

金属增韧氧化铝基耐火材料的研究进展

滕国强

中钢集团洛阳耐火材料研究院 洛阳 471039

摘要 综述了金属增韧氧化铝基耐火材料的研究概况,并介绍了金属增韧氧化铝基耐火材料的增韧机理和过渡塑性相工艺的研究进展。认为金属增韧氧化铝基耐火材料具有一定的应用前景。

关键词 金属增韧,过渡塑性相工艺,氧化铝基耐火材料

氧化铝基耐火材料是一种应用非常广泛的耐火材料,具有优异的热学和力学性能,其特点是化学稳定性好,耐高温,抗侵蚀,强度高,可以承受金属材料和高分子材料难以胜任的苛刻的工作环境,但其弱点是脆性大,韧性较差,极大地限制了它的应用。

众所周知,金属具有延展性,强度高,韧性好,导热,导电。如果把金属应用到耐火材料中,发扬其优点,避开其缺点,有可能得到一种非常理想的材料。

1 金属增韧氧化物材料的机理

近年来,科技工作者对金属增韧氧化物材料进行了大量的研究^[1-3]。综合前人的工作,金属相对氧化物材料的增韧机制包括:裂纹偏转增韧,韧性颗粒桥联增韧,纤维或颗粒拔出增韧,裂纹屏障增韧等。金属相对金属-氧化物材料韧性的贡献可以通过计算金属相的断裂功(ΔG)获得:

$$\Delta G = f \int_0^{u^*} \sigma(u) du$$

式中: f 表示裂纹表面金属相的面积百分数; u 表示裂纹张开位移; u^* 表示金属相被拉断时该处的临界裂纹张开位移; $\sigma(u)$ 表示名义应力。令:

$$x = \int_0^{u^*/R} \sigma(u)/\sigma(y) d(u/R)$$

则:

$$\Delta G = x f \sigma(y) R$$

式中: x 表示“断裂功”参数, x 的大小取决于金属相的韧性、加工硬化率以及相界面的结合强度; $\sigma(y)$ 表示金属相的屈服强度; R 表示金属相的半径。

研究结果^[4]表明,裂纹扩展时,金属-氧化物相界面的局部分离使桥接裂纹的金属相允许发生塑性变形的体积增加,有利于材料韧性的提高。应力与位移之间关系的计算结果和试验结果表明:金属-氧化

物相界面结合很强,将导致较大的有效形变应力和较小的塑性形变,最终造成金属对韧性的贡献较小;金属-氧化物相界面局部分离导致较小的形变应力和较大的塑性形变,因而金属对韧性的贡献较大。

金属在自由拉伸时,一般都会产生较大的塑性变形,因此表现出较高的断裂韧性。但在周围弹性基体的约束下,金属颗粒的断裂方式将随约束方式的不同而发生变化。因此,金属颗粒与基体界面的结合强度是决定基体约束颗粒变形方式的主要因素。在金属颗粒与基体界面结合强度很高的情况下,裂纹切过的金属相处于被约束的状态,允许发生塑性变形的体积很小,起不到很好的增韧作用。如果金属颗粒与基体界面结合太弱,则金属颗粒在还未承受较大的应力时就被拔出,这无论对材料的韧性还是强度都是最为不利的。适宜的界面结合强度应首先保证基体将外力传到金属颗粒,并在外力的作用下界面发生部分剥离,使其在断裂破坏前发生塑性变形来消耗外界能量,达到增韧的目的。

金属相的形状为网状、片状以及纤维状时,金属相与基体全部脱离的情况不易发生,此时较弱的相界结合强度有利于相界面的局部分离,从而有利于材料韧性的提高。金属相为颗粒状时,经常发生金属颗粒在裂纹表面被完全拔出现象,因此,为了保证增韧颗粒能够桥接裂纹表面并发生塑性变形,从而有效地利用金属的固有韧性,相界面需要进一步强化。

对于延性颗粒增韧的复合材料,只有在下列条件得到满足时,才会获得显著的增韧效果:

(1) 相界面具有适宜的结合强度。过低的界面结合强度将造成增韧颗粒在材料断裂过程中未发生塑

* 滕国强:男,1970年生,硕士。

收稿日期:2005-04-28

编辑:黄卫国

性变形即被拔出,使增韧颗粒的固有韧性得不到利用。而界面结合强度太高,则会限制界面的局部脱离,降低增韧效果。

(2)基体与增韧相的线膨胀系数和弹性模量应相匹配。线膨胀及弹性模量失配,则容易造成基体产生裂纹,降低材料的强度,或者容易造成裂纹避开增韧颗粒,而仅仅在基体中扩展,使金属相起不到增韧的作用。

(3)选择适当的金属增韧相。如果金属相的强度远高于陶瓷基体,在增韧相发生塑性变形之前基体已出现断裂,从而降低其增韧作用。研究表明,增韧相具有较低的屈服强度有利于增韧作用的充分发挥。

(4)控制界面反应。对界面反应程度进行适当控制,将改善金属相与氧化物基体的相容性,有利于桥接作用的发生和材料断裂强度的提高,过度的界面反应则恶化材料的力学性能。

2 金属增韧氧化铝基材料的研究进展

2.1 单质 Si 对刚玉-氮化硅质耐火材料性能的影响

20世纪90年代初期,美国得力克谢尔(Drexel)大学的M W Barsoum提出了被称为TPPP(Transient Plastic Phase Process)的过渡塑性相工艺^[5-6]。即相对于坚硬的无机材料,金属通常都比较“软”,在应力作用下其晶格容易发生滑移,因此金属具有塑性。当金属加入到无机材料中后,借助金属的塑性特性,其成型便具有“塑性成型”的特征,在相同的成型压力下,素坯的组织结构将更加紧密,强度也更高。在对素坯进行热处理的过程中,若金属进一步与材料中的物相或周围的气相作用,生成新的非金属增强相,可改善材料的常温性能和高温性能。过渡塑性相工艺可以概括为:“软”的过渡塑性相基质+反应相→硬基体+增强相,其工艺示意图见图1。

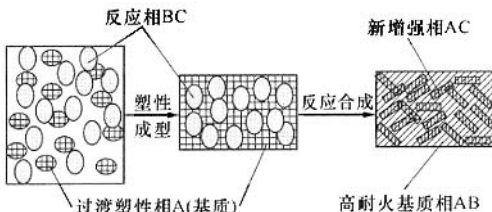


图1 过渡塑性相工艺示意图

洪彦若等^[7]、孙加林等^[8]将过渡塑性相工艺的思想应用到耐火材料中,提出了金属复合耐火材料的概念。薛文东等^[9-10]在刚玉-氮化硅质透气砖中引入质量分数为5%和10%的单质Si,在250 MPa的压力下压制成型,在氧化气氛中于1600℃保温3h烧成,

然后自然降温。对烧成后试样进行扫描电镜观察及电子能谱分析发现,材料内部的单质Si仍然存在,单质Si颗粒的形状变化较大,与周围颗粒紧密连接,这说明单质Si的加入起到了金属塑性相的作用,降低了材料的气孔率,提高了材料的致密化程度。洪彦若等^[7]认为,在高温氧化气氛中,材料表面的单质Si及 Si_3N_4 氧化成 SiO_2 ,封闭了材料表面的气孔,使氧气很难进入材料的内部,使内部的单质Si仍然存在。同时,材料内部的 Si_3N_4 、 SiO_2 杂质在单质Si存在下与颗粒周围气体反应生成了增强相氮化硅,从而提高了材料的高温力学性能和断裂韧性。此类材料的最主要作用在于使用过程发挥过渡相作用,单质Si不断与高炉气氛作用形成 Si_3N_4 、 $\text{Si}_3\text{N}_2\text{O}$ 、 SiC 及其他复合物,从而增强、增韧了基体。

涂军波等^[11]研究了在通氮气的条件下单质Si对刚玉-氮化硅材料的强度、物相组成和显微结构的影响。由于单质Si粉具有较好的流动性和塑性,在坯料的压制成型过程中,使砖坯更加致密。在烧成过程中,单质Si熔化成液相,在表面张力的作用下,将粉料拉紧,起到了助烧剂的作用,促进了坯体的烧结。同时,单质Si在烧成过程中反应生成了絮状的 $\text{O}'\text{-SiAlON}$,交织于刚玉和氮化硅颗粒之间,增强了烧成试样的强度。

2.2 金属铝对刚玉-氮化硅质耐火材料性能的影响

涂军波等^[12]认为,把一定量的金属铝粉引入到刚玉-氮化硅材料中,不但有可能实现塑性成型,而且在高炉气氛下使用时,铝可能转变成氮化铝、碳化铝、阿隆和赛隆等增强相,提高耐火材料的使用性能。试验结果表明:在刚玉-氮化硅材料中引入金属铝粉后,由于铝粉的塑性有利于成型过程中孔隙的填充,使得干坯致密度提高;试样在空气气氛中烧成后,由于铝粉原位氧化生成的活性 Al_2O_3 与 Si_3N_4 氧化生成的 SiO_2 反应,生成了针柱状的莫来石晶体或晶须,对烧结体具有补强、增韧作用。

2.3 Al-AlN-Al₂O₃复相材料的开发

卜景龙等^[13-14]以80%~90%板状刚玉和10%~20%金属铝为主要原料,采用1100℃的高温氮化反应烧结工艺,并经800℃的表面氧化处理,制得以金属铝和氮化铝为结合相,以刚玉为主晶相的Al-AlN-Al₂O₃复相材料。熔融金属铝对刚玉颗粒的填充,金属铝的氮化以及使用过程中金属铝氧化产生的体积膨胀效应,使材料更加致密。金属铝在高温下熔融后结聚,形成局部的连续金属相,填充于刚玉颗粒之间,对吸收应力及阻止裂纹扩展都起了积极作

用。Al - AlN - Al₂O₃复相滑板的抗钢液侵蚀性能及抗热震性能优良,在浇铸高碳钢和钙处理钢时,其使用寿命是 Al₂O₃ - C 滑板的 2 倍。

2.4 金属 Cr 增韧氧化铝陶瓷

Al₂O₃ - Cr 系金属陶瓷是一种比较成熟的金属陶瓷材料,研究表明^[15-16]:Al₂O₃ 和 Cr 之间的润湿性并不太好,但金属铬粉表面容易生成一层致密的 Cr₂O₃ 膜,一方面,Cr₂O₃ 膜紧密附着于金属 Cr 的表面;而另一方面则与 Al₂O₃ 基体材料形成 (Al,Cr)₂O₃ 固溶体,由此将 Al₂O₃ 和 Cr 紧密结合起来。李海林等^[16]研究了金属铬粉弥散增韧氧化铝陶瓷中增韧效果与界面结合强度的关系。研究表明:约有 25% 的铬颗粒与基体裂纹发生桥联作用,铬颗粒产生一定的颈缩塑性变形;材料的断裂韧性 K_{IC} 随 Cr 体积分数的增加而上升,当 Cr 体积分数为 15% 时(Cr 粒在 500 °C 氧化 3 h),材料断裂韧性 K_{IC} 为 8.38 MPa · m^{1/2},是 Al₂O₃ 基体材料断裂韧性的 2.4 倍。引入铬粒子的增韧机理主要是:裂纹尖端后尚未断裂破坏的金属铬颗粒在裂纹上下表面起桥联作用,它们一方面阻止裂纹的张开而减小了裂纹尖端的应力强度因子;另一方面又随着裂纹的张开而发生塑性变形,从而消耗裂纹尖端的能量,达到增韧的目的。试验结果还表明,金属 Cr 与 Al₂O₃ 基体界面的结合强度对铬颗粒的破坏行为具有重要影响:合适的界面结合强度将会导致界面发生剥离,由此降低基体对铬粒的变形约束,使得铬粒在断裂前可产生较大的塑性变形,消耗较多的外界能量;而过高或过低的界面结合强度将导致铬粒的脆性断裂和拔出破坏,铬颗粒的塑性变形均很小,增韧效果就不理想。因此,要是没有氧化作用及不生成固溶体的话,试样就比较脆和疏松;如果具有氧化作用而生成含有 ≤7% Cr₂O₃ 的 Al₂O₃ - Cr₂O₃ 固溶体,试样就比较坚固与致密。

3 结语

金属添加到氧化铝基耐火材料中,改善了氧化铝基耐火材料的性能,对材料的抗热震性和高温力学性

能起到了积极的作用。金属铝用于滑板中,可制得抗钢液侵蚀性能及抗热震性能优良的 Al - AlN - Al₂O₃ 复相滑板,使用寿命比 Al₂O₃ - C 滑板提高 1 倍。加入体积分数为 15% 的金属铬制得的 Al₂O₃ - Cr 金属陶瓷的断裂韧性是 Al₂O₃ 基体材料的 2.4 倍。随着研究的不断深入,金属增韧氧化铝基耐火材料的性能将不断优化,其应用范围将进一步扩大。

参考文献

- [1] 张长瑞,郝元恺.陶瓷基复合材料.第1版.北京:国防大学出版社,2001:59-101
- [2] 郭景坤.陶瓷的脆性与韧性.硅酸盐学报,1987,10(5):385-393
- [3] 穆柏春.陶瓷材料的强韧化.第1版.北京:冶金工业出版社,2002:33-40
- [4] 李荣久.陶瓷金属复合材料.第2版.北京:冶金工业出版社,2004:116-120
- [5] Barsoum M W, Houg B. Transient plastic phase processing of titanium - boroncarbon composites. J Am Ceram Soc,1993,76(6):1445-1451
- [6] Barsoum M W. The transient plastic phase processing of ceramic - ceramic composites. JOM,1995,47(11):52-55
- [7] 洪彦若,孙加林,王玺堂.非氧化物复合耐火材料.第1版.北京:冶金工业出版社,2003:2-33
- [8] Sun Jialin, Xue Wendong, Hong Yanruo. Si transient phase process making corundum porous plug. UNITECR 2003:447-480
- [9] 薛文东,孙加林,洪彦若.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] 薛文东.精炼钢包用供气元件的材质、孔型设计及应用的研究:[博士学位论文].北京:北京科技大学,2003
- [11] 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
- [12] 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
- [13] 卜景龙,于之东,杨晓春,等. Al - AlN - Al₂O₃ 复相滑板的开发与应用性能.钢铁钒钛,2004,25(4):24-28
- [14] 卜景龙,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,2005,32(2):253-257
- [15] 徐平坤,董应榜.刚玉耐火材料.第1版.北京:冶金工业出版社,1999:353-357
- [16] 李海林,郭柱,王正东,等.铬粒弥散增韧氧化铝复合材料的研究.无机材料学报,1995,10(3):313-318

Research development of metal-toughened alumina-based refractories/Teng Guoqiang//Naihuo Cailiao. -2006,40(1):53

Investigations on metal-toughened alumina-based refractories are reviewed, and mechanism of metal-toughened alumina-based refractories and research development of Transient Plastic Phase Process (TPPP) are presented. It is proposed that the metal-toughened alumina-based refractories have bright prospects in future research and application.

Key words: Metal toughened, Transient Plastic Phase Process (TPPP), Alumina-based refractories

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

金属增韧氧化铝基耐火材料的研究进展

作者: 滕国强, [Teng Guoqiang](#)
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](#) [ISTIC](#) [PKU](#)
英文刊名: [REFRATORIES](#)
年, 卷(期): 2006, 40(1)
被引用次数: 1次

参考文献(16条)

1. 张长瑞;郝元恺 [陶瓷基复合材料](#) 2001
2. 郭景坤 [陶瓷的脆性与韧性](#) 1987(05)
3. 穆柏春 [陶瓷材料的强韧化](#) 2002
4. 李荣久 [陶瓷金属复合材料](#) 2004
5. Barsoum M W;Hong B [Transient plastic phase processing of titanium-boroncarbon composites](#)[外文期刊] 1993(06)
6. Barsoum M W [The transient plastic phase processing of ceramic -ceramic composites](#) 1995(11)
7. 洪彦若;孙加林;王玺堂 [非氧化物复合耐火材料](#) 2003
8. Sun Jialin;Xue Wendong;Hong Yanruo [Si transient phase process making corundum porous plug](#)
9. 薛文东;孙加林;洪彦若 [过渡塑性相工艺制造刚玉-氮化硅质透气砖的研究](#)[期刊论文]-[耐火材料](#) 2003(04)
10. 薛文东 [精炼钢包用供气元件的材质、孔型设计及应用的研究](#) 2003
11. 涂军波;孙加林;洪彦若 [硅在刚玉-氮化硅系统中的作用](#)[期刊论文]-[耐火材料](#) 2004(03)
12. 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](#)[期刊论文]-[耐火材料](#) 2004(06)
13. 卜景龙;于之东;杨晓春 [Al-A1N-Al2O3复相滑板的开发与性能应用](#)[期刊论文]-[钢铁钒钛](#) 2004(04)
14. 卜景龙;杨晓春;王瑞生 [金属-氮化物结合刚玉质滑板抗渣性研究](#)[期刊论文]-[硅酸盐学报](#) 2005(02)
15. 徐平坤;董应榜 [刚玉耐火材料](#) 1999
16. 李海林;郭柱;王正东 [铬粒弥散增韧氧化铝复合材料的研究](#) 1995(03)

本文读者也读过(10条)

1. 申玉芳. 芦令超. 邹正光. SHEN Yu-Fang. LU Ling-chao. ZOU Zheng-guang [NiAl弥散增韧Al2O3复相陶瓷](#)[期刊论文]-[桂林工学院学报](#)2005, 25(2)
2. 刘东亮. 金永中. 邓建国. Liu Dongliang. Jin Yongzhong. Deng Jianguo [Al2O3陶瓷材料的增韧](#)[期刊论文]-[现代技术陶瓷](#)2006, 27(3)
3. 娄海琴. 杨彬. 王刚. 王龙光. Lou Haiqin. Yang Bin. Wang Gang. Wang Longguang [添加剂自增韧氧化铝陶瓷的若干研究进展](#)[期刊论文]-[现代技术陶瓷](#)2005, 26(4)
4. 朱永长. 荣守范. 杨涵崧. 宋强. ZHU Yong-chang. RONG Shou-fan. YANG Han-song. SONG Qiang [国内外原位生长柱状晶增韧氧化铝陶瓷研究的现状](#)[期刊论文]-[铸造设备研究](#)2008(1)
5. 范锦鹏. 赵大庆. 多壁碳纳米管-氧化铝复合材料的制备及增韧机理研究[期刊论文]-[纳米技术与精密工程](#) 2004, 2(3)
6. 钟长荣. 毕松. 苏勋家. 侯根良. ZHONG Chang-rong. BI Song. SU Xun-jia. HOU Gen-liang [Al2O3陶瓷自增韧研究进展](#)[期刊论文]-[粉末冶金材料科学与工程](#)2007, 12(4)
7. 卢红宪. 蒋明学. Lu Hongxian. Jiang Mingxue [Al2O3基金属陶瓷的研究现状及发展趋势](#)[期刊论文]-[中国陶瓷工业](#)2007, 14(4)

8. 钟金豹 纳米氧化锆增韧氧化铝基陶瓷刀具及切削性能研究[学位论文]2007
9. 张希华, 刘长霞, 李木森, 张建华, Zhang Xihua, Liu Changxia, Li Musen, Zhang Jianhua 稀土改性增韧补强氧化铝基陶瓷复合材料机制研究[期刊论文]-中国稀土学报2006, 24(4)
10. 何立民 余热锅炉耐火可塑料炉底塌落原因分析[期刊论文]-耐火材料2001, 35(3)

引证文献(1条)

1. 吴锋, 霍琳, 李志坚, 李心慰, 徐娜, 张玲, 李志辉 纳米氧化锆增韧刚玉质陶瓷蓄热体的性能研究[期刊论文]-耐火材料 2010(1)

本文链接: http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical_nhc1200601016.aspx