

文章编号:1671-6833(2012)01-0046-05

## Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiC-SiAlON 复合材料的制备和性能

刘新红,周超杰,张 磊

(郑州大学 高温材料研究所,河南 郑州 450052)

**摘要:**以电熔白刚玉、 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 微粉、Si 粉和矾土基  $\beta$ -SiAlON 粉为原料,以树脂为结合剂,制备了复合材料试样.研究了 1 500 ℃ 烧后试样的物相组成、显微结构以及常温物理性能、高温抗折强度和抗热震性.结果表明:(1)在刚玉中引入适量 Si 粉高温埋碳条件下可合成 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiC-SiAlON 复合材料,引入适量  $\beta$ -SiAlON 可促进 Si 反应,且复合材料 1 500 ℃ 烧结良好;(2)复合材料的高温抗折强度和抗热震性随 Si 粉加入量增加而提高,加入  $\beta$ -SiAlON 后材料的高温机械性能进一步提高;(3)材料高温机械性能提高的原因在于 Si 粉在高温下与 C、CO 和 N<sub>2</sub> 反应生成晶须状或纤维状 SiC 和絮状 O'-SiAlON 填充气孔,形成交叉连锁的网络结构,对材料起增强和增韧作用.

**关键词:** Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiC-SiAlON 复合材料;SiC; $\beta$ -SiAlON;高温机械性能;显微结构

**中图分类号:** TQ175.1

**文献标志码:** A

**doi:**10.3969./j.issn.1671-6833.2012.01.012

### 0 引言

氧化物—非氧化物复合材料具有较高的高温强度、较好的抗热震性和抗氧化性,作为新一代优质高效耐火材料已在高温关键部位得以应用<sup>[1]</sup>.刚玉具有高硬度、高强度、耐高温、耐腐蚀等优点,但其抗热震性较差<sup>[2]</sup>.SiC 和 SiAlON 具有高熔点、高强度、低热膨胀率、高热导率及难被钢液及熔渣浸润等优良性能<sup>[3-6]</sup>,因此在高温领域得以广泛应用.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiC-SiAlON 复合材料作为新一代高级耐火材料,集刚玉、SiC 和 SiAlON 的优良性能于一身,且它们之间可优势互补,此复合材料具有优良的性能,有望在高温关键部位应用.目前 SiAlON 及其复合材料的制备大都以刚玉、Si 和 Al 或 SiC 为原料,在高温氮气气氛下合成<sup>[7-12]</sup>,成本较高,且工艺复杂.笔者采用新的制备工艺,即以电熔刚玉和 Si 粉为主要原料,加入适量预合成的  $\beta$ -SiAlON 细粉,在高温埋碳条件下制备 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiC-SiAlON 复合材料,并研究此复合材料的性能.

### 1 实验部分

实验用原料为:电熔白刚玉, $w(\text{Al}_2\text{O}_3) > 98.5\%$ , $w(\text{SiO}_2) < 0.5\%$ , $w(\text{Fe}_2\text{O}_3) < 0.3\%$ ,粒

度为 1~3 mm 和  $\leq 0.044$  mm; $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 微粉, $w(\text{Al}_2\text{O}_3) > 99\%$ , $D_{50} = 3.30$   $\mu\text{m}$ ;Si 粉, $w(\text{Si}) \geq 99\%$ ,粒度  $D_{90} = 19.71$   $\mu\text{m}$ ;矾土基  $\beta$ -SiAlON,粒度  $\leq 0.074$  mm,固溶度 2~3.

在加入电熔白刚玉颗粒和细粉的条件,根据是否加入  $\beta$ -SiAlON 将复合材料试样分为两个系列:A 系列为只加入 Si 粉的试样,Si 加入量分别为 0%、2%、8% 和 14%,对应的试样编号为 A0、A2、A8 和 A14;AS 系列是在 A 系列的基础上添加 8% 的  $\beta$ -SiAlON,试样编号为 AS0、AS2、AS8 和 AS14.

按实验配比称取各种原料,以树脂为结合剂,将各种原料在轮碾机中混匀,以 150 MPa 的压力压制成 25 mm×25 mm×150 mm 的条形试样.样坯于 180 ℃ 烘烤 24 h 后,置于氧化炉中,在埋炭条件下于 1 500 ℃ 保温 3 h 烧成.待试样自然冷却后,用 X 射线衍射仪测定材料的物相组成;用扫描电子显微镜观察其显微结构;用能谱分析仪进行微区元素分析;用 Archimedes 排水法测定复合材料的体积密度和显气孔率;用三点弯曲法测量烧后试样在埋炭条件下于 400~1 400 ℃ 的热态抗折强度;用水冷法研究其抗热震性能,测量各试样在温差为  $\Delta T = 400$  ℃、600 ℃、800 ℃ 和 1 100

收稿日期:2011-09-08;修订日期:2011-10-13

基金项目:河南省重点科技攻关资助项目(112102210095);河南省教育厅自然科学基金资助项目(2008A430017;2011A430024).

作者简介: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.

℃(埋碳)条件下热震一次后的残余抗折强度,用热震后的抗折强度/热震前的抗折强度的比率(强度保持率)来评价试样的抗热震性。

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 物相分析

试样于 1 500 ℃ 烧后的物相分析见图 1。由图 1(a) 知, A8 和 A14 试样中除刚玉相外, 还有新生相 SiC 和 O'-SiAlON, 且 A14 试样中还残留少量 Si, A14 中的 SiC 峰强度高于 A8。由图 1(b) 知, 加入 8% β-SiAlON 后, Si 反应完全, 试样物相组成为刚玉、SiC、β-SiAlON 和 O'-SiAlON, 且 O'-SiAlON 的峰比 β-SiAlON 的峰强一倍多, 与 SiC 峰相当。这可能是矾土基 β-SiAlON 中的铁、钛等杂质对 Si 反应生成非氧化物起催化作用。由以上结果可知, 在刚玉中引入适量的 Si, 于高温还原气氛下可合成以 SiC 为主要结合相的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiC-SiAlON 复合材料。随 Si 粉加入量增加, SiC 的量明显提高。若 Si 和 SiAlON 同时加入, O'-SiAlON 相含量明显增加, 表明 SiAlON 加入有利于 Si 向 O'-SiAlON 的转化。

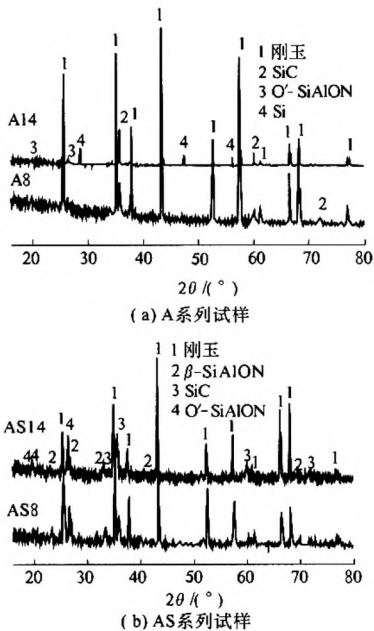
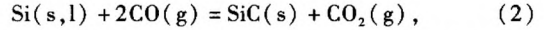
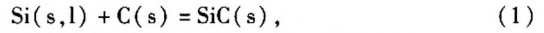
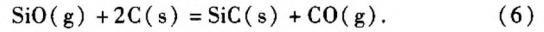
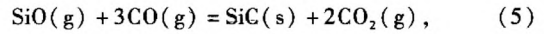
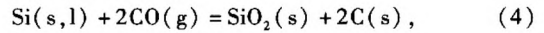
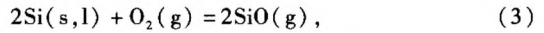


图 1 试样的物相分析  
Fig. 1 XRD patterns of specimens

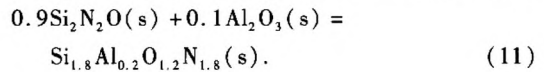
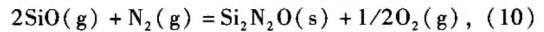
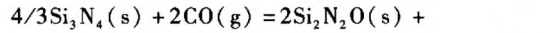
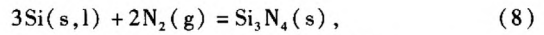
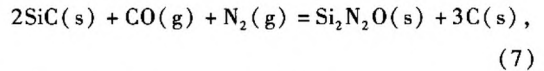
在高温埋碳条件下, 密封系统中的 O<sub>2</sub> 几乎全部转化为 CO, 气氛主要为 CO 和 N<sub>2</sub>。CO 和 N<sub>2</sub> 通过气孔进入试样内部, 与试样中的 Si 反应。结合剂树脂在高温下碳化成活性较高的碳, 因此 SiC 是 Si 和 C 及 CO 反应生成。可能的反应如下



Si 还与少量的 O<sub>2</sub> 或 CO 反应生成 SiO, SiO 再与 CO 反应生成 SiC。

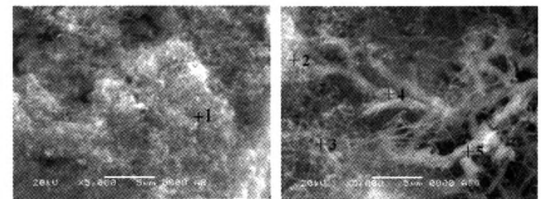


在 O'-SiAlON 的形成过程中, 首先形成 Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O, Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O 与 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 固溶形成 O'-SiAlON, 可能发生的反应为:



### 2.2 显微结构分析

1 500 ℃ 烧后两系列试样(A8 和 AS8)的显微结构如图 2; 图中各点的能谱分析如表 1。



(a) A8 试样 (b) AS8 试样

图 2 试样的显微结构

Fig. 2 Microstructure of specimens

表 1 图 2 中各点的能谱分析结果

Tab. 1 EDS results of the points in Fig. 2 (wt %)

点	C	O	Al	Si	N
1	24.10	19.29	20.69	35.92	0.00
2	24.99	24.39	9.87	27.38	13.37
3	5.60	24.52	7.29	33.85	28.74
4	16.22	21.27	10.41	30.22	21.78
5	45.78	0.00	6.86	47.36	0.00

由图 2 可知, 两系列试样的气孔中均生成较多晶须和细纤维状以及絮状物质。随 Si 粉加入量增加, 部分晶体发育长大。添加 8% β-SiAlON 后, 非氧化物晶体发育良好, 呈絮状、纤维状和树根状等(见图 2(b))。由点 2 的能谱分析表明絮状物质为 O'-SiAlON, 长纤维状物质可能为 SiC 或

$\text{Si}_3\text{N}_4$  (点 3 能谱), 并有粒状  $\beta$ -SiAlON 存在 (点 4 能谱), 点 5 的能谱表明树根状物质为 SiC. 这些晶须和纤维相互交叉连锁, 形成致密的网络结构, 有助于提高试样的高温强度和抗热震性.

### 2.3 常温物理性能

1 500  $^{\circ}\text{C}$  烧后两系列试样的显气孔率、体积密度、常温抗折强度和常温耐压强度如表 2.

表 2 试样的常温物理性能  
Tab. 2 Physical properties of specimens

试样 编号	显气孔 率%	体积密度/ ( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ )	抗折强度/ MPa	耐压强度/ MPa
A0	20.0	2.85	9.3	52
A2	16.8	2.95	10.9	68
A8	17.5	2.92	22.2	98
A14	14.7	2.87	23.4	106
AS0	20.7	2.75	7.5	38
AS2	20.0	2.91	10.5	42
AS8	19.5	2.83	18.0	72
AS14	18.2	2.72	21.5	80

由表 2 可知, 在不引入 Si 粉时, A0 和 AS0 的显气孔率较高 ( $\geq 20.0\%$ ), 体积密度和常温强度较低, 表明试样在 1 500  $^{\circ}\text{C}$  烧结程度较低. 加入 Si 粉, 试样的显气孔率降低, 这是由于 Si 原位生成非氧化物填充在气孔中和残留 Si 在高温下呈液相具有助烧结作用, 试样烧结良好. 试样的体积密度随 Si 粉加入量增加有所降低, 这是由于 Si 原位生成非氧化物产生体积膨胀以及 Si 的密度 ( $2.33 \text{ g/cm}^3$ ) 远小于刚玉的密度 ( $3.97 \text{ g/cm}^3$ ) 所致. 常温强度随 Si 粉加入量增加而提高, 可归因于原位生成的非氧化物 (SiC 和 SiAlON) 为陶瓷结合相, 对材料起增强作用. 添加 SiAlON 后相当于在试样中引入了难烧结的成分, 致使试样的显气孔率有所提高, 常温强度有所降低.

### 2.4 高温抗折强度

1 500  $^{\circ}\text{C}$  烧后试样在 1 400  $^{\circ}\text{C}$  (保温 30 min) 的高温抗折强度见图 3.

由图 3 可知随 Si 粉加入量增加, 两系列试样的高温抗折强度都提高. Si 粉加入量  $\leq 8\%$  时, 随 Si 粉加入量增加高温抗折强度显著提高, 分别从约 3 MPa 提高至 9.5 MPa (A 系列) 和 13.2 MPa (AS 系列). 当 Si 粉加入量  $> 8\%$  时, 随 Si 粉加入量增加, 试样高温抗折强度略有增加. AS 系列的高温抗折强度明显高于 A 系列, 表明添加 SiAlON 可明显提高试样的高温抗折强度.

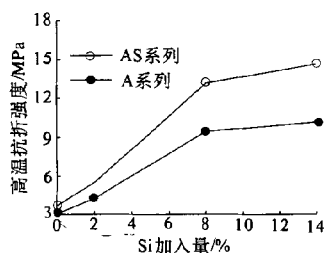


图 3 试样的高温抗折强度

Fig. 3 Hot modulus of rupture (HMOR) of specimens

根据图 3 实验结果, 选取 A8 和 AS8 试样研究其在 400 ~ 1 400  $^{\circ}\text{C}$  的热态抗折强度, 如图 4 所示.

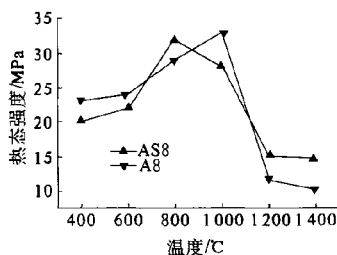


图 4 试样在不同温度下的热态强度

Fig. 4 Hot strength of specimens at different temperature

由图 4 可知, A8 和 AS8 试样的热态强度随温度变化趋势基本相似. 即在低温阶段 (400 ~ 600  $^{\circ}\text{C}$ ) 随温度升高试样的强度略有提高; 中温阶段 (600 ~ 800  $^{\circ}\text{C}$  或 1 000  $^{\circ}\text{C}$ ) 随温度升高试样的强度明显提高, 从 23 ~ 24 MPa 提高至 32 ~ 33 MPa; 至 800  $^{\circ}\text{C}$  或 1 000  $^{\circ}\text{C}$  试样的高温抗折强度达到最大值, 温度升高分别为 32 MPa 和 33 MPa; 随后随温度升高, 高温强度显著降低, 但 1 200  $^{\circ}\text{C}$  以上时, 不含 SiAlON 的 A8 试样强度下降更多, 这意味着添加 SiAlON 可明显提高复合材料高温下的力学性能.

### 2.5 抗热震性

1 500  $^{\circ}\text{C}$  烧后试样于  $\Delta T = 1\ 100$   $^{\circ}\text{C}$  水冷一次后, 两系列试样的残余强度保持率如图 5.

由图 5 可知, 随 Si 粉加入量增加, 两系列试样的残余强度保持率均增加. Si 粉从 0 增加到 14% 时, A 系列试样的残余强度保持率从 29% 提高到 82%; AS 系列试样的残余强度保持率从 60% 提高到 85%. 这是由于 Si 粉加入量越多, 原位生成的 SiC 越多, SiC 具有良好的热传导性, 因此抗热震性明显提高. 加入  $\beta$ -SiAlON 后, 试样中除生成 SiC 外, 还有较多的  $\text{O}'$ -SiAlON 生成,  $\beta$ -SiAlON 和  $\text{O}'$ -SiAlON 都具有良好的抗热震性, 因此添加  $\beta$ -SiAlON 后试样的抗热震性显著提高.

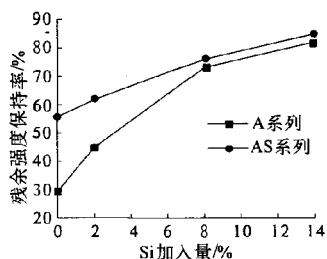


图5 试样的残余强度保持率

Fig. 5 Residual strength ratio of specimens

选取 A8 和 AS8 试样研究其在  $\Delta T$  为 400 ~ 1100  $^{\circ}\text{C}$  水冷一次后的残余强度保持率,以确定试样的临界温差,结果见图 6。

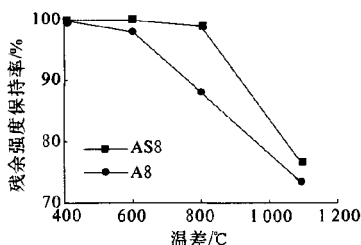


图6 不同温差下试样的残余强度保持率

Fig. 6 Residual strength ratio of specimens at different  $\Delta T$ 

由图 6 可知,对于 A8 试样,当  $\Delta T \leq 600$   $^{\circ}\text{C}$  时,残余强度保持率接近 100%,此范围内热震引起的热应力小于材料的固有强度,对材料没有损伤; $\Delta T \geq 600$   $^{\circ}\text{C}$  时,随温差增大,试样的残余强度保持率显著降低,表明其临界热震温差为 600  $^{\circ}\text{C}$ ,此阶段热震引起的热应力高于材料的固有强度,使材料内产生新的裂纹或导致原有裂纹进一步扩展,因而致使材料强度急剧下降。当  $\Delta T \leq 800$   $^{\circ}\text{C}$  时,AS8 试样的残余强度保持率接近 100%,当  $\Delta T > 800$   $^{\circ}\text{C}$  时,试样的残余强度保持率随温差增大而显著降低,说明 AS8 试样的临界温差为 800  $^{\circ}\text{C}$ ,进一步表明 AS8 的抗热震性优于 A8。

由以上结果可知,以刚玉和 Si/SiAlON 为原料,在高温埋碳条件下可合成  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -SiC-SiAlON 复合材料,且材料的性能和显微结构有密切的关系。Si 粉在高温下与 C、CO 和  $\text{N}_2$  反应生成晶须状或纤维状 SiC 和絮状  $\text{O}'$ -SiAlON,这些非氧化物填充在气孔中,形成陶瓷结合。随 Si 粉加入量增加,SiC 和  $\text{O}'$ -SiAlON 的生成量增加,复合材料中形成了交叉连锁的网络结构。这些晶须或纤维像“桥梁”一样牵拉两裂纹面、抵抗外力,阻止裂纹进一步扩展,从而提高材料的韧性和强度,使复合材料的高温强度和抗热震性明显提高。加入  $\beta$ -SiAlON 有助于促进 Si 反应完全生成更多 SiC 和

$\text{O}'$ -SiAlON,且材料中存在高温性能优良的  $\beta$ -SiAlON,因此材料的高温强度和抗热震性进一步提高。

### 3 结论

(1)在刚玉材料中引入 Si 粉高温埋碳条件下合成了  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -SiC-SiAlON 复合材料,引入适量  $\beta$ -SiAlON 有助于促进 Si 反应完全生成更多 SiC 和  $\text{O}'$ -SiAlON,且复合材料 1500  $^{\circ}\text{C}$  烧结良好。

(2)复合材料的高温抗折强度和抗热震性随 Si 粉加入量增加而提高,加入  $\beta$ -SiAlON 材料的高温机械性能进一步提高。

(3)材料高温机械性能提高的原因在于 Si 粉在高温下与 C、CO 和  $\text{N}_2$  反应生成晶须状或纤维状 SiC 和絮状  $\text{O}'$ -SiAlON 填充气孔,形成交叉连锁的网络结构,对材料起增强增韧作用;加入  $\beta$ -SiAlON 材料中非氧化物的量增多。

### 参考文献:

- [1] 钟香崇. 氧化物-非氧化物复合材料研究开发进展[J]. 耐火材料,2008,42(1):1-4.
- [2] 徐平坤,董应榜. 刚玉耐火材料[M]1版,北京:冶金工业出版社,1999:1-5.
- [3] 顾立德. 特种耐火材料[M]. 北京:冶金工业出版社,2000:164-171.
- [4] 唐绍裘. SiAlON 陶瓷及其在工业技术中的应用[J]. 陶瓷研究,1993,8(1):50-54.
- [5] 隋万美. SiAlON/SiC 复相材料研究进展[J]. 硅酸盐通报,1995,14(1):36-40.
- [6] ZHANG Zhi-ping, HUANG Hui-huang, HUANG Zhao-hui. SiAlON-bonded SiC refractories for blast furnace[J]. Interceram, 1993, 42(5):292-297.
- [7] 李亚伟,李楠.  $\beta$ -塞隆(SiAlON)/刚玉复相耐火材料研究[J]. 无机材料学报,2000,15(4):612-618.
- [8] TAN Qing-hua, WANG Xi-tang. SiAlON bonded corundum or SiC composites synthesized in Different Atmosphere[J]. China's Refractories, 2010, 19(1):20-25.
- [9] HUANG Zhao-hui, SUN Jia-lin, WANG Jin-xiang, et al.  $\beta$ -SiAlON- $\text{Al}_2\text{O}_3$ -SiC composite refractories[J]. Key Engineering Materials, 2002(224-226):275-280.
- [10] 黄朝晖,孙加林,王金相,等.  $\beta$ -SiAlON- $\text{Al}_2\text{O}_3$ -SiC 复相材料的研制和性能[J]. 耐火材料,2002,36(1):1-4.
- [11] 韩波. 矾土基  $\beta$ -SiAlON- $\text{Al}_2\text{O}_3$ -SiC 复合材料的制备、性能及显微结构的研究[D]. 郑州大学高温材料研究所,2006.
- [12] 谭清华. SiAlON 及其复相材料的合成、结构和性能研究[D]. 武汉科技大学材料科学与工程学院,2006.

## Preparation and Properties of $\text{Al}_2\text{O}_3$ -SiC-SiAlON Composites

LIU Xin-hong, ZHOU Chao-jie, ZHANG Lei

(High Temperature Ceramics Institute, Zhengzhou University, Zhengzhou, 450052 China)

**Abstract:** The composite specimens were prepared using fused corundum, micro-powder  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , silicon powder and bauxite-based  $\beta$ -SiAlON as starting materials and resin as binder. The phase composition, microstructure, physical properties, high temperature modulus of rupture (HMOR) and thermal shock resistance (TSR) of the specimens after firing at 1500 °C have been studied. The results show: (1) The  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -SiC-SiAlON composite can be prepared by corundum and Si firing at high temperature in carbon embedded condition and  $\beta$ -SiAlON addition can promote Si reaction. This composite is sintered well at 1500 °C. (2) HMOR and TSR increase with the increase of Si content, thermo-mechanical properties is further increased with appropriate  $\beta$ -SiAlON addition. (3) The improved thermo-mechanical properties may be attributed to Si reacting with C, CO and  $\text{N}_2$  to form SiC whisker or fiber and flocculent-like O'-SiAlON which would fill in the interstices of corundum skeleton structure, forming interlocking network structure, thus creating strengthening and toughening effect.

**Key words:**  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -SiC-SiAlON composite; SiC;  $\beta$ -SiAlON; thermo-mechanical property; microstructure

(上接第 42 页)

1997.

[6] GEN M, CHENG R. Genetic algorithms and engineering Design[M]. New York: John Wiley&Sons, Inc.,

[7] 陆锋, 大跨度平屋面结构的风振响应和风振系数研究[D]. 浙江大学建筑工程学院博士论文, 2001.

## Study on Genetic Algorithms in Controlling of Wind-induced Vibration of Long-span Roofs

SUN Wen-bin<sup>1</sup>, SUN Fang-jin<sup>1,2</sup>

(1. Institute of Civil Engineering & Architecture, Liaoning Technical University, Fuxin 123000, China; 2. State Key Laboratory for Disaster Reduction in Civil Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)

**Abstract:** A genetic algorithm based control design is proposed to control wind-induced vibration of long-span roof in this study. An active tuned mass damper (ATMD) controller is designed using the proposed methodology. Wind-induced control theory is presented firstly. The root mean square of displacement and acceleration responses are used as the evaluation criteria of control efficiency. Then procedures for control of wind-induced vibration of long-span roofs based on genetic algorithms are given. Finally the method is applied to the control of wind-induced responses of a long-span roof. The root mean square of displacement and acceleration responses is calculated for some typical measuring points. And the results are compared with those obtained from other controller. The overall results of GA-based controller are accurate and efficient. The root mean square values of displacement and acceleration of the sample points are reduced by 53.8% and 44.6% on average, respectively. GA-based controller reduces peak vertical displacement and acceleration of all sample points by 65.7% and 56.2% on average, respectively. GA-based control design methodology can obviously reduce wind-induced vibration of long-span roofs. As an accurate and effective tool in wind-induced vibration control, the proposed method can provides some references for practical projects.

**Key words:** long-span roofs; wind-induced vibration control; genetic algorithm; ATMD; active control