

文章编号:1671-6833(2015)05-0015-05

# 纳米 $\text{ZrO}_2$ 对 Al-Si 复合 $\text{Al}_2\text{O}_3$ -C 材料 性能、组成和结构的影响

刘志芳, 刘新红, 黄亚磊, 马 腾

(郑州大学 河南省高温功能材料重点实验室, 河南 郑州 450052)

**摘 要:**以板状刚玉骨料和细粉、Al 粉、Si 粉、石墨和纳米  $\text{ZrO}_2$  粉为原料,以酚醛树脂为结合剂,研究了纳米  $\text{ZrO}_2$  粉对 Al-Si 复合  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -C 材料性能、组成和结构的影响.结果表明:引入纳米  $\text{ZrO}_2$  粉对试样的常温和高温强度影响不大,但有利于提高试样的成型致密度和抗氧化性,可明显提高试样的抗热震性.试样致密度提高的原因在于纳米氧化锆具有良好的填充作用和助烧结作用.纳米  $\text{ZrO}_2$  可促进 Al、Si 反应生成更多非氧化物晶须,并在试样中形成交叉连锁的网络结构,以及纳米粉的增韧和  $\text{ZrO}_2$  的相变增韧均有利于提高试样的抗热震性.

**关键词:** Al-Si 复合  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -C 材料; 纳米  $\text{ZrO}_2$  粉; 高温机械性能; 物相组成; 显微结构

**中图分类号:** TQ175.1 **文献标志码:** A **doi:**10.3969/j.issn.1671-6833.2015.05.004

## 0 引言

滑板是炼钢连铸用关键性功能元件,具有调节钢水流量的功能,其使用时受到强烈的热冲击、高温钢水的冲刷磨损以及环境介质的侵蚀,因此,滑板应具有优良的抗热震性和抗侵蚀性等<sup>[1-2]</sup>.目前国内外滑板材料以高温烧成的铝碳和铝锆碳质为主,采用高温埋碳烧成,制备成本高、能耗大、污染严重.近几年新开发的节能型低碳金属 Al-Si 复合  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -C 滑板<sup>[3-4]</sup>,采用低温烧成或不烧工艺,节能减排效果显著,且较低的碳含量有利于洁净钢冶炼.滑板中的 Al、Si 在加热或高温使用过程中与基体中的 C 以及气氛中的 CO 和  $\text{N}_2$  反应原位生成纤维状或针状碳化物、氮化物增强增韧相,从而显著提高材料高温使用性能<sup>[5]</sup>.此新型滑板已在生产实际中得以应用,并取得了较好的使用效果.

然而,随着洁净钢冶炼比例的增加,对滑板的抗热震性和抗侵蚀性提出更高要求.纳米粉具有较好的填充作用,易使材料结构致密化、气孔微细化,可提高抗侵蚀性;在材料中易形成以纳米颗粒为核的类似于“晶内型”的复合结构,可提高材料

的抗热震性<sup>[6-7]</sup>.此外,纳米粉还具有降低烧结温度、提高反应活性和增强结合的作用等.在氧化铝耐火材料中引入纳米  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$  和  $\text{TiO}_2$  均可提高材料的抗热震性<sup>[8]</sup>.将纳米氧化铝引入到不烧铝碳滑板中,可明显提高滑板的性能和使用效果<sup>[9]</sup>.将纳米  $\text{SiO}_2$  引入到金属 Al-Si 复合低碳铝碳不烧滑板中,可提高滑板的抗热震性和抗氧化性<sup>[10]</sup>.将纳米  $\text{ZrO}_2$  粉引入到锆碳或铝锆碳耐火材料中,可提高材料的抗热震性和抗侵蚀性<sup>[11-12]</sup>,不仅因为纳米  $\text{ZrO}_2$  粉具有良好的增韧作用,还具有相变增韧以及良好的抗渣侵蚀性能.

可见,纳米粉引入到滑板中,可提高滑板的抗热震性和抗侵蚀性等.因此,本工作在 Al-Si 复合低碳铝碳不烧滑板材料中引入纳米  $\text{ZrO}_2$ ,研究其对材料组成、结构和性能的影响,期望提高此类滑板的抗侵蚀性和抗热震性,进而为滑板的实际应用提供技术数据.

## 1 实验

### 1.1 实验原料

实验主要原料为:板状刚玉颗粒和细粉、 $\alpha$ -

收稿日期:2015-05-06;修订日期:2015-07-17

基金项目:河南省重点科技攻关资助项目(14A430030);郑州市科技局攻关资助项目(131PPTGG409-3)

通讯作者:刘新红(1973—),女,河南沈丘人,郑州大学副教授,博士,无机非金属材料专业,主要从事耐火材料研究,

E-mail: liuxinhong@zzu.edu.cn.

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 微粉、铝粉、Si 粉、石墨和纳米 ZrO<sub>2</sub>. 原料的纯度和粒度如表 1 所示.

颗粒与细粉的比例为 65/35, 其中 1 ~ 3 mm 占 35 wt. %, 1 ~ 0 mm 占 30 wt. %. 试样分为两组: AS 为只添加 Al、Si 的试样 (Al 为 5 wt. %, Si 为 3 wt. %), ASZ 是在 AS 的基础上添加了 1 wt. % 纳米 ZrO<sub>2</sub> 粉.

表 1 原料的纯度和粒度  
Tab. 1 Purity and particle sizes of raw materials

原料种类	质量分数/%	粒度
板状刚玉颗粒	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :99.28	0 ~ 3 mm
板状刚玉细粉	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :99.28	0.044 mm
α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 微粉	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :99.21	D <sub>50</sub> = 3.31 μm
铝粉	Al:99.00	0.074 mm
Si 粉	Si:99.00	0.074 mm
石墨	C:97.00	0.088 mm

1.2 实验过程

首先将纳米 ZrO<sub>2</sub> 粉加入到无水乙醇中, 以聚乙二醇型缩聚物粉末 (FS-10) 为分散剂, 采用超声分散的方法将纳米 ZrO<sub>2</sub> 粉体均匀分散在无水乙醇中来制备分散液, 分散后纳米粉的显微结构如图 1 所示, 由图可知 ZrO<sub>2</sub> 粉体分散均匀, 其颗粒尺寸在 20 ~ 50 nm.

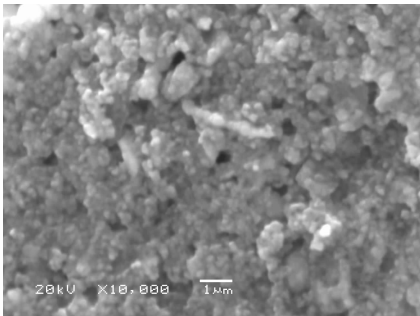


图 1 分散后纳米 ZrO<sub>2</sub> 粉体的显微结构  
Fig. 1 Microstructure of the dispersed nano-ZrO<sub>2</sub>

将分散液加入到酚醛树脂中, 在高速搅拌机 上以 5 000 r/min 转速将分散液与酚醛树脂混合 均匀. 按实验配比称取各种原料, 以含纳米 ZrO<sub>2</sub> 的酚醛树脂为结合剂, 将各种原料在搅拌机中混 练均匀. 以 150 MPa 的压力压制成 25 mm × 25 mm × 150 mm 的条形试样和 φ36 mm × 36 mm 的 圆柱形试样. 然后将试样放入烘箱中在 60 °C 下烘 烤 6 h, 120 °C 下烘烤 6 h, 在 180 °C 下烘烤 12 h. 自然冷却后, 测量试样的显气孔率 (AP)、体积密

度 (BD)、常温抗折强度 (MOR) 和耐压强度 (CCS) 以及 1 400 °C 下的高温抗折强度 (埋碳, 保 温 30 min) 和 ΔT = 1 100 °C 的抗热震性. 抗热震性 的实验方法为: 测量试样热震前后的残余抗折强 度 σ<sub>f</sub> 和 σ<sub>r</sub>, 以残余抗折强度保持率 (热震后的抗 折强度/热震前抗折强度即 σ<sub>r</sub>/σ<sub>f</sub>) 来表征试样的 抗热震性. 试样分为两组, 一组在 1 100 °C 下埋碳 加热后在炉中自然冷却, 试样的强度为热震前强 度. 另一组在 1 100 °C 下埋碳加热 30 min, 然后在 空气中急冷处理, 反复 3 次, 这组试样的强度为热 震后的强度. 抗氧化性的实验方法为: 将烘烤后试 样置于氧化炉中分别于 1 000 °C 和 1 500 °C 下保 温 3 h 研究其抗氧化性, 测定不同位置横截面的 氧化层深度来评估氧化程度. 用 XRD 分析试样的 物相组成, 用 SEM 观察试样的显微结构, 并对试 样进行 EDS 微区分析.

2 实验结果和讨论

2.1 引入纳米 ZrO<sub>2</sub> 对试样性能的影响

试样的常温物理性能包括显气孔率 (AP)、体 积密度 (BD)、常温抗折强度 (MOR) 和常温耐压 强度 (CCS), 高温机械性能包括高温抗折强度 (HMOR) 和抗热震性 (TSR). 试样的常温物理性 能和高温机械性能见表 2.

表 2 试样的常温物理性能和高温机械性能

Tab. 2 Physical and thermo-mechanical properties of specimens							
试样	AP /%	BD/ (g · cm <sup>-3</sup> )	MOR/ MPa	CCS/ MPa	HMOR /MPa	TSR	
						σ <sub>r</sub> / MPa	(σ <sub>r</sub> /σ <sub>f</sub> ) /%
AS	11.6	2.94	42.9	107.5	32.5	25.1	58.4
ASZ	11.1	3.00	42.2	106.5	32.8	28.2	66.9

从表 2 可以看出: 与 AS 试样相比, 添加纳米 ZrO<sub>2</sub> 粉的 ASZ 试样的致密度有所提高, 这是由于 纳米粉具有良好的填充作用, 有助于材料致密度 的提高, 但添加纳米 ZrO<sub>2</sub> 粉对试样的常温强度和 高温强度影响不大. 添加纳米 ZrO<sub>2</sub> 粉后试样的残 余强度和残余强度保持率明显提高, 残余强度保 持率从 58.4% 提高到 66.9%, 提高了 8.5%, 可 见, 引入纳米 ZrO<sub>2</sub> 可明显提高材料的抗热震性. 这可能因为: ① 纳米粉体粒度极小, 可以起到塑性 颗粒增强体的作用, 它作为塑性弥散相与耐火骨 料及基质复合, 在骨料与基质的交界处起到了吸 引裂纹应力的作用, 当裂纹尖端抵达塑性相时, 其

应力被吸收,阻止裂纹继续发展或偏转,从而增强了材料的断裂能和抵抗热应力的能力<sup>[6-7]</sup>;②纳米氧化锆加热过程中会发生  $m\text{-ZrO}_2 \rightarrow t\text{-ZrO}_2$  相变,产生 3% ~ 5% 的体积变化,从而引起微裂纹,产生增韧作用,从而提高试样的抗热震性<sup>[11]</sup>.

180 ℃ 烘烤后试样在 1 000 ℃ 和 1 500 ℃ 下氧化 3 h 后的剖面照片示于图 2,在 1 000 ℃ 下氧化后的试样的未氧化层呈黑色,氧化层呈深灰色,这是由于材料部分氧化导致;而在 1 500 ℃ 下氧化后的氧化层呈灰白色,表明氧化层被完全氧化,且温度越高氧化越剧烈. 测量氧化层厚度(图中颜色较浅部位为氧化层),用以评价试样的抗氧化性,结果示于表 3.

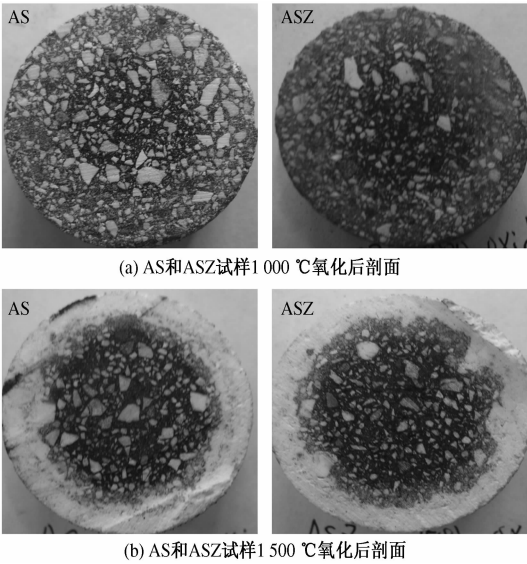


图 2 试样氧化后剖面

Fig. 2 Cross-section of specimens after oxidized

表 3 试样的 1 000 ℃ 和 1 500 ℃ 氧化层厚度		
Tab. 3 Thickness of specimens after oxidized		
	at 1 000 ℃ and 1 500 ℃	
试样	1 000 ℃	1 500 ℃
AS	9.53	4.98
ASZ	6.72	4.03

由表 3 可知,在 1 000 ℃ 和 1 500 ℃ 下氧化后 AS 和 ASZ 的氧化层厚度分别为 9.53 mm, 4.98 mm 和 6.72 mm, 4.03 mm. 可见, ASZ 试样的抗氧化性优于 AS 试样. 这是因为:①引入纳米 ZrO<sub>2</sub> 后材料结构更致密,氧气进入试样内部的通道减少;②Al、Si 以及 AlN、SiC 等氧化产物为 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 SiO<sub>2</sub> 进一步反应形成莫来石致密层,阻碍氧气进入试样内部,形成保护性氧化. 对于 ASZ 试样,原位生成的 AlN、SiC 晶须直径更

细,活性更高,更易反应形成莫来石致密保护层<sup>[13]</sup>.

2.2 引入纳米 ZrO<sub>2</sub> 对试样物相组成的影响

图 3 为高温抗折测试后试样 AS 和 ASZ 的 XRD 图谱. 高温抗折测试是在 1 400 ℃ 埋碳条件下进行的,过多的 C 和氧反应形成 CO (g),同时空气中存在大量的 N<sub>2</sub>,因此,该体系中的气氛主要为 CO 和 N<sub>2</sub>,CO 和 N<sub>2</sub> 通过试样中的孔隙进入试样内部与 Al 和 Si 发生反应.

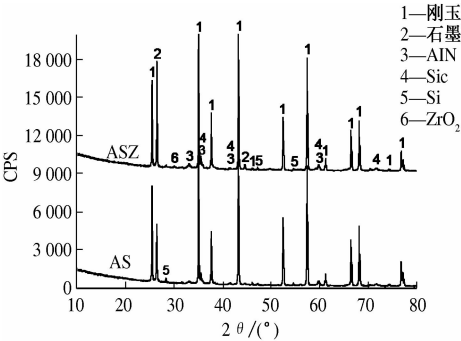


图 3 高温抗折测试后试样的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of specimens after HMOR testing

从图 3 可以看出:在 1 400 ℃ 埋碳条件下加热处理 30 min,两试样中均未发现金属 Al 的峰,说明金属 Al 完全发生了反应. 与试样 AS 相比, ASZ 中 Si 峰的强度较低,说明 ASZ 中硅的含量较少,同时发现试样 ASZ 中 AlN 或 SiC 峰的强度稍高于 AS,这表明纳米 ZrO<sub>2</sub> 的加入有助于促进 Al、Si 粉反应生成较多非氧化物. 在 ASZ 中检测到 ZrO<sub>2</sub> 的峰,其以四方相存在.

2.3 引入纳米 ZrO<sub>2</sub> 对试样显微结构的影响

图 4(a) ~ (d) 为高温抗折测试后试样 AS 和 ASZ 的显微结构. 表 4 为图 4(c) 中各点的能谱分析.

图 4(a) 为试样 AS 在 500 倍下的断口形貌,可以看出在试样的孔隙中有原位生成的非氧化物晶须,在试样中成簇状分布. 图 4(b) 为试样 ASZ 在 500 倍下的断口形貌,由图可以看出,原位生成的非氧化物晶须在试样中分布更广泛,数量更多. 图 4(c) 和 3(d) 表明非氧化物晶须呈交叉连锁的网络结构,有利于提高试样的抗热震性;且 ASZ 试样中形成连续的网络结构,非氧化物晶须直径更细,其增韧效果更明显,因此, ASZ 试样比 AS 具有更优良的抗热震性. 图 4(c) 结合表 4 的能谱分析可知,晶须状物质为非氧化物 AlN 和 SiC.

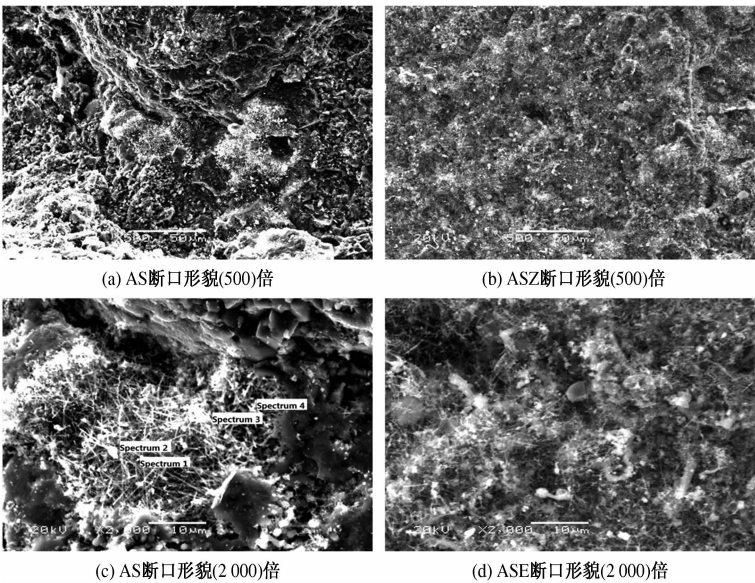


图 4 试样经高温抗折测试后断口的 SEM 照片

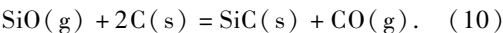
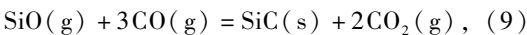
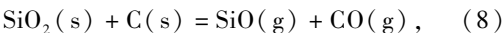
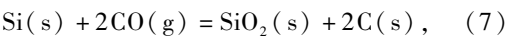
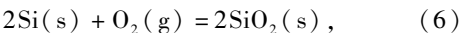
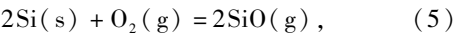
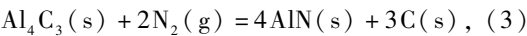
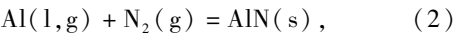
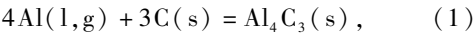
Fig. 4 SEM photographs of specimens after HMOR testing

表 4 图 4(c) 中各点的能谱分析

Tab. 4 EDS results of the points in figure 3(c) %

Spectrum	C	N	O	Al	Si
Spectrum 1	23.50	29.61	0.00	44.43	2.45
Spectrum 2	0.00	0.00	0.00	87.61	12.39
Spectrum 3	45.01	0.00	0.00	49.43	5.56
Spectrum 4	42.51	0.00	14.94	39.63	2.91

在 1 400 ℃埋碳条件下,Al、Si 与 C 以及气氛中的 CO、N<sub>2</sub> 和少量 O<sub>2</sub> 反应生成 AlN 和 SiC 晶须可能通过以下途径实现



当纳米 ZrO<sub>2</sub> 接触到 Al、Si 时,由于纳米 ZrO<sub>2</sub> 具有较大的比表面积和较高的活性,可与 Al、Si 反应,在相对较低的温度下可能形成中间产物 Al<sub>2</sub>O(g)、AlO(g) 以及 SiO(g) 等,这些气相中间产物传质速度较快、更易在试样中扩散,并可与 C、CO 和 N<sub>2</sub> 反应生成 AlN 和 SiC 晶须,因此,引入纳米 ZrO<sub>2</sub> 可促进 Al、Si 反应,且非氧化物晶须在试样中分布更广、数量更多。

综上所述:①在 Al-Si 复合低碳 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C 材料中引入纳米 ZrO<sub>2</sub>,由于纳米粉具有良好的填充作用,可提高试样的致密度;②纳米 ZrO<sub>2</sub> 促进 Al、Si 反应生成非氧化物晶须,晶须交叉连锁形成连续的网络结构,具有较好的增强增韧作用,有利于提高试样的抗热震性;纳米 ZrO<sub>2</sub> 本身具有较好的增韧作用,同时存在 m-ZrO<sub>2</sub>→t-ZrO<sub>2</sub> 相变,相变产生微裂纹,具有良好的增韧作用,因此,引入纳米 ZrO<sub>2</sub> 可明显提高试样的抗热震性。

3 结论

(1)引入纳米 ZrO<sub>2</sub> 粉有利于提高试样的成型致密度,但对材料的常温和高温强度影响不大。

(2)引入纳米 ZrO<sub>2</sub> 粉可明显提高试样的抗热震性,原因在于纳米 ZrO<sub>2</sub> 具有增韧及相变增韧作用,以及其促进 Al、Si 反应生成更多非氧化物晶须,晶须交叉连锁形成连续的网络结构,增韧效果显著。

(3)引入纳米 ZrO<sub>2</sub> 粉可提高试样的抗氧化性,原因在于纳米 ZrO<sub>2</sub> 的填充作用以及助烧结作用,使材料结构更致密,以及较细的非氧化物晶须更易氧化形成莫来石致密保护层。

参考文献:

[1] 李影,赵海燕,张山林,等. 滑板用耐火材料的研究与发展[J]. 价值工程, 2011(35): 73-74.

[2] YOHTARO M, MINORU O, KOUICHI Y. Statistical analysis of thermal spalling of refractories for continu-

- ous casting[C]. Proc of UNITECR'03: Osaka, Japan, 2003: 260 – 263.
- [3] 石凯. Al/Si 复合  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -C 材料的高温性能、显微结构及研制[D]. 郑州:郑州大学材料科学与工程学院, 2007.
- [4] 刘新红,钟香崇. 加入不同量 Al 粉和 Si 粉的低碳  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -C 滑板的高温力学性能[J]. 耐火材料, 2013, 47(1): 6 – 9.
- [5] 石凯,钟香崇. 金属 Al-Si 结合  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -C 滑板的性能和使用[J]. 耐火材料, 2007, 41(3): 205 – 207, 219.
- [6] 汪厚植,赵惠忠,顾华志,等. 纳米技术在耐火材料中的应用研究[J]. 武汉科技大学学报:自然科学版, 2005, 28(2): 130 – 133.
- [7] 刘新红,朱晓燕,马腾,等. 纳米技术在耐火材料中的应用的新进展[J]. 硅酸盐通报, 2014, 33(1): 2514 – 2526.
- [8] DUDCZIG S, VERES D, ANEZIRIS C G, et al. Nano and micro metre additions of  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  and  $\text{TiO}_2$  in fine grained alumina refractory ceramics for improved thermal shock performance [J]. Ceramics International, 2012, 38(3): 2011 – 2019.
- [9] 罗焰,石凯,吕培中. 一种含纳米氧化铝不烧铝碳滑板砖的生产工艺:中国:200710189730. 0. [P]. 2008.
- [10] LIU Xin-hong, JIANG Wei-fen, JIA Quan-li, et al. Evolution of properties and microstructure of Al and Si incorporated  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -C material with nano- $\text{SiO}_2$  powder addition[J]. Int. J. Nano manufacturing, 2014, 10 (1/2): 83 – 93.
- [11] 于之东. 铝锆碳系滑板材料性能研究[D]. 石家庄:河北理工大学材料科学与工程学院, 2005.
- [12] SEN A, PRASAD B, SAHU J K, et al. Effect of nano-oxides and anti-oxidants on corrosion and erosion behavior of submerged nozzle for longer sequence casting of steel[C]. Proc. of UNITECR 2009, Salvador, Brazil.
- [13] 刘新红,叶方保,钟香崇. Si 粉和 Si-Al 粉加入量对原位合成刚玉-SiC/SiAlON 复合材料抗氧化性研究[J]. 耐火材料, 2008, 42(2): 97 – 100.

## Effects of Nano- $\text{ZrO}_2$ Powder Addition on Properties, Phase Composition and Microstructure of Al-Si Incorporated $\text{Al}_2\text{O}_3$ -C Materials

LIU Zhi-fang, LIU Xin-hong, HUANG Ya-lei, MA Teng

(Henan Key Laboratory of High Temperature Functional Ceramics, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052, China)

**Abstract:** The effects of nano- $\text{ZrO}_2$  powder addition on properties, phase composition and microstructure of Al-Si incorporated  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -C materials have been investigated using tabular alumina aggregates and fines, Al powder, Si powder, graphite and nano- $\text{ZrO}_2$  powder as starting materials, resin as binder. The results show: there is almost no effect of nano- $\text{ZrO}_2$  powder addition on strength properties both at room temperature and high temperature; nano- $\text{ZrO}_2$  powder addition contributes to increase in density and oxidation resistance as well as noticeably increase in thermal shock resistance. The increase of density may be due to good filling effect and promoting sintering of nano- $\text{ZrO}_2$  powder. The noticeably increased thermal shock resistance may be attributed to the following reasons: Nano- $\text{ZrO}_2$  powder addition promotes Al, Si reacting with C, CO and  $\text{N}_2$  in-situ formation of AlN and SiC whiskers, and the whiskers constitute network structure creating toughening effects. Besides, the nano powder possesses toughening effect and nano- $\text{ZrO}_2$  phase transformation creates toughening effect.

**Key words:** Al-Si incorporated  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -C composite; nano- $\text{ZrO}_2$  powder; thermo-mechanical property; phase composition; microstructure