

Si-Al-O-N 系中的新型耐火材料

□ 吴义权¹⁾ 张玉峰¹⁾ 郭景坤¹⁾ 李亚伟²⁾

1)中国科学院上海硅酸盐研究所 上海 200050

2)武汉科技大学

摘要 介绍了 Si-Al-O-N 系中的新型耐火材料: Alon 结合 Al_2O_3 , Sialon 结合 Al_2O_3 , Al_3S_2 -Sialon 结合 Al_2O_3 , O'-Sialon 结合 Al_2O_3 及 O'-Sialon-ZrO₂ 耐火材料的特点、性能和制备工艺过程,为从事新型耐火材料开发的研究者提供有益的参考。

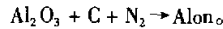
关键词 硅铝氧氮系,耐火材料,新材料

随着冶金工业的发展,对耐火材料的要求越来越高,要求耐火材料向高性能陶瓷领域发展,在传统的耐火材料和精细陶瓷领域寻找新的发展方向。近年,在 Si-Al-O-N 系内开发出性能优越的 Sialon- Al_2O_3 、Alon- Al_2O_3 、O'-Sialon- Al_2O_3 、O'-Sialon-ZrO₂-C 等耐火材料。由于这些新材料将会在冶金工业领域发挥其独特的性能,故本文对这些新材料作简要的概述。

1 Alon 结合 Al_2O_3 耐火材料

Alon 是用氮稳定的立方相氧化铝($\gamma-Al_2O_3$),具有尖晶石结构,化学组成为 $Al_{23}O_{27}N_5$ (AlN 和 Al_2O_3 的摩尔分数分别为 35.7% 和 64.3%),热膨胀系数 ($7.8 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) 比氧化铝要低,对玻璃熔液和铁水的润湿性较小,与 SiC 和 Si_3N_4 相比抗侵蚀性强,与 Al_2O_3 和 MgO 相比具有更好的热震稳定性和抗侵蚀性,因而以 Alon 作为骨料的耐火材料比以 Al_2O_3 或 MgO 作骨料的耐火材料具有更优越的抗热剥落性。另外,由于 Alon 对铁水润湿性小,且氧化时所产生的 Al_2O_3 同样具有较高的抗侵蚀性,而 SiC 和 Si_3N_4 骨料被氧化时产生 SiO_2 ,因而比 SiC 或 Si_3N_4 作骨料的耐火材料具有更好的抗侵蚀性^[1]。

Alon 的制备可用 Al_2O_3 粉和 AlN 粉固相反应制备: $Al_2O_3 + AlN \rightarrow Alon$, 或碳热还原法制备:



Alon 结合 Al_2O_3 耐火材料是用刚玉颗粒、氮化铝、活性氧化铝和一定量 Y_2O_3 、MgO 烧结助剂和稳定剂,在流动的氮气中通过反应烧结而制备的。通过对该耐火材料的烧结和显微结构进行研究,并对其抗渣、抗碱、抗碳酸钾和铁水侵蚀性的对比试验,证明 Alon 结合 Al_2O_3 耐火材料比 Si_3N_4 结合 SiC 耐火材料具有更好的抗铁水熔蚀性,比粘土和高铝砖具有更好的抗碱侵蚀性^[2]。并且 Alon 结合 Al_2O_3 耐火材料能很好地提高氧化铝的力学性能。

对 Alon 结合 Al_2O_3 耐火材料,可进一步开展其他制备方法的研究,如结合自蔓延和原位合成法,用 Al_2O_3 和 Al 在氮气中一步合成 Alon 结合 Al_2O_3 砖,甚至可在埋炭气氛中合成,因为埋炭气氛中气体主要成分为 N_2 和 CO。此外还要对提高该材料在实际应用中的抗氧化性及其综合力学性能进行深入的研究。

2 Sialon 结合 Al_2O_3 耐火材料

Sialon 是 Si_3N_4 中 Si 和 N 原子分别被 Al 和 O 部分置换后形成的固溶体的总称,其化学组成式是 $Si_{6-x}Al_xO_xN_{8-x}$ 。Sialon 不仅具有 Si_3N_4 的强度、耐热性和硬度,而且比 Si_3N_4 具有更好的化学稳定性、韧性和抗氧化性,用 Sialon 作结合相可以提高耐火制品的强度、抗氧化性、抗热冲击性、耐磨性及抗碱和熔融金属侵蚀性。Sialon 结合 Al_2O_3 耐火材料在钢铁工业中可作为高炉内衬和铸钢滑板。实践证明

• 吴义权:男,1972年生,硕士研究生。

收稿日期:2000-03-23

修回日期:2000-04-24

编辑:徐慧娟

该材料具有很好的使用性能。

Sialon 的制备方法大致分为:①固相反应烧结法。如 $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2/\text{AlN} + \text{N}_2 \rightarrow \text{Sialon}$;②金属粉的氮化法。如 $\text{SiO}_2 + \text{Al} + \text{Si} + \text{N}_2 \rightarrow \text{Sialon}$;③铝硅酸盐碳热还原氮化法。如 $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{C} + \text{N}_2 \rightarrow \text{Sialon}$ 。工业应用中可根据对耐火材料的实际需要,并结合原料和成本考虑,选择不同的制备方法来合成 Sialon 相。

铝硅酸盐碳热还原法由于生产成本低,原料储量丰富,制得的 Sialon 粉末的粒度可以 $< 1 \mu\text{m}$,易于烧结,因而是耐火材料工业很有前途的生产 Sialon 的工业化方法。

Sialon 结合 Al_2O_3 耐火材料的制备可采用反应烧结法、燃烧合成法和直接烧结法。反应烧结法采用 Al_2O_3 颗粒、细粉和 Si_3N_4 、 SiO_2 粉,加入 Y_2O_3 助烧剂,在氮气或埋炭的气氛中通过反应烧结制备 Sialon 相结合的 Al_2O_3 材料^[3]。燃烧合成法是用刚玉颗粒、二氧化硅粉、金属铝粉在氮气中通过自蔓延原位合成 Sialon 结合 Al_2O_3 耐火材料^[4]。直接烧结法是用天然高岭土碳热还原合成的 Sialon 粉与 Al_2O_3 直接烧结制备^[5]。

对 Sialon 结合 Al_2O_3 耐火材料的研究,需继续开发一些工艺过程简单、成本低廉的工业化方法,确定最佳的制备工艺,同时研究按使用要求来设计 Sialon 相的 x 值。因为 Sialon 相随着 x 的不同,材料结构、密度、硬度、抗弯强度、热膨胀系数均发生变化,导致 Sialon 结合 Al_2O_3 耐火材料具有不同的强度、热震稳定性、抗碱及抗渣性,所以应设计具有最佳综合性能的耐火材料。

3 A_3S_2 - Sialon 结合 Al_2O_3 耐火材料

氧化铝在冶金工业领域有着广泛的应用,在氧化铝中引入莫来石相和 Sialon 相是制备具有优良力学性能和抗热震性耐火材料的一种很有前途的方法。

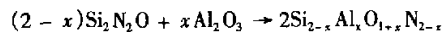
该材料的制备方法是先用不同粒度范围的氧化铝、二氧化硅粉和金属铝粉按一定配比混合,压制成型,在 1480°C 氮气中反应 5 h 生成 Sialon - Al_2O_3 复合材料,然后在铝硅比为莫来石组成的有机物中渗透,干燥后形成凝胶,经 700°C 分解有机物,产生摩尔比符合莫来石组成的 Al_2O_3 和 SiO_2

相,最后在 1480°C 氮气中反应生成莫来石相,形成 A_3S_2 - Sialon - Al_2O_3 耐火材料。由于气孔中反应产物的产生,使该材料显气孔率显著降低。显微结构分析表明,氧化铝是通过 Sialon 和 A_3S_2 相结合的,有些情况下还存在纤维状的 15AlN 多型体和 X 相。经过渗透处理形成 A_3S_2 相提高了材料的力学强度,断裂模量可提高 76%。热震试验后,该材料断裂模量仍能达到未经渗透处理材料的 80%^[4]。

该法制备 A_3S_2 - Sialon - Al_2O_3 耐火材料的工艺较复杂,成本相对较高,只在一些特殊的部位使用。但可研究用其它较为简单的工艺方法来制备该品种耐火材料,如用铝硅酸盐碳热还原氮化法或固相反应法制备。Patel M^[6] 研究表明用叶蜡石碳热还原氮化反应可产生 Sialon 与莫来石相,同时还会有少量的 X 相。黄莉萍^[7] 用高岭土制备 β -Sialon 的研究表明:反应过程首先是高岭土莫来石化,然后被还原氮化形成 Sialon 相,通过控制反应温度和时间等工艺参数可以调整莫来石与 Sialon 相之间的比例,同时还会有 27R 相和 Al_2O_3 相产生。这些方法不仅天然原料丰富,而且工艺简单,易于工业化生产和推广使用。

4 含 O' -Sialon 质耐火材料

O' -Sialon 是 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 中的 Si^{4+} 、 N^{3-} 分别被 Al^{3+} 、 O^{2-} 取代的固溶体,化学表达式为: $\text{Si}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_{1-x}\text{N}_{2-x}$ ($0 < x < 0.2$), 可通过 Si_3N_4 、 SiO_2 、 Al_2O_3 反应烧结制备,通常加入 Y_2O_3 烧结助剂,反应式:



目前 O' -Sialon 在耐火材料上的应用主要是制成 O' -Sialon - ZrO_2 - C 材质,用于连铸用浸入式水口,因为 O' -Sialon - ZrO_2 复合材料抗 Al_2O_3 附着能力优于 Al_2O_3 材料,故可减少或防止 Al_2O_3 粘附。仲维斌^[8] 研究结果表明, O' -Sialon - ZrO_2 复合材料中, O' -Sialon 为基体相, ZrO_2 填充在空隙中起弥散强化作用,两者为直接结合。该材料常温和高温抗折强度都非常高,而且抗折强度随温度升高逐渐增大,到达峰值后下降。随着 ZrO_2 加入量的增加,常温强度上升,但高温强度下降。 O' -Sialon 结合 ZrO_2 比 β -Sialon 结合 ZrO_2 具有独特的优点,Cheng Y B^[9] 研究指出:在 β -Sialon - ZrO_2 材料中,氮原子存在可以加

速 ZrO_2 与氮化物之间反应生成 ZrN 。但在工程应用中,不希望有 ZrN 相生成,因为 ZrN 不发生相变增韧,而且在中温(600 ~ 800 °C)易被氧化。而 O' -Sialon 氧含量高,氮含量低,能在一定程度上阻止氧化锆氮化生成 ZrN ,可以极大提高 O' -Sialon - ZrO_2 的抗氧化性,并能产生一定程度上的相变增韧,所以制备 O' -Sialon - ZrO_2 耐火材料在达到设计性能时,尽可能减少 x 的值。此外 Ke C M^[7] 研究了采用原位合成法制备 O' -Sialon 结合 Al_2O_3 耐火材料,所用原料为 Si_3N_4 粉、 Al_2O_3 粉、 $ZrSiO_4$ 粉和电熔刚玉骨料,在 1650 °C 下反应生成 O' -Sialon 和 X 相。显微结构分析表明:电熔刚玉周围被反应所生成的 X 相和 O' -Sialon 所结合,该耐火材料可用作浸入式水口。

参考文献

1 Takeda K, Hosaka T. Characteristics of new raw material "Alon" for

refractories. *Inter Ceram*, 1989, 38(1): 18 ~ 22

2 Li Yawei, Li Nan, Yuan Runzhang. The microstructure and resistance to alkali, slag and molten iron & steel of alon bonded corundum materials. *Proceedings of the ISR '97, China*, 1997: 522 ~ 529

3 Li Nan, Wu Yiquan. Sintering, microstructure and alkali - resistance of the materials in $Al_2O_3 - Si_3N_4$ system. *Proceeding of UNITECR '95*, Kyoto, Japan, 1995: 371 ~ 378

4 Albano M P, Scian A N. Mullite/Sialon/alumina composites by infiltration processing. *J Am Ceram Soc*, 1997, 80(1): 117 ~ 124

5 都兴江, 张广荣, 张伟民等. Sialon 结合刚玉耐火材料的制备. *耐火材料*, 1997, 31(5): 31

6 Patel M. Mullite and sialon from clay materials. *Silicate Industries*, 1991, 56(5,6): 115 ~ 118

7 黄莉萍, 徐友仁, 唐锦等. 以高岭土制备 β -Sialon 粉料. *硅酸盐学报*, 1991, 19(1): 11 ~ 18

8 钟维斌, 李文超, 钟香崇. O' -Sialon - ZrO_2 复合材料的显微结构与力学性能的研究. *耐火材料*, 1996, 30(1): 10 ~ 15

9 Cheng Y B, Drennan J. Microstructural characterization of ZrO_2/O' -Sialon composites. *J Am Ceram Soc*, 1996, 79(5): 1314 ~ 1318

New materials in Si-Al-O-N system for refractory industry/Wu Yiquan, Zhang Yufeng, Guo Jingkun, Li Yawei//*Naihuo Cailiao*. - 2001, 35(1): 40

The new materials such as Alon bonded Al_2O_3 , Sialon bonded Al_2O_3 , A_3S_2 - Sialon bonded Al_2O_3 , O' -Sialon bonded Al_2O_3 , the matrix O' -Sialon of O' -Sialon - ZrO_2 - C refractories in Si-Al-O-N systems are introduced, and the characteristics, properties and preparation processes of these refractories are emphatically pointed out.

Key words: Si-Al-O-N system, Refractories, New materials

万方数据

Author's address: Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050

Si-Al-O-N系中的新型耐火材料

作者: [吴义权](#), [张玉峰](#), [郭景坤](#), [李亚伟](#)
 作者单位: [吴义权, 张玉峰, 郭景坤 \(中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海, 200050\)](#), [李亚伟 \(武汉大学\)](#)
 刊名: [耐火材料](#) **ISTIC PKU**
 英文刊名: [REFRACTORIES](#)
 年, 卷(期): 2001, 35(1)
 被引用次数: 9次

参考文献(9条)

1. Takeda K; Hosaka T [Characteristics of new raw material "Alon" for refractories](#) 1989(01)
2. Li Yawei; Li Nan; Yuan Runzhang [The microstructure and resistance to alkali, slag and molten iron & steel of alon bonded corundum materials](#) 1997
3. Li Nan; Wu Yiquan [Sintering, microstructure and alkali-resistance of the materials in Al2O3-Si3N4 system](#) 1995
4. Albano M P; Scian A N [Mullite/Sialon/alumina composites by infiltration processing](#)[外文期刊] 1997(01)
5. 都兴江; 张广荣; 张伟民 [Sialon结合刚玉耐火材料的制备](#) 1997(05)
6. Patel M [Mullite and sialon from clay materials](#) 1991(5, 6)
7. 黄莉萍; 徐友仁; 唐铮 [以高岭土制备β-Sialon粉料](#) 1991(01)
8. 仲维斌; 李文超; 钟香崇 [O'-Sialon-ZrO2复合材料的显微结构与力学性能的研究](#) 1996(01)
9. Cheng Y B; Drennan J [Microstructural characterization of ZrO2/O'-Sialon composites](#)[外文期刊] 1996(05)

本文读者也读过(9条)

1. [周国红](#), [李亚伟](#), [李楠](#), [李英利](#) [赛隆-刚玉-石墨复相材料的烧结性能、相组成和显微结构](#)[期刊论文]-[耐火材料](#) 2004, 38(6)
2. [李亚伟](#), [李楠](#), [袁润章](#) [Al2O3-C-N2系统反应热力学初步探讨](#)[期刊论文]-[硅酸盐通报](#) 2001, 20(4)
3. [宋辉](#), [陈晖](#), [冯润棠](#) [新型耐火材料用含锆原料及应用](#)[期刊论文]-[新材料产业](#) 2004(10)
4. [金胜利](#), [李亚伟](#), [陈汀水](#), [李楠](#) [Si3N4-Al2O3-CaO系材料烧结性能及反应过程研究](#)[期刊论文]-[耐火材料](#) 2003, 37(3)
5. [孙荣海](#), [刘百宽](#) [再生SiC制造的新型耐火材料](#)[期刊论文]-[国外耐火材料](#) 2005, 30(6)
6. [罗勇](#) [新型耐火材料在锅炉上的应用](#)[期刊论文]-[设备管理与维修](#) 2003(8)
7. [李晓森](#), [赵景仁](#) [新型耐火材料在轧钢加热炉上的应用](#)[会议论文]-2000
8. [朱秀英](#), [孙钦英](#), [Zhu Xiuying](#), [Sun Qinying](#) [探寻开发新型耐火材料的途径](#)[期刊论文]-[耐火材料](#) 2000, 34(4)
9. [Hans-Jürgen Klischat](#) [新型耐火材料在化学物质过载水泥窑中的应用](#)[会议论文]-2005

引证文献(9条)

1. [陈俊红](#), [宋文](#), [崔艳玲](#), [孙加林](#), [李勇](#) [Si3N4-Al2O3-SiO2体系高温还原条件下的物相变化](#)[期刊论文]-[耐火材料](#) 2009(4)
2. [王笑一](#), [彭达岩](#), [文洪杰](#) [赛隆结合刚玉复相材料的研究进展及应用现状](#)[期刊论文]-[耐火材料](#) 2005(3)
3. [张莎莎](#), [曲殿利](#) [高炉陶瓷杯用β-Sialon结合刚玉砖的研制](#)[期刊论文]-[冶金能源](#) 2011(2)

4. 赵丽娟, 叶志平, 茹红强 Sialon含量对镁碳材料抗渣性能的影响[期刊论文]-中国有色冶金 2009(2)
5. 王笑一, 彭达岩, 文洪杰, 苏秋英 二氧化钛对 β -sialon反应烧结及其性能的影响[期刊论文]-硅酸盐学报 2006(8)
6. 云斯宁, 蒋明学, 李勇, 刘建龙, 唐仕英, 王黎 AlON陶瓷材料的结构、性质及应用[期刊论文]-耐火材料 2003(3)
7. 王海娟 煤矸石合成 β -Sialon复相材料的研究[学位论文]硕士 2007
8. 赵丽娟 Sialon含量对镁碳及铝-碳化硅-碳耐火材料性能的影响[学位论文]硕士 2005
9. 王体壮 大宗矿产资源合成先进氮氧化物材料[学位论文]硕士 2005

本文链接: http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical_nhcl200101015.aspx