

纳米 Al_2O_3 对刚玉质耐火材料结构和性能的影响

张海霞 李红霞 杨彬

中钢集团洛阳耐火材料研究院 洛阳 471039

摘要 在以板状氧化铝、电熔白刚玉、烧结氧化铝微粉为主要原料的刚玉质耐火材料中通过机械混合法和前驱体(铝溶胶)法引入 0、0.5%、1.0%、1.5% 和 2.0% (质量分数,下同)的纳米 Al_2O_3 ,混练均匀后,以 180 MPa 的压力压制成 125 mm × 25 mm × 25 mm 的试样,于 120 °C 干燥 12 h 后,在硅钼棒电炉中于不同温度(1400 °C、1500 °C、1600 °C 和 1650 °C)下保温 4 h 烧成,然后测定烧成后试样的体积密度、显气孔率、常温抗折强度和高温抗折强度,并采用 SEM 分析烧成后试样的显微结构。结果表明:以前驱体法引入纳米 Al_2O_3 对材料性能的优化效果明显好于机械混合法;在相同的工艺条件下,加入 1.5% 的纳米 Al_2O_3 对提高烧成试样的体积密度、常温抗折强度和高温抗折强度作用最明显;当纳米 Al_2O_3 加入量超过 1.5% 时,烧成试样的强度迅速降低。

关键词 氧化铝纳米粉 耐火材料 力学性能 显微结构

纳米粉体是指由尺寸小于 100 nm 的颗粒组成的粉体。当一种材料的晶粒尺寸减小到纳米尺度时,晶界相的相对体积迅速增加,表面原子数含量随之急剧提高,从而引起材料性质上的变化,这称为纳米材料的表面效应^[1],同时,原子或分子排列的有序度也将被破坏,出现熔点降低、蒸气压升高、活性增大等既不同于宏观物体,又不同于单个独立原子的异常现象,这即为纳米材料的体积效应^[2]。纳米材料的体积效应和表面效应为其应用开拓了广阔的新领域,同时为传统材料性能的提高提供了可能。

纳米技术在材料科学中的应用已成为材料科学研究的一大热点,并且取得了许多突破性进展,如纳米技术的应用使高温工程陶瓷的诸多性能得到了显著改善。但纳米技术在耐火材料领域的应用还仅仅处在探索阶段,较之其他材料学科明显滞后。对耐火材料来说,结构是决定其性能的根本所在,而结构又是其制备或使用过程的“产物”。利用纳米技术,完全可能产生独特的“工艺过程”效应,如活化烧结、净化晶界等,获得并非纳米但却优化的结构。因此,纳米技术不失为耐火材料开发中的一个新的途径,有着潜在的应用前景。

本工作在刚玉质耐火材料的配料中引入纳米 Al_2O_3 ,以期促进材料的烧结,提高材料的力学性能,改善材料的显微结构。*

1 试验

1.1 原料

试验用主要原料有板状氧化铝、电熔白刚玉和烧结氧化铝微粉。它们的化学组成见表 1。

表 1 原料的化学组成(w)

原料	Al_2O_3	SiO_2	Na_2O	K_2O	Fe_2O_3
板状氧化铝	99.6	0.03	0.2	-	0.05
电熔白刚玉	99.6	0.11	0.04	-	-
烧结氧化铝微粉	99.3	0.20	0.026	0.024	-

试验采用 2 种方式引入纳米 Al_2O_3 :

1) 直接引入:直接采用市售的 Al_2O_3 纳米粉,其主晶相为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\mu(\text{Al}_2\text{O}_3) \geq 99\%$, 表观密度为 $1.6 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 比表面积 $\geq 25 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 平均粒径为 20 nm。

2) 前驱体法:将自制的铝溶胶作为纳米 Al_2O_3 的前驱体引入材料中。铝溶胶是以 AlCl_3 和 Al 粉为原料按下面的反应式制取的:



电子显微镜及 XRD 分析发现,铝溶胶在 1200 °C 左右分解成纳米级的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。

1.2 试样制备

纳米 Al_2O_3 的设计外加量分别为 0、0.5%、1.0%、1.5% 和 2.0%。根据纳米 Al_2O_3 引入方式的不同,分别采用机械混合法和前驱体法制备试样。

* 张海霞:女,1979 年生,硕士。

E-mail: lindalirr@163.com

收稿日期 2006-06-05

编辑 黄卫国

机械混合法:先将 Al_2O_3 纳米粉与氧化铝微粉在振动磨中混合 10 min, 然后根据预先制定好的配料方案, 用 PVA 作为结合剂, 使用混砂机进行混练。混好的料在室温下困料 12 h, 用 180 MPa 的压力压制成 $125\text{ mm} \times 25\text{ mm} \times 25\text{ mm}$ 的试样, 于 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥 12 h, 最后在硅钼棒电炉中于不同温度 ($1400\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $1500\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $1600\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $1650\text{ }^\circ\text{C}$) 下保温 4 h 烧成。

前驱体法:首先将制得的铝溶胶与骨料一起在混砂机中预混 5 min, 然后根据配方加入其他原料继续混合 10 min, 混好的料在室温下困料 12 h。随后的成型、干燥、烧成工艺与机械混合法的相同。

1.3 性能测试

用排水法测定烧后试样的体积密度和显气孔率, 用三点弯曲法测定烧后试样的常温抗折强度和高温抗折强度 ($1400\text{ }^\circ\text{C}$) 用 SEM 分析烧后试样的显微结构。

2 结果与讨论

2.1 机械混合法引入 Al_2O_3 纳米粉对刚玉质耐火材料烧结的影响

采用机械混合法引入的 Al_2O_3 纳米粉的量对不同温度 ($1400\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $1500\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $1600\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $1650\text{ }^\circ\text{C}$) 烧后试样体积密度和显气孔率的影响见图 1。可以看出:在 Al_2O_3 纳米粉的量不大于 1.5% 时, 随着 Al_2O_3 纳米粉

引入量的增加, 试样的体积密度不断增大, 显气孔率逐渐下降; $1500\text{ }^\circ\text{C}$ 烧成的 Al_2O_3 纳米粉加入量为 1.5% 的试样的体积密度和显气孔率与 $1650\text{ }^\circ\text{C}$ 烧成的没有添加 Al_2O_3 纳米粉的试样 (空白试样) 的相当, 但当 Al_2O_3 纳米粉加入量达到 2% 时, 试样的体积密度反而降低, 显气孔率增大。由此可见, 加入 Al_2O_3 纳米粉有促进刚玉质耐火材料烧结的作用, 以 1.5% 的最为显著。

2.2 机械混合法引入 Al_2O_3 纳米粉对刚玉质耐火材料力学性能的影响

采用机械混合法引入的 Al_2O_3 纳米粉的量对不同温度 ($1400\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $1500\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $1600\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $1650\text{ }^\circ\text{C}$) 烧后试样常温抗折强度和高温抗折强度 ($1400\text{ }^\circ\text{C}$) 的影响见图 2。可以看出:随着烧成温度的提高, 试样的常温抗折强度和高温抗折强度显著增大, 随着 Al_2O_3 纳米粉的加入量从 0 增加到 1.5%, 在不同温度下烧后试样的常温抗折强度和高温抗折强度均逐渐提高, 并以 $1650\text{ }^\circ\text{C}$ 烧成后试样强度的提高最为显著; 在 Al_2O_3 纳米粉加入量超过 1.5% 后, 试样的常温抗折强度和高温抗折强度又有降低的趋势。

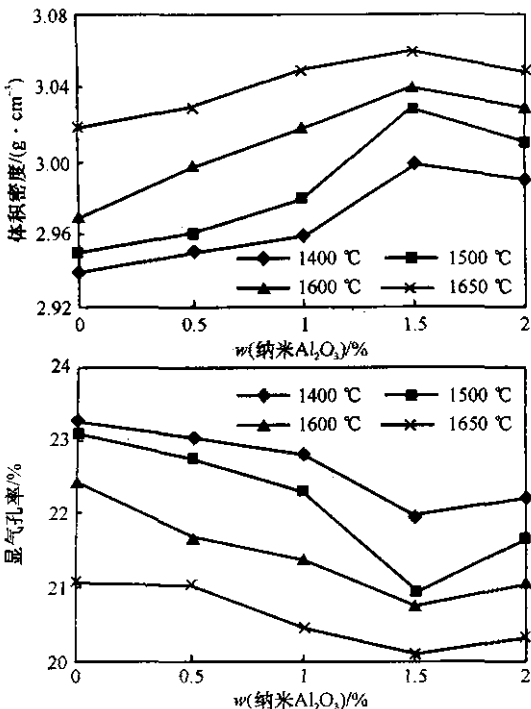


图 1 以机械混合法引入的 Al_2O_3 纳米粉的量对在不同温度下烧成后试样的体积密度和显气孔率的影响
Fig. 1 Effects of nano- Al_2O_3 powder additions by mechanical mixing on BD and AP of specimens fired at different temperatures

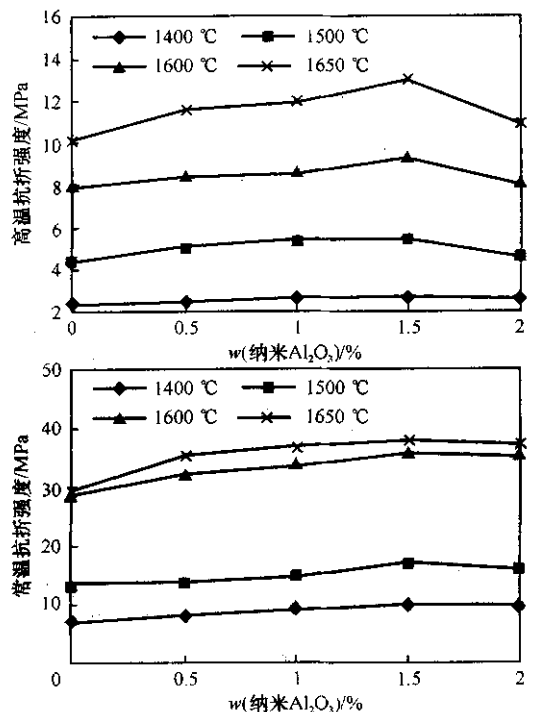


图 2 以机械混合法引入的 Al_2O_3 纳米粉的量对在不同温度下烧成后试样的常温抗折强度和高温抗折强度的影响
Fig. 2 Effects of nano- Al_2O_3 powder additions by mechanical mixing on MOR and HMOR of specimens fired at different temperatures

2.3 机械混合法引入 Al_2O_3 纳米粉对刚玉质耐火材料显微结构的影响

空白试样及采用机械混合法引入 1.5% 和 2.0% Al_2O_3 纳米粉的试样在 $1650\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧 4 h 后的显微结构和断口形貌分别见图 3 和图 4。

从图3可以看出:引入1.5% Al_2O_3 纳米粉的试样的烧结程度最高,分布于 Al_2O_3 微粉间的纳米粉促进了微粉之间的烧结,基质结构较致密;空白试样的烧结程度明显比引入1.5% Al_2O_3 纳米粉的低;加入2% Al_2O_3 纳米粉的试样出现了严重的纳米粉体团聚,团聚体先烧结,与周围基体发生脱离。

从图4的断口形貌照片可以看出:空白试样的断口比较平滑,保持了颗粒的外部轮廓,属于典型的沿晶断裂;引入1.5% Al_2O_3 纳米粉的试样中大颗粒有明显的阶梯状断口,说明其出现了穿晶断裂。

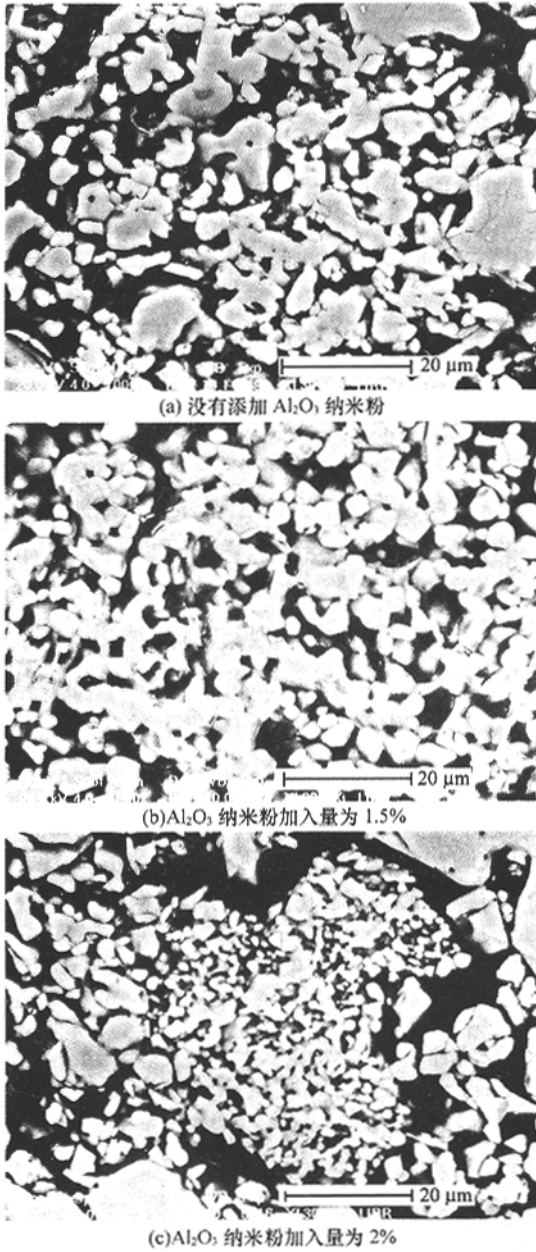


图3 以机械混合法加入不同量 Al_2O_3 纳米粉的试样在 $1650\text{ }^\circ\text{C}$ 烧成后的显微结构
Fig. 3 Microstructure of specimens with different nano- Al_2O_3 powder additions by mechanical mixing fired at $1650\text{ }^\circ\text{C}$

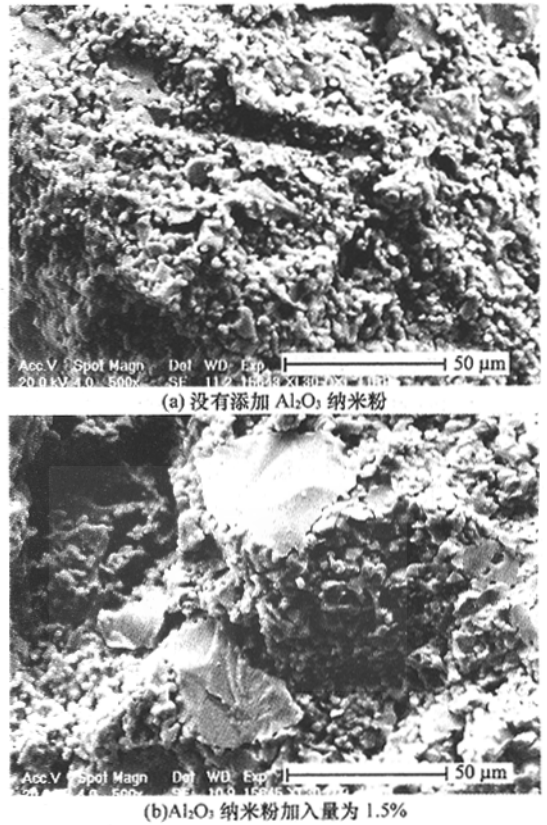


图4 以机械混合法加入不同量 Al_2O_3 纳米粉的试样在 $1650\text{ }^\circ\text{C}$ 烧成后的断口形貌
Fig. 4 Fracture pattern of specimens with different nano- Al_2O_3 powder additions by mechanical mixing fired at $1650\text{ }^\circ\text{C}$

在刚玉质耐火材料基质中引入的 Al_2O_3 纳米粉在较低的温度下纳米颗粒间先发生固相烧结,体积收缩,随着煅烧温度的升高,吸附于基体刚玉颗粒上的纳米颗粒与基体颗粒烧结,并形成一种以纳米颗粒为核的类似于“晶内型”的复合结构^[3],在烧结过程中的行为如图5所示。

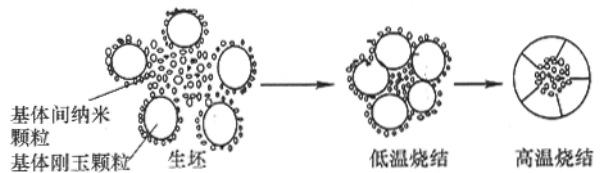


图5 纳米颗粒在基体中烧结示意图
Fig. 5 Schematic diagram of sintering densification of nano-particle in matrix

在这种结构中,除基体晶粒间的主晶界外,还存在着纳米晶粒与基体晶粒间的次界面。这种次界面对烧结体的力学行为有着重要的影响。随着 Al_2O_3 纳米粉加入量的增加,次界面的体积分数提高,基体更趋致密化,随着烧结过程中的进行,纳米颗粒间及纳米颗粒与基体颗粒间不断发生物质转移,使晶粒不断粗化,使烧结体的力学性能随着纳米粉加入量的增加而提高。

从断口形貌照片中发现,加入纳米粉使试样的断裂方式发生变化,空白样以沿晶断裂为主,掺加纳米粉的试样出现穿晶断裂。引入纳米粉对穿晶断裂的主要贡献是形成高强度晶界和对裂纹的强钉扎作用。当加入与主晶同质的纳米相时,晶界处无玻璃相而形成牢固的直接结合,这种直接结合的程度甚至高于上述次界面^[4-6]。再加上有利的局部应力,基质中主晶界强度会大大提高。当初始裂纹扩展时,遇到晶界纳米相,就会被“钉扎”而阻止其扩展,裂纹无法沿两相晶界继续前移,为裂纹前端进入晶内提供了必要的条件。另一方面,纳米颗粒的“纳米效应”产生大量次界面和微裂纹,既形成复杂的应力分布,出现局部薄弱环节,致使晶界受阻的裂纹得以进入晶内。

当 Al_2O_3 纳米粉含量达到 2% 时,由其显微结构照片可以看出纳米粉体团聚严重,团聚体烧结收缩,致使与周围基体发生脱离,造成大的孔洞,导致强度降低,这与前面对强度的影响相吻合。

2.4 纳米 Al_2O_3 引入方式对烧后试样性能的影响

纳米 Al_2O_3 引入方式的不同对 1650 °C 保温 4 h 烧成试样性能和显微结构的影响见图 6 和图 7。

从图 6 可以清楚地看到,以前驱体法引入纳米 Al_2O_3 的试样的体积密度明显高于以机械混合法引入 Al_2O_3 纳米粉的试样,常温抗折强度以 1.0% 引入量为最高。

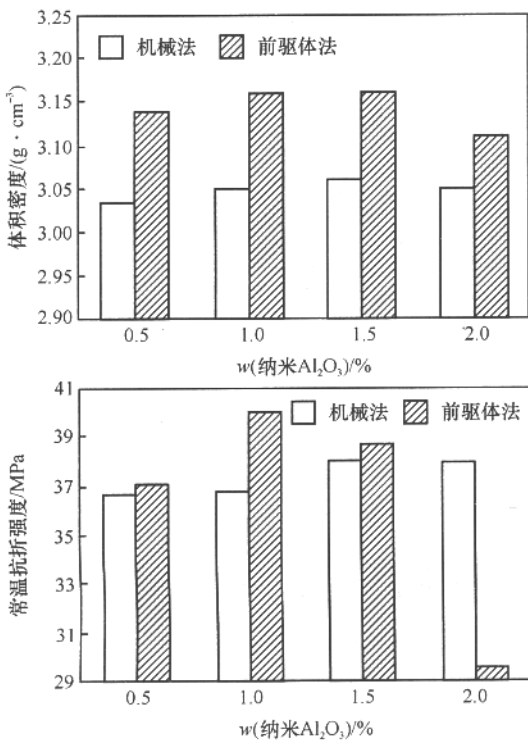
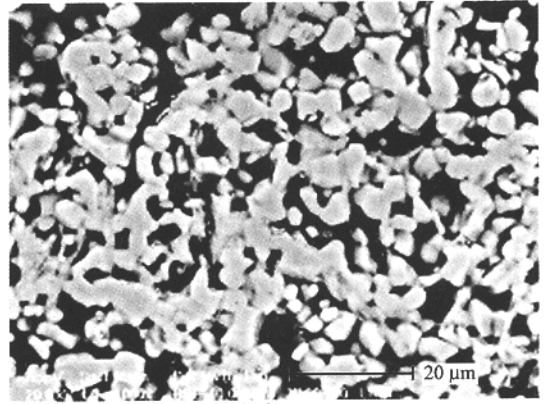
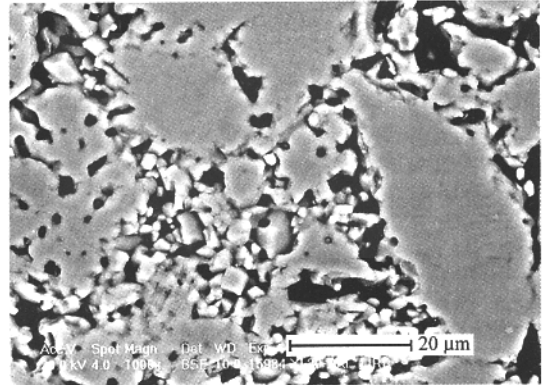


图 6 纳米 Al_2O_3 加入方式及加入量对在 1650 °C 保温 4 h 烧后试样的体积密度和常温抗折强度的影响
Fig. 6 Effect of added method and additions of nano- Al_2O_3 on BD and MOR of specimens fired at 1650 °C for 4 h



(a) 机械混合法, 加入量 1.5%



(b) 前驱体法, 加入量 2%

图 7 纳米 Al_2O_3 加入方式及加入量对 1650 °C 保温 4 h 烧后试样显微结构的影响

Fig. 7 Effect of added method and additions of nano- Al_2O_3 on microstructure of specimens fired at 1650 °C for 4 h

从图 7 可以看出,以前驱体法引入纳米 Al_2O_3 的试样的显微结构更加致密,属于典型的“晶内型”结构。

综合以上结果可看出,铝溶胶在混合料中能较均匀地分布在颗粒和基质细粉表面,起到很好的结合作用,在烧成过程中,铝溶胶分解产生的 Al_2O_3 的表面活性较一般 Al_2O_3 微粉的更高,更能充分发挥其纳米效应而促进材料的烧结。铝溶胶的合适加入量是 1%,过量的铝溶胶会造成基质与颗粒烧结不同步,导致基质与颗粒脱离,降低试样的体积密度和强度。

3 结论

(1) 纳米粉的分散工艺是保证其在复合材料中充分发挥“纳米效应”的关键因素。以前驱体法引入的纳米 Al_2O_3 的分散性和对材料性能的优化程度明显高于机械混合法。

(2) 加入 Al_2O_3 纳米粉对刚玉质耐火材料的烧成有一定的促进作用,从而提高材料的力学性能。

(3) 刚玉质耐火材料中加入适量的 Al_2O_3 纳米粉,可提高基质与基质及基质与颗粒之间的结合,获得网络状的基质结构,从而在一定程度上改善其高温强度。并且以前驱体法引入纳米粉时效果更为明显。

(4) 纳米 Al_2O_3 加入量超过 1.5% 时, 纳米粉出现严重的团聚现象, 局部出现大的烧成收缩, 使基质与颗粒之间产生较大的间隙。综合考虑, 纳米 Al_2O_3 的最佳掺入量为 1.5%, 以铝溶胶引入纳米 Al_2O_3 时以 1% 为最佳。

参考文献

- [1] 曹茂盛, 关长斌, 徐甲强. 纳米材料导论. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 2001
 [2] 田明原, 施尔畏, 仲维卓, 等. 纳米陶瓷与纳米陶瓷粉末. 无机材

料学报, 1998, 13(2): 129-137

- [3] 赵惠忠, 吴斌, 汪厚植, 等. 纳米 Al_2O_3 和 SiO_2 对刚玉质耐火材料烧结与力学性能的影响. 耐火材料, 2002, 36(2): 66-69
 [4] 孙东立, 周朝霞, 杨德庄, 等. $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ 纳米复合陶瓷的微观结构. 材料科学与工艺, 1998, 4(3): 97-100
 [5] 赵世柯, 黄校先, 施鹰, 等. ZrO_2 相变设计改善耐火材料抗热震性的设想. 耐火材料, 1999, 33(2): 104-106
 [6] Wang H Z, Gao L, Brandon D G *et al.* Effect of SiC particles on the microstructure of the alumina matrix nanocomposites. J Inorg Mater, 1998, 13(4): 603-606

Effects of nano- Al_2O_3 on microstructure and properties of corundum refractories/Zhang Haixia, Li Hongxia, Yang Bin//Naihuo Cailiao. -2006, 40(6): 401

Corundum refractories were prepared with tabular alumina, white fused alumina and calcined alumina micropowder as main starting materials. Different contents of nano- Al_2O_3 powder (0, 0.5%, 1.0%, 1.5%, 2.0%) were added to the mixture by mechanical mixing and sol method respectively. The mixture was mixed for 5 min, and formed to 125 mm × 25 mm × 25 mm specimens under 180 MPa. The specimens were dried at 120 °C for 12 h and fired at 1400 °C, 1500 °C, 1600 °C, 1650 °C for 4 h in electric furnace with Molybdenum Disilicide Heating Elements. The bulk density (BD), apparent porosity (AP), cold modulus of rupture (CMOR) and hot modulus of rupture (HMOR) were measured and the microstructure was analyzed by SEM. The results show that compared with mechanical mixing, adding nano- Al_2O_3 powder by sol-gel method leads to better optimization. Proper amount of nano powder (1.5%) could improve BD, CMOR and HMOR of the specimens obviously under the same firing condition; if the addition of nano- Al_2O_3 in the composites was excessive (>1.5%), the strength of the specimens decreases sharply.

Key words: Nano- Al_2O_3 , Refractories, Mechanical properties, Microstructure

Author's address: Sinosteel Luoyang Institute of Refractories Research, Luoyang 471039, China



· 专利信息 ·

以氧化铬为基的耐火复合材料

专利申请号: CN200410023983.7 公开号: CN1690016
 申请日: 2004.04.30 公开日: 2005.11.02 申请人: 洛阳耐火材料研究院

本发明公开了一种以 Cr_2O_3 为基的耐火复合材料。这种复合材料是在电熔 Cr_2O_3 合成料基体中, 引入适量 Y_2O_3 、活性烧结 Al_2O_3 和活性工业 Cr_2O_3 , 经成型和高温烧成制得。 Y_2O_3 和 Al_2O_3 在该材料中起着活化主成分 Cr_2O_3 晶格作用, 从而降低材料的烧成温度, 提高成品率, 降低生产成本。与此同时, Y_2O_3 与熔渣具有良好的相容性, 可改善其抗渣蚀性和抗渗透性, 也可避免现有材料中 ZrO_2 与熔渣反应导致的体积膨胀效应而引起材料的过早损毁, Y_2O_3 也不含放射性物质, 对人体健康无损害作用。

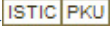
一种锆刚玉质耐火球

专利申请号: CN200510017569.X 公开号: CN1693276
 申请日: 2005.05.13 公开日: 2005.11.09 申请人: 郑州豫兴氮氧结合耐火材料有限公司

本发明是一种锆刚玉质耐火球, 以解决低气孔、高体积密度、高强度、高温性能好、蓄热量大, 能够在以 450 m³ 以上高炉的热风炉上使用的耐火球问题。该耐火球是由以质量百分计的: 刚玉 75% ~ 85%、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 5% ~ 10%、锆英石精矿 8% ~ 15%、粘土粉 5% ~ 8% 及占上述刚玉、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、锆英石精矿和粘土粉总质量的 3% ~ 5% 的木质素溶液, 经混练、成型、烘干和烧结制成。本发明的耐火球蓄热能力高, 球的装入量少, 能减小热风炉体积, 节约投资成本, 可很好应用于高炉的热风炉上部和各种工业炉蓄热室。

(王元荪 陈黎 供稿)

纳米Al₂O₃对刚玉质耐火材料结构和性能的影响

作者: [张海霞](#), [李红霞](#), [杨彬](#), [Zhang Haixia](#), [Li Hongxia](#), [Yang Bin](#)
作者单位: [中钢集团洛阳耐火材料研究院, 洛阳, 471039](#)
刊名: [耐火材料](#) 
英文刊名: [REFRACTORIES](#)
年, 卷(期): 2006, 40(6)

参考文献(6条)

1. [曹茂盛](#); [关长斌](#); [徐甲强](#) [纳米材料导论](#) 2001
2. [田明原](#); [施尔畏](#); [仲维卓](#) [纳米陶瓷与纳米陶瓷粉末](#) 1998(02)
3. [赵惠忠](#); [吴斌](#); [汪厚植](#) [纳米Al₂O₃和SiO₂对刚玉质耐火材料烧结与力学性能的影响](#)[期刊论文]-[耐火材料](#) 2002(02)
4. [孙东立](#); [周朝霞](#); [杨德庄](#) [Si₃N₄/SiC纳米复合陶瓷的微观结构](#) 1998(03)
5. [赵世柯](#); [黄校先](#); [施鹰](#) [ZrO₂相变设计改善耐火材料抗热震性的设想](#) 1999(02)
6. [Wang H Z](#); [Gao L](#); [Brandon D G](#) [Effect of SiC particles on the microstructure of the alumina matrix nanocomposites](#) 1998(04)

本文读者也读过(4条)

1. [王龙光](#), [李红霞](#), [徐延庆](#), [杨彬](#), [张立明](#) [不同条件下白云石耐火材料抗侵蚀性的研究](#)[期刊论文]-[耐火材料](#)2006, 40(6)
2. [李红霞](#), [杨彬](#), [刘国齐](#), [程贺朋](#) [钢液对连铸用含碳耐火材料的侵蚀作用研究](#)[会议论文]-2007
3. [程贺朋](#), [李红霞](#), [杨彬](#), [刘国齐](#) [碳源对含碳材料与熔钢侵蚀作用影响的研究](#)[会议论文]-2008
4. [李红霞](#), [赵会峰](#), [王桂荣](#), [沈洁](#), [Li Hongxia](#), [Zhao Huifeng](#), [Wang Guirong](#), [Sheng Jie](#) [硼硅酸盐玻璃对耐火材料的侵蚀研究](#)[期刊论文]-[玻璃](#)2007, 34(6)

本文链接: http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical_nhc1200606001.aspx