

# 合成 $ZrO_2 - SiC$ 和工业 $SiC$ 对 $Al_2O_3 - C$ 质耐火材料性能影响的对比

马北越 谭 诚 于景坤

东北大学材料与冶金学院 沈阳 110004

**摘 要** 为了改善  $Al_2O_3 - C$  质耐火材料的抗氧化性和抗热震性,向浇注料中分别添加 0、2%、4%、6% 的  $SiC$  或  $ZrO_2 - SiC$  复合粉,以酚醛树脂为结合剂,在 200 MPa 下制备了 2 组试样,经 250 °C 充分干燥后,于 1 400 °C 下埋炭处理 2 h,分别检测 2 组试样的抗氧化性和抗热震性,并采用 XRD 分析氧化后试样的相组成。结果发现,添加剂中  $SiC$  的氧化能有效保护试样中的碳,从而能减少试样的质量损失率和氧化面积,提高其抗氧化性能。由于  $ZrO_2$  的微裂纹增韧及  $SiC$  的颗粒增韧作用,使试样的抗热震性能提高。在试验条件下,添加 6%  $ZrO_2 - SiC$  复合粉或工业  $SiC$  粉时,试样的抗氧化性和抗热震性最佳。

**关键词**  $ZrO_2 - SiC$  复合粉,  $Al_2O_3 - C$  质耐火材料,抗氧化性,抗热震性

由于  $Al_2O_3 - C$  质耐火材料具有优良的抗热震性能和抗渣侵蚀性能,被广泛应用于炼铁、炼钢以及连铸等冶金过程中<sup>[1]</sup>。但是,由于  $Al_2O_3 - C$  质耐火材料中的碳容易氧化,因而影响了其使用寿命。为了抑制碳的氧化,通常加入 Al、Si、 $SiC$  以及  $B_4C$  等抗氧化剂<sup>[2-3]</sup>。文献[4-5]通过添加合成  $Al_2O_3 - SiC$  及  $SiAlON - SiC$  复合材料,明显改善了含碳耐火材料的抗氧化性能。

在前期工作中,笔者以锆英石和炭黑为原料,利用碳热还原法在 1 600 °C 下合成了  $ZrO_2 - SiC$  复合粉<sup>[6]</sup>。本工作旨在考察添加该  $ZrO_2 - SiC$  复合粉对  $Al_2O_3 - C$  质耐火材料抗氧化及抗热震性能的影响,并与工业  $SiC$  粉做了对比分析。

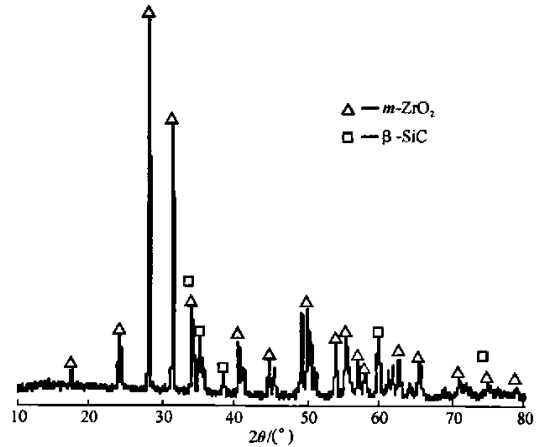


图 1 利用锆英石和炭黑在 1 600 °C 下合成的  $ZrO_2 - SiC$  复合粉的 XRD 图谱

## 1 试验

### 1.1 原料

试验原料如下:电熔刚玉,  $w(Al_2O_3) > 99.9\%$ , 粒度有 3 ~ 1 mm、≤ 1 mm 和 < 0.044 mm 三个粒级;天然石墨,  $w(C) > 98.0\%$ , 粒度为 0.125 ~ 0.074 mm;用锆英石和炭黑在 1 600 °C 下合成的  $ZrO_2 - SiC$  复合粉,  $w(ZrO_2) > 87.0\%$ ,  $w(SiC) > 12.8\%$ , 粒度约为 1 μm, 其 XRD 图谱如图 1 所示;工业  $SiC$  粉,  $w(SiC) > 98.0\%$ , 粒度 < 0.044 mm。

### 1.2 试样制备

为了突出添加剂的抗氧化作用以及避免加入较多石墨而影响试样抗热震性能的检测,试验设计了不同碳含量的 2 个系列的配比(见表 1)。其中, A 系列

表 1 试样的配料组成(w) %

| 系 列                        | A  |    |    |    | B  |    |    |    |
|----------------------------|----|----|----|----|----|----|----|----|
| 电熔刚玉                       | 75 | 75 | 75 | 75 | 85 | 85 | 85 | 85 |
| 天然石墨                       | 25 | 25 | 25 | 25 | 15 | 15 | 15 | 15 |
| 酚醛树脂(外加)                   | 5  | 5  | 5  | 5  | 5  | 5  | 5  | 5  |
| $ZrO_2 - SiC$ 或 $SiC$ (外加) | 0  | 2  | 4  | 6  | 0  | 2  | 4  | 6  |

试样加入 25% 的石墨,用于研究材料的抗氧化性; B 系列试样加入 15% 的石墨,用于研究材料的抗热震性。

按表 1 所示的配比称量电熔刚玉、天然石墨、酚醛树脂、 $ZrO_2 - SiC$  复合粉和  $SiC$  粉,充分混匀后以

\* 马北越:男,1978 年生,博士研究生。  
E-mail: maby2005@126.com  
收稿日期:2007 - 03 - 12

200 MPa 的压力压制成  $\phi 50 \text{ mm} \times 40 \text{ mm}$  (A 系列) 和  $\phi 50 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$  (B 系列) 的柱状试样。将试样在  $250 \text{ }^\circ\text{C}$  下充分干燥后, 于  $1400 \text{ }^\circ\text{C}$  下埋炭处理 2 h。

### 1.3 试验方法

#### 1.3.1 抗氧化性测试

将热处理后的 A 系列试样置于高温炉中, 在空气中加热至  $1400 \text{ }^\circ\text{C}$  保温 2 h 进行氧化试验。沿着氧化后试样的径向方向将其切开, 在此方向上测量其氧化层厚度, 并计算出氧化面积占试样总面积的百分比。称量试样氧化前后的质量, 计算出试样的质量损失率。采用日本理学 D/MAX-RB 型 X 射线衍射仪分析氧化后试样的相组成, 测试条件为 Cu 靶,  $K\alpha$  辐射。

#### 1.3.2 抗热震性测试

将热处理后的 B 系列试样置于  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$  的高温炉中, 保温 15 min 后取出, 待其在空气中冷却 15 min 后, 再将试样放回炉内, 如此反复, 直至试样表面出现明显裂纹为止。检测热震前后试样的常温耐压强度, 并计算出试样的强度保持率, 以此来表征试样的抗热震性能。

## 2 结果与讨论

### 2.1 抗氧化性

图 2 为  $\text{ZrO}_2 - \text{SiC}$  复合粉和 SiC 粉加入量对  $1400 \text{ }^\circ\text{C}$  氧化 2 h 后的试样 (A 系列) 质量损失率和氧化面积的影响。可以看出, 随着  $\text{ZrO}_2 - \text{SiC}$  复合粉或 SiC 粉加入量的增加, 试样的质量损失率和氧化面积逐渐减小, 氧化程度减弱。当添加剂的加入量一定

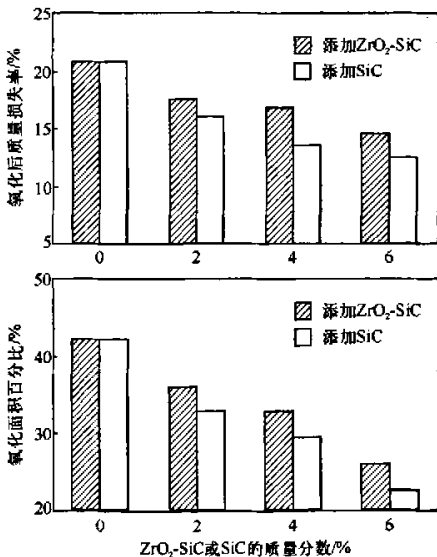


图 2  $\text{ZrO}_2 - \text{SiC}$  复合粉或 SiC 粉加入量对  $1400 \text{ }^\circ\text{C}$  2 h 氧化后试样质量损失率和氧化面积的影响

时, 添加 SiC 粉比  $\text{ZrO}_2 - \text{SiC}$  复合粉更有利于保护试样中的碳不被氧化。这是因为两种添加剂中具有抗氧化作用的物质均为 SiC, 而合成  $\text{ZrO}_2 - \text{SiC}$  复合粉中 SiC 的含量仅为 12.8%, 因此, 当添加 6% 的  $\text{ZrO}_2 - \text{SiC}$  复合粉时, 仅相当于添加了 0.768% 的 SiC, 从而使其对试样抗氧化效果的影响略低于 SiC 粉。

图 3 为添加 2%  $\text{ZrO}_2 - \text{SiC}$  复合粉试样氧化层和过渡层的 XRD 图谱。从图 3 可以看出, 试样的氧化层和过渡层中含有单斜锆和锆英石, 过渡层中还存在着石墨。这说明  $\text{ZrO}_2 - \text{SiC}$  复合粉中的 SiC 氧化成了  $\text{SiO}_2$ , 且该生成物又与试样中的  $\text{ZrO}_2$  反应生成了  $\text{ZrSiO}_4$ 。

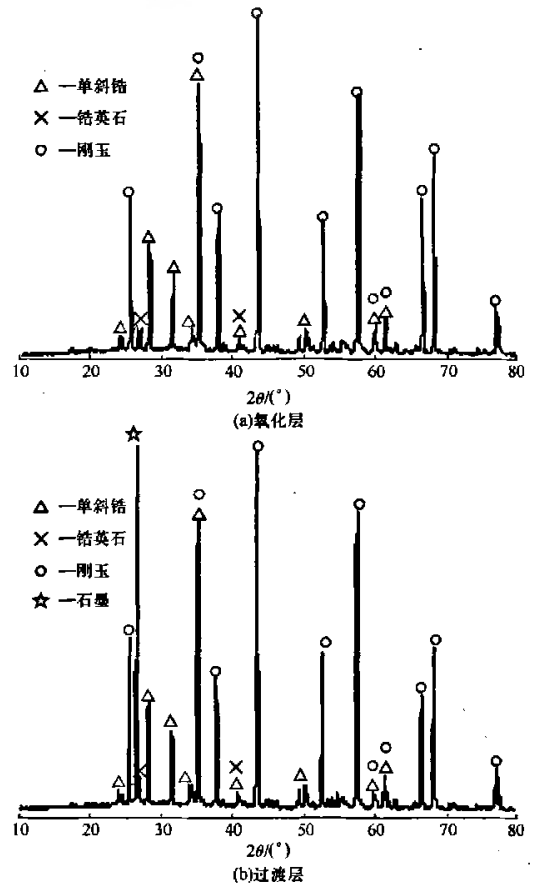


图 3 添加 2%  $\text{ZrO}_2 - \text{SiC}$  复合粉试样氧化层 (a) 和过渡层 (b) 的 XRD 图谱

### 2.2 抗热震性

图 4 为 B 系列试样在  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$  空冷热震 10 次后的耐压强度保持率 (不含添加剂试样的热震次数达到 6 次后, 其表面已出现明显裂纹, 因此图中强度保持率是热震 6 次后的数据)。从图 4 可以看出, 随着  $\text{ZrO}_2 - \text{SiC}$  复合粉或 SiC 粉加入量的增加, 试样的强度保持率增加。当添加 6%  $\text{ZrO}_2 - \text{SiC}$  复合粉或 SiC

粉时,试样的强度保持率最高,分别为 40.95% 和 38.85%,约是不含添加剂试样的 8 倍。并且,与添加单一 SiC 粉相比,添加复合粉试样的强度保持率略高,其原因在于  $ZrO_2$  的微裂纹增韧及 SiC 的颗粒增韧作用。因此,添加合成  $ZrO_2 - SiC$  复合粉或工业 SiC 粉均有利于提高  $Al_2O_3 - C$  质耐火材料的抗热震性能。

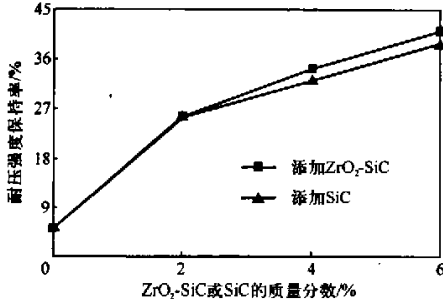


图4 添加  $ZrO_2 - SiC$  复合粉或 SiC 粉对试样耐压强度保持率的影响

### 3 结论

(1) 随着  $ZrO_2 - SiC$  复合粉或工业 SiC 粉加入量的增加,  $Al_2O_3 - C$  质耐火材料的质量损失率和氧化面积逐渐减小,其抗氧化性能明显改善。

(2) XRD 分析表明,添加合成  $ZrO_2 - SiC$  复合粉

的耐火材料经  $1400\text{ }^\circ\text{C}$  氧化 2 h 后,其氧化层和过渡层中有  $ZrSiO_4$  生成。

(3) 添加合成  $ZrO_2 - SiC$  复合粉和工业 SiC 粉能显著提高  $Al_2O_3 - C$  质耐火材料的抗热震性。在本试验条件下,这两种添加剂的加入量在 6% 时,  $Al_2O_3 - C$  质耐火材料的抗热震性能最佳。

### 参考文献

- [1] Chan C F, Argent B B, Lee W E. Influence of additives on slag resistance of  $Al_2O_3 - SiO_2 - SiC - C$  refractory bond phases under reducing atmosphere. *J Am Ceram Soc*, 1998, 81 (12): 3177 - 3188
- [2] Yamaguchi A. Behaviors of SiC and Al added to carbon containing refractories. *Taikabutsu Overseas*, 1984, 4 (3): 14 - 18
- [3] Sun Y, Yu J K. Effects of  $B_4C$  and SiC additions on properties of alumina-graphite refractories. *China's Refractories*, 2007, 16 (suppl): 177 - 179
- [4] Yu J K, Hiragushi K. Synthesis of  $Al_2O_3 - SiC$  composite from pyrophyllite and clay and its application in carbon-containing refractories. *Taikabutsu Overseas*, 1998, 19 (2): 11 - 17
- [5] 于景坤,戴文斌,戴淑平. 赛隆-碳化硅系复合材料的合成及其应用. *东北大学学报(自然科学版)*, 2003, 24 (9): 824 - 827
- [6] 马北越,于景坤,谭诚. 碳热还原焙石英石合成  $ZrO_2 - SiC$  复合材料. *耐火材料*, 2007, 41 (4): 252 - 254

Influences of  $ZrO_2 - SiC$  composite powder and commercial SiC on properties of  $Al_2O_3 - C$  refractories/ Ma Beiyue, Tan Cheng, Yu Jingkun// *Naihuo Cailiao*. - 2007, 41 (6): 454

In order to improve oxidation resistance and thermal shock resistance of  $Al_2O_3 - C$  refractories, two groups of specimens were prepared with phenolic resin as binder, adding 0, 2%, 4% and 6% SiC or  $ZrO_2 - SiC$  composite powder respectively to  $Al_2O_3 - C$  refractories, pressing at 200 MPa, drying fully at  $250\text{ }^\circ\text{C}$ , then carbon embedded firing at  $1400\text{ }^\circ\text{C}$  for 2 h. Oxidation resistance and thermal shock resistance were researched, phase composition was analyzed by XRD. The results show that: The oxidation of SiC in additives can protect carbon in specimens effectively and thus decrease the mass loss ratio and oxidation area, and improve the oxidation resistance of the specimen. Thermal shock resistance is improved owing to the microcrack toughening of  $ZrO_2$  and grain toughening of SiC. In this experiment, the specimens with 6%  $ZrO_2 - SiC$  composite powder or SiC powder have the best oxidation and thermal shock resistance.

**Key words:** Zirconia-silicon carbide composite powder, Alumina-carbon refractories, Oxidation resistance, Thermal shock resistance

**Author's address:** School of Materials and Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110004, China

# 合成ZrO<sub>2</sub>-SiC和工业SiC对Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C质耐火材料性能影响的对比

作者: [马北越](#), [谭诚](#), [于景坤](#), [Ma Beiyue](#), [Tan Cheng](#), [Yu Jingkun](#)  
作者单位: [东北大学材料与冶金学院, 沈阳, 110004](#)  
刊名: [耐火材料](#) ISTIC PKU  
英文刊名: [REFRACTORIES](#)  
年, 卷(期): 2007, 41 (6)  
被引用次数: 1次

## 参考文献(6条)

- [Chan C F; Argent B B; Lee W E Influence of additives on slag resistance of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-SiC-C refractory bond phases under reducing atmosphere](#) [外文期刊] 1998 (12)
- [Yamaguchi A Behaviors of SiC and Al added to carbon containing refractories](#) 1984 (03)
- [Sun Y; Yu J K Effects of B<sub>4</sub>C and SiC additions on properties of alumina-graphite refractories](#) 2007 (zk)
- [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 refractories](#) [外文期刊] 1998 (02)
- [于景坤; 戴文斌; 戴淑平 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\(自然科学版\)](#) 2003 (09)
- [马北越; 于景坤; 谭诚 碳热还原锆英石合成ZrO<sub>2</sub>-SiC复合材料](#) [期刊论文]-[耐火材料](#) 2007 (04)

## 本文读者也读过(5条)

- [曾晓梅. 刘红林. 李铁虎. Zeng Xiaomei. Liu Honglin. Li Tiehu ZrO<sub>2</sub>对C/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>陶瓷多功能复合材料性能的影响](#) [期刊论文]-[宇航材料工艺](#) 2006, 36 (z1)
- [谭诚. 马北越. 于景坤. TAN Cheng. MA Bei-yue. YU Jing-kun 添加ZrO<sub>2</sub>-SiC复合粉体对Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C质耐火材料抗热震性能的影响](#) [期刊论文]-[材料与冶金学报](#) 2007, 6 (2)
- [辛学祥. 张川江. 李传福 铝锆碳质耐火材料的性能研究](#) [期刊论文]-[山东陶瓷](#) 2009, 32 (3)
- [马北越. 于景坤. 孙勇. MA Beiyue. YU Jingkun. SUN Yong ZrO<sub>2</sub>-SiC复合材料的合成及其添加对Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C质耐火材料抗氧化性能的影响](#) [期刊论文]-[金属学报](#) 2007, 43 (10)
- [张海军. 李文超. 钟香崇. Zhang Haijun. Li Wenchao. Zhong Xiangchong 天然原料合成O'-Sialon-ZrO<sub>2</sub>-SiC复合材料及性能分析](#) [期刊论文]-[稀有金属](#) 2000, 24 (1)

## 引证文献(1条)

- [马北越. 于景坤. 刘涛. 庄辉 碳热还原氮化锆英石合成ZrN-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>复合材料](#) [期刊论文]-[耐火材料](#) 2009 (5)

本文链接: [http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical\\_nhcl200706016.aspx](http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical_nhcl200706016.aspx)