

摘要

MgO-C 砖具有良好的抗热震性和抗渣侵蚀性，所以被广泛应用于钢铁冶金工业。由于碳易氧化引起制品强度降低，抗侵蚀能力下降，削弱了其优势的发挥。在 MgO-C 砖中加入防氧化添加剂能够有效地防止碳氧化，但却存在着降低抗渣性和抗剥落性等缺点。氮化钛（TiN）具有不被钢水润湿和耐侵蚀性好的优点，有希望成为一种既具有防氧化功能又能够提高 MgO-C 砖抗渣性的新型防氧化添加剂。

本文深入研究了以钛白粉和鳞片石墨为原料，用碳热还原氮化法合成 TiN 粉末的工艺条件：合成 TiN 原料的两种混合方式对 TiN 合成率的影响不明显，干混略优于湿混；恒定压力下，合成温度为 1400℃，C/TiO₂ 比（摩尔比）为 4: 1 时，TiN 的合成率最高；在恒定压力、相同温度下，氮气流量对 TiN 合成率影响显著，在 0.15~0.6m³/h 的氮气流量范围内，TiN 的合成率随着氮气流量的减小而提高。

本文探讨了 TiN 添加剂的加入量以及 TiN、Al 粉、B₄C 复合使用对 MgO-C 砖的线膨胀率、高温抗折强度、抗氧化性、抗渣性的影响。Al 粉、TiN 复合使用试样的抗渣性要优于 Al 粉、B₄C 或 TiN、B₄C 复合使用试样；加入不同比例 TiN、Al 粉、B₄C 的四个试样中，以 0.5% B₄C、2% TiN、1% Al 粉复合加入试样的抗渣性最好；且 0.5% B₄C、2% TiN、1% Al 粉复合使用试样的高温抗折强度、防氧化效果、抗渣性都优于任两种添加剂复合使用的试样。

本文利用 XRD 对其矿相进行分析，用 SEM、EDAX 对其显微结构进行分析，探讨 TiN 提高 MgO-C 砖抗渣性的机理。渣侵后试样反应层的渣中有钛酸钙（CaTiO₃）生成；脱碳层中有 TiC、Ti（C，N）固溶体生成；原砖层有 Ti（C，N）固溶体、正钛酸镁（2MgO·TiO₂）生成；渣侵过程中发生的一系列反应以及生成的矿物相是 TiN 提高 MgO-C 砖试样抗渣性的主要原因。

关键词：MgO-C 砖，添加剂，TiN，碳热还原法，抗渣性

Further Research of Titanium Nitride as Additive of Magnesia Carbon Brick

Abstract

Magnesia-carbon brick has excellent thermal shock resistance and slag resistance, applied in steel and iron industry. But carbon is easy to oxide, which cause products' strength and capacity to resist corroding to decrease. Adding antioxidant to magnesia-carbon brick can prevent carbon from oxidizing. However, it will decrease slag resistance and spalling resistance of magnesia-carbon brick. Titanium nitride has some advantages such as non-wetting with liquid steel and good corrosion resistance. So it is possible that titanium nitride become a new additive which can be an antioxidant and increase slag resistance of the magnesia-carbon brick.

This paper reports the techniques of synthesizing titanium nitride by carbonothermal reduction method. Mixing means of the starting material have little effect on synthesizing rate of titanium nitride. When temperature is 1400°C and flaky graphite and anatase is 4:1 of C/TiO₂ by the mol, synthesizing rate of titanium nitride is highest. Under same pressure and temperature, the effect of nitrogen gas flux on synthesizing rate of titanium nitride is marked. In the range of nitrogen gas flux from 0.6m³/h to 0.15m³/h, synthesizing rate of titanium nitride increases as nitrogen gas flux falls.

This paper researches the effect of addition quantity of titanium nitride and adding titanium nitride, aluminium powder, boron carbides together on HMOR, oxidation resistance, slag resistance of magnesia-carbon brick. Slag resistance of the specimen with titanium nitride, aluminium powder is better than that of the specimen with titanium nitride, boron carbides or aluminium powder, boron carbides. In four specimens with different proportion by titanium nitride, aluminium powder, boron carbides, slag resistance of the specimen with 0.5% boron carbides, 2% titanium nitride and 1% aluminium powder is best. And HMOR, oxidation resistance, slag resistance of this specimen is better than that of the specimen with two at random among titanium nitride, aluminium powder, boron carbides.

The mineralogical composition and microstructure are investigated by XRD, SEM and EDAX. Mechanism is explained that slag resistance of magnesia-carbon brick is improved by adding titanium nitride. There are calcium titanate (CaTiO₃) in the slag in

reaction zone in specimens after slag corrosion; TiC and Ti(C,N) solid solution in decarbonization layer; Ti(C,N) solid solution and magnesium orthotitanate ($2\text{MgO} \cdot \text{TiO}_2$) in original zone. The minerals mentioned above are primary cause that slag resistance of magnesia-carbon brick is improved by adding titanium nitride.

Key Words: Magnesia carbon brick, Additive, Titanium nitride,
Carbonthermal reduction, Slag resistance

前 言

MgO-C 砖具有优异的抗渣侵蚀性，较理想的热震稳定性，热传导性和组织致密性，被广泛应用于炼钢转炉、电炉和钢包精炼炉以及钢包渣线上。然而碳有易氧化的弱点，很容易引起制品强度降低，抗侵蚀能力下降，使 MgO-C 砖丧失优势。在 MgO-C 砖中加入防氧化添加剂（如 Al 粉、B₄C）虽然能够有效地防止碳氧化，但却存在着降低抗渣性和抗剥落性等缺点，因此需要找到一种既具有防氧化功能又能够提高镁碳砖抗渣性的新型防氧化添加剂。

TiN 具有不被钢水润湿和耐侵蚀性好的优点，是极有发展前途的高级非氧化物材料。TiN 在耐火材料方面的应用文献报道很少，因此开展 TiN 在耐火材料中的应用研究对今后耐火材料的进步和发展具有积极的现实意义。TiN 作为一种既具有防氧化功能又能够提高 MgO-C 砖抗渣性的新型防氧化添加剂已引起人们的注意，本文将继续对其进行研究，进一步探讨 TiN 提高 MgO-C 砖抗渣性的机理。

本文用碳热还原氮化法合成 TiN 粉末，利用现有试验条件对混料方式、合成温度、C/Ti 比、氮气流量等进行研究，以求获得一些较好的实验室合成氮化钛粉末的工艺参数；考察 TiN 添加剂的加入量以及 TiN、Al 粉、B₄C 添加剂任两种或不同比例的三种复合使用对 MgO-C 砖的线膨胀率、高温抗折强度、防氧化性、抗渣性的影响；利用 XRD 对其矿相进行分析，用 SEM、EDAX 对其显微结构进行分析，探讨 TiN 提高 MgO-C 砖抗渣性的原因。本文期望得到使 MgO-C 砖获得良好的综合使用效果的复合添加剂，对指导 MgO-C 砖生产具有重要的现实意义和应用前景。

独 创 性 声 明

本人声明所呈交的论文是我个人在导师指导下进行的研究工作及取得的研究成果。尽我所知，除了文中特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得辽宁科技大学或其它教育机构的学位或证书而使用过的材料，与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确的说明并表示了谢意。

签 名: 徐娜 日期: 2007.3.8

关于论文使用授权的说明

本人完全了解辽宁科技大学有关保留、使用学位论文的规定，即：学校有权保留递交论文的复印件，允许论文被查阅和借阅；学校可以公布论文的全部或部分内容，可以采用影印、缩印或其他复制手段保存论文。

(保密的论文在解密后应遵守此规定)

签 名: 徐娜 导师签名: 李立华 日期: 2007.3.8

1 文献综述

MgO-C 砖具有良好的抗热震性和抗渣侵蚀性，所以被广泛应用于钢铁冶金工业。由于碳易氧化引起制品强度降低，抗侵蚀能力下降，使 MgO-C 砖丧失优势。在 MgO-C 砖中加入防氧化添加剂能够有效地防止碳氧化，但却存在着降低抗渣性和抗剥落性等缺点。TiN 具有不被钢水润湿和耐侵蚀性好的优点，有希望成为一种既具有防氧化功能又能够提高 MgO-C 砖抗渣性的新型防氧化添加剂，本论文将继续对其进行深入研究。

1.1 镁碳砖的理论基础

MgO-C 砖是由对高碱性熔渣具有耐蚀性的镁砂和难以被熔渣润湿、反应性低的石墨以及其它添加剂结合而成的复合材料，具有优异的耐蚀性和热震稳定性，其中碳的作用功不可没。

1.1.1 碳的作用

镁质耐火材料中碳能够阻止熔渣渗透和侵蚀，其原因可归纳为以下各点^[1]：

- (1) 不浸润的物理效应，在碳与熔渣之间有很大的润湿角 (θ)；
- (2) 熔渣中氧化铁被还原成金属的化学效应而使熔渣高粘度化；
- (3) 可减少熔渣成分向砖内迁移。

在前两种效应中，哪一个先发挥作用则决定于熔渣中 $\text{CaO}/(\text{SiO}_2+\text{P}_2\text{O}_5)$ 比例。在一定的条件下，通过 MgO 致密层保护的机械效应，前两种效应会叠加在一起，而 MgO 致密层是在砖的表面 2~10mm 处由砖内的氧化还原反应过程 (MgO 还原并重新氧化) 所形成的。

碳对熔渣有很大的浸润接触角 (θ)。如图 1.1 为一固体被转炉渣浸润或不浸润对比的图解，它表明了像碳这样的憎湿剂，炉渣的渗透将被限制于脱碳层以内，从而阻止了熔渣通过气孔向砖的内部侵蚀。

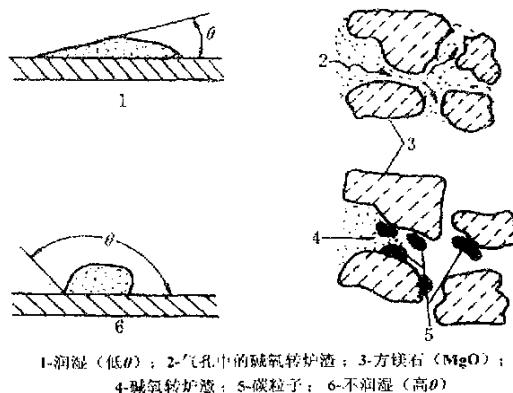


图 1.1 含碳砖和无碳砖的气孔浸润示意图

Fig.1.1 Sketch of pore wetted in carbon containing brick and non-carbon brick

图 1.2 则清楚地阐明了含碳砖中残碳对减少炉渣中氧化物（氧化铁、CaO 和 SiO₂ 等）向砖内迁移的显著效应，因而表明碳对抵抗炉渣侵蚀的效果是非常明显的。它同时还表明炉渣成分向含碳砖内渗透只限于约 2~10mm 极薄的热面脱碳层内，预计其深度不同时其性质变化会很小，因而在使用中不易产生结构剥落损毁。

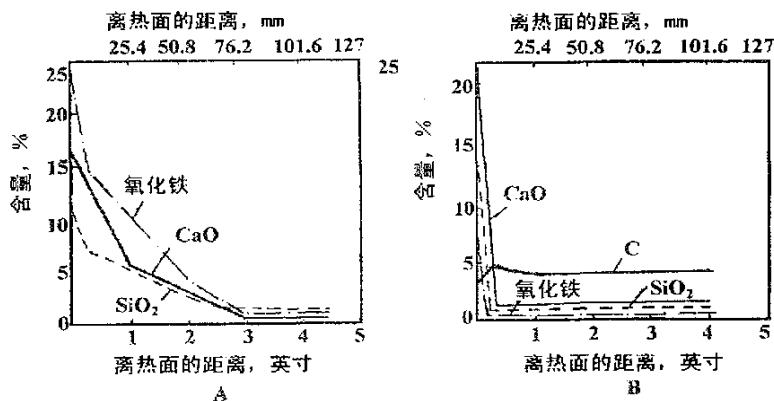


图 1.2 无沥青 (A) 和含沥青 (B) 方镁石砖使用后化学组成的比较

Fig.1.2 Chemical composition of periclase bricks used with pitch (A) and without pitch (B)

此外，碳还可以将渗入砖内的含氧化铁炉渣还原成无氧化性的 FeO 和 Fe，图 1.3 中的箭头方向示出随着与 CaO-MgO 系耐火材料反应的氧化铁的增加，其生成物的变化。它表明，在 1500℃时，同含有约 3% (wt) Fe₂O₃ 反应就产生了液相，而 FeO 要达到 20% 才有液相生成。由此也就提高了熔渣的粘度而使熔渣难于向砖

内渗入^[2]。

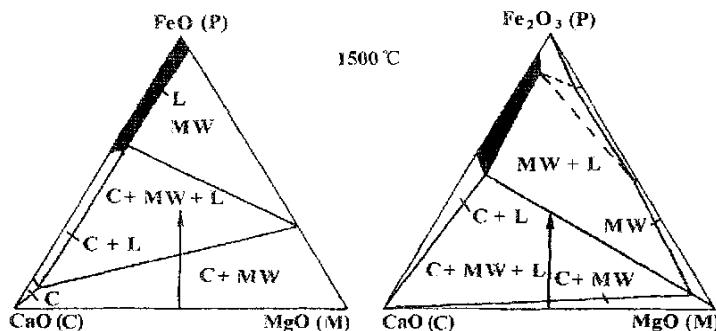


图 1.3 CaO-MgO-(Fe-O) 系 1500℃ 的等温截面图

Fig.1.3 Isothermal section of CaO-MgO-(Fe-O) system at 1500°C

由于含有石墨(碳)，使耐火砖对氧化非常敏感。一旦复合材料中的石墨或碳氧化，就会使强度降低，金属和炉渣就会轻易地穿过带孔的脱碳层，产生不良的使用效果。

1.1.2 碳的氧化

自从石墨被用以避免熔渣对镁质耐火材料的侵蚀以来，其抗氧化性能被认为是 MgO-C 砖抗侵蚀的一个重要参数。因为耐火材料的耐磨损指数随气孔率的增加成直线下降，也就是说气孔率愈高，磨损指数就愈大。通常，MgO-C 砖在氧化气氛下脱碳之后会导致较高的气孔率、较大的磨损指数及很低的强度。因此，保护 MgO-C 砖中的碳，并使之能经受氧化气氛以防止其被损耗就成为研究工作的一个重要课题。

在加热过程中，石墨在 560℃ 以上开始显著氧化而使 MgO-C 砖脱碳损耗。MgO-C 砖在高温条件下脱碳反应的控制环节是脱碳层内的气相传质，因而脱碳速度取决于脱碳层内的透气性。在 1000~1400℃ 的范围之内，氧对 MgO-C 砖的脱碳速度约等于 CO₂ 对 MgO-C 砖的脱碳速度的 2.5~3.0 倍。他们同时还观察到金属防氧化剂的氧化能降低脱碳层的透气性，因而可降低 MgO-C 砖的脱碳速度，提高抗氧化能力^[3]。

作为炼钢炉衬用 MgO-C 砖中碳的氧化机理，大致有气相氧化(直接脱碳)、液相氧化和以 MgO-C 反应为代表的固相氧化(间接脱碳)三种类型，下面将分别进行讨论^[4]。

(1) 碳氧平衡

MgO-C 质炉衬砖是一个复杂体系，碳可以直接被空气中 O₂ 等气体氧化为 CO 和 CO₂，其典型的反应式为：



其中的反应式 1.3 称为 Boudouard 反应。

(2) 液相氧化

液相氧化是指由于熔渣中铁氧化物造成 MgO-C 质炉衬砖中碳的氧化，从而导致它的损毁。通常，在氧气碱性转炉的冶炼操作过程中，在熔渣中都含有大量的氧化铁。其中，熔渣中氧化铁按下式使碳氧化：



与此同时，当上述反应形成脱碳层时，MgO-C 质炉衬砖表面（已脱碳）容易受到熔渣的浸润并同镁砂反应，从而促进了镁砂向熔渣中的溶解和溶出，加快了 MgO-C 质炉衬砖的损毁。

(3) MgO-C 平衡

MgO-C 质炉衬砖在炼钢操作过程中的碳热还原反应（间接脱碳）也是造成碳消失的另一种原因，其重要反应为：



在 MgO-C 砖内一旦发生 MgO 与石墨的反应，MgO-C 砖的组织结构就会发生劣化，蚀损急剧发生。然而，如山口等人^[5]报道，认为在 MgO-C 砖内部生成的 Mg (g) 将在工作面附近发生再凝聚氧化，形成致密的氧化镁保护层，抑制了 MgO 与石墨的继续反应。

1.1.3 添加剂

石墨易氧化是其固有的性质。提高含碳材料的防氧化能力，特别是高温条件下的防氧化能力，关键在于控制材料的脱碳速度。含碳耐火材料的防氧化方法主要有以下几种^[6,7]：

(1) 防氧化涂层

为了防止 MgO-C 砖在施工之后烘烤时的碳的氧化问题，通常采用涂刷防氧化

涂料的方法来防止碳的氧化。该方法是通过使外界氧与材料中的碳隔离来达到防氧化目的。

(2) 表面浸渍抑制氧化法

表面浸渍法抑制氧化反应一般靠隔离碳表面活性点或形成玻璃状覆盖层来防止氧气扩散，或与杂质形成稳定的盐，从而失去对碳氧化的催化作用。但其一般限用于 1000℃以下的氧化防护。

(3) 防止氧化的添加剂

在 MgO-C 砖中添加少量的比碳更容易氧化的金属或非金属化合物作添加剂是生产抗氧化性能高的 MgO-C 砖的一项重要的技术发展。于是就在普通 MgO-C 砖的基础上发展了加入添加剂的第二代 MgO-C 砖产品。添加剂的作用原理大致可分为两个方面：一方面是从热力学观点出发，即在工作温度下，添加物或者添加物和碳反应的生成物与氧的亲和力比碳与氧的亲和力大，优先于碳被氧化从而起到保护碳的作用。另一方面，即从动力学的角度来考虑添加剂与 O₂、CO 或者碳反应生成的化合物改变碳复合耐火材料的显微结构，如增加致密度，堵塞气孔，阻碍氧及反应产物的扩散等。

目前，常见的添加剂主要有两类^[8]：金属或合金细粉；非金属细粉。

1.1.3.1 金属或合金细粉

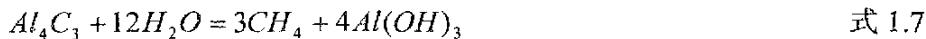
向 MgO-C 砖配料中单独地或者组合地加入金属粉，特别是 Al、Si、Mg、Ca 等，这主要是基于三方面的原因：

- (1) 为了防止碳结合剂和石墨优先与大气中或炉渣中存在的氧发生反应导致氧化；
- (2) 中温时开始形成金属碳化物，特别是碳化铝 (Al₄C₃)，会使砖的强度增加；
- (3) 不同氧化产物的体积膨胀导致气孔减少，如硅 (Si→SiO₂) 氧化导致的体积膨胀计算为 2.2 倍，铝 (Al→Al₂O₃) 氧化的体积膨胀计算为 1.3 倍^[9]。

添加金属粉也存在潜在的副作用。例如，添加它们的部分原因是金属易发生氧化，已氧化的金属与镁砂和石墨中的杂质易发生不利的反应。众所周知，在烧成镁砖中，氧化铝与高钙硅比的硅酸盐矿物能在 1400℃的低温发生反应形成液相，会对耐火度产生明显的影响。在钢水、熔渣和气体的侵蚀作用下，很容易导致制品使用寿命降低。因此在 MgO-C 砖中添加金属 Al 粉必须注意它们氧化时会起熔剂的作用。

增加水化性是金属添加物的另一个副作用。在含有金属 Al 粉的 MgO-C 砖中，加热时会生成 Al₄C₃，其在低温下按反应式 1.7 发生水化，导致制品严重龟裂，这

是非常严重的问题。



为了降低 Al_4C_3 的水化趋势，向含金属 Al 粉的 $MgO-C$ 砖中添加金属 Si 粉。然而像金属 Al 粉一样，如果部分金属 Si 粉氧化生成 SiO_2 ，也会与镁砂和石墨中的杂质继续反应生成低熔点的矿物相，导致 $MgO-C$ 砖的抗侵蚀性能下降。经过不断探索，人们发现金属 Mg 是 $MgO-C$ 砖中的另一种金属添加剂，通常与金属 Al 粉一同加入。它同金属 Al 和金属 Si 被氧化的情况不一样，金属 Mg 被氧化生成的 MgO 是 $MgO-C$ 砖的组成成分，但是它也有潜在的缺点，即金属 Mg 是一种高挥发性的金属，在较低的温度下就能够挥发，这是 Mg 至今没有广泛应用于 $MgO-C$ 砖的主要原因。

在含 Al 的 $MgO-C$ 砖中，添加 Mg 可以提高耐蚀性，关键问题是抑制 Mg 向砖外逸出。研究结果^[10]发现，添加 Mg 后再添加硼的第三成分，不仅可以抑制还原热处理后 Mg 的逸出，还可以提高 $MgO-C$ 砖的耐蚀性，减少对耐热震性的不利影响。使用金属 Mg 的另一个不利情况是显著提高强度需要添加的金属数量会造成 $MgO-C$ 砖热膨胀过高。在 $MgO-C$ 砖受到约束时，会产生很高的应力^[11]。使用金属 Mg 时，由于其具有很强的与氧亲和力，因此应采取必要的措施防止保存时着火和爆炸等^[12]。

1. 1. 3. 2 非金属粉

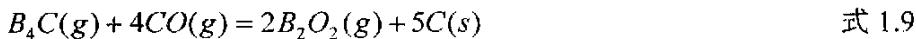
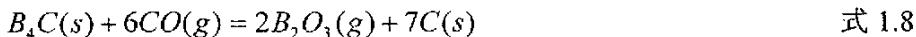
含碳材料中添加的非金属细粉主要有含硼添加剂和含硅添加剂。

(1) 含硼添加剂：

近年来，国内外对含硼添加剂研究得比较多，主要集中在 $MgO-C$ 和 Al_2O_3-C 材料上。这一类的添加剂主要有碳化硼(B_4C)、六硼化钙(CaB_6)、二硼化钛(TiB_2)、二硼化锆(ZrB_2)及 Mg-B 系原料和硼酸盐玻璃。其中 Mg-B 系原料是由硼和硼化镁构成的原料^[13]，按元素的质量分数计，B 约为 83%，Mg 约为 12%。尽管含硼添加剂的防氧化效果优良，但由于价格昂贵和制造工艺复杂限制了它们的应用与推广。常用含硼添加剂的耐火材料是转炉、连铸设备和高炉用的高铝砖或 $MgO-C$ 砖及其整体大砖。含硼添加剂用作防氧化剂最常用的粒度范围为 100 目及更细。含硼添加剂与氧反应生成一种较致密的结构，同时生成的 Mg 蒸气和 B_2O_3 气起到吸氧剂的作用，从而阻止了 MgO 挥发、碳氧化和 MgO 与碳的反应。如果含硼添加剂与金属粉复合加入，其效果更好^[14]。

目前，工业上最常用的含硼添加剂是碳化硼(B_4C)，其抗氧化机理如下：由

图 1.4 中可以看出当温度为 1327 °C 和 1527 °C 时，只有在 $\lg P_{CO} \leq -1.285$ 和 $\lg P_{CO} \leq -0.258$ 的情况下 B_4C 系才是稳定的，而砖内的 CO 分压常接近一个大气压，因此， B_4C 是不稳定的，会按下列反应式和 CO 反应：



随着这些反应的进行，使 B_4C 颗粒附近的 P_{CO} 下降。周围环境中的 CO 向 B_4C 颗粒表面扩散而使上述反应继续进行下去。同时，生成的 $B_2O_2(g)$ 和 $BO(g)$ 会向周围扩散并与周围的 CO ($P_{CO} \approx 1\text{ atm}$) 继续反应：



上述反应使 CO 还原为碳抑制碳的氧化，同时产生的 B_2O_3 可以和 MgO 等耐火氧化物反应生成低熔化合物，生成的液相可以阻塞气孔，形成保护层以阻止氧气的侵入^[6]。

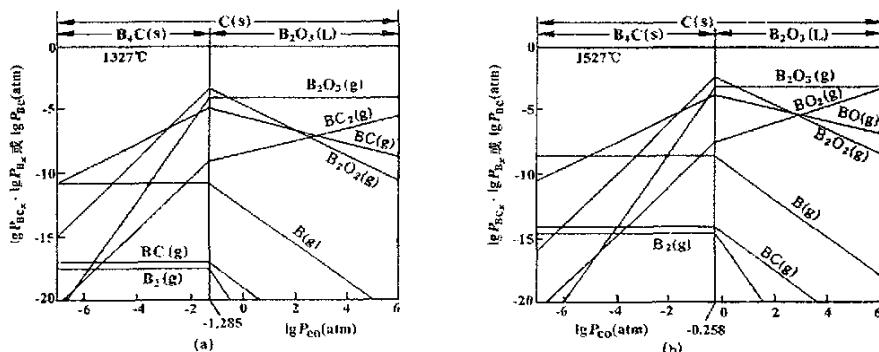


图 1.4 B-O-C 系中各气相种类的蒸气压及凝聚相稳定区

(a) 1600K; (b) 1800K

Fig.1.4 Coacervate phases stable area and vapor tension of gas phases in B-O-C system

(a) 1600K; (b) 1800K

图 1.5 给出三凝聚相共存时 $\lg P_{CO}$ 和温度的关系，曲线为 $B_4C(s)$ 和 $B_2O_3(L)$ 与 C(s) 共存的分界线。可见，在常见的使用条件 ($P_{CO} \approx 1\text{ atm}$) 下，只有温度低于 1585 °C 时， B_4C 才能和 CO 反应转变为 B_2O_3 。当温度高于 1585 °C 时， B_4C 已是稳定相，无优先氧化的优势，因而不能起到抑制碳氧化的作用。

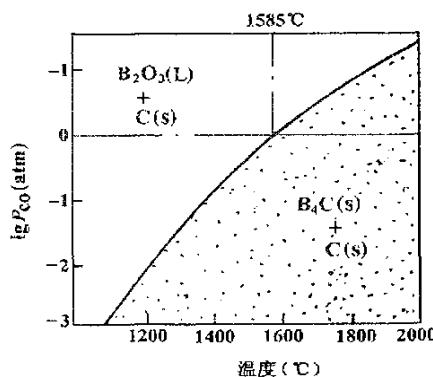


图 1.5 B₄C (s), B₂O₃ (L) 和 C (s) 三相共存时的平衡 P_{CO} 和温度的关系

Fig.1.5 Relationship between equilibrium P_{CO} and temperature
when phases B₄C (s) , B₂O₃ (L) , C (s) coexist

镁砂中仅存在 0.06% 的 B₂O₃ 就严重降低其抗渣性^[15]见图 1.6，表明 B₄C 的氧化产物 B₂O₃ 的存在同样会大大降低镁碳砖的抗渣性。

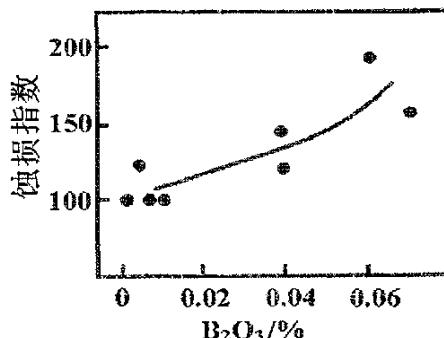
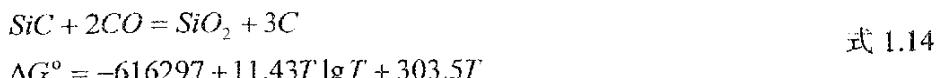


图 1.6 镁碳砖中镁砂中 B₂O₃ 含量与抗渣性的关系

Fig.1.6 Relationship between slag resistance and content of B₂O₃ in magnesia of MgO-C brick

(2) 含硅添加剂

属于此系统的添加剂有 SiC, Si₃N₄ (只考虑 β 型) 等。主要凝聚相还有 SiO₂, C 及 Si₂N₂O。与此系统有关的主要反应有^[16]:



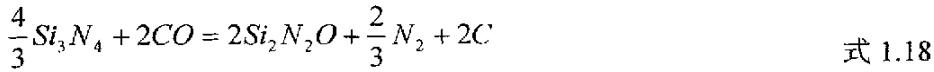


$$\Delta G^\circ = -638696 + 313.72T$$



$$\Delta G^\circ = -610645 + 378.70T \quad \text{式 1.17}$$

$$\Delta G^\circ = -610645 + 378.70T$$



$$\Delta G^\circ = -531012 + 219.55T$$

根据式 1.14 至 1.18 各式可计算出在一定 P_{N_2} 下的各温度下的 ΔG° 值。通常当有固体碳存在的情况下，温度超过 1000℃时，气相中 CO_2 及 O_2 的含量甚微，与耐火材料接触的主要为 CO 和 N_2 混合气体，它们的分压分别为 $P_{CO}=0.035\text{MPa}$, $P_{N_2}=0.066\text{MPa}$ 。在此两压力下，Si-C-N-O 系的 ΔG° 和温度的关系，如图 1.7 所示。据此图即可判断各添加剂稳定情况，如在 $P_{N_2}=0.066\text{MPa}$, $P_{CO}=0.035\text{MPa}$ 的气氛中，当温度低于 1270℃时， SiO_2+C 稳定；在 1270℃至 1675℃之间， Si_3N_2O 稳定；高于 1675℃时， SiC 稳定，而 Si_3N_4 在上述各条件下均不稳定，可能和 CO 反应还原出 C ，而抑制碳的氧化^[6]。

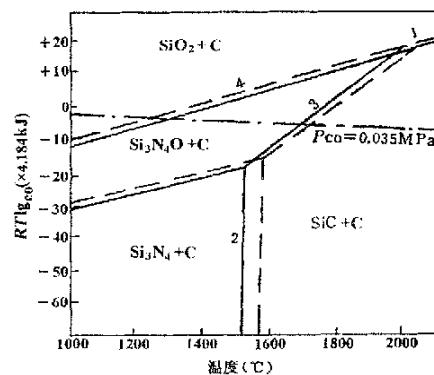


图 1.7 Si-C-N-O 系在 $P_{N_2}=0.1\text{MPa}$ (---) 和 0.066MPa (—)

时 SiC , Si_3N_4 , Si_3N_2O 与 SiO_2 的稳定区

Fig.1.7 Stable area of SiC , Si_3N_4 , Si_3N_2O , SiO_2 in Si-C-N-O system

at $P_{N_2}=0.1\text{MPa}$ (---) and 0.066MPa (—) in Si-C-N-O system

SiC 作为 $MgO-C$ 砖的防氧化剂，其防氧化机理如下^[17]：

1) 原砖层内的 SiC 与 CO 反应生成 SiO 气体。 SiO 气体向外扩散至脱碳层，被氧化生成 SiO_2 气相沉积物，堵塞了气孔，降低了氧气的扩散流量，从而提高了

含碳耐火材料的抗氧化性。

2) 由于热力学和动力学的原因, 防氧化剂能存在于脱碳层中。SiC 在脱碳层被氧化生成稳定氧化物 SiO_2 , 将会产生三方面的效应: 一是降低氧化剂的浓度; 二是生成的活性氧化物促进了脱碳层的烧结, 提高了脱碳层的强度和降低了气孔率; 三是增加了体积密度。

综合以上分析可知, 由于这些添加剂的加入, 在提高 MgO-C 砖抗氧化性的同时也存在不同缺陷, 会降低 MgO-C 砖的抗渣性。因此有必要不断开发一种既能抗氧化又不降低 MgO-C 砖的抗渣性的新型添加剂。在选择新型添加剂时, 氮化物因具有优异性能和抗氧化能力差的特点引起了人们的关注。

1.2 氮化钛

晶格点阵为原子半径大的金属原子占据, 呈紧密堆积, 原子半径小的氮原子填充到晶格间隙之间, 生成间隙式化合物——氮化物。氮化物的晶体结构大部分属立方晶系和六方晶系, 密度在 $2.5\text{g/cm}^3 \sim 16\text{g/cm}^3$ 之间。氮化物种类繁多, 均需人工合成原料。氮化物在性能上有如下特点^[18]:

(1) 大多数氮化物熔点都比较高

周期表中的IIIB、IVB、VB、VIB 族元素都能形成高熔点氮化物, 如: HfN , 3310°C ; TiN , 2950°C ; TaN , 3100°C ; VN , 2030°C 。 La 系、 Ac 系元素也能形成高熔点氮化物。

一部分氮化物, 如 Si_3N_4 、 BN 、 AlN 等, 在高温下不出现熔融状态而直接升华分解。有些氮化物蒸发能力比较大, 在 2000°C 以下蒸气压可达到 $1.33 \times 10^{-2}\text{Pa}$ 因而限制了它们在真空条件下的使用。

(2) 氮化物一般都具有非常高的硬度

TiN 硬度为 21.6GPa , ZrN 为 19.9 GPa , Si_3N_4 为 18 Gpa 。个别氮化物硬度很低, 如 BN 莫氏硬度为 2, 此时它的晶体结构为六方晶系, 但当它的晶体结构在一定条件下转变为立方晶系时, 其硬度一跃为仅次于金刚石。

(3) 一部分氮化物具有较高的机械强度

Si_3N_4 、 TiN 、 AlN 等均具有较好的机械强度, 特别是 Si_3N_4 陶瓷强度最高, 热压材料可达 1000MPa 以上。

(4) 氮化物抗氧化能力较差

氮化物处于含氧气氛中在一定温度下就要发生氧化反应, 从而限制了它们在空气中安全使用的最高温度。某些氮化物发生氧化时在表面形成一层致密的氧化物保护层, 可阻碍进一步氧化, 因此可在一定温度下长期使用。

(5) 氮化物的导电性能变化很大

一部分过渡元素及 La、Ac 系元素的氮化物属于间隙相，即它们的晶体结构保留着原来的金属结构，而氮原子则填充于间隙位置，因而具有金属的光泽和导电性，如 TiN、ZrN、NbN 等。而 B、Si、Al 元素的氮化物，由于形成了新的共价键晶体结构，变为绝缘体。

以金属和硼 (MexNy, 这里 Me=Al、B、Zr、Ti) 的氮化物为基础的陶瓷材料广泛地应用在电气工程、原子材料学和加工工业，这些氮化物性能见表 1.1^[19]。AlN 具有高的导热率与高电阻 (>10¹⁹ Ω · cm)，与银的导热率 (达 260 W/m · k) 相当；立方 BN 是超硬材料；ZrN 是硬的和耐热震组分；TiN 是难熔的和装饰用的高强度材料，在侵蚀性介质中具有高的化学稳定性^[20]。

鉴于氮化物抗氧化能力较差，处于含氧气氛中在一定温度下就要发生氧化反应的特性提供了作为 MgO-C 砖防氧化添加剂的可能性。由于 Si₃N₄ 的氧化产物是 SiO₂ 会降低 MgO-C 砖的抗渣性，所以不宜采用；AlN 的氧化产物是 Al₂O₃ 会与高钙硅比的硅酸盐类矿物发生反应生成低熔点的矿物相，即使该反应生成很少量的液相 (在 1400°C 的低温生成)，也会对耐火性能产生明显的影响，所以也不宜采用；TiN 在 1200°C 以下能抑制碳的氧化，而 TiN 氧化后的产物 TiO₂ 与 MgO 和 CaO 均生成高熔点的化合物，由表 1.1 中也可看出 TiN 的特性，是很有希望的防氧化剂。因此本课题选择研究 TiN。

表 1.1 AlN、BN、TiN、ZrN 的性质

Table 1.1 Properties of AlN、BN、TiN、ZrN

物 料	AlN	BN	TiN	ZrN
陶瓷的导热率, W/m · k	160~260	80~110	0.6	0.2
热膨胀系数 (100~500°C), 10 ⁻⁶ · k ⁻¹	4.5	0.5	9.3	7.2
单位电阻 (25°C), Ω · cm	>10 ¹⁹	10 ¹⁹	40	18
耐压强度, Kgf/mm ²	27(张力)	24~32	130	100
莫氏硬度	9	2	9~10	8
熔点, °C	2400	3000	2950	2980
真密度, g/cm ³	3.1	2.2	5.4	7.1

1.2.1 氮化钛的结构特征

TiN 属于面心立方 (f.c.c) 结构的间隙相，具有典型的 NaCl 型晶体结构，晶

格如图 1.8 所示，是由钛、氮原子各自组成的面心立方格子嵌套而成的复式格子。TiN 是钛与氮体系中比较重要的化合物，它是一组成广泛缺位式固熔体，以一 TiN 为基的相，其晶体中 Ti/N 原子比一般并不为 1，氮含量低时为氮缺位固熔体，氮含量高时为钛缺位固熔体，当含有 37.5at%N 原子时，TiN 晶体的晶格常数 $a=4.224\text{\AA}$ 。TiN 的相对分子质量为 61.91，25℃时的密度为 5.21g/cm^3 ，熔化热为 73.50KJ/mol，TiN 的蒸气压在 1230℃时，小于 10^{-8}MPa (10^{-7} 大气压)，在 1730℃时，大于 10^{-7}MPa (10^{-6} 大气压)。

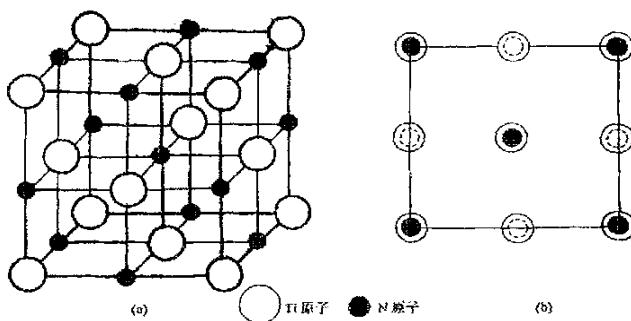


图 1.8 TiN 的晶格及其在 (001) 面上的投影

Fig.1.8 Lattice of TiN and it's projection on (001)

TiN 是非计量化合物，它的组成范围为 $\text{TiN}_{0.6} \sim \text{TiN}_{1.16}$ ，氮的含量可在一定的范围内变化而不引起 TiN 的结构发生变化。TiN 的理论化学成分是：氮为 22.6% (质量)，钛为 77.4% (质量)。粉末粒度范围 $10 \sim 44 \mu\text{m}$ 。由于 TiN、TiC、TiO 晶格参数接近 (分别为 4.24\AA 、 4.328\AA 、 4.15\AA)，氮原子常被碳原子、氧原子以任意比例取代形成连续固溶体。氮原子的变化会引起 TiN 的物理性质发生变化，如氮含量减少、碳含量增加，TiN 的晶格参数增大、显微硬度增大、抗震性降低^[21,22]。

1.2.2 氮化钛的性质

TiN 属于间隙相，原子之间的结合为共价键、金属键及离子键的混合键，其中金属原子间存在金属键。因此 TiN 原子间结合力强，具有高强度(显微强度 21GPa)、高硬度(莫氏硬度大于 9)、质脆、优异的耐磨性、化学稳定性好等特性^[23]；耐 HNO_3 、 H_2SO_4 和 HCl 三大无机强酸腐蚀，耐各种有机酸和溶剂腐蚀，耐多种熔融金属侵蚀；具有显著的金属特性^[24]：诱人的金黄色金属光泽、优良的导电性及超导性，TiN 的导电率较高，接近于金属钛的导电性，电阻随温度的降低而降低，当温度接近绝对零度时，TiN 转变为超导电状态^[25]；TiN 熔点高，与金属湿润角大，与 Si_3N_4 、

B_4C 和 TiC 相比，不易被金属润湿^[26]、有自润滑作用；线膨胀系数小于方镁石 ($13.0 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$)，接近于金属的膨胀系数；热导率大，高达 $0.2940 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ ，远高于硬质合金。

一般纯 TiN 氧化温度文献值为 $450 \sim 500 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ^[27]， TiN 氧化后生成金红石的体积变化 $\Delta V=65\%$ 。 TiN 不溶于酸，但可溶于王水中，熔融的碱或煮沸的碱溶液均能使 TiN 分解并产生氨气^[28]。在高温下，将赤热的 TiN 坩埚放入冷水中也不会炸裂。 TiN 在真空中加热时失去氮，生成氮含量较低的 TiN ，此氮化物可再吸收氮气恢复到原来的 TiN 。钛与氮可以形成一系列固熔体与化合物，钛与氮的系列相图如图 1.9 所示^[29]。

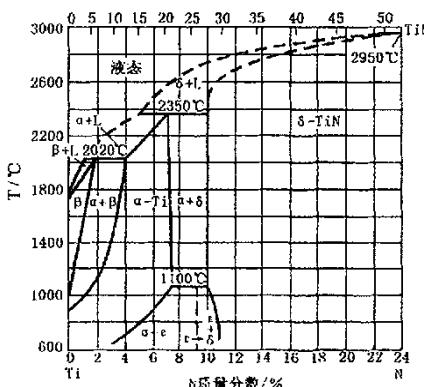


图 1.9 Ti-N 二元相图
Fig.1.9 Ti-N two-component diagram

1.2.3 氮化钛的制备

1.2.3.1 金属钛粉或氢化钛直接氮化法；碳热还原氮化法；化学气相沉积法

制取 TiN 粉末的合理工艺仍然是一个发展中的研究课题，为了获得高质量的 TiN 粉末，国外大多采用氢化钛或钛粉直接氮化的工艺，此外，也有用 TiO_2 碳还原法和 CVD 法来制取的，此三法的优缺点综合起来如表 1.2 所示^[18]。

表 1.2 TiN 粉末不同制备方法比较

Table 1.2 Comparison of preparation methods of TiN power

方 法	化 学 反 应 式	反 应 温 度 (℃)	特 性
钛粉或 氢化钛 氮化法	$2\text{Ti} + \text{N}_2 \rightarrow 2\text{TiN}$ $2\text{TiH}_3 + \text{N}_2 \rightarrow 2\text{TiN} + 3\text{H}_2$	1000~1400	可得到超细和氮含量高的粉末。虽然工艺简单，但时间较长(约 30h)。氢、碳含量较低，球磨时带入 WC 杂质较多，原料钛粉较贵
化学气相 沉积法 (CVD)	$\text{TiCl}_4 + 1/2\text{N}_2 + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{TiN} + 4\text{HCl}$	1100~1500	制备的粉料细，纯度高。可得到超细活性粉料，产率较低，成本高。应用于某些特殊要求的场合
TiO_2 碳 还原法	$2\text{TiO}_2 + 4\text{C} + \text{N}_2 \rightarrow 2\text{TiN} + 4\text{CO}$	1300~1800	容易制得超细活性粉末，但不易达到高纯度，氧、碳含量很难达到前两种方法的水平。但配料、合成温度、气氛、时间控制适当也可制得高纯超细粉料。此法工艺简单，原料便宜，反应时间短(约 15h)，生产效率较高

由表 1.2 可见，如果第三种方法的制备工艺能严格地加以控制，则 TiO_2 碳还原法能比较经济地制得高质量的 TiN 粉末，这是一个值得研究的课题。

(1) 由 TiO_2 -C-N₂ 系合成 TiN 粉末的总反应为：



根据文献所提供的热力学数据，计算得反应式 1.19 在 900K~1700K 范围内的自由焓方程为：

$$\Delta G^\circ_T = 374.34 - 265.23 \times 10^{-3}T \quad (\text{kJ})$$

当 $\Delta G^\circ_T = 0$ 时，可计算得到反应的起始温度 $T = 1411\text{K}$ ，即 1138°C 。表明在标准状态下，当温度超过 1138°C 时，反应式 1.19 将会自发进行。

(2) TiO_2 和 C 在一定条件下也会反应生成 TiC：



反应式 1.20 在 900K~1700K 的自由焓方程为：

$$\Delta G^\circ_T = 528.21 - 347.00 \times 10^{-3}T \quad (\text{kJ})$$

当 $\Delta G^\circ_T = 0$ 时，计算得到反应的起始温度 $T = 1522\text{K}$ ，即 1249°C 。表明在标准状态下，当温度超过 1249°C 时，反应式 1.20 将会自发进行。

(3) 如果反应式 1.19 减反应式 1.20，则得：



反应式 1.21 在 900K~1700K 的自由焓方程为：

$$\Delta G^\circ_T = 153.91 + 82.90 \times 10^{-3} T \quad (\text{kJ})$$

当 $\Delta G^\circ_T = 0$ 时，计算得到反应的起始温度 $T = 1857\text{K}$ ，即 1584°C 。反应式 1.19、式 1.20 和式 1.21 的 $\Delta G^\circ_T - T$ 曲线绘于图 1.8。图 1.8 表明，当温度低于 1584°C 时，反应式 1.19 的热力学驱动力比反应式 1.20 大，故 TiO_2 和 C 的混合物在氮气中将依反应式 1.19 进行；当温度高于 1584°C 时，则将依反应式 1.20 进行。

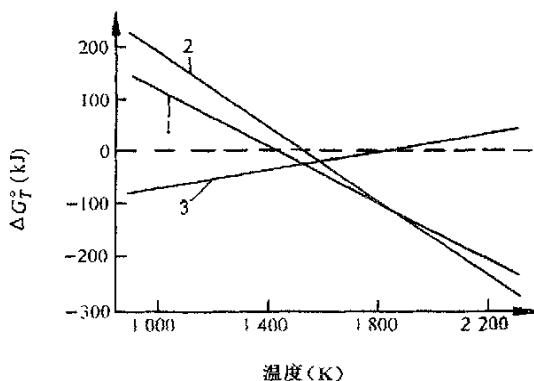


图 1.8 $\Delta G^\circ_T - T$ 曲线
1, 2, 3 分别代表反应式 1.19, 1.20, 1.21

Fig.1.8 $\Delta G^\circ_T - T$ spectra

1, 2, 3 express equations 1.19, 1.20, 1.21

从反应式 1.21 可知，即使有 TiC 生成，在氮气气氛下当温度低于 1584°C 时，从热力学上考虑， TiC 在超过平衡氮气压力时是不稳定的，它会与氮气反应生成 TiN 并析出游离石墨；而当温度高于 1584°C ， TiN 会与游离碳反应生成 TiC 并放出氮气。

反应式 1.21 的平衡常数为：

$$K_p = (P_{N_2})^{-1/2}$$

而

$$\Delta G^\circ_T = -RT \ln (P_{N_2})^{-1/2}$$

把上式代入式 1.21 的自由焓方程得到：

$$-153.91 + 82.90 \times 10^{-3} T = -RT \ln (P_{N_2})^{-1/2}$$

所以 $P_{N_2} = \exp[2(-153.91 + 82.90 \times 10^{-3} T) / RT]$ 式 1.22

当温度为 1350℃时, 根据反应式 1.22 可计算得到反应式 1.21 的平衡氮气压力为 0.0057MPa; 当温度为 1500℃时, 平衡氮气压力为 0.039MPa, 即当温度分别为 1350℃ 和 1500℃ 时, 只要氮气压力分别超过 0.0057MPa 和 0.039MPa, 在 TiO_2-C-N_2 系统里就不会有 TiC 生成。实践证明, 采用 TiO_2-C-N_2 (NH_3) 系合成 TiN 粉末的温度最好控制在 1300℃~1600℃ 之间。

由于 TiO_2 碳还原法在严格控制工艺的条件下能比较经济地制得高质量的 TiN 粉末, 因此吴峰^[30]选用本方法作了大量的工作, 除原料选择确定外, 其试验温度选择 1300℃ 和 1400℃, TiN 的合成率随温度的升高而加大, 又由于影响 TiN 合成率的因素很多, 所以本课题继续对 TiO_2 碳还原法合成 TiN 的条件进行研究。

1.2.3.2 其它合成方法

(1) 燃烧合成法

这是利用钛粉压坯在一定压力的氮气中点燃, 钛粉在氮气中燃烧后得到 TiN 产品。这种工艺在俄罗斯、美国、日本已得到广泛的研究并已商品化。国内这方面研究报道, 只有王为民等采用此工艺制备了 TiN 陶瓷粉末, 并研究了压坯密度、稀释剂、氮气分压等工艺参数对合成的影响^[31,32,33]。

(2) 微波碳热还原法

刘兵海等人采用微波加热技术, 在 1200℃ 碳热还原 TiO_2 仅用 1h, 就制备出了高纯、平均粒度为 1~2μm 的 TiN 粉料, 与常规碳热还原法相比, 使 TiN 合成温度降低了 100~200℃, 合成周期缩短为常规法的 1/15^[31,34]。

(3) 机械合金化法

最近几年国外已开始研究高能球磨过程中粉末与球磨气氛的相互作用, 并试图用它作为一种新的化合物的合成手段。Wexler 等人将单质 Ti 粉放在氮气中高能球磨, 获得了纳米结构的 TiN; Zhang, F. 等人将单质 Ti 粉放在对二氮杂苯与苯的有机混合液中, 高能球磨 336h, 直接合成了 TiN。国内刘志坚等人用 $TiH_{1.924}$ 粉末代替 Ti 粉在流动的氮气氛中高能球磨 100h 后, 几乎所有 $TiH_{1.924}$ 都转化成了 TiN, 大大提高了合成速率^[31,35~37]。反应球磨法产率较高, 但易于引入杂质。

1.2.4 氮化钛的应用和进展

TiN 是极硬的耐高温材料且具有热-机械稳定性。目前 TiN 粉已产业化, 但只用作其它陶瓷基体中的分散相, 主要添加在 Al_2O_3 和 Si_3N_4 陶瓷中。在 Al_2O_3 中加入 TiN 作分散相时, 产物中将含有 AlN 和 TiO_2 , 这种以 TiN 作为第二相的复相陶瓷, 可以使用电火花加工, 因为 TiN 的电导率接近金属。邹东力等^[38]采用自蔓延

高温合成与等离子喷涂相结合的方法在自制的反应室中沉积了 TiN/AlN 复相陶瓷。分析结果表明：这种复相陶瓷主要由 TiN 和 AlN 两相组成，但复相陶瓷粒子间的结合较差，没有明显的相界，TEM 表明复相陶瓷有类似于羽毛状的形貌。向其军等^[39]以 Ti、Si₃N₄、石墨和 α -SiC 粉体为原料，通过反应热压合成了 TiN-SiC 复合陶瓷材料。在这种陶瓷材料中，TiN 和 SiC 晶粒细小均匀，无异常晶粒长大现象，TiN 晶粒尺寸为 $1\text{ }\mu\text{m} \sim 7\text{ }\mu\text{m}$ ，SiC 均匀分布于 TiN 之间；该复合材料的密度、维氏硬度和断裂韧性分别为 4.41g/cm^3 、 13.6GPa 和 $6.89\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ，其增韧机制主要为裂纹偏转和裂纹分叉机制。

TiN 比其它氮化物更受青睐，在许多材料上的涂层已经商品化了，这包括在 Co 结合的 WC 上的涂层用作刀尖。涂层能增加硬度和耐磨性，而且还能阻止在切削过程中产生的高温引起的钴结合剂与金属之间的反应^[40]。但是，TiN 在 800°C 以上易发生氧化。Lausier^[41]（1988）指出 TiN 涂层在 1050°C 以下都具有良好的抗擦伤性，说明了这类涂层的粘结性十分良好，产生高的界面强度可归因于高的操作温度下，Ti 和 N 向底层材料扩散所致。陈淑花等^[42]采用脉冲多弧离子镀技术制备 TiN/AlN 纳米多层膜，随着调制周期的减小，稳定态六方 AlN 相逐渐转变成亚稳态立方 AlN 相，形成以 TiN/AlN 超晶格结构为主的超硬薄膜，结果表明 TiN/AlN 薄膜具有良好的耐腐蚀性能以及使用寿命。隗晓芸等^[43]采用等离子合成 TiN 渗镀层方法，在碳钢表面形成 TiN 沉积层和含 TiN 的扩散层组织，结果表明 TiN 渗镀层的耐蚀性能比不锈钢和 Q235 钢基体分别提高了 1.4 和 4.2 倍。

TiN 作为一种非氧化物材料，已成为近年来新材料领域的研究热点之一。由于其附着力强、硬度大、耐磨、耐腐蚀性好、颜色美观、熔点高（ 2950°C ）等诸多优点而广泛应用于航海、航空、装饰品制造、微电子工业、机械工业、临床医学制品行业、光学器件制造业等行业。TiN 镀层仿金材料具有制作成本低、工艺过程简单、易于涂镀形状复杂的工件等优点，已得到广泛应用。首饰工业上用 TiN 作金色涂料，广泛应用于涂表壳、表链、家具和其它一些工艺品等，具有防腐、延长工艺品寿命的功能。镀有 TiN 膜的玻璃还是一种新的“热镜材料”，当薄膜的厚度大于 90nm 时，红外线的反射率大于 75%，提高了玻璃的保温性能。除此之外，TiN 还具有良好的真空特性，能有效地阻止氢气的渗透，具有很低的放气率，可用于超高真空室的内表面处理。特别是对于加速器的复杂真空系统，它是提高加速器运行的动态真空性能的最有效的处理方法之一。

TiN 在耐火材料的应用报道不多。石井章声等人的专利^[46]介绍了向高炉侧壁及炉底的含碳材料中添加 TiN 5% ~ 20% 可使熔融生铁溶解引起的炉衬材料的消耗

减少，同时流动熔融生铁造成的磨损消耗也减少，从而延长高炉的使用寿命。

薛向欣等^[47]研究了原位 TiN/O²⁻-Sialon 复相材料的抗高炉软熔带渣侵蚀性能，结果表明，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。

吴峰^[48]研究了碳热氮化还原法制备 TiN 的工艺以及 TiN 作为添加剂加入到镁碳砖中对其性能的影响，TiN 的防氧化效果虽然不显著，但是可以显著提高镁碳砖的抗渣性。

2 合成氮化钛的深入研究

合成 TiN 的方法有金属钛粉或 TiH_2 直接氮化法、碳热还原氮化法、化学气相沉积法、微波碳热还原法、机械合金化法等多种方法，其中利用 TiO_2 的碳热还原氮化法合成 TiN 因具有原料便宜、工艺简单、时间短的优点而易被采用，本试验也将采用碳热还原氮化法合成 TiN 原料，并在前人工作基础上对其合成条件继续进行研究。

2.1 原料

(1) 碳原料

鳞片石墨抗热冲击性强、耐侵蚀性好，是碳结合耐火材料中使用的主要碳素原料。考虑到本试验合成的 TiN 是含碳的 TiN 原料，并作为 $MgO-C$ 砖的加入物使用，因此依旧选用它作为合成 TiN 的碳原料。其技术性能见表 2.1。

表 2.1 鳞片石墨技术性能

Table 2.1 Technical data of flaky graphite

牌号	固定碳, %	灰分, %	挥发分, %	水分, %
LG(-)100-97	97.02	1.75	1.11	0.12

(2) TiO_2 原料

由于在合成 TiN 的温度范围内，锐钛矿晶型将向金红石晶型转化，活化晶格。为了提高在合成过程 TiO_2 的反应活性，选用锐钛矿晶型的 TiO_2 原料——钛白粉，此种晶型的 TiO_2 的物理性质见表 2.2，原料的化学成分见表 2.3。

表 2.2 锐钛矿晶型 TiO_2 物理性质

Table 2.2 Physical properties of anatase crystal TiO_2

TiO_2	晶系	体积密度 g/cm ³	莫氏硬度	折射率	热膨胀系数 $\times 10^{-6}^{\circ}C^{-1}$
锐钛矿	四方	3.87	5~6	2.493~2.554	4.68~8.14

表 2.3 TiO_2 原料化学成分Table 2.3 Chemical composition of TiO_2 starting material

化学成分	TiO_2	CaO	MgO	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	LOI
含量, %	98.31	0.36	0.01	0.62	0.37	0.09	0.22

2.2 原料混合方式的确定

本试验采用碳热还原氮化法合成 TiN 粉末。混合方式分两种，一种为干混，即将钛白粉和石墨置于塑料袋中，封口，摇晃 10min；另一种为湿混，即将钛白粉和石墨在乙醇介质中研磨 2h，80℃烘干。将混好的原料装入刚玉坩埚，然后置于高温热重炉中，通入流动氮气，氮气流量为 $0.3\text{m}^3/\text{h}$ ，试验温度为 1350℃，保温 3h，试验方案见表 2.4。

表 2.4 试验方案 2-I

Table 2.4 Experiment formulation 2-I

试样编号	C/ TiO_2 (摩尔比)	钛白粉, %	鳞片石墨, %	混合方式
1#	4: 1	62.5	37.5	干
2#	4: 1	62.5	37.5	湿
3#	5: 1	57.14	42.86	干
4#	5: 1	57.14	42.86	湿
5#	6: 1	52.63	47.37	干
6#	6: 1	52.63	47.37	湿

合成后的粉末采用 XRD 检测，试样的特征峰峰强的检测结果见表 2.5。

表 2.5 各试样 XRD 特征峰峰强

Table 2.5 Value of characteristic peak of XRD specimens

试样编号	1350℃保温 3 小时		
	C	TiO ₂	TiN
1#	3187	132	308
2#	3478	140	302
3#	6687	204	242
4#	16796	250	253
5#	6714	172	215
6#	11265	207	196

一般说来，待测相的衍射峰强度随着该相在混合物中的相对含量的增加而增强，从 TiN 的 XRD 特征峰 ($d_{200}=2.12\text{\AA}$) 强度可以大致看出 TiN 的合成率^[49]，结果见图 2.1。

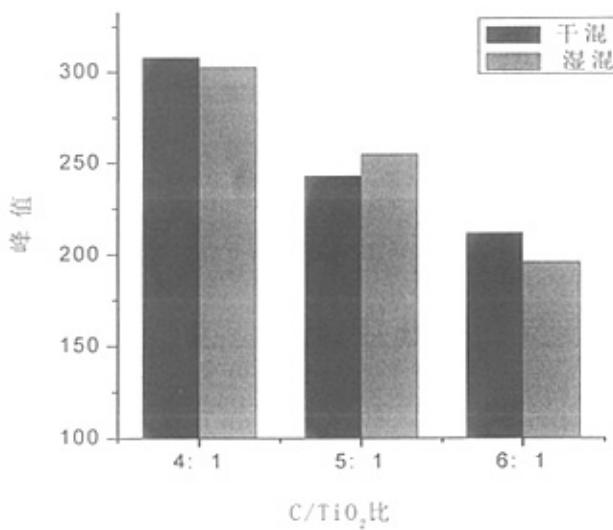


图 2.1 TiN 的合成率

Fig.2.1 Synthesizing rate of TiN

由图 2.1 可看出干混与湿混试样的 TiN 合成率差别较小，4: 1 及 6: 1 两种配

比原料，干混均比湿混的 TiN 合成率高，由于干混不仅操作简单、经济，而且便于工业化生产，所以选择干混的混合方式。

2.3 合成条件对氮化钛合成率的影响

2.3.1 试验设计

本试验旨在研究在炉内压力恒定的条件下影响 TiN 合成率的因素，考察在钛白粉、鳞片石墨、氮气反应体系中，不同的 C/TiO₂ 比例、不同的反应温度、恒定压力下不同的氮气流量三方面对 TiN 合成率的影响。试验方案见表 2.6。

表 2.6 试验方案 2-II

Table 2.6 Experiment formulation 2-II

试样编号	钛白粉, %	鳞片石墨 %	C/TiO ₂ (摩尔比)	温度, °C	氮气流量 m ³ /h
7 [#]	62.5	37.5	4: 1	1350	0.3
8 [#]	62.5	37.5	4: 1	1350	0.6
9 [#]	62.5	37.5	4: 1	1400	0.3
10 [#]	62.5	37.5	4: 1	1400	0.6
11 [#]	57.14	42.86	5: 1	1350	0.3
12 [#]	57.14	42.86	5: 1	1350	0.6
13 [#]	57.14	42.86	5: 1	1400	0.3
14 [#]	57.14	42.86	5: 1	1400	0.6
15 [#]	52.63	47.37	6: 1	1350	0.3
16 [#]	52.63	47.37	6: 1	1350	0.6
17 [#]	52.63	47.37	6: 1	1400	0.3
18 [#]	52.63	47.37	6: 1	1400	0.6

2.3.2 结果与分析

合成后的粉末采用 DTY02 型定碳仪检测碳含量，然后由定碳试样的增重量以及试样的碳含量换算出 TiN 的合成率。各试样的 TiN 的合成率见表 2.7。

表 2.7 各试样的 TiN 的合成率

Table 2.7 Synthesizing rate of TiN in specimens

试样编号	TiN 的合成率, %	试样编号	TiN 的合成率, %
7 [#]	90.21	13 [#]	80.80
8 [#]	71.90	14 [#]	74.51
9 [#]	94.31	15 [#]	66.99
10 [#]	84.58	16 [#]	62.92
11 [#]	78.70	17 [#]	69.94
12 [#]	69.03	18 [#]	64.83

由于本试验主要讨论温度、C/TiO₂ 比、氮气流量三个因素的影响，考虑到三者之间可能存在交互作用，所以选择有交互作用的三因素两水平正交试验表 L₈(2⁷)对温度 1350℃和 1400℃、C/TiO₂ 比 4: 1 和 6: 1、氮气流量 0.3m³/h 和 0.6m³/h 进行分析，因素水平表见表 2.8，极差计算结果见表 2.9。

表 2.8 因素水平表— I

Table 2.8 Factors and levels- I

水平	因 素		
	A. 温度 (℃)	B. C/TiO ₂ 比	C. 氮气流量 (m ³ /h)
1	1350	4:1	0.3
2	1400	6:1	0.6

表 2.9 $L_8(2^7)$ 计算结果—ITable 2.9 $L_8(2^7)$ Result-I

试验号	A	B	$A \times B$	C	$A \times C$	$B \times C$	TiN 的合 成率, %	
	1	2	3	4	5	6	7	
7 [#]	1(1350℃)	1(4: 1)	1	1(0.3m ³ /h)	1	1	1	90.21
8 [#]	1	1	1	2(0.6m ³ /h)	2	2	2	71.90
15 [#]	1	2(6: 1)	2	1	1	2	2	66.99
16 [#]	1	2	2	2	2	1	1	62.92
9 [#]	2(1400℃)	1	2	1	2	1	2	94.31
10 [#]	2	1	2	2	1	2	1	84.58
17 [#]	2	2	1	1	2	2	1	69.94
18 [#]	2	2	1	2	1	1	2	64.83
K ₁	292.02	341	296.88	321.45	306.61	312.27	307.65	
K ₂	313.66	264.68	308.8	284.23	299.07	293.41	298.03	$\Sigma 605.68$
R	21.64	76.32	11.92	37.22	7.54	18.86	9.62	

I-I 极差分析

从表 2.9 得出：

影响因素的主次顺序为 $B > C > A > B \times C > A \times B > A \times C$ 。

根据诸因素 K 值的大小，取 A 为 A₂，取 B 为 B₁，取 C 为 C₁ 为好。要获得较高的合成率，其组合条件定为 A₂B₁C₁。

I-II 方差分析

方差分析列于表 2.10。

表 2.10 方差分析表- I

Table 2.10 Variance analysis- I

方差来源	平方和	自由度	均方	F	临界值
A	S _A =58.54	1	58.54	4.82	F(1, 3)=34.1
B	S _B =728.09	1	728.09	59.93**	F(1, 3)=10.1
A×B	S _{A×B} =17.76	1			F(1, 3)=5.5
C	S _C =173.17	1	173.17	14.25*	
A×C	S _{A×C} =7.11	1			
B×C	S _{B×C} =44.46	1	44.46	3.66	
空列	S _空 =11.57	1			
e	S _e =36.44	3	12.15		

方差分析结果表明，B 因素对合成率有特别显著的影响，C 因素有显著影响，A 因素无影响，A、B、C 三因素之间无交互作用。因此对 B 因素和 C 因素取 K 值大的 B₁ 和 C₁，A 因素的水平可以任取，即最优组合条件可取 A₁B₁C₁ 或 A₂B₁C₁。

由理论分析^[50]可知，温度对固相反应的速度影响很大，其反应速度常数与温度的关系可以统一写成

$$K = Ce^{-\frac{Q}{RT}} \quad \text{式 2.1}$$

式 2.1 中温度 T 处于指数的位置表明其影响是不容忽视的。因此选择有交互作用的三因素两水平的正交试验表 L₈(2⁷) 对温度 1350℃ 和 1400℃、C/TiO₂ 比 4: 1 和 5: 1、氮气流量 0.3m³/h 和 0.6m³/h 继续进行分析，因素水平表见表 2.11，极差计算结果见表 2.12。

表 2.11 因素水平表—II

Table 2.11 Factors and levels-II

水平	因 素		
	A. 温度 (°C)	B. C/TiO ₂ 比	C. 氮气流量 (m ³ /h)
1	1350	4:1	0.3
2	1400	5:1	0.6

表 2.12 L₈(2⁷)计算结果—IITable 2.12 L₈(2⁷)Result-II

试验号	A	B	A×B	C	A×C	B×C	TiN 的合 成率, %	
	1	2	3	4	5	6	7	
7 [#]	1 (1350°C)	1 (4: 1)	1	1 (0.3m ³ /h)	1	1	1	90.21
8 [#]	1	1	1	2 (0.6m ³ /h)	2	2	2	71.90
11 [#]	1	2 (5: 1)	2	1	1	2	2	78.70
12 [#]	1	2	2	2	2	1	1	69.03
9 [#]	2 (1400°C)	1	2	1	2	1	2	94.31
10 [#]	2	1	2	2	1	2	1	84.58
13 [#]	2	2	1	1	2	2	1	80.80
14 [#]	2	2	1	2	1	1	2	74.51
K ₁	309.84	341	317.42	344.02	328	328.06	324.62	
K ₂	334.2	303.04	326.62	300.02	316.04	315.98	319.42	Σ 644.04
R	24.36	37.96	9.2	44	11.96	12.08	5.2	

II-1 极差分析

从表 2.12 得出：

影响因素的主次顺序为 C>B>A>B×C>A×C>A×B。

根据诸因素 K 值的大小，取 A 为 A₂，取 B 为 B₁，取 C 为 C₁为好。要获得较高的合成率，其组合条件定为 A₂B₁C₁。

II-II 方差分析

方差分析列于表 2.13。

表 2.13 方差分析表-II

Table 2.13 Variance analysis-II

方差来源	平方和	自由度	均方	F	临界值
A	S _A =74.18	1	74.18	5.92 ^(*)	F(1, 4)=21.2
B	S _B =180.12	1	180.12	14.39 [*]	F(1, 4)=7.7
A×B	S _{A×B} =10.58	1			F(1, 4)=4.5
C	S _C =242	1	242	19.33 [*]	
A×C	S _{A×C} =17.88	1			
B×C	S _{B×C} =18.24	1			
空列	S _空 =3.38	1			
e	S _e =50.08	3	12.52		

方差分析结果表明，B 因素和 C 因素对 TiN 的合成率有显著影响，A 因素对 TiN 的合成率有一定的影响，各因素之间无交互作用。表明当选取水平发生变化时各因素影响的显著性也发生了相应的变化。所以对 A、B 和 C 取 K 值大的 A₂、B₁ 和 C₁，即最优组合条件取 A₂B₁C₁。

由表 2.9、表 2.10 分析可知，温度对 TiN 的合成率无影响，而由表 2.12、表 2.13 分析可知，温度对 TiN 的合成率有一定影响，表明三因素对 TiN 合成率的影响与试验选取的水平间隔有关。在本试验中可以得出温度为 1400℃、C/TiO₂ 比为 4: 1、氮气流量为 0.3m³/h，即 9^{*}方案可以得到较高的 TiN 的合成率。

2.3.3 氮气流量对氮化钛的合成率的影响

由 2.3.2 节知，氮气流量为 0.3m³/h 时的 TiN 的合成率要高于氮气流量为 0.6m³/h 时的 TiN 的合成率。TiO₂ 的碳热氮化反应过程中发生的反应如下：



氮气流量增大，反应物浓度提高，式 2.2 应向右进行，TiN 的合成率提高。这与 2.3.2 节中得出的结论相反，所以本节试验对此结论进行进一步研究。试验方案见表 2.14。

表 2.14 试验方案 2-III

Table 2.14 Experiment formulation 2-III

试样编号	钛白粉, %	鳞片石墨 %	C/TiO ₂ (摩尔比)	温度, °C	流量, m ³ /h
19 [#]	62.5	37.5	4: 1	1350	0.15
20 [#]	57.14	42.86	5: 1	1350	0.15
21 [#]	52.63	47.37	6: 1	1350	0.15
22 [#]	62.5	37.5	4: 1	1350	0.45
23 [#]	57.14	42.86	5: 1	1350	0.45
24 [#]	52.63	47.37	6: 1	1350	0.45

检测方法同 2.3.2 节，各试样的 TiN 的合成率的检测结果见表 2.15。

表 2.15 各试样的 TiN 的合成率

Table 2.15 Synthesizing rate of TiN in specimens

试样编号	19 [#]	20 [#]	21 [#]	22 [#]	23 [#]	24 [#]
TiN 的合成率, %	92.38	80.81	75.95	82.18	70.02	65.44

综合 2.3.2 节中的 7[#]、8[#]、11[#]、12[#]、15[#]、16[#] 试样的试验数据，分析恒定压力、相同温度下不同氮气流量对 TiN 的合成率的影响，见图 2.2。

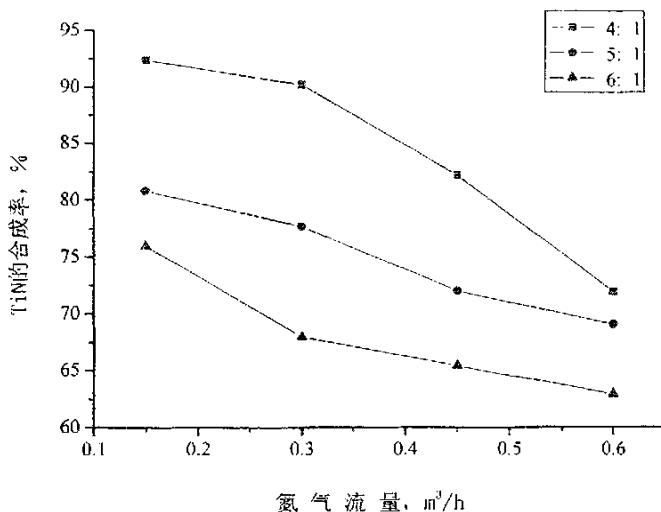


图 2.2 氮气流量对 TiN 的合成率的影响

Fig.2.2 Effect of nitrogen gas flux on synthesizing rate of TiN

由图 2.2 可以看出在恒定压力、相同温度下，各种 C/TiO₂ 比试样的 TiN 合成率均随着氮气流量的增大而降低。究其原因，氮化反应是放热反应，增大氮气流量促使反应激烈进行，同时放出大量的热，使温度急剧升高，料层出现结块和宏观熔化，氮气不易透过孔隙渗入原料内部，因而合成率降低^[51]。

C/TiO₂ 比为 4: 1 时氮气流量对 TiN 合成率的影响尤其显著。其原因是原料总量相同时，与 5: 1 和 6: 1 的试样相比，4: 1 试样的 TiO₂ 含量最多，反应所放出的热量最大，石墨含量最少，因此热量最易集中。当氮气流量增大，反应激烈，料层结块程度增加，氮气不易透过孔隙渗入原料内部，致使合成率明显降低，因此氮气流量对 4: 1 试样的影响更为显著。

从 C/TiO₂ 比为 4: 1 时氮气流量对 TiN 合成率的影响显著，到氮气流量为 0.3m³/h 时与 0.6m³/h 时相比，0.3m³/h 时 C/TiO₂ 比对 TiN 合成率的影响显著，均说明正交设计时因素水平的选择对数据处理后的结论的影响不容忽视。

2.4 本章结论

- (1) 合成 TiN 原料的两种混合方式对合成率的影响不大，干混略优于湿混；
- (2) TiN 合成温度 1400℃ 优于 1350℃，C/TiO₂ 比（摩尔比）4: 1 优于 5: 1、6: 1；
- (3) 在恒定压力，相同温度下，氮气流量对 TiN 合成率影响显著，在 0.15m³/h~0.6m³/h 的氮气流量范围内，TiN 的合成率随着氮气流量的减小而提高。

3 氮化钛添加剂对镁碳砖性能的影响

在文献^[48]中,介绍了 TiN 的加入量不同将对 MgO-C 砖的性能产生不同的影响,而当采用不同的电熔镁砂制砖以及对不同性质的熔渣时, TiN 的加入量对 MgO-C 砖性能的影响是否会有差异,这是本章研究的主要内容。

3.1 原料

(1) 电熔镁砂

由于电熔镁砂具有 MgO 含量高、体积密度大、杂质低、CaO/SiO₂ 比高、结晶大、方镁石的直接结合程度高等特点,具有优良的抗熔渣侵蚀的作用,用于生产 MgO-C 砖可显著提高其抗侵蚀性,因此本试验继续采用电熔镁砂,但与文献^[48]中的质量等级不同,采用 DMS-96 级镁砂,其化学组成见表 3.1。

表 3.1 电熔镁砂化学组成, %

Table 3.1 Chemical composition of fused magnesia, %

化学组成	MgO	CaO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	L.O.I.	合计	C/S
I "镁砂	97.12	1.10	0.46	0.55	0.42	0.46	100.14	2.39
II "镁砂	96.72	0.62	0.89	0.62	0.64	0.49	99.98	0.74

注: I "镁砂为文献^[48]中采用的电熔镁砂

(2) 鳞片石墨

鳞片石墨具有良好的导热性与韧性,不易为炉渣所润湿,因此可阻止炉渣沿砖内气孔渗透,从而使碳复合耐火材料获得良好的抗渣性和抗热震稳定性,所以本试验采用表 2.1 所列的鳞片石墨。

(3) 结合剂

本章试验所用的结合剂是热固性酚醛树脂和固体沥青粉末。热固性酚醛树脂又称甲阶酚醛树脂或 A 阶酚醛树脂,是过量的甲醛与苯酚 (F/P=1~3) 在碱性催化剂作用下反应形成的酚醛树脂。它有较高的残碳率,对耐火骨料和石墨有良好的润湿性能,可以在常温下进行混练和成型,粘性好使坯体强度高,烧后的结合强度也较高。但是由于热固性酚醛树脂的碳化组织是玻璃状的碳结合,韧性不够,所以要求 MgO-C 砖的热震稳定性能高时可以采用与沥青并用来谋求改善热剥落性

能。固体沥青粉末加入到树脂结合的 MgO-C 砖中有补强 MgO-C 砖高温强度的效果；沥青和酚醛树脂混合物共同碳化时，会在沥青与酚醛树脂的碳化组织的界面呈现完整的镶嵌结构，且其碳化率比单独的沥青和单独的酚醛树脂都要高，碳化产物的抗氧化能力也增强^[52]。因此本试验的结合剂采用酚醛树脂与沥青复合使用，其技术指标见表 3.2，表 3.3。

表 3.2 酚醛树脂技术指标

Table 3.2 Technical data of phenolic resin

外观	25℃粘度, 泊	水分, %	固含量, %	残碳, %	pH 值
棕红色液体	27.6	3.2	82.8	45.7	6.8

表 3.3 沥青技术指标

Table 3.3 Technical data of pitch

沥 青	残碳率, %	软化点, ℃
高温沥青	56.57	138

3. 2 试验

3. 2. 1 试验设计

添加剂的加入量对 MgO-C 砖性能的影响很大，为了考察 TiN 的加入量的影响，设计了试验方案见表 3.4。

表 3.4 试验方案, %

Table 3.4 Experiment formulation, %

试样编号	0 [#]	1 [#]	2 [#]	3 [#]
电熔镁砂（3~1mm）	50	50	50	50
电熔镁砂（<1mm）	20	20	20	20
电熔镁砂（<0.088mm）	16	16	16	16
鳞片石墨	10	10	10	10
酚醛树脂	3	3	3	3
沥青	1	1	1	1
添加剂（外加）	—	1, TiN	2, TiN	3, TiN

按表 3.4 的试验方案配料、制样。首先在镁砂颗粒中加入结合剂酚醛树脂，混和均匀后加入预先混合均匀的石墨、添加剂、结合剂沥青粉与镁砂粉的混合细粉，充分混合后，用液压压力机成型。成型压力 250MPa，保压 1min。

试样尺寸为：

- (1) 40×40×140mm 试样作为检测高温抗折强度的试样；
 - (2) Φ50×50mm 试样作为检测体积密度、气孔率、耐压强度、线膨胀系数、抗氧化性的试样；
 - (3) Φ50×50mm 带有 Φ20×20mm 盲孔的试样作为检测抗渣侵蚀性的试样。
- 以上试样于 180℃×24h 热处理后备用。

3.2.2 性能检测

根据 GB/T2997-2000 测量试样的体积密度和气孔率；根据 GB/T5072-1985 测定试样的常温耐压强度；根据 GB/T7320.1-2000 测定试样的线膨胀系数；根据 GB/T13243-1991 测定试样的高温抗折强度。

用硅碳棒电炉加热检测 MgO-C 砖试样的抗氧化性，升温速率 8℃/min，氧化温度 1100℃，保温 2h，用电子天平称量氧化前后试样的质量变化，并测量脱碳层厚度。由于重量变化不仅是碳氧化失重，还包括各添加剂氧化后的重量变化，因此应以脱碳层厚度为主进行分析。

抗渣试验采用静态坩埚法，称量 7g II[#]钢渣（化学组成见表 3.5）装入 II[#]镁砂试样的盲孔中，在硅钼棒电炉中，于 1580℃×3h 进行渣侵试验，随炉冷却后取出，

将试样纵向切成两半后观察、测量渣孔尺寸，渣侵试验后渣孔尺寸与渣侵试验前渣孔尺寸之差为试样的扩孔尺寸，并拍摄外观照片。

各种性能的检测结果见表 3.6。

表 3.5 钢渣的化学组成, %

Table 3.5 Chemical composition of slag, %

化学组成	MgO	CaO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	L.O.I.	合计	C/S
I "钢渣	6.15	49.28	12.09	18.95	7.20	6.16	99.83	4.08
II "钢渣	13.30	43.88	11.51	4.65	26.4	—	99.74	3.81

注： I "钢渣为文献^[48]中采用的装入 I "镁砂试样的钢渣

表 3.6 试验结果

Table 3.6 Testing results

试样编号	0 "		1 "		2 "		3 "	
	I "	II "	I "	II "	I "	II "	I "	II "
气孔率, %	4.2	2.9	2.9	2.6	5.2	4.1	4.2	3.3
体积密度, g/cm ³	2.95	3.07	2.99	3.03	2.94	3.05	2.98	3.04
耐压强度, MPa	34	42	31	60	29	41	30	33
重量变化, %	-10.96	-8.12	-10.53	-7.75	-9.07	-7.15	-10.60	-6.48
脱碳层厚度, mm	15	4.81	11.4	4.62	11	4.46	12.2	4.58
扩孔, mm	1	0.80	0.7	0.62	0.42	0.40	1.4	1.18
高温抗折强度 MPa (1400°C × 1h 埋碳)	—	9.30	—	9.91	4.87	8.18	—	7.71
线膨胀系数 × 10 ⁻⁶ ·°C ⁻¹ (25°C ~ 1450°C)	7.8	6.042	7.7	6.592	10.2	7.031	12.3	8.007
I "与 II " 线膨胀系数差	1.758		1.108		3.169		4.293	

3.2.3 结果分析

(1) 线膨胀系数

从表 3.6 和图 3.1 中可见, 加入 TiN 的试样的线膨胀率高于未加添加剂试样, 且加入 TiN 的试样的线膨胀率随着 TiN 加入量的增加而增大。究其原因是:



由式 3.1, 1mol TiN 氧化生成 1mol TiO₂。

$$1\text{mol TiN 的体积: } 62/5.43 = 11.42$$

$$1\text{mol TiO}_2 \text{ 的体积: } 80/4.25 = 18.83$$

其体积变化为: $(18.83 - 11.42)/11.42 \times 100\% = 65\%$ 。可知 TiN 氧化生成 TiO₂

的体积膨胀率为 65%, 因此 TiN 的加入量越多, 相应试样的体积膨胀越大, 试样的线膨胀率也越大。

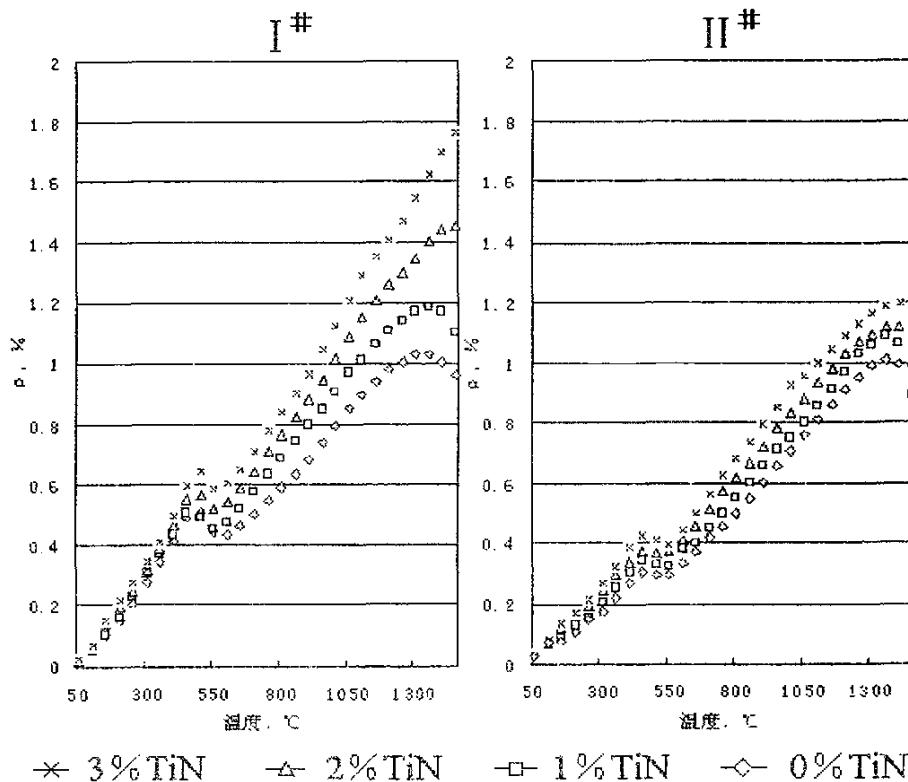


图 3.1 TiN 加入量对线膨胀率的影响

Fig.3.1 Effect of additions of TiN on linear expansion

试验结果表明：不加 TiN 和 TiN 加入量相同时，I[“]镁砂试样均比 II[“]镁砂试样线膨胀率高。I[“]镁砂与 II[“]镁砂相比，不仅其 MgO 含量高些，更重要的是前者 C/S 比为 2.39，而后者却低达 0.74，MgO-CaO-SiO₂ 相图^[50]（见图 3.2）表明，C/S 比的变化使其出现液相温度从 1790℃ 急降到 1502℃，加之其它杂质氧化物的共同作用，出现液相温度更低，对于固相烧结，少量液相的出现将促进烧结致密化过程的进行。无 TiN 加入时，0[“]试样中 I[“]镁砂试样的线膨胀系数比 II[“]镁砂试样高，有无 TiN 加入时，II[“]镁砂试样的气孔率均比 I[“]镁砂试样低，明确说明 II[“]镁砂试样烧结比 I[“]镁砂试样好，同样说明在 TiN 加入量相同时，II[“]镁砂试样烧结致密化好，而使其线膨胀系数比 I[“]镁砂试样小。另外，由于少量液相在促进烧结的同时封闭气孔，提高致密度，同时也减轻脱碳程度，即脱碳层减薄，当然也会减少 TiN 氧化为 TiO₂ 的数量，即减少氧化过程中的体积膨胀，因此随 TiN 加入量增多，二者线膨胀系数差加大。

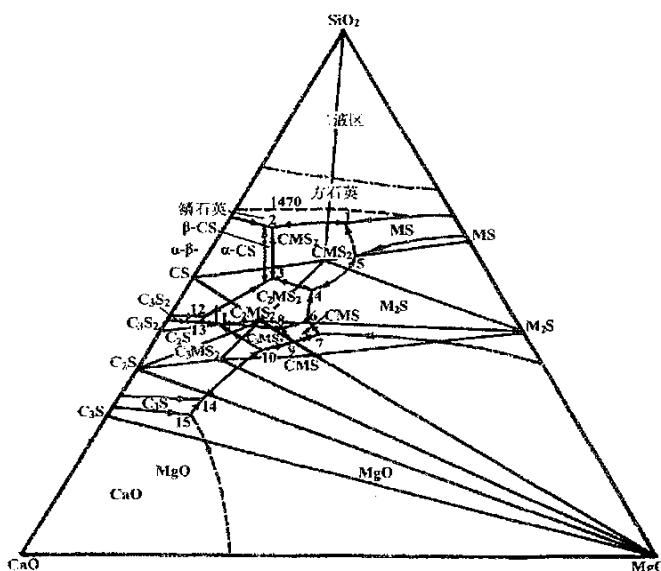


图 3.2 CaO-MgO-SiO₂ 系统相图

Fig.3.2 CaO-MgO-SiO₂ system diagram

(2) 高温抗折强度

表 3.6 表明当 TiN 的加入量为 2% 时，I[“]镁砂试样的高温抗折强度为 4.87MPa，大大低于 II[“]镁砂试样的高温抗折强度 8.18MPa，除前述分析的烧结因素外，多加

入的 1% 沥青的高温补强作用也提高了高温抗折强度。TiN 的加入量对 II" 镁砂试样高温抗折强度的影响见图 3.3。

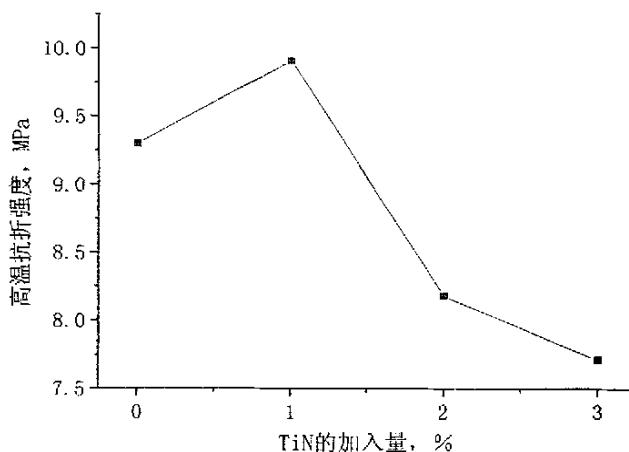


图 3.3 TiN 不同加入量试样的高温抗折强度

Fig.3.3 Hot modulus of rupture of specimens with different additions of TiN

由图 3.3 可见, 加入 1% TiN 的试样的高温抗折强度最高, 高于未加 TiN 的试样; 加入 2% TiN、3% TiN 的试样的高温抗折强度低于未加 TiN 的试样。随着 TiN 加入量的增加, 相应试样的高温抗折强度降低, 其原因是: TiN 氧化生成 TiO_2 , 发生体积膨胀, 试样结构趋于疏松, 有损于高温抗折强度的提高, 但生成的 TiO_2 , 由于其阳离子与氧离子的 E/e^2 值适中 (为 0.67 在 0.4~0.7 范围内)^[50], 能有效地促进 MgO 的烧结, 使试样的结构致密化, 有利于高温抗折强度的提高。高温抗折强度随 TiN 加入量的变化是上述二种作用共同作用的结果。当加入 1% TiN 时, 生成的 TiO_2 量少, 体积膨胀小, TiO_2 促进烧结作用占主导时使其高温抗折强度提高, 而当 TiN 加入量增大时, 由于体积膨胀过大, 导致试样的结构趋于疏松, 因此, 试样的高温抗折强度降低。

(3) 防氧化效果

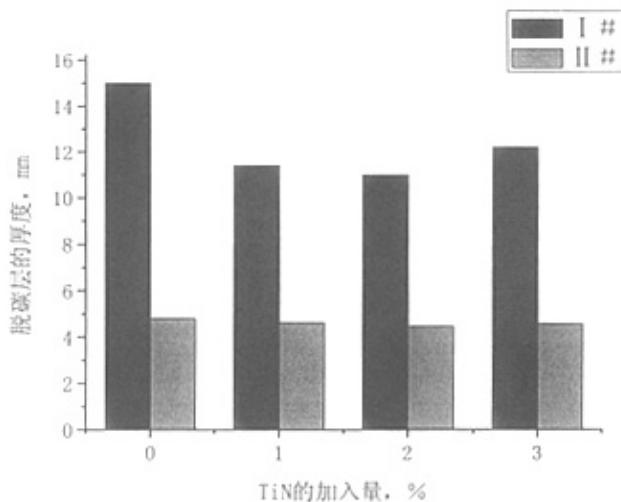


图 3.4 TiN 不同加入量试样脱碳层厚度

Fig.3.4 Decarburization layer thickness of specimens with different additions of TiN

由图 3.4 中 II[#]镁砂试样与 I[#]镁砂试样对比可知，前者四个试样间差别较小，但其脱碳层均明显薄于后者，而后者四个试样间差别不大，其原因除 II[#]镁砂试样烧结好、气孔率低外，两种镁砂试样的混练方式不同，II[#]镁砂试样的原料用混砂机混合，I[#]镁砂试样的原料是人工手混，骨料与基质结合不够紧密，不如 II[#]混合均匀，导致 II[#]镁砂试样的体积密度大于 I[#]镁砂试样的体积密度，II[#]镁砂试样的气孔率小于 I[#]镁砂试样的气孔率（见表 3.6）。因此 I[#]镁砂试样更容易氧化，造成其脱碳层较厚。

由 II[#]镁砂试样之间的差别小可知，TiN 可以起到防氧化的作用，但是其防氧化效果并不显著，所以 TiN 作为防氧化添加剂最好与其他添加剂复合使用。从图 3.4 可看出，当 TiN 的加入量为 2% 时，其相应试样的脱碳层厚度最薄，防氧化效果最好。

(4) 抗渣性

图 3.5 表明对于电熔镁砂的质量及钢渣的化学成分的变化，TiN 的加入均可提高 MgO-C 砖的抗渣性，并且 TiN 加入量对 MgO-C 砖抗渣性的影响的规律相同，均以加入 2% 的 TiN 抗渣性最好。

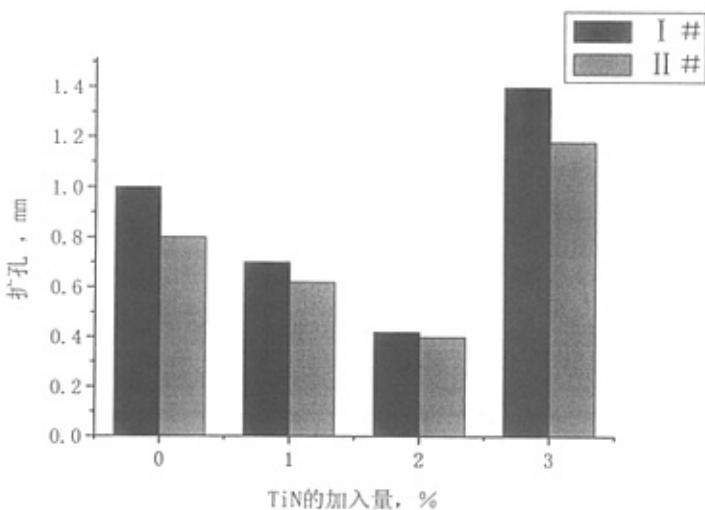


图 3.5 TiN 不同加入量对试样抗渣侵蚀性影响

Fig.3.5 Effect of different additions of TiN on slag resistance of specimens

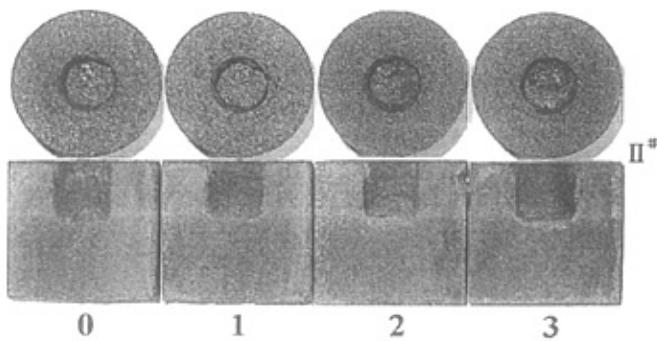


图 3.6 TiN 不同加入量试样渣侵后外观

Fig.3.6 Appearance of specimens with different additions of TiN after slag corrosion

由图 3.5、图 3.6 可以看出，随着 TiN 加入量的增加，两种镁砂试样的扩孔程度均先减小后增加，TiN 的加入量为 2% 时扩孔最小，说明 TiN 的抗渣性效果很好，但加入量过多时，由于 TiN 氧化生成 TiO_2 ，导致体积膨胀，结构疏松，如图 3.6 中 3# 试样表面出现裂纹，所以加入 3% TiN 的 3# 试样的扩孔很大。

图 3.5 中，II# 镁砂试样与 I# 镁砂试样相比，前者扩孔程度均小于后者，表明

II^{*}镁砂试样的抗渣性优于 I^{*}镁砂试样的抗渣性，其原因除与 3.2.3 节的(3)中的原因相同外，还有以下两点原因：

- 1) II^{*}所用镁砂为 96 级电熔镁砂，其 C/S<1 为 0.74，其中钙镁橄榄石（CMS）的一致熔融温度为 1490℃，试样中易形成低熔点化合物，所生成的液相可以堵塞气孔，形成保护层以阻止氧气侵入，抑制石墨氧化，脱碳后试样结构疏松层变薄，减轻了熔渣的渗透侵蚀；
- 2) 从两种渣的化学组成分析二者主要差别在于 I^{*}钢渣中 Fe₂O₃含量高，II^{*}钢渣中 Al₂O₃含量高。从 Al₂O₃-TiO₂二元相图^[53]（见图 3.7）可知，该系统出现液相的温度为 1840℃~1705℃，而 FeO-TiO₂系统^[53]（见图 3.8）中，出现液相的温度为 1430℃~1312℃。与 I^{*}钢渣相比，TiN 的氧化产物 TiO₂与 II^{*}钢渣反应后的渣中形成的高熔点矿物相较多，提高了渣的粘度，减轻了渣的渗透，表明 TiN 的氧化产物 TiO₂抵抗高 Al₂O₃渣的能力比抵抗高 Fe₂O₃渣的能力强。

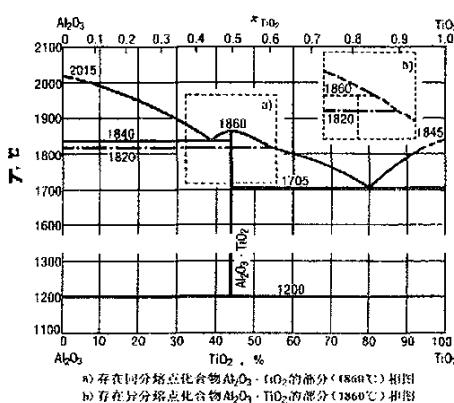


图 3.7 Al₂O₃-TiO₂ 相图

Fig.3.7 Al₂O₃-TiO₂ diagram

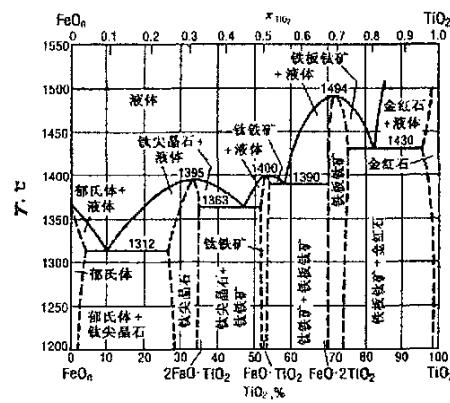


图 3.8 FeO-TiO₂ 相图

Fig.3.8 FeO-TiO₂ diagram

3.3 本章结论

- (1) MgO-C 砖试样的线膨胀率随着 TiN 加入量的增加而增大；
- (2) 在 MgO-C 砖中加入少量的 TiN 可提高试样的高温抗折强度；随着 TiN 加入量的增加，试样的高温抗折强度大幅度降低；本试验中仅加入 1% 的 TiN 试样的高温抗折强度高于空白试样的高温抗折强度；
- (3) TiN 加入 MgO-C 砖中可以起到防氧化的作用，但是其防氧化效果并不显著，所以 TiN 作为防氧化添加剂最好与其他添加剂复合使用；

- (4) C/S 比为 0.74 的 96 级电熔镁砂试样比 C/S 比为 2.39 的 97 级电熔镁砂试样的烧结性好，气孔率低，抗氧化能力强；
- (5) I[”]和 II[”]电熔镁砂加入 TiN 后均可提高 MgO-C 砖试样抗 I[”]和 II[”]钢渣的能力，且 TiN 抵抗高 Al₂O₃ 含量渣的能力比抵抗高 Fe₂O₃ 含量渣的能力强，并以加入 2% TiN 的 MgO-C 砖试样的抗渣性最好；
- (6) 热固性酚醛树脂与沥青的复合使用均有利于 MgO-C 砖致密程度、常温耐压强度、高温抗折强度的提高。

4 两种添加剂复合使用对镁碳砖性能的影响

在 MgO-C 砖中加入 TiN 虽然可以起到防氧化的作用，但由于其氧化过程中伴随较大的体积效应，使气孔率增大，不仅降低其高温抗折强度，也使其防氧化效果并不显著，然而 TiN 有最重要的优点即可以提高 MgO-C 砖的抗渣侵蚀性，这是目前生产中所用的添加剂如 Al 粉、B₄C 等做不到的，所以本章重点研究含 TiN 的复合添加剂，期望得到在足够的高温抗折强度和良好的防氧化效果的基础上具有更好的抗侵蚀性的复合添加剂。

4.1 试验

4.1.1 试验设计

本章试验所用原料与 3.1 节中原料相同。由于目前实际生产中所用的添加剂主要是金属 Al 粉和 B₄C，所以本试验将对 TiN 和 Al 粉（或 B₄C）在 MgO-C 砖中的复合应用进行研究。试验方案见表 4.1。

表 4.1 试验方案，%

Table 4.1 Experiment formulation, %

试样编号	0#	1#	2#	3#	4#
电熔镁砂 (3~1mm)	50	50	50	50	50
电熔镁砂 (<1mm)	20	20	20	20	20
电熔镁砂 (<0.088mm)	16	16	16	16	16
鳞片石墨	10	10	10	10	10
酚醛树脂	3	3	3	3	3
沥青	1	1	1	1	1
添加剂 (外加)	—	1, TiN 2, Al	2, TiN 1, Al	2.5, Al 0.5, B ₄ C	2, TiN 0.5, B ₄ C

4.1.2 性能检测

试样制备同 3.2.1 节，试样检测方法同 3.2.2 节，试验结果见表 4.2。

表 4.2 试验结果

Table 4.2 Testing results

试样编号	0 [#]	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
气孔率, %	1.9	3.1	4.2	3.8	3.5
体积密度, g/cm ³	3.03	3.00	3.02	2.98	3.03
耐压强度, MPa	46	49	45	44	46
重量变化, %	-6.53	-5.46	-5.94	-5.75	-6.54
脱碳层厚度, mm	4.74	3.50	4.02	3.40	3.86
扩孔, mm	0.9	1.3	0.68	1.8	0.42
高温抗折强度, MPa (1400℃×1h 埋碳)	10.97	15.86	12.43	21.19 (未折)	7.21

4.1.3 结果分析

(1) 高温抗折强度

试验结果表明除 4[#]未加入 Al 粉试样的高温抗折强度降低外, 其它试样的高温抗折强度均有不同程度的提高; 2[#]和 4[#]试样在 TiN 加入量相同时, 高温抗折强度 2[#]试样明显高于 4[#]试样; 1[#]、2[#]和 3[#]试样添加剂总量同为 3%, 但随 Al 粉含量的增加相应试样的高温抗折强度提高, 其中添加 0.5% B₄C、2.5% Al 粉的 3[#]试样的高温抗折强度最高, 均表明 Al 粉在提高高温抗折强度方面具有重要作用。

由图 4.1 表明, 1[#]试样的高温抗折强度大于 2[#]试样的高温抗折强度, 其原因一方面是增大 Al 粉的加入量, 形成的 Al₄C₃增多, 使试样更加致密, 结合作用加强, 提高了试样的高温抗折强度^[54], 另一方面是由于 3.2.3 节(2)中所得结论即随着 TiN 的加入量的增大, 相应试样的高温抗折强度降低。2[#]试样比 1[#]试样的 Al 粉量减小, TiN 量增大, 所以 1[#]试样的高温抗折强度大于 2[#]试样的高温抗折强度。

4[#]试样的高温抗折强度最低, 大大低于未加添加剂的 0[#]空白试样。这表明 TiN 由于氧化后的体积变化导致高温抗折强度降低的缺点必须由有效提高高温抗折强度的添加剂例如 Al 粉复合补强, 而 B₄C、TiN 两种添加剂复合不可选。

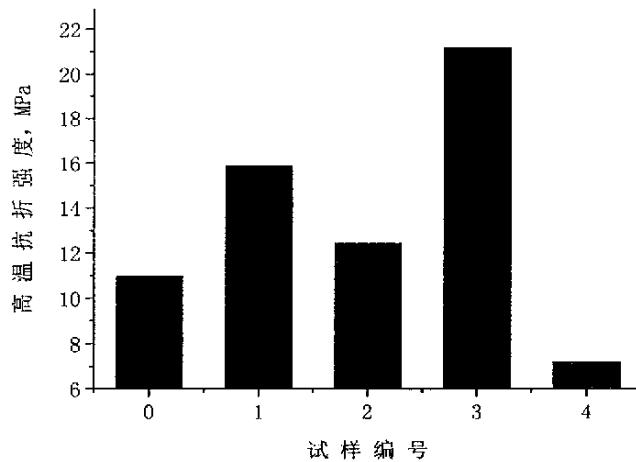


图 4.1 不同添加剂试样高温抗折强度

Fig.4.1 Hot modulus of rupture of specimens with different additives

(2) 防氧化效果

TiN、Al 粉、B₄C 均有防氧化的作用。由图 4.2 可见, 1#与 2#试样比, 1#试样的防氧化效果好于 2#试样的防氧化效果, 说明 Al 粉的防氧化作用强于 TiN; 2#与 4#试样比, 其 TiN 加入量相同, 前者加 1%Al 粉, 后者加 0.5%B₄C, 4#试样的防氧化效果好于 2#试样的防氧化效果, 说明 B₄C 的防氧化作用强于 Al 粉。由此可知, TiN、Al 粉、B₄C 三者中 B₄C 的防氧化作用最强。

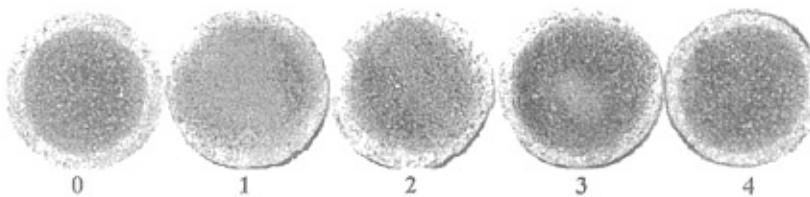


图 4.3 不同添加剂试样防氧化效果

Fig.4.3 Appearance of specimens after oxidation

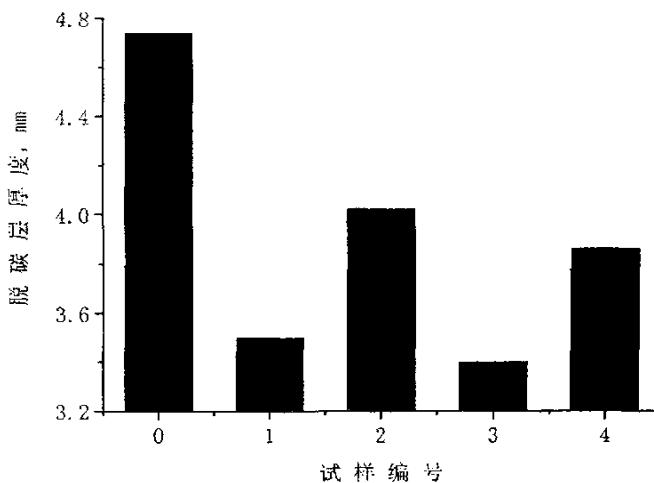
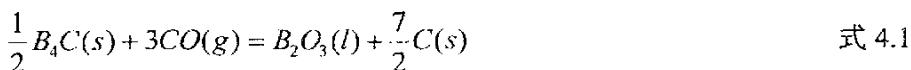


图 4.2 不同添加剂试样脱碳层厚度

Fig.4.2 Decarburization layer thickness of specimens with different additives

由图 4.2、图 4.3 知, 1# 试样的脱碳层厚度小于 2# 试样的脱碳层厚度, 2# 试样的脱碳层结构疏松, 且有掉块现象。其原因是: Al 在 660℃ 时熔化, 表面的 Al 能立即与石墨中的碳反应, 生成的 Al_4C_3 体积膨胀率 $\Delta V=9.48\%$ ^[55]; TiN 在 450℃ 时开始氧化, 生成的 TiO_2 体积膨胀率 $\Delta V=65\%$ 。TiN 与 Al 粉相比, 随温度升高产生的体积效应要高很多, 过大的体积膨胀易导致试样的结构疏松, 因此当加入少量 TiN (1% TiN、2% Al) 时, 体积膨胀较小, 填充了气孔, 抑制了碳的氧化, 当加入 2% TiN、1% Al 时, 体积膨胀过大, 导致试样结构疏松, 显著降低了防氧化效果, 且 TiN 氧化反应温度较低, 而 Al 粉一系列反应的温度范围较宽, 所以, Al 粉加入量多的 1# 试样的防氧化效果好于 Al 粉加入量少、TiN 加入量多的 2# 试样。

2#、3#、4# 试样比较, 可以看出 Al 粉、 B_4C 复合使用的 3# 试样的抗氧化效果显著。4# 试样的脱碳层厚度小于 2# 试样的脱碳层厚度, 这是由于 B_4C 与 CO 反应 (式 4.1), 生成液相 B_2O_3 , 并沉积 C, 堵塞了气孔, 抑制了 C 的氧化, 不会发生体积膨胀过大而引起的试样结构疏松, 所以 4# 试样得到优于 2# 试样的防氧化效果。



(3) 抗渣性

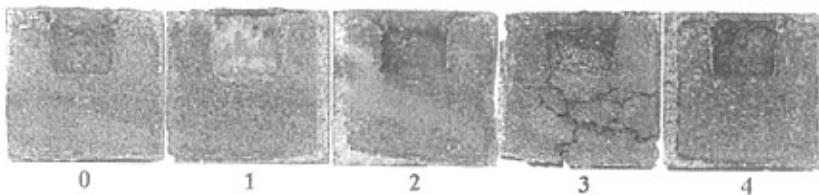


图 4.4 不同添加剂试样渣侵后外观

Fig.4.4 Appearance of specimens with different additives after slag corrosion

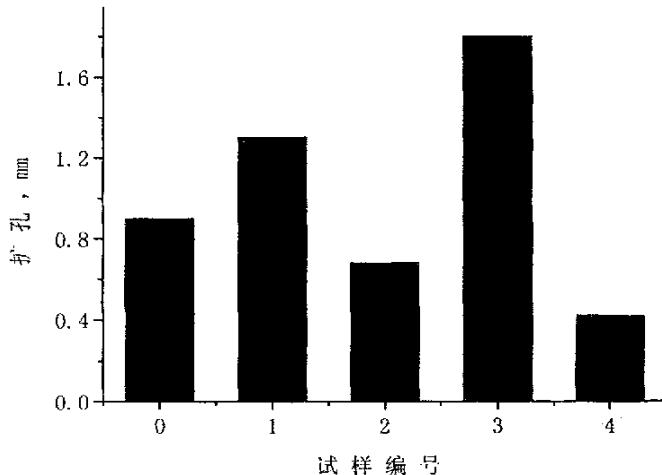


图 4.5 不同添加剂对试样抗渣侵蚀性影响

Fig.4.5 Effect of different additives on slag resistance of specimens

由图 4.4 和图 4.5 可知, 无 TiN、加入 0.5% B₄C、2.5% Al 粉的 3# 试样的抗渣性最差, 远不如 0# 空白试样, 且 3# 试样出现严重的大裂纹。这是由于金属 Al 粉与炉渣中的 CaO 等发生反应生成易熔化合物, 从而降低了试样的抗渣性, Al 粉和碳反应生成的 Al₄C₃ 极易水化, 使 MgO-C 砖产生严重的龟裂, 进一步降低了 MgO-C 砖的抗渣性, 所以加入 Al 粉、B₄C 虽然可以提高试样的抗氧化性, 但却严重降低了试样的抗渣性。

1# 与 0# 试样比, 可知当 TiN 加入量少, 而 Al 粉加入量过多时, 试样的抗渣性

降低，不如0[#]空白试样，表明1%TiN对提高抗渣性的贡献不足以补偿2%Al粉降低抗渣性的损失，同样也说明了Al粉对抗渣性的不利影响。

添加2%TiN的2[#]、4[#]试样的扩孔皆小于0[#]空白试样，其抗渣性明显提高，这是由于TiN发生氧化反应生成金红石型TiO₂，在MgO-C砖内部与方镁石发生反应生成正钛酸镁(2MgO·TiO₂)（见图4.6）^[56]，在砖与渣的交界处反应生成CaTiO₃（见图4.7），2MgO·TiO₂、CaTiO₃均是高熔点矿物，可以提高熔渣的粘度，从而提高抗渣性，所以2[#]、4[#]试样的抗渣性均比0[#]试样好，说明TiN的抗渣作用显著。

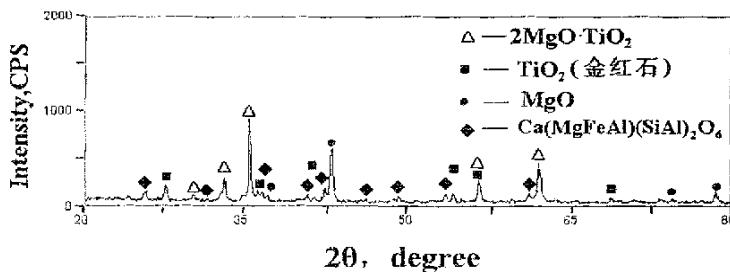


图4.6 添加TiN的MgO-C砖烧后的XRD图谱(1580℃×2h)

Fig.4.6 XRD patterns of MgO-C brick with TiN after calcining (1580°C × 2h)

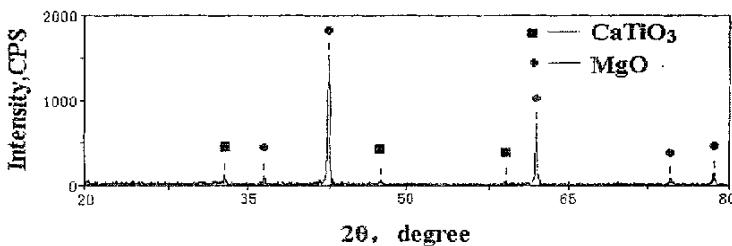


图4.7 添加TiN的MgO-C砖与渣反应后的XRD图谱(1580℃×2h)

Fig.4.7 XRD patterns of MgO-C brick with TiN after slag corrosion (1580°C × 2h)

(4) 显微结构分析

对0[#]、2[#]、4[#]试样进行显微结构分析。

由图4.8可知，2[#]、4[#]试样的脱碳层厚度差别不显著，都小于0[#]试样的脱碳层厚度，但2[#]试样的脱碳层中颗粒料较多，不易形成连续的空隙，而4[#]试样的脱碳层中颗粒料较少，一旦形成连续的空隙层，极易造成致密层的整体脱落，所以

虽然从扩孔程度上看，4"试样的抗渣性略优于2"试样，但从显微结构分析，2"试样的抗渣性要优于4"试样。

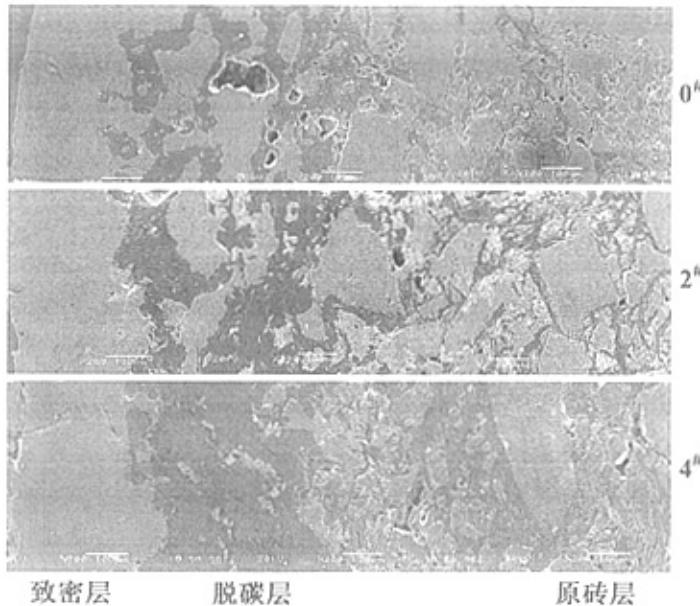


图 4.8 渣蚀后试样的 SEM 图片 ($\times 200$)

Fig. 4.8 SEM photographs of specimens after slag erosion

综合以上试验结果，脱碳层厚度： $0'' > 2'' > 4'' > 1'' > 3''$

扩孔程度： $3'' > 1'' > 0'' > 2'' > 4''$

高温抗折强度： $4'' < 0'' < 2'' < 1'' < 3''$

三者比较，很难确定综合效果较好的试样。

综合以上分析可知，TiN、Al 粉、B₄C 三种添加剂对 MgO-C 砖性能的影响各具特点，Al 粉有利于高温抗折强度的提高，但其防氧化效果不如 B₄C，对抗渣性具有负面影响；B₄C 的抗氧化效果最佳，但其对高温抗折强度的提高不如 Al 粉，且严重降低试样的抗渣性，通常加入量不能超过 1%；而 TiN 能够显著提高抗渣性，但其防氧化效果不如 Al 粉、B₄C，对高温抗折强度有负面影响。TiN、Al 粉、B₄C 三种添加剂既有有利的方面，又有不利的方面，如果能够利用这三种添加剂的有利方面，那么就可以得到既具有足够的高温抗折强度、良好的防氧化效果，又具有优异的抗渣性的复合添加剂，所以在 MgO-C 砖中复合使用 TiN、Al 粉、B₄C

三种添加剂需要进一步的研究。

4. 2 本章结论

- (1) 对高温抗折强度, Al 粉加入量最多的 4" 试样的高温抗折强度最大, 而没有 Al 粉, 仅有 B₄C、TiN 复合使用的试样的高温抗折强度最差, 大大低于空白试样, 表明 Al 粉在提高 MgO-C 砖高温抗折强度方面具有重要作用;
- (2) 脱碳层厚度表明, B₄C 的防氧化作用最明显;
- (3) 渣侵后扩孔程度表明, B₄C、TiN 复合使用的试样的抗渣性最好, Al 粉、B₄C 复合使用的试样的抗渣性最差, 大大低于空白试样, 表明 TiN 添加剂提高 MgO-C 砖抗渣性的作用显著;
- (4) 显微结构分析得出, Al 粉、TiN 复合添加使用的试样的抗渣性优于 B₄C、TiN 复合使用的试样的抗渣性。

5 三种添加剂复合使用对镁碳砖性能的影响

由第4章可知, TiN、Al粉、B₄C三种添加剂对MgO-C砖性能的影响各具特点, 其中Al粉有利于MgO-C砖高温抗折强度的提高, B₄C抗氧化效果最佳, 而TiN能够显著提高其抗渣性, 若将三种添加剂同时加入MgO-C砖中, 是否会全面优化MgO-C砖性能还未可知, 为此本章将重点研究复合加入TiN、Al粉、B₄C三种添加剂对MgO-C砖性能的影响。

5.1 试验

5.1.1 试验设计

鉴于第4章试验结论表明TiN、Al粉、B₄C具有改善MgO-C砖性能的不同优点的同时也各具损害MgO-C砖性能的不足, 如Al粉、B₄C均可降低MgO-C的抗渣性, 其中B₄C更甚, 二者共存时会加重其损害, 因此应严格控制其用量, 为此将B₄C加入量定为0.5%, Al粉加入量为0.5%及1%, 而TiN因氧化过程伴随的体积效应大, 造成对MgO-C砖强度的影响, 加入量也不能过多, 定为1%、2%。具体试验方案见表5.1, 本章试验所用原料与3.1节中原料相同。

表 5.1 试验方案, %

Table 5.1 Experiment formulation, %

试样编号	0 [#]	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
电熔镁砂(3~1mm)	50	50	50	50	50
电熔镁砂(<1mm)	20	20	20	20	20
电熔镁砂(<0.088mm)	16	16	16	16	16
鳞片石墨	10	10	10	10	10
酚醛树脂	3	3	3	3	3
沥青	1	1	1	1	1
添加剂(外加)	—	1, TiN 0.5, Al 0.5, B ₄ C	2, TiN 0.5, Al 0.5, B ₄ C	1, TiN 1, Al 0.5, B ₄ C	2, TiN 1, Al 0.5, B ₄ C

5.1.2 性能检测

试样制备见 3.2.1 节, 试样检测方法见 3.2.2 节, 试验结果见表 5.2。

表 5.2 试验结果

Table 5.2 Testing results

试样编号	0 [#]	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
气孔率, %	2.3	3.4	3.2	2.7	2.7
体积密度, g/cm ³	3.02	3.01	3.01	3.02	3.01
耐压强度, MPa	44	47	43	52	53
重量变化, %	-6.42	-4.74	-4.54	-4.86	-5.27
脱碳层厚度, mm	4.52	3.65	3.76	3.14	3.38
扩孔, mm	0.82	0.50	0.42	0.48	0.40
高温抗折强度, MPa (1400℃×1h 埋碳)	10.56	13.61	11.53	18.17	16.04

5.1.3 结果分析

(1) 高温抗折强度

图 5.1 表明, 加入三种添加剂后, 试样的高温抗折强度均有不同程度的提高。1[#]试样与 3[#]试样、2[#]试样与 4[#]试样相比可知, 试样的高温抗折强度随着 Al 粉加入量的增加而提高; 1[#]试样与 2[#]试样、3[#]试样与 4[#]试样相比可知, 试样的高温抗折强度随着 TiN 的加入量的增加而降低, 这与 4.1.3 节(1)的结论一致。进一步说明 Al 粉在提高 MgO-C 砖高温抗折强度方面具有重要作用, 而 TiN 有损于 MgO-C 砖的高温抗折强度。本章试验以 3[#]试样高温抗折强度最高。

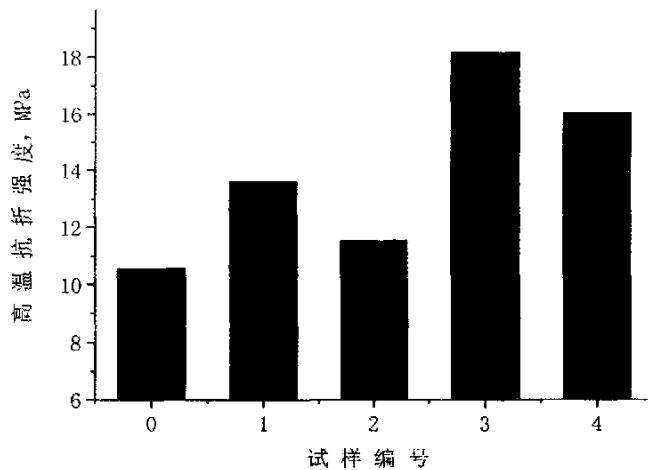


图 5.1 不同添加剂试样高温抗折强度

Fig.5.1 Hot modulus of rupture of specimens with different additives

(2) 防氧化效果

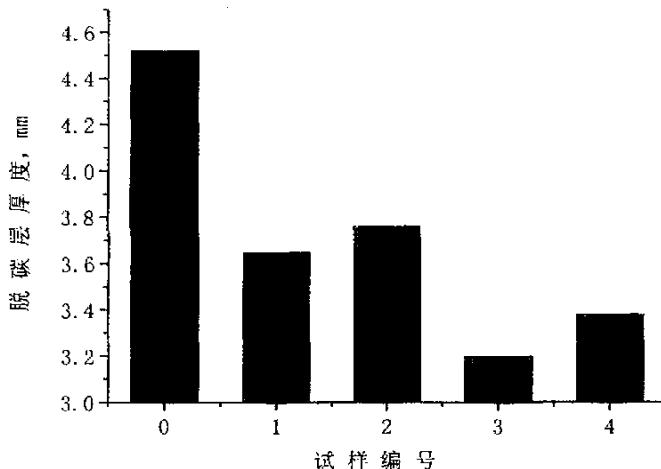


图 5.2 不同添加剂试样脱碳层厚度

Fig.5.2 Decarburization layer thickness of specimens with different additives

图 5.2 表明，加入三种添加剂后，试样的抗氧化性均有不同程度的提高。1#试样与3#试样、2#试样与4#试样相比可知，当Al粉、B₄C、TiN三种添加剂复合使用时，Al粉和B₄C总量适当增加时，可提高其防氧化效果；1#试样与2#试样、

3[#]试样与4[#]试样相比可知, TiN的加入量由1%增加到2%时, 由于TiN氧化伴随的体积效应过大, 对试样的防氧化效果起负面作用。本章试验以3[#]试样抗氧化性最好。

(3) 抗渣性

图5.3表明, 加入三种添加剂后, 试样的抗渣性均有不同程度的提高。1[#]试样与2[#]试样、3[#]试样与4[#]试样相比可知, 当Al粉、B₄C、TiN三种添加剂复合使用时, TiN的加入量由1%加到2%时, 试样的扩孔减小, 试样的抗渣侵蚀性得到显著的提高; 1[#]试样与3[#]试样、2[#]试样与4[#]试样相比可知, Al粉的加入量由0.5%加到1%时, 由于抗氧化能力的提高, 使脱碳层变薄, 减轻熔渣的渗透深度, 试样的抗渣性有微弱提高, 但效果不如TiN明显, 因此加入2%TiN、1%Al粉的4[#]试样的抗渣性最好。

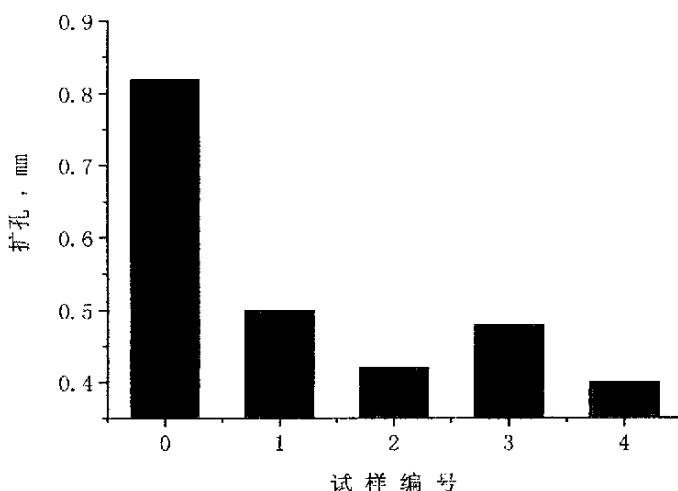


图5.3 不同添加剂对试样抗渣侵蚀性影响

Fig.5.3 Effect of different additives on slag resistance of specimens

综合以上试验结果, 脱碳层厚度: 0[#]>2[#]>1[#]>4[#]>3[#]

扩孔程度: 0[#]>1[#]>3[#]>2[#]>4[#]

高温抗折强度: 0[#]<2[#]<1[#]<4[#]<3[#]

从MgO-C砖的高温抗折强度、抗渣性及抗氧化性等方面比较, 4[#]试样的综合效果最好。

5.1.4 显微结构分析

对 1[#]、2[#]、3[#]、4[#] 试样进行显微结构分析。

(1) 1[#] 试样的显微结构分析

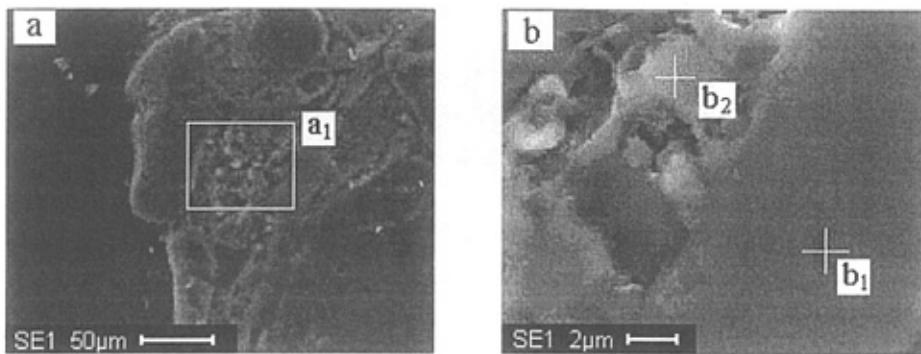


图 5.4 1[#] 试样渣侵后反应层的 SEM 照片

Fig.5.4 SEM photographs of reaction zone in specimen 1[#] after slag erosion

表 5.1 1[#] 试样渣侵后反应层的 EDAX 分析 (x)

Table 5.1 EDAX analysis of reaction zone in specimen 1[#] after slag erosion %

Spectrum	O	Mg	Al	Si	Ca	Ti	Fe
a ₁	53.29	12.80	9.52	3.15	18.82	0.85	1.56
b ₁	49.40	2.51	16.55	—	25.36	2.10	4.09
b ₂	52.87	2.36	15.28	2.8	23.46	1.14	2.10

图 5.4 中的 b 图为 a 图方框区 a₁ 的放大图。由图 5.4、表 5.1 可知，在 a 图方框区 a₁ 内有 0.85x% 的 Ti 存在，在 b 图中 b₁、b₂ 两点分别有 2.10x% 和 1.14x% 的 Ti 存在，结合 4.1.3 节(3)中图 4.7 可知在 a₁ 区 TiN 氧化产物 TiO₂ 在渣侵过程中与渣中成分发生反应生成了熔点高达 1970℃ 的 CaTiO₃ 并溶于渣中。根据文献^[57]，渣中高熔点矿物相多，则炉渣的熔点高，粘度大。因此 CaTiO₃ 溶于渣中，可以提高熔渣的粘度，减轻熔渣的渗透深度，表明了 TiN 加入 MgO-C 砖中提高其抗渣性的作用机理。

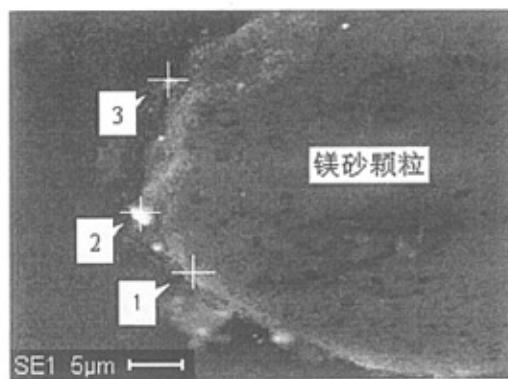


图 5.5 1# 试样渣侵后脱碳层的 SEM 照片

Fig.5.5 SEM photograph of decarbonization layer in specimen 1# after slag erosion

表 5.2 1# 试样渣侵后脱碳层的 EDAX 分析 (x)

Table 5.2 EDAX analysis of decarbonization layer in specimen 1# after slag erosion %

Spectrum	N	O	Mg	Ca	Ti
1	—	51.55	43.11	2.26	3.09
2	29.61	21.92	2.53	—	45.93
3	14.97	41.08	10.24	2.96	30.75

由图 5.5、表 5.2 可知，1、2、3 点均位于 MgO 颗粒边缘；由于渣侵试验是在 1580℃下进行，CaO 与 TiO₂、MgO 与 TiO₂ 均可生成 CaTiO₃、2MgO·TiO₂，所以 1 点为 MgO 及少量的 CaTiO₃、2MgO·TiO₂；TiN 为非化学计量化合物，其组成范围为 TiN_{0.6}~TiN_{1.16}，2 点的 Ti:N 比远大于 1:0.6，因此有大量的 Ti 剩余，即 TiN 颗粒表面发生氧化，生成了 TiO₂，且有部分的 TiO₂ 与 MgO 反应生成 2MgO·TiO₂，未被氧化的 TiN 其组成约为 TiN_{0.82}；3 点为 MgO、CaO 与部分 TiN 氧化的产物 TiO₂ 反应生成的 2MgTiO₄、CaTiO₃，未氧化的 TiN 其组成约为 TiN_{0.89}。上述分析表明 TiN 在脱碳层中反应，生成高熔点的 2MgO·TiO₂ 和 CaTiO₃ 均有利于 MgO-C 砖抗渣性的提高。

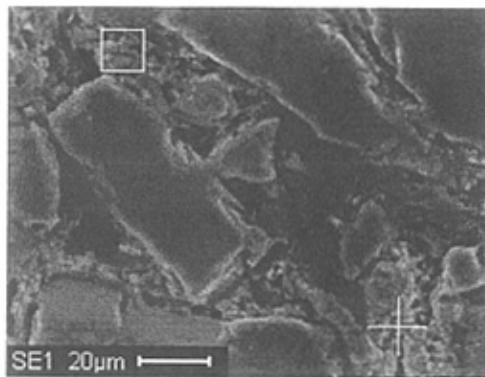


图 5.6 1# 试样渣侵后原砖层的 SEM 照片

Fig.5.6 SEM photograph of layer without being eroded by slag in specimen 1# after slag erosion

表 5.3 1# 试样渣侵后原砖层的 EDAX 分析 (%)

Table 5.3 EDAX analysis of layer without being eroded by slag in specimen 1# after slag erosion %

Spectrum	C	N	O	Mg	Al	Si	Ti
面	64.24	—	18.41	16.17	0.24	0.14	0.80
点	16.42	21.73	15.64	8.61	—	—	37.6

由图 5.6、表 5.3 可知，面区有 64.24% 的碳，说明原砖层内有大量的石墨未氧化；点处 Ti: N 比为 $1: 0.58$ 大于 $1: 0.6$ ，说明有部分的 TiN 氧化生成了 TiO_2 ，结合 4.1.3 节(3)中图 4.6 可知 TiO_2 与 MgO 反应形成了高熔点的 $2\text{MgO} \cdot \text{TiO}_2$ ，表明 TiN 起到了抑制石墨氧化的作用。

(2) 2#试样的显微结构分析

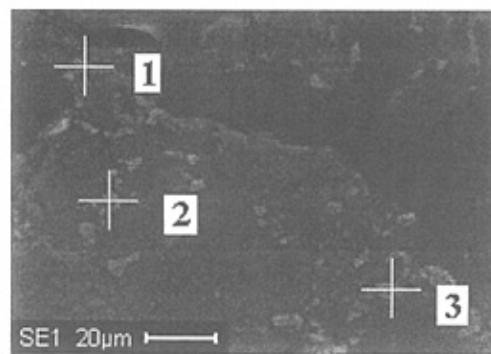


图 5.7 2#试样渣侵后脱碳层的 SEM 照片

Fig.5.7 SEM photograph of decarbonization layer in specimen 2" after slag erosion

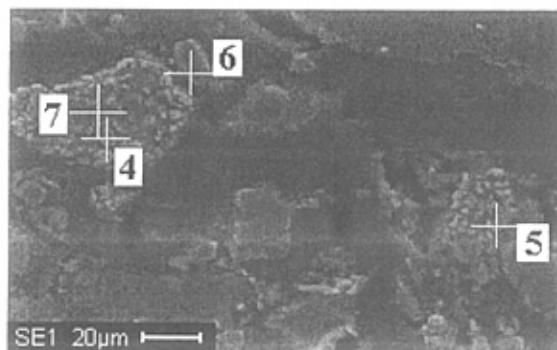


图 5.8 2#试样渣侵后原砖层的 SEM 照片

Fig.5.8 SEM photograph of layer without being eroded by slag in specimen 2" after slag erosion

表 5.4 2" 试样渣侵后各层的 EDAX 分析 (x)

Table 5.4 EDAX analysis of layers in specimen 2" after slag erosion %

Spectrum	C	N	O	Mg	Si	Ti
1	—	—	57.33	26.01	10.70	5.96
2	6.2	48.8	—	—	—	45
3	30.87	17.06	14.60	1.61	—	35.87
4	17.26	37.18	—	—	—	45.58
5	18.1	13.27	23.20	4.94	—	40.5
6	11.8	—	44.10	44.10	—	—
7	4.69	—	46.87	45.29	—	1.58

由图 5.7、图 5.8、表 5.5 可知，点 3 处 TiN 不完全氧化，剩余石墨量比点 2 处多，表明所加添加剂抑制了石墨的氧化，减轻了渣蚀程度。

根据 1.3.3.1 节中 2) 可知，在标准状态下，当温度超过 1249°C 时，反应式 5.1 将会自发进行，生成 TiC。



TiC 是碳和钛的化合物，其熔点很高，组成范围很宽，从 $TiC_{0.5}$ 到 $TiC_{0.97}$ 都是稳定的。TiC 的晶体结构为面心立方结构，原子半径大的金属钛原子占据面心立方晶格的点阵位置，呈紧密堆积。而原子半径小得多的碳原子则填充于各晶面的中心位置。TiC 的物理性质见表 5.5^[18]。

表 5.5 TiC 和 TiN 的性质比较

Fig.5.5 Comparison of properties of TiC and TiN

性质	TiC	TiN
分子量	59.9	61.9
化学计量组成	20.05% C	22.63% N
晶型	NaCl 型	NaCl 型
晶格常数 (nm)	0.4318~0.4328	0.4240~0.4249
熔点 (K)	3340~3530	3223
密度 (g/cm ³)	4.90~4.93	5.39~5.44
热导率 [W/(m·K)]	17~24	19
热膨胀系数 (10 ⁻⁶ /K)	7.40~7.95	9.35
显微硬度 Hv (GPa)	30~32	20~20.5
弹性模量 (GPa)	315~450	251

由表 5.5 可知, TiN 和 TiC 具有相似的结构和性能, TiC 点阵中 C 原子可以被点阵中的 N 原子以任何比例替代, 形成一种连续固溶体 $\text{Ti}(\text{C}_{1-x}, \text{N}_x)$ ($0 \leq x \leq 1$)。 $\text{Ti}(\text{C}_{1-x}, \text{N}_x)$ 的性能随组成 x 的改变而有所变化。 $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$ 为光泽性的黑色粉末, 是一种“零维”的三元固溶体。它兼具 TiN 和 TiC 的优点, 具有高熔点、高硬度、耐磨、耐氧化、耐腐蚀等特性, 并具有良好的导热性、导电性和化学稳定性, 是一种性能优良、用途广泛的非氧化物材料^[58]。

根据文献^[18], 将 TiC 和 TiN 粉末按一定配比混合均匀后, 在一定温度和氮气压力条件下保温即可获得 $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$ 固溶体粉末, 且在合成 $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$ 固溶体粉末的过程中, 1000℃开始出现 $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$ 固溶体衍射峰, 随着温度升高, 固溶体衍射峰强度逐渐增强, 当温度达到 1500℃时, 基本上只有单一的固溶体衍射峰, 说明已完全形成 $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$ 固溶体。

本论文抗渣性试验是在 1580℃下进行的, 所以 TiN 和 TiC 可以生成 $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$ 固溶体, 即 2 点、4 点是 $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$ 固溶体。

点 5 为 TiN 部分氧化的产物 TiO_2 , 部分 TiO_2 与 MgO 反应生成的 $2\text{MgO} \cdot \text{TiO}_2$ 以及 TiN 与 TiC 反应生成的 $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$ 固溶体; 点 6 在 MgO 颗粒边缘, 有 MgO 和 C; 点 7 在镁砂颗粒中间, 由于该镁砂颗粒上覆盖着基质, 所以该点有 1.58x% 的 Ti 和 4.69x% 的 C, 其中 TiO_2 与 MgO 反应生成了 $2\text{MgO} \cdot \text{TiO}_2$ 。

(3) 3#试样的显微结构分析

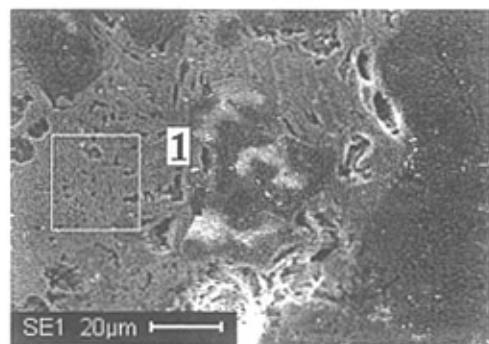


图 5.9 3#试样渣侵后反应层的 SEM 照片

Fig.5.9 SEM photographs of reaction zone in specimen 3# after slag erosion

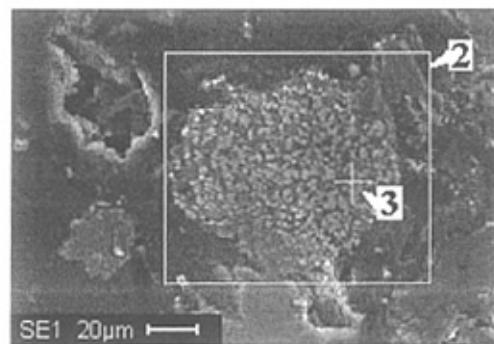


图 5.10 3#试样渣侵后脱碳层的 SEM 照片

Fig.5.10 SEM photograph of decarbonization layer in specimen 3# after slag erosion

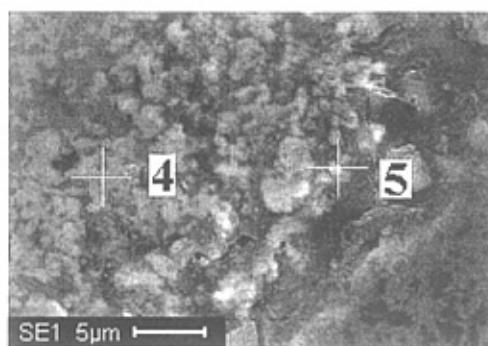


图 5.11 3"试样渣侵后原砖层的 SEM 照片

Fig.5.11 SEM photograph of layer without being eroded by slag in specimen 3" after slag erosion

表 5.6 3"试样渣侵后各层的 EDAX 分析 (x)

Table 5.6 EDAX analysis of layers in specimen 3" after slag erosion %

Spectrum	C	N	O	Mg	Al	Si	Ca	Ti	Fe
1	—	—	67.21	2.52	12.16	1.79	13.86	0.82	1.62
2	68.66	—	15.67	6.06	0.98	1.22	0.98	2.36	—
3	—	53.51	—	—	—	—	—	46.49	—
4	7.81	20.81	25.42	6.17	—	1.36	4.04	35.2	—
5	8.48	—	49.2	12.82	1.22	1.87	5.07	21.34	—

由图 5.9、图 5.10、图 5.11、表 5.6 可知，在反应层的面 1 中有 0.82x% 的 Ti 溶在渣中，表明有 TiO_2 ；在脱碳层中面 2 处有石墨存在；点 3 处有 TiN 剩余，组成范围为 $\text{TiN}_{1.15}$ ；在原砖层中点 4、点 5 在基质部位的颗粒上， TiN 部分生成 TiC ，部分氧化生成 TiO_2 ，与其它成分熔在一起。

(4) 4"试样的显微结构分析

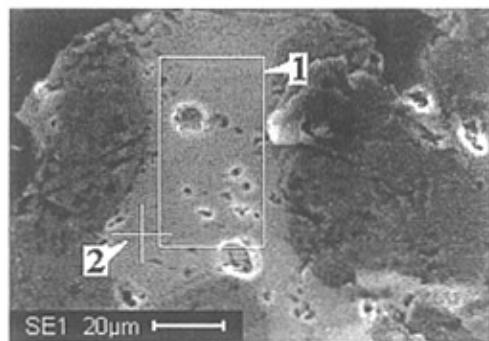


图 5.12 4"试样渣侵后反应层的 SEM 照片

Fig.5.12 SEM photographs of reaction zone in specimen 4" after slag erosion

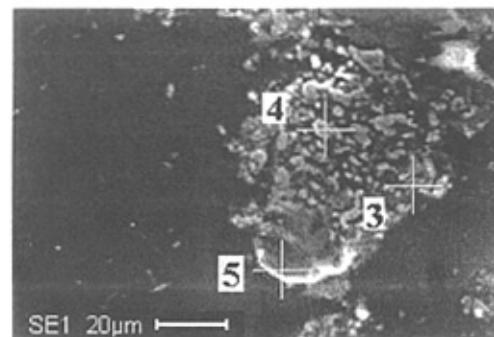


图 5.13 4"试样渣侵后脱碳层的 SEM 照片

Fig.5.13 SEM photograph of decarbonization layer in specimen 4" after slag erosion

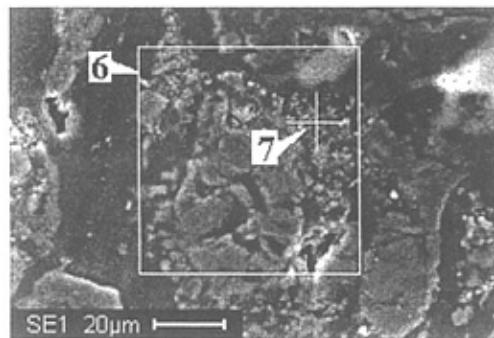


图 5.14 4#试样渣侵后原砖层的 SEM 照片

Fig.5.14 SEM photograph of layer without being eroded by slag in specimen 4# after slag erosion

表 5.7 4#试样渣侵后各层的 EDAX 分析 (x)

Table 5.7 EDAX analysis of layers in specimen 4# after slag erosion %

Spectrum	C	N	O	Mg	Al	Si	Ca	Ti	Fe
1	—	—	57.78	6.50	8.69	2.00	18.58	1.56	4.90
2	—	—	60.32	2.31	8.68	2.67	18.73	2.28	5.02
3	19.48	22.34	25.36	—	—	—	1.27	31.51	—
4	12.41	38.88	—	—	—	—	—	48.71	—
5	—	—	55.65	16.35	26.20	—	—	—	—
6	74.2	—	17.37	6.76	1.00	0.18	0.15	0.34	—
7	34.48	8.85	27.17	11.93	0.41	0.74	0.79	15.63	—

由图 5.12、图 5.13、图 5.14 和表 5.7 可知，在反应层中面 1、点 2 处分别有 1.56x%、2.28x% 的 Ti 存在；在脱碳层中点 3 处 TiN 部分氧化，该点有 TiN、CaTiO₃ 存在；点 4 处是 TiC，TiN 共存；点 5 处生成的是镁铝尖晶石 ($\Delta V=6.9\%$)，使结构致密，从而抑制了砖的氧化；在原砖层中面 6 有大量的石墨存在；点 7 处 TiN 部分氧化。

综合 1#~4#试样的分析结果可知：

在反应层中没有石墨，在渣中有少量的 TiN 氧化产物 TiO₂，TiO₂ 与渣中的 CaO 反应生成 CaTiO₃，其熔点高达 1970℃，增加了渣的粘度，减轻了渣的渗透。

脱碳层由表及里石墨的含量逐渐增加，表明所加添加剂起到了防氧化作用。TiN 氧化形成 TiO_2 ， TiO_2 与 C 反应形成 TiC ， TiN 与 TiC 反应形成 $Ti(C, N)$ 固溶体。 TiC 、 $Ti(C, N)$ 均为高熔点的矿物相，有利于提高试样的抗渣性。

原砖层中，部分 TiN 氧化，消耗了气孔中的 O_2 ，降低了 P_{O_2} ，抑制了石墨的氧化，其中有 $Ti(C, N)$ 固溶体生成，以及 TiN 氧化形成的 TiO_2 与 MgO 反应生成的 $2MgO \cdot TiO_2$ 。

在 $MgO-C$ 砖各层中出现的 $CaTiO_3$ 、 $2MgO \cdot TiO_2$ 、 $Ti(C, N)$ 是 TiN 提高 $MgO-C$ 砖抗渣性的原因。

5.2 本章结论

- (1) 三种添加剂复合使用时， $0.5\%B_4C$ 、 $1\%TiN$ 、 $1\%Al$ 粉复合使用试样的高温抗折强度和防氧化效果最佳， $0.5\%B_4C$ 、 $2\%TiN$ 、 $1\%Al$ 粉复合使用试样的抗渣性效果最佳；
- (2) 渣侵后试样的反应层中没有石墨，在渣中有少量 TiN 的氧化产物 TiO_2 ，其与渣中的 CaO 反应生成 $CaTiO_3$ ，熔点高达 $1970^{\circ}C$ ，增加了渣的粘度，减轻了渣的渗透；
- (3) 渣侵后试样的脱碳层，由表及里石墨的含量逐渐增加，表明所加添加剂起到了防氧化的作用； TiN 氧化形成的 TiO_2 与 C 反应形成 TiC ， TiN 与 TiC 反应形成 $Ti(C, N)$ 固溶体， TiC 、 $Ti(C, N)$ 均为高熔点的矿物相，有利于提高试样的抗渣性；
- (4) 渣侵后试样的原砖层中，部分 TiN 氧化，消耗了气孔中的 O_2 ，降低了 P_{O_2} ，抑制了石墨的氧化，其中也有 $Ti(C, N)$ 固溶体生成，以及 TiN 氧化形成的 TiO_2 与 MgO 反应生成的 $2MgO \cdot TiO_2$ ；
- (5) 渣侵后试样的各层中出现的 $CaTiO_3$ 、 $2MgO \cdot TiO_2$ 、 $Ti(C, N)$ 是 TiN 提高 $MgO-C$ 砖抗渣性的原因。

结 论

- (1) 合成 TiN 所用的两种原料为锐钛矿型 TiO_2 即钛白粉和鳞片石墨, 采用的两种混合方式对 TiN 合成率的影响不大, 干混略优于湿混; 恒定压力下, 合成温度为 $1400^\circ C$, C/TiO_2 比(摩尔比)为 4: 1 时, TiN 的合成率最高; 恒定压力、相同温度下, 氮气流量对 TiN 合成率影响显著, 在 $0.15m^3/h \sim 0.6m^3/h$ 的氮气流量范围内, TiN 的合成率随着氮气流量的减小而提高;
- (2) $MgO-C$ 砖试样的线膨胀率随着 TiN 加入量的增加而增大; TiN 可以起到防氧化的作用, 但是其防氧化效果并不显著, 所以 TiN 作为防氧化添加剂最好与其他添加剂复合使用; 加入 TiN 可提高试样的抗渣性, 且抵抗高 Al_2O_3 含量渣的能力比抵抗高 Fe_2O_3 含量渣的能力强, 并以加入 2% TiN 抗渣性最好;
- (3) Al 粉、TiN、 B_4C 三种添加剂各具优点, Al 粉可以显著提高 $MgO-C$ 砖的高温抗折强度; B_4C 的防氧化作用明显; TiN 提高 $MgO-C$ 砖的抗渣性的作用显著;
- (4) Al 粉、TiN 复合使用试样的抗渣性优于 Al 粉、 B_4C 或 TiN、 B_4C 复合使用试样; 加入不同比例 TiN、Al 粉、 B_4C 的四个试样中, 以 0.5% B_4C 、2% TiN、1% Al 粉复合加入试样的抗渣性最好; 且 0.5% B_4C 、2% TiN、1% Al 粉复合使用试样的高温抗折强度、防氧化效果、抗渣性均优于任两种添加剂复合使用的试样。
- (5) 显微结构表明, 渣侵后试样的反应层中没有石墨, 在渣中有少量 TiN 的氧化产物 TiO_2 , 与渣中的 CaO 反应生成 $CaTiO_3$; 脱碳层由表及里石墨的含量逐渐增加, TiN 氧化生成的 TiO_2 与 C 反应生成 TiC , TiN 与 TiC 反应生成 $Ti(C, N)$ 固溶体; 原砖层部分 TiN 氧化, 有 $Ti(C, N)$ 固溶体生成以及 TiN 氧化生成的 TiO_2 与 MgO 反应生成的 $2MgO \cdot TiO_2$; 这些反应及生成的物质是 TiN 提高 $MgO-C$ 砖试样的抗渣性的主要原因。

参考文献

- [1] 王诚训. MgO-C 质耐火材料. 北京: 冶金工业出版社, 1995: 31~85
- [2] 李连洲译. MgO-C 耐火材料在不同温度下于空气中的氧化机理. 国外耐火材料, 2001, 26 (2): 48
- [3] Emad Mohamed M. EWAIS. Carbon Based Refractories. Journal of the Ceramic Society of Japan, 2004, 112 (10): 523~526
- [4] 王恩慧主编. 菱镁耐火材料. 沈阳: 辽宁科学技术出版社, 1999: 147~148
- [5] 山口等. 全碳镁碳砖的研制. 耐火物, 1993, 2 (3): 9
- [6] 张文杰, 李楠. 碳复合耐火材料. 北京: 科学出版社, 1990: 51
- [7] 李新建, 柯昌明, 李楠. 含碳耐火材料的防氧化方法. 耐火材料, 2006, 40 (2): 133~135
- [8] Rigaud M. New akkitives in carbon-bonded refractories. Ceramurgia, 1997, 27 (2): 81~87
- [9] 徐慧译. 添加铝和硅的 MgO-C 质耐火材料在空气中的氧化. 国外耐火材料, 2001, 26 (6): 27
- [10] Oxidational Mechanism of MgO-C Refractories on the Condition of different Temperature and air. British Ceramic Transactions, 2000, 99 (3): 124~128
- [11] Apostolopoulos D, Frith M, Strawbridge I. Al/Mg alloy as antioxidant in magnesia-graphite refractories. Steel times, 1994, 222 (1): 11~18
- [12] 廖建国编译. Mg 对 MgO-C 耐蚀性的影响. 国外耐火材料, 2002, 27 (4): 24~28
- [13] Yamaguchi A, Zhang S, Yu J, et al. Behavior of antioxidants added to carbon-containing refractories. UNITECR, 1995: 341~348
- [14] 刘俊光译. 硼化物在碳结合耐火材料中的应用. 国外耐火材料, 1995, 20(9): 28
- [15] 桂明玺. 转炉用耐火材料的损毁. 国外耐火材料, 2002, 27 (1): 9~10
- [16] 陈肇友. 含碳耐火材料中添加剂的热力学行为. 耐火材料, 1988, 22 (2): 51
- [17] 出守信等. 含碳耐火材料中 Si 和 SiC 抑制碳氧化的机理. 耐火材料, 1995, 29 (1): 15
- [18] 郭瑞松等编著. 工程结构陶瓷. 天津: 天津大学出版社, 2002: 209~216

- [19] А.А.Громов. СИНТЕЗ НИТРИДСОЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ ДЛЯ ТЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ СЖИГАНИЕМ ПОРОШКОВ МЕТАЛЛОВ В ВОЗДУХЕ. Огнеупоры и техническая керамика, 2006: 139~140
- [20] Hideyuki Kuwahara, Naoko Mazaki. Mechanical properties of bulk sintered titanium nitride ceramics. Materials Science and Engineering A319~321(2001): 687~688
- [21] 萧世槐. 氮化钛粉末生产工艺及其应用进展. 矿冶, 1997, 6 (2): 59~62
- [22] 黄金昌. 碳氧化钛基金属陶瓷. 稀有金属与硬质合金, 1994, 22 (4): 43~49
- [23] X.B.Tian, Z.M.Zeng. Properties of titanium nitride fabricated on stainless steel by plasma-based ion implantation/deposition. Materials Science and Engineering A282 (2000): 164~165
- [24] Il-seok Kim, Prashant N. Kumta. Hydrazide sol-gel process: A novel approach, for synthesizing nanostructured titanium nitride. Materials Science and Engineering B98 (2003): 123~124
- [25] 虞觉奇, 易文质, 陈邦迪, 陈宏鉴. 二元合金状态图集. 上海: 上海科学技术出版社, 1987: 23~24
- [26] 李荣久. 陶瓷-金属复合材料. 北京: 冶金工业出版社, 1995: 114
- [27] 江涛, 马敏庄. 氮化钛的制备及表征. 分析测试学报, 1999, 18 (4): 47
- [28] 胡宝玉, 徐延庆, 张宏达. 特种耐火材料实用技术手册. 北京: 冶金工业出版社, 2004: 383
- [29] 邓世均. 高性能陶瓷图层. 北京: 化学工业出版社, 2003: 172~173
- [30] 吴锋, 李志坚等. 碳热还原氮化合成 TiN 的研究. 耐火材料, 2006, 40 (2): 89~91
- [31] 李奎, 潘复生, 汤爱涛. TiC、TiN、Ti (C、N) 粉末制备技术的现状及发展. 重庆大学学报 (自然科学版), 2002, 25 (6): 136~138
- [32] 王为民. 自蔓延高温合成法制备 TiN 陶瓷粉末. 武汉工业大学学报, 1995, 17 (3): 16
- [33] MUNIR. The Synthesis of Titanium nitride by self-propagating combustion synthesis. Hightemp High-pressor, 1998, 20 (5): 19
- [34] 刘兵海. 微波碳热还原法制备 TiN. 金属学报, 1996, 32 (9): 920~925

- [35] Wexler D. Ti-TiN hardmetals prepared by in situ formation of TiN during reactive ball milling of Ti in ammonia. *Journal of Alloys and Compounds*. 2000, 43 (309): 201~207
- [36] ZHANG F. Formation of titanium nitrides via wet reaction ball milling. *Journal of Alloys and Compounds*. 2000, 43 (307): 249~253
- [37] 刘志坚. 机械合金化反应合成 TiN. 粉末冶金技术, 1997, 15 (2): 110
- [38] 邹东利, 阎殿然, 郭亚昆, 刘瑛凯, 卢国起. 反应室沉积 TiN/AlN 复相陶瓷的研究. 热加工工艺, 2006, 35 (7): 13
- [39] 向其军, 刘咏, 刘伯威, 张永红. TiN-SiC 复合陶瓷材料的研制. 硬质合金, 2005, 22 (2): 78
- [40] T.Valente, F.P.Galliano. Corrosion resistance properties of reactive plasma-sprayed titanium composite coatings. *Surface & Coatings Technology*. 127 (2000): 86~87
- [41] M.V.斯温主编. 陶瓷的结构与性能. 北京: 科学出版社, 1998: 110~111
- [42] 陈淑花, 潘应君, 陈大凯等. 刀具表面超晶格 TiN/AlN 纳米多层膜的制备和研究. 工具技术, 2006, 40 (5): 16
- [43] 魏晓芸, 王建忠, 刘燕萍等. 等离子合成 TiN 渗镀层组织结构及耐蚀性研究. 腐蚀科学与防护技术, 2006, 18 (1): 12
- [44] Z.D.Cui, S.L.Zhu. Microstructure and wear performance of gradient Ti/TiN metal matrix composite coating synthesized using a gas nitriding technology. *Surface & Coatings Technology* 190 (2005): 309~310
- [45] Mudesh Kumar, Rajkumar. Effect of plasma immersio ion implantation on the thermal stability of diffusion barrier layers. *Surface & Coatings Technology*. 186 (2004): 77~78
- [46] 石井章生, 中村伦等. 含碳耐火材料及其制造方法. 中国, 发明专利, 01800783.X, 2002-8-28
- [47] 薛向欣, 谢朋等. 原位 TiN/O'-Sialon 复相材料的抗渣侵蚀性能. 中国有色金属学报, 2004, 14 (7): 1089~1094
- [48] 吴峰. 氮化钛的合成及其对镁碳砖性能的影响: 硕士学位论文. 鞍山: 鞍山科技大学, 2005
- [49] 常铁军, 祁欣. 材料近代分析测试方法. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 2000: 72~73

- [50] 饶东生主编. 硅酸盐物理化学. 北京: 冶金工业出版社, 1991: 164~264
- [51] 罗锡山. 氢化钛直接反应合成氮化钛的研究. 粉末冶金工业, 1997, 7 (3): 29~30
- [52] 郭海珠, 余森编著. 实用耐火材料手册. 北京: 中国建材工业出版社, 2000: 529~554
- [53] 王俭, 彭强, 毛裕文译. 渣图集. 北京: 冶金工业出版社, 1989: 30~51
- [54] Watanabe K, Yabuta K, Okamoto H, Yamamoto H. Oxidation behavior of MgO-C bricks with various additives. Unitecr'95 Congress, 1995, 3 (11): 9~22
- [55] 柴剑玲. 添加 Al 粉和 Si 粉镁碳砖的防氧化机理. 耐火材料, 2002, 36 (1): 50
- [56] 李志坚, 吴锋等. 防氧化剂 TiN 和 Al 对 MgO-C 砖性能的影响. 耐火材料, 2006, 40 (5): 329~331
- [57] 冯聚和主编. 氧气顶吹转炉炼钢. 北京: 冶金工业出版社, 1995: 71
- [58] 潘复生, 汤爱涛, 李奎著. 碳氮化钛及其复合材料的反应合成. 重庆大学出版社, 2005: 17~18

致 谢

本论文是在导师李志坚教授的精心指导和悉心教诲下完成的，从论文的选题、开题，到具体的试验方案设计和试验过程，中后期论文的修改，直到论文的完成，老师不厌其烦地给予了极具耐心和深入细致地修改和最无私的教诲。其中窦叔菊教授及工程中心的其他老师在实验过程和论文的修改方面也给予我大量的帮助，使我增长了很多知识，他们渊博的学识，敏锐的思维，开阔的视野和严谨的治学态度，都给我很深的影响，使我受益匪浅，受用终生。

在课题的完成过程中，我也一直以老师的精神为榜样，抱着严肃认真的态度，积极诚实地对待科学的研究工作。在此我向他们表示衷心的感谢！

另外在完成论文的过程中，无机材料工程中心的老师和同学及师弟、妹也给予了我很大的帮助，使我增长了很多见识，拓宽了知识面，在此一并表示感谢！