

# 以 $\beta$ -Sialon 基复相为陶瓷材料的性能研究

王雪松, 曹枫, 马植甄

(安徽工业大学冶金与资源学院, 安徽 马鞍山 243002)

**摘要:**研究了  $\beta$ -Sialon/刚玉、 $\beta$ -Sialon/SiC 和  $\beta$ -Sialon/刚玉/SiC 三种复相陶瓷材料的主要性能,以及 Sialon 相含量变化时对性能产生的影响。结果表明: $\beta$ -Sialon/SiC 的抗热震性、抗渣侵蚀性优于  $\beta$ -Sialon/刚玉,在 1100℃ 时,抗热震断裂次数达到 40 次以上。 $\beta$ -Sialon/刚玉的抗氧化性优于  $\beta$ -Sialon/SiC,在 1400℃ 氧化 10h 后,各试样的单位面积增重约为: $\beta$ -Sialon/刚玉,29.5mg/cm<sup>2</sup>;  $\beta$ -Sialon/SiC,36.0mg/cm<sup>2</sup>;  $\beta$ -Sialon/刚玉/SiC,33.0mg/cm<sup>2</sup>。随着 Sialon 含量的增加, $\beta$ -Sialon/刚玉的抗热震性和抗渣侵蚀性增强,抗氧化性减弱; $\beta$ -Sialon/SiC 的抗热震性减弱,而抗渣侵蚀性和抗氧化性增强。

**关键词:** $\beta$ -Sialon 基复相; 抗热震性; 抗渣侵蚀性; 抗氧化性

**中图分类号:** TB35 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-6532(2007)03-0027-05

随着现代钢铁冶金技术的发展,特别是高炉长  
1:2.0~2.2,溶液 pH 值为 1.5~2.5,静置老化 12h  
以上,并用微酸性溶液洗涤沉淀物,以确保灼烧产物  
中 REO  $\geq$  92%,草酸稀土在 1000℃ 下煅烧 2h,即得  
稀土氧化物。试验结果表明,所选两个样品含 REO  
分别为 93.63% 和 95.31%,达到了稀土氧化物产品  
的技术指标要求。

## 4 结 语

可浸性研究表明,借鉴江西离子吸附型稀土矿  
的提取工艺,对该稀土矿进行提纯富集,可获得合格  
的稀土氧化物产品。其中温度对稀土浸出效果的影

响较大,生产过程中应充分重视。

试验时发现,电解质渗透 1.35m 的料层,需耗  
时 18~20h,对未松动的稀土原矿其渗透性能更差。  
若直接采用地浸工艺,应详查稀土矿底板渗滤性,并  
补充未松动原矿的可渗性数据。

离子吸附型稀土矿稀土含量比较低,一般为 0.1%  
~0.3%。该试验样品含 REO 0.129%,经济的处理  
方案为湿法冶金—电解质淋洗。该稀土矿未风化完  
全,含稀土独立矿物 6.20%~17.00%,作为中国特  
有的稀土矿资源,以及未来国际间竞争的战略储备  
物质,建议对该矿进行合理保护,暂不进行开采。

## Experimental Research on the Leachability of a Semi-weathered Ion-adsorption Type Rare Earths Mineral

ZHU Chang-luo, LI Hua-lun, SHEN Ming-wei

(Institute of Multipurpose Utilization of Mineral Resources, CAGS, Chengdu, Sichuan, China)

**Abstract:** The experimental research on leachability of a semi-weathered ion-adsorption type rare earths mineral was performed. Test results showed that this ion-adsorption type rare earths mineral can be concentrated by leaching technology, and the temperature is an important factor influencing leaching rate. Because in-situ leaching does not effective recovery of rare earths, therefore authors suggested this kind of rare earths mineral resources is not necessarily immediately exploited at the present time.

**Key words:** Ion-adsorption type rare earths mineral; Leachability; Column leaching

收稿日期: 2006-09-26

基金项目: 安徽省教育厅资助项目(2006Kj2788)

作者简介: 王雪松(1966-),男,副教授,主要从事冶金资源及耐火材料研究工作。

与冶金耐火材料的接触时间越来越长,使用单一的铝、硅、镁系天然耐火材料生产的普通耐材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材及在传统的耐火材料中添加高性能耐材是改善耐火材料使用性能和提高耐火材料使用寿命的重要手段之一<sup>[1-4]</sup>。在 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 材料基础发展起来的 Sialon 陶瓷材料,具有出色的力学性能、热学性能和化学稳定性,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,在冶金耐材中有着广泛的应用<sup>[5]</sup>。耐火材料在服役期间的性能指标是其力学和热学性能的综合体现,它关系到冶金设备的使用寿命和应用前景<sup>[6,7]</sup>。本文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、抗氧化性等性能指标,并对其进行分析比较。

## 1 实验部分

### 1.1 原料及试样成分

本实验中,以化学试剂硅粉、铝粉和氧化铝粉等为原料,依据文献[8]方法,首先氮化反应合成 β-Sialon 材料,并以此为原料添加其他试剂和烧结添加剂,进一步高温烧结合成 β-Sialon/刚玉、β-Sialon/SiC、β-Sialon/刚玉/SiC 试样<sup>[9]</sup>(Φ20mm × 50mm 圆柱体)。实验采用的原料有:硅粉(Si ≥ 97.0%), Al 粉(Al ≥ 98.0%), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ≥ 99.0%), 刚玉颗粒和细粉(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ≥ 97.0%), SiC 颗粒和细粉(SiC ≥ 98.0%)及少量添加剂。试样的配料组成见表 1。

高炉渣成分为: SiO<sub>2</sub>33.88%; CaO34.42%; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>14.20%; MgO8.05%; FeO9.47%; R1.02。

表 1 β-Sialon 基复相材料试样配料表/%

试样	β-Sialon	刚玉	SiC	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1 <sup>#</sup>	25	73		2
2 <sup>#</sup>	40	58		2
3 <sup>#</sup>	25		73	2
4 <sup>#</sup>	40		58	2
5 <sup>#</sup>	40	29	29	2

### 1.2 实验方法

抗热震性实验:将试样置于坩锅中,并放入硅钼棒炉中加热至 1100℃;保温 10min 后,取出试样置于冷水中约 2min,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℃;重复此步骤,直至试样完全破碎,记下各试样破碎时的淬冷次数,表征其抗热震性能。

抗渣侵蚀实验:将试样切成 Φ20mm × 25mm 的圆柱体,竖直放入刚玉坩锅中,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℃(此时炉渣已熔融),保温 3h 后,关闭电源,随炉冷却至常温取出。沿着试样中部截面方向锯开坩锅,观察其切面形貌。

抗氧化性实验:将各试样切成体积约为 Φ20mm × 10mm 圆柱状,并在砂轮上磨平、擦净,去除表面附着物,使其尺寸约为 Φ20mm × 8mm。用精度为 1mg 的电子秤称量其初始质量,并记录;分别把试样放入 1400℃ 的硅钼棒加热炉内,待温度达到 1400℃ 时开始记录,分别在时间为 0.5h、1.0h、1.5h、2.0h、3.0h、……10.0h 时迅速取出试样,称量其质量。

## 2 实验结果与分析

### 2.1 抗热震性分析

抗热震性实验结果见表 2。

表 2 试样的抗热震断裂次数

试样	1 <sup>#</sup>	2 <sup>#</sup>	3 <sup>#</sup>	4 <sup>#</sup>	5 <sup>#</sup>
淬火温度/℃	1100	1100	1100	1100	1100
淬冷次数	30	32	43	41	37

从表 2 中看出:

(1) 含 β-Sialon40% 的试样抗热震断裂次数:4<sup>#</sup> > 5<sup>#</sup> > 2<sup>#</sup>,这是由于 SiC 的抗热震性好于刚玉材料。在以上复相材料中,β-Sialon/SiC 材料具有最好的抗热震性,在 1100℃ ↔ 室温热震循环中,抗热震断裂次数达到 43 次。

(2) 比较 1<sup>#</sup>和 2<sup>#</sup>、3<sup>#</sup>和 4<sup>#</sup>试样抗热震断裂次数:2<sup>#</sup> > 1<sup>#</sup>、3<sup>#</sup> > 4<sup>#</sup>。表明:β-Sialon 的抗热震性能好于刚玉,随着 β-Sialon 含量的增加,β-Sialon/刚玉材料的抗热震性变好。而在 β-Sialon/SiC 材料中,随着 β-Sialon 含量的增加,材料的抗热震性能变坏。因为 Sialon 材料的导热系数小于 SiC,随着 Sialon 相含量的增加,复相材料的导热系数下降,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。

### 2.2 抗渣侵蚀分析

试样渣侵蚀剖面见图 1~4,渣侵蚀界面见图 5~8。

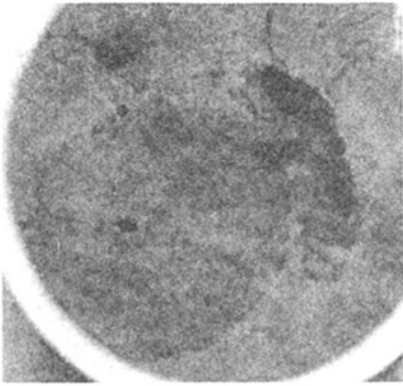


图1 1#试样渣侵蚀剖面图

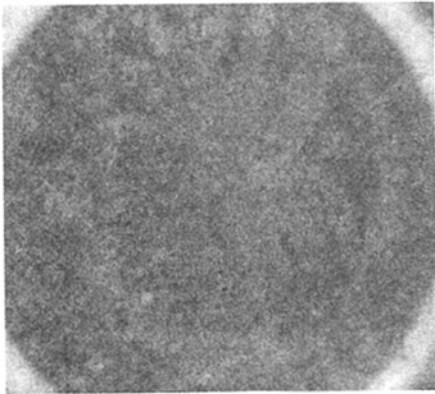


图2 2#试样渣侵蚀剖面图

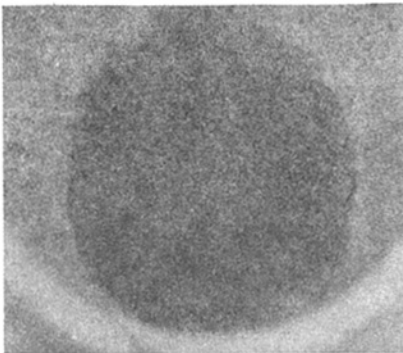


图3 3#试样渣侵蚀剖面图

从图中可以看出:

(1)1#试样的边缘侵蚀严重,局部有少量变形,而2#试样侵蚀较少,抗高炉渣侵蚀能力好于1#试样(见图1,2);1#试样侵蚀厚度达到600 $\mu\text{m}$ ,2#试样界面渣蚀深度约为400 $\mu\text{m}$ (见图5,6)。由此可见:随着材料中 $\beta$ -Sialon含量的增加, $\beta$ -Sialon/刚玉试样

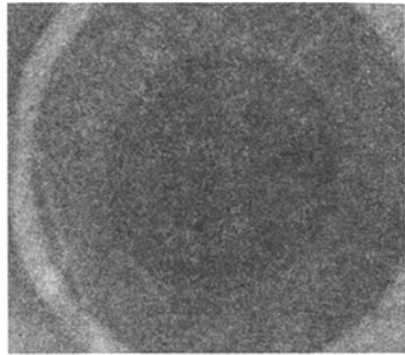


图4 4#试样渣侵蚀剖面图

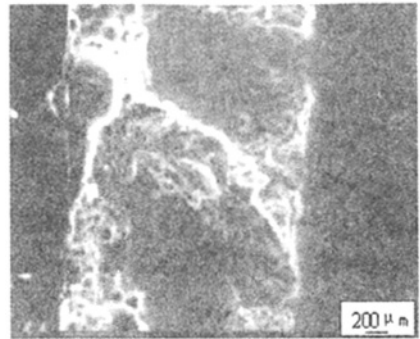


图5 1#试样渣侵蚀界面 SEM 照片

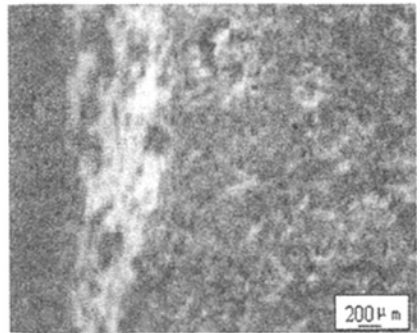


图6 2#试样渣侵蚀界面 SEM 照片

的抗渣侵蚀能力提高。这是因为刚玉中的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 易与渣中的 $\text{CaO}$ 、 $\text{SiO}_2$ 等反应生成低熔点相,破坏了材料的抗渣侵蚀能力。

(2)3#和4#试样与熔渣接触的界面比较清晰,在3#试样与炉渣接触界面只有一层非常轻微的侵蚀薄层,而4#试样几乎没有明显侵蚀变化(见图3、4);3#试样界面渣蚀深度约为300 $\mu\text{m}$ ,4#试样侵蚀界面平整,侵蚀深度约为100 $\mu\text{m}$ (见图7、8)。由此表

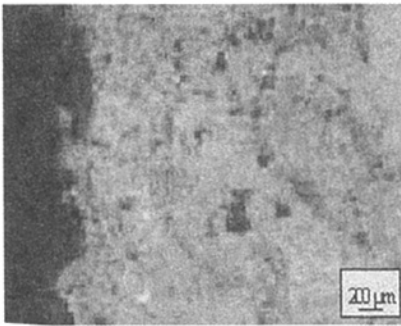


图 7 3<sup>#</sup>试样渣侵蚀界面 SEM 照片

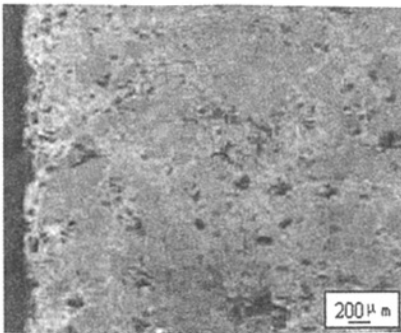


图 8 4<sup>#</sup>试样渣侵蚀界面 SEM 照片

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提高。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 抗氧化性分析

通过计算得到各试样的单位面积氧化增重,其结果见表 3 和图 9、10。

表 3 单位面积试样的延时氧化增重/mg · cm<sup>-2</sup>

时间/h	1 <sup>#</sup>	2 <sup>#</sup>	3 <sup>#</sup>	4 <sup>#</sup>	5 <sup>#</sup>
0.5	8.25	8.43	9.82	9.60	9.08
1	11.64	11.75	13.65	13.43	12.74
1.5	14.05	14.24	16.39	16.02	15.10
2	15.74	16.21	18.65	18.20	17.28
3	18.93	19.22	22.10	21.78	20.67
4	21.20	21.70	25.02	24.56	23.24
5	23.40	23.92	27.49	26.95	25.45
6	25.03	25.77	29.72	29.13	27.63
7	26.60	27.28	31.83	31.20	29.18
8	27.72	28.50	33.35	32.80	30.55
10	29.07	29.79	36.40	35.56	32.95

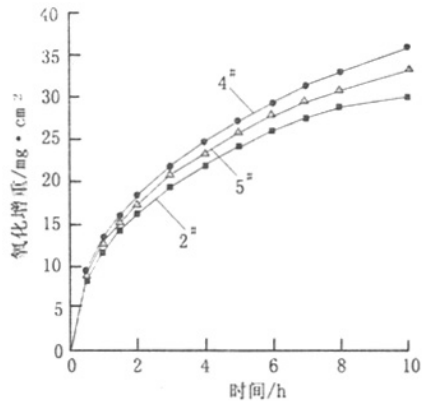


图 9 不同 β-Sialon 复相材料氧化增重图

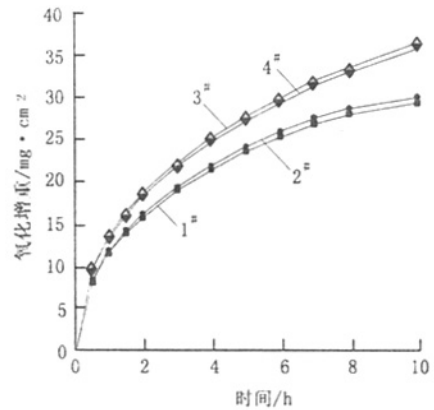


图 10 不同 β-Sialon 复相材料氧化增重图

(1)从表 3 可以看到试样在 1400℃ 氧化 10h 后,单位面积增重约为:β-Sialon/刚玉,29.5mg/cm<sup>2</sup>;β-Sialon/SiC,36.0mg/cm<sup>2</sup>;β-Sialon/刚玉/SiC,33.0mg/cm<sup>2</sup>。其中 β-Sialon/刚玉材料显示了较好的抗氧化性。因为刚玉相含氧量较高,不发生氧化,抗氧化性能好于 SiC。

(2)从图 9 和图 10 可以发现,所有曲线均呈现出抛物线形状,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 1.5h 内,2<sup>#</sup>、4<sup>#</sup>和 5<sup>#</sup>三条曲线非常接近,几乎重叠;表明此段时间内试样的氧化增重相近,可能只有 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<sub>2</sub> 保护膜,阻止材料进一步氧化,随着时间的延长,氧化增重迅速减少。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,Sialon 相的优先氧化会对材料基

体本身起到保护作用。

(3)从图10中看出,2<sup>#</sup>曲线略高于1<sup>#</sup>,3<sup>#</sup>曲线略高于4<sup>#</sup>。由此表明:在 $\beta$ -Sialon/刚玉材料中,氧化增重随Sialon含量的增加而增加,抗氧化能力减弱。因为刚玉不发生氧化,抗氧化性好于Sialon材料。而在 $\beta$ -Sialon/SiC材料中,氧化增重随Sialon含量的增加而减少,抗氧化能力增强。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。

### 3 结 论

1.  $\beta$ -Sialon 基复相耐材中, $\beta$ -Sialon/SiC 材料具有较好的抗热震性,在1100℃ $\leftrightarrow$ 室温热震循环中,抗热震断裂次数达到40次以上。随着Sialon含量的增加, $\beta$ -Sialon/刚玉材料的抗热震性变好,而 $\beta$ -Sialon/SiC材料的抗热震性能变坏。

2.  $\beta$ -Sialon/SiC 材料抗高炉渣侵蚀性能优良,与炉渣基本不溶,但 $\beta$ -Sialon/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. 各试样在1400℃氧化10h后的单位面积增重约为: $\beta$ -Sialon/刚玉,29.5mg/cm<sup>2</sup>;  $\beta$ -Sialon/SiC,36.0mg/cm<sup>2</sup>, $\beta$ -Sialon/刚玉/SiC,33.0mg/cm<sup>2</sup>。随着Sialon含量的增加, $\beta$ -Sialon/刚玉材料的抗氧化能力减弱;而 $\beta$ -Sialon/SiC材料的抗氧化能力增强。在添加Sialon相的复相耐材中,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 $\beta$ -Sialon/刚玉和 $\beta$ -Sialon/SiC基础上制备得到的 $\beta$ -Sialon/刚玉/SiC材料,兼具了两者在抗热震性、抗氧化性和抗渣侵蚀性等方面的优缺点,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[J]. 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[J]. 耐火材料,2003,37(1):1~10.
- [3]Yu J K,Hiragushi K. Synthesis of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiC composite from pyrophyllite and clay and its application in carbon-containing reactorires[J]. 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[J]. 东北大学学报,2003,24(9):824~827.
- [5]仲维斌. Sialon 陶瓷的发展概况[J]. 耐火材料,1994,28(4):223~236.
- [6]Permilla Pettrrsson, Zhijian Shen Mats Johnsson and Mats Nygren. Thermal shock resistance of  $\alpha$ / $\beta$ -Sialon ceramic composites[J]. 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[J]. 材料导报,1999,13(4):73~75.
- [8]曹林洪. 氮化反应合成 $\beta$ -Sialon材料的工艺研究[J]. 耐火材料,2002,36(6):333~335.
- [9]李友芬. 复相 $\beta$ -Sialon的合成和烧结行为[J]. 耐火材料,1998,32(2):87~91.

## Study on the Properties of $\beta$ -Sialon Matrix Multiphase Ceramics Material

WANG Xue-song, CAO Feng, MA Zhi-zhen

(Anhui University of Technology, Ma'anshan, Anhui, China)

**Abstract:** The main properties of the  $\beta$ -Sialon/corundum,  $\beta$ -Sialon/SiC and  $\beta$ -Sialon/corundum/SiC as well as the effect of Sialon content on properties were studied. The results showed that the resistances to thermal shock and to slag corrosion of the  $\beta$ -Sialon/SiC are better than  $\beta$ -Sialon/corundum, the fracture times of the resistance to thermal shock are up to 40. The oxidation resistance of the  $\beta$ -Sialon/corundum is superior to  $\beta$ -Sialon/SiC. After being oxidized 10 hours at 1400℃, the increasing weight of the samples is as follows:  $\beta$ -Sialon/corundum 29.5mg/cm<sup>2</sup>,  $\beta$ -Sialon/SiC 36.0mg/cm<sup>2</sup>,  $\beta$ -Sialon/corundum/SiC 33.0mg/cm<sup>2</sup>. With the increase of Sialon content of multiphase refractories, the abilities in resistance to thermal shock and to slag corrosion of the  $\beta$ -Sialon/corundum are increased, but its ability in oxidation resistance is decreased. With the increase of Sialon content of them, the ability in resistance to thermal shock of  $\beta$ -Sialon/SiC is decreased, but its abilities in resistance to slag corrosion and the oxidation resistance are increased.

**Key words:**  $\beta$ -Sialon matrix multiphase refractories; Resistance to thermal shock; Resistance to slag corrosion; Oxidation resistance