

镁铝尖晶石对铝-刚玉复合材料结构和性能的影响

李勇, 洪扬, 岳丹丹, 马佳佳, 仝尚好, 蒋朋, 薛文东

(北京科技大学材料科学与工程学院, 北京 100083)

摘要:以板状刚玉、电熔白刚玉、 α - Al_2O_3 微粉、金属Al粉、 MgAl_2O_4 微粉[含量分别为3%(质量分数)、6%、9%、12%和15%]为原料, 酚醛树脂为结合剂制备Al-Mg Al_2O_4 - Al_2O_3 样品。样品经200℃烘干后于1300℃氮气气氛烧成。结果表明: 样品常温耐压强度呈增加趋势、样品高温抗折强度增加。样品中除主晶相刚玉和镁铝尖晶石固溶体外, 形成新相 $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ 、 AlN - Al_2O_3 固溶体和少量 $\text{Al}_x\text{O}_y\text{N}_z$ 等, 还有部分金属铝粉剩余。样品中金属铝的含量为12%, 但经1300℃氮气气氛烧成后, 样品中既无独立AlN, 也无独立的 Al_4C_3 存在, 而是以 AlN - Al_2O_3 固溶体形式存在, 因此不会出现因AlN或 Al_4C_3 水化导致样品性能降低或样品完全散裂的现象。样品中有 $\text{Al}_x\text{O}_y\text{N}_z$ 相生成, 但因烧成温度低, 未能检测到MgAlON。

关键词:刚玉; 镁铝尖晶石固溶体; 氮化烧成

中图分类号: TQ175 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2016)09-0000-06

网络出版时间: 网络出版地址:

Effect of Magnesium Aluminate Spinel on Microstructure and Performance of Aluminum-corundum Composites

Li Yong, Hong Yang, Yue Dandan, Ma Jiajia, Tong Shanghao, Jiang Peng, Xue Wendong

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

Abstract: Al-Mg Al_2O_4 - Al_2O_3 composite was sintered at 1300℃ in N_2 made from tabular alumina, fused white corundum, α - Al_2O_3 fine powder, metal Al powder and MgAl_2O_4 fine powder (addition with 3%, 6%, 9%, 12%, 15% respectively) and phenolic resin as binder. The results show that the cold crushing strength and the high temperature bending strength of the Al-Mg Al_2O_4 - Al_2O_3 composite was increased with more MgAl_2O_4 powder added. Besides corundum and some amount of spinel solid solution as the major crystalline phases, new phases such as $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$, AlN - Al_2O_3 solid solution and minor $\text{Al}_x\text{O}_y\text{N}_z$ have been synthesized, with some Al as residue. Although the content of Al added into the Al-Mg Al_2O_4 - Al_2O_3 composite reach 12%, neither independent AlN nor Al_4C_3 has been detected after sintering. It is the AlN - Al_2O_3 solid solution that exists in the composite. Therefore, the complete disruption of the samples and the performance degradation won't occur because of the hydration of AlN and Al_4C_3 . The $\text{Al}_x\text{O}_y\text{N}_z$ phase is detected in the samples and the solid solution of generated $\text{Al}_x\text{O}_y\text{N}_z$ in MgAl_2O_4 can't realize on account of the low sintered temperature. MgAlON solid solution hasn't been detected.

Keywords: corundum; spinel solid solution; nitridation sintering

对氧化物耐火材料实现性能和寿命的提升具有里程碑意义的是上世纪七十年代日本人发明的含碳耐火材料。含碳耐火材料对炼钢电炉、转炉、二次精炼和连铸功能耐火材料的发展意义深远。早期研

究工作重点之一是寻求抗氧化剂来改善和提高含碳材料的抗氧化性和高温强度。抗氧化剂通常选择金属铝和硅(添加金属铝效果更佳)^[1]。但高温条件下铝易转变为氮化铝或碳化铝, 氮化铝或碳化铝易水化,

收稿日期: 2016-03-10。 修订日期: 2016-04-05。

第一作者: 李勇(1964—), 男, 博士, 教授。

通信作者: 薛文东(1968—), 男, 博士, 副教授。

Received date: 2016-03-10. Revised date: 2016-04-05.

First author: LI Yong(1964—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: lirefractory@vip.sina.com

Correspondent author: XUE Wendong(1968—), male, Ph.D., Associate Professor.

E-mail:

导致材料性能降低,甚至材料完全散裂^[2]。随着对钢品质要求和对耐火材料生产和使用过程中绿色和环保要求不断提升,对含碳耐火材料实现低碳和无碳化具有重要现实意义。基于碳对耐火材料性能具有重要影响的作用,文献[3-4]将碳复合成 Al_4SiC_4 等再与氧化物复合。文献[5]侧重开发新的非氧化物 Si-Al-O-N 体系。

$\text{Al-Al}_2\text{O}_3$ 体系优点是在高温还原性条件下酚醛树脂结合剂中的残碳会转变为 $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ 、 Al_2OC 等,改善和提高复合材料性能,已应用于连铸功能耐火材料和二次精炼炉等。

选择酚醛树脂为结合剂的金属-非氧化物-氧化物和金属-氧化物(如 $\text{Al-Al}_2\text{O}_3$ 体系)复合材料体系^[6],以板状刚玉、电熔白刚玉、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 微粉、金属 Al 粉、 MgAl_2O_4 微粉以及酚醛树脂为原料,通过改变镁铝尖晶石的含量研究氮气气氛下镁铝尖晶石对

$\text{Al-Al}_2\text{O}_3$ 性能的影响。

1 实验

1.1 样品制备

采用板状刚玉、电熔白刚玉、活性 Al_2O_3 微粉、 Al 粉、镁铝尖晶石微粉为原料。先将活性 Al_2O_3 微粉、 Al 粉和镁铝尖晶石微粉预混均匀,用酚醛树脂为结合剂制备 $\text{Al-MgAl}_2\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ 样品,原料配比如表 1 所示。参考文献[7],设定 Al 含量为 12%。加入镁铝尖晶石是以期在氮气气氛下镁铝尖晶石微粉、金属铝粉和活性 Al_2O_3 微粉通过氮化反应生成 MgAlON 固溶体,以提高材料的性能。通过改变镁铝尖晶石的加入量,测定不同含量的镁铝尖晶石对体系性能的影响。样品自然干燥 24 h 后于 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理 12 h、然后在梭式窑中氮气气氛下 $1300\text{ }^\circ\text{C}$ 保温 6 h 烧成。

表 1 试样原料配比
Table 1 Formulation of specimens

Sample No.	Mass fraction/%								
	Sintered corundum			White fused corundum		$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ micro powder (<1-10 μm)	Metal Al powder (45 μm)	MgAl_2O_4 micro powder (45 μm)	Resin PF5323
	1 180-2 360 μm	600-1 180 μm	300-600 μm	300 μm	45 μm				
MA3	27	20	10	15	8	5	12	3	3.5
MA6	27	20	10	15	5	5	12	6	3.5
MA9	27	20	10	15	2	5	12	9	3.5
MA12	27	20	10	15		4	12	12	3.5
MA15	27	20	10	15		1	12	15	3.5

1.2 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》、GB/T 5072—2008《耐火材料常温耐压强度试验方法》和 GB/T 3002—2004《耐火材料高温抗折强度试验方法》测试样品的显气孔率、体积密度、常温耐压强度和高温抗折强度(样品经过 $1400\text{ }^\circ\text{C}$ 保温 0.5 h 处理)。用 AX-FB 型 X 射线衍射仪测定样品的物相。用 CAMBRIDGE S360 型扫描电子显微镜观察样品的形貌。用 Tracor Northern 型能谱仪分析样品中元素的含量。

2 结果与讨论

2.1 物理性能分析

样品的物理性能如图 1 所示。由图 1 可见,样品耐压强度均大于 230 MPa ,高温抗折强度均大于 45 MPa ,优于氧化物-碳复合材料的强度。

当镁铝晶石加入量在 12%以内,随着基质中镁铝尖晶石加入量的增加,样品的显气孔率呈减小趋势,常温耐压强度呈增大趋势,高温抗折强度也呈现增加的趋势。体积密度变化不大。即当镁铝尖晶石的加入量为 12%时,样品的综合物理性能较优。镁铝尖晶石加入量不宜过多,否则会引起性能指标下降。不同镁铝尖晶石加入量样品在室温放置 6 个月后,样品均没有出现粉化现象,说明 $1300\text{ }^\circ\text{C}$ 氮化烧成之后,样品具有优良的抗水化性能(所有样品在大气中放置 6 个月后质量增加均小于 1%)。

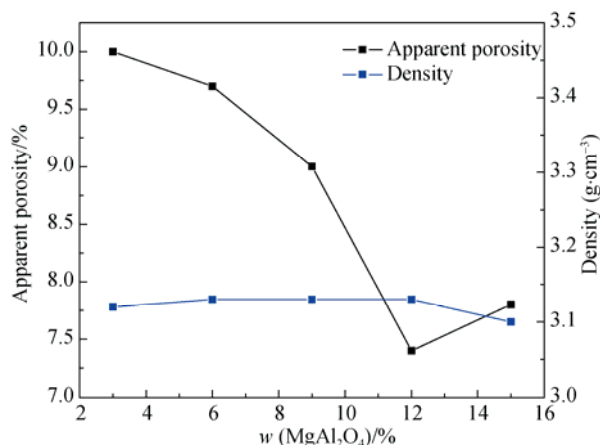
2.2 物相分析

图 2 为样品经 $1300\text{ }^\circ\text{C}$ 氮化烧成之后的 X 射线衍射(XRD)谱。由图 2 可以看出,以酚醛树脂为结合剂制备的 $\text{Al-MgAl}_2\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ 复合材料样品经 $1300\text{ }^\circ\text{C}$ 氮化烧成之后,样品的主要物相组成为 Al_2O_3 、 MgAl_2O_4 、 Al 、 $\text{AlN-Al}_2\text{OC}$ 固溶体、 $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$

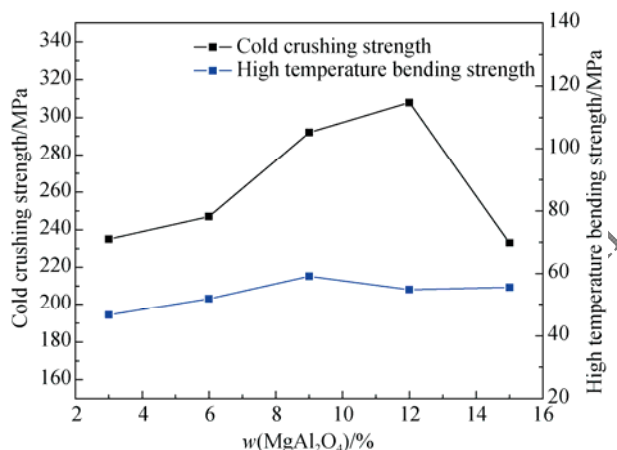
以及少量的 $\text{Al}_x\text{O}_y\text{N}_z$, 没有 AlN 、 Al_4C_3 。

体系中反应物有 Al 、 N_2 、 Al_2O_3 、 MgAl_2O_4 以

及酚醛树脂中的残炭, 在高温条件下($1\,500\text{ K} \leq T \leq 2\,100\text{ K}$)可能发生的反应及其自由能如下^[8-9]:



(a) Apparent porosity and density of specimens



(b) Cold crushing strength and high temperature bending strength of specimens

w —Mass fraction.

图 1 样品的物理性能指标

Fig. 1 Physical properties of samples

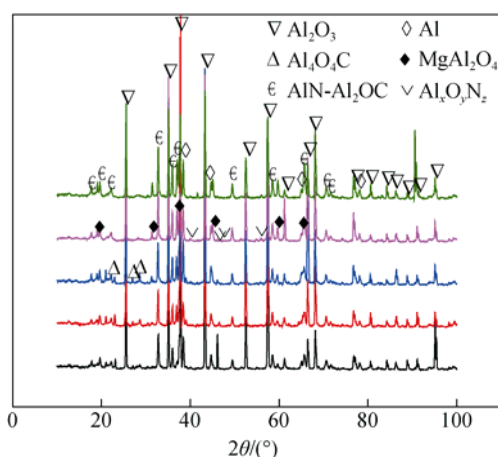
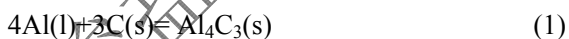


图 2 1300 °C 氮化烧成后样品的 XRD 谱

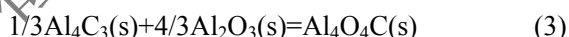
Fig. 2 XRD patterns of samples after sintered at 1300 °C in N_2



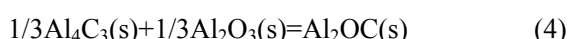
$$\Delta G = -209\,945 - 282.16T + 51.16T \ln T$$



$$\Delta G = -163\,550 + 57.76T$$



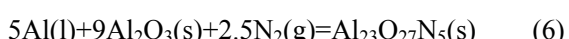
$$\Delta G = -11\,100 - 0.000\,005\,3T$$



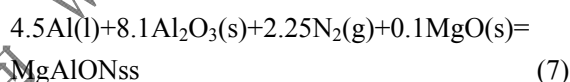
$$\Delta G = -14\,050 + 174.237T - 22.20T \ln T$$



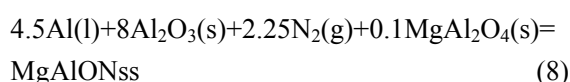
$$\Delta G = -11\,275 + 174.238T - 22.20T \ln T$$



$$\Delta G = -1\,321\,202 + 414.95T$$



$$\Delta G = -1\,189\,082 + 370.75T$$

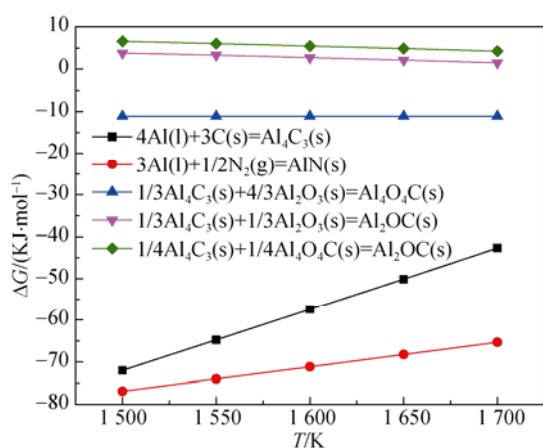


$$\Delta G = -1\,186\,722 + 371.34T$$

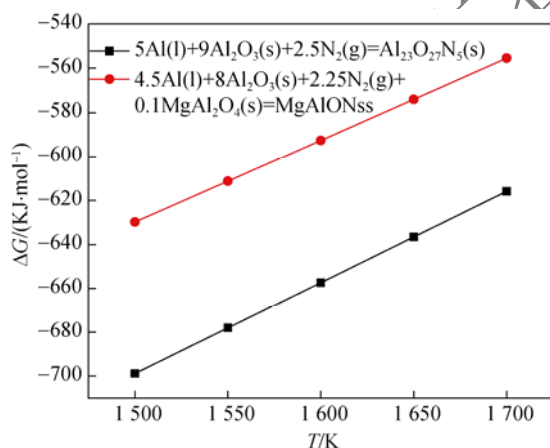
式中: T 为温度; ΔG 为反应自由能。

由图 3a 可知, 在 $1\,500 \sim 1\,700\text{ K}$ 温度区间内, 热力学评估表明反应(4)、反应(5)不能发生, 即 Al_2OC 不能生成。Lihrmann^[10]通过将组成为 55% (摩尔分数) Al_2O_3 和 45% Al_4C_3 样品经过 $1\,900\text{ °C}$ 烧成后, 虽生成 Al_2OC , 但在低于 $1\,710\text{ °C}$ 以下是不能稳定存在的, 会分解为 $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ 和 Al_4C_3 , 即发生 $4\text{Al}_2\text{OC} (< 1\,715\text{ °C}) \rightarrow \text{Al}_4\text{O}_4\text{C} + \text{Al}_4\text{C}_3$ 的反应。该样品在空气中放置 10 min 就出现严重水化, 表明纯 Al_2OC 在 $1\,715\text{ °C}$ 以下也不能稳定存在。82% Al_2O_3 和 18% Al_4C_3 样品经 $1\,900\text{ °C}$ 烧成后, 发生 $\text{Al}_2\text{O}_3 + x\text{Al}_2\text{OC} (T > 1\,200\text{ °C}) \rightarrow (1-x)\text{Al}_2\text{O}_3 + x\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ 的反应。AlN 和 Al_2OC 具有相同的晶格结构, 均为六方纤锌矿型。文献[11]用 AlN、 Al_4C_3 和 Al_2O_3 为原料, 在 $1\,550$ 至 $1\,950\text{ °C}$ 热压烧结条件下, 制备出致密的 AlN- Al_2OC 固溶体, 并指出当有氮化铝存在时, 由于 AlN- Al_2OC 固溶体的形成, Al_2OC 稳定存在的温度降低。因为 AlN- Al_2OC 固溶体的生成有利

于反应(4)、反应(5)向右进行,并且原位反应生成的 Al_4C_3 、 AlN 活性很高,能够降低其反应的发生温度,所以在本体系中, $\text{AlN-Al}_2\text{OC}$ 固溶体在 $1\,300\text{ }^\circ\text{C}$ 时已经大量形成,没有独立的 AlN 、 Al_4C_3 的存在, AlN 、 Al_4C_3 常温下易水化(尤其是 Al_4C_3)。因此 $\text{AlN-Al}_2\text{OC}$ 、 $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ 的形成,使得 $\text{Al-MgAl}_2\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ 复合材料不会出现因 AlN 或 Al_4C_3 水化导致样品性能降低或样品完全损毁的现象。而且 $\text{AlN-Al}_2\text{OC}$ 、 $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ 的稳定温度较高,分布在基质中,起到高温增强相的作用。另外,高温烧成后残余的金属 Al ,起到塑性相的作用,可以改善 $\text{Al-MgAl}_2\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ 复合材料的热震稳定性。



(a) Equations 1, 2, 3, 4 and 5



(b) Equations 6, 7 and 8

图3 体系中不同反应的 $\Delta G-T$ 曲线
Fig. 3 $\Delta G-T$ curves for different reactions

由图3b可以看出,在 $1\,500\sim 1\,700\text{ K}$ 温度区间内,热力学评估表明反应(6)~反应(8)是可以发生的。但图2中的XRD谱没有检测到 MgAlON ,只有极少量的 AlON ,说明 $1\,300\text{ }^\circ\text{C}$ 温度过低,尚不能形成 MgAlON 。镁铝尖晶石微粉的加入使样品的性能更

优,是因为金属铝粉的存在促进了氧化铝微粉与镁铝尖晶石微粉固溶形成镁铝尖晶石固溶体。

图4为 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 二元相图^[12]。由图4可见,在试验温度下,一定组成范围内有镁铝尖晶石固溶体存在。

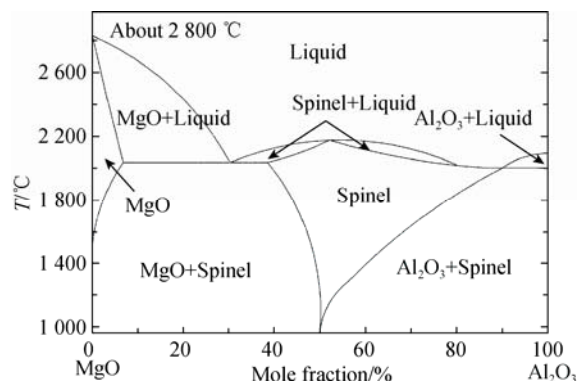


图4 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 体系二元相图
Fig. 4 Phase diagram for $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ system

2.3 显微结构分析

图5为样品MA9的扫描电子显微镜照片。由图5可以看出,样品MA9结构较为致密,基质均匀分布在骨料周围。其中,有较多封闭气孔的颗粒为板状刚玉,较致密的小颗粒为电熔白刚玉,亮色的区域为金属铝,金属铝包围灰色区域为铝氧碳化物。

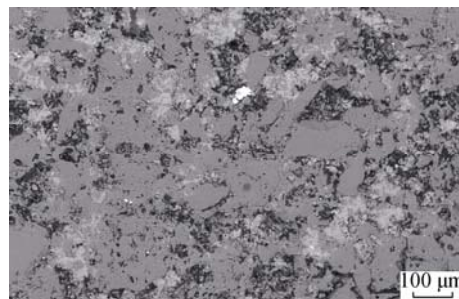


图5 样品MA9的SEM照片
Fig. 5 SEM photograph of sample MA9

图6为样品MA9的断口形貌SEM照片及EDS谱。由图6可以看出,图6a中区域A、B为 $\text{AlN-Al}_2\text{OC}$ 固溶体,为柱状结构;区域C为镁铝尖晶石固溶体,为四面体结构。

图7为 $\text{AlN-Al}_2\text{OC}$ 固溶体的形貌SEM照片。由图7可以看出, $\text{AlN-Al}_2\text{OC}$ 固溶体呈板片状结构。柱状和板片状的 $\text{AlN-Al}_2\text{OC}$ 固溶体穿插在基质中,有利于提高材料高温强度,这也是样品强度优于氧化物-碳复合材料的原因。

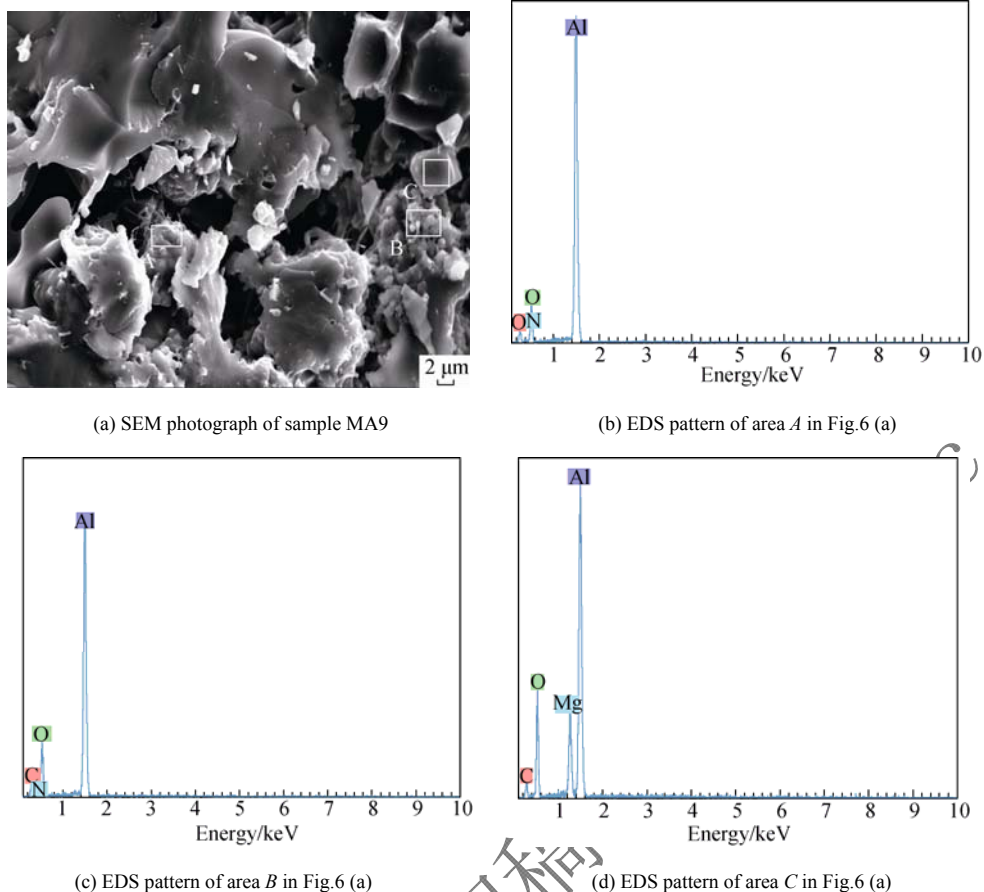
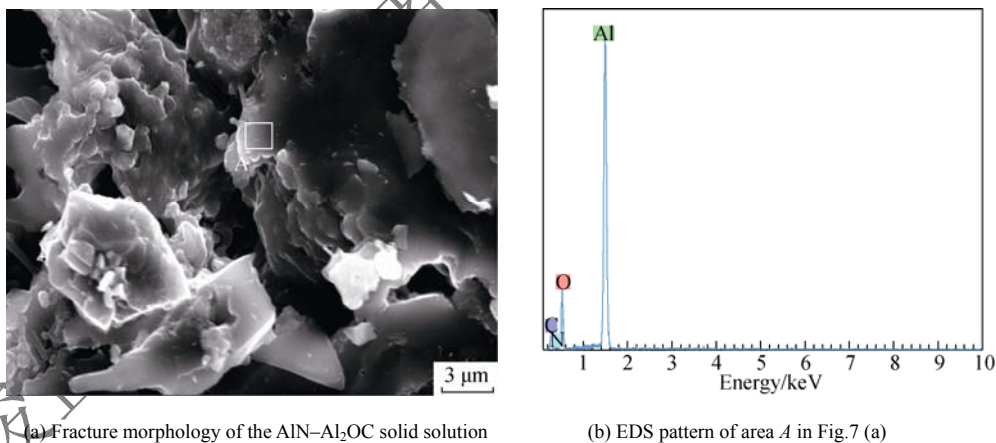


图 6 样品 MA9 的断口形貌及 EDS 谱

Fig. 6 Microstructure and EDS patterns of sample MA9

图 7 AlN-Al₂OC 固溶体的断口形貌 SEM 照片及 EDS 谱Fig. 7 SEM photograph and EDS patterns of AlN-Al₂OC

3 结论

1) Al-MgAl₂O₄-Al₂O₃ 复合材料样品经 1 300 °C 氮化烧成后, 显气孔率减小, 常温耐压强度和高温抗折强度变大, 具有优良的抗水化性能。当镁铝尖晶石的加入量为 12% 时, 样品的综合性能较优。

2) 以酚醛树脂为结合剂制备的 Al-MgAl₂O₄-Al₂O₃ 复合材料样品经 1 300 °C 氮化烧成之后, 样品主要物相组成为 Al₂O₃、MgAl₂O₄、Al、AlN-Al₂OC 固溶体、Al₄O₄C 以及少量的 Al_xO_yN_z。AlN-Al₂OC 固溶体以柱状和板片状的结构存在于基质中, 有利于提高材料的强度; AlN-Al₂OC

固溶体、 $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ 在高温下能够稳定存在, 作为第二高温相钉扎在基质中, 两者均具有优良的抗水化性能。

3) 样品中未检测到 MgAlON 。亦未检测到独立的 AlN 或 Al_4C_3 相, 因此不会出现因 AlN 或 Al_4C_3 水化导致样品性能降低或样品完全散裂的现象。

参考文献:

- [1] ZHANG S, MARRIOTT N J, LEE W E. Thermochemistry and microstructure of MgO-C refractories containing various antioxidant[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2001, 21: 1037-1047.
- [2] NANDY S K, GHOSH N K, GHOSH D, DAS G C. Hydration of coked MgO-C-Al refractories[J]. *Ceram Inter*, 2006, 32: 163-172.
- [3] KOJI Inoue, AKIRA Yamaguchi. Synthesis of Al_4SiC_4 . *J Am Ceram Soc*, 2003, 86: 1028-1030.
- [4] YAMAMOTO O, OHTANI M, SASAMOTO T. Preparation and oxidation of Al_4SiC_4 [J]. *J Mater Res*, 2002, 17: 774-778.
- [5] JACK K H. Review sialons and related nitrogen ceramics[J]. *J Mater Sci*, 1976, 11: 1135-1158.
- [6] 李勇, 张军杰, 李进宝, 等. 用塑性金属工艺制备 $\text{Al-Al}_2\text{O}_3$ 复合无碳滑板[J]. *硅酸盐学报*, 2013, 41(3): 416-421.
LI Yong, ZHANG Junjie, LI Jinbao, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2013, 41(3): 416-421.
- [7] 李勇, 张军杰, 李进宝, 等. 用塑性金属工艺制备 $\text{Al-Al}_2\text{O}_3$ 复合无碳滑板[J]. *硅酸盐学报*, 2013, 41(3): 416-421.
LI Yong, ZHANG Junjie, LI Jinbao et al. *J Chin Ceram Soc*, 2013, 41(3): 416-421.
- [8] JEAN Marc Lihmann. Thermodynamics of the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}_4\text{C}_3$ system I. Thermochemical functions of Al oxide, carbide and oxycarbides between 298 and 2100 K. *J Eur Ceram Soc*, 2008, 28(3): 633-642.
- [9] 陈肇友. 化学热力学与耐火材料[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2005: 559-561.
- [10] JEAN Marc Lihmann. High-Temperature behavior of the aluminum oxycarbide Al_2OC in the system $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}_4\text{C}_3$ and with additions of aluminum nitride[J]. *J Am Ceram Soc*, 1989, 72(9): 1704-1709.
- [11] SHIH-YEE Kuo, ANIL V Virkar. Phase equilibria and phase transformation in the aluminum nitride-Aluminum oxycarbide pseudobinary system[J]. *J Am Ceram Soc*, 1989, 72(4): 540-550.
- [12] WILLEMS H X. Thermodynamics of Alon III: stabilization of Alon with MgO [J]. *J Eur Ceram Soc*, 1993, 12: 43-49.