

保温时间对原位生成 Si_3N_4 结合 MgO-C 耐火材料的性能影响

彭耐, 邓承继, 祝洪喜, 员文杰, 徐彬

武汉科技大学耐火材料与高温陶瓷国家重点实验室培育基地, 武汉 430081

摘要 以电熔镁砂、Si 粉和鳞片石墨为主要原料, 木质磺酸钙溶液 (1.25g/mL) 为结合剂, 采用两段保温烧结工艺氮气气氛下低温段 1350°C 保温 2h 和高温段 1450°C 分别保温 2、3、4h 烧成 MgO-C 材料。研究了保温时间对 MgO-C 材料物相组成、显微结构形貌以及常规物理性能的影响。结果表明, 当保温时间从 2h 增加至 3h 时, 试样中的物相组成以及原位生成的 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 和 SiC 晶须尺寸无明显变化, 随着保温时间继续增加到 4h, Si 单质相消失, 晶须尺寸出现明显增长。常规物理性能方面, 随着保温时间的增加, 试样内部 CO_g 、 SiO_g 生成量不断增加, 显气孔率不断增大, 体积密度和耐压强度不断下降。

关键词 保温时间; 原位生成; Si_3N_4 结合; MgO-C 耐火材料

中图分类号 TQ175

文献标志码 A

doi 10.3981/j.issn.1000-7857.2013.h1.006

Effects of Keeping Warm Time on the Properties of *In-situ* Synthesis Si_3N_4 Bonded MgO-C Refractory

PENG Nai, DENG Chengji, ZHU Hongxi, YUAN Wenjie, XU Bin

State Key Laboratory Breeding Base of Refractories and Ceramics, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China

Abstract MgO-C refractory was prepared by taking high quality fused magnesia, silicon powder, and flake graphite as raw materials, liquid calcium lignosulfonate with the concentration of 1.25g/mL was used as the binder. Then the samples were sintered under N_2 atmosphere via two-stage sintered process that a low-temperature stage is with 1350°C for 2h and a high-temperature stage is with 1450°C for 2h, 3h, and 4h, respectively. The effects of keeping warm time on phase compositions, microstructure, and conventional physical properties of MgO-C refractory are investigated. The phase composition of fired samples is analyzed by X-ray diffraction. The microstructure is analyzed by scanning electron microscope. The conventional physical property is characterized by apparent porosity, bulk density, and compression. The results show that there are no evidently differences on the phase compositions and the size of SiC and $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ whisker formed through the *in-situ* formation with the increase of keeping warm time from 2h to 3h. With the increase of keeping warm time to 4h, the silicon phase disappeared and the sizes of SiC and $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ whisker have obviously increased. For the conventional physical performances, with the increase of keeping warm time from 2h to 4h, the formation of CO_g and SiO_g is increasing, which lead to a increase of apparent porosity and a decrease of bulk density and compression strength.

Keywords keeping warm time; *in-situ* synthesis; Si_3N_4 bonded; MgO-C refractory

0 引言

MgO-C 耐火材料近些年来被广泛应用于炼钢领域^[1], 它的广泛应用主要归功于以下几个方面: (1) 石墨与渣溶液不润湿, 从而限制了渣的渗透^[2-4]; (2) MgO-C 材料在使用过程产生 CO 气体, 并造成内部一定的气体压力, 从而抑制渣和金

属的侵蚀^[5]; (3) 在材料与渣交界处形成一层致密的 MgO 层, 阻止渣的侵入^[6,7]。但同时也由于石墨的化学活性, MgO-C 耐火材料存在易氧化性, 导热系数高导致能耗增加, 高温下游离石墨容易向熔钢溶解, 增加钢水的碳含量, 降低钢材的纯净度和质量, 影响洁净钢的生产^[8], 而且树脂结合的 MgO-C

收稿日期: 2012-12-18; 修回日期: 2013-01-16

作者简介: 彭耐, 博士研究生, 研究方向为新型耐火材料, 电子信箱: pengnai234@163.com

耐火材料由于酚醛树脂在高温碳化后形成玻璃状结构,在镁砂和石墨之间无法形成有效的化学结合,抗氧化性较差,且呈脆性,强度不高,对制品的热稳定性不利,无法满足冶金技术进步对炉衬材料的要求^[9]。针对这些问题,本研究在 MgO-C 耐火材料内部原位 Si 单质直接氮化反应生成 Si₃N₄。一方面生成的 Si₃N₄ 具有低的线膨胀系数、高强度和良好的抗渣性能,且不改变 MgO-C 材料原有的优良性能;另一方面高温下 Si₃N₄ 的生成能够有效地实现镁砂和石墨之间的化学结合,提高试样强度,还能有效地抑制石墨的氧化,起到抗氧化作用,而且还可以减少石墨的加入量,降低能耗,减少 C 向熔钢的溶解。保温时间是直接氮化合成 Si₃N₄ 过程中的 1 个重要影响因素,它对硅粉的转化率、Si₃N₄ 的晶型、晶体形貌以及晶体尺寸都有着重要的影响。

1 试验过程

试验以电熔镁砂($\omega(\text{MgO}) > 97$)、硅粉($\omega(\text{Si}) > 96$)、鳞片石墨($\omega(\text{C}) > 97$)为主要原料,木质磺酸钙溶液(1.25g/mL)为结合剂。将上述原料按表 1 进行配料、混合,200MPa 压力下压制成 $\phi 36\text{mm} \times 36\text{mm}$ 的试样,经 110°C、24h 烘烤后,在氮气(纯度为 98.5%,气体流量为 60mL/min)气氛下烧成。烧成采用两段保温方式,低温段 1350°C 保温 2h(升温速率 5°C/min),高温段 1450°C 分别保温 2、3、4h(升温速率 2°C/min)。采用 XRD 射线衍射仪(Philips 公司,CuK α 靶)对试样进行组成和物相分析;采用 FEI 公司的 Nova 400 Nano 型 SEM 观察试样的断面形貌;采用 GB/T 2997—2000 测试样的体积密度和显气孔率,GB/T 39972—1998 测试样的耐压强度。

表 1 试样的配方组成

Table 1 Formulation of specimen

试样编号	颗粒尺寸/mm	加入量/%
电熔镁砂	1~3	30
鳞片石墨	0~1	40
硅粉	<0.088	15
	<0.074	15

2 结果与讨论

2.1 XRD 物相分析

图 1 为氮气气氛下,烧成温度为 1350°C 下保温 2h,1450°C 分别保温 2、3、4h 后所制得试样的 XRD 谱图。从图中可以看出,经不同保温时间,试样的主要物相是 MgO、C、SiC、 α -Si₃N₄ 以及少量的 Si 相。其中,保温时间为 4h 的试样中没有 Si 的衍射峰,这说明当保温时间为 4h 时,由原料引入的 Si 完全参与反应生成 SiC、 α -Si₃N₄。比较两种生成物的特征峰强度可以看出,不同保温时间烧制试样的 SiC 特征峰强度最高, α -Si₃N₄ 相对较低。这说明, Si 主要反应生成 SiC,生成 α -Si₃N₄ 的程度相对较低。

2.2 显微结构分析

图 2~图 4 分别为经保温时间为 2、3 和 4h 烧制后的试样

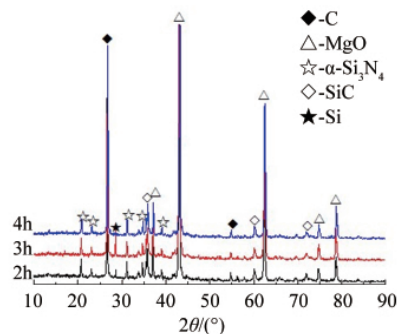


图 1 保温时间 2、3、4h 试样的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of samples with keeping warm times of 2, 3, 4h, respectively

内部生成物的显微结构图。从图中可以看出,各试样内部生成晶须状和等轴状两种不同形貌的晶体。能谱分析结果显

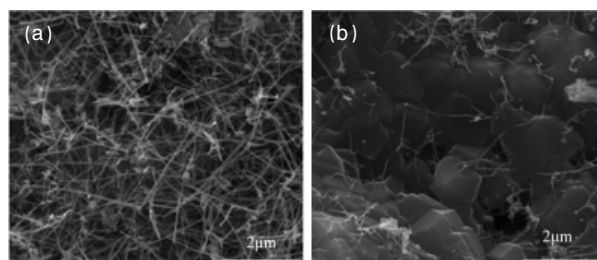


图 2 保温时间 2h 的 SiC、 α -Si₃N₄ 晶须形貌 (a) 和等轴状 α -Si₃N₄ 颗粒形貌 (b)

Fig. 2 Morphology of SiC, α -Si₃N₄ whiskers (a) and equiaxed α -Si₃N₄ grains (b) with the keeping warm time of 2h

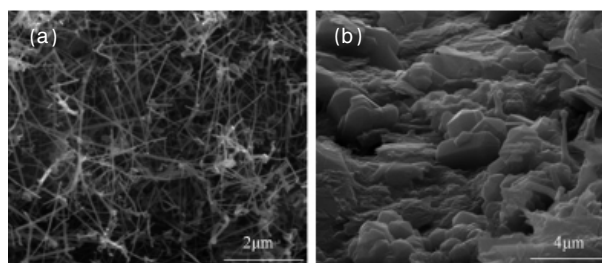


图 3 保温时间 3h 的 SiC、 α -Si₃N₄ 晶须形貌 (a) 和等轴状 α -Si₃N₄ 颗粒形貌 (b)

Fig. 3 Morphology of SiC, α -Si₃N₄ whiskers (a) and equiaxed α -Si₃N₄ grains (b) with the keeping warm time of 3h

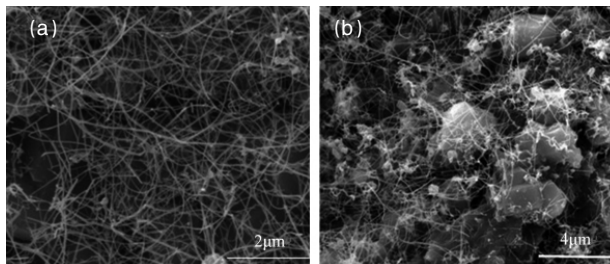


图 4 保温时间 4h 的 SiC、 α -Si₃N₄ 晶须形貌 (a) 和等轴状 α -Si₃N₄ 颗粒形貌 (b)

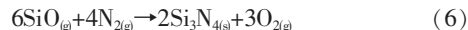
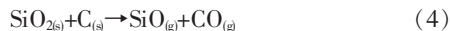
Fig. 4 Morphology of SiC, α -Si₃N₄ whiskers (a) and equiaxed α -Si₃N₄ grains (b) with the keeping warm time of 4h

示,晶须状的晶体主要为 SiC 和 α -Si₃N₄。

分析认为晶须的生成可能存在两种生长机制,一种为气-固(VS)机制,其反应方程式如下^[10]:



另一种为化学气相沉积(CVD)机制,其反应方程式如下^[11,12]:



等轴状晶体为 α -Si₃N₄, 主要以气-固(VS)机制生长^[13], 即:



从图中还可以看出,随着保温时间的延长, α -Si₃N₄的形貌并无明显变化;当保温时间为2和3h时,SiC和Si₃N₄的晶须尺寸也无明显变化,当保温时间增加到4h,晶须尺寸出现明显的增长。

2.3 常规物理性能

图5和图6分别为氮气气氛下不同保温时间试样的显气孔率、体积密度和耐压强度的结果。从图中可以看出,随着保温时间的增加,显气孔率不断增加,体积密度和耐压强度不断下降,这可能是由于保温时间增加,试样内部反应生成的CO_(g)、SiO_(g)等气体数量增加,生成的气体随N_{2(g)}流出炉膛外,而造成试样内部气孔不断增多,组织致密度不断下降,结构疏松,强度不断降低。

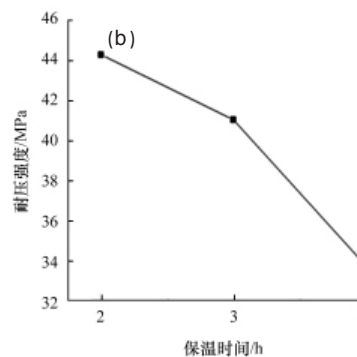
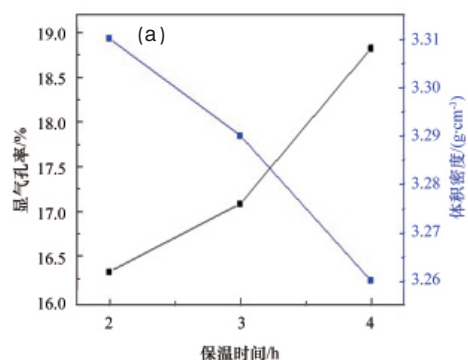


图5 保温时间对试样的显气孔率、体积密度(a)和耐压强度(b)的影响

Fig. 5 Effects of keeping warm time on apparent porosity, bulk density (a) and compression strength (b)

3 结论

(1) 保温时间为2,3h的试样内部仍有少量的Si相存在,当保温时间为4h时Si相消失,完全转化为SiC和 α -Si₃N₄。

(2) SEM结果表明,氮气气氛烧制过程中,MgO-C耐火材料内部原位生成晶须状SiC、 α -Si₃N₄以及等轴状 α -Si₃N₄,保温时间对 α -Si₃N₄等轴状晶体的形貌影响不大。当保温时间为2,3h时,晶须状SiC和 α -Si₃N₄的形貌也无明显变化。当保温时间上升至4h,晶须尺寸出现明显增长。

(3) 常规物理性能方面,保温时间越长,试样内部生成气体越多,显气孔率越高,体积密度和耐压强度越小。

参考文献 (References)

[1] 王京京, 叶方保, 马成良, 等. β -Sialon对MgO-C材料性能的影响[J]. 耐火材料, 2008, 42(5): 330-333.
Wang Jingjing, Ye Fangbao, Ma Chengliang, et al. Refractories, 2008, 42(5): 330-333.

[2] Barthel H. Effect of carbon in tar-impregnated burnt magnesite bricks on the wear of basic oxygen furnace linings[J]. Stahl und Eisen, 1966, 86: 81-88.

[3] Limes R W. Refractories for basic oxygen furnace [J]. Journal of Metals, 1966, 18(7): 865-869.

[4] Herron R H, Beechan C R, Padfield R C. Slag attack on carbon-bearing basic refractories [J]. American Ceramic Society Bulletin, 1967, 46(12): 1163-1168.

[5] Robinson P C. Some observation on unused and used refractories from

oxygen steelmaking vessels[J]. The Refractories Journal, 1966, 42: 218-222.

[6] Pickering G D, Batchelor J D. Carbon-MgO reactions in BOF refractories [J]. American Ceramic Society Bulletin, 1971, 50(7): 611-614.

[7] Leonard R J, Herron R H. Significance of oxidation-reduction reactions within BOF refractories[J]. American Ceramic Society, 1972, 55(1): 1-6.

[8] 李楠. 耐火材料与钢铁的反应及对钢质量的影响 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2007.

Li Nan. The reactions of refractory and the steel and the influence on the quality of steel[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2007.

[9] 李楠, 张文杰, 汪厚植. 含碳耐火材料 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1993.

Li Nan, Zhang Wenjie, Wang Houzhi. Carbon-containing refractories[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1993.

[10] Chen D Y, Zhang B L, Zhuang H R, et al. Preparation and growth mechanism of β -Si₃N₄ rod-like crystals by combustion synthesis [J]. Materials Letters, 2002, 57(2): 399-402.

[11] 张景贤, 江东亮, 谭寿洪, 等. 氮化硅针状晶体的制备[J]. 硅酸盐学报, 2000, 28(2): 142-146.
Zhang Jingxian, Jiang Dongliang, Tan Shouhong, et al. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2000, 28(2): 142-146.

[12] 严东泉. CVD法生长SiC晶须的研究[D]. 成都: 电子科技大学, 2006.
Yan Dongquan. Study of the growth of SiC whisker by CVD [D]. Chengdu: University of Electronic Science and Technology of China, 2006.

[13] 王焕磊. 氮化硅晶须的研究现状[J]. 山东陶瓷, 2005, 28(1): 14-16.
Wang Huanlei. Shandong Ceramics, 2005, 28(1): 14-16.

(责任编辑 张玉肖, 马骁骁)