

β -SiAlON 基复相耐火材料的高温使用性能研究

王雪松¹⁾ 曹 枫^{1,2)}

1) 安徽工业大学冶金与资源学院 马鞍山 243002

2) 湖州师范学院化学系

摘要 研究了 β -SiAlON-刚玉、 β -SiAlON-SiC 和 β -SiAlON-刚玉-SiC 三种复相耐火材料的主要高温使用性能, 以及其中 SiAlON 相含量(w , 下同)分别为 25%、40% 和 55% 时对其性能产生的影响。结果表明: β -SiAlON-SiC 复相耐材的抗热震性、抗渣侵蚀性优于 β -SiAlON-刚玉, 在热震温差为 1100 °C 时, 抗热震次数达到 40 次以上; β -SiAlON-刚玉复相材料的抗氧化性优于 β -SiAlON-SiC, 在 1400 °C 氧化 10 h 后, 各试样单位面积的质量增加量约为: β -SiAlON-刚玉 29.07~29.79 mg·cm⁻², β -SiAlON-SiC 35.56~36.40 mg·cm⁻², β -SiAlON-刚玉-SiC 33.0 mg·cm⁻²。随着 β -SiAlON 含量的增加, β -SiAlON-刚玉的抗热震性和抗渣侵蚀性增强, 抗氧化性减弱; 而 β -SiAlON-SiC 的抗热震性减弱, 抗渣侵蚀性和抗氧化性增强。

关键词 β -SiAlON 基复相耐火材料, 抗热震性, 抗渣侵蚀性, 抗氧化性

随着现代钢铁冶金技术的发展, 特别是高炉长寿命化、连铸和二次精炼技术的普及, 高温钢(铁)液与耐火材料的接触时间越来越长, 使用单一的铝、硅、镁系天然原料生产的普通耐火材料已经不能满足冶炼工艺和生产需要。因此, 使用人工合成的高性能耐火材料及在传统的耐火材料中添加高性能材料, 是改善耐火材料使用性能和提高使用寿命的重要手段之一^[1~4]。在 Si_3N_4 材料基础上发展起来的 SiAlON 陶瓷材料, 具有较高的力学性能、高温性能和化学稳定性, 是高性能陶瓷和高温耐火材料的首选。其中 β -SiAlON 是 SiAlON 家族中最稳定的晶相, 高温强度高, 在冶金用耐火材料中有着广泛的应用^[5]。耐火材料在服役期间, 高温使用性能指标是其力学和高温性能的综合体现, 它关系到冶金设备的使用寿命和应用前景^[6~7]。本工作将着重研究目前应用较多的 β -SiAlON-刚玉、 β -SiAlON-SiC、 β -SiAlON-刚玉-SiC 等复相材料的抗热震性、抗高炉渣侵蚀性、抗氧化性等高温使用性能。

1 试验

1.1 原料及试样制备

试验采用的原料有: 硅粉($w(\text{Si}) \geq 97.0\%$)、Al 粉($w(\text{Al}) \geq 98.0\%$)、 Al_2O_3 粉($w(\text{Al}_2\text{O}_3) \geq 99.0\%$)、刚玉颗粒和细粉($w(\text{Al}_2\text{O}_3) \geq 97.0\%$)、SiC 颗粒和细粉($w(\text{SiC}) \geq 98.0\%$)及少量添加剂。

以化学试剂硅粉、铝粉、氧化铝粉为原料, 首先依据文献[8]的方法, 氮化反应合成 β -SiAlON 材料, 然后以此为原料, 按表 1 的配比分别添加刚玉颗粒和细粉、SiC 颗粒和细粉以及助烧剂 Y_2O_3 , 混练均匀后压制成型为 $\phi 20\text{ mm} \times 50\text{ mm}$ 的试样, 接着在通氮保护的高温烧结炉中分别在 1600 °C、1550 °C 和 1500 °C 下进行常压烧结, 并保温 6 h 以合成试验所用的 β -SiAlON-刚玉(A1~A3)、 β -SiAlON-SiC(S1~S3)、 β -SiAlON-刚玉-SiC 试样(AS)^[9]。

表 1 试样的配料组成(w)
Table 1 Composition of β -SiAlON based multiphase specimens

试样	A1	A2	A3	S1	S2	S3	AS	%
β -SiAlON	25	40	55	25	40	55	40	
刚玉	73	58	43	—	—	—	29	
SiC	—	—	—	73	58	43	29	
Y_2O_3	2	2	2	2	2	2	2	

1.2 性能测试

1.2.1 抗热震试验

将试样置于坩埚中, 并放入电炉中加热至 1100 °C, 保温 10 min 后取出, 置于冷水中约 2 min, 观察试样表面(是否有裂纹), 然后再把试样放入炉中, 重新加热至 1100 °C; 重复此步骤, 直至试样开裂破碎成两

* 王雪松: 男, 1966 年生, 硕士, 副教授。

E-mail: caofeng_0729@yahoo.com.cn

收稿日期: 2006-08-07

修回日期: 2006-11-02

瓣以上,记下各试样破碎时的淬冷次数,表征其抗热震性。

1.2.2 抗渣侵蚀试验

所用高炉渣组成(*w*)为: SiO_2 33.88%, CaO 34.42%, Al_2O_3 14.2%, MgO 8.05%, FeO 9.47%, 炉渣碱度 $R = 1.02$ 。将试样切成 $\phi 20 \text{ mm} \times 25 \text{ mm}$ 的圆柱体,竖直放入刚玉坩埚正中,四周用细小的粒状高炉渣填满并深埋覆盖试样,放入硅钼棒炉中加热至 1450 °C(此时炉渣已熔融),保温 3 h 后随炉冷却至常温。横向锯开试样,观察其切面形貌。

1.2.3 抗氧化试验

将各试样切成 $\phi 20 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ 的圆柱体,并在砂轮上磨平,擦净、去除表面附着物,使其尺寸约为 $\phi 20 \text{ mm} \times 8 \text{ mm}$ 。用精度为 0.001 g 的电子秤称量其初始质量,并记录。分别把试样放入 1400 °C 的硅钼棒加热炉内,待温度达到 1400 °C 时开始记录,分别在 0.5 h、1 h、1.5 h、2 h、3 h、4 h、5 h、6 h、7 h、8 h、10 h 迅速取出试样,称量其质量,并计算各试样单位面积的质量增加量。

2 结果与分析

2.1 抗热震性

试样于 1100 °C 水冷抗热震性试验结果如下:A1 ~ A3 分别为 30 次,32 次,35 次;S1 ~ S3 分别为 43 次,41 次,39 次;AS 为 37 次。从此结果可看出:

(1) 含 40% β -SiAlON 的试样抗热震次数: S2 > AS > A2, 这是由于 SiC 的抗热震性好于刚玉材料。在这 3 种复相材料中, β -SiAlON - SiC 材料具有最好的抗热震性, 在 1100 °C 水冷抗热震试验中, 抗热震次数达到 43 次。

(2) 分别比较试样 A1、A2 和 A3、试样 S1、S2 和 S3 的抗热震次数,发现随着 β -SiAlON 含量的增加, β -SiAlON - 刚玉材料的抗热震性变好,而 β -SiAlON - SiC 材料的变坏,说明 β -SiAlON 的抗热震性能好于刚玉,但其热导率小于 SiC,故随着 β -SiAlON 相含量的增

加, β -SiAlON - SiC 复相材料的热导率下降,在热震过程中内部温差增加,热应力增大,热震强度损失率增加,材料的抗热震性能变坏。

(3) β -SiAlON - 刚玉 - SiC 试样的抗热震性能要好于 β -SiAlON - 刚玉,但比 β -SiAlON - SiC 的热震性能略差。

2.2 抗渣侵蚀性

抗渣侵蚀的试验结果见图 1。从图中可以看出:

(1) 试样 A1 的边缘侵蚀严重,局部有少量变形,试样 A2 的侵蚀较少,试样 A3 的侵蚀最少,试样 A3 抗高炉渣侵蚀能力好于试样 A1、A2。从试样 A1、A2 渣侵蚀界面的 SEM 分析(见图 2)也得到验证,试样 A1 侵蚀厚度达到 600 μm , 试样 A2 的约为 400 μm 。由此可见: 随着材料中 β -SiAlON 含量的增加, β -SiAlON - 刚玉试样的抗渣侵蚀能力提高。这是因为 β -SiAlON 的抗渣侵蚀能力好于刚玉,刚玉中的 Al_2O_3 易与渣中的 CaO 、 SiO_2 等反应生成低熔点相,破坏了材料的抗渣侵蚀能力。

(2) 试样 S1、S2 和 S3 与熔渣接触的界面比较清晰,试样 S1 与炉渣接触界面只有一层非常轻微的侵蚀薄层,而试样 S2、S3 几乎没有明显的侵蚀变化。SEM 分析(见图 2)结果为: 试样 S1 界面渣蚀深度约为 300 μm , 试样 S2 侵蚀界面平整, 侵蚀深度约为

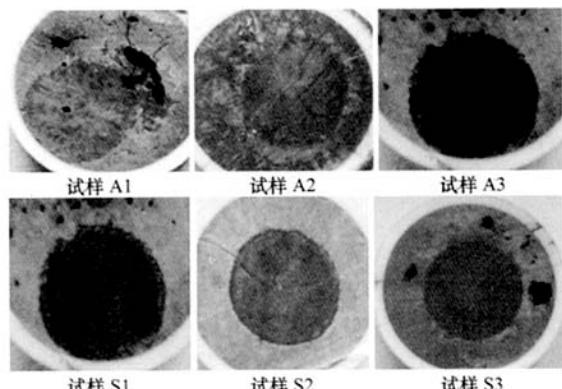


图 1 试样渣蚀剖面图
Fig. 1 Profile sections of specimens after slag corrosion

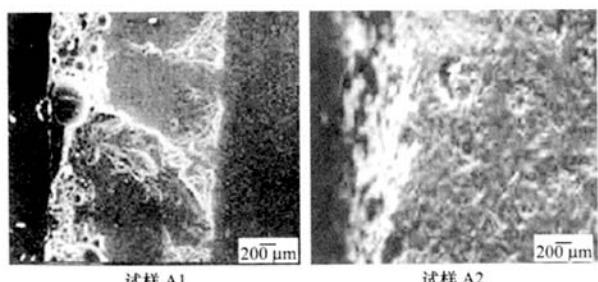


图 2 试样渣蚀界面 SEM 照片
Fig. 2 SEM images of corrosion interface of specimens

100 μm。由此表明： β -SiAlON-SiC材料与炉渣基本不溶，抗高炉渣侵蚀性能明显好于 β -SiAlON-刚玉；且随着材料中 β -SiAlON含量的增加，材料的抗渣侵蚀能力增加。因为 β -SiAlON含量的增加，提高了材料的体积密度，减少了气孔率，SiC主晶相和 β -SiAlON基体间结合得更紧密，增强了材料的抗渣侵蚀能力。

2.3 抗氧化性

各试样1400℃氧化10 h后单位面积的质量增加量见图3。从图3可以看到：

(1)3种材料的抗氧化性以 β -SiAlON-刚玉的最优， β -SiAlON-SiC最差， β -SiAlON-刚玉-SiC的介于二者之间。因此， β -SiAlON-刚玉材料显示了较好的抗氧化性。这是因为刚玉相不氧化，抗氧化性能好于SiC。

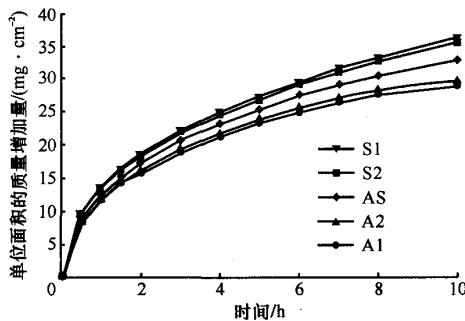


图3 不同 β -SiAlON复相材料氧化后质量增加
Fig. 3 Oxidation mass increment of β -SiAlON composites

(2)所有曲线均呈现抛物线形状，说明 β -SiAlON基复相材料的氧化是一种“钝化性”氧化。在1400℃刚开始氧化的1.5 h内，只有 β -SiAlON相的氧化，而其他相几乎没有反应。 β -SiAlON发生氧化反应时，生成莫来石相或 SiO_2 保护膜，阻止材料进一步氧化，随着时间的延长，氧化后质量增加速率迅速减少。因此，对于 β -SiAlON基复相材料，在氧化前期或温度不太高的条件下， β -SiAlON相的优先氧化会对材料基体本身起到保护作用。

(3)试样A2的曲线略高于试样A1，而试样S1曲线略高于试样S2。由此表明：在 β -SiAlON-刚玉材料中，氧化后质量增加量随SiAlON含量的增加而增加，抗氧化能力减弱，这是因为刚玉不发生氧化，抗氧化性好于SiAlON材料；而在 β -SiAlON-SiC材料中，氧化后质量增加量随SiAlON含量的增加而减少，抗氧化能力增强，这是因为在高温条件下，SiC呈现出连续性氧化趋势，抗氧化性能比SiAlON材料差。

综合以上 β -SiAlON基复相耐火材料的高温使用性能的研究可发现， β -SiAlON-刚玉-SiC复相材料

同时兼顾了 β -SiAlON结合刚玉和 β -SiAlON-SiC在抗热震性、抗氧化性等方面的优点，显示了较好的综合性能。

3 结论

(1) β -SiAlON基复相耐火材料中， β -SiAlON-SiC材料具有较好的抗热震性，其1100℃水冷抗热震次数达到40次以上。随着 β -SiAlON含量的增加， β -SiAlON-刚玉材料的抗热震性变好，而 β -SiAlON-SiC材料的抗热震性能变坏。

(2) β -SiAlON-SiC材料抗高炉渣侵蚀性能优良，与炉渣基本不溶，但 β -SiAlON结合刚玉抗渣侵蚀性能较差。随着SiAlON含量的增加，各试样的抗高炉渣侵蚀能力均不断提高。

(3)随着 β -SiAlON含量的增加， β -SiAlON-刚玉材料的抗氧化能力减弱，而 β -SiAlON-SiC材料的抗氧化能力增强。在添加SiAlON相的复相材料中，在氧化前期或温度不太高的条件下，SiAlON相的优先氧化对材料基体本身起到了保护作用。

(4)在 β -SiAlON结合刚玉和 β -SiAlON-SiC基础上制备得到的 β -SiAlON结合刚玉结合SiC材料，兼顾了两者在抗热震性、抗氧化性等方面的优点，显示了较好的综合性能。

参考文献

- [1] 赵增林.合成耐火原料及其展望.耐火材料,1996,30(4):231-233
- [2] 钟香崇.展望新一代优质高效耐火材料.耐火材料,2003,37(1):1-10
- [3] Yu J K, Hiragushi K. Synthesis of Al_2O_3 -SiC composite from pyrophyllite and clay and its application in carbon-containing refractories. TAIKABUTSU,1998,50(7):375-383
- [4] 于景坤.赛隆-碳化硅系复合材料的合成及其应用.东北大学学报,2003,24(9):824-827
- [5] 仲维斌.SiAlON陶瓷的发展概况.耐火材料,1994,28(4):223-236
- [6] Pernilla Pettrsson, Zbijian Shen, Mats Johnsson, et al. Thermal shock resistance of α / β -SiAlON ceramic composites. Journal of the European ceramic society,2001,21(2):999-1005
- [7] 徐国涛.赛隆结合耐火材料的工业应用与展望.材料导报,1999,13(4):73-75
- [8] 曹林洪.氯化反应合成 β -SiAlON材料的工艺研究.耐火材料,2002,36(6):333-335
- [9] 李友芬.复相 β -SiAlON的合成和烧结行为.耐火材料,1998,32(2):87-91

Properties of β -SiAlON based multiphase refractories during high temperature application/Wang Xuesong, Cao Feng//Naihuo Cailiao. -2007,41(1):37

Properties of β -SiAlON – corundum, β -SiAlON – SiC and β -SiAlON – corundum – SiC multiphase refractories and the influence of SiAlON content (25%, 40% and 55%) on the properties during high temperature application were studied. The results indicated that the thermal shock resistance and slag corrosion resistance of β -SiAlON – SiC multiphase refractories overmatched those of β -SiAlON – corundum, and the quenching cycles for thermal shock resistance reached as high as over 40 times when the temperature difference was 1 100 °C. The oxidation resistance of the β -SiAlON – corundum multiphase refractories was superior to that of β -SiAlON – SiC. Having been oxidized for 10 h at 1 400 °C, the mass increment of all specimens was: 29.07 ~ 29.79 mg · cm⁻² for β -SiAlON – corundum, 35.56 ~ 36.40 mg · cm⁻² for β -SiAlON – SiC and 33.0 mg · cm⁻² for β -SiAlON – corundum – SiC. With the increase of SiAlON content, the resistances to thermal shock and to slag corrosion of the β -SiAlON – corundum enhanced accordingly, but oxidation resistance was weakened. While for the β -SiAlON – SiC based, the thermal shock resistance decreased, but the resistances to slag corrosion and the oxidization increased.

Key words: β -SiAlON matrix multiphase refractories, Thermal shock resistance, Slag resistance, Oxidation resistance

Author's address: School of Metallurgical Engineering & Resources, Anhui University of Technology, Ma' anshan 243002, China

(上接 32 页)

the morphology of Al(OH)_3 particles. The results proved the significant effect. When the concentration of aluminum sulfate solution was 0.65 mol · L⁻¹, spherical Al(OH)_3 sol was obtained. After the spherical sol was filtrated, soaked in pure alcohol for 24 h and dried at 120 °C for 1.5 h and fired at 1 150 °C for 1 h, the nano-crystalline α - Al_2O_3 was then obtained. By means of XRD and TEM, the phase composition, morphology, dispersion and flowing and filling abilities were characterized. The results showed that being prepared by the spherical Al(OH)_3 precursor, the nano-crystalline α - Al_2O_3 would appear spheres; The dry gel would completely transform to α - Al_2O_3 after firing at 1 150 °C for 1 h; And the nano powder was softly agglomerated, so the flowing and filling abilities are favorable.

Key words: Spherical nano-alpha alumina, Precursor, Flowing and filling abilities, Particle morphology

Author's address: Department of Materials Science and Engineering, North China University, Taiyuan 030051, China

· 专利信息 ·

一种镁铝尖晶石耐火原料及其生产方法

专利申请号:CN200510018154.4

公开号:CN1654418

申请日:2005.01.17

公开日:2005.08.17

申请人:武汉科技大学

本发明涉及一种镁铝尖晶石耐火原料及其生产方法。所采用的技术方案是:按质量百分含量将 65% ~ 77% 的 γ - Al_2O_3 和 35 ~ 23% 的轻烧 MgO 混合均匀,在 200 ~ 280 MPa 的压力下压制成型,在 1600 ~ 1800 °C 下烧成,保温时间为 2 ~ 5 h。其中, γ - Al_2O_3 中的 Al_2O_3 含量 ≥ 98%,轻烧 MgO 中的 MgO 含量 ≥ 98%。本发明采用 γ - Al_2O_3 为原料,其生产温度比 α - Al_2O_3 的低,活性比较高, Al_2O_3 含量较高,且和镁铝尖晶石具有相似的晶体结构,有利于尖晶石的合成和致密化,可以大大降低尖晶石的烧结温度并降低成本。它不仅可以单独作为耐火材料使用,也可以添加到其他材料中以提高这种材料的性能。所制得的镁铝尖晶石耐火原料的相对密度为 95%。

(王元荪 供稿)

β -SiAlON基复相耐火材料的高温使用性能研究

作者: 王雪松, 曹枫, Wang Xuesong, Cao Feng
作者单位: 王雪松, Wang Xuesong(安徽工业大学冶金与资源学院, 马鞍山, 243002), 曹枫, Cao Feng(安徽工业大学冶金与资源学院, 马鞍山, 243002; 潮州师范学院化学系)
刊名: 耐火材料 [ISTIC PKU]
英文刊名: REFRACTORIES
年, 卷(期): 2007, 41(1)

参考文献(9条)

1. 赵增林 合成耐火原料及其展望 1996(04)
2. 钟香崇 展望新一代优质高效耐火材料[期刊论文]-耐火材料 2003(01)
3. Yu J K; Hiragushi K Synthesis of Al₂O₃-SiC composite from pyrophyllite and clay and its application in carbon-containing refractories 1998(07)
4. 于景坤 赛隆-碳化硅系复合材料的合成及其应用[期刊论文]-东北大学学报 2003(09)
5. 仲维斌 SiAlON陶瓷的发展概况 1994(04)
6. Pernilla Pettrsson; Zhijian Shen; Mats Johnsson Thermal shock resistance of α / β -SiAlON ceramic composites[外文期刊] 2001(02)
7. 徐国涛 赛隆结合耐火材料的工业应用与展望 1999(04)
8. 曹林洪 氮化反应合成 β -SiAlON材料的工艺研究[期刊论文]-耐火材料 2002(06)
9. 李友芬 复相 β -SiAlON的合成和烧结行为 1998(02)

本文读者也读过(10条)

1. 王瑞生. 谷小华. 范增为. Wang Ruisheng. Gu Xiaohua. Fan Zengwei 用广西高岭土制备 β' -SiAlON材料研究[期刊论文]-非金属矿 2007, 30(1)
2. 刘新红. 陈花朵. 叶方保. 钟香崇. LIU Xin-hong. CHEN Hua-duo. YE Fang-bao. ZHONG Xiang-chong 加入SiC、SiAlON对刚玉-SiC-SiAlON材料组成、结构和力学性能的影响[期刊论文]-硅酸盐通报 2008(4)
3. 王瑞生. 谷小华. 王志发. 卜景龙. 范增为 碳热还原氮化法制备 β' -SiAlON的工艺条件研究[期刊论文]-耐火材料 2007, 41(1)
4. 程德翔. 徐建平 Sialon结合的耐火材料成份分析及表示[期刊论文]-商丘师范学院学报 2004, 20(5)
5. 曹林洪. 蒋明学 氮化反应合成 β' -Sialon材料的工艺研究[期刊论文]-耐火材料 2002, 36(6)
6. 刘研. 李宪洲. 苏克. 刘丽华. 张军. LIU Yan. LI Xian-zhou. SU Ke. LIU Li-hua. ZHANG Jun 高岭土插层材料制备 β -Sialon材料[期刊论文]-世界地质 2007, 26(1)
7. 吴吉光. 王文武. 刘春侠. 黄志刚. 张新华 SiC细粉加入对 β -赛隆(Sialon)/刚玉复相耐火材料性能的影响[会议论文]-2004
8. 桑绍柏. 李亚伟. 杨纯艳. 金胜利. 李楠. SANG Shao-bai. LI Ya-wei. YANG Chun-yan. JIN Sheng-li. LI Nan 原位反应制备Mg- α -Sialon结合镁质耐火材料研究[期刊论文]-武汉科技大学学报(自然科学版) 2005, 28(4)
9. 侯新梅. 周国治. HOU Xinmei. Kuochih Chou SiAlON材料的氧化行为[期刊论文]-北京科技大学学报 2007, 29(11)
10. 张瑜. 陈善华. 关淞云. ZHANG Yu. CHEN Shanhua. GUAN Songyun Sialon 材料的合成及其反应机理研究进展[期刊论文]-广东微量元素科学 2008, 15(8)