

文章编号: 1000-324X(2004)04-0953-05

炉渣 α -sialon 粉的高温自蔓延燃烧合成及炉渣 α -sialon 陶瓷性能的研究

蒋久信¹, 陈卫武¹, 王佩玲¹, 程一兵², 庄汉锐¹, 严东生¹

(1. 中科院上海硅酸盐研究所高性能陶瓷和超微结构国家重点实验室, 上海 200050;

2. 澳大利亚 Monash 大学物理与材料工程学院)

摘 要: 以高炉炉渣为原料, 用高温自蔓延燃烧工艺合成了较为纯净的单相 (Ca, Mg) α -sialon 粉料 (简称炉渣 α -sialon 粉)^[1], 并用无压和热压烧结工艺将炉渣 α -sialon 粉烧结成了炉渣 α -sialon 陶瓷. 对炉渣 α -sialon 陶瓷的力学性能进行了检测. 结果表明, 炉渣 α -sialon 陶瓷有较好的力学性能, 优良的抗冲刷性能和抗酸腐蚀性能.

关 键 词: 高温自蔓延燃烧合成 (SHS); 炉渣 α -sialon 陶瓷; 抗冲刷性能, 抗腐蚀性能

中图分类号: TQ174 **文献标识码:** A

1 引言

赛隆 (Sialon) 陶瓷具有独特的综合性能, 即高温稳定性、高强度、耐磨损、耐腐蚀和抗热震等. 这些性能使 Sialon 陶瓷适于在冶金、化工等高温、腐蚀性环境下使用. 利用它的高强、高硬的特点还可以作为刀具和轴承等在机械工业中发挥作用^[2]. 然而经过几十年的发展, Sialon 陶瓷的应用依然受到限制, 主要原因在于高昂的成本使其难以在普通的商用市场上立足. 因此, 降低成本且保持其优异性能就成为今后 Sialon 陶瓷发展的重要方向.

利用工业废料, 如炉渣, 矿渣, 粉煤灰或自然界大量存在的粘土, 通过一定工艺获得低成本的 Sialon 陶瓷可能是解决以上问题的有效途径^[3,4]. 碳热还原氮化工艺是一个有效的方法. 但是, Sialon 粉的碳热还原氮化工艺合成存在周期长, 能耗高, 产量低, 反应不完全等缺点, 不仅消耗了大量的能量也间接造成了环境污染. 与 β -sialon 相比, α -sialon 具有更高的硬度, 能吸收更多的 Ca, Mg, Ln, Y 等金属离子. 对于含大量 CaO 和 MgO 的高炉炉渣而言, 制备 (Ca, Mg) α -sialon 就成为一条非常可行的途径.

高温自蔓延燃烧合成 (SHS)^[5] 工艺是最近几十年发展起来的高效合成工艺. 最近, 本小组尝试使用高温自蔓延工艺, 宝钢高炉炉渣为主要原料, 成功合成了单相的 (Ca, Mg) α -sialon 粉料, 该工艺合成的粉料具有价格低, 纯度高的特点. 此外, 当前环境保护问题日益受到关注, 如何避免工业废料, 如炉渣, 矿渣, 粉煤灰等造成污染并使之再生利用也是一个重要的研究领域. 在本工作中, 对炉渣 α -sialon 粉料的烧结, 炉渣 α -sialon 陶瓷的力学性能, 抗冲刷性能以及抗腐蚀性能做了研究.

收稿日期: 2003-06-19, 收到修改稿日期: 2003-07-15

基金项目: 中国科学院海外杰出学者项目 (50272073; 50140120423)

作者简介: 蒋久信 (1974-), 男, 博士研究生. E-mail: jiuxinjiang@hotmail.com.

2 实验过程

根据 α -sialon 的一般表达式 $M_xSi_{12-(m+n)}Al_{(m+n)}O_nN_{16-n}$ 和高炉炉渣的成分 (表 1), 选取的 α -sialon 的标称组成为 $Ca_{0.71}Mg_{0.23}Si_{9.18}Al_{2.82}O_{0.94}N_{15.06}$. 起始原料是立磨炉渣 (宝钢, 上海, 中国), Si_3N_4 (UBE E10, 日本, 2wt%O), AlN (无锡, 中国, 1.3wt%O), Si (98%, $30\mu m$) 和 Al (98%, $25\mu m$). 合成方法参考文献 [1]. 将合成好的 α -sialon 粉球磨 24h, 在红外烘箱中烘干.

表 1 高炉炉渣的化学组成

Table 1 Chemical composition of slag

Component	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Fe ₂ O ₃	MnO	TiO ₂	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	F ⁻	Cl ⁻
wt%	39.76	34.48	14.04	9.18	0.52	0.09	0.83	1.36	0.25	0.31	0.58	0.27
mol/100g	0.71	0.57	0.14	0.23	—	—	—	—	—	—	—	—

进行无压烧结时, 先将粉料在钢模具中于 5MPa 的压力单向预压成尺寸为 $30mm \times 37mm$ 的长方形素坯, 然后在 200MPa 的压力下冷等静压. 将成型好的试样放在石墨坩埚内, 用 60% Si_3N_4 + 30% AlN + 10% BN (wt%) 的埋粉埋盖. 再将坩埚放在通有 N_2 气的石墨电阻炉内, 在 $1800^\circ C$ 下烧结 2h. 热压烧结时, 将粉料装在尺寸为 $30mm \times 35mm$ 石墨模具里, 放在通有 N_2 气的石墨电阻炉中, 在 $1700^\circ C$, 20MPa 的压力下热压烧结 1h.

借助严格单色化 Guinier-Hägg 相机 (Cu $K\alpha_1$ 射线, $\lambda=1.5406\text{\AA}$, Si 为内标) 摄取样品的 X 射线粉末衍射图谱, 由线性扫描仪 LS-18 及相应的程序 PIRUM 对底片进行数据处理, 得到物相的组成. 取抛光样品在 AKASHI(AVK-A) 显微硬度计上测量烧结试样的显微硬度, 并通过测量压痕裂纹长度计算出试样的压痕断裂韧性. 在 INSTRON-1195 万能材料试验机上测定材料的强度, 加载方式为三点弯曲, 跨距为 20mm, 加载速率为 0.5mm/min. 显微结构的观察是在配有 EDX 的 SEM(S-570, HITSCHI CO. JAPAN) 上进行的.

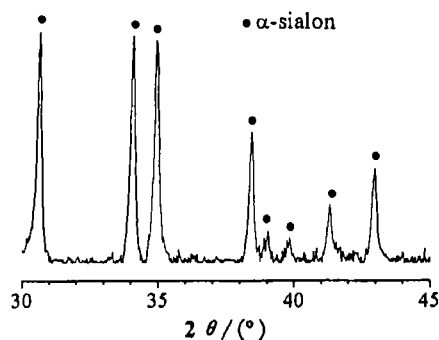


图 1 蔓延合成炉渣 α -sialon 粉料的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD pattern of slag α -sialon powder

3 结果和讨论

3.1 高温自蔓延合成的炉渣 α -sialon 粉的特征

对 SHS 合成的炉渣 α -sialon 粉末物相组成进行了 XRD 分析, 其 XRD 图谱如图 1 所示. 结果表明, 生成物为较为纯净的单相 α -sialon, 这说明用自蔓延燃烧合成工艺及适当的组分可以将高炉炉渣等工业废料合成单相 α -sialon. 我们以前的研究表明 [1], 合成的粉料中既有等轴状的 α -sialon 晶粒, 又有长棒状的 α -sialon 晶粒. 这表明在自蔓延工艺下 α -sialon 也能发育成长颗粒.

由于高温自蔓延燃烧合成是一个极为迅速的过程, 整个燃烧过程只需要几秒到几十秒的时间, 因此整个过程中的反应也是极其复杂的. 处于高压氮气和绝热的封闭系统内的反

应物在极为迅速的升温过程中、在液态乃至气态下发生化学反应, 在这个过程中物质的扩散是很充分的, 因此容易形成长棒状的 α -sialon 晶粒. 以前的研究表明, 当 $x \geq 0.6$ ^[6] 时, 用常规方法难以合成单相的 (Ca,Mg) α -sialon, 通常含有少量的 AlN- 多型体, 而自蔓延工艺合成的炉渣 sialon 粉料中几乎是单相的 α -sialon, 这也是自蔓延工艺的一个优点.

3.2 炉渣 sialon 陶瓷的力学性能和显微结构

对无压烧结和热压烧结的炉渣 α -sialon 陶瓷的维氏硬度 (H_{V10}), 压痕断裂韧性 (K_{IC}) 和抗弯强度进行了测定, 结果如表 2 所示, 表中还列出了化学原料制备的 α -sialon 陶瓷的力学性能.

表 2 炉渣 α -sialon 陶瓷的力学性能
Table 2 Mechanical properties of slag α -sialon ceramics

Samples [*]	Density/g·cm ⁻³	H_{V10} /GPa	K_{IC} /MPa·m ^{1/2}	Bend strength/MPa
PLS Slag α -sialon $x=0.94$	3.07	15.53	4.72	360
HP Slag α -sialon $x=0.94$	3.17	16.02	4.48	599
HP (Ca,Mg) α -sialon $x=1.0$ ^[7]	3.22	20	5.6	—

* PLS=Pressure-less sintering, HP=Hot-pressed

从表 2 中可以看出, 与化学原料制备的 α -sialon 陶瓷相比, 炉渣 α -sialon 陶瓷具有较低的力学性能. 从表 1 可以看出, 炉渣的成分非常复杂, 含有很多杂质, 这些杂质造成了炉渣 α -sialon 陶瓷性能的降低. 但是与高成本化学原料制备的 α -sialon 陶瓷材料相比, 以高炉炉渣为原料, 用高温自蔓延工艺低成本合成的炉渣 α -sialon 陶瓷在力学性能与成本之比上还是具有竞争力的, 特别是无压烧结制备的样品.

图 2 分别为无压和热压烧结样品表面腐蚀后的显微结构照片, 可以看到两种烧结方法制备的样品中均含有长柱状晶粒, 无压烧结的效果更明显. 无压烧结样品由于不够致密, 残留有孔洞, 因此其强度和硬度都稍低于热压烧结样品. 但其韧性与热压样品差别不大.

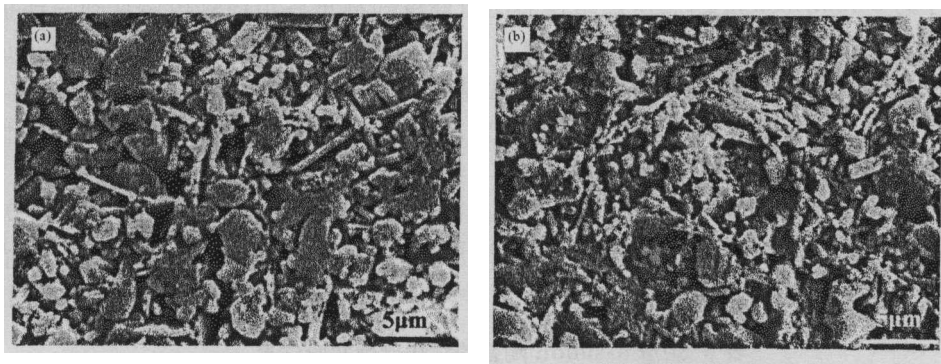


图 2 不同冲刷介质时炉渣 α -sialon 陶瓷的显微结构

Fig. 2 Microstructures of slag α -sialon ceramics

(a) PLS 1800°C; (b) HP 1700°C

3.3 炉渣 α -sialon 陶瓷的抗冲刷性能

在考察炉渣 α -sialon 陶瓷的抗冲刷性能时, 首先采用与矿石硬度相近的 YAG(60 目) 作为冲刷粒子, 冲刷角度为 90 度, 冲刷速度为 90g/min, 但经长时间的冲刷, 样品的失重几乎

为零,如图 3(a)所示.接着,又采用高硬度的 SiC(70 目)作冲刷粒子,测试了 30 度冲刷条件下,样品失重与冲刷粒子质量的关系,并与相同条件下测试的铸铁, Al_2O_3 , ZrO_2 , 反应烧结 SiC, 化学试剂制备的 α -sialon 陶瓷进行了比较,如图 3(b)所示.结果表明用炉渣 α -sialon 粉料制备的样品,包括无压和热压样品,明显好于 Al_2O_3 和 ZrO_2 陶瓷,比商品化的反应烧结 SiC(德国和澳洲公司产品)也好,接近化学试剂制备的 α -sialon 陶瓷.

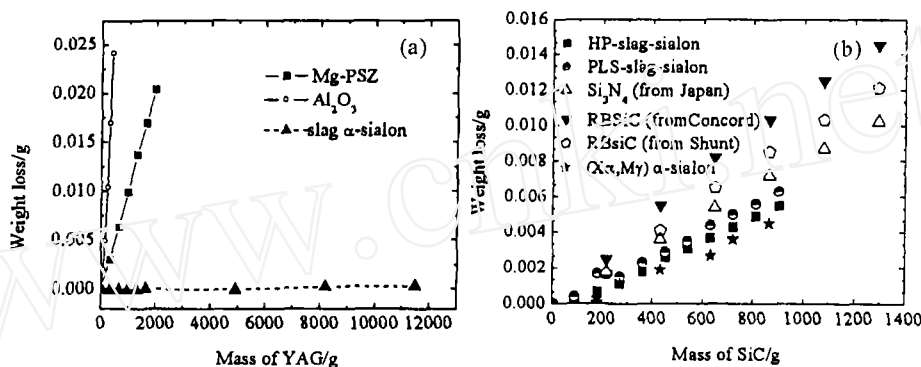


图 3 不同冲刷介质时炉渣 α -sialon 的抗冲刷性能

Fig. 3 Erosion resistance of slag α -sialon ceramics

(a) YAG, at the angle of 90° ; (b) SiC, at the angle of 30°

从实验结果看,低角度冲刷时,材料损毁多由于磨损,在 SiC 颗粒的冲刷下,表面发生塑性形变,当塑变到一定程度,则被冲掉,因此材料在低角度的抗冲刷性能对材料的硬度要求高;而高角度冲刷下的 sialon 陶瓷,除了磨损,发生塑变损坏外,还会出现由于颗粒冲击而使晶粒之间产生裂纹,然后晶粒被冲掉,所以高角度材料的抗冲刷性能更多依赖于材料的韧性.

除了对炉渣 α -sialon 陶瓷的抗冲刷性能进行了实验室实验外,还在施工现场进行了实验.将尺寸为 $30\text{mm} \times 35\text{mm}$ 的热压烧结样品测量厚度和称重后用环氧树脂粘到一铁板上,再将该铁板焊在上海宝钢协力生产公司出渣口处,该出渣口出渣量约为 $15 \times 10^7 \text{kg/month}$,将该样品放置两个月后再测量厚度和称重,发现厚度几乎没有减少,质量仅损失 1wt%,而同时放置的钢板则严重受损.这些结果都说明了炉渣 α -sialon 陶瓷具有极优良的抗冲刷性能.

3.4 炉渣 α -sialon 陶瓷的耐酸腐蚀性能

将无压和热压烧结的炉渣 α -sialon 陶瓷样品浸入不同浓度的酸溶液中,放置 60 天后,称量其重量的变化,其结果如表 3 所示.从表中可以看出,炉渣 α -sialon 陶瓷对不同浓度的酸溶液均有非常好的抗腐蚀能力.这说明炉渣 α -sialon 陶瓷也可以在酸性环境中使用.

表 3 炉渣 α -sialon 陶瓷的抗酸腐蚀实验结果

Table 3 Resistance to acid of slag α -sialon ceramics

		98% H_2SO_4	30% H_2SO_4	65% HNO_3	30% HNO_3
Erosion rate/ $10^{-8} \text{g} \cdot \text{mm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$	HP sample	0	3.0	6.1	5.7
	PLS sample	0	3.0	6.9	7.8

4 结论

用高温自蔓延燃烧合成工艺可以将高炉炉渣合成几乎单相的 (Ca,Mg) α -sialon 粉料. 炉渣 α -sialon 粉体中除了等轴状的 α -sialon 晶粒外还有长棒状的 α -sialon 晶粒. 与高成本化学原料制备的 α -sialon 陶瓷相比, 炉渣 α -sialon 陶瓷有稍低的力学性能, 但炉渣 α -sialon 陶瓷对硬度较低的 YAG 和硬度较高的 SiC 都具有极优良的抗冲刷性能, 对不同浓度的酸有优良的抗腐蚀性能. 这表明以炉渣为主要原料应用高温自蔓延工艺得到的低成本 α -sialon 原料在结构陶瓷的应用上有很好的前景.

参考文献

- [1] Chen W W, Wang P L, Chen D Y, et al. *J. Mater. Chem.*, 2002, **12**: 1199-1202.
- [2] Yen T S. *Pure & Appl. Chem.*, 1998, **70**: 505-515.
- [3] Higgins J, Hendry A. *Br. Ceram. Trans. J.*, 1986, **85**: 161-166.
- [4] Zhang S C, Cannon W R. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1984, **10**: 691-695.
- [5] Merzhanov A G, Borovinskaya I P. *Dokl. Chem.*, 1972, **204**: 429-432.
- [6] Wang P L, Li Y W, Yan D S. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2000, **20**: 1333-1337.
- [7] Wang P L, Zhang C, Sun W Y, et al. *Mater. Lett.*, 1999, **38**: 178-185.

Synthesis of Slag α -sialon Powder by SHS and Properties of Slag α -sialon Ceramics

JIANG Jiu-Xin¹, CHEN Wei-Wu¹, WANG Pei-Ling¹, CHENG Yi-Bing²
ZHUANG Han-Rui¹, YAN Dong-Sheng¹

(1. State Key Lab of High Performance Ceramics and Superfine Microstructure, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China; 2. School of Physics and Materials Engineering, Monash University, Clayton, Victoria, 3800, Australia)

Abstract: (Ca,Mg) α -sialon powder containing rather pure α -sialon phase (abbreviated as salg α -sialon) was synthesized successfully by self-propagating high-temperature synthesis (SHS) technique, using slag as a raw material. The slag α -sialon powder was pressure-less and hot-pressed and the mechanical properties, the scour resistance to YAG, SiC, the erosion resistance to acid of slag α -sialon ceramics were studied. The results show that slag α -sialon ceramics have good mechanical properties and excellent scour resistance to YAG and SiC and erosion resistance to acid.

Key words SHS; slag α -sialon; scour resistance; erosion resistance