

金属复合 Al_2O_3 基耐火材料的研究进展

刘新红 叶方保 石凯 贾全利

郑州大学高温功能材料河南省重点实验室 郑州 450052

摘要 介绍了金属复合 Al_2O_3 基耐火材料的研究进展,重点介绍了金属加入物对 Al_2O_3 基耐火材料性能的影响。加入金属可提高材料的常温和高温强度、断裂韧性、抗热震性和抗侵蚀性等,从而提高了材料的使用寿命。材料性能优化的原因是加入的金属反应生成了碳化物、氮化物和 $SiAlON$ (或 $AlON$),以及少量金属熔融后的助烧结作用。

关键词 金属复合,刚玉耐火材料,塑性,增韧,助烧剂

一般说来,金属的塑性、韧性较好,相对密度较大,具有热膨胀性和导热性高,在一定温度下容易氧化等特点,在耐火材料中常作为抗氧化剂、防爆剂和增塑剂使用。Si 虽然不是金属,但其化学性质比较活泼,并具有金属的塑性和延性等特征,且常用于耐火材料中,因此人们常将它归入金属材料中。近年来,将金属与耐火材料复合制备高性能功能材料已成为研究的新热点,如研究开发了 Si-SiC-刚玉和 Si-Si₃N₄-刚玉质陶瓷杯,以及 Si-Si₃N₄-刚玉质透气砖和 Al-碳-刚玉质滑板等,有的已在实际生产中应用并取得了满意的效果。此类材料集金属和耐火材料的优点于一身,在适当的气氛下,金属可部分原位反应生成碳化物、氮化物和 $SiAlON$ 或 $AlON$ 等非氧化物增强相。与传统的耐火材料相比,这类材料的结构和性能得到改善,使用寿命提高。如金属铝复合 Al_2O_3 -C 滑板,具有较好的抗热震性、抗侵蚀性以及抗热剥落性,比 Al_2O_3 -ZrO₂-C 滑板的使用寿命有明显提高^[1]。本文即对金属复合 Al_2O_3 基耐火材料的发展概况做一综述。

1 Si 复合 Al_2O_3 基耐火材料

单质 Si 熔点为 1 412 °C,密度为 2.40 g·cm⁻³,热膨胀系数 3.5 × 10⁻⁶ °C⁻¹。在耐火材料中引入单质 Si,在适当的气氛下能原位生成 SiC、Si₃N₄ 以及 $SiAlON$ 等,对材料具有增强、增韧的作用。目前, Si 粉的生产工艺和价格已经适合耐火材料的大规模生产,且其性能相对较稳定,因此在耐火材料中应用较多。

1.1 Si 复合刚玉-碳化硅耐火材料

文献 [2-7] 的研究表明,在刚玉-碳化硅材料中加入 Si 粉后,坯体及烧后试样的显气孔率降低,体积密度和强度提高,且随着硅粉加入量的增加,材料

的体积密度和耐压强度增加,常温断裂韧性有了显著改善,高温抗折强度以及抗渣、碱、铁侵蚀性提高,抗氧化性得以改善,且 1 400 °C 氧化气氛烧后材料内部出现金属结合相。该复合材料性能的提高,原因在于 Si 粉的强化增韧作用和助烧结作用,以及 Si 与 C 或 N₂ 反应生成 SiC 及 Si₃N₄ 充填气孔而阻止了渣、铁的渗入。此复合材料已在高炉陶瓷杯上成功应用,使用效果良好,并取得了较好的经济效益。

1.2 Si 复合刚玉-氮化硅耐火材料

在刚玉-氮化硅材料中加入 0~12% 的 Si 粉发现 Si 粉可促进烧结,降低气孔率,提高试样的常温、高温强度和荷重软化温度;且 Si 粉加入量为 8% 时高温抗折强度最高(约 12 MPa),气孔率较低,常温强度较高。1 600 °C 氧化气氛下烧后材料内部 Si 仍存在,形状已发生塑性变形且与周围氧化物颗粒紧密连结。在高温氧化气氛下,试样表面的 Si 氧化成 SiO₂,封闭了试样表面的气孔,使氧气很难进入试样的内部,从而使试样内部仍保留 Si 及 Si 与 Al_2O_3 反应生成的 $SiAlON$ 或氮化硅与氧反应生成的氧氮化硅。这些氧氮化硅和 $SiAlON$ 新相起到了增强的作用。1 550 °C 保温 3 h 烧后, Si 在制品中形成致密层,对刚玉-氮化硅材料的抗铁、渣侵蚀有明显提高。铁侵蚀后 Si-刚玉-氮化硅复合耐火材料中还残留有 Si,渣侵蚀后 Si 在材料中以合金的形式存在^[8-12]。此种材料性能优良,可用于透气塞。

文献 [10-12] 研究了烧成条件对 Si-Si₃N₄-

* 刘新红,女,1973 年生,博士研究生。

E-mail liuxinhong@zzu.edu.cn

收稿日期 2006-07-29

修回日期 2006-10-19

Al₂O₃ 材料性能的影响:在埋炭并通氮气的条件下,分别在1 300 °C、1 400 °C、1 500 °C和1 600 °C下保温2 h烧后,随着烧成温度的升高,体积密度增大,显气孔率下降,常温耐压强度提高。1 300 °C烧后,Si的外层包裹着絮状的O'-SiAlON;1 400 °C烧后Si颗粒破裂且内部有氮化硅生成;1 500 °C烧后已没有残留Si,Si氮化生成了O'-SiAlON和氮化硅;1 600 °C烧后Si氮化完全;在氮化过程中O'-SiAlON逐渐发育长大,体积膨胀填充气孔,且生成的O'-SiAlON交织在刚玉和氮化硅结构中起增强增韧作用。在空气中埋炭条件下烧后(1 600 °C 2 h)Si原位生成了O'-SiAlON和SiC,体积膨胀,使材料间的空隙得以弥合,结构更致密。在空气条件下烧后(1 600 °C 2 h),Si均匀分布于材料间的空隙中,与氧化物界面结合良好。

1.3 Si复合Al₂O₃-C材料

文献[13]研究了Si粉加入量对铝碳材料力学性能和抗氧化性的影响,表明:在0~6%范围内随Si加入量增加,材料的抗氧化性提高,其抗氧化机理为Si或新生成的SiC在材料表面氧化成SiO₂薄膜,封闭气孔,阻碍氧化反应继续进行;同时,Si在烧成过程中形成液相的促烧结作用以及生成的SiC或莫来石的增强作用,使材料的强度提高,当Si加入量为3%时,材料的常温耐压和高温抗折强度最高,分别为136 MPa和16.9 MPa,而加入过多的Si时,由于在高温下产生液相过多,反而对高温强度不利。

还有研究^[14]发现,含Si粉的铝碳材料在N₂气中于1 200 °C热处理5 h后,部分Si粉与气氛反应生成纤维状的β-SiC、Si₃N₄和粒状的Si₂N₂O,它们对铝碳材料具有明显的增强作用。

2 Al复合Al₂O₃基耐火材料

金属Al的熔点为660 °C,具有很好的延展性。铝是活泼金属,易与氧在高温下反应生成Al₂O₃,这种Al₂O₃活性好,在Al₂O₃基材料中可作为烧结助剂,同时能与SiO₂生成莫来石,高温下金属Al在氮气中可生成具有良好抗侵蚀性能的AlN,在有碳存在时可生成高熔点的碳化物,对提高制品的强度及抗侵蚀性具有积极作用。

2.1 Al-Al₂O₃-SiC材料

将Al粉加入到Al₂O₃-SiC复合材料中,发现材料的气孔率显著下降,体积密度和强度提高。试样在空气中经不同温度(300~1 600 °C)热处理,强度随热处理温度的升高逐渐增强,Al含量逐渐降低,但1 600 °C热处理后试样中仍有少量Al存在。随热处理

温度升高,试样的结合方式不同,300 °C热处理后为树脂碳结合,800 °C主要为金属结合和少量的陶瓷结合,1 100 °C几乎全部为Al₂O₃陶瓷结合且强度达到最高,1 600 °C存在大量的界面反应 $4Al + 3SiC = Al_4C_3 + 3Si$,伴随着体积膨胀,导致材料结构疏松,强度降低^[7,15]。

2.2 Al-Al₂O₃-Si₃N₄材料

在刚玉-氮化硅材料中加入12.5%的Al粉,试样较致密,材料的韧性明显改善,断裂时呈现塑性变形。XRD结果显示,试样外层为刚玉、氮化硅、莫来石和X相,内层为刚玉、氮化硅和15R相。随铝粉加入量(0~12%)增加,材料的显气孔率呈增大的趋势,常温强度略有增加,但变化趋势不明显^[16]。

2.3 Al-Al₂O₃-C材料

Al结合铝碳滑板材料的特点:(1)经氮化处理后的滑板坯体致密,气孔率低;(2)在常温及各个温度氧化气氛处理后滑板的抗折强度和耐压强度都较高,且随着处理温度的升高有升高的趋势,滑板的抗氧化性好;(3)滑板的高温抗折强度几乎与常温强度接近,达到50 MPa左右,远高于Al₂O₃-C及Al₂O₃-ZrO₂-C滑板^[17]。Al的扩散,在气孔中生成的AlN和Al₄C₃及Al反应的膨胀使材料中气孔的直径明显减小。随热处理温度的提高,材料由碳结合逐步转化为以非氧化物结合为主,从而具有较高的常温和高温强度。

文献[18-19]研究了将铝粉加入到铝碳试样中在不同气氛(Ar、埋炭和N₂)中经1 300 °C热处理5 h后材料性能的变化,3种气氛下都能生成Al₄C₃,埋炭保护热处理后材料中有大量亚微米级柱状和类柱状晶须;Ar保护热处理后材料中有带状、锥状的氧化铝和少量晶须生成;N₂保护热处理后材料中有较多粒状AlN产生;埋炭和N₂保护热处理后,材料强度提高,显气孔率降低;N₂保护热处理最有助于提高材料的抗水化性。

含Al粉的铝碳材料在N₂气中1 200 °C热处理5 h后,材料具有较高的高温强度和较低的热膨胀系数;反应生成的Al₂OC和AlN有益于材料抗热震性和强度的提高,并减轻了其在埋炭保护热处理后由于生成Al₄C₃而产生的水化现象^[14]。

2.4 Al-AlN-Al₂O₃复相滑板材料

Al-AlN-Al₂O₃复相滑板材料是以80%~90%板状刚玉、10%~20%金属铝为主要原料,采用1 100 °C高温氮化反应烧结工艺,并经800 °C表面氧

化处理,可制得以金属铝、氮化铝为结合相、以刚玉为主晶相的 Al - AlN - Al₂O₃ 复相结构材料^[20-24]。坯体经氮化处理(1 100 °C)后,再进行表面氧化处理(800 °C),显气孔率为2%。它具有较高的高温强度(1 400 °C 高温抗折强度高达 48.7 MPa),较好的抗热震性和较优良的抗腐蚀性,使用寿命是 Al₂O₃ - C 滑板的2倍。部分金属铝氮化形成 AlN 的体积膨胀效应及其对刚玉晶粒的结合作用,提高了材料的密度(体积密度为 3.21 g·cm⁻³)和强度。热震过程中,因金属铝薄膜、刚玉颗粒、氮化铝的界面显微裂纹,金属铝的高温塑性,金属铝及氮化铝的高导热性,可缓冲和吸收热应力产生的弹性应变能,减小热震过程中产生的热应力,从而赋予 Al - AlN - Al₂O₃ 滑板优良的抗热震性能。材料具有优良的抗渣侵蚀性的原因在于 Al - AlN - Al₂O₃ 滑板的致密结构及金属 Al 和 AlN 的有益作用。AlN 难以被钢渣润湿,可减缓钢渣的侵蚀和渗透;AlN 的结合密实作用可阻碍金属铝的熔出。金属 Al 高温下氧化形成 Al₂O₃,继而与熔渣中的 MgO 反应形成 Al₂O₃ - MgO 尖晶石,均使熔渣粘度及反应层致密度提高,因此提高了 Al - AlN - Al₂O₃ 滑板的抗渣侵蚀能力。金属铝氧化为 Al₂O₃ 过程所伴随的体积膨胀效应,进一步使材料的结构更致密,特别是金属铝的氧化使得其在高温下形成氧化隔离层,提高了滑板的抗侵蚀能力和抗渗透能力。

3 Al、Si 复合 Al₂O₃ 基耐火材料

3.1 Al - Si - Al₂O₃ - SiC 复合材料

Al、Si 同时加入到 Al₂O₃ - SiC 复合材料中比单加 Si 或 Al 效果好,且同时加入时 Si 的熔点大幅降低,在 1 100 °C 就有熔化的迹象;Al 含量 10%, Si 含量 1% 时试样的性能较佳;埋炭条件下 1 100 °C 热处理后性能最好,空气中 1 500 °C 热处理后试样的性能最好^[7]。

3.2 Al - Si - Al₂O₃ - C 材料

含 Al 和 Si 的铝碳滑板经 1 450 °C 热处理后,Al、Si 加入物均能降低显气孔率,耐压和抗折强度以及抗氧化性随着 Al、Si 加入量的增多而提高。其作用机理是由于热处理过程中 Al、Si 反应生成 Al₃C₄、SiC、Si₃N₄,其中 Al₃C₄ 呈针状, SiC 和 Si₃N₄ 呈粒状或纤维状和板状,它们起着增强增韧的作用^[25]。

有研究发现^[26],Al、Si 复合不烧铝碳滑板材料具有较高的高温强度,较好的抗热震性、抗氧化性和抗侵蚀性。从 600 °C 或 800 °C 开始,金属 Al 和 Si 发生了碳化和氮化反应,原位生成非氧化物增强相,使材料的强度随着温度的升高显著增大,1 400 °C 时强度达 50 MPa 以上,是其常温强度的约 2.5 倍,也是铝碳滑板强

度的 2~3 倍,而且生成的新物相对材料强度的贡献大于风冷条件下热冲击对材料强度破坏的影响。

为了提高透气砖的抗剥落性,文献^[27]将 3% 的 Si 粉和 3%~15% 的 Al 粉引入到刚玉基材料中,分别研究了在空气和氮气气氛中烧成(1 500 °C)时 Si、Al 对透气塞材料结构和性能的影响(1)在两种气氛中烧后试样的线膨胀率均增加(2)在空气中煅烧的试样,随金属 Al 加入量的增加,体积密度降低,显气孔率增加,常温抗折强度、高温抗折强度和抗热震性下降(3)在氮气中煅烧的试样,AlN、Si₃N₄ 的生成伴随膨胀使体积密度降低,常温抗折强度降低,而 β-SiAlON 及 AlN、Si₃N₄ 和 Cr₂O₃ 固溶体的形成使材料的高温抗折强度增加,抗热震性提高。

4 Zn 复合 Al₂O₃ 基耐火材料

Zn 原子的电子排布式为 3d¹⁰4s²,其最外层的 s 电子很容易失去,因此金属 Zn 具有很高的反应活性和很强的还原能力。单质 Zn 的熔点和沸点都较低,分别为 419 °C 和 907 °C。最近金属 Zn 也被引入到耐火材料中,文献^[28-29]报道了加入 Zn 粉对 Al₂O₃ - C 材料性能和显微结构的影响。研究结果表明:金属 Zn 的加入可以显著改善 Al₂O₃ - C 材料的烧结性能,能提高材料的常温强度,当 Zn 的加入量为 1.0% 时,试样的力学性能达到最优,烧成 Al₂O₃ - C 材料的显微结构受金属 Zn 的影响较大,金属 Zn 的加入量为 1.0% 时,试样基质和骨料部分结合良好,试样致密,加入量大于 1.0%,试样的结合状态遭到破坏,试样中出现裂纹和孔洞^[28]。而在以 Al - Si 粉为抗氧化剂的 Al₂O₃ - C 材料中加入适量 Zn 粉(0.5%~2.0%),有助于促进碳-碳网络的形成和试样内晶须状或片状物质的形成,使得试样致密化,阻碍氧气进入,显著改善了试样的烧结性能、显微结构和抗氧化性^[29]。

5 W 复合 Al₂O₃ 基耐火材料

金属钨的熔点、沸点和密度在所有金属中最高,蒸气压最低,同时,金属钨具有良好的机械性能和化学稳定性,因此金属钨可作为良好的陶瓷增强相。文献^[30-31]研究了 Al₂O₃ - W 复合材料的抗渣性能。结果表明:材料的抗渣性与金属钨的含量和分布密切相关,熔渣对金属钨的润湿性较差,随基质中金属钨含量的增加,渣的渗透指数和侵蚀指数降低,钨和渣中被还原的铁反应生成高熔点相 Fe₇W₆,增加了液相的粘度,有利于提高抗渣蚀能力;金属钨对氧化

铝起到了增强作用,减少了剥落。

6 结语

以上众多文献表明,金属引入到耐火材料中,使材料的性能得到改善,强度提高,特别是加入金属 Al 粉和 Si 粉已在实际使用中显示有很好的效果,表明了它们在耐火材料中有很好的应用前景。因此,金属复合耐火材料以其特殊的性能可望得到继续发展,成为优质高效功能耐火材料中新的一族,从而满足高温工业的某些特殊要求。

参考文献

[1] 洪彦若,孙加林,王玺堂,等.非氧化物复合材料.第一版.北京:冶金工业出版社,2003:1-57

[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] 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

[4] 孙加林,洪彦若,陈献明.金属在耐火材料中的作用.2002年昆山耐火材料会议文集,昆山,2002:213-219

[5] Hong Yanruo, Sun Jialin, Xue Wendong *et al.* Study on corundum - SiC containing metal plastic phase refractory. J Australasian Ceram Soc, 2002, 38(1):11-14

[6] 李改叶,李楠. Si 粉含量对 $Al_2O_3 - SiC$ 材料抗氧化性能的影响.耐火材料,2004,38(6):439-440

[7] 李改叶. $Al_2O_3 - SiC$ 复合材料结构与性能的研究 [硕士学位论文]. 武汉:武汉科技大学,2004

[8] Sun Jialin, Xue Wendong, Hong Yanruo. Si transient phase process making corundum porous plug. Proc of UNITECR '03 Congress, Japan, 2003:477-480

[9] 薛文东,孙加林,洪彦若,等.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

[10] 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

[11] 涂军波,孙加林,洪彦若.硅复合刚玉-氮化硅材料的性能、组成及显微结构.耐火材料,2005,39(2):85-88

[12] 涂军波. $S(Al) - 刚玉 - 氮化硅$ 复合材料研究 [博士学位论文]. 北京:北京科技大学,2004

[13] 李新士,党金海,刘加善,等.单质硅加入量对铝碳材料力学性能和抗氧化性能的影响.耐火材料,2006,40(1):77-78

[14] 刘国齐,王金相,杨彬,等. Si 粉和 Al 粉对 N_2 保护热处理铝碳材料性能和显微结构的影响.耐火材料,2005,39(4):241-245

[15] 阮国智,李楠,张智慧.热处理温度对 $Al_2O_3 - SiC - Al$ 复合材料性能和结构的影响.耐火材料,2006,40(3):169-172

[16] 涂军波,孙加林,洪彦若.金属铝粉对刚玉-氮化硅材料性能的影响.耐火材料,2004,38(6):380-382

[17] 杨晓春,姚春战,高阳,等.金属-氮化物结合滑板的研制与应用.耐火材料,2003,37(5):271-273,281

[18] Liu Guoqi, Li Hongxia, Yang Bin *et al.* The influence of heat-treating atmospheres on $Al_2O_3 - C$ materials with Al addition. Proc of UNITECR '05, USA, 2005:87-91

[19] 刘国齐,王金相,杨彬,等.热处理气氛对添加铝粉的铝碳材料性能和结构的影响.耐火材料,2005,39(1):26-30

[20] Zhou X B, Hosen J T M. Wetting kinetics of liquid aluminum on an Al_2O_3 surface. J Materials Science, 1995, 30:3571-3575

[21] 卜景波,于之东,杨晓春,等. $Al - AlN - Al_2O_3$ 复相滑板的开发与应用性能.钢铁钒钛,2004,25(4):24-28

[22] 卜景波,杨晓春,王志发,等.金属-氮化物结合刚玉质滑板的结构与性能.过程工程学报,2005,5(3):313-316

[23] 卜景波,杨晓春,王瑞生,等.金属氮化物结合刚玉质滑板抗渣性研究.硅酸盐学报,2005,33(2):253-257

[24] 于之东,卜景波,王瑞生,等.铝-氮化铝结合刚玉质滑板的抗氧化性能.耐火材料,2005,39(2):107-109

[25] 刘新彧,孙庚辰,石干.铝炭滑板的高温强度、断裂行为和氧化过程与添加物 Al、Si 的关系.耐火材料,1995,29(2):79-82,87

[26] 聂洪波.铝碳滑板材料的高温使用性能研究 [硕士学位论文]. 郑州:郑州大学,2005

[27] Zhang Hui, Teng Guoqiang, Wang Jinxiang *et al.* Effect of metal addition on properties of corundum-based purging plug. Proc of UNITECR '05, USA, 2005:368-371

[28] 李有奇,柯昌明,汪尧进,等.金属 Zn 粉对烧成 $Al_2O_3 - C$ 材料性能和显微结构的影响.硅酸盐通报,2006,25(5):158-161

[29] 李有奇,柯昌明,李友胜,等.金属 Zn 粉对 $Al_2O_3 - C$ 材料抗氧化性能的影响.耐火材料,2006,40(3):200-203

[30] 韩兵强,李楠. $Al_2O_3 - W$ 复合材料的抗渣蚀性能.耐火材料,2003,37(1):11-13

[31] Han Bingqiang, Li Nan. Microstructure and resistance to slag and molten iron of Al_2O_3/W composite. Proc of UNITECR '03 Congress, Japan, 2005:345-348

Development of metal containing Al_2O_3 based refractories/Liu Xinhong, Ye Fangbao, Shi Kai, *et al.*/Naihuo Cailiao. -2007, 41(2):137

Development of metal containing Al_2O_3 based refractories and the effects of metal on the properties of refractories were introduced. The strength at room and high temperature, fracture toughness, thermal shock resistance and corrosion resistance were improved with addition of metal, so the service life of the metal containing refractories is increased. Metal reacting with C or N_2 forming carbides, nitrides and SiAlON (AlON), and the sintering aids effect of small molten metal contribute to the property improvement of the materials.

Key words: Metal composite, Alumina based refractories, Plasticity, Toughening, Sintering aids

Author's address: High Temperature Ceramics Institute, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052, China