

高温氮气气氛对 Al-Al₂O₃ 耐火材料性能的影响

石昊宁, 李 勇, 秦海霞, 高 梅, 孙加林

(北京科技大学材料科学与工程学院, 北京 100083)

摘 要: 以热固型酚醛树脂为结合剂, 制备金属铝质量分数为 9% 的 Al-Al₂O₃ 复合耐火材料。样品在 200 °C 干燥 24 h 后, 在氮气气氛下分别经 1 300、1 500、1 600、1 700 和 1 800 °C 保温 8 h 氮化烧成。结果表明: 氮化烧成后, 样品中来自酚醛树脂的残碳存在于增强相 Al₄O₄C 或 Al₂OC 中, 游离碳含量极低。在 1 300 °C 氮化烧成后, 样品中物相为刚玉和 Al₄O₄C; 在 1 500、1 600 和 1 700 °C 氮化烧成后, 样品中物相为刚玉、Al₄O₄C 和 Al₂OC; 在 1 800 °C 氮化烧成后, 样品中物相为刚玉和 Al₂OC。所有温度段均未出现 Al₄C₃。经 1 300、1 500 和 1 600 °C 氮化烧成后, 样品显气孔率在 6.0% 与 8.0% 之间, 1 600 °C 氮化烧成样品常温耐压强度达 535 MPa, Al₄O₄C 及 Al₂OC 有明显增强作用。

关键词: 树脂; 铝; 氧化铝; 氮化; 增强相; 塑性相

中图分类号: TQ175 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2016)03-0469-05

网络出版时间: 网络出版地址:

Effects of High Temperature on Properties of Al-Al₂O₃ Composites in Nitrogen Atmosphere

SHI Haoning, LI Yong, QIN Haixia, GAO Mei, SUN Jialin

(School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: A high performance Al-Al₂O₃ metal and oxide composite with Al content of 9% (in mass fraction) was prepared with phenolic resin as a binder. The samples dried for 24 h were heated in nitrogen atmosphere at 1 300, 1 500, 1 600, 1 700, and 1 800 °C for 8 h, respectively. The results show that the residual carbon from the phenolic resin exists in Al₄O₄C or Al₂OC after nitriding sintering, with little free carbon detected. The phase of the samples heated at 1 300 °C are corundum and Al₄O₄C; corundum, Al₄O₄C and Al₂OC at 1 500–1 700 °C; and corundum and Al₂OC at 1 800 °C. No Al₄C₃ appears at various temperatures. The apparent porosity of the sample heated at 1 300, 1 500 and 1 600 °C is 6.0%–8.0%. The cold-crushing strength of the sample heated at 1 600 °C is 535 MPa due to the presence of Al₄O₄C or Al₂OC.

Keywords: resin; aluminum; alumina; nitridation; reinforced phase; plastic phase

Al₂O₃-C 材料性能优良, 是炼钢连铸用功能性耐火材料及滑板材料的首选。含碳耐火材料需要使用酚醛树脂或沥青作为结合剂, 在生产和使用过程中不仅会引起环境污染, 同时易引起钢水的增碳, 制约了优质钢生产发展。寻求既满足优质钢生产、又是环境友好型的材料, 是当前研究的热点, 不含碳的非氧化物-氧化物复合耐火材料有望满足这个要求。Al-Al₂O₃ 复合材料兼具金属和氧化物的优点, 李勇等^[1-3]制备出酚醛树脂结合不烧 Al-Al₂O₃ 复合

滑板, 取得了良好的使用效果, 并已批量生产。Al₂O₃-C 材料中添加金属铝后, 通常以 Al₄C₃ 形式存在, 但 Al₄C₃ 易水化, 降低了材料性能, 甚至使材料开裂或粉化。在利用 Al₂O₃ 碳热反应制取金属铝时, Al₂O₃-Al₄C₃ 二元系开始引起关注。1934 年报道了 Al₂O₃-Al₄C₃ 二元系中可能有 Al₄C₃O₃ 相存在^[4]。Foster 等^[5-6]利用化学分析和 X 射线衍射(XRD)分析对 Al₄O₄C 和 Al₂OC 相进行了系统研究, 提出在高温和室温下二者都稳定的相图。Cox 等^[7]计算了

收稿日期: 2015-11-02。 修订日期: 2015-11-25。

基金项目: 国家科技支撑计划(2013BAE03B01-11)资助。

第一作者: 石昊宁(1989-), 男, 硕士研究生。

通信作者: 李 勇(1964-), 男, 博士, 教授。

Received date: 2015-11-02. Revised date: 2015-11-25.

First author: SHI Haoning (1989-), male, Master candidate.

E-mail: njdexy@163.com

Correspondent author: LI Yong (1964-), male, Ph.D., Professor.

E-mail: lirefractory@vip.sina.com

Al₄O₄C 和 Al₂OC 形成的标准热和自由能。文献[8]认为只有 Al₂OC 稳定, Worrell^[9]则认为 Al₂OC 和 Al₄O₄C 都是亚稳的。Al₄O₄C 晶体结构的测出, 使它的存在被广为接受^[10], 但 Al₂OC 的存在仍然存在争议^[8]。学者们^[12–13]试图实验获得 Al₂OC 均告失败, 因此, 相图^[12–15]中没有包含 Al₂OC。

在氮气气氛下使 Al–Al₂O₃ 复合耐火材料中的金属铝反应形成 Al₄O₄C 或 Al₂OC, 制备出性能优良的 Al–Al₂O₃ 复合耐火材料。研究了酚醛树脂结合剂在高温碳化过程中形成的残碳存的形态。

1 实验

1.1 样品制备

以板状刚玉(Al₂O₃ 质量分数≥99.03%)为骨料、白刚玉细粉(Al₂O₃ 质量分数≥99.15%)和活性氧化铝微粉(Al 质量分数≥98.90%)作为基质、金属铝粉(Al 质量分数≥98.03%)作为添加剂、热固型酚醛树

脂(残炭含量约为 46%)为结合剂, 制备出 Al–Al₂O₃ 复合耐火材料, 具体配比见表 1。

将原料混练均匀后压制砖坯, 自然干燥后在 200 °C 烘干 24 h。在真空碳管炉中通入质量分数为 99.99% 的氮气, 保持真空度为 6.2×10⁻³ Pa, 将样品分 5 组, 分别在 1 300, 1 500, 1 600, 1 700 和 1 800 °C 保温 8 h, 按照温度由低到高依次编号为 A1, A2, A3, A4 和 A5。

1.2 样品表征

按照 GB/T 2997—2000 《致密定形耐火制品体积密度、显气孔率和真气孔率试验方法》和 GB/T 5072—2008 《耐火材料常温耐压强度试验方法》检测样品的显气孔率, 体积密度及常温耐压强度。用 SmartLab 型 X 射线衍射仪测定样品物相组成。用 JSM-6510A 型扫描电子显微镜下观察样品的形貌, 结合 Tracor Northern 型能谱仪分析样品中的元素。

表 1 样品原料配比
Table 1 Formulation of tested samples

Raw material	Tabular alumina (Particle size:3–1 mm)	White fused alumina (Particle size:1–0 mm)	Reactive alumina (Particle size≤0.088 μm)	Aluminum (Particle size≤0.088 μm)	Phenolic resin
w/%	57	19	15	9	3.5

w—Mass fraction.

2 结果和讨论

2.1 常规物理性能分析

样品的常规物理性能见表 2。随着烧成温度的增加, 样品 A1~样品 A5 显气孔率逐渐增大, 体积密度变化幅度较小, 在 3.17~3.26 之间, 常温耐压强度先增大后减小, 在 1 600 °C 烧成时达到最大 (535 MPa)。说明高温氮气气氛下, Al–Al₂O₃ 复合材料可以烧结致密, 而且形成了增强相, 提高了材料理化性能。由于样品在高温烧成时的体积效应, 1 800 比 1 300 °C 表现更为明显, 样品 A5 的气孔率大于样品 A1 的气孔率 1 倍以上。

表 2 样品的物理性能

Table 2 Physical properties of tested samples

Sample No.	Apparent porosity/%	Bulk density/ (g·cm ⁻³)	Cold crushing strength/ MPa
A1	6.0	3.21	171
A2	7.3	3.21	276
A3	7.9	3.22	534
A4	9.4	3.26	364
A5	13.1	3.17	440

2.2 物相分析

对样品 A1~样品 A5 进行 X 射线衍射分析, 结

果如图 1 所示。通过观察可以发现: 所有样品除主晶相 Al₂O₃ 外, 样品 A1 内形成了 Al₄O₄C 增强相, 没有出现 Al₂OC, 同时伴随残留的金属铝。样品 A2~样品 A4 内 Al₄O₄C 与 Al₂OC 共存且稳定, 金属铝仍然存在。当温度升至 1 800 °C, Al₂OC 相稳定存在, Al₄O₄C 相消失。所有样品均未出现 Al₄C₃, 说明结合剂中的残碳绝大部分已转变为 Al₄O₄C 或 Al₂OC, 游离碳含量极低。

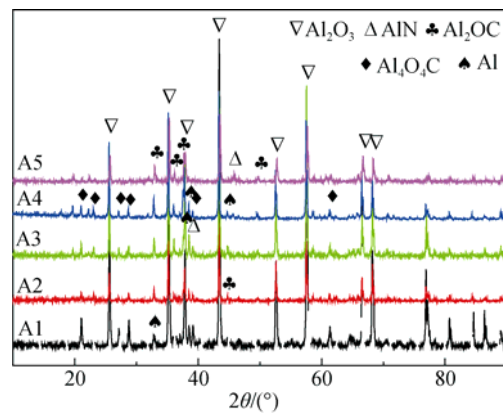


图 1 样品 A1~样品 A5 的 XRD 谱
Fig. 1 XRD patterns of samples A1–A5

2.3 热力学分析

图 2 为 Al₂O₃–Al₄C₃ 二元系相图^[15–18], 当 Al₂O₃

的质量分数在 50%~80%之间,随着温度的升高,体系内会首先生成 Al₄O₄C 相。升温至 1715℃,开始出现 Al₂OC,且 Al₄O₄C 继续存在。当温度升至 1900℃附近,Al₄O₄C 无法继续稳定存在,而 Al₂OC 相直至 2000℃左右才开始分解。温度超过 2000℃后,体系内为 Al₄C₃ 与液相共存。按照原料配比,基质中的 Al₂O₃ 的总含量约占 73%~80%,上述分析与实验结果相吻合。

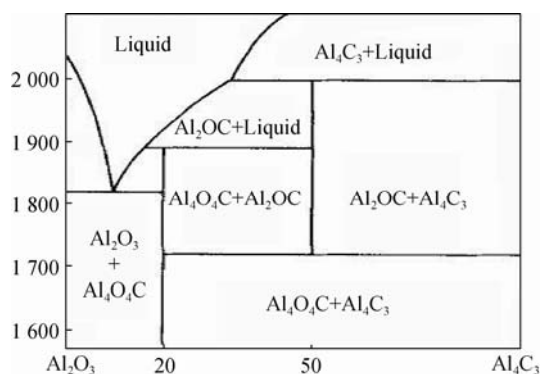
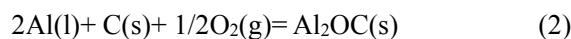


图 2 Al₂O₃-Al₄C₃ 系统二元相图
Fig. 2 Phase diagram of Al₂O₃-Al₄C₃ system

在氮气气氛下,体系中的反应物主要为 Al、Al₂O₃、N₂ 和少量的 C,高温下可能发生的反应及反应自由能如式(1)~式(6)所示^[18-26]。



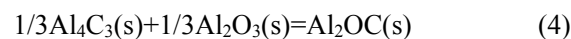
$$\Delta G = -209\,945 - 282.16T + 51.16T \ln T$$



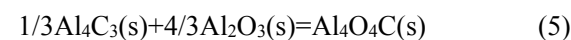
$$\Delta G = -333\,826.5 + 150.19T - 9.595T \ln T$$



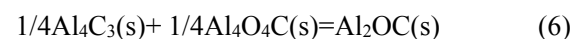
$$\Delta G = -2\,415\,568 + 786.76T - 39.11T \ln T$$



$$\Delta G = -4\,050 - 174.24T - 22.20T \ln T$$



$$\Delta G = -11\,100 - 0.000\,005T$$



$$\Delta G = -11\,275 + 174.24T - 22.20T \ln T$$

Al、C 和 O₂ 可能发生反应见式(1)~式(3),利用其热力学数据可绘制出 3 个反应的生成自由能与温度关系曲线(见图 3)。氧化铝的生成自由能比碳化铝更低,反应(2)和反应(3)占主导地位。假设在生成 Al₄O₄C 和 Al₂OC 的反应过程中,随着氧气的消耗,氧分压下降,局部形成极少量的 Al₄C₃。Al₄C₃ 与基质中过量 Al₂O₃ 共存可能会有反应(4)~反应(6)继续发生,且反应(5)的可能性最大,即 Al₄C₃ 仍然将被碳氧化铝所取代(见图 4)。

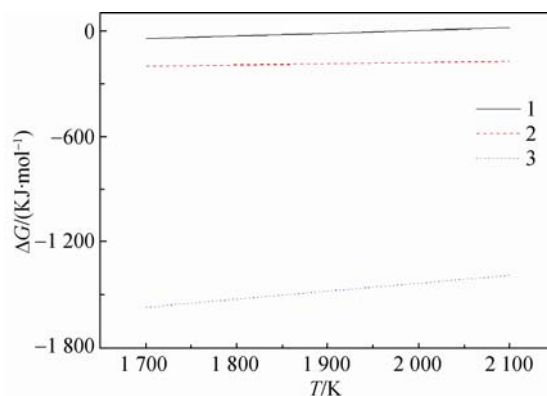


图 3 反应 1~反应 3 的 $\Delta G-T$ 曲线
Fig. 3 $\Delta G-T$ curves of reactions 1-3

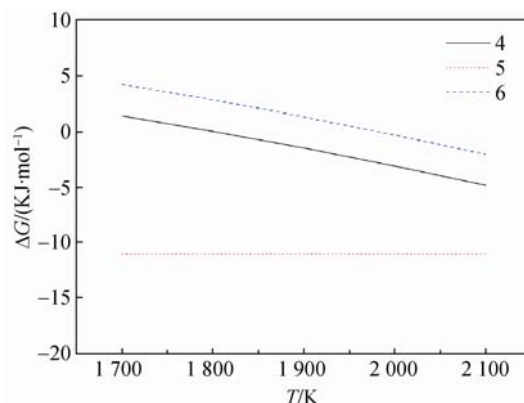


图 4 反应 4~反应 6 的 $\Delta G-T$ 曲线
Fig. 4 $\Delta G-T$ curves of reactions 4-6

形成氧化铝的碳源主要来自于酚醛树脂。热处理后酚醛树脂中残炭量通常在 45%~65%之间(见表 3),当向样品中添加质量分数 3.5%的酚醛树脂,通过理论计算,最多可以生成 24.15%~34.88%的 Al₄O₄C 或 10.76%~15.55%的 Al₂OC。说明即使在样品中加入少量的酚醛树脂结合剂,其残炭组分仍可以导致 Al₄O₄C 或 Al₂OC 大量生成,从而改善材料的性能。

表 3 Al₄O₄C 和 Al₂OC 的理论生成量

Table 3 Generation quantity of Al₄O₄C and Al₂OC theoretically w/%

Content of residual char/%	C	Al ₄ O ₄ C	Al ₂ OC
45	1.58	24.15	10.76
50	1.75	26.83	11.96
55	1.93	29.52	13.15
60	2.10	32.20	14.35
65	2.28	34.88	15.55

2.4 显微结构分析

图 5 为样品 A4 微观结构扫描电子显微镜(SEM)照片。由图 5 可见,样品 A4 内部骨料与基质连接较为紧密。在图 5 中点 A 处,结合 EDS 能谱分析,

可以判断该物相为 Al_4O_4C 。点 *B* 处可发现颜色较亮的物质，结合能谱分析及 XRD 结果，可知其为金属铝。对图 5e 的点 *C* 进行能谱分析，判断其为 Al_2OC 。生成的增强相 Al_4O_4C 和 Al_2OC 高温稳定性

好、热膨胀率小和抗热冲击性好，通过与刚玉相的直接结合，增强了样品强度。金属铝呈游离态，升温熔融后可以填充基质间隙和气孔，又作为塑性相，改善了材料韧性和热震稳定性。

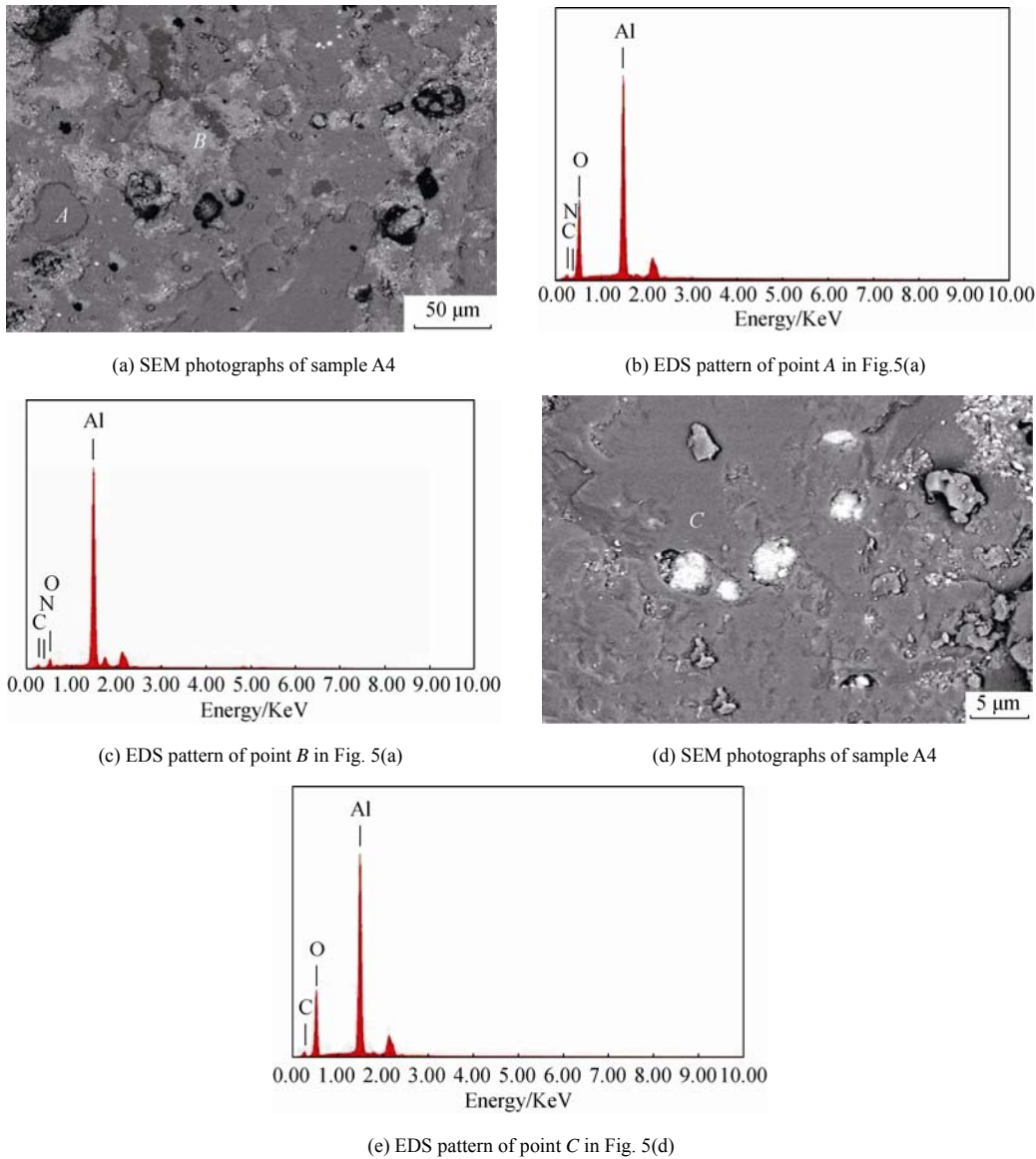


图 5 样品 A4 的 SEM 照片及 EDS 谱
Fig. 5 SEM photographs and EDS patterns of sample A4

样品 A1~样品 A5 在实验室常规环境下放置 4 个月后，均未出现水化迹象，说明样品抗水化性良好。 Al_4O_4C 和 Al_2OC 一方面可改善样品的抗水化性，使用时不易水解，避免了对钢液的污染；另一方面样品内部没有检测到 Al_4C_3 ，且 AlN 含量很少，是抗水化性良好的另一原因。

3 结论

$Al-Al_2O_3$ 复合材料经高温下氮化烧成，温度范

围在 $1\ 300\sim 1\ 800\ ^\circ C$ 间均可以反应生成增强相 Al_4O_4C 或 Al_2OC 。 Al_4O_4C 与 Al_2OC 在 $1\ 500\sim 1\ 700\ ^\circ C$ 温度区间内可以稳定共存，所有样品内均未出现 Al_4C_3 。游离碳含量极低，既可以提高材料性能，又可以避免使用过程中对钢液造成增碳污染。经 $1\ 300$ 、 $1\ 500$ 和 $1\ 600\ ^\circ C$ 氮化烧成后，样品显气孔率在 $6.0\%\sim 8.0\%$ 之间， $1\ 600\ ^\circ C$ 氮化烧成样品常温耐压强度达 $535\ MPa$ ， Al_4O_4C 或 Al_2OC 有显著的增强作用。

参考文献:

[1] 李勇, 张军杰, 李进宝. 用塑性金属工艺制备 $Al-Al_2O_3$ 复合无碳滑

- 板[J]. 硅酸盐学报, 2013, 41(3): 416-421.
LI Yong, ZHANG Junjie, LI Jinbao. J Chin Ceram Soc, 2013, 41(3): 416-421.
- [2] 李传静, 李勇, 秦海霞, 等. 氮气气氛下制备的复合材料的显微结构及性能[J]. 硅酸盐学报, 2014(12): 1579-1584.
LI Chuanjing, LI Yong, QIN Haixia, et al. J Chin Ceram Soc, 2014(12): 1579-1584.
- [3] 秦海霞, 李勇, 孙加林, 等. 埋碳条件下氮化硅铁-刚玉复合材料的反应机理[J]. 硅酸盐学报, 2014(9): 1184-1188.
QIN Haixia, LI Yong, SUN Jialin, et al. J Chin Ceram Soc, 2014(9): 1184-1188.
- [4] BAUR E, BRUNNER R. Surface tension of melts of the system aluminum-aluminum oxide-aluminum carbide[J]. Z Elektrochem, 1934,40: 154-158.
- [5] FOSTER L M, LONG G, HUNTER M S. Reactions between aluminum oxide and carbon-the Al₂O₃-Al₄C₃ phase diagram[J]. J Am Ceram Soc, 1956, 39(1): 1-11.
- [6] LEVIN E M, ROBBINS C R, MCMURDIE H F. Phase diagrams for ceramists [M]. Columbus: American Ceramic Society, 1964: 1-11.
- [7] COX J H, PIDGEON L M. An investigation of the aluminum-oxygen-carbon system[J]. Can J Chem, 1964(41): 671-683.
- [8] MORFOPOULOS V C P. An alysis of the thermodynamics of the Al-C-O system in the temperature range 1000 to 1800 K[J]. Can Metall Q, 1964(3): 95-116.
- [9] WORRELL W L. Carbothermic reduction of alumina. a thermodynamic analysis[J]. Can Metall Q, 1965, 4(1): 87-95.
- [10] JEFFREY G A, SLAUGHTER M. The structure of aluminum tetra-oxycarbide[J]. Acta Crvrsalloer, 1963,16: 177-184.
- [11] JEFFREY G A, LYNTON H. Structure of Al₂OC: A light element member of a III/1/2(IV+VI) class of compounds[J]. Bull Am Phys Soc, 1958:231.
- [12] GITLESEN G, HERSTAD O, MOTRFELD K. Chemical investigations concerning the carbothermic reduction of alumina[C//Forland T. Selected Topics in High-Temperature Chemistry. Oslo, Norway: University Poringet, 1966: 179-196.
- [13] HERSTAD O. Reduction of alumina with carbon[D]. Trondheim, Norway: Technical University of Norway, 1981.
- [14] MOTZFELD K, SANDBERG B. Chemical investigations concerning carbothermic reduction of alumina[C//108th Annual Meeting of AIME, New York, America, 1979: 411-428.
- [15] SANDBERG B O. Carbothermic reduction of alumina[D]. Trondheim, Norway: Technical University of Norway, 1981.
- [16] LIHRMANN J M, ZAMBETAKI. High temperature behavior of the aluminum oxycarbide Al₂OC in the system Al₂O₃-Al₄C₃ and with additions of aluminum nitride[J]. J Am Ceram Soc, 1989, 72(9): 1704-1709.
- [17] LIHRMANN J M. Thermodynamics of the Al₂O₃-Al₄C₃ system II. Free energies of mixing, solid solubilities and activities[J]. J Eur Ceram Soc, 2008(28): 643-647.
- [18] LIHRMANN J M. Thermodynamics of the Al-C-O system and properties of SiC-AlN-Al₂OC composites[J]. J Eur Ceram Soc, 1999(19): 2781-2787.
- [19] LIHRMANN J M. Thermodynamics of the Al₂O₃-Al₄C₃ system I. Thermochemical functions of Al oxide, carbide and oxycarbides between 298 and 2100 K[J]. J Eur Ceram Soc, 2008 (28): 633-642.
- [20] YU R, ZHANG X F. Elastic constants and tensile properties of Al₂OC by density functional calculations [J]. Phys Rev B, 2007, 75(10): 104114(1-5).
- [21] ZHAO Jianli, WANG Changan, AKRIA Y, et al. Carbothermic reduction synthesis and reaction dynamics of aluminum oxycarbide [J]. J Chin Ceram Soc, 2010, 38(10): 1292-1296.
- [22] YUAN Haibin, FENG Yuebin, YANG Bin, et al. Thermal behavior of alumina in process of carbothermic reduction and chloride to produce aluminum [J]. Chin J Nonferrous Met, 2010, 20(4): 777-783.
- [23] LI Xinjian, TANG Kun, LIU Zhongjiang, et al. Development of reproducing alumina-magnesia-carbon bricks [J]. China Refract, 2007, 16(3): 22-26.
- [24] SITNIKOV P A, LOPATIN S I, RYABKOV Y I, et al. Thermal stability of aluminum oxycarbides[J]. J Gen Chem, 2004, 74(7): 989-992.
- [25] ZHU F L, YANG B, YUAN H B, et al. Silica behavior in the alumina carbothermic reduction-chlorination process [J]. Miner Met Mater Soc, 2011, 63(8): 116-119.
- [26] HEYRMANZ M, CHATILLON C. Thermodynamics of the Al-C-O ternary system [J]. J Electrochem Soc, 2006, 153(7): 119-130.