

# 非氧化物复合耐火材料的热力学性能

洪彦若 吴宏鹏 孙加林

北京科技大学材料科学与工程学院 北京 100083

**摘要** 为了在耐火材料中能地应用非氧化物,系统了解非氧化物的热力学性质是非常必要的。为此,首先分析了非氧化物在氧化气氛下的不稳定性及顺序,并就如何转变这个不利的性质,以实现在氧化气氛下烧结非氧化物复合材料而提出了“逆反应烧结”工艺。在深入研究 Si、Al 系氮化物的氧化机理后发现,当氧分压低于“转换氧分压”时,可显著生成其气态的亚氧化物。亚氧化物可以在邻近表面层沉积,形成致密层。致密层的形成使材料具有“自阻碍氧化”的性能。Si、Al 的加入可增加亚氧化物的含量,从而加厚、加宽致密层,使材料的抗氧化和抗侵蚀能力得到提高。文中详述了  $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{MgO}$  和  $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{SiC}$  三个体系的研究情况。结果表明:逆反应烧结工艺可制备出性能良好的复合物;Si、Al 除可促进烧结外,还能提高致密层的密度和宽度。

**关键词** 非氧化物,氧化物,复合耐火材料,逆反应烧结,致密层,热力学

耐火材料属资源型工业,大量使用天然氧化物为原料,即使合成原料也大多为氧化物,因此,传统耐火原料以氧化物为主;但氧化物的抗侵蚀性不够理想,所以选择非氧化物复合氧化物的道路。

碳结合耐火材料、碳化硅结合耐火材料是大家熟悉的体系,也是上世纪中期以来应用最为广泛的耐火材料,其优点是耐渣铁侵蚀性好,价格便宜。但是,随着高温技术的发展,含碳或碳化物结合的耐火材料中的碳将污染熔炼材料的缺点就暴露出来,尽管碳结合材料严重,碳化物结合材料轻微。因为氮化物的“氮”不会污染洁净钢,所以发展氮化物复合材料体系是当今的发展方向。但氮化物昂贵、烧成费用高(氮化炉和氮气),为此,进行了低价位氮化物、氮化物复合耐火材料体系和低成本生产工艺三方面的研究。结果表明:低价位的氮化硅已可大量生产,能满足国内外耐火材料生产的需求;金属 - SiC - 刚玉陶瓷杯材料<sup>[1-2]</sup>、金属 -  $\text{Si}_3\text{N}_4$  - 刚玉陶瓷杯材料<sup>[3]</sup>、金属 -  $\text{Si}_3\text{N}_4$  - 刚玉钢包透气砖<sup>[4-5]</sup>和金属 -  $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{MgO}$  复合物<sup>[6]</sup>等已开发出,一些新体系还在研究中;与之相应的可在大气气氛下、普通炉子中进行的“逆反应烧结工艺”已研究成功。为了进一步发展非氧化物复合物,进行相应的基础性研究十分必要。

图 1 可见,在高温下,这些非氧化物的稳定顺序是:  $\text{BN} > \text{Si}_2\text{N}_2\text{O} > \text{SiC} > \text{Si}_3\text{N}_4 > \text{B}_4\text{C} > \text{ZrN} > \text{AlN} > \text{Mg}_3\text{N}_2$ ,但其顺序与温度有关,如温度提高后  $\text{B}_4\text{C}$  的稳定性提高:温度高于  $1580\text{ }^\circ\text{C}$  后,  $\text{B}_4\text{C}$  较  $\text{Si}_3\text{N}_4$  稳定;温度高于  $1780\text{ }^\circ\text{C}$  后,  $\text{B}_4\text{C}$  较 SiC 稳定。特别应注

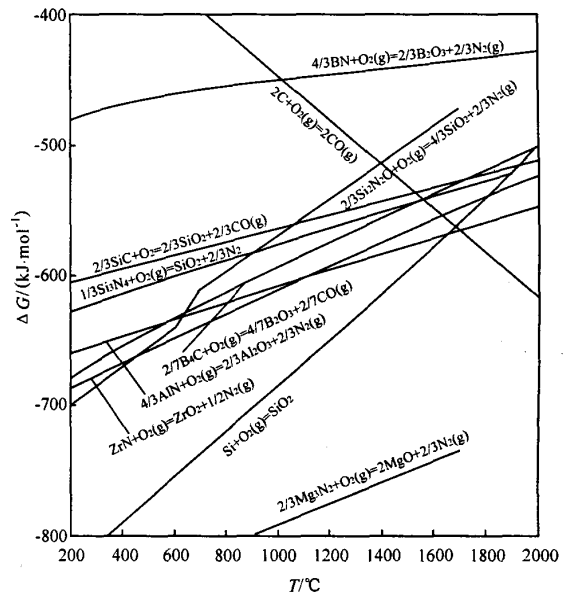


图 1 一些常见的非氧化物的标准自由能图  
Fig. 1 Standard free energy of some common nonoxides

## 1 非氧化物的基本热力学性能

常见的一些非氧化物的标准自由能与温度的关系如图 1 所示(热力学数据引自文献[7]和[8])。从

\* 国家自然科学基金资助项目(50172007);国家自然科学基金重点基金资助项目(50332010)。

洪彦若:男,1934年生,教授。

收稿日期:2004-08-27

编辑:周丽红

意的是 C 的稳定性,低温时, C 很稳定,随着温度的升高,稳定性下降;最后比 SiC、B<sub>4</sub>C、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 还不稳定,甚至比 Si、AlN 更活泼。也就是说,低温时是 Si 保护 C;高温时,却是 C 保护 Si。

## 2 逆反应烧结

### 2.1 逆反应烧结的可能性

由于氮化物为共价键结构的物质,刚玉或镁砂的熔点又很高,所以,烧结需高温且常需热压。这些导致成本很高,难以大批量生产。因此,耐火材料中常采用金属氮化反应烧结合成工艺。此工艺烧结温度仍需 1600 °C 左右,还应在专用氮化炉中通氮气烧制,成本仍然不低。为此,研究采用与金属经氮化反应生成 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 相反的烧结工艺,即以 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 为原料,在氧化气氛下,在普通炉子中通过 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 部分氧化后将材料烧结在一起的烧制工艺,也称“逆反应烧结工艺”来烧制氮化硅复合材料。目前,低价位的 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 已能大量供应,这为该工艺的实施打下物质基础。

#### 2.1.1 氮化硅-刚玉复合材料体系的研究

表 1 为氮化硅-刚玉复合材料试样的配比及在不同气氛下烧后的性能。从表 1 可以看出,含氮化物的复合材料全都可以在氧化气氛下烧结。

表 1 氮化硅-刚玉复合材料试样的配比及在不同气氛中烧后的性能

试样	w/%			体积密度/ (g·cm <sup>-3</sup> )	显气孔 率/%	耐压强 度/MPa	质量增 加率/%	烧结 气氛
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	其他					
1*	62.50	37.50	-	2.38	25.15	314	3.9	氧化
				2.34	23.70	198	-5.6	还原
2*	50.00	37.50	12.50	2.21	23.13	-	-	氧化
			(Si)	2.25	29.73	-	-	还原
3*	50.00	37.50	12.50 (Al)	2.30	23.86	-	-	氧化

为了进一步证明此结论,又进行一批工厂试验,具体配方和结果见表 2、表 3。结果表明:在普通炉子中,利用逆反应烧结工艺可以在氧化气氛下(空气气氛中,1550 °C 3 h)烧制出含氮化物的复合耐火材料。

表 2 工厂试验的氮化硅-刚玉复合砖配比(w)  
Table 2 Formulations of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite bricks in-situ %

试 样	B1	B2	B3	B4	B5
粗颗粒刚玉 5~3 mm	15	15	15	15	15
中颗粒刚玉 3~1 mm	30	30	30	30	30
小颗粒刚玉 <1 mm	15	15	15	15	15
氮化硅 ≤0.074 mm	15	15	15	15	15
刚玉粉 ≤0.074 mm	21	17	13	17	13
金属	0	4(Si)	8(Si)	4(Al)	8(Al)
粘土	4	4	4	4	4

表 3 氮化硅-刚玉复合砖的性能  
Table 3 Properties of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite bricks

项 目	B1	B2	B3	B4	B5
体积密度/(g·cm <sup>-3</sup> )	2.97	2.95	2.87	2.85	2.87
显气孔率/%	18.9	18.4	16.9	22.8	21.6
耐压强度/MPa	85	128	152	92	107
常温抗折强度/MPa	14.69	19.04	20.93	9.27	11.65
高温抗折强度/MPa(1400 °C)	2.87	4.40	11.88	6.77	17.12

#### 2.1.2 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-SiC 复合材料的研究<sup>[9]</sup>

试验用原料的配比(质量分数)为:Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 20%、SiC 80%。用普通炉子在氧化气氛下 1450 °C 4 h 烧成的产品性能见表 4。

表 4 逆反应烧结工艺烧成的 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-SiC 复合材料的性能  
Table 4 Properties of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-SiC composite made by converse reaction sintering process

抗折 强度/ MPa	耐压 强度/ MPa	显气 孔率/ %	体积 密度/ (g·cm <sup>-3</sup> )	高温抗折 强度/MPa (1400 °C)	w/%		
					Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	SiC	SiO <sub>2</sub>
54	156	<15	>2.65	>30	16.35	75	8

从表 4 性能指标看出,采用逆反应烧结工艺烧制的产品的物理性能都很好。从产品外观也可看到,逆反应烧结 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-SiC-SiO<sub>2</sub> 砖的表面很光滑,具有良好的致密度。但化学性能如何,产品烧后的性能是否受材料中氧化产生的 SiO<sub>2</sub> 的影响不得而知,为此,进行了逆反应烧结和由 Si 在氮气气氛下反应烧成的 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-SiC 砖的抗冰晶石铝电解液侵蚀对比试验,结果示于图 2。

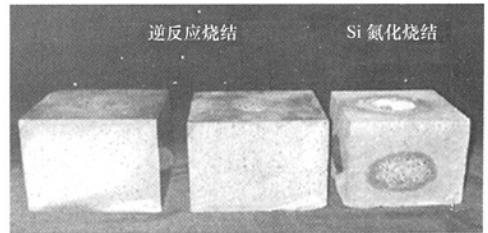


图 2 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-SiC-SiO<sub>2</sub> 与 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-SiC 制品抗渣侵蚀性能的比较  
Fig. 2 Comparison between slag resistances of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-SiC-SiO<sub>2</sub> and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-SiC products

从图 2 可明显看出,左边两块逆反应烧结砖虽然含有 SiO<sub>2</sub>,但其抗冰晶石侵蚀的能力比 Si 氮化烧制的 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-SiC 砖强得多,受侵蚀的孔洞变化不大,也没有冰晶石渗出。实际上,逆反应烧结产品的氧化产物还可控制为 Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O,其抗侵蚀性能更优良。

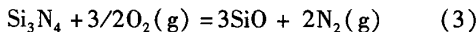
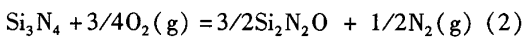
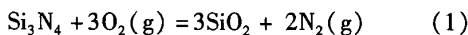
#### 2.2 逆反应烧结工艺的热力学机理

从图 1 可知,在氧化气氛下 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 较 SiC 活泼,因此,烧结时部分 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 将氧化成 SiO<sub>2</sub>。从图 1 还可看到,当温度高于 1100 °C 时, Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O 已比 SiC 稳定,因此, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的氧化产物也很容易控制为 Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O。究竟成为何种氧化物,要依据研究目的控制。但是不管何

种氧化物,都是新生态的,它们的活性高,熔点低,且颗粒很细小,甚至是晶须形态,活跃于颗粒间界,所以很容易将相邻颗粒拉在一起,也就是形成活性烧结。这就是可以在 1600 °C 烧成  $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{Al}_2\text{O}_3$  和在 1450 °C 烧成  $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{SiC}$  复合材料的原理。必须指出,该工艺的成败关键在于组成、坯体密度和烧成工艺的精确控制。

### 3 氮化物氧化后形成的氧化物的类型

一般非氧化物氧化后都有几种形态的氧化物,现以氮化硅为例说明。



氮化硅氧化后生成何种化合物,只能由相稳定图决定。图 3 为 1773 K 时 Si-O-N 系相稳定图。从图 3 可见,随着氧分压的提高,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  首先被氧化成  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ , 进而氧化成  $\text{SiO}_2$ 。但必须注意这两个转变的氧分压都与氮分压的大小有关。氮分压高时要有较高的氧分压才能使  $\text{Si}_3\text{N}_4$  氧化。SiO 没有在图 3 中表示出的原因是由于气态氧化物的存在使氧化不符合进阶规律,所以无法在相稳定图中表示出,但可用另一种热力学方法解释。

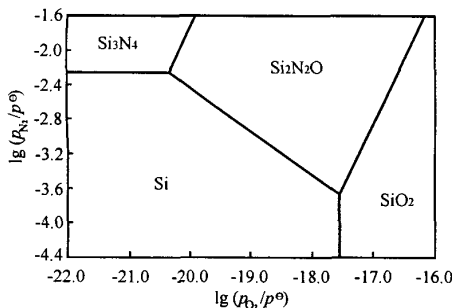
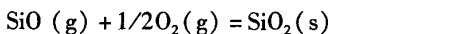


图 3 1773 K 下 Si-O-N 系相稳定图  
Fig. 3 Phase stability diagram of Si-O-N system at 1773 K



$$\Delta_r G^\ominus = -812140 + 325.18T \quad (\text{J}) \quad (4)$$

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\ominus - RT \ln [(p_{\text{SiO}}/p^\ominus) \cdot (p_{\text{O}_2}/p^\ominus)^{1/2}] \quad (5)$$

当反应达到平衡时,  $\Delta_r G = 0$ , 则

$$\Delta_r G^\ominus = RT \ln [(p_{\text{SiO}}/p^\ominus) \cdot (p_{\text{O}_2}/p^\ominus)^{1/2}]$$

$$\lg [(p_{\text{SiO}}/p^\ominus) \cdot (p_{\text{O}_2}/p^\ominus)^{1/2}] = -42471/T + 17.01 \quad (6)$$

按方程(6)作不同温度  $T$  下  $p_{\text{SiO}}/p^\ominus$  和  $p_{\text{O}_2}/p^\ominus$  的关系图(见图 4), 以便了解三者间的关系。

从图 4 可见, 只有氧分压  $p_{\text{O}_2}$  高于斜线的值后  $\text{SiO}_2$  才能稳定存在, 而且温度越高,  $\text{SiO}_2$  稳定存在的  $p_{\text{O}_2}$  越高; 当氧分压  $p_{\text{O}_2}$  低于斜线的值后 SiO 能稳定存

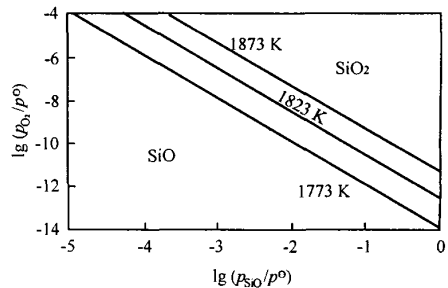


图 4 Si-O-N 系中 SiO 分压与  $\text{O}_2$  分压的关系  
Fig. 4  $\text{O}_2$  partial pressure vs SiO partial pressure in Si-O-N system

在, 区域中也表示出了 SiO 分压  $p_{\text{SiO}}$  与氧分压  $p_{\text{O}_2}$  间的关系。用同样的方法也可以讨论  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  与 SiO 存在的条件取决于  $p_{\text{O}_2}$  和  $T$  的大小。对于 SiC 的产物 SiO(g)、 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  和  $\text{SiO}_2$  的存在也可应用上述方法进行分析。

对于 Al 族, 其氧化产物除  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和 AlON ( $\text{Al}_{23}\text{O}_{27}\text{N}_5$ ) 外, 还有  $\text{Al}_2\text{O}(\text{g})$ 、 $\text{AlO}(\text{g})$  和  $\text{AlO}_2(\text{g})$  3 种气态亚氧化物。因此, 除按相稳定图讨论前两者外, 尚需进行气态的讨论。其相稳定图见图 5。

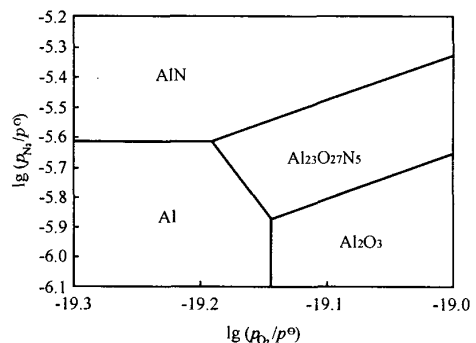
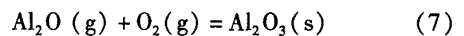


图 5 Al-O-N 系相稳定图(1650 °C)  
Fig. 5 Phase stability diagram of Al-O-N system

对于气态氧化物的讨论, 以最稳定的  $\text{Al}_2\text{O}(\text{g})$  为例进行。



$$\Delta_r G^\ominus = -1519679 + 376T \quad (\text{J})$$

$$\Delta_r G = -1519679 + 376T +$$

$$RT \ln [(p_{\text{O}_2}/p^\ominus)^{-1} \cdot (p_{\text{Al}_2\text{O}}/p^\ominus)^{-1}] \quad (8)$$

当反应达到平衡时,  $\Delta_r G = 0$

$$\text{则: } \lg [(p_{\text{O}_2}/p^\ominus) \cdot (p_{\text{Al}_2\text{O}}/p^\ominus)] =$$

$$-79481/T + 19.67 \quad (9)$$

按上面的处理步骤可以得到图 6。从图 6 可见, 氧化物的存在形式仍然取决于氧分压  $p_{\text{O}_2}$  和温度  $T$ 。  $p_{\text{O}_2}$  高时  $\text{Al}_2\text{O}_3$  稳定, 而且温度升高时所需的  $p_{\text{O}_2}$  也更高。 Si、Al 气态氧化物的存在增加了热力学讨论的难

度,但它们的存在也使人们能在更大范围内调控制品的性能。

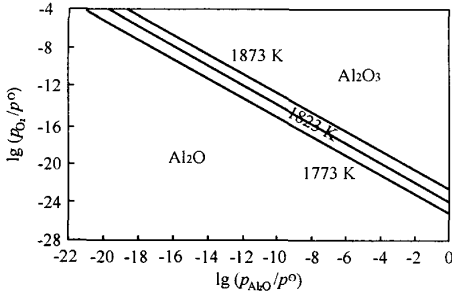


图6 Al-O-N系中 $\lg(p_{O_2}/p^{\ominus})$ 与 $\lg(p_{Al_2O_3}/p^{\ominus})$ 的关系  
Fig.6  $O_2$  partial pressure vs  $Al_2O_3$  partial pressure in Al-O-N system

#### 4 致密层的形成

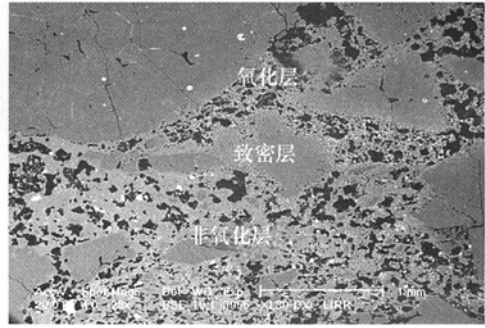
研究发现<sup>[10]</sup>,含氮化硅耐火材料在氧化气氛下烧成后,其表面下形成一层致密层。这个致密层可阻碍材料进一步氧化并提高材料的抗侵蚀能力。

从图7的显微结构照片可以看出:(1)在氧化层和非氧化层的间界上形成致密层;(2)添加剂不同,致密层的致密程度和厚度不同,添加铝的试样中所形成的致密带最宽,厚度为0.1~0.2 mm;(3)无添加剂的试样形成较薄、较少的致密层。

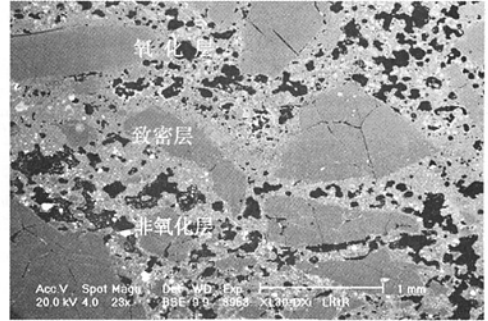
图7(a)表明,含 $Si_3N_4$ 复合材料在氧化过程中能自发形成阻碍氧化的致密层,即具有“自阻碍氧化”的性能;添加剂的引入可以加厚、加密致密层,而且改变了致密层的相组成。

在电镜下观察,无添加剂和添加硅的试样,其致密层主要是 $M_2S$ 和小颗粒 $MgO$ ;添加铝的试样,其致密层主要是 $M_2S$ 、小颗粒 $MgO$ 和少量的MA尖晶石。 $M$  Chen和A Yamaguchi<sup>[11]</sup>也发现了类似的结果,在他们得出的图8的顶端可以看到明显的致密层。

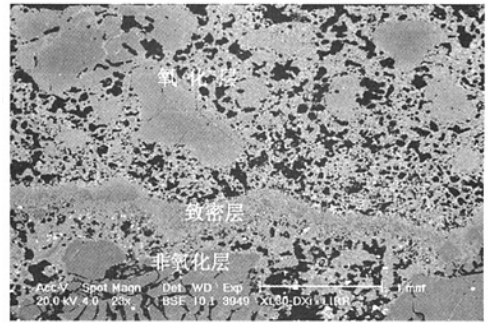
为了进一步了解致密层的结构及组成进行了高倍扫描电镜和能谱测试,结果见图9和表5。从图9的SEM照片可见,添加金属铝的 $MgO-Si_3N_4$ 试样的致密层是以小颗粒 $MgO$ 为骨架, $M_2S$ 及少量的MA尖晶石填充其间并结晶长大而形成的。从表5对比原砖层(致密层下4 mm)可以看出:致密层中除N被O代替外,Si、Al含量均提高,而且Si含量的增加较Al含量的大;致密层下1 mm处的原砖层中的亦有少量的N被O取代,即有少量O渗入到此层;致密层下1 mm处的过渡层中的部分Si和Al转移到致密层中,甚至部分挥发损失。



(a) 无添加剂的试样



(b) 添加Si的试样



(c) 添加Al的试样

图7  $MgO-Si_3N_4$ 复合材料在1600 °C氧化气氛下保温3 h烧后的SEM照片

Fig.7 SEM micrographs of  $MgO-Si_3N_4$  composite fired in oxidizing atmosphere at 1600 °C for 3 h

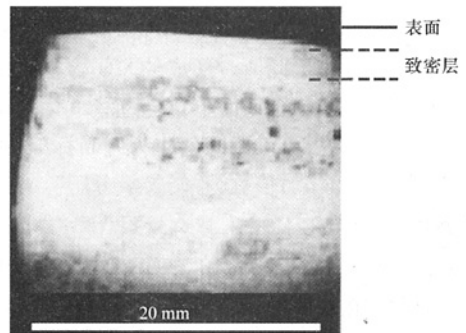


图8 含SiC的 $CaO-ZrO_2-C$ 材料在1500 °C保温3 h烧后的照片

Fig.8 Photo of  $CaO-ZrO_2-C$  containing SiC fired at 1500 °C for 3 h

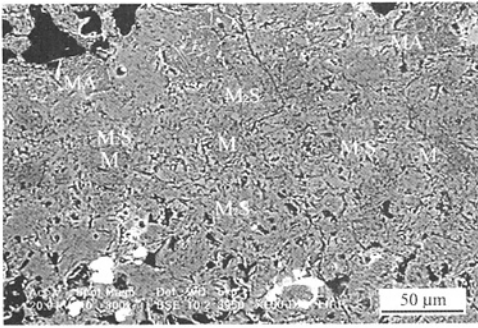


图9 添加金属铝的 MgO-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 试样的致密层

Fig.9 SEM micrograph of compact layer of MgO-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> specimen with additive Al

表5 添加 Al 的试样的元素分布(w)

项 目	N	O	Mg	Si	Al	Fe	Ca
致密层	0	36.17	32.18	21.06	7.58	1.95	1.31
过渡层(致密层下1mm)	6.23	30.83	32.24	19.61	6.38	2.49	2.22
原砖层(致密层下4mm)	9.19	23.76	32.34	22.11	7.79	2.54	2.27

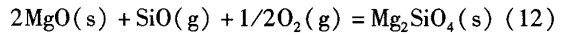
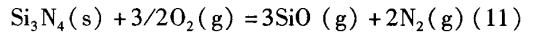
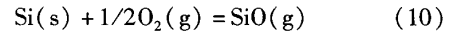
## 5 形成致密层的热力学机理

### 5.1 Si 向外扩散的原因

从图4已经知道,在SiO存在区,随着O<sub>2</sub>分压降低, SiO分压逐渐升高。为此, J E Sheehan<sup>[12]</sup>和张其士等<sup>[13]</sup>提出,当 $p_{O_2} = p_{SiO}$ 时,材料的氧化为“活性氧化”,即此氧分压下材料已可生成与 $p_{O_2}$ 一样大小的SiO分压, SiO能生成。实际上,此时的 $p_{SiO}$ 仍然不大,在1873 K下,  $p_{O_2} = p_{SiO} = 1.67 \times 10^{-5}$  MPa, 还是不足以使SiO明显析出。只有在1873 K、 $\lg(p_{O_2}/p^\ominus) = -11.33$  ( $p_{O_2} = 4.68 \times 10^{-13}$  MPa)时,  $\lg(p_{SiO}/p^\ominus) = 0$ , 即 $p_{SiO} = 0.1$  MPa, SiO才达到向外挥发的“沸腾”压力,在此O<sub>2</sub>分压下SiO<sub>2</sub>分解出的SiO达到0.1 MPa,此条件下可大量生成SiO。所以 $p_{O_2} = 4.68 \times 10^{-13}$  MPa是个转变值,小于此值时形成的SiO容易向外扩散。对于因具有气态化合物而不符合逐级氧化规律的多价氧化物的稳定性,可以用此值作为判断标准,并将 $p_{SiO}/p^\ominus = 1$ 时的 $(p_{O_2}/p^\ominus)$ 值称为“转换氧分压”。

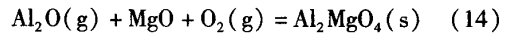
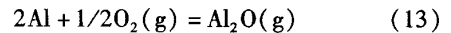
当添加Si的MgO-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>复合材料在空气中热处理时,最外层的Si及Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>都将与O<sub>2</sub>反应生成SiO<sub>2</sub>。SiO<sub>2</sub>与其他杂质在表面形成玻璃相,阻碍O<sub>2</sub>的进一步渗入,使表层下的 $p_{O_2}$ 下降。在1873 K时,当 $\lg(p_{O_2}/p^\ominus)$ 降至-11.33 ( $p_{O_2} = 4.68 \times 10^{-13}$  MPa)后,而 $p_{SiO}/p^\ominus = 1$ 时, SiO<sub>2</sub>将激烈分解,反应将按方程(10)、(11)进行。所以,气态SiO(g)的生成是Si向

外扩散的原因。内部生成的SiO扩散出来,在表层下再被O<sub>2</sub>氧化或与MgO进行方程(12)的反应生成M<sub>2</sub>S,同时伴随体积膨胀,使得第二层形成致密层。



### 5.2 金属Al向外扩散的原因

从图6已经知道,在Al<sub>2</sub>O存在的 $p_{O_2}$ 和 $p_{Al_2O}$ 相互关系区中,当 $p_{O_2} = p_{Al_2O}$ 时,达到“活化氧化”。同样 $p_{Al_2O} = 0.1$  MPa时的氧分压为转换氧分压,从图6中可得 $p_{O_2}/p^\ominus = 8.7 \times 10^{-21}$ ,此时Al<sub>2</sub>O将明显逸出,即Al的氧化反应按方程(13)进行,所以,气态Al<sub>2</sub>O(g)的生成是金属Al向外扩散的原因。气态Al<sub>2</sub>O扩散出来后与MgO按方程(14)反应生成镁铝尖晶石,这就是致密层中生成MA的机理。由于生成尖晶石时体积膨胀12%,因此由M<sub>2</sub>S、MA和细颗粒的MgO组成的致密层相当致密。这也是添加金属Al材料的致密层好于其他两种情况的原因。



## 6 结论

(1)非氧化物在氧化气氛中均不稳定,其稳定顺序随温度变化而改变,高温下C甚至比Si更活泼。

(2)非氧化物在氧化气氛中的不稳定性,限制其在大气中的应用范围;但利用其活性可以实现逆反应烧结,使非氧化物复合材料可在空气中用普通炉子烧制。

(3)由于Si、Al的氮化物可以氧化成气态亚氧化物,从而促使含氮化物耐火材料具有“自阻碍氧化”的性能。

(4)当材料内部的氧分压低于“转换氧分压”后,可以大量生成亚氧化物,从而促使逆反应烧结并在材料的表层下生成致密层。

(5)Si、Al的加入增加了亚氧化物的生成量,提高了致密层的密度和宽度,同时也可促进材料烧结。

## 参考文献

- [1] 薛文东,孙加林,张厚兴,等. 塑性相结合刚玉复合砖的高温性能. 耐火材料,2002,36(1):5-8
- [2] 薛文东,孙加林,熊尾贞,等. 塑性相结合刚玉复合材料的力学性能. 耐火材料,2001,35(6):311-313
- [3] 涂军波,孙加林,洪彦若. 硅在刚玉-氮化硅系统中的作用. 耐火材料,2004,38(3):165-167

- [4] Sun Jialin, Xue Wendong, Hong Yanruo. Si transient phase process making corundum porous plug. UNITECR 2003, Proceeding of 8<sup>th</sup> Biennial Worldwide Conference on Refractories, Osaka Japan, 2003: 477 - 480
- [5] 薛文东, 孙加林, 洪彦若. 过渡塑性相工艺制造刚玉-氮化硅质透气砖的研究. 耐火材料, 2003, 37(4): 205 - 207
- [6] Hong Yanruo, Wang Linjun, Sun Jialin. MgO - Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> containing Fe metal plastic phase composite refractory. UNITECR 2003, Proceeding of 8<sup>th</sup> Biennial Worldwide Conference on Refractories, Osaka Japan, 2003: 495 - 498
- [7] Barin I, Kubaschewski O. The thermochemical properties of inorganic substances. Supplement Springer - Verlag, Berlin, 1973, 1977
- [8] Turkdogan E T. Physical chemistry of high temperature technology. Academic Press, London, 1980: 4 - 26
- [9] 吴宏鹏. 逆反应烧结制备氮化硅-碳化硅复合材料的结构性能和应用: [博士学位论文]. 北京: 北京科技大学, 2004
- [10] 王林俊, 孙加林, 洪彦若. MgO/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合材料表面致密层的形成机理. 北京科技大学学报, 2004, 26(3): 61 - 65
- [11] Chen M, Yamaguchi A. Effect and behavior of SiC anti-oxidant added to CaO - ZrO<sub>2</sub> - C refractory. Proceeding of 8<sup>th</sup> Biennial Worldwide Conference on Refractories, Osaka Japan, 2003: 341 - 344
- [12] Sheehan J E. Passive and active oxidation of hot-pressed silicon nitride materials with two magnesia contents. Am Ceram Soc, 1982, 65(7): 111 - 115
- [13] 张其土, 李旭平. Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 材料氧化的热力学分析. 耐火材料, 1997, 31(5): 256 - 259

Thermodynamic properties of non-oxide composite refractories/Hong Yanruo, Wu Hongpeng, Sun Jialin// Naihuo Cailiao. -2005, 39(1): 16.

For initiative using non-oxides in refractories, it is essential to know the thermodynamic properties of non-oxides. The stability and stable order of non-oxides in oxidized atmosphere are analyzed firstly and then a new process, "converse reaction sintering", is proposed. The results of study on oxidation mechanism of silicon and aluminum nitrides indicate that the gaseous suboxides can be produced observably when the oxygen partial pressure is lower than "conversion oxygen partial pressure". The suboxides can be deposited near the surface of composite to become a compact layer. This causes the material possessing a performance of "self-impedient oxidation". Metal Si and Al are the better additives for increasing the density and width of compact layer and increasing the ability of anti-oxidation and anti-corrosion. The study on Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> - MgO, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> - SiC systems is also conducted as examples. The experimental results show that the "converse reaction sintering" is able to make high performance composites and metal Si and Al not only can promote the sintering but also can increase the density and width of compact layer.

**Key words:** Non-oxide, Oxide, Composite refractories, Converse reaction sintering, Compact layer, Thermodynamics

**Author's address:** School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

### · 新书介绍 ·

#### 化学热力学与耐火材料 (Chemical thermodynamics of refractories)

由洛阳耐火材料研究院陈肇友教授编著的《化学热力学与耐火材料》一书, 将于 2005 年 4 月出版。该书为精装 32 开, 约 50 万字, 定价 60 元。

耐火材料的生产与使用都是在高温下进行的。在高温下由于化学反应动力学因素阻碍大为降低, 因此根据热力学数据对耐火材料在高温下的行为进行判断, 往往是可靠的、正确的。

本书在阐述化学热力学的基础时, 尽量举与耐火材料生产及使用中有关的例子。本书最后三章是: 耐火氧化物热力学、含碳耐火材料热力学、耐火非氧化物热力学。在这三章, 密切结合耐火材料阐述其规律与应用, 如: 耐火材料与洁净钢的关系, 钢液的真空处理、澳斯麦特炉、水泥回转窑及化工厂气化炉与转化炉等用耐火材料, 含碳耐火材料中添加剂的行为, 含碳耐火材料的适用性, 耐火非氧化物制备的热力学规律, 热力学参数图及叠加图, 制备 SiAlON、AlON、MgAlON 及其复合材料的热力学条件, 并对非氧化物的氧化等进行了分析与讨论。书后还附有耐火材料开发、研究与使用时进行热力学估算所需要的热力学数据及相图等。

本书的目的是为耐火材料及相关工作者对化学热力学在耐火材料工业中的应用及重要作用有更深入的了解, 促使其运用化学热力学科学地、更预见性地确定在不同高温环境中需采用何种耐火材质或开发何种新材质, 科学地设计生产这种材质的工艺方案。

# 非氧化物复合耐火材料的热力学性能

作者: [洪彦若](#), [吴宏鹏](#), [孙加林](#), [Hong Yanruo](#), [Wu Hongpeng](#), [Sun Jialin](#)  
 作者单位: [北京科技大学材料科学与工程学院, 北京, 100083](#)  
 刊名: [耐火材料](#) **ISTIC** **PKU**  
 英文刊名: [REFRACTORIES](#)  
 年, 卷(期): 2005, 39(1)  
 被引用次数: 5次

## 参考文献(13条)

1. [薛文东](#); [孙加林](#); [张厚兴](#) [塑性相结合刚玉复合砖的高温性能](#)[期刊论文]-[耐火材料](#) 2002(01)
2. [薛文东](#); [孙加林](#); [熊尾贞](#) [塑性相结合刚玉复合材料的力学性能](#)[期刊论文]-[耐火材料](#) 2001(06)
3. [涂军波](#); [孙加林](#); [洪彦若](#) [硅在刚玉-氮化硅系统中的作用](#)[期刊论文]-[耐火材料](#) 2004(03)
4. [Sun Jialin](#); [Xue Wendong](#); [Hong Yanruo](#) [Si transient phase process making corundum porous plug](#)[外文会议] 2003
5. [薛文东](#); [孙加林](#); [洪彦若](#) [过渡塑性相工艺制造刚玉-氮化硅质透气砖的研究](#)[期刊论文]-[耐火材料](#) 2003(04)
6. [Hong Yanruo](#); [Wang Linjun](#); [Sun Jialin](#) [MgO - Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> containing Fe metal plastic phase composite refractory](#) 2003
7. [Barin I](#); [Kubaschewski O](#) [The thermochemical properties of inorganic substances](#) 1973
8. [Turkdogan E T](#) [Physical chemistry of high temperature technology](#) 1980
9. [吴宏鹏](#) [逆反应烧结制备氮化硅-碳化硅复合材料的结构性能和应用](#)[学位论文] 2004
10. [王林俊](#); [孙加林](#); [洪彦若](#) [MgO/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>复合材料表面致密层的形成机理](#)[期刊论文]-[北京科技大学学报](#) 2004(03)
11. [Chen M](#); [Yamaguchi A](#) [Effect and behavior of SiC anti-oxidant added to CaO - ZrO<sub>2</sub> - C refractory](#)[外文会议] 2003
12. [Sheehan J E](#) [Passive and active oxidation of hot-pressed silicon nitride materials with two magnesia contents](#)[外文期刊] 1982(07)
13. [张其土](#); [李旭平](#) [Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>材料氧化的热力学分析](#) 1997(05)

## 本文读者也读过(10条)

1. [孙加林](#). [洪彦若](#) [非氧化物复合耐火材料在中国的进展\(II\)——新工艺新理论的探索](#)[会议论文]-2006
2. [钟香崇](#). [赵海雷](#). [Zhong Xiangchong](#). [Zhao Hailei](#) [氧化物-非氧化物复合材料的显微结构特征](#)[期刊论文]-[耐火材料](#)2000, 34(3)
3. [钟香崇](#). [赵海雷](#) [氧化物-非氧化物复合耐火材料高温性能的研究](#)[会议论文]-1998
4. [孙加林](#). [洪彦若](#) [非氧化物复合耐火材料在中国的进展\(I\)——新产品的开发和应用](#)[会议论文]-2006
5. [徐国涛](#). [杨熹文](#). [薛启文](#). [周青](#). [杜鹤桂](#). [Xu Guotao](#). [Yang Xiwen](#). [Xue Qiwen](#). [Zhou Qin](#). [Du Hegui](#) [氮化硅对烧成铝炭耐火材料的性能影响](#)[期刊论文]-[硅酸盐通报](#)1999, 18(5)
6. [涂军波](#). [孙加林](#). [洪彦若](#). [Tu Junbo](#). [Sun Jialin](#). [Hong Yanruo](#) [空气气氛中烧成刚玉-氮化硅复合材料的研究](#)[期刊论文]-[耐火材料](#)2005, 39(1)
7. [钟香崇](#). [Zhong Xiangchong](#) [氧化物-非氧化物复合材料研究开发进展](#)[期刊论文]-[耐火材料](#)2008, 42(1)
8. [魏耀武](#). [李楠](#). [陈方玉](#). [许聚良](#) [钢水在MgO-SiC复合材料中的渗透途径](#)[会议论文]-2007
9. [栾舰](#). [孙加林](#) [Si在非氧化物复合耐火材料中的存在状态](#)[会议论文]-2006
10. [洪彦若](#). [吴红鹏](#). [孙加林](#) [非氧化物复合耐火材料的热力学性能](#)[会议论文]-2004

## 引证文献(5条)

1. [冯秀梅](#), [蒋明学](#), [何银儿](#) [原位合成Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiN复合材料的结构特征](#)[期刊论文]-[硅酸盐通报](#) 2011(3)
2. [郑乃章](#), [苗立锋](#), [孙加林](#), [吴军明](#) [氧化烧结Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-SiC复合材料的性能研究](#)[期刊论文]-[耐火材料](#) 2008(3)
3. [苗立锋](#), [郑乃章](#), [熊春华](#), [包镇红](#), [朱志刚](#) [氧化烧结Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiC复合材料的抗冰晶石侵蚀性能研究](#)[期刊论文]-[中国陶瓷](#) 2008(10)
4. [郑乃章](#), [苗立锋](#), [孙加林](#), [吴军明](#) [急冷处理对氧化烧结Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiC复合材料强度的影响](#)[期刊论文]-[中国陶瓷](#) 2007(10)
5. [王海娟](#) [煤矸石合成β-Sialon复相材料的研究](#)[学位论文]硕士 2007

本文链接: [http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical\\_nhcl200501003.aspx](http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical_nhcl200501003.aspx)