

O'-Sialon-BN 复合材料在钢液中的 侵蚀机理 *

甄 强^{1,2} 丁伟中¹ 李文超²

(1. 上海大学上海钢铁冶金重点实验室 2. 北京科技大学)

摘 要 研究了 O'-Sialon-BN 复合材料在钢液中侵蚀的热力学和动力学过程, 结果表明, O'-Sialon-BN 侵蚀的主要原因是钢液中的 [Mn] 与试样晶粒间少量玻璃相中的 SiO₂ 发生化学反应生成 MnO-SiO₂-Al₂O₃ 低熔点渣相并溶解; 同时, 钢液中的 [O] 与试样中的 O'-Sialon 反应生成 SiO₂ 和 Al₂O₃, 产物 SiO₂ 又被钢液侵蚀掉; 但 BN 不易与钢液反应. 因此, BN 晶粒在侵蚀层内壁聚集, 逐渐形成较厚的扩散层, 阻碍了试样在钢液中侵蚀反应的进行. O'-Sialon-BN 复合材料抗钢液侵蚀的动力学分为两段控制: 前期由界面化学反应控制, 后期由扩散控制, 由此分别得出相应的侵蚀速度方程.

关键词 O'-Sialon-BN 侵蚀机理 热力学 动力学

分类号 TB332, O414

文章编号 1005-3093(2001)05-0571-06

EROSION MECHANISM OF O'-SIALON-BN IN MOLTEN STEEL

ZHEN Qiang^{1,2**} DING Weizhong¹ LI Wenchao²

(1. Shanghai Enhanced Laboratory of Ferrometallurgy, Shanghai 200072

2. University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083)

ABSTRACT The thermodynamics and kinetics procedures of erosion for O'-Sialon-BN in molten steel are investigated in this paper. The results showed that the main reasons for O'-Sialon-BN erosion are formation and solution of the low-melting-point slag MnO-SiO₂-Al₂O₃ from chemical reaction taking place between [Mn] in molten steel and SiO₂ in glass phase among grains. Meanwhile, reaction of [O] in molten steel with O'-Sialon formed SiO₂ and Al₂O₃. Then, the SiO₂ is eroded by molten steel. It is hard to react for BN with molten steel. Therefore, accumulation of BN grains in eroded layer formed a thick diffusion layer gradually, which impede erosion reaction of samples in molten steel. The erosion kinetic process in molten steel for O'-Sialon-BN composite is controlled by two stages: the earlier stage is controlled by chemical reaction taking place on the interface; the final stage controlled by diffusion. Thus, the related erosion kinetics rate formula has been worked out.

* 国家自然科学基金资助项目 59674028. 2000 年 10 月 8 日收到初稿; 2001 年 4 月 9 日收到修改稿.

本文联系人: 甄 强, 上海市 200072, 上海大学 275 信箱上海钢铁冶金重点实验室

** To whom correspondence should be addressed

KEY WORDS O'-Sialon-BN, erosion mechanism, thermodynamics, kinetics

作为水平连铸新工艺用的新型 O'-Sialon-BN 分离环材料具有良好的抗热震性能, 优良的高温力学性能和抗氧化性能^[1~6]. 并且, O'-Sialon-BN 材料具有一定的可加工性能. 但是, 在实际使用条件下, 分离环还受到钢液的侵蚀, 本文研究 O'-Sialon-BN 复合材料在钢液中的侵蚀机理.

1 实 验 方 法

在钢液侵蚀实验中, 采用热压烧结合成的 BN 含量为 70% 的 O'-Sialon-BN 试样, 以 $TiO_2 + Y_2O_3$ 为烧结助剂. 将尺寸为 $40mm \times 4mm \times 4mm$ 的长条状试样表面磨平、抛光. 实验在 PID 控温的钼丝炉中进行. 实验用钢为普通碳素钢, 成分 (% , 质量分数) 为: C 0.270, Si 0.230, S 0.041, P 0.035, Ni 0.082, Cr 0.054, Mo 0.020, Mn 0.870, Cu 0.050, Sn 0.025, 其余为 Fe. 实验时, 先将碳素钢在 $1600\text{ }^\circ\text{C}$ 温度下熔化并适当保温, 再将全部试样插入钢液中, 分别在 5、10、20、30、45、60min 后取出. 在实验中, 为了防止钢液氧化, 须从炉底通入高纯氮气进行保护, 并从上部向坩埚中通入高纯氮气搅动钢液以模拟实际冶炼工艺条件.

将不同侵蚀时间的试样断面磨平、抛光、喷碳后在扫描电镜下观察其形貌的变化. 测量侵蚀后各试样宽和高的变化, 它代表试样被钢液溶解掉的量, 加上试样表面侵蚀层的厚度等于试样被侵蚀的总厚度, 即试样被钢液侵蚀的深度 x .

2 结 果 与 讨 论

2.1 实验结果

由图 1 可以看出, 在侵蚀初始阶段, 试样的侵蚀深度随时间的增加近乎直线规律变化; 大约 20min 后, 侵蚀速度开始减慢.

侵蚀时间为 5min 的试样没有明显的变化 (图 2a); 侵蚀 20min 后, 试样表现出明显的凹凸不平 (图 2b), 并能看见不足 $10\mu\text{m}$ 的侵蚀层. 随着侵蚀时间的延长, 试样表面愈加凹凸不平, 侵蚀层厚度也略有增加 (图 2c~d).

图 3 表明, 整个侵蚀层厚度不到 $50\mu\text{m}$. 靠近基体的侵蚀层内侧较为致密, 而靠近钢液的侵蚀层外侧结构松散, 有一定数量的侵蚀通道. 图 4 表明, 该处物质的成分 (% , 原子分数) 为: Al 6.94、Si 72.32、Ti 2.13、Y 3.33 和 Mn 15.28, 即除了基体中原来的成分外, 增加了 Mn.

2.2 侵蚀过程的热力学分析

钢液中的 [Mn] 与 O'-Sialon-BN 复合材料晶粒间少量玻璃相中的 SiO_2 发生化学反应的

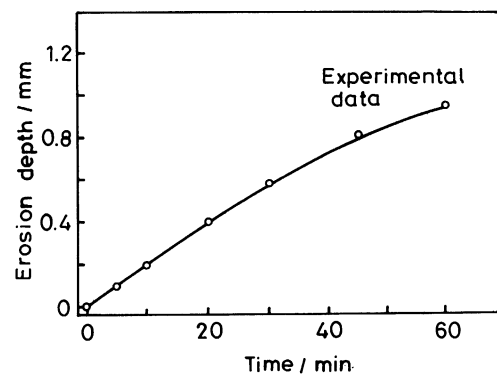


图 1 O'-Sialon-BN 试样的侵蚀深度随时间的变化 ($1600\text{ }^\circ\text{C}$)

Fig.1 Corrosion depth vs time curve for O'-Sialon-BN sample at $1600\text{ }^\circ\text{C}$

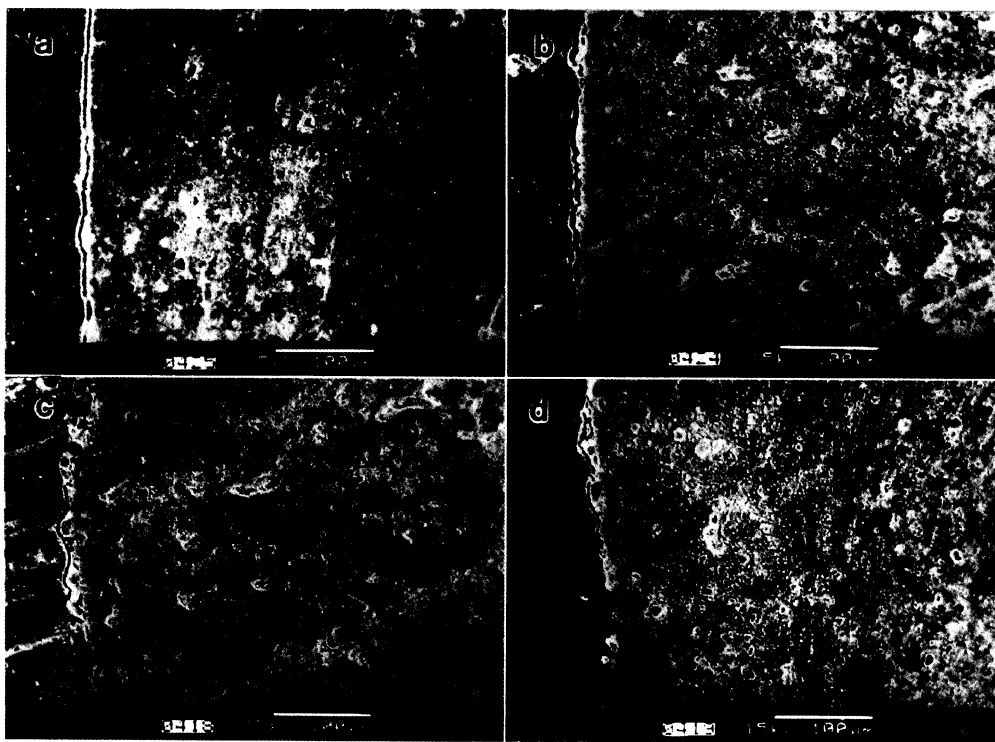


图 2 在钢液中侵蚀后 O'-Sialon-BN 试样的扫描电镜照片

Fig.2 SEM micrograph of O'-Sialon-BN samples after eroded in molten steel for 5min (a), 20min (b), 45min (c) and 60min (d)

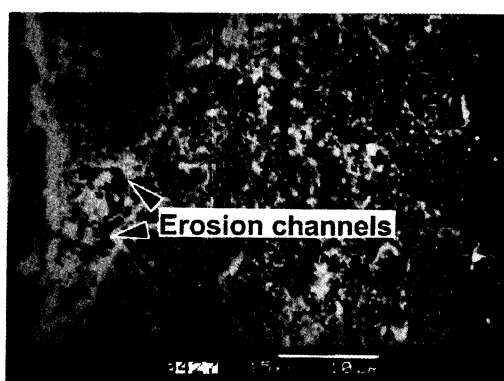


图 3 试样侵蚀 60min 后侵蚀层中的侵蚀通道
Fig.3 Erosion channels in eroded layer of sample eroded for 60min

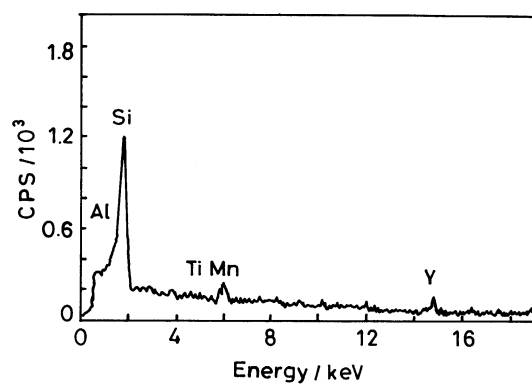


图 4 颗粒间侵蚀通道处的 EDS 能谱
Fig.4 EDS pattern for erosion channel among grains

方程式为 $2[\text{Mn}]_{\text{Fe}} + (\text{SiO}_2) = [\text{Si}]_{\text{Fe}} + 2(\text{MnO})$ 和 $\Delta G_1^\circ = -8.28 + 0.037T$ (kJ/mol). $T=1600$ °C 时, $\Delta G_1^\circ = 52.372$ (kJ/mol). 这说明在标准条件下, 钢液中的 [Mn] 是不能将 SiO_2 还原的. 但在实际条件下, 可计算出侵蚀通道富硅玻璃相中 $N_{\text{SiO}_2} \approx 0.79$, $N_{\text{MnO}} \approx 0.10$; 同时考虑相关组元的活度相互作用系数 (表 1), 则钢液中 [Si] 的活度系数 f_{Si} 可由下式求出:

$$\lg f_i = \sum_{j=2}^n e_i^j [\%j] \quad (1)$$

表 1 钢液中相关组元的活度相互作用系数 e_i^j [7]

Table 1 Activity interaction coefficient of related elements in molten steel [7]

i	j									
	Si	C	Mn	Cr	Cu	Mo	S	P	Ni	Sn
Si	0.11	0.18	0.002	0.003	0.014	0.002	0.056	0.11	0.005	0.017
Mn	-0.0002	-0.07	0	-	-	-	-0.048	-0.0035	-	-

则

$$\begin{aligned} \lg f_{\text{Si}} &= e_{\text{Si}}^{\text{Si}} [\% \text{Si}] + e_{\text{Si}}^{\text{C}} [\% \text{C}] + e_{\text{Si}}^{\text{Mn}} [\% \text{Mn}] + e_{\text{Si}}^{\text{Cr}} [\% \text{Cr}] + e_{\text{Si}}^{\text{Cu}} [\% \text{Cu}] + e_{\text{Si}}^{\text{Mo}} [\% \text{Mo}] \\ &\quad + e_{\text{Si}}^{\text{S}} [\% \text{S}] + e_{\text{Si}}^{\text{P}} [\% \text{P}] + e_{\text{Si}}^{\text{Ni}} [\% \text{Ni}] + e_{\text{Si}}^{\text{Sn}} [\% \text{Sn}] \\ &= 0.0835 \end{aligned}$$

得: $f_{\text{Si}} = 1.212$

同理:

$$\lg f_{\text{Mn}} = e_{\text{Mn}}^{\text{Si}} [\% \text{Si}] + e_{\text{Mn}}^{\text{C}} [\% \text{C}] + e_{\text{Mn}}^{\text{Mn}} [\% \text{Mn}] + e_{\text{Mn}}^{\text{S}} [\% \text{S}] + e_{\text{Mn}}^{\text{P}} [\% \text{P}] = -0.021$$

得: $f_{\text{Mn}} = 0.953$

根据 Al_2O_3 - MnO - SiO_2 假三元系等活度系数图 [8], 近似取 1600 °C 时的 $\gamma_{\text{MnO}} = 0.02$, $\alpha_{\text{MnO}} = 0.02 \times 0.10 = 0.002$; $\alpha_{\text{SiO}_2} \approx 1$. [Si]、[Mn] 以 1% 为标准态, (SiO_2)、(MnO) 以纯物质为标准态.

由

$$\Delta G_1 = \Delta G_1^\circ + RT \ln \frac{f_{\text{Si}} [\% \text{Si}] \alpha_{\text{MnO}}^2}{f_{\text{Mn}}^2 [\% \text{Mn}]^2 \alpha_{\text{SiO}_2}} \quad (2)$$

得

$$\Delta G_1 = -8.28 - 0.110T \quad (\text{kJ/mol})$$

可见, ΔG_1 在任何温度下都是负值, 所以钢液中的 [Mn] 还原 SiO_2 的反应是可以进行的.

由于钢液中的 [Mn] 与 O'-Sialon-BN 试样晶粒间少量玻璃相中的 SiO_2 发生化学反应生成 $\text{MnO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 低熔点渣相渗入试样的晶粒间隙中, 造成一定数量的侵蚀通道, 逐渐侵入材料的内部深处, 使试样的组织结构发生质变而溶解. 这种钢液中的 [Mn] 与 SiO_2 反应的现象在粘土砖的抗侵蚀实验中也可观察到 [7]. 同时, 钢液中的 [O] 与试样中 O'-Sialon 反应生成 SiO_2 和 Al_2O_3 , 产物 SiO_2 又被钢液侵蚀掉. 整个侵蚀过程可以认为是反应溶解侵蚀过程.

侵蚀层中有大量白色 BN 颗粒 (图 5). 这是因为钢液对 BN 的浸润角很大, 在侵蚀过程中 BN 不易与钢液反应; 少量 BN 被钢液中的 [O] 氧化后生成的 B_2O_3 , 继续与 O'-Sialon 的氧化产物 Al_2O_3 反应生成具有很高熔点的 $9Al_2O_3 \cdot 2B_2O_3$, 它阻止 BN 的进一步氧化. 因此, 当玻璃相和 O'-Sialon 被侵蚀后, 剩余的 BN 呈颗粒状在侵蚀层内壁聚集.

2.3 侵蚀过程的动力学分析

2.3.1 界面的化学反应 试样与钢液之间的侵蚀反应包括: 1) 钢液通过液固边界层向试样表面的扩散; 2) 钢液与试样发生反应; 3) 反应生成的低熔点相在液固边界层的扩散并被溶解. 在侵蚀过程的初始阶段, 界面化学反应是控速环节. 其反应速度为

$$V_C = A_0 k'_c C \quad (3)$$

其中 A_0 为试样表面积 (可视为常数); C 为试样表面钢液中参与反应的某组分的浓度; k'_c 为钢液中某组分与试样的反应速度常数.

W.D.Kingery 的研究结果表明: 溶解速率可近似看作常数^[9]. 设试样被侵蚀的深度为 x (mm), 在单位时间内被溶解掉的量与侵蚀产物总量的比率为 R . 则试样的侵蚀速度可以表示为

$$V = A_0 k_1 \rho \frac{d(x - xR)}{dt} = A_0 k_1 (1 - R) \rho \frac{dx}{dt} \quad (4)$$

其中 k_1 为试样中 SiO_2 的体积百分数, ρ 为试样的体积密度 (g/cm^3).

由 (3) 和 (4) 式得

$$A_0 k_1 (1 - R) \rho \frac{dx}{dt} = A_0 k'_c C \quad (5)$$

和

$$x = kt \quad (6)$$

其中

$$k = \frac{k'_c C}{k_1 (1 - R) \rho}$$

式 (6) 表明: 在侵蚀的初始阶段, 试样的侵蚀深度与时间呈正比关系, 这与实验结果相吻合. 对图 2 的直线部分进行回归得

$$x = 0.01998t \quad (\text{相关系数 } R=0.99919) \quad (7)$$

2.3.2 扩散控速过程 侵蚀一定时间后, 钢液参与反应的组元经过侵蚀层的扩散路径变长, 扩散阻力增大. 此时, 扩散便成为整个侵蚀过程的限制环节. 侵蚀速度便等于扩散速度 V_D :

$$V_D = A_0 C \frac{D}{x(1 - R)} \quad (8)$$

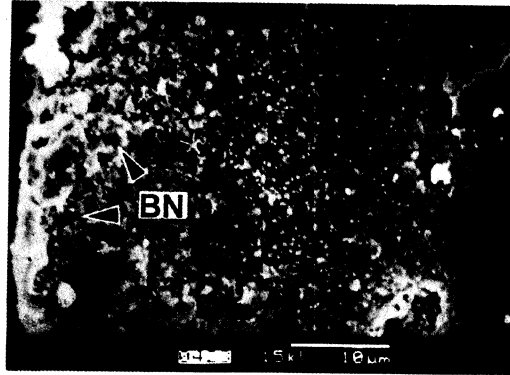


图 5 侵蚀层中聚集的 BN

Fig.5 Aggregation of BN in corroded layer

其中 D 为钢液中参与反应的组元在侵蚀层中的扩散系数. 由式 (8) 和 (4) 得:

$$A_0 k_1 (1 - R) \rho \frac{dx}{dt} = A_0 C \frac{D}{x(1 - R)} \quad (9)$$

和

$$x^2 = k_D t \quad (10)$$

其中 $k_D = \frac{2CD}{k_1(1-R)^2\rho}$. 从式 (10) 可以看出, 随着侵蚀时间的增加, 后期的侵蚀深度变化符合一般的抛物线方程. 对图 2 的扩散控速阶段的曲线进行回归得:

$$x^2 = 0.0337t \quad (\text{相关系数 } R=0.99705) \quad (11)$$

以上的分析表明, O'-Sialon-BN 复合材料在钢液中的侵蚀是保护性的. 在侵蚀过程中, 材料内部的少量玻璃相与钢液中 [Mn] 反应生成低熔点相, 同时钢液中的 [O] 也与 O'-Sialon 反应. 但钢液对 BN 主晶相的侵蚀作用很小, 因此, BN 相在侵蚀层内壁聚集, 逐渐形成越来越厚的扩散层, 阻碍了钢液对材料的进一步侵蚀.

3 结 论

O'-Sialon-BN 侵蚀的主要原因是钢液中的 [Mn] 与试样晶粒间少量玻璃相中的 SiO₂ 发生化学反应生成 MnO-SiO₂-Al₂O₃ 低熔点渣相, 渗入试样的晶粒间隙中, 造成一定数量的侵蚀通道, 逐渐侵入材料的内部深处; 钢液中的 [O] 与试样中 O'-Sialon 反应生成 SiO₂ 和 Al₂O₃, 产物 SiO₂ 又会被钢液侵蚀掉; O'-Sialon-BN 复合材料的侵蚀反应机理应分为界面化学反应过程控速期和扩散过程控速期.

参 考 文 献

- 1 P.Z.Gu, W.H.Lee, Sintering, Properties and Application of Sialon-ZrO₂ and Sialon-ZrO₂-BN Fiber Composites, in High Tech. Ceramics, edited by P.Vincenzini (Amsterdam, Netherlands, Elsevier Science Publishers B.V., 1987) p.2725
- 2 甄 强, 李文超, 水平连铸用分离环的研究现状, 耐火材料, **32**(4), 234(1998)
(ZHEN Qiang, LI wenchao, Recent Development of the Break Ring for the Horizontal Continuous Casting, Refractory Materials, **32**(4), 234(1998))
- 3 R.Larker, Reaction Sintering and Properties of Silicon Oxynitride Densified by Hot Isostatic Pressing, J.Am.Ceram.Soc., **75**(1), 62(1992)
- 4 D.B.Hoggard, H.K.Park, O'-Zirconia and its refractory application, Ceramic Bulletin, **69**(7), 1163(1990)
- 5 Y.B.Cheng, D.P.Thompson, Densification of Zirconia-containing Sialon Composites by Sm₂O₃, J.Mat.Sci., **28**, 3097(1993)
- 6 V.M.Sglavo, R.D.Maschio, G.D.Soraru, Fabrication and Characterization of Polymer-derived Si₂N₂O-ZrO₂ Nano-composite Ceramics, J.Mat.Sci., **28**, 6437(1993)
- 7 魏寿昆, 冶金过程热力学, 第一版, (上海, 上海科学技术出版社, 1980) p.37
(WEI Shoukun, *Thermodynamics of Metallurgical Process*, (Shanghai, Shanghai Scientific and Technology Literature Publishing House, 1980) p.37)
- 8 德国钢铁工程师协会编, 王 俭, 彭育强, 毛裕文译, 渣图集, (北京, 冶金工业出版社, 1989)p.169
(German Engineer Association of Iron and Steel, Translated by WANG Jian, PENG Yuqiang, MAO Yuwen, *Diagrams of Slag* (Beijing: Metallurgical Industry Press, 1989) p.169)
- 9 W.D.Kingery, H.K.Bowen, D.R.Uhlman, Introduction to Ceramics, 2nd Edited, (USA, John Wiley and Sons Inc., 1967) p.303