

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl⁶



[12] 发明专利申请公开说明书

C04B 35/00
C04B 35/584 B22D 41/54

[21] 申请号 96104708.9

[43]公开日 1997 年 10 月 29 日

[11] 公开号 CN 1163243A

[22]申请日 96.4.19

[71]申请人 北京科技大学

地址 100083北京市海淀区学院路30号

[72]发明人 李文超 仲维斌 钟香崇 王 俭

[74]专利代理机构 北京科技大学专利代理事务所

代理人 刘建民

权利要求书 1 页 说明书 3 页 附图页数 1 页

[54]发明名称 一种连铸水口材料

[57]摘要

本发明属于耐火材料及其制作方法。它提出了以 O'-Sialon 为基、加入 3—7wt%C 及不同的 ZrO₂ 含量即 5—15wt% 和 25—40wt%，分别制成连铸水口的内壁和外壁，从而提高水口材料的强度，避免了水口内壁的粘附堵塞，减缓了融渣对水口壁渣线附近的侵蚀。此外，发明人还给出了不含 β 及 β'-Sialon、ZrN、ZrON 等不利杂相的获得 O'-Sialon-ZrO₂-C 材料的制备方法。

权 利 要 求 书

1、一种以 Sialon (塞隆) 为基加入 C 制成的水口材料, 其特征在于所说的 Sialon 为 O'-Sialon, 分别加 5-15wt% 或 25-40wt% ZrO_2 及 3-7wt% C.

2、一种以 O'-Sialon 为基分别加入 5-15wt% 或 25-40wt% ZrO_2 及 3-7wt% C 所形成的连铸水口材料的制作方法, 它包括球磨、混匀、压制成型、在保护气氛下高温烧结, 其特征在于:

a. 将球磨、混匀、压制成型的 2-7wt% Y_2O_3 + 30-50wt% Si_3N_4 + 15-20wt% SiO_2 + 2-15wt% Al_2O_3 + 3-7wt% C + 5-15wt% 或 25-40wt% ZrO_2 或者是将常压合成的 O'-Sialon 中加入 5-15wt% 或 25-40wt% ZrO_2 及 3-7wt% C, 经球磨、混匀、压制成型后的材料埋入 SiC 粉中;

b. 所述的保护气氛对前一种材料必须是通 N_2 ;

c. 所述的高温烧结是在 1660-1700℃ 下经 2-3 小时的常压烧结.

说明书

一种连铸水口材料

本发明属于耐火材料及其制作方法。

连铸用浸入式水口材料经历了从熔融石英到 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ 及 $\text{ZrO}_2\text{-C}$ 的发展。在我国，目前大多采用 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ 。现在国外正研制或试用 $\text{ZrO}_2\text{-C-ZrB}_2$ 、 $\text{ZrO}_2\text{-SiC-C}$ 、 $\text{CaO-ZrO}_2\text{-C}$ 、 BN-AlN-C 及 Sialon(赛隆)-C 等材料制作连铸水口。但这些材料都程度不同的存在着外壁渣线附近抗熔渣侵蚀较差、内壁因 Al 脱氧形成的未熔 Al_2O_3 的粘附堵塞以及自身强度较低的不足。目前采用在水口中吹氩尽管可以减少 Al_2O_3 粘附，但吹氩波动又带来新的问题，它导致结晶器中钢坯结晶状态受到破坏。

本发明的目的是提高水口强度对薄板连铸尤其重要、改善外壁受渣液的侵蚀和不用吹氩方法避免水口内壁 Al_2O_3 的粘附堵塞。

发明人采用以 O'-Sialon 为基，加入 3-7wt% C 和不同含量的 ZrO_2 分别制成水口内壁和外壁，可弥补现有材料之不足，实现本发明的目的。

本发明的核心内容在于：

1、以 O'-Sialon 为基，加入 5-15wt% ZrO_2 和 3-7wt% C 作为水口内壁。由于 O'-Sialon 与钢液中 Al_2O_3 反应可生成液相，从而避免了 Al_2O_3 在水口内壁的粘附堵塞。但因 ZrO_2 及被钢液润湿，故其含量不宜超过 15wt%。图 1 和图 2 分别为本发明所制成试样 (10wt% ZrO_2 、5wt% C) 和以 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ 所制成的试样在 1600℃ 下，经一小时后表面粘附情况的宏观结果 (图 2 中 a 为粘附层)。两者相比，前者 (图 1) 无粘附，后者 (图 2) 粘附显著。

2、以 O'-Sialon 为基，加入 25-40wt% ZrO_2 和 3-7wt% C 作为水口外壁，由于表层 O'-Sialon 被氧化 (见图 3a) 使 ZrO_2 富集，在熔渣外压下形成致密的抗氧层 (见图 3b)，从而减缓了熔渣对外壁渣线的进一步侵蚀。图 3 为以 O'-Sialon 为基，加入 30wt% ZrO_2 和 5wt% C，在 1600℃ 下经 2 小时试验后的扫描电镜照片。图中 a 为侵蚀的 O'-Sialon 层，b 为富集的抗

侵蚀的 ZrO_2 致密层。此外，还因为 ZrO_2 中固溶了保护渣中的氧化物，使四方 ZrO_2 转变为单斜 ZrO_2 ，其抗热振性能提高，使用寿命延长。

3、本发明的制作方法是：依据相图取 2-7wt% Y_2O_3 、30-50wt% SiN_4 、15-20wt% ZrO_2 （制作水口外壁材料）或 25-40wt% ZrO_2 （制作水口内壁材料），经球磨混匀、压制成型，再埋入 SiC 粉中通 N_2 ，在 1660-1700℃ 下经 2-3 小时常压（即 0.101MPa）烧结即可得理想的没有抗氧化较差的 β -Sialon、 β' -Sialon、 ZrON 及 ZrON 等杂相的应用于水口内壁或外壁材料的 $\text{O}'\text{-Sialon-ZrO}_2\text{-C}$ 。

4、亦可先在常压下合成 $\text{O}'\text{-Sialon}$ 粉，再加入 3-7wt% C 、5-15wt% 或 25-40wt% ZrO_2 ，随后再经球磨、混匀、压制成型、埋入 SiC 粉中，在保护气氛下（如通 N_2 或 Ar 等等），经 1660-1700℃，2-3 小时常压烧结，同样可得到理想的用于水口内壁或外壁材料的 $\text{O}'\text{-Sialon-ZrO}_2\text{-C}$ 。需要指出的是，本发明的前法通 N_2 ，不单为起保护作用，因为 N_2 与其中的 SiO_2 产生化学作用为获得 $\text{O}'\text{-Sialon}$ 所必需，而后者通 N_2 或 Ar 只起保护作用。

$\text{O}'\text{-Sialon}$ 的分子式为 $\text{Si}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_{1+x}\text{N}_{2-x}$ ，其中 $x=0-2$ 。

实施例见表 1、2。

表 1 O'-Sialon-ZrO₂-C 合成(方法 1, wt%)

序号	ZrO ₂	Y ₂ O ₃	SiO ₂	Si ₃ N ₄	Al ₂ O ₃	C	气氛 (SiC+N ₂)	温度 ℃	时间 (小时)	$\sigma_f(20^\circ\text{C})$ MPa	$\sigma_f(1400^\circ\text{C})$ 空气中	K _{IC} MPa·m ^{1/2}	注
1	5.0	5.6	17.4	50.0	15.0	7.0	弱还原	1690	2.5	250	135	3.2	内壁
2	15.0	7.0	20.0	38.7	14.8	4.3	弱还原	1660	2.0	180	173	2.4	内壁
3	25.0	2.0	15.0	41.5	12.7	3.8	弱还原	1670	3.0	228	148	2.7	外壁
4	40.0	5.8	19.2	30.0	2.0	3.0	弱还原	1700	2.5	317	142	2.9	外壁

表 2 O'-Sialon-ZrO₂-C 合成(方法 2, Wt%)

序号	O'-Sialon	ZrO ₂	C	气氛 (SiC+N ₂)	温度 (℃)	时间 (小时)	$\sigma_f(20^\circ\text{C})$ MPa	$\sigma_f(1400^\circ\text{C})$ 空气中	K _{IC} MPa·m ^{1/2}	注
1	91.0	5.0	4.0	弱还原	1670	2.5	190	175	2.8	内壁 用材
2	87.0	10.0	3.0	弱还原	1675	2.6	208	168	2.6	
3	78.0	15.0	7.0	弱还原	1660	3.0	240	160	3.0	
4	83.0	12.0	5.0	弱还原	1700	2.0	210	156	2.7	
5	71.2	25.0	3.8	弱还原	1660	3.0	188	155	2.9	外壁 用材
6	63.0	30.0	7.0	弱还原	1680	2.0	208	166	3.1	
7	57.0	40.0	3.0	弱还原	1700	2.5	254	157	3.0	

说明书附图



图 1

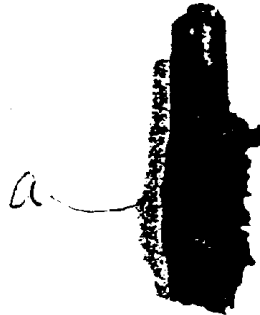


图 2

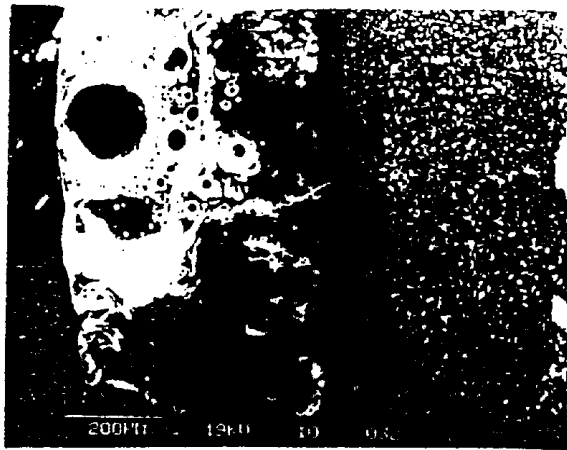


图 3