 TiB₂ 的氧化和氮化质量增量理论值分别为 115.1% 和 60.4%, 远高于 29.04%, 应为 TG-DSC 测试条件下 TiB₂ 微粉未完全反应造成的。

AlB₂ 微粉的氧化和氮化反应过程也分为 4 个阶段: 室温~400 °C 为初始阶段; 400~1035 °C 为 AlB₂ 氧化主导阶段, 1035 °C 开始闪现尖锐的 AlB₂ 氮化反应放热峰, 氮化反应起始温度比 TiB₂ 低 150 °C, 峰值温度 1040 °C, 1054 °C 反应结束, 相对应地 TG 值急剧增加; 1054~1400 °C 为 B₂O₃ 熔融主导阶段。根据文献[23], 800 °C 以上 B₂O₃ 开始挥发, 但图 2 此温度范围内 TG 值持续增加, 因此, 不考虑 B₂O₃ 挥发反应。AlB₂ 微粉的氧化氮化质量增量之和为 27.91%, 与 TiB₂ 微粉接近。

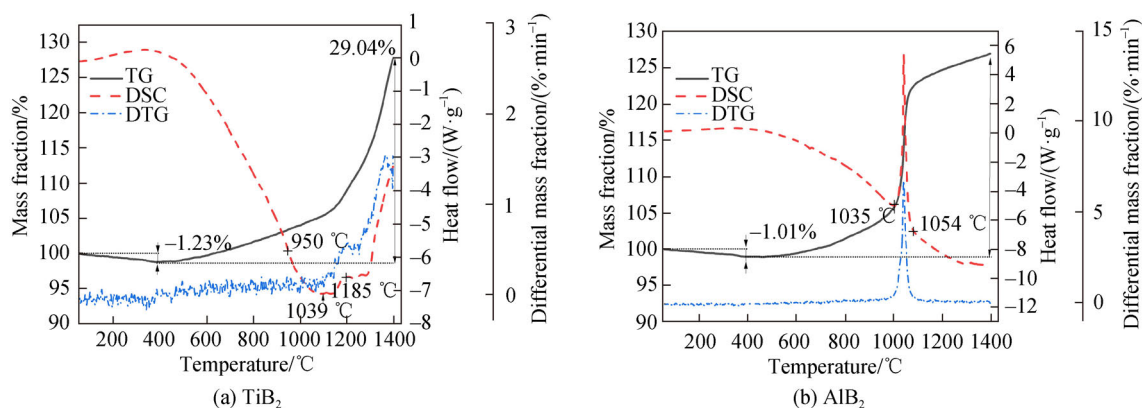


图 2 高纯 N₂ 氛围 TiB₂ 和 AlB₂ 微粉的 TG-DSC 曲线

Fig. 2 TG-DSC curves of TiB₂ and AlB₂ micro-powders in high purity N₂ atmosphere

2.2 微结构演变

2.2.1 物相组成演变 图 3 为采用 XRD 分析高纯 N₂ 气氛 1400 °C 热处理后 TiB₂ 和 AlB₂ 微粉的物相组成, 表 1 为定量分析结果。由图 3 和表 1 可知, 热处理后 TiB₂ 微粉含 TiB₂、TiN 和 BN 晶相, 残留 TiB₂ 达 60% 以上。由于氧化反应产物生成量少, 未见 TiO₂ 衍射峰。10° 以下出现馒头峰, 表明应含有一定量非晶态 B₂O₃。热处理后 AlB₂ 微粉主要包括 AlB₂ 和 AlN 晶相。AlB₂ 含量低至 10% 以下, 说明 AlB₂ 的氧化和氮化反应率之和高于 TiB₂。未见 BN 和 Al₂O₃ 衍射峰及非晶态 B₂O₃ 馒头峰。

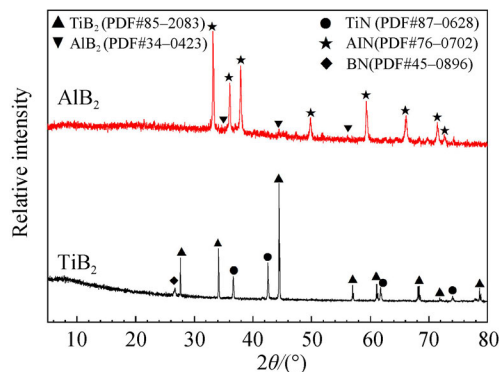


图 3 高纯 N₂ 气氛 1400 °C 热处理后 TiB₂ 和 AlB₂ 微粉的 XRD 谱

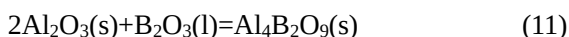
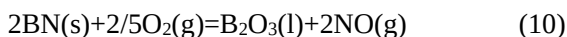
Fig. 3 XRD patterns of TiB₂ and AlB₂ micro-powders heat-treated at 1400 °C in high purity N₂ atmosphere

表 1 高纯 N₂ 气氛 1400 °C 热处理后 TiB₂ 和 AlB₂ 微粉的结晶相含量Table 1 Crystal phase content of TiB₂ and AlB₂ micro-powders heat-treated at 1400 °C in high purity N₂ atmosphere

Diboride type	type	w(Crystal phase)/%				
		TiB ₂	TiN	BN	AlB ₂	AlN
TiB ₂		60.10	32.06	7.84		
AlB ₂					9.46	90.54

w—Mass fraction.

热处理过程中, 反应产物间发生如下化学反应:



BN 与 TiN、AlN 应等摩尔生成, 但 BN 基于反应(10)被消耗, 因此, 热处理后 TiB₂ 微粉中仅含少量 BN; AlB₂ 微粉中反应式(11)促进反应式(10)不断向右进行, 导致 BN 衍射峰消失。反应式(11)可消

耗非晶态 B₂O₃, 将玻璃相从固态颗粒中分离出来^[24], 增加 N₂、O₂ 与 AlB₂ 的接触面积, 促进氧化和氮化反应, 因此, AlB₂ 的氧化和氮化反应率之和高于 TiB₂。但因生成量有限, 图 3 中未见明显 Al₄B₂O₉ 衍射峰。

2.2.2 显微结构演变 图 4 为热处理后 TiB₂ 和 AlB₂ 微粉的 SEM 照片、EDS 能谱和 TEM 照片。由图 4 可见, 2 种二硼化物的残留颗粒和反应产物堆积在一起(图 4a 和图 4b), B、N、O、Ti (Al) 4 种元素分布均匀(见图 4c 和图 4d)。热处理后 TiB₂ 微粉边缘部分区域被玻璃相包裹, 可见一定量粒径约 1 μm 的六方片状物质(图 4a), AlB₂ 微粉中则出现大量尺寸不一的纳米棒状物质(图 4b)。结合 XRD 分析结果和元素富集区域重叠情况, 可知玻璃相组成为非晶态 B₂O₃, 六方片状物质为 BN, 纳米棒状物质为 AlN。

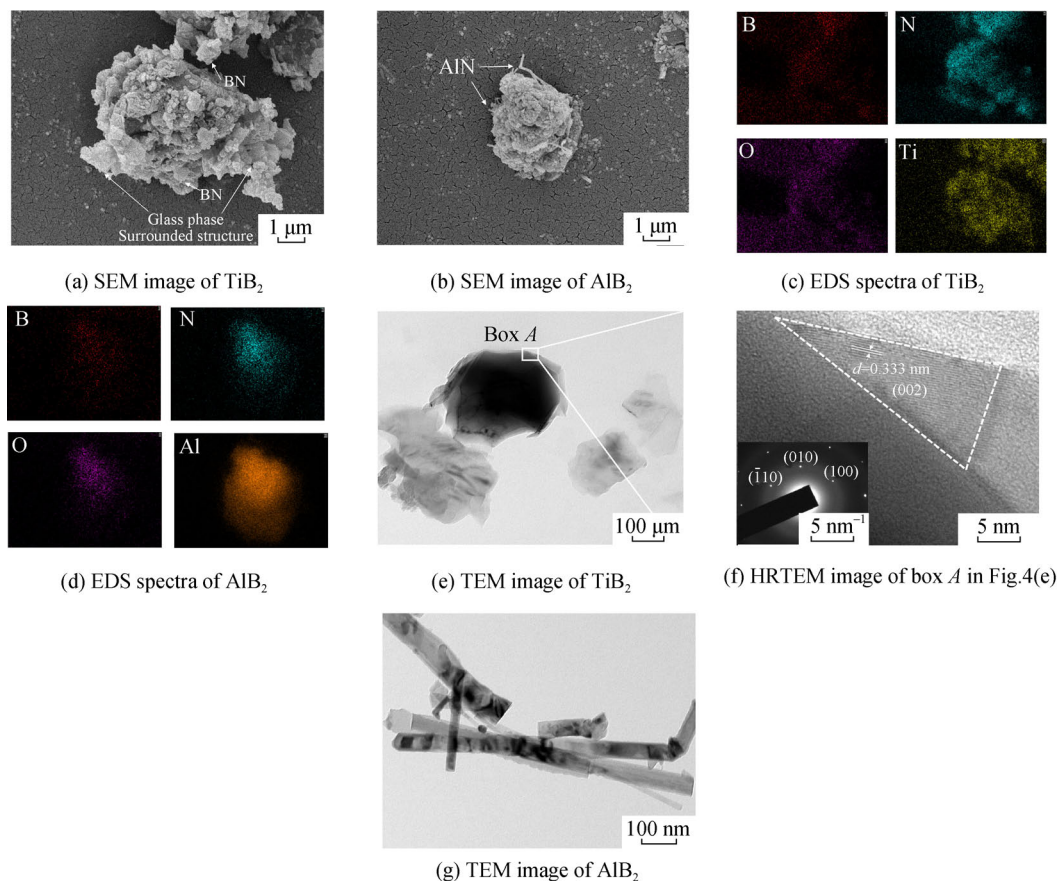


图 4 热处理后 TiB₂ 和 AlB₂ 微粉的 SEM 照片、EDS 能谱和 TEM 照片
Fig. 4 SEM images, EDS spectra and TEM images of heat-treated TiB₂ and AlB₂ micro-powders

借助 TEM 进一步观察玻璃相包裹结构。热处理后 TiB₂ 微粉中的六方片状物质边缘薄中间厚(图 4e)。典型区域高分辨率 TEM(HRTEM)照片边缘三角形范围内晶格条纹清晰, 晶面间距 0.333 nm, 与

h-BN(002)晶面间距相符, 进一步证实该物质为 BN; 边缘其他区域及内部区域晶格条纹模糊, 说明形成了 B₂O₃ 玻璃相包裹结构(图 4f)。B₂O₃ 玻璃相除包裹 BN, 还将包裹其他颗粒。热处理后 AlB₂ 微

粉以纳米棒状 AlN 为主, 直径 50~100 nm, 长径比 15~20, 表面干净无玻璃相包裹(见图 4g)。

由于 TiB₂ 的氧化反应产物 TiO₂ 与 B₂O₃ 不发生进一步反应, 使得热处理后出现 B₂O₃ 玻璃相包裹结构, 阻碍了 N₂、O₂ 与 TiB₂ 的接触, TiB₂ 的氮化反应被氧化反应抑制, 氧化反应速率也减缓。AlB₂ 的氧化反应产物继续反应生成 Al₄B₂O₉ 固相, B₂O₃ 玻璃相包裹结构被破坏, 对后期的氧化和氮化反应有利, 这就从显微结构的角度解释了 AlB₂ 氮化反应起始温度比 TiB₂ 低 150 °C, 且氧化和氮化反应率之和高于 TiB₂ 的原因。

2.3 致密化作用

2.3.1 体积密度、显气孔率和常温耐压强度 图 5 为 TiB₂ 和 AlB₂ 微粉对 Si₃N₄-SiC 耐火材料体积密度和显气孔率的影响。由图 5a 可见, 随着 TiB₂ 和 AlB₂ 添加量的增加, 试样体积密度先增加后减小、显气孔率先减小后增加, 最优添加量均为 0.6%。此时试样体积密度分别为 2.75 g·cm⁻³ 和

2.71 g·cm⁻³, 显气孔率分别为 11.6%和 12.6%, 致密性优于添加 0.3% Cr₂O₃ 纳米粉^[25]和 9%Ti-Si-Fe 合金粉试样^[26]。

定量比较体积密度和显气孔率变化率(见图 5b), 可见 TiB₂ 和 AlB₂ 对 Si₃N₄-SiC 耐火材料的致密化作用主要体现为显气孔率大幅减小, 体积密度增幅不大。前期研究^[20]表明添加 TiB₂ 微粉主要减小中孔和大孔, 增加小孔(≤1 μm)。相同添加量下 TiB₂ 致密化效果更优, 与未添加试样相比, 添加 0.6% TiB₂ 试样体积密度增加 3.8%, 显气孔率降低 35.2%, 而添加 0.6% AlB₂ 试样体积密度增加 2.3%, 显气孔率降低 29.6%。

表 2 为 TiB₂ 和 AlB₂ 微粉对 Si₃N₄-SiC 耐火材料常温耐压强度的影响。由表 2 可知, 常温耐压强度随 TiB₂ 和 AlB₂ 添加量的变化规律与体积密度一致, 相同添加量下添加 TiB₂ 微粉试样常温耐压强度更高, 添加 0.6% TiB₂ 试样耐压强度 162 MPa, 比未添加试样增加 33.9%。

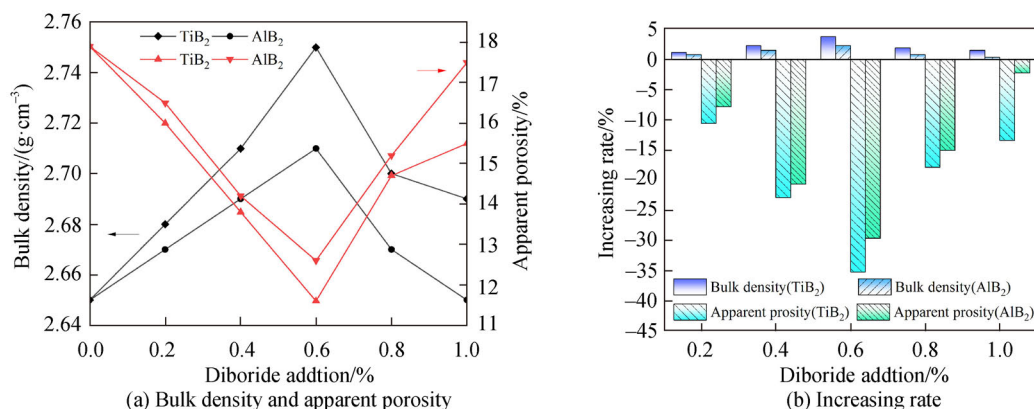


图 5 TiB₂ 和 AlB₂ 微粉对 Si₃N₄-SiC 耐火材料体积密度和显气孔率的影响

Fig. 5 Effects of TiB₂ and AlB₂ micro-powders on bulk density and apparent porosity of Si₃N₄-SiC refractories

表 2 TiB₂ 和 AlB₂ 微粉对 Si₃N₄-SiC 耐火材料常温耐压强度的影响

Table 2 Effects of TiB₂ and AlB₂ micro-powders on compressive strength of Si₃N₄-SiC refractories at room temperature

Diboride	w(Additon)/%					
	0	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0
TiB ₂	121	150	155	162	151	148
AlB ₂	121	139	148	157	149	136

2.3.2 物相组成和显微结构 图 6 和表 3 分别为添加 TiB₂ 和 AlB₂ 微粉 Si₃N₄-SiC 耐火材料的 XRD 谱及其定量分析。由图 6 可见, 试样物相组成包括 α-SiC、β-SiC、α-Si₃N₄、β-Si₃N₄ 和 Si₂N₂O, 其中, α-Si₃N₄、β-Si₃N₄ 和 Si₂N₂O 均为 Si 氮化产物。由表

3 可知, 随着 TiB₂ 和 AlB₂ 添加量的增加, Si₂N₂O 相含量逐渐减小, Si₃N₄ 相含量逐渐增加。结合 Si-N-O 体系优势区相图, 分析认为是 TiB₂ 和 AlB₂ 微粉的氧化反应导致 $p(\text{O}_2)$ 降低, 促使 Si₂N₂O 物相演变为 Si₃N₄ 相^[19]。TiB₂ 微粉添加量 ≥ 0.2% 时 Si₂N₂O 相含量开始明显减小, 而 AlB₂ 微粉添加量需 ≥ 0.6%, 说明 TiB₂ 的氧化反应率更高, 更能显著降低微区 $p(\text{O}_2)$ 。随着 TiB₂ 和 AlB₂ 添加量的增加, α/β-Si₃N₄ 比值逐渐减小, 添加 TiB₂ 微粉试样 α/β-Si₃N₄ 比值变化幅度更大, 由 3.85 急降至 0.08, 这也与 TiB₂ 更高的氧化反应率有关, 熔融态 B₂O₃ 生成量增加, 促使部分 α-Si₃N₄ 溶解-析出晶型转变为 β-Si₃N₄^[11]。

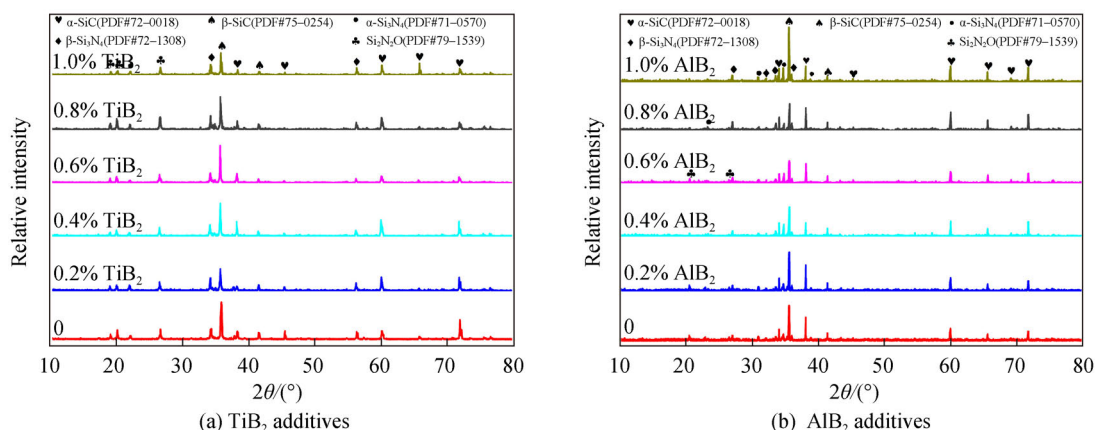


图 6 添加 TiB₂ 和 AlB₂ 微粉 Si₃N₄-SiC 耐火材料的 XRD 谱
Fig. 6 XRD patterns of Si₃N₄-SiC refractories with TiB₂ and AlB₂ additives

表 3 添加 TiB₂ 和 AlB₂ 微粉 Si₃N₄-SiC 耐火材料的结晶相含量
Table 3 Crystal phase content of Si₃N₄-SiC refractories with TiB₂ and AlB₂ additives

w(Additon)/%	w(crystal phase with TiB ₂ additives)/%						w(Crystal phase with AlB ₂ additives)/%					
	SiC	Si ₂ N ₂ O	α-Si ₃ N ₄	β-Si ₃ N ₄	Si ₃ N ₄	α/β-Si ₃ N ₄	SiC	Si ₂ N ₂ O	α-Si ₃ N ₄	β-Si ₃ N ₄	Si ₃ N ₄	α/β-Si ₃ N ₄
0	76.73	2.41	16.56	4.30	20.86	3.85						
0.2	76.92	2.11	14.19	6.78	20.97	2.09	75.74	2.39	11.08	10.79	21.87	1.03
0.4	77.39	1.53	5.74	15.34	21.08	0.37	75.87	2.23	9.23	12.67	21.90	0.73
0.6	77.38	1.19	4.46	16.97	21.43	0.26	75.81	2.01	7.71	14.47	22.18	0.53
0.8	76.64	1.17	1.60	20.59	22.19	0.08	75.82	1.23	6.69	16.16	22.95	0.41
1.0	77.09	1.13	1.58	20.03	21.61	0.08	76.78	1.20	5.65	16.07	22.02	0.35

前期研究^[20]表明, TiB₂ 添加量 0.6% 时, Si₃N₄ 结合相开始由晶须状发育为棒状, 因此, 以 TiB₂ 和 AlB₂ 微粉添加量为 0.4% 的 Si₃N₄-SiC 耐火材料为研究对象, 借助 SEM 和 TEM 研究二硼化物种类对 Si₃N₄ 晶须形貌的影响。

图 7 为添加 TiB₂ 和 AlB₂ 微粉 Si₃N₄-SiC 耐火材料的 SEM 和 TEM 照片。由图 7 可见, 未添加试样 Si₃N₄ 晶须生成量较少, 零散分布于基质间隙(图 7a)。添加 0.4%TiB₂ 微粉试样生成大量尺寸均匀的 Si₃N₄ 晶须, 长径比>50, 相互缠绕形成三维网络结构, 填充大部分基质孔隙(图 7b), 因此试样显气孔率大幅降低。添加 0.4% AlB₂ 微粉试样 Si₃N₄ 晶须数量较多, 堆积松散, 呈长直状, 粗细不一, 长度约 1~3μm (图 7c), 致密化效果不及添加 0.4%TiB₂ 微粉试样, 与图 5 结果一致。进一步分析添加 0.4%TiB₂ 微粉试样中 Si₃N₄ 晶须的显微结构。可见 Si₃N₄ 晶须直径约 200 nm(见图 7d), HRTEM 照片显示, 晶面间距为 0.658 nm, 为 β-Si₃N₄(100)晶面间距, 说明 β-Si₃N₄ 沿[100]方向异向生长, 选区电子衍射(SAED)图说明 β-Si₃N₄ 为单晶(见图 7e), 认为是 Si 间接氮化生成的 α-Si₃N₄ 晶须在 B₂O₃ 作用下晶型转变为

β-Si₃N₄ 晶须, 晶须顶端未见液滴, 因此, 晶须生长遵循气固机理。

2.4 微结构演变与致密化作用的关联

图 8 为二硼化物微结构演变与致密化作用的关联性示意图。由图 8 可见, Si₃N₄-SiC 耐火材料制备过程中, 二硼化物氧化和氮化起始温度均低于 Si, 因此, Si 氮化反应前, 二硼化物已发生一定程度的氧化和氮化反应并引起微结构演变, 该微结构演变在 Si 氮化反应阶段通过影响 p(SiO)和 Si₃N₄ 晶须生长, 进一步影响 Si₃N₄-SiC 耐火材料的致密化。

首先二硼化物微结构演变影响 Si 氮化反应阶段二硼化物的残留量和氧化反应率。按照氧化产物间是否发生进一步反应, 将二硼化物分为 MB₂ 和 AB₂ 2 类。MB₂ 类二硼化物如 TiB₂、ZrB₂ 等^[27], 氧化产物间不发生反应, 物相组成包括晶相和玻璃相, 形成 B₂O₃ 玻璃相包裹结构, 降低了氧化和氮化反应速率, 使得大部分 MB₂ 得以保留, 在 Si 氮化反应阶段持续发挥作用, 氧化反应率高。根据目前报道 AB₂ 类二硼化物以 AlB₂ 为主, 氧化产物反应生成新固相, B₂O₃ 玻璃相被从固态颗粒中分离

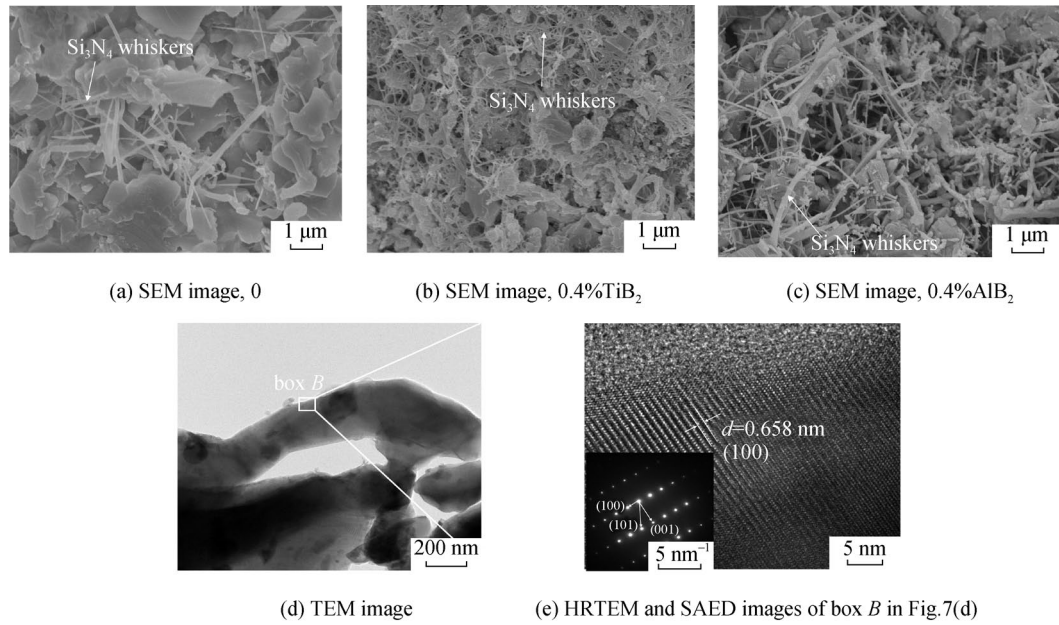


图 7 添加 TiB_2 和 AlB_2 微粉 Si_3N_4 -SiC 耐火材料的 SEM 和 TEM 照片
Fig. 7 SEM and TEM images of Si_3N_4 -SiC refractories with TiB_2 and AlB_2 additives

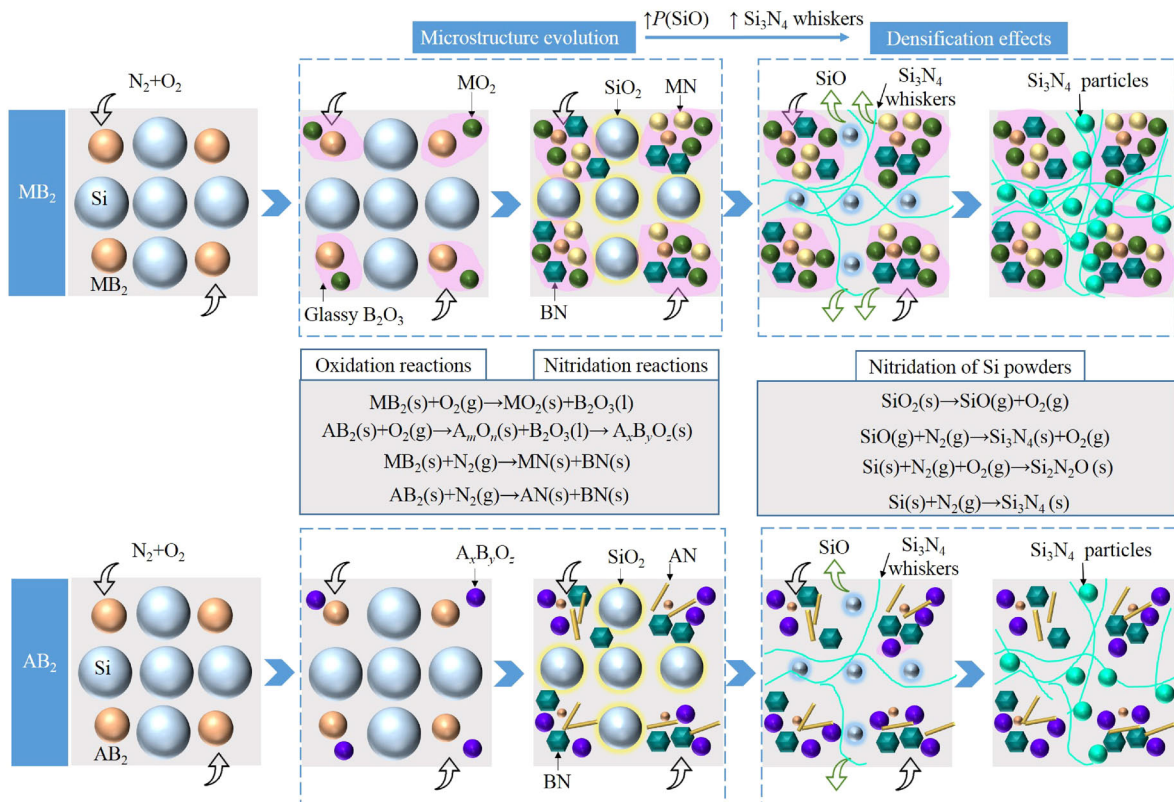
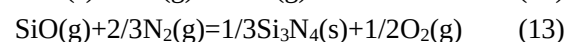
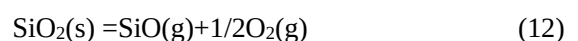


图 8 二硼化物微结构演变与致密化作用的关联性示意图
Fig. 8 Diagram of relationship between microstructure evolution and densification effects of diboride additives

出来, 玻璃相包裹结构被破坏, 因此, AB_2 被过早消耗, 在 Si 氮化反应阶段的氧化反应率有限。

Si 氮化反应阶段二硼化物的残留量和氧化反应率影响 $p(\text{SiO})$ 和 Si_3N_4 晶须生长, 进而影响对

Si_3N_4 -SiC 耐火材料的致密化作用。0~1400 °C 温度范围 $\text{SiO}-\text{N}_2-\text{O}_2$ 体系中 SiO 主要参与以下反应:



利用式(9)和 HSC Chemistry 软件得到 $1400\text{ }^\circ\text{C}$ $\text{SiO-N}_2\text{-O}_2$ 体系 $p(\text{SiO})$ 与 $p(\text{O}_2)$ 的相互关系。图 9 为 $1400\text{ }^\circ\text{C}$ $\text{SiO-N}_2\text{-O}_2$ 体系 $p(\text{SiO})$ 与 $p(\text{O}_2)$ 的关系曲线。由图 9 可见,高纯流动氮气下 $\lg[p(\text{O}_2)/p^\theta] = -5$, Si 氧化生成 SiO_2 膜。随着反应的进行, $p(\text{O}_2)$ 持续减小, SiO_2 膜发生分解反应式(12), $p(\text{SiO})$ 随 $p(\text{O}_2)$ 的减小而增加。当 $\lg[p(\text{O}_2)/p^\theta] < -17.15$ 时, $\lg[p(\text{SiO})/p^\theta] > -3.30$, 足以保证反应(13)持续进行。

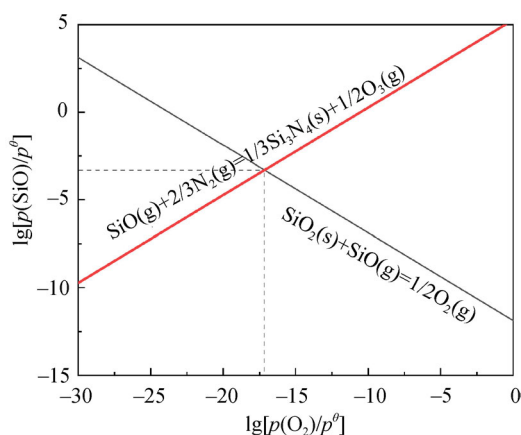


图 9 $1400\text{ }^\circ\text{C}$ $\text{SiO-N}_2\text{-O}_2$ 体系 $p(\text{SiO})$ 与 $p(\text{O}_2)$ 的关系曲线
Fig. 9 Relationship between $p(\text{SiO})$ and $p(\text{O}_2)$ in $\text{SiO-N}_2\text{-O}_2$ system at $1400\text{ }^\circ\text{C}$

MB_2 优先于 Si 发生氧化反应降低 $p(\text{O}_2)$, 高氧化反应率有利于 $\lg[p(\text{SiO})/p^\theta]$ 急速增加至 -3.30 以上, 促进 Si 间接氮化生成大量 Si_3N_4 晶须并在 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ 耐火材料中形成三维网络结构, 致密化效果强。而 AB_2 氧化反应率低, $p(\text{SiO})$ 不足, Si 间接氮化反应缺乏稳定硅源, Si_3N_4 晶须生成量少且长径比小, 致密化效果不及 MB_2 。

3 结论

1) TiB_2 的氮化反应起始温度比 AlB_2 高 $150\text{ }^\circ\text{C}$ (分别为 $1185\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $1035\text{ }^\circ\text{C}$)。热处理后 TiB_2 微粉残留 TiB_2 达 60% 以上, 形成 B_2O_3 玻璃相包裹结构; AlB_2 微粉中 AlB_2 含量低至 10% 以下, 未见玻璃相包裹结构。

2) 添加适量 TiB_2 和 AlB_2 微粉均可改善 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ 耐火材料致密性, 大幅减小显气孔率, 并减小 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 相含量和 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4/\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 比值, 最优添加量均为 0.6%。相同添加量下 TiB_2 致密化效果更优。 TiB_2 添加量 0.6% 时, 生成大量直径约 200 nm 的 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 晶须, 长径比 >50 , 相互缠绕形成三维网络结构, 晶须生长遵循气固机理。

3) $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ 耐火材料制备过程中, 二硼化物的

微结构演变影响 Si 氮化反应阶段二硼化物的残留量和氧化反应率, 进一步影响 $p(\text{SiO})$ 和 Si_3N_4 晶须生长, 进而与致密化作用发生关联。以 TiB_2 为代表的二硼化物, 形成玻璃相包裹结构, Si 氮化反应阶段残留量大, 氧化反应率高, 有效增强 $p(\text{SiO})$, 促进 Si 间接氮化生成大量 Si_3N_4 晶须, 致密化效果强, 可优先选择作为 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ 耐火材料致密化添加剂。

参考文献:

- [1] 廉晓庆, 蒋明学, 隆万坤, 等. 硅莫砖的脆塑性变形特征与高角气固冲蚀机制的关联[J]. 硅酸盐学报, 2018, 46(6): 880-886.
LIAN Xiaoqing, JIANG Mingxue, LONG Wankun, et al. J Chin Ceram Soc, 2018, 46(6): 880-886.
- [2] 王佳平, 朱冲, 吴吉光, 等. 几种碳化硅耐火材料在高温水蒸气中的抗氧化性能比较[J]. 耐火材料, 2022, 56(4): 351-355.
WANG Jiaping, ZHU Chong, WU Jiguang, et al. Refractories, 2022, 56(4): 351-355.
- [3] JENNINGS H M. On reactions between silicon and nitrogen[J]. J Mater Sci, 1983, 18(4): 951-967.
- [4] JENNINGS H M, DALGLEISH B J, PRATT P L. Reactions between silicon and nitrogen[J]. J Mater Sci, 1988, 23(7): 2573-2583.
- [5] ZIEGLER G, HEINRICH J, WOTTING G. Relationships between processing, microstructure and properties of dense and reaction bonded silicon nitride[J]. J Mater Sci, 1987, 22(9): 3041-3086.
- [6] 王鑫, 王军凯, 黄珍霞, 等. 催化氮化制备氮化硅研究进展[J]. 耐火材料, 2023, 57(3): 265-269.
WANG Xin, WANG Junkai, HUANG Zhenxia, et al. Refractories, 2023, 57(3): 265-269.
- [7] HAN L, CHEN Y, CHANG H, et al. One-pot foam-gelcasting/nitridation synthesis of high porosity nano-whiskers based 3D Si_3N_4 porous ceramics[J]. J Eur Ceram Soc, 2021, 41(12): 6070-6074.
- [8] GU Y J, LU L L, ZHANG H J, et al. Nitridation of silicon powders catalyzed by cobalt nanoparticles[J]. J Am Ceram Soc, 2015, 98(6): 1762-1768.
- [9] 古亚军, 李发亮, 张海军, 等. Ni 纳米颗粒催化氮化反应制备氮化硅粉体[J]. 硅酸盐学报, 2017, 45(1): 120-125.
GU Yajun, LI Faliang, ZHANG Haijun, et al. J Chin Ceram Soc, 2017, 45(1): 120-125.
- [10] LIU J H, GU Y J, LI F L, et al. Catalytic nitridation preparation of high-performance $\text{Si}_3\text{N}_4(\text{w})\text{-SiC}$ composite using Fe_2O_3 nano-particle catalyst: Experimental and DFT studies[J]. J Eur Ceram Soc, 2017, 37(15): 4467-4474.
- [11] 张俊, 刘江昊, 赵万国, 等. NiO 催化氮化制备 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ 复合材料及其高温性能[J]. 硅酸盐学报, 2018, 46(3): 333-340.
ZHANG Jun, LIU Jianghao, ZHAO Wanguo, et al. J Chin Ceram Soc, 2018, 46(3): 333-340.
- [12] GAO C L, ZHANG B Q, WANG S, et al. Effect of Cr_2O_3 additive on the nitridation of Si powder[J]. Mater Lett, 2019, 237: 34-36.
- [13] YANG L, WANG J Q, ZHANG Y Y, et al. Synthesis of rare earth doped Si_3N_4 nanowires with excellent luminescence properties by plasma-assisted direct nitridation method[J]. J Alloys Compd, 2022, 915: 165458.
- [14] JIN X, XING P F, ZHUANG Y X, et al. Function mechanism of Y_2O_3 additive in silicon powder nitridation[J]. Int J Appl Ceram Technol, 2019, 16(4): 1407-1415.

- [15] 赵万国, 张海军, 段红娟, 等. Y_2O_3 纳米颗粒催化氮化 Si 粉制备 Si_3N_4 粉体[J]. 稀有金属材料与工程, 2018, 47(增刊 1): 99–102.
ZHAO Wanguo, ZHANG Haijun, DUAN Hongjuan, et al. Rare Met Mater Eng, 2018, 47(Suppl 1): 99–102.
- [16] KIM H N, KIM M J, PARK Y J, et al. Characterization of porous sintered reaction-bonded silicon nitride containing three different rare-earth oxides[J]. J Korean Ceram Soc, 2021, 58(1): 77–85.
- [17] LONG M L, LI Y, QIN H X, et al. Formation mechanism of Si_3N_4 in reaction-bonded Si_3N_4 -SiC composites[J]. Ceram Int, 2016, 42(15): 16448–16452.
- [18] YAO G S, LI Y, JIANG P, et al. Formation mechanisms of Si_3N_4 and $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ in silicon powder nitridation[J]. Solid State Sci, 2017, 66: 50–56.
- [19] MA C H, LI Y, JIANG P, et al. Synthesis mechanism of α - Si_3N_4 whiskers via SiO vapor in reaction bonded Si_3N_4 -SiC composite[J]. J Alloys Compd, 2023, 938: 168723.
- [20] 李铁军, 邓军平, 廉晓庆, 等. TiB_2 添加量对 Si_3N_4 -SiC 耐火材料性能的影响[J]. 耐火材料, 2024, 58(6): 486–490.
LI Tiejun, DENG Junping, LIAN Xiaoqing, et al. Refractories, 2024, 58(6): 486–490.
- [21] LIU J G, CHEN M, WANG N, et al. Microstructure evolution and high-temperature oxidation behavior of low-carbon MgO-C refractories with TiB_2 addition[J]. Ceram Int, 2024, 50(24): 54791–54801.
- [22] 杨潘. 含 AlB_2 复合粉的燃烧合成及对低碳耐火材料抗氧化性能的影响[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2019.
YANG Pan. Combustion synthesis of composite powder containing AlB_2 and its effect on oxidation resistance of low-carbon refractories[D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2019.
- [23] WEN Z H, MENG H, JIANG S D, et al. Non-equimolar (Hf, Zr, Ta, W) B_2 high-entropy diborides enable superior oxidation resistance[J]. Sci China Mater, 2023, 66(8): 3213–3222.
- [24] WHITTAKER M L, SOHN H Y, CUTLER R A. Oxidation kinetics of aluminum diboride[J]. J Solid State Chem, 2013, 207: 163–169.
- [25] 韩磊, 赵万国, 李发亮, 等. Cr_2O_3 催化氮化制备 Si_3N_4 /SiC 耐火材料及其性能[J]. 机械工程材料, 2018, 42(10): 72–76.
HAN Lei, ZHAO Wanguo, LI Faliang, et al. Mater Mech Eng, 2018, 42(10): 72–76.
- [26] 贾碧宏, 张锦化, 王体珏, 等. 添加 Ti-Si-Fe 合金粉对埋碳反应烧结法制备 Si_3N_4 结合 SiC 材料性能的影响[J]. 耐火材料, 2019, 53(6): 441–444.
JIA Bihong, ZHANG Jinhua, WANG Tijue, et al. Refractories, 2019, 53(6): 441–444.
- [27] SARIN P, DRIEMEYER P E, HAGGERTY R P, et al. In situ studies of oxidation of ZrB_2 and ZrB_2 -SiC composites at high temperatures[J]. J Eur Ceram Soc, 2010, 30(11): 2375–2386.

Relationship Between Microstructure Evolution and Densification Effects of Diboride Additives in Preparation Process of Si_3N_4 -SiC Refractories

LIAN Xiaoqing¹, CAO Huiyan², Wang Longqing², LI Tiejun¹, HUA Xiaohu¹, DENG Lirong¹

(1. Collage of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710054, China;
2. State Key Laboratory of Advanced Refractories, Sinosteel Luoyang Institute of Refractories Research Co., Ltd., Luoyang 471039, Henan, China)

Extended Abstract

Introduction Reaction-bonded Si_3N_4 -SiC refractories are preferred thermally conductive materials for waste incinerators. However, their high apparent porosity limits their high-temperature wear resistance and resistance to water vapor oxidation. Promoting the growth of Si_3N_4 whiskers is an effective approach to improve the densification of Si_3N_4 -SiC refractories. Related researches have mainly focused on catalytic nitridation to facilitate the direct nitridation reactions, while there are few studies on enhancing the partial pressure of SiO and promoting the indirect nitridation reactions. In addition to ultrafine silicon powders, diborides are new additives that can enhance the partial pressure of SiO and promote the densification of Si_3N_4 -SiC refractories. Nevertheless, the relationship between their microstructure evolution and densification effects remains unclear. In this work, the phase composition and microstructure evolution of TiB_2 and AlB_2 micro-powders during the preparation process of Si_3N_4 -SiC refractories were investigated, as well as their effects on the bulk density, apparent porosity, phase composition and microstructure of the refractories. This study is expected to enrich the nitridation mechanism system of silicon powders, and provide a theoretical basis for selecting densification additives for Si_3N_4 -SiC refractories.

Methods To investigate the oxidation and nitridation reactions of TiB_2 and AlB_2 micro-powders during the preparation process of Si_3N_4 -SiC refractories, thermodynamic analysis of the Si-TiB₂-AlB₂-N₂-O₂ system was performed using HSC Chemistry software, and TG-DSC analysis in high purity N₂ atmosphere was conducted with a synchronous thermal analyzer. The phase composition and microstructure evolution of TiB_2 and AlB_2 micro-powders heat-treated at 1400 °C in high purity N₂ atmosphere were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectroscopy (EDS), and transmission electron microscopy (TEM). Moreover, quantitative analysis of the phase composition was implemented via the K-value method. Reaction-bonded Si_3N_4 -SiC refractories were prepared with TiB_2 and AlB_2 micro-powders as additives. The bulk density and apparent porosity of refractory samples were determined via the Archimedes drainage method. A universal testing machine was used to measure the compressive strength of the refractory samples at room temperature. XRD, SEM, EDS, and TEM were employed to analyze the phase composition and microstructure evolution of Si_3N_4 -SiC refractories, with particular attention on the morphology,

quantity, and distribution of Si_3N_4 whiskers. Based on the above mentioned analyses, the relationship between the microstructure evolution and densification effects of diboride additives was established.

Results and discussion Thermodynamic analysis results show that the oxidation and nitridation activities of AlB_2 are slightly higher than those of TiB_2 and significantly higher than those of Si. According to TG-DSC analyses, the initial temperature of the nitridation reaction for TiB_2 is 150°C higher than that of AlB_2 , which is consistent with the thermodynamic analysis results. After heat treatment at 1400°C in high purity N_2 atmosphere, over 60% of TiB_2 micro-powders remains unreacted and a glassy phase surrounded structure can be observed. In contrast, the content of unreacted AlB_2 content is below 10%, and few glassy phases are observed. That's because B_2O_3 glassy phase has reacted with Al_2O_3 to form a new solid phase of $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$. With an appropriate addition, both TiB_2 and AlB_2 micro-powders improve the densification of $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ refractories, reduce the content of $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ phase, and lower the ratio of $\alpha/\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$. The optimal addition amount for both additives is 0.6%. Under the same addition amount, TiB_2 exhibits a superior densification effect. When the TiB_2 addition amount is 0.6%, a large quantity of $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ whiskers are generated, with an average diameter of approximately 200 nm and an aspect ratio exceeding 50. These whiskers entangle with each other to form a three-dimensional network structure, and their growth follows the gas-solid mechanism.

Conclusions The microstructure evolution of diboride additives modulates the SiO partial pressure and Si_3N_4 whiskers growth during silicon powder nitridation, which in turn affects the densification of $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ refractories. For instance, the oxidation products of TiB_2 do not undergo further chemical reactions but instead form a protective glassy phase. This phase protects most TiB_2 from consumption until the nitridation reaction stage, thereby effectively reducing the partial pressure of O_2 . Since the partial pressure of SiO in the $\text{SiO-N}_2\text{-O}_2$ system increases as the partial pressure of O_2 decreases, TiB_2 micro-powders are effective to enhance the partial pressure of SiO and promote the indirect nitridation reactions, producing a large number of $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ whiskers. Therefore, they are highly suitable as densification additives for $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ refractories.

Keywords silicon nitride-silicon carbide; titanium diboride; aluminum diboride; partial pressure of silicon monoxide; microstructure evolution; densification