

FEIYANGHUAWU

FUHE NAIHUO CAILIAO

非氧化物 复合耐火材料

● 洪彦若 孙加林 等 著

冶金工业出版社

非氧化物复合耐火材料

洪彦若 孙加林 王玺堂 黄朝晖 著
陈仕华 邓承继 李友芬 罗星源

北 京

冶金工业出版社

2003

内 容 提 要

本书较详细地介绍了当前备受关注的氧化物、非氧化物复合耐火材料的研究进展和著者的最新研究成果。阐述了以材料热力学、材料动力学、物理学、材料学为基础,以近代物理测试技术、计算机技术为手段,将实验室研究和工业规模的现场实验相结合,采用金属塑性相和金属过渡塑性相工艺制备赛隆(Sialon)、镁阿隆(MgAlON)及金属(Si、Al、Fe)与氧化物、碳化硅复合耐火材料的工艺特征及材料的结构和性能。书中在介绍金属在金属塑性相复合刚玉-碳化硅或氧化镁耐火材料中的作用和过渡塑性相工艺制备耐火材料的本质和作用后,主要叙述制备赛隆、镁阿隆及其与刚玉或刚玉碳化硅复合材料的热力学条件、合成机理、工艺参数,包括催化剂和晶种等的作用,以及材料的特性、结构、性能和工业应用效果。

本书可供从事无机非金属材料工作的科技人员和高等学校相关专业师生参考。

图书在版编目(CIP)数据

非氧化物复合耐火材料/洪彦若等著. —北京:冶金工业出版社,2003.1

ISBN 7-5024-3163-2

I. 非… II. 洪… III. 复合材料:耐火材料, 非氧化物 IV. TQ175.79

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2002)第 088450 号

出版人 曹胜利(北京沙滩嵩祝院北巷 39 号,邮编 100009)

责任编辑 章秀珍 美术编辑 熊晓梅 责任校对 王贺兰 责任印制 李玉山
北京兴华印刷厂印刷;冶金工业出版社发行;各地新华书店经销

2003 年 1 月第 1 版,2003 年 1 月第 1 次印刷

850mm × 1168mm 1/32; 12.25 印张; 327 千字; 378 页; 1-3000 册

36.00 元

冶金工业出版社发行部 电话:(010)64044283 传真:(010)64027893

冶金书店 地址:北京东四西大街 46 号(100711) 电话:(010)65289081

(本社图书如有印装质量问题,本社发行部负责退换)

前 言

耐火材料是高温工程的基础材料,因此它必然随着高温技术的发展而发展。从早期的原始陶冶业开始到现代的水泥、陶瓷、玻璃、冶金工业,耐火材料体系从硅酸盐发展到铝、镁、锆、铬系,原料从天然矿物逐渐发展到人工合成料。在 20 世纪中叶,顺应氧气转炉炼钢技术的发展而开发起来的镁炭、铝炭、铝镁炭等炭结合耐火材料,表明耐火材料已经开始摆脱单一氧化物体系朝着与非氧化物结合的复合材料过渡,材料的性能达到了一个崭新的高度。进入 21 世纪以来,随着世界科学技术的飞速发展,耐火材料所服务的行业又进入了一个新的时期。在炼钢工业独领风骚多年的炭结合耐火材料又将退位, SiC 自结合、 Si_3N_4 结合 SiC、Sialon 结合 SiC 以及 Sialon 结合 Al_2O_3 等材料已相继出现,标志着新一代耐火材料的来临。非氧化物-氧化物复合材料必将成为新一代耐火材料的核心。

为了跟上高温技术发展的步伐,我们将研究组近 10 年来,由自然科学基金连续资助的几个有关非氧化物-氧化物复合耐火材料的研究成果总结于一书介绍给同行,希望对我国新型复合耐火材料的发展能起到抛砖引玉的作用。

全书的主体内容是介绍硅铝氧氮化合物(简称赛隆, Sialon)和镁铝氧氮化合物(简称镁阿隆, MgAlON)及其复合耐火材料。Sialon 是上世纪末发展起来的,认为是新一代的优秀高炉炉衬材料,已在世界 20 多座大型高炉上

使用,目标炉龄都超过 20 年。 MgAlON 是种抗铁水、抗渣侵蚀性能极佳的材料,它与铁水和炉渣的润湿角和石墨相差无几,是制备无碳耐火材料的首选材料,也是国外刚开始研究的材料。我们在已有的基础上,结合我国国情,以材料物理化学、物理学、材料学、近代数学为基础,近代物理测试技术、计算机技术为手段,将实验室研究和工业规模的现场实验相结合,进一步研究了制备 Sialon 和 MgAlON 的热力学条件、合成机理、生产工艺以及材料的性能与结构,首次用煤矸石合成了赛隆以及由天然矿物合成 MgAlON ,并发展了赛隆结合刚玉碳化硅 ($\text{Sialon-Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}$) 系列材料和直接制备 MgAlON 复合耐火材料等。书中还介绍了金属塑性相复合刚玉碳化硅耐火材料和利用过渡塑性相工艺制备非氧化物-氧化物复合耐火材料等研究组的最新研究成果。前者是研究组首次将金属复合在耐火材料中的创新成果,材料已在我国 30 多座高炉使用。书中对金属相在砖坯成型过程与烧成制品所发挥的塑性作用;金属对耐火材料的物理性能的影响;金属在应用过程逐步转化为碳、氮化合物,所起到的“自修复”作用等均做了介绍。后者除了介绍利用金属过渡塑性相工艺制备了一系列 Sialon、 MgAlON 及其复合材料外,还用其总结金属添加剂在炭结合材料中的作用机理,指出可能形成 MgAlON 和 MgAlON 在炭结合材料中的作用,并采取逆向思维尝试在大气条件下制备氮化物复合材料,使大规模、快速、经济制备氮化物结合耐火材料成为可能。

全书以金属塑性相和过渡塑性相工艺思想贯穿于始末。金属塑性相和过渡塑性相工艺是制备非氧化物(包括金属)-氧化物复合耐火材料的基本工艺路线。尽管这个工艺思想和书中介绍的某些结果尚不十分成熟,但我们还是提出来,目的是引发创新思维,引发耐火材料研究

的新工艺、新理论,产生系列的连锁反应,创建中国自己的新型耐火材料体系,希望能在耐火材料研究领域中看到百花争艳、欣欣向荣的景象。

本书是参加基金项目的作者的博士论文以及在学博士生薛文东、张厚兴、吴宏鹏、王林俊等的最新研究成果的总结。尽管这些论文都经过多位专家的评审和答辩委员会的考核,但许多结果的生产实践检验仍然不很充分,特别是后几位的成果。然而,由于它们属于新工艺、新方法、新品种,可能成为一个新的发展方向,因此还是将其归纳于书中,以便尽早和我们的同行见面,促进我国耐火材料的发展。基于此,书中将会有值得讨论的问题和不妥之处,恳请诸位读者不吝赐教。

著 者

2002年10月16日

目 录

1 金属塑性相复合耐火材料	1
1.1 引言	1
1.2 Si 金属塑性相复合 Al_2O_3 -SiC 耐火材料的研制	2
1.2.1 原材料及制备工艺	2
1.2.2 塑性相成型的原理及效果	3
1.3 烧成制品的组织结构	4
1.4 Si 金属塑性相复合 Al_2O_3 -SiC 耐火材料的特性	6
1.4.1 烧成制品的理化性能	6
1.4.2 烧成制品的断裂行为	8
1.4.3 烧成制品的高温力学性能	9
1.4.4 塑性相结合耐火材料的抗渣、 碱及铁的侵蚀性能	11
1.5 应用效果及推广	20
1.5.1 企业的社会、经济效益	20
1.6 Fe 金属塑性相复合 Si_3N_4 -MgO 材料	20
1.6.1 试验过程	21
1.6.2 试验结果与分析	21
1.7 氮化硅-刚玉质透气砖的研制	26
1.7.1 实验方法和结果	26
1.7.2 显微结构分析	28
1.7.3 生产实验	29
参考文献	33

2 过渡塑性相工艺烧制耐火材料	35
2.1 过渡塑性相工艺及其在 含碳材料中的应用	35
2.1.1 过渡塑性相工艺	35
2.1.2 过渡塑性相工艺制备以 Si/Al 为添加剂的 Al_2O_3 -C 砖和 MgO -C 砖	36
2.1.3 Al 添加剂在铝镁碳材料中形成 MgAlON 的可能性	39
2.2 MgAlON 对碳结合制品性能的影响	46
2.2.1 试样的制备和试验方法	46
2.2.2 试验结果和讨论	47
2.3 氧化气氛下烧成 Si_3N_4 -SiC 制品	51
2.3.1 工业性实验	52
2.3.2 制品性能	53
2.3.3 第二次生产试验	54
2.3.4 实验室的烧结试验	55
2.3.5 工艺机理分析	57
参考文献	57
3 β -Sialon 材料	59
3.1 β -Sialon 的发现	59
3.2 β -Sialon 材料的性能	63
3.3 合成 β -Sialon 工艺条件的热力学评估	64
3.4 Si、Al 金属过渡相工艺合成各种 Z 值的 β -Sialon 的研究	72
3.4.1 原料及试样的制备	72
3.4.2 结果与分析	73
3.5 β -Sialon 材料的抗渣、铁、碱的侵蚀性能	83
参考文献	84

4 β -Sialon- Al_2O_3 复合耐火材料产品	86
4.1 Si、Al 金属过渡相工艺合成 β -Sialon- Al_2O_3 复合耐火材料	86
4.1.1 原材料对制备的 β -Sialon 结合刚玉砖 性能的影响	88
4.1.2 铁、钛在反应烧结过程的催化作用	92
4.1.3 Si-Al 合金及 Si_3N_4 晶种对合成 β -Sialon- Al_2O_3 耐火材料的促进作用	96
4.1.4 Al 的催化作用	104
4.1.5 烧结助剂的筛选	105
4.1.6 过渡塑性相工艺过程分析	110
4.2 β -Sialon 结合刚玉复合耐火材料的性能	113
4.2.1 β -Sialon- Al_2O_3 材料氧化动力学	113
4.2.2 β -Sialon- Al_2O_3 材料抗渣、铁、碱的侵蚀	119
4.2.3 β -Sialon- Al_2O_3 材料的炉渣侵蚀动力学	146
4.2.4 β -Sialon- Al_2O_3 材料的抗热震性能	159
4.2.5 β -Sialon- Al_2O_3 复合耐火材料应用性能的工厂试验	162
参考文献	166
5 β -Sialon- Al_2O_3 -SiC 复合耐火材料	169
5.1 Si、Al 金属过渡相工艺合成 β -Sialon- Al_2O_3 -SiC 复合材料	169
5.1.1 Si、Al 金属过渡相工艺合成 β -Sialon-SiC 二元系材料	169
5.1.2 Si、Al 金属过渡相工艺制备 β -Sialon- Al_2O_3 -SiC 三元系复合材料	171
5.2 β -Sialon- Al_2O_3 -SiC 复合材料的物理性能	173
5.3 β -Sialon- Al_2O_3 -SiC 复合材料的显微结构特征	174

5.4 β -Sialon- Al_2O_3 -SiC 复合材料的高温力学性能	181
5.4.1 试样及高温抗折强度测定方法	181
5.4.2 在大气条件下试样的抗折强度与 温度关系	181
5.4.3 试样在埋炭条件下的高温抗折强度	186
5.4.4 不同的刚玉/碳化硅比例对试样高温抗折强度的 影响	189
5.4.5 试样断口的显微结构分析	190
5.4.6 高温力学性能研究结果的归纳	194
5.5 β -Sialon- Al_2O_3 -SiC 复合材料的抗热震性能	195
5.5.1 测试方法	196
5.5.2 试样的残余抗折强度与热震温差的关系	196
5.5.3 试样的热震残余强度保持率与热震温差的关系	200
5.5.4 试样的显微结构与抗热震性的关系	202
5.5.5 抗热震性能研究结果归纳	209
5.6 β -Sialon- Al_2O_3 -SiC 复合材料的 抗碱侵蚀的研究	210
5.6.1 实验方法和结果	211
5.6.2 碱侵蚀过程的化学反应分析	215
5.6.3 碱侵蚀试样显微结构的研究	217
5.6.4 研究结果	222
5.7 β -Sialon- Al_2O_3 -SiC 复合材料抗 高炉渣的性能	223
5.7.1 实验	225
5.7.2 实验结果	225
5.7.3 试样的显微结构的研究和抗渣侵蚀 机理的分析	229
5.8 β -Sialon- Al_2O_3 -SiC 复合材料的抗 CaCl_2 侵蚀性能	231
5.8.1 实验方法	231

5.8.2 实验结果	232
5.8.3 显微结构观察及讨论	234
5.8.4 高炉内 CaCl_2 的主要化学反应	238
参考文献	239
6 镁阿隆材料	240
6.1 镁阿隆(MgAlON)及阿隆(AlON) 材料的一般性能	240
6.1.1 AlON 的组成和结构	240
6.1.2 AlON 的性能	244
6.1.3 镁阿隆(MgAlON)材料的结构	246
6.1.4 镁阿隆(MgAlON)材料的一般性能与应用	247
6.2 合成 MgAlON 材料的工艺条件的热力学评估	248
6.3 MgAlON 材料的合成	251
6.3.1 由 AlN 、 Al_2O_3 和 MgO 合成 MgAlON 材料	252
6.3.2 Al 金属过渡相工艺合成 MgAlON 材料	262
6.3.3 Al 金属过渡相工艺合成 MgAlON 材料的 合成动力学	294
6.4 MgAlON 材料的性能	308
6.4.1 MgAlON 材料的物理性能	308
6.4.2 MgAlON 材料的稳定性	310
6.4.3 MgAlON 材料的抗渣性	325
参考文献	329
7 镁阿隆复合耐火材料	332
7.1 Al 金属过渡相工艺直接制备 MgAlON 复合耐火材料	332
7.1.1 实验过程	332
7.1.2 制备条件的试验研究	333
7.1.3 烧成试样的显微结构	337

7.1.4 研究结果	339
7.2 MgAlON 复合耐火材料的抗氧化性能	340
7.2.1 MgAlON 复合耐火材料氧化行为的研究	341
7.2.2 MgAlON 结合复合耐火材料的等温氧化动力学	342
7.3 β -Sialon-MgAlON 复合耐火材料的 直接制备	347
7.3.1 材料的制备方法及试验步骤	347
7.3.2 制成材料的物相组成和显微结构	348
7.3.3 制成材料的性能	351
7.4 MgAlON-Al ₂ O ₃ 不烧复合砖的制备与 抗渣侵蚀性能	357
7.4.1 试验方法及步骤	357
7.4.2 试验结果和讨论	358
7.5 由天然矿物铝矾土制备 MgAlON 材料	361
7.5.1 利用天然铝矾土制备 MgAlON 的工艺	361
7.5.2 矿石中 TiO ₂ 在制备过程的行为	365
7.5.3 矿石中 SiO ₂ 在制备过程的行为	371
参考文献	377

1 金属塑性相复合耐火材料

1.1 引言

陶瓷或耐火材料的特点是耐高温、抗侵蚀、高强度等等,但其致命的弱点是脆性。特别是耐火材料,它总是在冷、热反复循环的环境中应用,如何提高其韧性、提高其抗热震性一直是科技工作者苦苦奋斗的目标。加之,作为耐火材料,除了好的抗热震性外,还必须耐高温、抗腐蚀、抗冲刷,要求能经得起 1500℃ 以上的高温 and 此条件下的负荷、炉渣、铁水及高温腐蚀性气流的侵蚀、炉料的冲刷及激烈的温度波动的冲击,条件十分苛刻。20 世纪末期发展起来的 Si_3N_4 -SiC 砖、Sialon-SiC 砖以及后来由法国 Savoie 公司首先制成的 Sialon- Al_2O_3 砖使一代高炉寿命提高到 10 年以上,并且在向 15 年,甚至在向 20 年奋斗,被认为是当代最理想的高炉用砖。但是,由于这类砖都是由金属硅粉与相应原料在氮气氛下制成 Si_3N_4 或 Sialon,然后复合成制品,或经反应烧结一步制成的 Si_3N_4 结合或 Sialon 结合制品,所用金属料多,而且需有氮化装置,材料的成本高,难以在中小高炉应用,阻碍大范围推广。

深入研究后不难发现,其工艺实质就是以金属为过渡相在氮气氛下使其转变为预定的化合物。也就是说,如果把这些砖坯放置于高炉内,在高炉的气氛里它们同样可能成为 Si_3N_4 、Sialon 或 SiC 等结合的氧化物与非氧化物复合材料。因此,关键在于制备出含有金属相的耐火材料。这就是金属塑性相复合耐火材料的起因。

实际上,金属一旦作为一个组元复合于无机材料中,它的作用就不只是在适当的气氛下形成相应的化合物,而是使陶瓷材料兼

具有某些金属的特性,如金属的特点是在应力作用下晶格会发生滑移,具有塑性,因而使陶瓷材料脆性得以改善。所以,无机材料中塑性金属相的存在必然给材料带来一系列优越性能:

(1) 制砖坯时,使刚性成型转变为塑性成型,在相同的压力下,可制得具有更高密度的砖坯;

(2) 由于金属熔点低于烧成温度,金属将起到助烧剂的作用,可使烧成制品的气孔率下降,体积密度上升;

(3) 提高烧成砖的韧性,提高砖承受热应力冲击的能力,使砖具有更高的抗热震性。解决了长期以来一直存在于耐火材料中的一对矛盾:为提高抗热震性必须保留相当高的气孔率,但必然降低材料的强度和抗侵蚀的能力,以牺牲强度和抗侵蚀性能换取抗热震性的矛盾。金属塑性相的存在,使此矛盾自然解决;

(4) 在高炉气氛下生成 Si_3N_4 、Sialon、SiC 结合材料,没有专门氮化的工序,可节省氮化设备和氮气,降低生产成本;

(5) 赛隆或氮化物、碳化物在表面层的形成,除了具有相应的氧化物与非氧化物复合材料的性能外,还由于化合物生成时的放热和颗粒的体积膨胀,形成了一个非常致密的表面,使其抗渣、抗铁侵蚀的能力可能超过原来的复合材料;

(6) 由于金属始终存在于材料中,一旦材料的表面被侵蚀掉或出现新断口后,这个防腐层能自动生成,材料具有“自修复”的能力,具有智能材料的性能。

因而,问题的关键就在于制备出含有金属相的耐火材料和控制好金属含量。

1.2 Si 金属塑性相复合 Al_2O_3 -SiC 耐火材料的研制^[1,2]

1.2.1 原材料及制备工艺

塑性相复合材料是由塑性金属相和无机化合物组成,具体体系为 $\text{Si-Al}_2\text{O}_3$ -SiC。原料为金属硅、白刚玉和碳化硅。按常规制备

耐火材料的方法将原材料按设定比例配好混匀后用 250MPa 成型,最后在电炉中和大气气氛下于 1500℃保温 6h 烧成。为了比较在制备金属塑性相复合耐火材料的同时,制备了两种常规高炉陶瓷杯材料,棕刚玉—碳化硅质和刚玉莫来石质耐火材料。所用原材料的化学组成见表 1-1。

表 1-1 主要原料的化学成分(质量分数/%)

原 料	白刚玉	棕刚玉	碳化硅	α - Al_2O_3	金属硅粉
Al_2O_3	98.50	96.59		98.75	
SiO_2	0.12	0.85	0.30	0.23	1.28
Fe_2O_3	0.25	0.46	0.87	0.12	0.47
SiC			97.10		
Si			0.47		97.24

1.2.2 塑性相成型的原理及效果

相对于坚硬的无机材料颗粒金属颗粒应属于“软”颗粒,因为金属在应力作用下会发生滑移,因此金属具有塑性。当金属加入到无机材料的颗粒中后其成型便具有“塑性成型”的特征,在相同的成型压力下塑性成型的砖坯的组织结构将更加致密,具有更高的密度。

塑性相成型工艺示意图如图 1-1 所示。

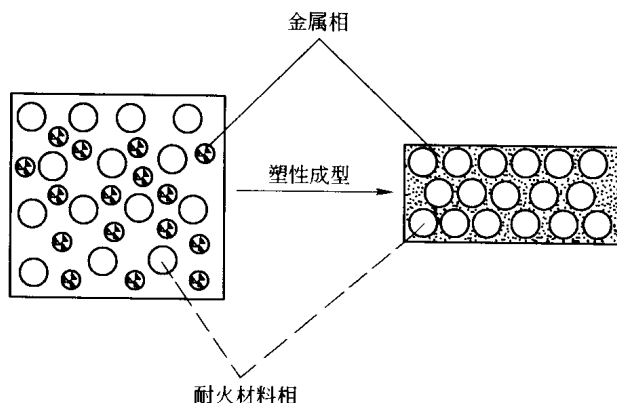


图 1-1 塑性相成型工艺示意图

在 250MPa 下成型的两种干坯的测试数据对比见表 1-2。

表 1-2 干坯试样的性能指标

体 系	显气孔率/%	体积密度/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	常温耐压强度/MPa
塑性相复合体系	16.0	3.13	13.3
棕刚玉-碳化硅体系	18.6	3.07	10.1

从表 1-2 数据可见,有金属硅参加的 $\text{Si-Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}$ 体系的显气孔率降低、体积密度和常温耐压强度明显增大,的确达到了塑性成型的效果。

1.3 烧成制品的组织结构

烧成砖表面有一层硅质玻璃体,砖形规整,棱角清楚。切开后可见到内部结构十分致密,其微观结构图如图 1-2 ~ 图 1-5 所示。

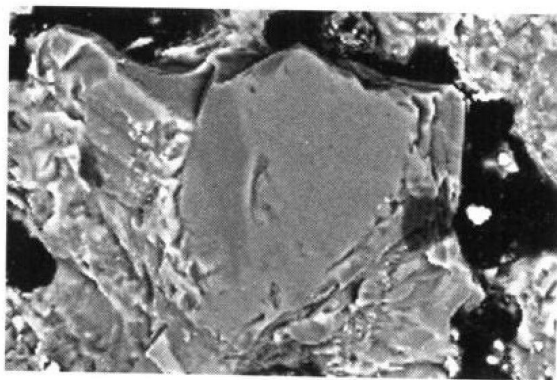


图 1-2 $\text{Si-Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}$ 放大的 SEM 图

对比图 1-3 与图 1-5 可见,塑性相烧结的致密度比棕刚玉碳化硅直接烧结的成品高。从图 1-2 到图 1-5 还可以看到,虽然材料是在氧化气氛下烧成的,但是 Si 仍然被保留在材料中。在偏光显微照片中看到的 Si,在 SEM 的线扫描中也得到证实,白色颗粒部位的硅的峰值很高。在氧化气氛下烧成时金属硅能保留在砖中是此项技术的突破,也是成功的关键。只有金属 Si 保留于材料

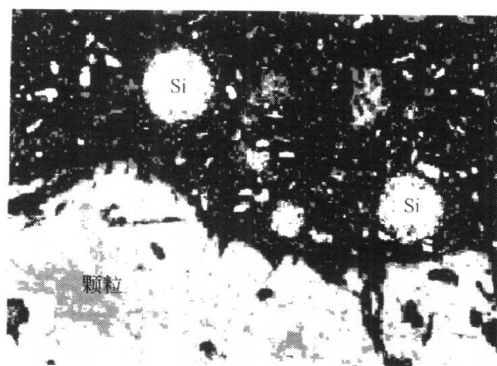
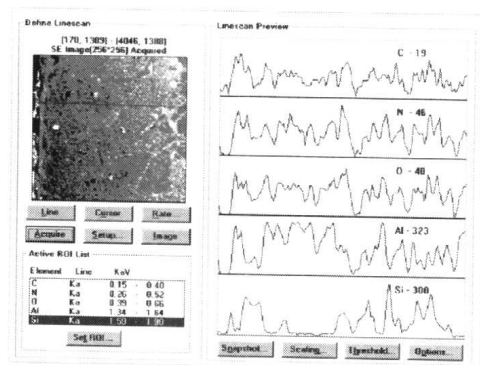
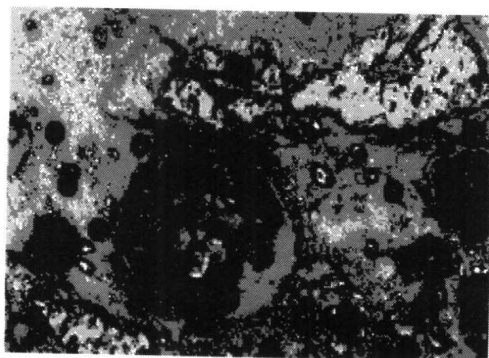
图 1-3 Si-Al₂O₃-SiC 系的显微结构照片(反光×100)图 1-4 Si-Al₂O₃-SiC 系的 SEM 及成分的 EDS 扫描照片

图 1-5 棕刚玉碳化硅系显微结构照片(反光×100)