

文章编号: 1004 - 0609(2004) 07 - 1089 - 06

# 原位 TiN/O'-Sialon 复相材料的抗渣侵蚀性能<sup>①</sup>

薛向欣, 谢 朋, 杨 建, 段培宁, 姜 涛  
(东北大学 材料与冶金学院, 沈阳 110004)

**摘 要:** 采用静态熔滴法, 模拟高炉软熔带渣成分, 研究了原位 TiN/O'-Sialon 复相材料的抗渣侵蚀性能并与其他材料进行了对比。采用 X 射线衍射仪分析残渣的物相, 对材料被侵蚀部位采用电子探针方法进行显微结构观察和元素分布分析, 测量蚀损层的平均深度。结果表明: 材料被侵蚀后结构发生变化, 可大致分为渣带、渗透带和未变带; 随材料中 TiN 含量的增加, 材料的蚀损深度减小, 渣带和渗透带变窄, 抗渣侵蚀性能增强; TiN/O'-Sialon 的抗渣侵蚀性能优于 O'-Sialon 和 ZrO<sub>2</sub>/O'-Sialon; 随侵蚀温度升高、侵蚀时间延长和渣中 FeO 含量增大, 材料的蚀损深度增加, 其中侵蚀温度的影响最为显著。

**关键词:** 原位 TiN/O'-Sialon 材料; 高炉软熔带渣; 抗渣侵蚀性能; 蚀损深度  
中图分类号: TQ 174.75<sup>+</sup> 8; TQ 175 文献标识码: A

## Corrosion resistance to slag of in-situ TiN/O'-Sialon composites

XUE Xiang-xin, XIE Peng, YANG Jian, DUAN Pei-ning, JIANG Tao  
(School of Materials and Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110004, China)

**Abstract:** Corrosion resistance to slag of in-situ TiN/O'-Sialon was investigated by means of static droplet method and was compared with that of other materials, under simulating conditions of BF cohesive zone slag. Phase composition of the residue slag was analyzed by X-ray diffraction. For corroded region of materials, microstructure, element distribution and corrosion depth were observed and determined by electron-probe microanalysis. The results show that after being corroded, the structure of TiN/O'-Sialon material is composed of slag zone, penetrated zone and unchanged zone. With the increasing TiN content in the material, corrosion depth decreases and both slag zone and penetrated zone narrow down, which implies an improved corrosion resistance to slag. TiN/O'-Sialon shows a more excellent corrosion resistance to slag compared with O'-Sialon and ZrO<sub>2</sub>/O'-Sialon. Corrosion depth i. e., corrosion extent of TiN/O'-Sialon increases with increasing corroding temperature, holding time and FeO content in slag. Among the three factors, corroding temperature exhibits more dramatic effect.

**Key words:** in-situ TiN/O'-Sialon; blast furnace cohesive zone slag; corrosion resistance to slag; corrosion depth

在 Sialon 陶瓷系列中, O'-Sialon 具有最佳的抗氧化性和较低的热膨胀系数<sup>[1]</sup>, 但力学性能相对较差, 这在一定程度上限制了其研究和应用。采用原位合成工艺, “一步”合成出了 TiN 复合的 O'-Sialon 复相材料的研究表明, 由于 TiN 独特的物理、化学性质及原位合成技术的诸多优越性, 原位 TiN/O'-

Sialon 的力学性能、物理性质较 O'-Sialon 的显著提高, 表现出优异的综合性能, 具有广阔的研究和应用前景<sup>[2]</sup>。

近年来, 以高性能先进陶瓷作为主相或结合相已成为耐火材料的发展趋势之一, 被认为是最有希望的结构陶瓷的 Sialon 自然成为人们的理想选择。

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(59874012); 教育部高等学校骨干教师计划基金资助项目(200065); 辽宁省科学技术基金资助项目(002009)

收稿日期: 2003 - 09 - 25; 修订日期: 2004 - 03 - 29

作者简介: 薛向欣(1954 -), 男, 教授。

通讯作者: 薛向欣, 教授; 电话: 024 - 83687371; E-mail: xuexx@mail.neu.edu.cn

目前 Sialon 结合 SiC、Sialon 结合刚玉耐火材料应用于高炉已取得很好效果并在逐渐推广<sup>[3-7]</sup>。此外,基于连铸工艺中分离环、中间包长水口、炉底狭缝材料等应用背景,还开发出了 Sialon-BN<sup>[8, 9]</sup>, ZrO<sub>2</sub>/O'-Sialon<sup>[10]</sup>, O'-Sialon-ZrO<sub>2</sub>-SiC<sup>[11]</sup>, O'-Sialon-ZrO<sub>2</sub>-C<sup>[12, 13]</sup>等复相陶瓷材料。

TiN 具有高熔点、高硬度,在高炉生产中,已广泛利用含钛炉料来保护炉衬、减缓炉衬的侵蚀,其中对护炉起主导作用的就是含钛炉料中的 TiO<sub>2</sub> 在高炉强还原条件下生成的钛的碳氮化物<sup>[14-16]</sup>。因此可以预见, TiN/O'-Sialon 材料中 TiN 的存在必将对材料的抗渣侵蚀性能产生积极的影响。高 FeO 含量的软熔带渣对炉衬具有强烈的侵蚀作用。本文作者采用静态熔滴法,模拟高炉软熔带渣成分,研究了原位 TiN/O'-Sialon 复相材料的抗渣侵蚀性能,并同其他材料进行了对比。

### 1 实验

本文模拟高炉软熔带渣成分,采用分析纯化学试剂配制 3 种实验用渣,保持碱度为 1, FeO 含量分别为 10%, 20% 和 30%,其成分配比见表 1。将配好的炉渣压成尺寸为  $d$  3 mm × 3 mm 的圆柱状渣粒备用。

原位 TiN/O'-Sialon, O'-Sialon, ZrO<sub>2</sub>/O'-Sialon 3 种材料的制备见文献[2]。以 T1, T2, T3 分别代表初始组成中 TiO<sub>2</sub> 加入量为 10%, 20% 和 30% 的原位 TiN/O'-Sialon 材料,以 O, Z 分别代表

表 1 炉渣的化学成分

**Table 1** Chemical composition of slags (mass fraction, %)

| Sample No. | FeO | CaO | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | MgO |
|------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|
| 1          | 10  | 36  | 36               | 9                              | 9   |
| 2          | 20  | 32  | 32               | 8                              | 8   |
| 3          | 30  | 28  | 28               | 7                              | 7   |

O'-Sialon 及 ZrO<sub>2</sub> 含量为 20% 的 ZrO<sub>2</sub>/O'-Sialon 复相材料。采用静态熔滴法进行侵蚀试验,将渣粒置于磨光、洗净的材料表面,然后放入刚玉坩埚中,置于高温炉内并密闭炉膛。在高纯 N<sub>2</sub> 保护下升至设定温度并保温一定时间。实验结束后将试样取出,用日本理学 D/MAX-rB 型 X 射线衍射仪对残渣进行物相分析。将材料被侵蚀部位用金刚石切片机切开,用日本岛津 810Q 型 EPM 进行显微结构观察和元素分布分析,测定渣渗透和蚀损层的平均深度。

### 2 结果与讨论

#### 2.1 TiN/O'-Sialon 的抗渣侵蚀机理

图 1 所示为不同 TiN 含量的试样在 1 430 °C, 2 号渣中侵蚀 2 h 后断切面的 SEM 像。由图可见,材料被侵蚀后结构发生了变化,可大致分为渣带、渗透带和未变带。TiN 含量较低的试样侵蚀较严重,渣带和渗透带较宽,随 TiN 含量的增高,渣带和渗透带变窄,侵蚀程度明显减轻。

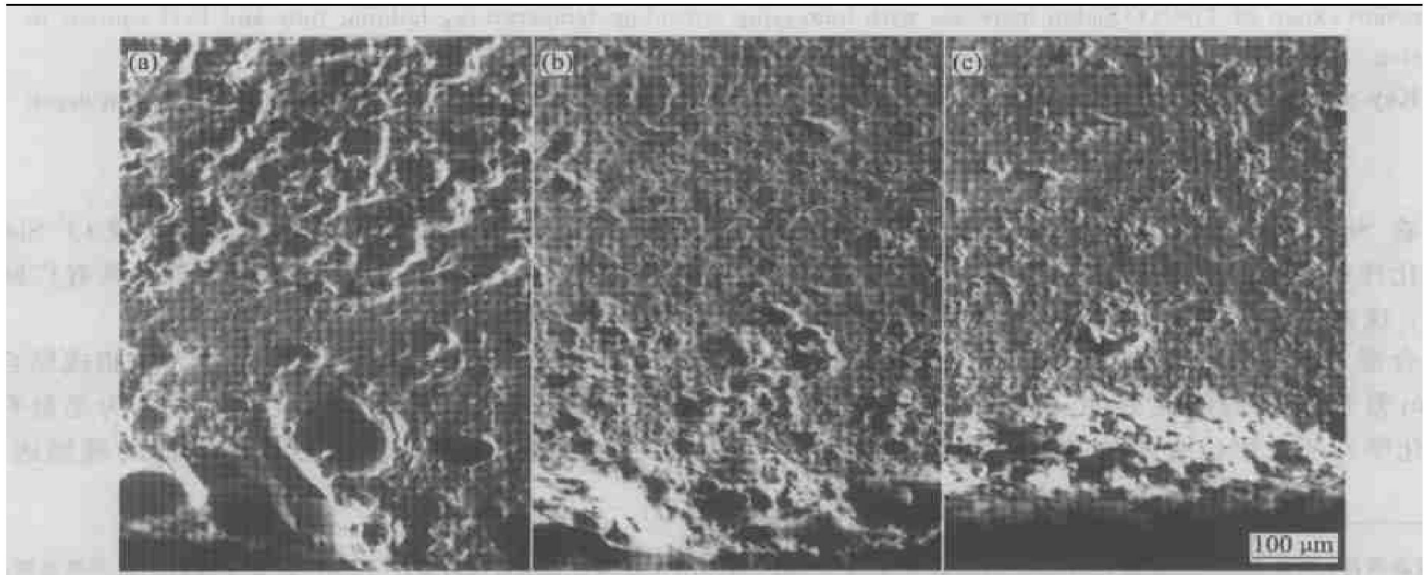
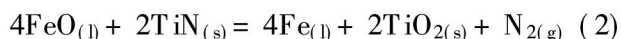


图 1 试样侵蚀后的 SEM 像

**Fig. 1** SEM images of sample after being corroded

(a) —Sample T1; (b) —Sample T2; (c) —Sample T3

图 2 所示为残渣的 X 射线衍射谱。由图可见, 残渣中有许多新的含钛复合化合物生成, 如高熔点  $\text{CaTiO}_3$  (钙钛矿) 等, 同时材料变质层中还发现有铁珠存在。上述结果说明 TiN/O'-Sialon 材料中的 TiN 与熔渣中的 FeO 发生了化学反应



反应生成的  $\text{TiO}_2$  进入熔渣中并进一步与熔渣中组分反应生成了上述新相。另外, 图 2 中还可见明显的 TiN 的特征峰, 这说明在熔渣的作用下, 材

料结构变得松散, 晶粒支离, 部分 TiN 被熔蚀进入了熔渣。钙钛矿、TiN 等高熔点物质的存在使熔渣的粘度增大, 流动性降低, 从而阻止渣的进一步侵入。因此, 材料中 TiN 含量的增加使得材料的抗渣侵蚀能力增强。

### 2.2 不同材料的抗渣侵蚀性能比较

图 3 所示为 O, Z 和铝碳砖被侵蚀(1 430 °C, 2 h)后的 SEM 像。表 2 给出了 T2, O, Z 和铝碳砖 4

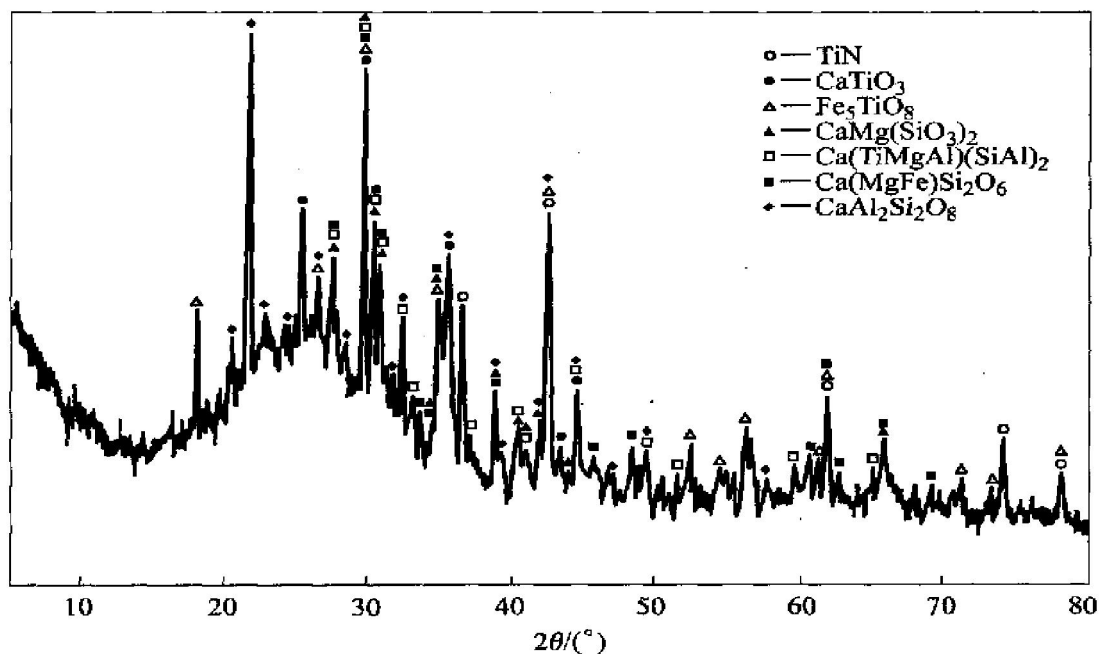


图 2 侵蚀残渣的 X 射线衍射谱

Fig. 2 XRD pattern of residue slag after corrosion experiment

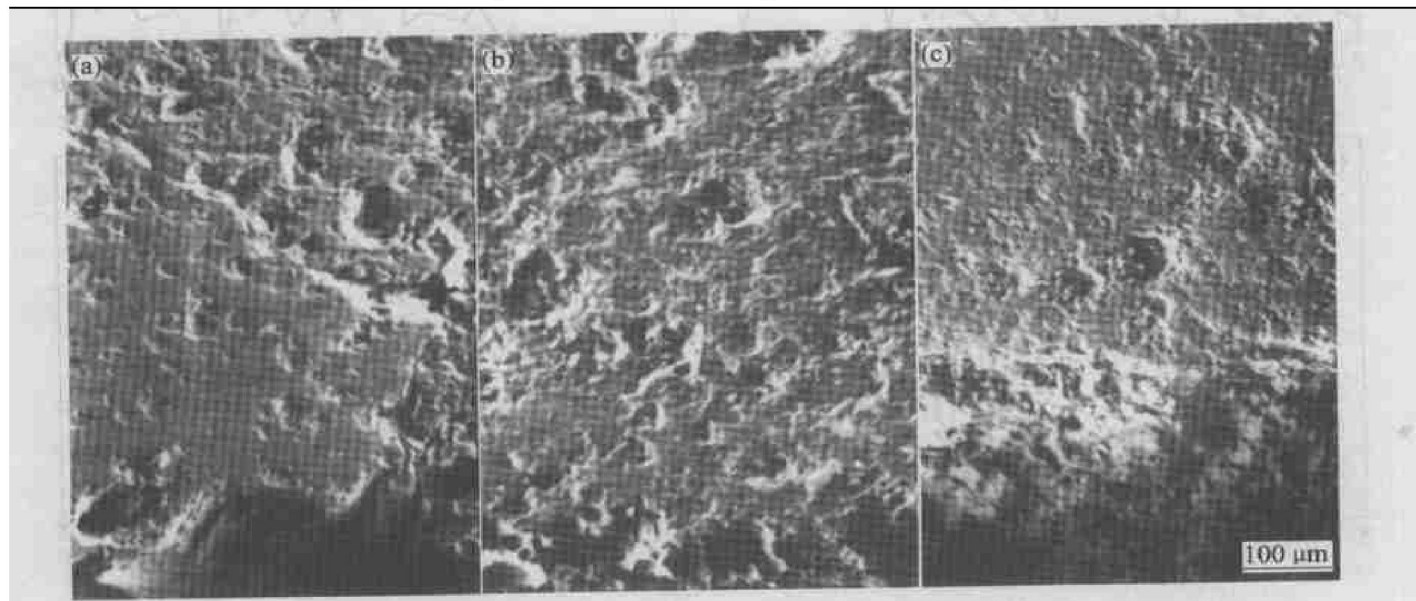


图 3 不同材料侵蚀后的 SEM 像

Fig. 3 SEM images of different materials after being corroded (a) —Sample O; (b) —Sample Z; (c) — $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{C}$  brick

表 2 4种材料的平均蚀损深度

Table 2 Average corrosion depth of four materials (mm)

| 0    | T2   | Z    | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /C brick |
|------|------|------|---|
| 0.92 | 0.56 | 0.68 | 0.35                                    |

种材料的平均蚀损深度。

由表 2 可见, 在相同侵蚀条件下, TiN/O'-Sialon 的蚀损深度小于 O'-Sialon 和 ZrO<sub>2</sub>/O'-Sialon, 但大于铝碳砖。这可能是由于铝碳砖对渣液的润湿性差, 渣液与铝碳砖不能充分作用。

熔渣还可通过扩散向材料内部渗透, 熔渣的渗透也是对材料侵蚀的途径之一。Fe<sup>2+</sup> 在所有可进入材料的离子中具有最大的扩散率<sup>[17]</sup>。材料中 Fe<sup>2+</sup> 含量增加将使材料的各项性能恶化, 是影响材料抗渣侵蚀性能的一个重要因素。由图 4 可见, TiN/O'-Sialon 在 4 种材料中具有最小的 Fe<sup>2+</sup> 渗透深度。铝碳砖的蚀损深度比 TiN/O'-Sialon 小, 但 Fe<sup>2+</sup> 的渗透深度却比后者大。这可能是由与铝碳砖中的 C

与渣液中的 FeO 发生反应



生成的铁液也同时通过铝碳砖的孔隙向其内部渗透所致。综合蚀损深度和 Fe<sup>2+</sup> 渗透深度 2 项指标, 可认为 TiN/O'-Sialon 的抗渣侵蚀性能优于 O'-Sialon 和 ZrO<sub>2</sub>/O'-Sialon, TiN 的引入提高了 O'-Sialon 的抗渣侵蚀性能。

### 2.3 侵蚀条件对 TiN/O'-Sialon 材料抗渣侵蚀性能的影响

对 T1, T2, T3 采用 3 种侵蚀温度(1 360, 1 430, 1 500 °C)、3 种侵蚀时间(1, 2, 3 h)、3 种不同 FeO 含量的炉渣(1 号, 2 号, 3 号), 进行三因素三水平正交侵蚀实验。图 5 所示为试样 T1, T2, T3 被侵蚀后蚀损层的平均深度与三因素的关系。

由图可见, 3 种因素对不同 TiN 含量的 TiN/O'-Sialon 材料的侵蚀程度具有相同的影响规律, 即材料的蚀损深度随侵蚀温度的升高、侵蚀时间的延长和渣中 FeO 含量的增大而增加。其中蚀损深

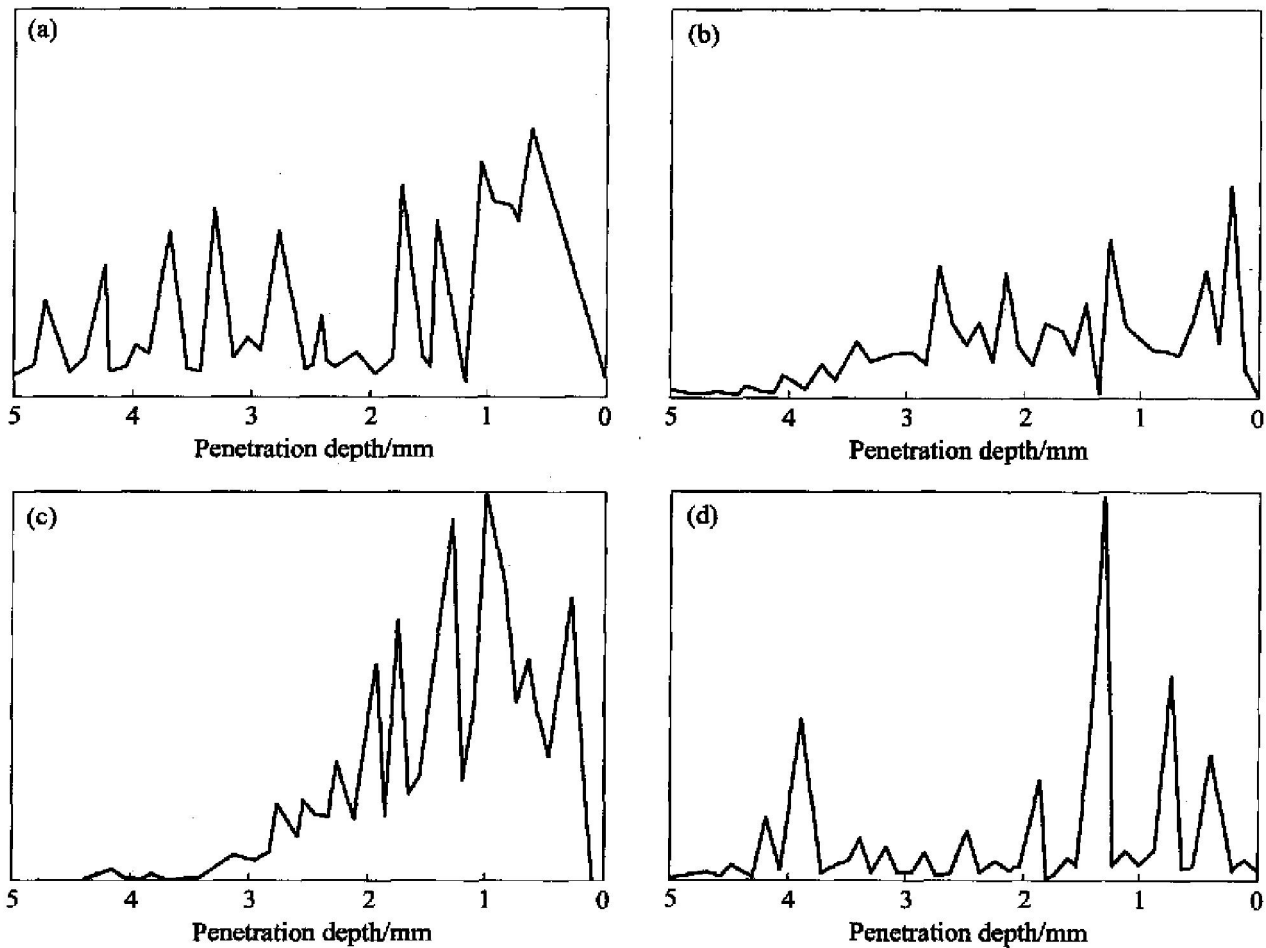


图 4 Fe<sup>2+</sup> 在 4 种材料中渗透的线分布

Fig. 4 Linear distribution of Fe<sup>2+</sup> penetrating in four materials

(a) —O'-Sialon; (b) —ZrO<sub>2</sub>/O'-Sialon; (c) —TiN/O'-Sialon; (d) —Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/C brick

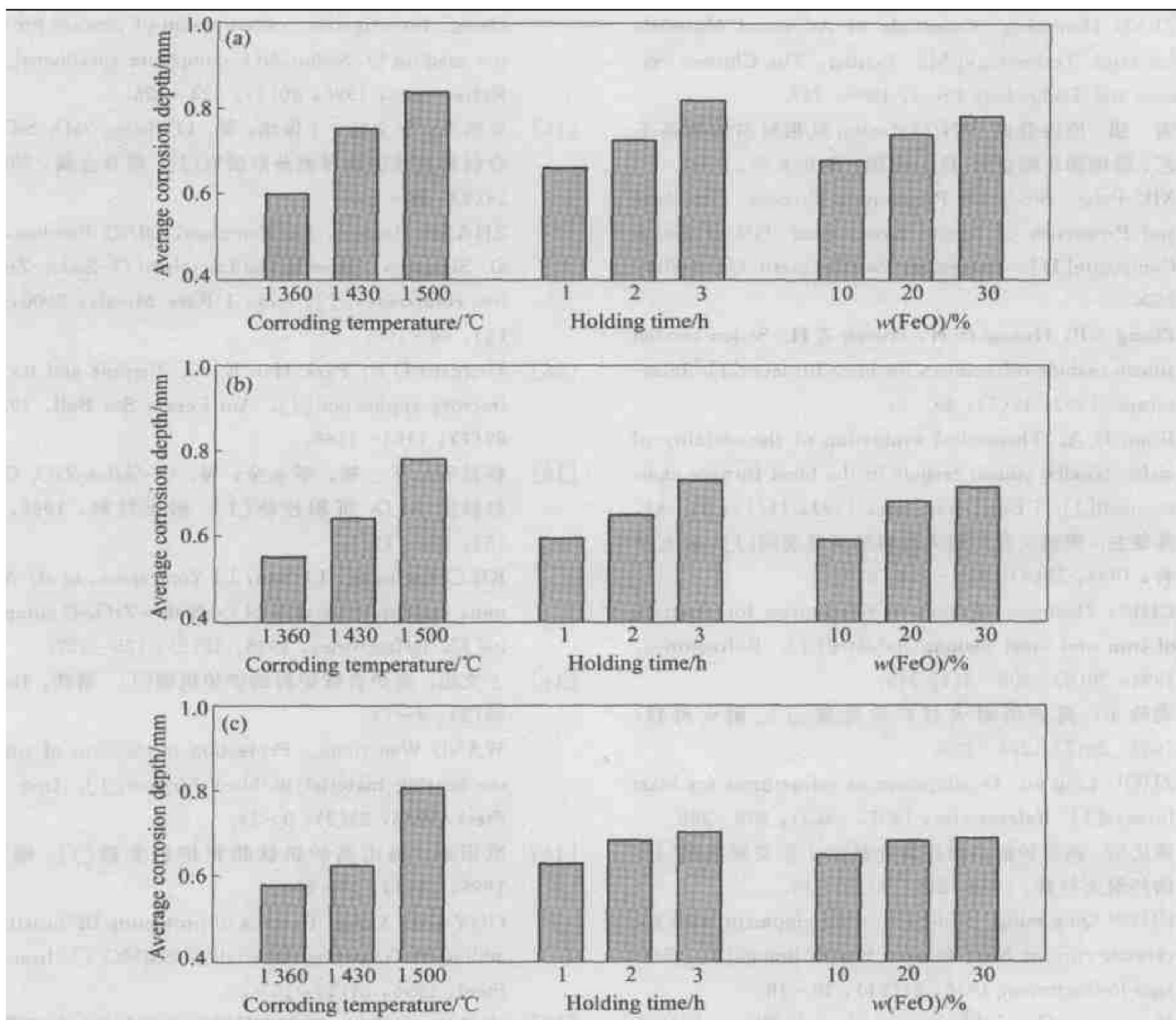


图 5 试样平均蚀损深度与三因素的关系

Fig. 5 Relation between average corrosion depth and three factors (a) —Sample T1; (b) —Sample T2; (c) —Sample T3

度随侵蚀温度升高而增加的幅度最大, 说明侵蚀温度是影响材料被炉渣侵蚀程度的最主要因素, 侵蚀时间的影响次之, 渣中 FeO 含量的影响较小, 而且后 2 种因素的影响程度随材料中 TiN 含量的增加而呈逐渐减弱的趋势。

另外, 由图 5 还可以看出, 在相同侵蚀条件下, TiN/O'-Sialon 材料的蚀损深度均随材料中 TiN 含量的增大而减小, 这也进一步证实了前文关于 TiN 含量对材料抗渣侵蚀性能影响的分析。

### 3 结论

1) TiN/O'-Sialon 材料被侵蚀后结构发生变化, 可大致分为渣带、渗透带和未变带。随材料中

TiN 含量的增加, 材料的蚀损深度减小, 渣带和渗透带变窄, 抗渣侵蚀性能增强。

2) 相同侵蚀条件下, TiN/O'-Sialon 具有比 O'-Sialon 和 ZrO<sub>2</sub>/O'-Sialon 更优的抗渣侵蚀性能。TiN/O'-Sialon 中的 Fe<sup>2+</sup> 渗透深度比铝碳砖小, 但蚀损深度却比铝碳砖大。

3) 随侵蚀温度升高、侵蚀时间延长和渣中 FeO 含量增大, 材料的蚀损深度增加, 其中侵蚀温度的影响最为显著。

### REFERENCES

[1] 曾汉民. 高新技术材料要览[M]. 北京: 中国科学技术出版社, 1993. 247.  
ZENG Han-ming. Essentials of Advanced Materials for



- High Technology[M]. Beijing: The Chinese Science and Technology Press, 1993. 247.
- [2] 谢 朋. 原位合成 TiN/O'-Sialon 复相材料的制备工艺、结构和性能研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2000.  
XIE Peng. Study on Preparation Process, Structure and Properties of In-situ Synthesized TiN/O'-Sialon Composite[D]. Shenyang: Northeastern University, 2000.
- [3] Zhang Z P, Huang H H, Huang Z H. Sialon-bonded silicon carbide refractories for blast furnaces[J]. Interceram, 1993, 42(5): 49.
- [4] Gunn D A. Theoretical evaluation of the stability of sialon-bonded silicon carbide in the blast furnace environment[J]. J Eur Ceram Soc, 1993, 11(1): 35 - 41.
- [5] 陈肇友. 钢铁工业用耐火材料的发展动向[J]. 耐火材料, 1994, 28(6): 309 - 314: 349.  
CHEN Zhao-you. Trends in refractories for progress of iron and steel making industry[J]. Refractories, 1994, 28(6): 309 - 314: 349.
- [6] 周玲玉. 高炉用耐火材料的发展[J]. 耐火材料, 1995, 29(5): 298 - 299.  
ZHOU Ling-yu. Development of refractories for blast furnace[J]. Refractories, 1995, 29(5): 298 - 299.
- [7] 陈庆明. 高炉炉缸内衬用陶瓷杯的十年发展状况[J]. 国外耐火材料, 1996, 21(11): 10 - 16.  
CHEN Qing-ming. A decade of development with the ceramic cup for blast furnace hearth linings[J]. Foreign Refractories, 1996, 21(11): 10 - 16.
- [8] Hayama S, Ozawa M, Suzuki S, et al. Thermal shock resistance of  $\beta$ -prime Sialon-BN composites prepared by pressureless sintering and reaction bonding[J]. J Soc Mat Sci Japan, 1996, 45(6): 614 - 619.
- [9] 甄 强, 丁伟中, 李文超. O'-Sialon-BN 复合材料在钢液中的侵蚀机理[J]. 材料研究学报, 2001, 15(5): 571 - 576.  
ZHEN Qiang, DING Wei-zhong, LI Wen-chao. Erosion mechanism of O'-Sialon-BN in molten steel[J]. Chin J Mater Res, 2001, 15(5): 571 - 576.
- [10] 仲维斌, 李文超, 钟香崇. 连铸保护渣对 O'-Sialon-ZrO<sub>2</sub> 复合材料侵蚀的研究[J]. 耐火材料, 1996, 30(3): 123 - 126.  
ZHONG Wei-bin, LI Wen-chao, ZHONG Xiang-chong. Investigations on corrosion of concast protective slag on O'-Sialon-ZrO<sub>2</sub> composite specimens[J]. Refractories, 1996, 30(3): 123 - 126.
- [11] 张海军, 李文超, 丁保华, 等. O'-Sialon-ZrO<sub>2</sub>-SiC 复合材料的侵蚀及界面分形研究[J]. 稀有金属, 2000, 24(2): 96 - 100.  
ZHANG Hai-jun, LI Wen-chao, DING Bao-hua, et al. Study on corrosion and fractals of O'-Sialon-ZrO<sub>2</sub>-SiC composites[J]. Chin J Rare Metals, 2000, 24(2): 96 - 100.
- [12] Hoggard D B, Park Han K. O'-Zirconia and its refractory application[J]. Am Ceram Soc Bull, 1990, 69(7): 1163 - 1166.
- [13] 柯昌明, 李 楠, 李永全, 等. O'-Sialon-ZrO<sub>2</sub>-C 系材料抗 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 沉积性能[J]. 耐火材料, 1998, 32(3): 125 - 127.  
KE Chang-ming, LI Nan, LI Yong-quan, et al. Alumina buildup resistance of O'-Sialon-ZrO<sub>2</sub>-C composite [J]. Refractories, 1998, 32(3): 125 - 127.
- [14] 王文忠. 高炉含钛炉料的护炉机制[J]. 钢铁, 1988, 23(2): 9 - 14.  
WANG Wen-zhong. Protection mechanism of titanium-bearing material in blast furnace[J]. Iron and Steel, 1988, 23(2): 9 - 14.
- [15] 欧阳雄. 梅山高炉钒钛物料护炉实践[J]. 钢铁, 1996, 31(1): 16 - 20.  
OUYANG Xiong. Practice of protecting BF hearth by adding V-Ti bearing materials at SMMC[J]. Iron and Steel, 1996, 31(1): 16 - 20.
- [16] 许美兰, 赵忠仁. 武钢 1 号高炉炉底与炉缸长寿新技术[J]. 钢铁, 2002, 37(2): 4 - 6.  
XU Mei-lan, ZHAO Zhong-ren. New long life technique for bottom and hearth on No. 1 blast furnace at WISGCO[J]. Iron and Steel, 2002, 37(2): 4 - 6.
- [17] 郁国城. 碱性耐火材料理论基础[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1982. 312.  
YU Guo-cheng. Theoretical Basis of Basic Refractories [M]. Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 1982. 312.

(编辑 陈爱华)