

反应烧结氮化硅-碳化硅耐火材料的抗铜熔体侵蚀性能

杨俊瑞 孙露霞

中钢集团耐火材料有限公司 河南洛阳 471039

摘要 研究了反应烧结氮化硅-碳化硅耐火材料的抗铜熔体侵蚀的性能, 并利用 X 射线衍射仪 (XRD) 和扫描电镜 (SEM) 对变质层进行了组成分析和形貌分析。结果表明: 铜熔体经氧化冷却后以 Cu_2O 形式存在, 试样中跟铜熔体反应的主要是 Si_3N_4 ; 氧化气氛下, 材料容易被铜熔体腐蚀, 还原气氛下, 材料具有很好的抗铜熔体侵蚀能力。

关键词 碳化硅-氮化硅, 耐火材料, 侵蚀, 铜熔体

反应烧结氮化硅-碳化硅材料具有高温强度高、热导率高、抗热震性好、荷重软化点高、热膨胀系数低、抗高温蠕变和抗酸能力强、不被有色金属润湿、抗氧化性能好等特点, 所以氮化硅-碳化硅被广泛应用于钢铁、有色金属的冶炼, 陶瓷生产及垃圾焚烧炉等高温工业领域^[1]。在使用过程中不断受到熔渣, 有色金属等熔体的侵蚀, 使其使用寿命逐渐降低。因此, 研究有色金属等熔体对反应烧结氮化硅结合碳化硅耐火材料有很重要的意义, 就该材料的抗铜熔体侵蚀性能进行研究。

1 试验

碳化硅和硅的化学组成见表 1。将碳化硅和硅按 90:10 (质量比) 混合、压制成 $\phi 60 \text{ mm} \times 22 \text{ mm}$ 的圆柱, 干燥后在圆柱表面挖 $\phi 20 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ 的圆孔。将试样置于隔焰燃气氮化梭式窑中, 通 $w(\text{N}_2) = 99.999\%$ 的高纯氮气, 在 1720°C 保温 130 h 烧成。

表 1 碳化硅和硅的化学组成 (w) %

原料	SiC	Si	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO	MgO	FC
硅		99.03	0.50	0.17	0.16	0.13	
碳化硅	99.05		0.25				0.01

称取 3 g 金属铜放入试样中, 然后将试样置于高温电炉中升温至 1150°C , 保温 25 h, 自然冷却后取出。试验条件见表 2。

表 2 抗侵蚀试验条件

项目	用量/g	侵蚀温度/ $^\circ\text{C}$	侵蚀时间/h	气氛
Cu	3	1150	25	氧化气氛
Cu	3	1150	25	还原气氛

2 结果与讨论

2.1 氧化气氛

2.1.1 XRD 物相分析

分别对熔渣和变质层做物相分析, 结果见图 1、图 2。由图可知, 熔渣中主晶相为 Cu_2O , 同时含有少量的 SiC 和 Si_3N_4 。变质层的主晶相是 SiC, 同时含有少量的 SiO_2 和 Cu_2O , 及微量的 Si_3N_4 。综合分

析可得：铜熔体经氧化冷却后以 Cu_2O 形式存在；试样中参与反应的主要是 Si_3N_4 ， SiC 基本不参与反应。

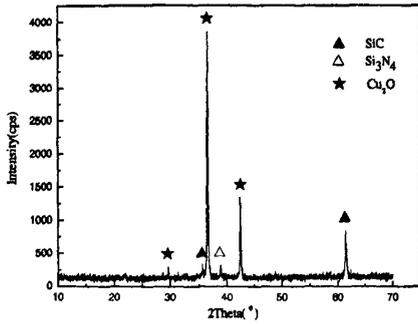


图 1 熔渣 XRD 物相分析图谱

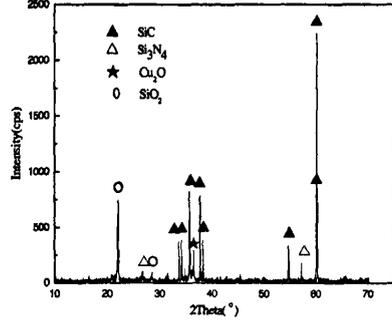


图 2 变质层 XRD 物相分析图谱

相关研究指出[2]： Cu_2O 只能在 $1025\text{ }^\circ\text{C}$ 以上大量存在，温度降低时，如果冷却速度非常慢， Cu_2O 将放出 O ，转变成 CuO 。但若冷却速度较快，则不会发生 Cu_2O 向 CuO 发生的转变。本试验中，熔渣和变质层中 Cu 都是以 Cu_2O 的形式存在，可能就是冷却速度较快造成的。 Cu 本身是不与 Si_3N_4 和 SiC 润湿的，侵蚀过程中，因为有一定量的氧气存在，单质 Cu 先是被氧化成 Cu_2O ，然后再与 Si_3N_4 发生反应。推测可能发生如下反应：

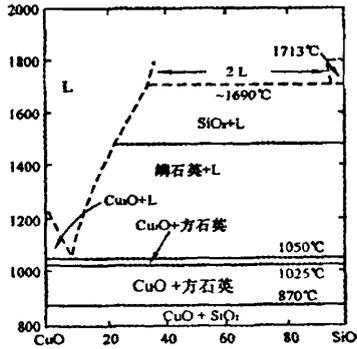
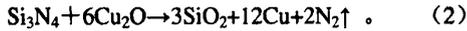
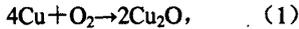


图 3 CuO-SiO_2 相图

上面两个反应反复进行，就加速了 Cu 熔体对 Si_3N_4 的侵蚀速度。从 CuO-SiO_2 二元相图^[3]可以看出： Cu_2O 和方石英在 $1050\text{ }^\circ\text{C}$ 时形成固溶体， Cu_2O 在和 Si_3N_4 反应的同时又不断促使 SiO_2 溶入 Cu 熔体中，从而使得试样在短时间内受到严重侵蚀^[4]。

2.1.2 SEM 显微结构分析

图 4 是试样在氧化气氛下被铜熔体侵蚀后变质层的 SEM 图。图 4 中 A 点的局部放大照片见图 5。从图 5 可以看出 SiC 颗粒表面有侵蚀痕迹，结合 XRD 图谱知： SiC 颗粒表面的侵蚀痕迹可能是和 SiC 颗粒结合的 Si_3N_4 被侵蚀后留下的痕迹。

2.2 还原气氛

试样在还原气氛下被铜熔体侵蚀前后外观形貌见图 6。从图 6 可知，在还原气氛下，铜熔体对试样没有侵蚀作用。根据以上分析， SiC 和 Si_3N_4 自身是不会和 Cu 熔体反应的，只有当 Cu 被氧化后才会与 Si_3N_4

发生反应。在还原气氛下，氧气被埋覆在试样表面的炭给过滤掉了，试样相当于处在 N_2 环境中，此时反应（1）和（2）将不会发生，试样也就不会受到铜熔体的侵蚀。

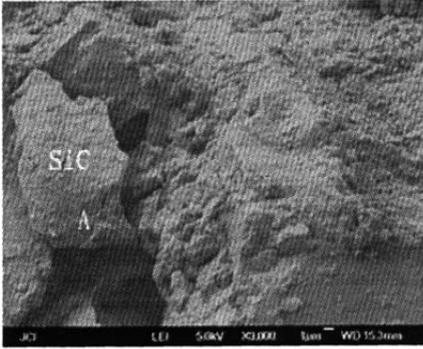


图 4 变质层 SEM 照片

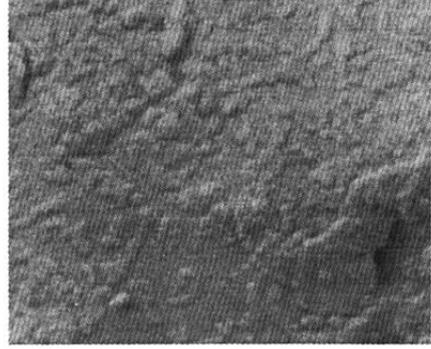


图 5 图 4 中 A 点的局部放大照片

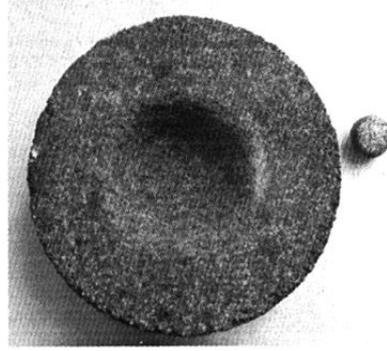


图 6 试样在还原气氛下被铜熔体侵蚀前后外观形貌

3 结论

铜熔体经氧化冷却后以 Cu_2O 形式存在，试样中跟铜熔体反应的主要是 Si_3N_4 ；氧化气氛下，材料容易被铜熔体腐蚀，还原气氛下，材料具有很好的抗铜熔体侵蚀能力。因此，在有 N_2 保护的铜金属冶炼中，冶炼炉内衬材料采用反应烧结的 $Si_3N_4 - SiC$ 耐火材料是相当理想的。

参考文献

- [1] Meara C O, Sjoberg J, Dunlop G. Oxidation of pressureless sintered Si_2N_2O materials[J]. J Eur Cera Soc, 1991(7):369-378.
- [2] 温光宇. 氮化硅/碳化硅成份及微结构设计及性能分析[D]. 西安:西北工业大学, 2004.
- [3] Roberts R, Clevinger M. Phase diagrams for ceramists[J]. The American Ceramic Society, 1984.
- [4] 温光宇, 徐永东, 成来飞, 等. Si_3N_4-SiC 陶瓷材料的抗铜侵蚀性能研究[J]. 耐火材料, 2004, 38(5): 337.

杨俊瑞: 女, 1983 年生, 硕士研究生。

E-mail: junrui1983@163.com

反应烧结氮化硅-碳化硅耐火材料的抗铜熔体侵蚀性能

作者: 杨俊瑞, 孙露霞

作者单位: 中钢集团耐火材料有限公司 河南洛阳 471039

本文链接: http://d.g.wanfangdata.com.cn/Conference_7675811.aspx