

Discussion on the Application of Metals in Refractory Materials

Jiansheng Liang

Tongbiao Standard Technical Service (Tianjin) Co., Ltd., Tianjin, 300000, China

Abstract

Metal has stable structure and excellent performance, and plays an important role in many fields. This paper analyzes the role of metals in refractories by using the methods of literature and investigation, and takes the application of zirconium boride as an example to elaborate the specific application of metals in refractories for reference.

Keywords

metal; refractory materials; zirconium boride; application

金属在耐火材料中的应用阐述

梁建胜

通标标准技术服务(天津)有限公司, 中国·天津 300000

摘要

金属结构稳定, 性能优良, 在多个领域都有重要作用。论文运用文献法、调查法对金属在耐火材料中的作用进行分析, 并以硼化锆的应用为例详细阐述金属在耐火材料中的具体应用, 以供借鉴参考。

关键词

金属; 耐火材料; 硼化锆; 应用

1 引言

现今, 耐火材料在航空、军事等多个领域均有重要应用, 耐火材料的性能质量也更受关注。现行的金属材料有较好的抗侵蚀性、耐高温性及较高的强度, 但是也存在脆性大的缺点。如何增强耐火材料韧性, 改变材料脆性缺陷, 是近些年研究的重点。据研究, 金属的塑性好、导热性高且韧性强, 能够对耐火材料的性能质量加以改善。下面结合实际, 对金属在耐火材料中的应用做具体分析。

2 金属在耐火材料中的作用

2.1 塑性相成型

在应力作用下, 金属晶格会有滑移, 塑性较强。而耐火材料由无机材料颗粒构成, 最大的特点是坚硬。将金属应用到耐火材料中, 能在成型过程中发挥自身塑性成型特点, 对耐火材料性能加以改善, 让耐火材料更易成型, 同时也让制备的生胚密度得到提升^[1]。塑性相成型工艺如图1所示。

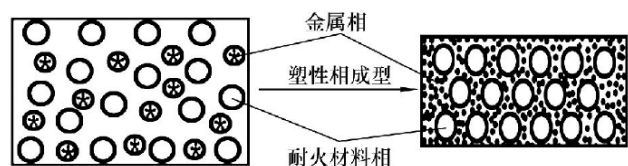


图1 塑性相成型工艺示意图

2.2 促进烧结

将金属引进耐火材料, 能让金属材料的烧结效果更为理想。主要原因在于引入金属形成的塑性相成型能够提高胚体密度, 耐火材料颗粒间的距离也缩短, 耐火材料密度更高, 在烧制过程中, 能量扩散减少; 相较耐火材料, 金属熔点更低, 在较低温度下, 金属也能发生形态变化(由固体到液体), 在生成液相后, 毛细管力及其本身的黏性流动会原子迁移速率与胚体收缩速率加快, 进而让烧结致密化进程加快^[2]。

2.3 增强韧性

对于耐热材料这种复合材料来说, 金属也有改善其韧性的作用。将金属引进复合材料后, 金属能通过裂纹桥联、裂纹偏转及裂纹屏障等机制增强复合材料韧性。有关研究表明, 裂纹桥联是一种非常有效的增韧机制。因金属材料具有

【作者简介】梁建胜(1992-), 男, 中国天津人, 本科, 工程师, 从事金属材料的性能及成分测试研究。

较强的延展性，所以当在裂纹扩展到金属材料与基体材料界面时，裂纹会让受力拉长，然后裂纹的上下表面会受到一个桥联应力。在桥联应力的作用下，裂纹不会过度张开，且在裂纹张开的过程中塑性变形也会发生，这样裂纹尖端的能量就被加倍消耗，耐热材料的韧性得以增强。

近些年许多专家、学者围绕“提升耐火材料韧性”这一课题展开了研究。例如，Jin 等研究了在金属颗粒增韧陶瓷复合材料中，热震循环引起的裂纹扩张行为。其通过研究发现，当耐火材料受到热应力的影响后，基体材料会最先出现裂纹，且裂纹会不断扩展。当扩展中的裂纹遇到金属颗粒后，裂纹会变形，桥联作用随之产生，与之相应的是裂纹的钝化与偏化。经过研究证明，相较未加金属的陶瓷复合材料，加入金属的陶瓷复合材料应对热应力的能力更强。在加入金属颗粒后，金属颗粒可对热应力起到缓和、扩散作用，从而有效避免了热应力的集中，提高了基体材料的抗热震性^[3]。

2.4 抗氧化性

因碳的存在，碳复合耐火材料的抗渣性与抗热震性得到增强，但易氧化的缺陷却仍然存在。而碳氧化后，其的可用性将大大下降。通过研究证实，对碳复合耐火材料的这一缺陷，可通过引进金属进行改善。金属性能活泼，容易和耐火材料中的一些元素发生反应，反应物让耐火材料的抗氧化性得到增强。现在，金属材料已被作为一种抗氧化剂应用于耐火材料中，如 Mg、Al、Si 等，都是当前比较常见的抗氧化剂。

2.5 原位反应生成非氧化物

在耐火材料中引进金属材料后，用火煅烧，金属材料会与耐火材料原料组分或周围的气体反应生成非金属增强增韧相，从而让金属材料或者说产品的抗热震性、高温性及基体常温等都得到改善。有学者研究证实了，在还原气氛下，通过金属在耐火材料中原位生成 SiC 晶须与 AlN 纤维，晶须与纤维在耐火材料中的填充、桥梁等能够让基体材料的力学性能及使用性能得到改善，让耐火材料的性能质量更加稳定，从而也让制品的安全性、可靠性得到提升。

3 硼化锆在耐火材料中的应用

随着航空、宇航、原子能、冶炼新技术等现代技术的发展，对高温结构材料的要求也越来越严格。航空、原子能等的生产制造都要求材料要有较强的韧性，有较好的抗热震、耐腐蚀性及抗氧化性等。然而，当前大部分耐火原料无法同时满足以上多种要求，故而要将金属引进耐火材料，利用金属优越的性能对耐火材料的性能质量进行改善。硼化锆是一种金属材料，具有较好的导电导热性及较强的种子控制能力，有较高的硬度与熔点，能在耐火材料中发挥出重要作用。硼化锆在耐火材料中有以下三种应用方式。

3.1 应用于 ArB₂-C 质耐火材料

现行的浸入式水口用渣线材质 ZrO₂-C。与以往的材料相比，ZrO₂-C 的性能质量相对理想。如该材料的抗剥落性能强，抗钢水侵蚀能力较高。但 ZrO₂-C 也存有一些质量缺陷，如在生产与使用过程中会出现氧化铝堆积、材料受侵蚀等问题。

针对材料以上性能缺陷，应用硼化锆进行改善。将硼化锆应用到耐火材料中，利用 ZrB₂ 材质的抗钢水侵蚀强、高温性能好等优点研制 ZrB₂-C 质水口保护环。经试验研究，应用了硼化锆的水口保护环性能好，能保护水口不受侵蚀与损耗，从而有效提升水口寿命。经试验证明，在将硼化锆应用到耐火材料中后，如果能对硼化锆与耐火材料原料比例做合理控制，那么最终得到的制品，性能质量会远好于只用耐火材料制作的制品，尤其是在耐剥落性、耐蚀性方面，会有十分理想的表现^[4]。

3.2 应用于 MgO-C 质耐火材料

硼化锆在耐火材料中的另一应用形式是将硼化锆添加到 MgO-C 耐火材料中，对 MgO-C 性能进行改善，让最终的制品性能质量更为理想。在工业生产中，可将硼化锆以细粉、骨料等形式添加到耐火材料中，运用混合料烧制耐火砖，烧制出的耐火砖会有很强的耐火性与抗氧化性。硼化锆与 MgO-C 的反应机理为：硼化锆中温氧化生成的 B₂O₃ 在 MgO-C 中形成 MgO·B₂O₃ 熔融相，让砖得到保护。

3.3 应用于 Al₂O₃-C 质耐火材料

硼化锆在耐火材料中的第三种应用形式是将硼化锆作为一种抗氧化添加剂添加到 Al₂O₃-C 质耐火材料中，对 Al₂O₃-C 质耐火材料的性能质量加以改善，让 Al₂O₃-C 质耐火材料的塑性、韧性及抗氧化性等多种性能都得到增强，让由以 Al₂O₃-C 质耐火材料为原料制成的制品性能更加稳定，使用效果更加理想。经过试验研究证明，将适量硼化锆作为抗氧化剂添加到 Al₂O₃-C 质耐火材料中后，在 700℃~1200℃ 之间会形成低温液相，硼化锆在这一温度范围内发生反应并生成 B₂O₃，B₂O₃ 在 Al₂O₃ 颗粒上凝缩，两者发生反应，生成 Al₂O₃-B₂O₃。根据 Al₂O₃-B₂O₃ 系相平衡状态图，液相生成温度较低，在 450℃ 温度条件下，Al₂O₃ 含量达到 66.7mol%；1053℃ 温度条件下，Al₂O₃ 含量达到 82mol%。B₂O₃ 与 Al₂O₃ 发生反应后，会产生一层保护层，保护层组织氧入侵，从而确保材料或制品不会发生氧化反应^[5]。经研究证明，不论是浇筑料、砖还是水口，在添加适量的硼化锆后，抗侵蚀、抗氧化以及抗热震等多种性能都会得到显著提升。若于耐火材料中同时加入适量硼化锆与金属，制品的性能更是会有一个质的飞跃。

4 结语

综上所述,金属能对耐火材料的性能起到改善作用。在耐火材料中合理应用金属,能促进烧结、增强材料韧性与抗氧化性,提高材料与制品质量。为此,在当前背景下应进一步深化对金属在耐火材料应用的研究,研发更先进的应用形式与更科学的处理方法,让金属材料得到更充分、更广泛的应用。

参考文献

- [1] 蔡伏玲.含钛MAX相在Mg O-C耐火材料中的应用研究[D].武汉:武汉科技大学,2021.
- [2] 秦海霞.氮化硅铁—刚玉复合耐火材料的结构与性能研究[D].北京:北京科技大学,2019.
- [3] 李文凤,李素平,钟香崇.金属在耐火材料中的应用研究进展[J].耐火材料,2015,49(1):77-80.
- [4] 陈凯.免烧成SiC-Si₃N₄复相耐火材料的制备与性能研究[D].北京:中国地质大学,2014.
- [5] 黄军同.铝硅矿物转型氧氮化物及其在耐高温材料中应用研究[D].北京:中国地质大学,2012.