

纳米 Al₂O₃ 和 SiO₂ 对刚玉质耐火材料烧结与力学性能的影响

□ 赵惠忠 吴斌 汪厚植 张文杰 顾华志

武汉科技大学高温陶瓷与耐火材料湖北省重点实验室 武汉 430081

□ 赵俊峰 魏晓芳

洛阳耐火材料集团有限责任公司

TQ175 A

摘要 在普通的刚玉质耐火材料中分别加入少量纳米 Al₂O₃ 和 SiO₂, 研究了这两种纳米材料对经不同温度烧成后刚玉质耐火材料烧结与力学性能的影响。结果发现: 这两种纳米材料均能使刚玉制品的烧成温度降低 100 ~ 200 ℃, 并在相同烧成条件下能使试样的常温抗折强度和耐压强度提高 1 ~ 2 倍。

关键词 纳米材料, 耐火材料, 烧结, 力学性能, 纳米粉

一般来说, 材料的性能与其结构密切相关, 而材料的晶粒尺寸影响着其结构特征。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, 表面原子数百分含量随之急剧提高。表面原子排列的无序状态及表面原子键合的不饱和性能将引起材料物理性能根本性的变化。如熔点、磁性、光学、导热和导电性等, 往往既不同于原子、分子, 也不同于该物质在块状时所表现的宏观性质。也即纳米材料表现出物质的超常规特性^[1]。

纳米材料是指尺度在 1 ~ 100 nm 的粉末, 或用纳米粉末经过一系列制备工艺而得到的薄膜材料或块体材料, 在微观结构上至少在一维方向上受纳米尺度的限制。

虽然目前纳米科技的最终目的——通过直接操纵原子、分子创造新的物质, 与大规模的工业生产还有相当的距离, 但有关的研究开发工作在学术界正进行着。目前研究最多的是各种纳米粉体材料的制备及相关产品的应用开发。

本工作主要研究了在耐火材料领域中经常遇见的两种耐火氧化物的纳米粉——纳米 Al₂O₃ 与 SiO₂ 对刚玉质耐火材料烧结与力学性能的影响, 希望对

纳米材料在耐火材料领域的应用研究有所帮助。

1 实验

1.1 原料

实验所用刚玉原料为美国铝业公司生产的板状刚玉, 其粒度、化学成分如表 1 所示。刚玉颗粒的体积密度为 3.5 g · cm⁻³, 显气孔率为 8%。纳米 Al₂O₃ 和 SiO₂ 为国内某企业生产, 其有关指标如表 2 所示。

表 1 刚玉料的化学组成 (w)

Table 1 Chemical compositions of corundums %

粒度	Al ₂ O ₃	NaO	CaO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃
3 ~ 1 mm	99.48	0.38	0.07	0.06	0.03
1 ~ 0 mm	99.45	0.39	0.08	0.06	0.03
≤ 0.044 mm	99.46	0.45	0.08	0.05	0.03

表 2 纳米材料的化学组成、比表面积及其他物性参数
Table 2 Chemical compositions, specific surface areas and other physical parameters of nanomaterials

项目	w(Al ₂ O ₃) /%	w(SiO ₂) /%	比表面积 / (m ² · g ⁻¹)	晶相	松状密度 / (g · cm ⁻³)	平均粒径 / nm
纳米 Al ₂ O ₃	99.99	-	16	α-Al ₂ O ₃	0.33	100
纳米 SiO _{2-x}	-	99.94	650	非晶 SiO ₂	0.20	12

1.2 试样制备及烧成

为了尽量使少量的纳米 Al₂O₃、SiO₂ 在混合料中混合均匀, 先将两种纳米粉与 0.044 mm 的刚玉粉按一定的比例在小型球磨机中 (料: 球 = 1:4) 混合 2 h。然后, 根据预先制定好的配料方案, 用糊精加适量水作为结合剂进行混碾, 混好的料在室温下困料 8 h 后, 用 150 MPa 的压力压制成 125 mm × 25 mm × 25 mm 的条形生坯试样。生坯样经 120 ℃ 保

* 武汉市科技计划项目 (20011007088)。

赵惠忠: 男, 1961 生, 博士研究生, 副教授。

收稿日期: 2001 - 08 - 02

编辑: 郝旭升

温 24 h 干燥后分别在硅钼棒炉中经 1450 °C、1550 °C、1650 °C 和 1750 °C 保温 3 h 烧成。

1.3 性能测试

测试烧成后试样的体积密度、显气孔率、常温抗折强度及常温耐压强度,用 D/max-3C 型 X 射线衍射仪对加入纳米 SiO₂ 的试样进行物相分析。

2 结果与讨论

2.1 纳米 Al₂O₃ 对试样烧结与力学性能的影响

图 1A~D 为纳米 Al₂O₃ 的添加量对试样经不同温度烧成处理后的有关性能的影响曲线。

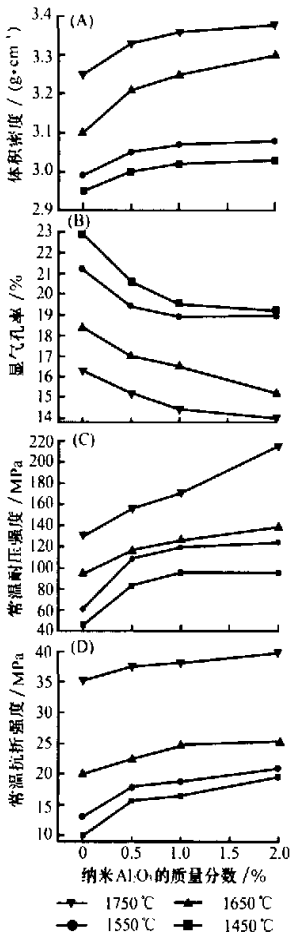


图 1 纳米 Al₂O₃ 添加量对试样烧结与力学性能的影响
Fig. 1 Influence of nano-Al₂O₃ addition on the sintering and mechanical property of sample

从图 1A 和图 1B 可看出:随着纳米 Al₂O₃ 添加量的增加,经不同温度烧成后试样的体积密度不断上升,显气孔率不断下降;经 1650 °C 和 1750 °C 处理后的效果比 1450 °C 和 1550 °C 处理后的效果要

显著。从图 1C 和图 1D 中可以看出,随着纳米 Al₂O₃ 添加量的增加,试样的耐压强度和抗折强度均相应提高。但这种影响的效果随着烧成温度的提高有降低的趋势,表现在经较低温度(1450 °C 和 1550 °C)烧成后的试样(耐压强度分别由 45.8 MPa 和 60.5 MPa 增加到 95.4 MPa 和 123.6 MPa,抗折强度分别由 9.8 MPa 和 13.0 MPa 增加到 19.5 MPa 和 20.9 MPa)要好于经高温(1650 °C 和 1750 °C)烧成后的试样(耐压强度分别由 94.6 和 130.0 MPa 增加到 138.4 MPa 和 215.0 MPa,抗折强度分别由 20.0 MPa 和 35.2 MPa 增加到 25.5 MPa 和 39.8 MPa)。

在刚玉质耐火材料中加入纳米 α-Al₂O₃ 后,由于纳米颗粒与基体颗粒存在着数量级的差异以及纳米相的烧结活性高于基体,在较低的温度下纳米颗粒间先发生固相烧结,体积收缩;随着温度的进一步升高,吸附于基体刚玉颗粒上的纳米颗粒与基体颗粒发生固相反应,并形成一种以纳米颗粒为核的类似于“内晶型”的复合结构,如图 2 所示。

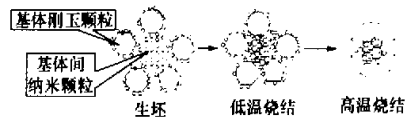


图 2 纳米颗粒在基体中烧结致密化示意图
Fig. 2 Schematic diagram of sintering densification of nanoparticle in the corundum matrix

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,这种次界面的存在对烧结体的力学行为有着重要的影响^[2]。因此,随着纳米 Al₂O₃ 量的增加,次界面的体积分数提高,同时,随着烧成温度的提高,基体更趋致密化,纳米颗粒间及纳米颗粒与基体颗粒间不断发生物质的转移,使晶粒不断粗化,纳米晶粒与基体晶粒间的次界面不断减少。因此,烧结体的力学性能虽随着纳米材料加入量的增加而不断提高,但随着烧成温度的提高,试样常温抗折强度和耐压强度的增加率却不断下降。同样,以纳米 Al₂O₃ 加入量为 2% 为例,并与没加纳米粉的试样对比,从 1450 °C 到 1750 °C,试样的抗折强度的增加率(即相同烧成温度下,加入纳米材料试样的强度与没加纳米材料试样的强度之差值除以没加纳米材料试样的强度的百分率)从 98.98% → 60.77% → 27.50% → 13.07% 下降。

其次,在刚玉质耐火材料中加入纳米粉,增大了烧结致密化的推动力。致密化过程实际上意味着体系表面能的减小和界面能的增加。前者是致密化的推动力,而后者则为致密化的阻力。因此总的致密化过程的推动力可表示为:

$$\Delta G = \Delta G_s + \Delta G_i = \gamma_s dA_s + \gamma_i dA_i$$

式中: ΔG 为体系的总自由能; ΔG_s 和 ΔG_i 分别为表面能和界面能的变化; γ_s 、 γ_i 分别为表面张力和界面张力; A_s 和 A_i 分别为比表面积和比界面面积。

加入纳米材料,增加了烧结体系中的 A_s ,提高了体系的 ΔG_s 。在烧成过程中,当纳米颗粒与基体相互接触时,由于曲率半径的不同,物质将会从小的纳米颗粒向大的纳米颗粒或大颗粒传输,这个过程中发生了颗粒的粗化,使体系的表面能下降而界面能提高,最终使 $\Delta G = 0$,烧成温度越高,这种粗化速度越快,纳米材料促进致密化的影响效果越小。所以,随着烧结过程的进行,在纳米 Al_2O_3 加入同为 2% 的情况下,从 1550 °C 到 1650 °C,试样的体积密度从 $3.08 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 提高到 $3.30 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$,而从 1650 °C 到 1750 °C,试样的体积密度只从 $3.30 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 提高到 $3.38 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。

以 1750 °C 处理后,不加纳米粉的试样的体积密度 ($3.25 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$) 和耐压强度 (130.0 MPa) 为参比,加入 1% ~ 2% 纳米 Al_2O_3 后,烧结温度可下降 100 ~ 200 °C,且同样使试样具有良好的烧结和力学性能。

2.2 纳米 SiO_2 对试样烧结与力学性能的影响

图 3A ~ D 为纳米 SiO_2 的添加量对试样经不同温度烧成处理后的有关性能的影响曲线。从图 3A 和图 3B 可看出,随着纳米 SiO_2 添加量的增加,经高温烧成后试样的体积密度有不断下降的趋势,而较低温度下烧结的试样,其体积密度在纳米 SiO_2 添加量为 2% 以下时随着添加量的增加,试样的体积密度不断提高,而当添加量再增加时,试样的体积密度反而下降;试样的显气孔率则在纳米 SiO_2 加入量为 1% 以内时,随着纳米粉加入量的提高而下降,超过 1% 后,则显气孔率的变化不是很明显;从图 3C 和图 3D 可以看出,纳米 SiO_2 的加入,可大幅度提高试样的力学性能,特别是加入量为 1% ~ 2% 时,经 1450 °C 和 1550 °C 烧成的试样,其强度与没加纳米材料的相比提高了 1.5 ~ 2 倍,如以无纳米粉的试样和加入 2% 纳米 SiO_2 时的试样相比,其

抗折强度分别从 9.8 MPa 和 13.0 MPa 上升到 30.7 MPa 和 33.5 MPa,耐压强度则分别从 45.8 MPa 和 60.5 MPa 上升到 170.4 MPa 和 179.6 MPa;经 1650 °C 和 1750 °C 烧成的试样,强度也有大幅度的提高。

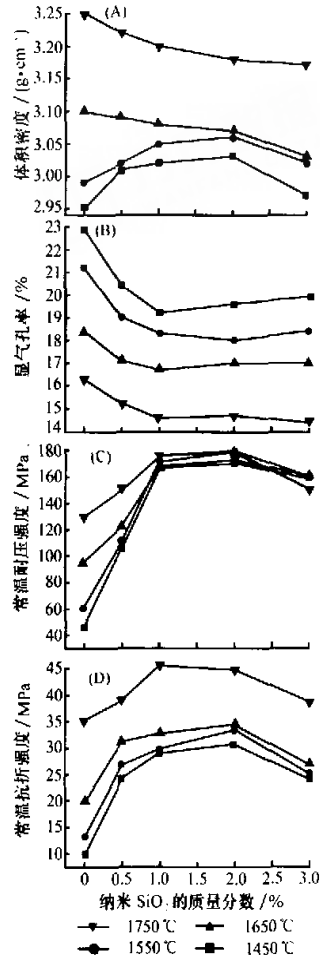


图 3 纳米 SiO_2 添加量对试样烧结与力学性能的影响
Fig. 3 Influence of nano- SiO_2 addition on the sintering and mechanical property of sample

实验所用的纳米 SiO_2 为非晶态,平均粒径为 12 nm,具有很高的表面活性和吸附性。但其对刚玉质耐火材料烧结和力学性能的影响与纳米 Al_2O_3 不同。首先,当纳米 SiO_2 加入量在 2% 以内时,存在于基体颗粒间的纳米 SiO_2 在较低温度下发生烧结,引起烧结体体积收缩。因此,随着纳米 SiO_2 粉的增加,试样的体积密度不断上升。与此同时,吸附于基体颗粒上的纳米 SiO_2 已与基体发生反应生成了矛头状双晶结构的莫来石结合相^[3],XRD 分析也证实了有微量的莫来石生成,从而使基体颗粒间牢固地结合在一起。因而,随着纳米 SiO_2 含量

的增加,试样的常温抗折和耐压强度都得到大幅度的提高。因此,加入纳米 SiO₂ 后试样的强度大幅度提高,是由试样内部基体颗粒与纳米 SiO₂ 发生固相反应形成莫来石结合相引起的。

随着纳米 SiO₂ 加入量的进一步提高 (>2%) 及烧成温度的升高,存在于基体颗粒间的纳米 SiO₂ 及已烧结的纳米 SiO₂ 与基体进一步反应形成莫来石,引起基体结构撑开,形成局部基体颗粒间的结构缺陷。这虽对试样的体积密度影响不是很大,但已明显地影响了试样的力学性能,如图 3 所示。另外,随着烧成温度的提高,除了试样的体积密度有较大的增加外,试样的力学强度增加得不很明显。与 1750 °C 烧成没加纳米 SiO₂ 的试样相比较,1550 °C 和 1650 °C 烧成加入 2% 纳米 SiO₂ 试样的力

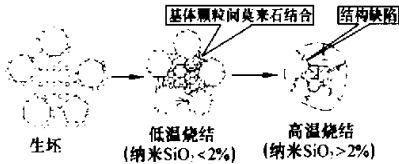


图 4 纳米 SiO₂ 对试样内部结构影响示意图

Fig. 4 Schematic diagram of the influence of nanosilica on internal structure of samples

学性能与之相当。图 4 为加入纳米 SiO₂ 后试样内部结构变化示意图。

3 结论

(1) 在刚玉质耐火材料中加入纳米 Al₂O₃, 由于促进了固相烧结,能使刚玉质耐火材料的烧结和力学性能均得到增强。

(2) 在刚玉质耐火材料中加入纳米 SiO₂, 由于在烧成过程中发生了固相反应,在基体颗粒间形成莫来石结合相,从而大幅度地提高了耐火材料的力学性能。

(3) 在刚玉耐火材料中加入少量纳米 Al₂O₃ 和 SiO₂ 材料,均能使烧成温度降低 100 ~ 200 °C。

参考文献

- 1 赵惠忠,李轩科,管靖,等. 纳米材料的结构与性能. 武汉科技, 2000, 12
- 2 高瑞平,李晓光,等. 先进陶瓷物理与化学原理及技术. 北京: 科学技术出版社, 2001
- 3 山口明良[日]著,张文杰译. 实用热力学及其在高温陶瓷中的应用. 武汉: 武汉工业大学出版社, 1993

Influences of nano-alumina and nano-silica on sintering and mechanical property of corundum refractories/Zhao Huizhong, Wu Bin, Wang Houzhi, et al//Naihuo Cailiao. -2002, 36(2): 66

Adding a small quantity of nano-alumina and nano-silica in ordinary corundum refractories respectively, the influences of the two type nanomaterials on the sintering and mechanical property of corundum refractories after different temperatures treatment were studied. The results show that both the two type nanomaterials can decrease the calcining temperature within 100 to 200 °C, and make the cold modulus of rupture and cold crushing strength of the samples increase within 100% ~ 200% under the same calcination condition.

Key words: Nanomaterials, Refractories, Sintering, Mechanical property, Nano-powder

Author's address: Key Lab. of Hubei Province for Ceramics and Refractories, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China

· 会议消息 ·

世界耐火材料会议

2002 年世界耐火材料会议(WRC)将于 2002 年 6 月 2 日 ~ 4 日在新加坡 Suntec 市的国际会议和展览中心举行。该次会议将是全球首次重点论述市场和贸易对国际耐火材料工业影响的一次盛会。来自耐火材料行业的专家、分析家将报告耐火材料工业的结构变化,来自全球的主要耐火材料生产者和使用者的高层领导将与大家一起分享他们对耐火材料行业的长远展望。相信耐火材料的生产者、销售者、使用者、咨询者、原料供应商,耐火材料生产设备的制造商及来自耐火材料教育和科研机构的人士都将不虚此行。

详情请与 Catherine Heywood 联系, e-mail: cheywood@indmin.com。

(柴俊兰)

纳米Al₂O₃和SiO₂对刚玉质耐火材料烧结与力学性能的影响

作者: [赵惠忠](#), [吴斌](#), [汪厚植](#), [张文杰](#), [顾华志](#), [赵俊峰](#), [魏晓芳](#)
作者单位: [赵惠忠, 吴斌, 汪厚植, 张文杰, 顾华志 \(武汉科技大学高温陶瓷与耐火材料湖北省重点实验室, 武汉, 430081\)](#), [赵俊峰, 魏晓芳 \(洛阳耐火材料集团有限责任公司\)](#)
刊名: [耐火材料](#) ISTIC PKU
英文刊名: [REFRACTORIES](#)
年, 卷(期): 2002, 36(2)
被引用次数: 10次

参考文献(3条)

1. [赵惠忠;李轩科;管靖](#) [纳米材料的结构与性能](#) 2000
2. [高瑞平;李晓光](#) [先进陶瓷物理与化学原理及技术](#) 2001
3. [山口明良;张文杰](#) [实用热力学及其在高温陶瓷中的应用](#) 1993

本文读者也读过(6条)

1. [栗娅敏. 张厚兴. 钟香崇. LI Yamin. ZHANG Houxing. ZHONG Xiangchong](#) [多型体SiAlON\(12H, 21R\)结合刚玉耐火材料的制备及力学性能\[期刊论文\]-硅酸盐学报](#)2007, 35(9)
2. [赵惠忠. 李红. 魏建修. 汪厚植. 慕松林. 赵洪波](#) [纳米Fe₂O₃对镁铬耐火材料烧结及力学性能的影响\[期刊论文\]-耐火材料](#)2003, 37(5)
3. [曹巨辉. 蒲心诚. 汪宏涛](#) [纳米SiO₂对GRC性能的影响研究\[期刊论文\]-新型建筑材料](#)2004(8)
4. [吕春燕. 汪厚植. 顾华志. 夏平. 张文杰](#) [硅铝凝胶粉结合SiAlON增强Al₂O₃-SiC-C浇注料\[会议论文\]-2005](#)
5. [马旭峰](#) [不同ZrO₂的加入对致密锆英石砖性能的影响\[学位论文\]](#)2008
6. [王志发. 王榕林. 王瑞生. 张永春. 郭瑞峰](#) [吉林宝仁球粘土的性能及其在耐火材料中的应用\[期刊论文\]-非金属矿](#)2004, 27(1)

引证文献(10条)

1. [贺中央](#) [连铸用功能耐火材料的现状及发展趋势\[期刊论文\]-耐火材料](#) 2011(6)
2. [赵惠忠. 李红. 魏建修. 汪厚植. 慕松林. 赵洪波](#) [纳米Fe₂O₃对镁铬耐火材料烧结及力学性能的影响\[期刊论文\]-耐火材料](#) 2003(5)
3. [张海霞. 李红霞. 杨彬](#) [纳米Al₂O₃对刚玉质耐火材料结构和性能的影响\[期刊论文\]-耐火材料](#) 2006(6)
4. [汪厚植. 赵惠忠. 顾华志. 王周福. 邓勇跃](#) [纳米技术在耐火材料中的应用研究\[期刊论文\]-武汉科技大学学报\(自然科学版\)](#) 2005(2)
5. [徐延庆. 吕世坪. 范志辉. 王金相. 洪彦若. 陈肇友](#) [引入纳米Cr₂O₃前驱体对致密氧化铬材料烧结的影响\[期刊论文\]-耐火材料](#) 2010(1)
6. [计道珺. 赵惠忠. 李轩科. 汪厚植. 洪学勤. 杨熹文. 陈家唯](#) [纳米技术在耐火材料中的应用\[期刊论文\]-武钢技术](#) 2003(3)
7. [姜东梅. 李红霞. 王战民. 曹喜营](#) [纳米科技在耐火材料中的研究现状及发展趋势\[期刊论文\]-耐火材料](#) 2006(4)
8. [于之东](#) [铝锆碳系滑板材料性能研究\[学位论文\]硕士](#) 2005
9. [赵惠忠. 汪厚植](#) [纳米技术在耐火材料中的应用及研究进展\[期刊论文\]-武汉科技大学学报\(自然科学版\)](#) 2008(3)
10. [贾晓林](#) [α-Al₂O₃纳米粉复合刚玉砖的制备、结构及性能研究\[学位论文\]博士](#) 2005

本文链接: http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical_nhc1200202002.aspx