

MgO - ZrO₂ - C 材料的性能和显微结构

□ 程本军^{1,2)} 杨彬²⁾ 王金相²⁾ 钟香崇³⁾

1)浙江大学材料与化工学院 杭州 310027

2)中钢集团洛阳耐火材料研究院

3)郑州大学高温功能材料河南省重点实验室

摘要 研究了在 MgO - C 耐火材料中添加单斜氧化锆或锆英石所形成的 MgO - ZrO₂ - C 材料的性能和显微结构。结果表明 (1)加入单斜氧化锆和锆英石导致材料的高温抗折强度降低。(2)热震温度低于 1000 °C 时,加入不同量的单斜氧化锆或锆英石对材料抗折强度损失率的影响较小;而热震温度为 1200 °C 时,不同的添加量有较大的差别,当单斜氧化锆的添加量为 5% ~ 7%,锆英石的添加量为 1.54% 时, MgO - ZrO₂ - C 材料的抗折强度损失率最小。(3)添加的单斜氧化锆在 1200 °C 的热震温度下有部分 ZrO₂ 固溶到了镁砂颗粒的内部;而添加的锆英石在 1200 °C 下变化轻微,但在 1400 °C 下,材料中仅存在少量未分解或分解不完全的锆英石, MgO 由基质向锆英石颗粒内部扩散,导致分解完全的锆英石颗粒转变为 ZrO₂、CMS 和 c-ZrO₂ 小颗粒。

关键词 MgO - ZrO₂ - C 耐火材料, MgO - C 耐火材料, 氧化锆, 锆英石, 高温力学性能, 显微结构

近年来,通过在材料中引入 ZrO₂ 开发出了一些新型的、具有更好性能的耐火材料体系^[1~2],如:玻璃窑用锆刚玉(Al₂O₃ - ZrO₂ - SiO₂)材料具有很强的抗钠钙硅玻璃侵蚀能力;BN - ZrO₂ 分离环在水平连铸中使用时具有很好的抗氧化性和抗侵蚀性;用于浸入式水口内衬的 Si₃N₄ - ZrO₂ 复合材料在浇铸铝镇静钢时具有较好的抗氧化铝附着能力。可见,在耐火材料基质中加入 ZrO₂ 是提高材料性能的有效途径之一。

MgO - C 耐火材料在高温领域具有广泛的用途,研究在该体系中引入 ZrO₂ 构成的 MgO - ZrO₂ - C 材料的性能和显微结构很有现实意义。

1 试验方法

采用高纯电熔镁砂、单斜氧化锆、锆英石、鳞片石墨为主要原料,其理化性能指标见表 1。试验方案见表 2,其中 0[#] 为 MgO - C 试样,1[#] ~ 4[#] 为添加单斜氧化

锆的 MgO - ZrO₂ - C 试样,5[#] ~ 7[#] 为添加锆英石的 MgO - ZrO₂ - C 试样。

按表 2 所示的配比配料,用酚醛树脂作结合剂混练均匀后,机压成型为 25 mm × 25 mm × 125 mm 的试样,放入烘箱中进行 180 °C 24 h 的热处理。然后在还原气氛下采用跨距为 100 mm 的三点弯曲法测量试样的高温(1400 °C 0.5 h)抗折强度;采用水冷法测试样在不同热震温度下水冷 1 次后的抗折强度损失率(热震试验前后的抗折强度之差/热震前的抗折强度 × 100%)。热震温度分别取 400 °C、600 °C、800 °C、1000 °C 和 1200 °C;采用电子显微镜对部分高温抗折试验后和 1200 °C 热震试验后的试样进行显微结构分析。

表 1 原料的理化性能指标

Table 1 Chemical composition and bulk density of fused magnesia, zirconia and zircon

原 料	w/%					体积密度/ (g · cm ⁻³)
	MgO	Al ₂ O ₃	CaO	SiO ₂	ZrO ₂	
电熔镁砂	98.6	0.07	0.72	0.24		3.65
单斜氧化锆					>99	
锆英石	0.33			31.74	66.73	4.69

表 2 试样的配方组成(w)

Table 2 Batch compositions of specimens %

编号	0 [#]	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	7 [#]
电熔镁砂	86	85	83	81	79	84.46	81.38	78.30
单斜氧化锆	0	1	3	5	7	0	0	0
锆英石	0	0	0	0	0	1.54	4.62	7.70
鳞片石墨	14	14	14	14	14	14	14	14
金属钨(外加)	5	5	5	5	5	5	5	5

2 结果与讨论

2.1 MgO - ZrO₂ - C 材料的高温力学性能

图 1 给出了 0[#] ~ 7[#] MgO - ZrO₂ - C 试样在 1400 °C 下的高温抗折强度。从图中可以看出,在 MgO - C

* 程本军,男,1968 年生,博士研究生,高级工程师。

收稿日期 2003 - 12 - 22

修回日期 2004 - 04 - 25

编辑 柴剑玲

试样中加入单斜氧化锆和锆英石后,其高温抗折强度均降低。

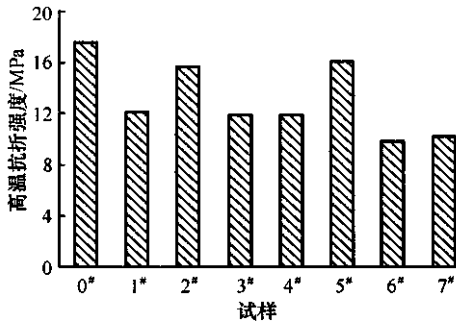


图1 0#~7#试样的高温抗折强度(1400 °C)
Fig.1 HMOR of specimens 0#~7#

2.2 MgO-ZrO₂-C 材料的抗折强度损失率

图2给出了0#~7#MgO-ZrO₂-C 试样在不同热震温度下的抗折强度损失率。可以看出,试样的抗折强度损失率与热震温度和锆质原料的加入量有关。在较低的热震温度(低于800 °C)下,各试样的抗折强度损失率变化规律相似,均随着热震温度的提高而有较大的幅度增加。当热震温度在800~1000 °C时,各试样的强度损失率随热震温度的变化较平缓。另外,在热震温度低于1000 °C时,相同热震温度下各试样强度损失率的差别也不大;但热震温度为1200 °C时,单斜氧化锆和锆英石添加量不同的试样,其抗折强度损失率差别较大,当单斜氧化锆的加入量为5%~7%,锆英石的加入量为1.56%时,MgO-ZrO₂-C

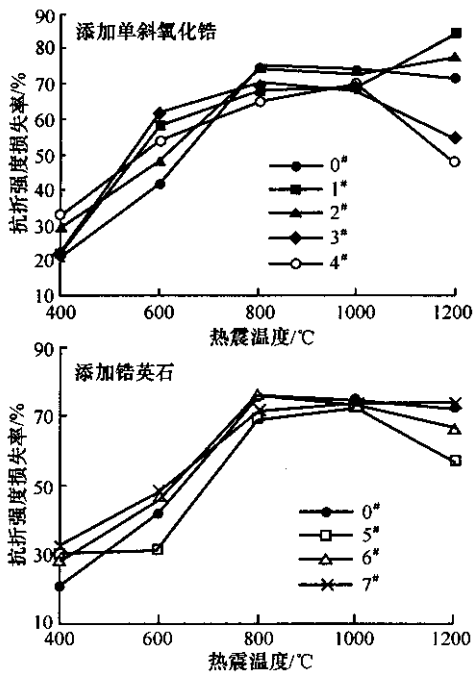


图2 0#~7#试样在不同热震温度下的抗折强度损失率
Fig.2 The ratio of MOR loss of specimens 0#~7# at different thermal shock temperature

材料的抗折强度损失率最小。

2.3 MgO-ZrO₂-C 材料的显微结构

分析部分高温抗折试验(1400 °C)后试样的显微结构可知0#试样基质中有石墨、方镁石、镁铝尖晶石以及刚玉,其气孔较少,气孔尺寸一般为40~50 μm,最大可达100 μm,其中较大气孔主要由金属铝熔化所致,在这些气孔周围的镁砂与铝的氧化物反应形成了镁铝尖晶石。3#试样基质中有ZrO₂,加入的氧化锆呈团聚体存在,中间小颗粒为MgO稳定的氧化锆,且小颗粒周围有网状条纹存在,其气孔较多且尺寸呈连续状,气孔周围的基质中有方镁石和MA,气孔内壁有Al₄C₃、Al₂O₃和残余Al;另外,有部分ZrO₂固溶到了镁砂颗粒的内部。6#试样基质中除石墨、镁砂、镁铝尖晶石以及刚玉外,还有立方ZrO₂及少量分解不完全的锆英石。与0#和3#试样相比,6#试样的气孔分布极不均匀,尺寸一般为40~50 μm。从图3所示的6#试样的SEM照片可以看出,分解完全的锆英石颗粒的边界为ZrO₂,中间黑色部分为钙镁橄榄石,里面的小颗粒为立方氧化锆(c-ZrO₂)。另外,基质中尚存在少量未分解或分解不完全的锆英石,分解不完全的锆英石颗粒边缘部分的主要成分为MgO,还有SiO₂和CaO,说明MgO是向锆英石颗粒内部扩散的。

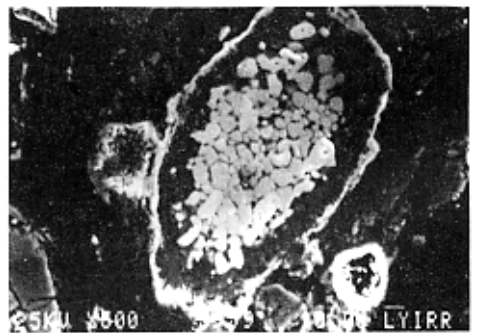


图3 6#试样中锆英石颗粒的分解(1400 °C)
Fig.3 Decomposition of zircon grain in specimen 6# at 1400 °C

分析1200 °C下热震后部分试样的显微结构可知0#、3#、5#试样相同点为主晶相都为方镁石,鳞片石墨呈纤维状分布于镁砂颗粒之间及电熔镁砂有明显的断裂行为,其不同点为0#试样的气孔分布较均匀,气孔尺寸小的为10~20 μm,大的可达70 μm,且以小气孔居多。金属铝粉在基质中的分布较均匀,有少量的铝粉中间有小的空洞存在,估计为铝熔融或与O₂或C反应所致。与0#相比,3#试样基质中有ZrO₂存在,加入的单斜氧化锆比较均匀地分布于镁砂颗粒和细粉的周围或与MgO呈团聚状态,试样中气孔较多且分布也比较均匀,尺寸一般为20~30 μm,没有0#试样的变化大,且气孔一般都在铝粉的中心或周围,

估计很多气孔是由铝粉形成的,气孔边界接近 MA 的成分。与 0[#]和 3[#]试样相比,5[#]试样的气孔分布极不均匀,尺寸一般为 40~50 μm,小的以 10~20 μm 居多。图 4 为 5[#]试样的显微结构照片。从图 4(a)可以看出,加入的锆英石颗粒周围有 2~3 μm 的白圈,说明锆英石颗粒有轻微的变化。从图 4(b)可以看出,5[#]试样中有的铝粉变化较轻微,有的铝粉中间有空洞形成,且铝粉的边界有 Al₂O₃ 环存在,气孔边界接近 MA 的成分,说明较大气孔主要由铝粉变化所致。

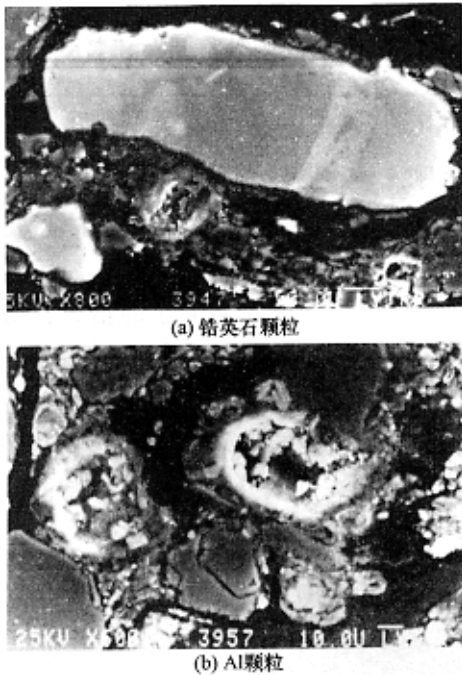


图 4 5[#]试样热震后(1200 °C)的显微结构照片
Fig. 4 SEM micrographs of specimen 5[#] after thermal shock

2.4 讨论

根据文献 [3], 加金属铝的 MgO-C 材料, 在 800 °C 时就有 Al₄C₃ 生成, 在 1200 °C 下有 MA 生成, 且两者的生成量都随温度的升高而增加。由于发生反应 $Al_4C_3 + 6CO \rightarrow 2Al_2O_3 + 9C$, 产生体积膨胀, 颗粒间的间隙被填满, 基体的致密度得以提高, 同时, MA 的生成也提高了制品的强度和抗氧化能力。这就是 MgO-C 材料高温抗折强度较高的原因。

对于加入单斜氧化锆的 MgO-ZrO₂-C 试样来说, 1300 K 时, 反应 $ZrO_2(s) + 4/3Al = Zr(l) + 2/3Al_2O_3(s)$ 的 $\Delta G = -43.89 \text{ kcal}$, 说明金属铝的存在可导致金属锆的产生, 并且可能引发 Zr(g)、ZrO₂、ZrC 等的生成。因此, 在 900~1400 °C 时, ZrO₂ 的反应造成试样中留下的空洞增多, 会影响到 Al₄C₃ 的生成而导致试样强度的下降; 同时, 这些气孔也势必造成 MgO-C 材料中连续介质的打乱, 从而降低试样的强

度; 另外, 由 ZrO₂ 相变引起的微裂纹也可能对材料强度有一定的影响。对于加入锆英石的 MgO-ZrO₂-C 试样来说, 锆英石在加热过程中的变化比较复杂, 有分解完全的, 也有分解不完全或未分解的。由于锆英石分解后形成了较多的 CMS(见图 3), 且该低熔点化合物有较大的异向膨胀性, 对高温强度的下降起主要作用; 另外, 锆英石及其分解出的 ZrO₂ 对气孔也有较大的影响, 这也会引起高温抗折强度的下降。因此, 总的说来, 在 MgO-C 材料中加入 ZrO₂, 对材料的高温强度有不良影响。

在 1200 °C 的热震温度下, 对于加入单斜氧化锆的 MgO-ZrO₂-C 试样来说, 一方面, 由于金属 Al 与 ZrO₂ 等成分的相互作用及变化, 生成了一定量的 Al₄C₃ 和 MA, 并产生一定量的气孔, 这些气孔可阻断裂纹的扩展; 另一方面, 由于 ZrO₂ 与基质材料的热膨胀失配而产生的微裂纹可缓冲颗粒的膨胀和抑制裂纹的扩展, 所以材料的抗折强度损失率减小, 但加入量较少时, 由于产生的气孔和微裂纹对强度的影响, 其抗折强度损失率不会减小。对于加入锆英石的 MgO-ZrO₂-C 试样来说, 锆英石对形成气孔有一定的作用, 但作用不大, 而其加入量过大时, CMS 生成量也增多, 材料的抗折强度损失率增加, 故锆英石不宜多加, 以加入 1.54% 为最佳。

3 结论

(1) 在 MgO-C 材料中加入氧化锆和锆英石后, 试样的高温抗折强度均随加入量的增加而降低, 其下降幅度大致随添加量的增加而增大。

(2) 热震温度低于 1000 °C 时, 不同 ZrO₂ 含量 (1%~7%) 的 MgO-ZrO₂-C 试样的抗折强度损失率差别不大, 但在 1200 °C 的热震温度下, 其抗折强度损失率差别较大, 当加入 5%~7% 的单斜氧化锆或 1.54% 的锆英石时, MgO-ZrO₂-C 材料的抗折强度损失率最小。

(3) 加入到 MgO-C 材料中的单斜氧化锆在 1200 °C 下有部分 ZrO₂ 固溶到了镁砂颗粒的内部; 而加入到 MgO-C 材料中的锆英石在 1200 °C 下变化轻微, 但在 1400 °C 下, 材料中仅存在少量未分解或分解不完全的锆英石, MgO 由基质向锆英石颗粒内部扩散, 导致分解完全的锆英石颗粒转变为 ZrO₂、CMS 和 c-ZrO₂ 小颗粒。

参考文献

- Hoggard D B, Han K Park. O²-Zirconia and its refractory application. Ceramic Bulltin, 1990, 69(7): 1163~1166

2 Sigl L S Kikunold. Boron nitride materials and their application in the horizontal continuous casting of steel. Iron and steelmaker ,1991 ,18

(2) 31 ~ 35

3 齐玉明译. 镁碳砖. 国外耐火材料 ,1996 ,21(3) :17 ~ 23

Property and microstructure of MgO – ZrO₂ – C refractories/Cheng Benjun ,Yang Bin ,Wang Jinxiang ,et al// Naihuo Cailiao. – 2004 ,38(5) 312

The property and microstructure of zirconia- and zircon-added MgO – C refractories were investigated. The results are as follows (1)The hot modulus of rupture of MgO – C refractories decreases after adding zirconia and zircon (2) The effects of the additions of zirconia or zircon on the loss rate of MOR of the material have a little difference when thermal shock temperature is below 1000 °C and have much difference when thermal shock temperature is above 1200 °C ;The loss rate of MOR of MgO – ZrO₂ – C refractories is the lowest when the addition of zirconia is ranging 5% ~7% and that of zircon is 1.54% (3) Some zirconia dissolve in magnesia particle at 1200 °C ;Zircon has little change at 1200 °C ,but at 1400 °C ,most of zircon decomposed ;Magnesia diffuses from matrix to zircon grain resulting in the zircon grain transforming to ZrO₂ ,CMS and c-ZrO₂.

Key words :MgO – ZrO₂ – C refractories ,MgO – C refractories ,Zirconia ,Zircon ,High temperature mechanical property ,Microstructure

Author 's address :Material Science and Chemical Engineering College ,Zhejiang University ,Hangzhou 320017 ,China

(上接 304 页)

4 Liu Kaiqi ,Song Shentai ,Li Lin et al. Rheological behavior and gelcasting of Al₂O₃/MgO · 1 · 35Al₂O₃ slurries containing coarse grains. Proceedings of the International Symposium on Refractories. Dalian ,China :

International Academic Publishers 2003 ,418 ~ 425

5 刘开琪 ,宋慎泰 ,李林 ,等. Al₂O₃ – MgO · 1 · 35Al₂O₃ 复合浆料的流变特性研究. 耐火材料 2003 ,37(4) :191 ~ 193

Preparation of corundum – spinel refractories by gelcasting/Liu Kaiqi ,Song Shentai ,Hong Yanruo ,et al// Naihuo Cailiao. – 2004 ,38(5) 302

The corundum – spinel slurry with 3 mm critical size containing 80% volume solids loading was firstly prepared using tabular alumina coarse grain and alumina-rich spinel fine particle as starting materials ,and using aqueous solution containing acrylamide(AM) ,methylene bisacrylamide(MBAM) and dispersing agent AN – 2000 as gelcasting premix. After adding initiator ammonium persulfate(APS) and catalyst tetramethylethylene diamine(TEMED) ,the slurry was stirred rapidly for 15 s. Gelation is initiated after the resulting slurry was cast into a steel mold and placed in a 40 °C oven. After removal from the mold ,the gelled part was dried for 48 h at environment with relative humidity not less than 50% ,and dried at 110 °C for 24 h ,burnout in air at above 530 °C and fired at 1600 °C for 2 h. The results revealed that the cold crushing strength of the dried green body was 11.6 MPa ,and the properties of the fired specimen were :apparent porosity 16.5% ,bulk density 3.06 g · cm⁻³ ,cold crushing strength 72.5 MPa. The major phase of the fired refractory matrix was spinel ,only a few of alumina phase was observed ,thus no impurity was introduced during the preparation.

Key words :Gelcasting ,Corundum ,Spinel ,Refractories

Author 's address :College of Materials Science and Engineering ,University of Science and Technology Beijing ,Beijing 100083 ,China

MgO-ZrO₂-C材料的性能和显微结构

作者: 程本军, 杨彬, 王金相, 钟香崇
作者单位: 程本军(浙江大学材料与化工学院, 杭州, 310027; 中钢集团洛阳耐火材料研究院), 杨彬, 王金相(中钢集团洛阳耐火材料研究院), 钟香崇(郑州大学高温功能材料河南省重点实验室)
刊名: 耐火材料 ISTIC PKU
英文刊名: REFRACTORIES
年, 卷(期): 2004, 38(5)
被引用次数: 1次

参考文献(3条)

1. Hoggard D B; Han K Park O' -Zirconia and its refractory application 1990
2. Sigl L S Kikunold Boron nitride materials and their application in the horizontal continuous casting of steel 1991
3. 齐玉明 镁碳砖 1996(03)

本文读者也读过(8条)

1. 程本军, 杨彬, 王金相, 钟香崇 MgO-ZrO₂材料的抗侵蚀性能研究[期刊论文]-耐火材料2004, 38(1)
2. 陈蓓, 丁培道, 程川, 周泽华 压痕法研究ZrO₂层状复合陶瓷的抗热震性[期刊论文]-耐火材料2004, 38(4)
3. 唐勋海, 顾华志, 杨林, 范咏莲, 汪厚植 ZrO₂定径水口表面致密化研究[期刊论文]-耐火材料2006, 40(4)
4. 石凯, 罗焰, 钟香崇, Shi Kai, Luo Yan, Zhong Xiangchong Al和Al-Si加入量对Al₂O₃-C材料高温性能的影响[期刊论文]-耐火材料2007, 41(2)
5. 朱伯铨, 李楠, 甘菲芳, 陈荣荣, 田守信 电熔镁锆合成料的抗渣性研究[期刊论文]-耐火材料2000, 34(3)
6. 田守信, 刘山林, 谢梦芹, Tian Shouxin, Liu Shanlin, Xie Mengqin 添加剂对MgO-ZrO₂-C材料性能的影响[期刊论文]-耐火材料2000, 34(3)
7. 张广强, 徐跃, 孙敬妹, 许大鹏, 王德涌, 张琳, 薛燕峰, 宋更新, 刘晓梅, 苏文辉, ZHANG Guang-Qiang, XU Yue, SUN Jing-Shu, XU Da-Peng, WANG De-Yong, ZHANG Lin, XUE Yan-Feng, SONG Geng-Xin, LIU Xiao-Mei, SU Wen-Hui 纳米SiO₂形成柯石英的p-T相图[期刊论文]-高压物理学报2009, 23(1)
8. 岳卫东, 孙庚辰, 钟香崇, Yue Weidong, Sun Gengchen, Zhong Xiangchong 尖晶石不烧制品的组成、结构和力学性能[期刊论文]-耐火材料2000, 34(3)

引证文献(1条)

1. 张雪松, 俞晓东, 朱光永 单斜氧化锆对低碳镁碳砖物理性能的影响[期刊论文]-现代冶金 2010(3)

本文链接: http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical_nhcl200405005.aspx