

## 保温时间对 $\beta$ -Sialon 结合镁铝尖晶石-碳材料的影响及其氧化动力学

宋云飞, 王少华, 邓承继, 祝洪喜, 刘建鹏, 丁 军, 余 超

(武汉科技大学 省部共建耐火材料与冶金国家重点实验室, 武汉 430081)

**摘 要:** 以电熔尖晶石、Si 粉和鳞片石墨为主要原料, 木质磺酸钙溶液(1.25 g/mL)为成型结合剂, 在氮气气氛下 1450℃ 分别保温 1、2、3 和 4 h 原位生成  $\beta$ -Sialon 结合  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ -C 材料, 研究了保温时间对材料的物相组成、 $\beta$ -Sialon 的显微结构及常规物理性能的影响, 并对该复合材料进行氧化动力学研究。结果表明: 当保温时间从 1 h 增加到 4 h, 试样的物相变化规律基本相同, Si 单质相消失, 完全转化为 SiC、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  和  $\beta$ -Sialon( $\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$ )。当保温时间为 3 h 时, 生成的  $\beta$ -Sialon( $\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$ ) 为完整圆柱状晶粒, 尺寸分布均匀, 交错成网络结构。随着保温时间的增加, 试样内部产生较多的 SiO 气体, 导致试样的显气孔率增加, 体积密度下降, 耐压强度和抗折强度先增加后下降, 当保温时间为 3 h 时, 耐压强度和抗折强度达到最大。氧化动力学研究表明, 氧化过程随着时间的推移分为化学反应控制阶段、化学反应和扩散共同控制阶段及扩散控制三个阶段。

**关 键 词:**  $\beta$ -Sialon 结合  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ -C 复合材料; 原位生成; 保温时间; 氧化动力学

中图分类号: 文献标识码: A

## Effects and Oxidation Kinetics of Holding Time on the $\beta$ -Sialon Bonded $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ -C Composites

SONG Yun-Fei, WANG Shao-Hua, DENG Cheng-Ji, ZHU Hong-Xi, LIU Jian-Peng, DING Jun, YU Chao

(The State Key Laboratory of Refractories and Metallurgy, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China)

**Abstract:** A  $\beta$ -Sialon bonded  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ -C refractory was prepared *in-situ* by fused spinel, silicon powder, flake graphite as raw materials, and calcium lignosulfonate with the concentration of 1.25 g/mL as the binder. The samples were sintered under  $\text{N}_2$  atmosphere at 1450℃ for 1, 2, 3 and 4 h, respectively. The effects of holding time on the conventional physical properties, phase compositions and microstructure of  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ -C refractory were investigated. The phase composition and microstructure of the sintered samples were investigated by X-ray diffraction (XRD) and Scanning Electron Microscope (SEM), respectively. XRD patterns showed that there were no evident differences on the phase compositions and the silicon phase had completely disappeared to form SiC,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  or  $\beta$ -Sialon ( $\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$ ). The  $\beta$ -Sialon crystals had columned microstructure stagger on each other when holding time was 3 h. With the holding time increasing from 1 h to 4 h, the increased SiO gas lead to an increase of apparent porosity and a decrease of bulk density. In addition, the cold crushing strength and flexural strength of the samples sintered at 1450℃ for 3 h reach the highest. Research on oxidation kinetics of composite material indicates that oxidation process can be divided into three

收稿日期: 2016-07-18; 收到修改稿日期: 2016-09-09

基金项目: 国家自然科学基金(51602232, 51574187); 国家自然科学基金青年科学基金(51502215)  
National Natural Science Foundation of China (51602232, 51574187, 51502215)

作者简介: 宋云飞(1992-), 男, 硕士研究生. E-mail: 1054827854@qq.com

通讯作者: 邓承继, 教授. E-mail: cjdeng@wust.edu.cn

stages: chemical reaction rate controlling stage, diffusion rate controlling stage, and co-effect controlling of chemical reaction and diffusion rate stage.

**Key words:**  $\beta$ -Sialon bonded  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ -C refractory; *in-situ*; holding time; oxidation kinetics

镁铝尖晶石是一种熔点高( $2135^\circ\text{C}$ )、热膨胀系数小、热导率低、热震稳定性好和抗碱侵蚀能力强的高温材料,是一种优良的耐火材料<sup>[1-3]</sup>。为了解决  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -C 和  $\text{MgO}$ -C 材料在使用过程中的不足,上世纪 90 年代开发了  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ -C 材料,它具有优良的热震稳定性和不易被钢渣润湿的特性,得到了广泛的研究和应用<sup>[4-6]</sup>。随着洁净钢冶炼技术的发展,尤其对于低碳钢与超低碳钢冶炼来说,含碳耐火材料中的碳溶于钢水造成的钢水增碳现象,是阻碍碳含量降低的关键技术瓶颈,这对于低碳钢与超低碳钢冶炼来说是一个严重的问题。为了解决这个问题,碳复合耐火材料低碳化,甚至超低碳化已成为研究的重点,然而单纯通过降低碳素材料的含量来实现低碳化会降低材料的导热系数,增加材料的弹性模量,这会使材料的抗热震性能变差。并且碳含量的降低加剧了熔渣和材料之间的反应,降低了材料的抗渣性能<sup>[7]</sup>。针对上述问题,优质碳复合材料的微观结构和基质成分在低碳化的同时不降低材料的使用性能,成为国内外学者研究的主要方向。

Anatoly 等<sup>[8]</sup>最早比较了基于  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  和  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  粉体制备的高强度、高硬度  $\alpha$ -Sialon 的优劣,发现前者比后者的硬度高出 40%。彭耐等<sup>[9-10]</sup>在  $\text{MgO}$ -C 和  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -C 材料中原位生成了  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,对原位反应生成  $\text{Si}_3\text{N}_4$  氮化结合材料与传统树脂结合材料的性能进行对比,发现氮化结合复合材料的整体性能优于传统的结合方式。邓承继等<sup>[11]</sup>探索了在铝镁碳体系中生成  $\text{MgAlON}$  的可能性,证实在铝镁碳体系中可以生成  $\text{MgAlON}$  尖晶石,并大大改善了铝镁碳砖的使用性能。张海军等<sup>[12-14]</sup>对 Sialon 进行热力学分析并制备了矾土基  $\beta$ -Sialon 结合刚玉复合材料,证实其具有优异的高温使用性能。所以,在含碳耐火材料的基质中生成非氧化物,使氧化物和碳之间产生化学结合,对改善材料的使用性能意义重大。

$\beta$ -Sialon 是 Sialon 系列中抗氧化性能、高温性能和热震稳定性等较佳的一种固溶体,并且  $\beta$ -Sialon 还具有优良的抗熔铁、熔渣侵蚀性和良好的机械强度<sup>[15-16]</sup>。 $\beta$ -Sialon 的化学分子式可表示为:  $\text{Si}_{6-Z}\text{Al}_2\text{O}_Z\text{N}_{8-Z}$ ,  $Z$  表示氮化硅中被取代的硅原子和氮原子数目。在高温使用条件下,  $\beta$ -Sialon 与氧的亲合力大于石墨,比碳素材料优先被氧化,从而起到保护碳的作用,并且  $\beta$ -Sialon 氧化生成物能够有效

地填充气孔,并在材料表面形成致密的保护层,阻止氧向材料内部扩散<sup>[17]</sup>。因此,  $\beta$ -Sialon 结合  $\text{SiC}$  或  $\beta$ -Sialon 结合氧化物-碳复合材料的应用前景令人期待。本研究在氮气气氛下高温烧成过程中原位生成  $\beta$ -Sialon 结合  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ -C 复合材料(以下简称 SMAC),并研究了保温时间对材料的物相组成、 $\beta$ -Sialon 的显微结构形貌及试样的常规物理性能的影响。针对 SMAC 抗氧化性能优异的特点,从理论上分析该材料的等温氧化动力学过程。

## 1 实验方法

实验采用电熔尖晶石( $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量 72.79%,  $\text{MgO}$  含量 24.78%)、鳞片石墨( $\text{C} \geq 96.16\%$ )和单质硅粉( $\text{Si} \geq 98.5\%$ )作为主要原料,外加结合剂为浓度 1.25 g/mL 的木质素磺酸钙溶液。

实验按表 1 所示配方进行称重配料,原料混合均匀后,在 200 MPa 成型压力下压制成  $\phi 36 \text{ mm} \times 36 \text{ mm}$  的圆柱试样和  $140 \text{ mm} \times 25 \text{ mm} \times 25 \text{ mm}$  的长条试样。成型试样在烘箱中  $110^\circ\text{C}$  烘干 24 h。随后将试样放入高温管式炉中在 0.1 MPa 流动氮气气氛下升温至  $1450^\circ\text{C}$ ,并分别保温 1、2、3、4 h,原位反应生成 Sialon 结合  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ -C 复合材料试样,氮气纯度为 99%。

采用 X 射线衍射仪(XRD, Philips,  $\times'$  PertPro)对氮化试样进行物相分析。采用扫描电子显微镜内置能谱分析仪器(SEM, Nova NanoSEM400, FEI Company)和透射电子显微镜(HRTEM, JEOL, JEM-2000F)观察试样的显微结构。采用 GB/T2997-2000、GB/T5072-1985、GB/T3001-2000、GB/T3002-2004 检测氮化后试样的显气孔率和体积密度,常温耐压

表 1  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ -C 材料的实验配方  
Table 1 Experimental formula of  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ -C materials

Materials	Size/mm	wt/%
	1-3	40
Fused spinel	$\leq 1$	30
	$\leq 0.088$	10
Flake graphite	$\leq 0.088$	10
Silicon powder	$\leq 0.074$	10
Calcium lignosulfonate	1.25 g/mL	4

强度和常温抗折强度。将 1450℃保温 3 h 的试样放入热重分析电炉中, 升温速率为 10℃/min, 通入压缩空气升温至 1100℃、1200℃和 1300℃分别保温 4 h 进行等温氧化实验, 由热重天平自动记录试样的质量随时间变化。

## 2 结果与讨论

### 2.1 物相分析

图 1 为在 1450℃分别保温 1、2、3 和 4 h 氮化试样的 XRD 图谱, 从图中可以看出, 经不同保温时间, 氮化试样的主要物相是  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ 、C 和  $\beta$ -Sialon ( $\text{Si}_z\text{Al}_{6-z}\text{O}_{6-z}\text{N}_{8-z}$ ), 还有少量的  $\text{Si}_3\text{N}_4$  和 SiC。经高温氮化后, 单质 Si 相消失, 完全转化为 SiC、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  和  $\beta$ -Sialon。随着保温时间从 1 h 延长到 3 h,  $\beta$ -Sialon 对应的衍射峰强度逐渐增强。当保温时间延长到 4 h 时,  $\beta$ -Sialon 的衍射峰降低, 随着保温时间的延长, 在碳存在的情况下, 反应产生的 CO 在碳颗粒表面吸附使得反映体系内 CO 的分压局部增大, 又不利于  $\beta$ -Sialon 的生成。

$\beta$ -Sialon 相的  $Z$  值与其晶面间距  $d$  值的关系满足公式(1)和(2)<sup>[18]</sup>, 晶体的三强峰对应晶面为(200)、(101)和(210)。通过公式(1)和(2)分别计算  $Z$  值为 2、3 和 4 时对应的三个晶面的  $d$  值, 结果如表 2 所示, 对比表 2 中 XRD 结果对应的  $d$  值, 可知  $Z$  值为 3。

$$a=b=0.76058+Z\times0.002694$$
$$c=0.29082+Z\times0.00244$$

(1)

式中:  $a$ 、 $b$  和  $c$  为晶格常数;  $Z$  为  $\text{Al}_2\text{O}_3$  在  $\beta$ -Sialon 中的固溶度。

$$d_{hkl}=1/\sqrt{\frac{4(h^2+k^2+hk)}{3a^2}+\frac{l^2}{c^2}}$$

(2)

式中:  $h$ 、 $k$  和  $l$  为  $\beta$ -Sialon 的晶面指数

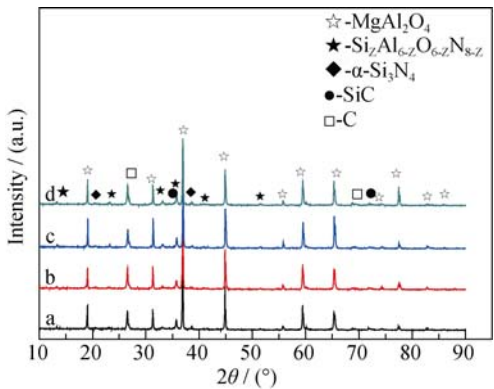


图 1 1450℃分别保温 1、2、3 和 4 h 氮化试样的 XRD 图谱  
Fig. 1 XRD patterns of samples nitride at 1450℃ for 1 h (a), 2 h (b), 3 h (c) and 4 h (d)

表 2 理论计算与实验结果的  $Z$  值和  $d$  值的关系  
Table 2 Relationship between  $Z$  and  $d$  values from the theoretical and experimental results

Crystal face symbols	$d/\text{nm}$			
	XRD results	Theoretical results		
		$Z=2$	$Z=3$	$Z=4$
(2 0 0)	0.332011	0.331674	0.33284	0.33401
(1 0 1)	0.270064	0.270081	0.272096	0.27411
(2 1 0)	0.251264	0.250722	0.251604	0.25249

### 2.2 显微结构分析

图 2 的(a)~(d)分别为保温 1、2、3 和 4 h 氮化试样的 SEM 照片, 从图中可以看出, 不同保温时间生成的  $\beta$ -Sialon 都呈柱状形貌。当保温时间为 1 h 时,  $\beta$ -Sialon 晶粒为极小的圆柱状, 近似为颗粒状。当保温时间增加到 2 h 时, 试样中主要生成了不规则的柱状  $\beta$ -Sialon 晶粒, 由于鳞片石墨高温活性较大, 几乎全部参与生成 SiC 的反应, 因此由图 2(b)明显看到生成较多的 SiC 晶须不均匀地结合于  $\beta$ -Sialon 晶粒之间。当保温时间为 3 h 时,  $\beta$ -Sialon 晶粒主要呈圆柱状, 晶粒尺寸分布均匀, 交织成网络状, 尺寸最大长度为 5  $\mu\text{m}$ 。由图 2(d)可知, 当保温时间增加到 4 h 时, 晶粒长度变小, 直径增大, 这可能是由于随着保温时间延长,  $\beta$ -Sialon 在过量碳存在的情况下发生还原反应有关。由图 2(d)还可以看出, 镁铝尖晶石保留原有形貌且  $\beta$ -Sialon 晶粒与镁铝尖晶石之间形成紧密的化学结合。图 3 为  $Z=3$  即化学方程式为  $\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$  的  $\beta$ -Sialon 晶粒的 TEM 照片及其衍射斑点图片, 由于保温时间较短, 此时颗粒较小, 长度在纳米级别。

### 2.3 常规物理性能

图 4 为氮气气氛下保温不同时间的试样的显气孔率、体积密度、常温耐压强度和抗折强度的测试结果, 可以看出, 随着保温时间的增加, 显气孔率不断增加, 体积密度不断地下降, 这可能是由于随着保温时间的增加, 生成的 CO 和 SiO 等气体数量增加, 随着保护气氛  $\text{N}_2$  从试样中不断移除, 导致试样内部气孔增多, 体积密度下降。耐压强度与抗折强度随着保温时间的增加, 先增大后减小, 在保温时间为 3 h 时, 耐压强度与抗折强度达到最大, 分别达到 65.25 和 15.22 MPa, 相比于传统的  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ -C 材料力学性能优势明显<sup>[19]</sup>。这是由于  $\beta$ -Sialon 与 SiC 晶须、 $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  颗粒形成紧密的化学结合, 尤其在保温时间为 3 h 时, 生成的  $\beta$ -Sialon 晶粒尺寸较大, 长径比最大, 且形成了交织的网状结构。

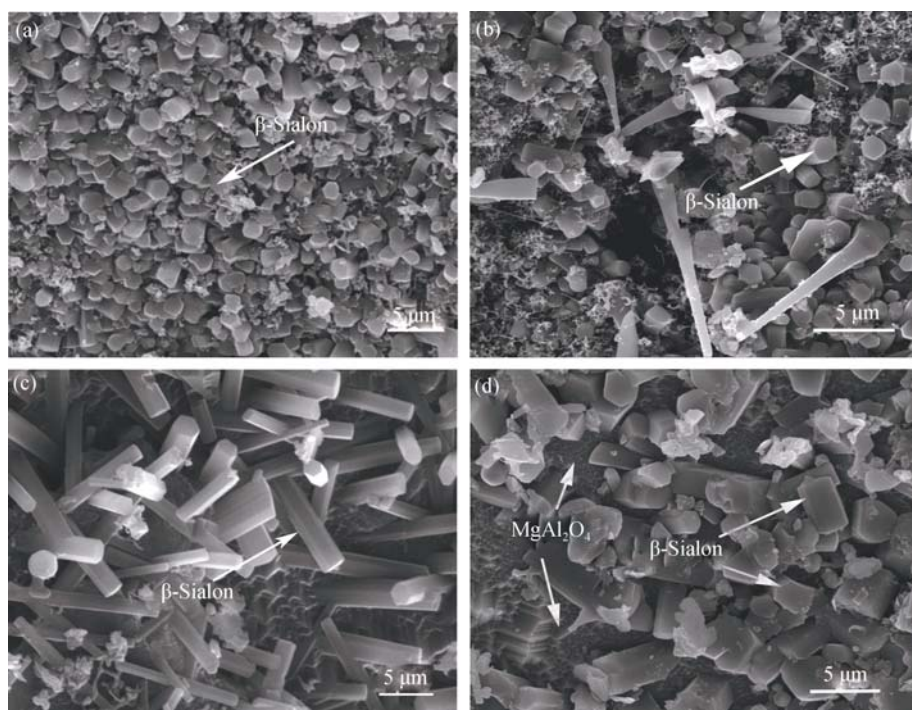


图 2 1450°C 保温不同时间氮化试样中  $\beta$ -Sialon 晶粒的 SEM 照片

Fig. 2 Morphologies of  $\beta$ -Sialon crystals in sintered specimens at 1450°C with different holding time

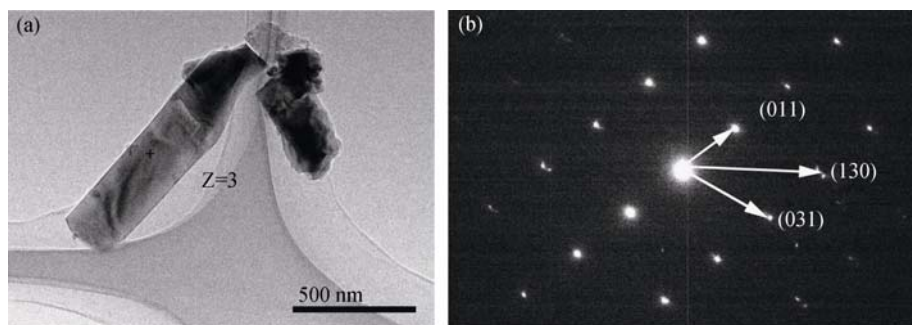


图 3 1450°C 下保温氮化 1 h 试样中  $\beta$ -Sialon 的 TEM 照片

Fig. 3 TEM images of  $\beta$ -Sialon nitridized at 1450°C for 1 h

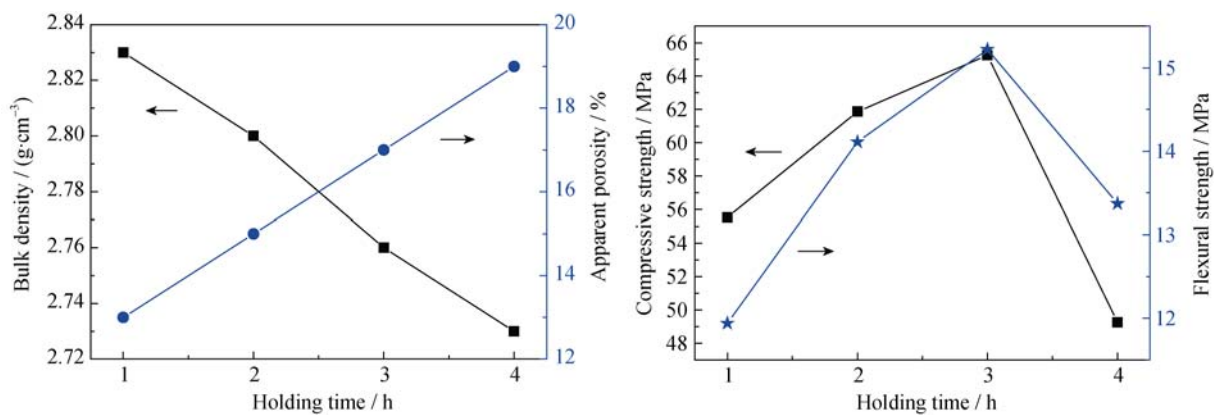


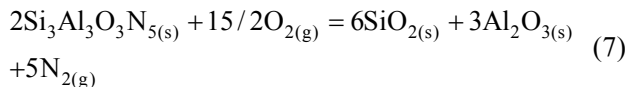
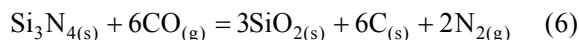
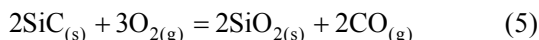
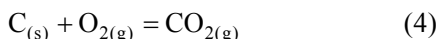
图 4 保温时间对试样的显气孔率、体积密度、耐压强度和抗折强度的影响

Fig. 4 Effects of holding time on the apparent porosity, bulk density, cold crushing strength and flexural strength of the sample



## 2.4 SMAC 复合材料等温氧化动力学研究

SMAC 试样的氧化反应主要按如下的反应方程式(3)~(7)进行。



由图 5 可知, 复合材料中的  $\beta$ -Sialon 氧化后在材料表面生成了一层覆盖层, 能谱分析其主要为  $SiO_2$ 、 $Al_2O_3$ , 这层覆盖层对阻止材料的继续氧化起到了关键作用。试样表面还有因为氧化排出气体所造成的零星孔洞。

图 6(a)为试样恒温氧化增重  $\Delta W$  与时间变化的关系, 对此实验数据分别按附录推导的氧化动力学方程进行线性回归处理, 得到图 6(b)、6(c)和 6(d)的结果。从图 6(b)可以看出, 试样的氧化失重  $\Delta W$  与氧化时间  $t$  成直线关系, 此时为化学反应速度控制阶段。由图 6(c)显示的  $(\Delta W)^2 + K_d / K_c \Delta W = K_m \cdot t$  与氧

化时间  $t$  成直线关系, 说明此阶段为化学反应速度和扩散速度共同控制的混合控制阶段。图 6(d)表示扩散控制阶段的  $\Delta W^2$  与时间  $t$  的直线关系。根据 Arrhenius 方程和试样在不同阶段的氧化速度常数, 对  $\ln K \sim 1/T$  进行线性回归处理, 得到图 7 的结果, 并得到试样在氧化动力学过程中各阶段的速度常数经验公式(8)~(10)。

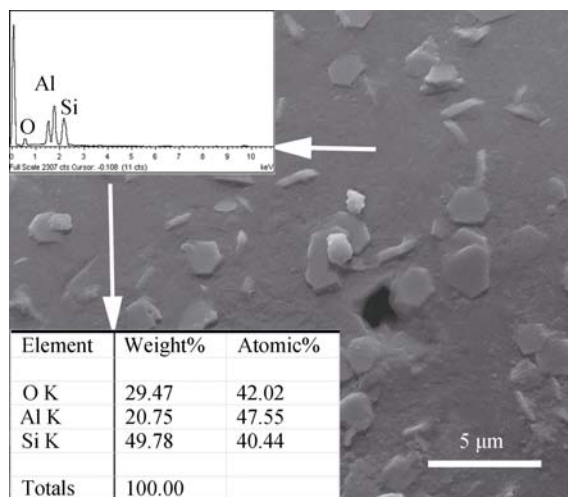


图 5 试样 1200℃下氧化 4 h 后的 SEM 照片

Fig. 5 SEM image of specimen oxidized at 1200℃ for 4 h

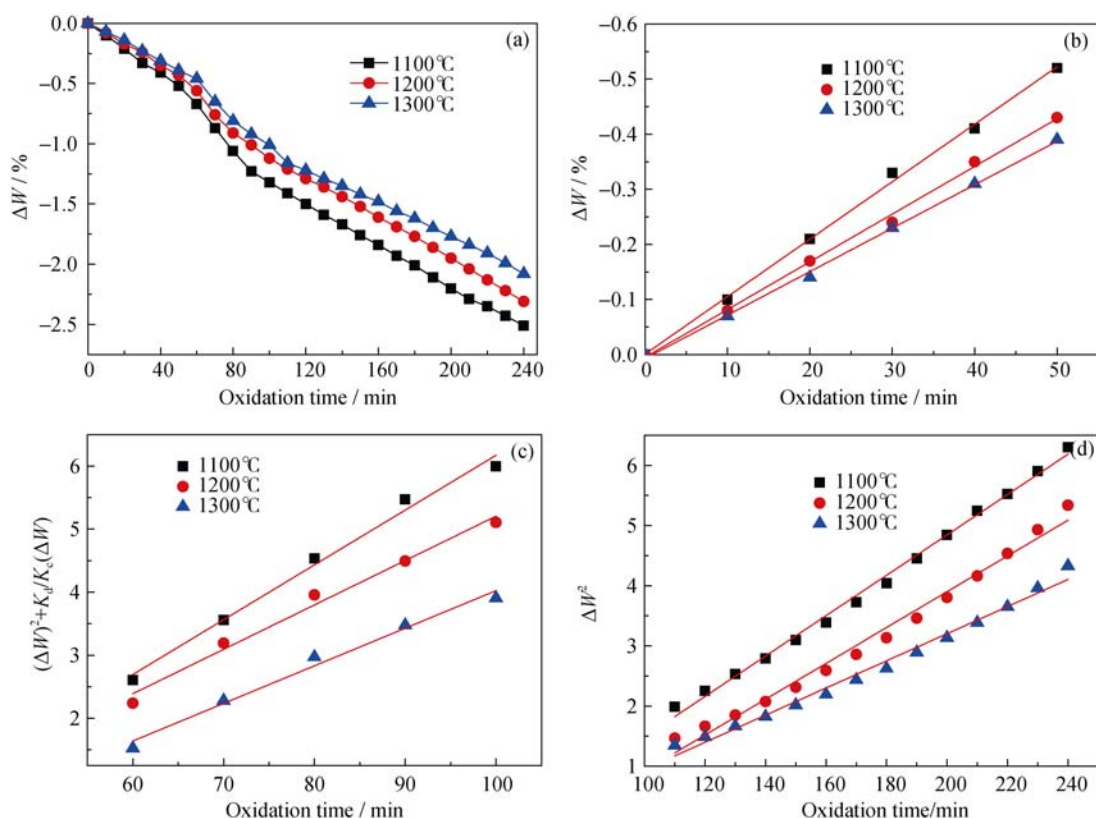


图 6 复合材料的(a)恒温氧化动力学曲线, (b)化学反应速率控制的氧化动力学曲线, (c)界面化学反应速率和扩散速度混合控制的氧化动力学曲线和(d)扩散速率控制的氧化动力学曲线

Fig. 6 (a) Oxidation kinetics of curves at constant temperatures, (b) oxidizing kinetic curves controlled by chemical reaction rate, (c) oxidizing kinetic curves controlled by interfacial chemical reaction and diffusion rate and (d) oxidizing kinetic curves controlled by diffusion rate of specimens SMAC

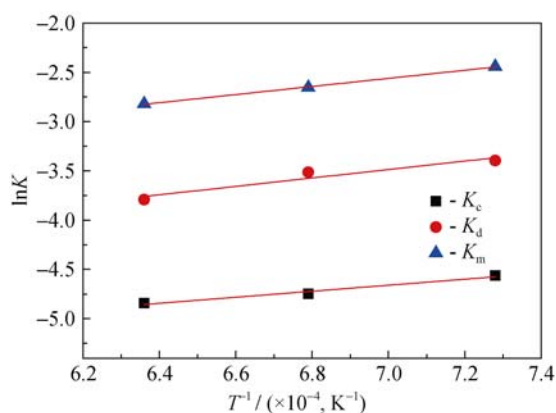


图 7 等温氧化温度对 SMAC 复合材料的氧化反应速率常数的影响

Fig. 7 Effect of constant oxidation temperatures on the oxidation rate constant of SMAC specimens

$$K_c = 893.6 \exp\left(-\frac{2.53 \times 10^5}{RT}\right) \quad (8)$$

$$K_m = 230.4 \exp\left(-\frac{3.42 \times 10^5}{RT}\right) \quad (9)$$

$$K_d = 651.9 \exp\left(-\frac{3.55 \times 10^5}{RT}\right) \quad (10)$$

从材料的氧化速率常数与温度的经验公式可以看出, 在氧化开始较短的时间内(0~50 min)是化学反应控速阶段, 表观活化能为 253 kJ/mol; 随后(50~100 min)进入化学反应和扩散共同控速阶段, 表观活化能为 342 kJ/mol; 最后较长时间内(100~240 min)受扩散控速, 表观活化能为 355 kJ/mol。在氧化过程中, 活化能越大, 氧化反应越不容易进行<sup>[20-21]</sup>。因此反应初期空气的氧分子直接与反应界面接触, 活化能较小, 整个氧化受化学反应控制; 随着氧化反应的进行, 活化能增大, 这是因为材料表面覆盖一层氧化产物, 使氧分子的迁移阻力加大, 此时氧化过程逐渐向扩散速率控制阶段转变, 提高了  $\beta$ -Sialon 结合  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ -C 复合材料的抗氧化能力。

### 3 结论

1) 当保温时间为 1、2、3 和 4 h, 单质 Si 相消失完全转化为 SiC、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  和  $\beta$ -Sialon。

2) 当保温时间为 1 h 时,  $\beta$ -Sialon 晶体颗粒较小, 处于纳米级别, 随着保温时间的增加, 颗粒形貌变得规则, 主要为圆柱状, 晶粒尺寸分布均匀。

3) 随着保温时间的增加, 生成的 SiO 等气体数量增加, 导致试样内部气孔增多, 显气孔率增加, 体积密度减小。当保温时间为 3 h 时, 由于试样内部生成的分布均匀的柱状晶粒相互交错, 导致耐压强度

与抗折强度增大。

4)  $\beta$ -Sialon 结合  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ -C 复合材料氧化后表面生成一层氧化物覆盖层, 且等温氧化失重反应分为三个阶段: 化学反应控制阶段, 表观活化能为 253 kJ/mol; 化学反应和扩散共同控制阶段, 表观活化能为 342 kJ/mol; 扩散控制阶段, 表观活化能为 355 kJ/mol。

### 参考文献:

- [1] LEHA T, MOSTAFA M A, ZOHREH B. Instant synthesis of nano crystalline  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  spinel powder. *Journal of Inorganic Materials*, 2011, **26**(5): 550–554.
- [2] BRAULIO M A L, BITTENCOURT L R M, PANDOLFELLI V C. Selection of binders for in situ spinel refractory castables. *Journal of the European Ceramic Society*, 2009, **29**(13): 2727–2735.
- [3] JING GUI-HUA, XIAO GUO-QING. Recent research development of magnesia-alumina spinel refractories. *Refractories*, 2004, **38**(5): 347–349.
- [4] CHEN H, LIANG F, FANG W, *et al.* Fabrication of microporous corundum-spinel refractory castables by foam-gelcasting methods. *Journal of Materials Engineering & Performance*, 2015, **24**(8): 1–7.
- [5] VANESA M, PILAR P, ANALIA G T M. Physical, chemical and thermal characterization of alumina-magnesia-carbon refractories. *Ceramics International*, 2014, **40**(7): 9133–9149.
- [6] MUNOZ V, MARTINEZ A G T. Thermal evolution of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -MgO-C refractories. *Procedia Materials Science*, 2012, **1**: 410–417.
- [7] KASHCHEEV I D, ZEMLYSNOI K G, VISLOGUZOVA É A, *et al.* Study of carbon-containing refractories for steel smelting production units. *Refractories & Industrial Ceramics*, 2007, **48**(5): 313–316.
- [8] WEI C, ANATOLY R. A tough sialon ceramics based on  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  With a whisker-like microstructure. *Nature*, 1997, **389**(6652): 701–704.
- [9] PENG NAI, DENG CHENG-JI, ZHU HONG-XI, *et al.* Effect of keeping warm time on the properties of *in-situ* synthesis  $\text{Si}_3\text{N}_4$  bonded MgO-C refractory. *Science & Technology Review*, 2013, **31**(5): 37–39.
- [10] PENG N, DENG C J, ZHU H X, *et al.* Effects of alumina sources on the microstructure and properties of nitrided  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -C refractories. *Ceramics International*, 2014, **41**(4): 5513–5524.
- [11] DENG CHENG-JI, HONG YAN-RUO, SUN JIA-LIN, *et al.* Approach to the formation of MgAlON spinel in  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -MgO-C refractory. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2000, **28**(5): 453–457.
- [12] ZHANG HAI-JUN, LIU ZHAN-JIE, ZHONG XIANG-CHONG, *et*

- al. Thermodynamic study and reduction-nitridation synthesis of O'-Sialon from coal gangue. *Journal of Inorganic Materials*, 2004, **19(5)**: 1129–1137.
- [13] ZHANG HAI-JUN, LIU ZHAN-JIE, ZHONG XIANG-CHONG. Properties of  $\beta$ -Sialon bonded corundum composites. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2005, **33(11)**: 1308–1313.
- [14] ZHANG HAI-JUN, LI WEN-CHAO, YAO XI, *et al.* Friction and wear properties of O'-Sialon-ZrO-SiC composite. *Journal of Inorganic Materials*, 2000, **15(3)**: 480–486.
- [15] IZHEVSKIV V A, GENOVA L A, BRESSIANI J C, *et al.* Progress in SiAlON ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 2000, **20(13)**: 2275–2295.
- [16] QIU XIONG-ER, PAN WEI, ZHOU YI-CHUN. Microwave synthesis of  $\beta$ -Sialon. *Rare Metal Material and Engineering*, 2007, **36(2)**: 354–358.
- [17] SOPICKA L M, TERPSTRA R A, METSELAAR R. Carbothermal production of  $\beta'$ -sialon from alumina, silica and carbon mixture. *Journal of Materials Science*, 1994, **30(24)**: 6363–6369.
- [18] HUANG JUN-TONG, FANG MING-HAO, WANG XIN-YING, *et al.* Study on synthesizing diphas sialon from lower  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bauxite by carbothermal reduction-nitridation. *Rare Metal Material and Engineering*, 2007, **36(s1)**: 373–375.
- [19] WANG CHUN-MEI, CHEN GUO-XIANG, CHEN XIAO-CHUN. Research and application of  $\text{MgAl}_2\text{O}_3$ -C refractories for 160t steel ladle. *Refractories*, 2005, **39(3)**: 230–231.
- [20] VAN R A, NEUROCK M, SHETTY S G. Reactivity theory of transition-metal surfaces: a Brønsted-Evans-Polanyi linear activation energy-free-energy analysis. *Chemical Reviews*, 2010, **110(4)**: 2005–2048.
- [21] HOFMANN S, CSANYI G, FERRARI A C, *et al.* Surface diffusion: the low activation energy path for nanotube growth. *Physical Review Letters*, 2005, **95(3)**: 1–4.

## 附录:

保温时间对  $\beta$ -Sialon 结合镁铝尖晶石-碳材料的影响及其氧化动力学

宋云飞, 王少华, 邓承继, 祝洪喜, 刘建鹏, 丁 军, 余 超

(武汉科技大学 省部共建耐火材料与冶金国家重点实验室, 武汉 430081)

## 等温氧化动力学模型推导

假设研究体系在反应前后没有体积变化, 系统的反应速度可用单位时间内试样的氧化增重量来表示:

$$V = \frac{dW}{dt} = \frac{d[Ax(\rho - \rho^o)]}{dt} = A(\rho - \rho^o) \frac{dx}{dt} \quad (1)$$

$$x = \frac{1}{(\rho - \rho^o)} \cdot \frac{\Delta W}{A} \quad (2)$$

式中,  $A$  为试样反应的总表面积;  $x$  为氧化反应产物的厚度;  $\rho$  为氧化后试样的平均密度;  $\rho^o$  为氧化前试样的平均密度

1. 对于整个氧化过程来说, 受反应速度控制的过程:

$$v = AK'_c \cdot C_{O_2} \quad (3)$$

其中  $K'_c$  = 速率常数,  $C_{O_2}$  = 反应界面氧的浓度。

结合式(1)和(3)可得:

$$A(\rho - \rho^o) \frac{dx}{dt} = AK'_c \cdot C_{O_2} \quad (4)$$

对式(1-4)进行积分得:

$$\int_0^x (\rho - \rho^o) dx = \int_0^t K'_c C_{O_2} dt \quad (5)$$

经整理得:

$$x = \frac{K'_c C_{O_2}}{\rho - \rho^o} \cdot t \quad (6)$$

将(2)式带入(6)式得:  $\Delta W = AK'_c \cdot C_{O_2} \cdot t$ , 令  $K_c = AK'_c \cdot C_{O_2}$

$$\Delta W = K_c \cdot t \quad (7)$$

2. 对于整个氧化过程受扩散速度控制的过程, 材料的氧化反应总速度可由扩散速度  $v$  来表示。

$$v = A C_{O_2} \frac{D_{\text{eff}}}{x} \quad (8)$$

其中  $D_{\text{eff}}$  为生成气体在产物层中的有效扩散系数。

将(1)带入(7)式并进行积分可得:  $\int_0^x x \cdot dx = \int_0^t \frac{D_{\text{eff}} C_{O_2}}{\rho - \rho^o} dt$ , 将其进行积分得:



$$x^2 = \frac{2D_{\text{eff}}C_{\text{O}_2}}{\rho - \rho^0}t \quad (9)$$

将(2)式带入(9)式可得:  $(\Delta W)^2 = 2A^2C_{\text{O}_2}D_{\text{eff}}(\rho - \rho^0) \cdot t$

令  $K_d = 2A^2C_{\text{O}_2}D_{\text{eff}}(\rho - \rho^0)$ , 则:

$$(\Delta W)^2 = K_d \cdot t \quad (10)$$

3. 当整个反应过程中界面化学反应速度与扩散速度相当时, 此阶段为混合控制过程。此时:

$$v = AC_{\text{O}_2} / \left( \frac{x}{D_{\text{eff}}} + \frac{1}{K_c} \right) \quad (11)$$

结合(1)式和(2)式并进行积分整理得:

$$(\Delta W)^2 + \frac{2AD_{\text{eff}}(\rho - \rho^0)}{K_c} \cdot \Delta W = 2A^2C_{\text{O}_2}D_{\text{eff}}(\rho - \rho^0)t \quad (12)$$

令  $K_m = 2A^2D_{\text{eff}}(\rho - \rho^0)C_{\text{O}_2}$

$$(\Delta W)^2 + K_d / K_c \Delta W = K_m \cdot t \quad (13)$$