

$Y_3Al_5O_{12}$ - Al_4SiC_4 复合耐火材料的设计与制备

邓孝兵¹, 邓承继¹, 邢广超¹, 丁 军¹, 王周福¹, 马北越², 祝洪喜¹, 余 超¹

(1. 武汉科技大学, 省部共建耐火材料与冶金国家重点实验室, 武汉 430081;

2. 东北大学冶金学院, 沈阳 110819)

摘 要: 以 Al_4SiC_4 为原料、 Y_2O_3 为添加剂, 采用无压烧结制备 $Y_3Al_5O_{12}$ - Al_4SiC_4 复合耐火材料, 研究 Y_2O_3 添加量[0~5%(质量分数)]对复合材料物相组成、微观形貌与力学性能的影响, 并通过 DFT 模拟计算 Y^{3+} 对 Al_4SiC_4 不同晶面表面能的影响。结果表明: 高温下 Y_2O_3 与 Al_4SiC_4 表面固有氧化层形成共晶液相, 在复合材料晶界处生成 $Y_3Al_5O_{12}$ 和少量 Y_2SiO_5 。 Y_2O_3 的添加促使 Al_4SiC_4 晶粒沿二维平面生长, 由不规则状向六方片状转变, 这是由于添加剂中 Y^{3+} 降低了晶面的表面能。复合材料的抗折强度随 Y_2O_3 添加量增加呈现先增大后降低趋势, 当 Y_2O_3 添加量为 3% 时, 尺寸均一的六方片状 Al_4SiC_4 晶粒交错生长构成骨架结构, $Y_3Al_5O_{12}$ 弥散分布于 Al_4SiC_4 晶界处, $Y_3Al_5O_{12}$ - Al_4SiC_4 复合材料力学性能得到提升, 复合材料体积密度、显气孔率和抗折强度分别为 $2.44\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 、20.15% 和 52.7 MPa。

关键词: 碳硅化铝; 钇铝石榴石; 复合材料; 耐火材料; 力学性能

中图分类号: TQ175.7 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)06-1555-10

网络出版时间: 2023-05-19



Design and Preparation of $Y_3Al_5O_{12}$ - Al_4SiC_4 Composite Refractory

DENG Xiaobing¹, DENG Chengji¹, XING Guangchao¹, DING Jun¹, WANG Zhoufu¹, MA Beiyue², ZHU Hongxi¹, YU Chao¹

(1. The State Key Laboratory of Refractories and Metallurgy, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China;

2. School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China)

Abstract: $Y_3Al_5O_{12}$ - Al_4SiC_4 composite refractory was prepared via pressureless sintering with Al_4SiC_4 as a raw material and Y_2O_3 as an additive. The effect of Y_2O_3 addition (i.e., 0~5% in mass fraction) on the phase composition, microstructure and mechanical properties of the composite was investigated, and the effect of Y^{3+} ions on the surface energy of Al_4SiC_4 different crystal faces was calculated via the DFT simulation. The results show that the addition of Y_2O_3 can form an eutectic liquid phase with an intrinsic oxide layer on the surface of Al_4SiC_4 at a high temperature, $Y_3Al_5O_{12}$ and a small amount of Y_2SiO_5 appear at the grain boundary of the composite. The addition of Y_2O_3 promotes the growth of Al_4SiC_4 grains along the two-dimensional plane and the transformation from irregular to hexagonal flakes due to the reduction of surface energy of different crystal faces of Al_4SiC_4 by Y^{3+} in the additive, according to the DFT results. The flexural strength of the composite first increases and then decreases with the increase of Y_2O_3 addition. At the Y_2O_3 addition of 3%, the hexagonal lamellar Al_4SiC_4 grains with a uniform size form a staggered skeleton structure, and $Y_3Al_5O_{12}$ disperses at the grain boundary of Al_4SiC_4 , which is conducive to the improvement of the mechanical properties of $Y_3Al_5O_{12}$ - Al_4SiC_4 composite. The bulk density, apparent porosity and flexural strength of the composite are $2.44\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 20.15% and 52.7 MPa, respectively.

Keywords: aluminium silicon carbide; yttrium aluminium garnet; composite; refractory; mechanical properties

三元碳化物 Al_4SiC_4 是碳硅化铝体系中最稳定的化合物之一^[1], 其具有低密度($3.03\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$)、高熔

点(大于 2080°C)、高断裂韧性($3.98\pm 0.05\text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$)、高热导率($80\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)以及优良的抗氧化、抗水化

收稿日期: 2022-10-11。 修订日期: 2022-11-03。

基金项目: 国家自然科学基金(U21A2057); 湖北省重点研发计划项目(2022BAA032)。

第一作者: 邓孝兵(1997—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 余 超(1986—), 男, 博士, 副教授。

Received date: 2022-10-11. Revised date: 2022-11-03.

First author: DENG Xiaobing (1997—), male, Master candidate.

E-mail: 1564847843@qq.com

Correspondent author: YU Chao (1986—), male, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: chaoyu@wust.edu.cn

和抗侵蚀性能;同时, Al_4SiC_4 材料的高温力学性能优于室温(1 300 °C抗折强度: 449.7 ± 26.4 MPa^[2-6]。近年来, Al_4SiC_4 在钢铁冶金用耐火材料、高温合金用熔炼坩埚、航空航天用结构陶瓷、高温电子半导体等领域越来越受到关注^[7-12]。

在耐火材料领域, 主要将 Al_4SiC_4 粉体引入 MgO-C ^[13-14]、 $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{C}$ ^[14-16]、 $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiC-SiO}_2-\text{C}$ ^[17] 等含碳体系中提升其抗氧化性能, 使碳复合耐火材料在高温氧化性气氛下具备自修复功能, 对材料的力学性能也有一定提升作用。以 Al_4SiC_4 坯体为原料, 通过氮化气压烧结工艺原位制备 AlN-SiC-C 复合耐火材料具有优良性能^[18]。1 500 °C 条件下 Al_4SiC_4 坩埚对 $\text{Fe-CaO-SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgO}$ 熔体基本不润湿, 不会污染高温熔体, 且未发现明显侵蚀和渗透^[6]。因此, 综合性能优良的 Al_4SiC_4 材料有望应用于高温熔体处理用坩埚耐火材料。然而, Al_4SiC_4 具有强共价键、自扩散系数较低, 如何提升其致密化程度, 从而进一步提升其力学、抗氧化及抗侵蚀等服役性能是近年来研究的重点。针对这些问题, 国内外学者从晶粒形貌与尺寸调控^[19-21]、烧结设备与工艺优化^[22-23]、碳化物增强相引入^[24]等方面展开了研究。但由于 Al_4SiC_4 晶粒表面难以避免存在氧化层, Liu 等^[25]和 Itatani 等^[23]分别采用固相反应合成 Al_4SiC_4 粉末, 其表面氧含量分别为 0.76% (质量分数)~5.43%, 目前鲜见针对该三元碳化物固有氧化层的研究。

针对非氧化物粉体表面固有氧化层影响材料致密化程度等问题^[26], 研究表明, 在 SiC ^[27]、 Si_3N_4 ^[28] 及 AlN ^[29] 等体系中引入氧化物 Y_2O_3 , 通过 Y_2O_3 与表面氧化层发生反应构建新相, 能够有效提升材料致密化程度。此外, 在氧化物-非氧化物复合材料体系中, 氧化物颗粒能够弥散于非氧化物颗粒构成的编织

状结构的空隙处, 调节氧化物与非氧化物晶间结合方式、改善复合材料力学性能和抗侵蚀性能^[30-31]。 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 作为一种高熔点、高导热及耐各种腐蚀介质作用的高温稳定性材料, 高温下不会弱化晶界, 对材料的力学性能及耐热冲击性能的提升有积极作用^[32], 已经被广泛用于 BN 基^[32-33]、SiC 基^[34-35] 等复合材料制备中。因此, 在 Al_4SiC_4 体系中引入 Y_2O_3 , 通过 Y_2O_3 与 Al_4SiC_4 原料表面固有氧化层原位生成 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, 设计制备 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}-\text{Al}_4\text{SiC}_4$ 复合材料, 有望提升复合材料的致密化程度, 以及结构力学、抗氧化和抗侵蚀等性能, 为其应用于高温熔体处理用坩埚耐火材料提供支撑。第一性原理能够从原子、分子尺度计算材料体系的多种特性, 解析材料从微观到宏观不同层次上的现象与特征, 已经广泛应用于凝聚态物理、材料科学、化学及生物等领域, 尤其在材料制备研究中得到认可^[36]。

本工作以 Al_4SiC_4 为原料、 Y_2O_3 为添加剂, 通过无压烧结制备 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}-\text{Al}_4\text{SiC}_4$ 复合耐火材料。采用 XRD、SEM、XPS 等研究手段表征物相与结构的演变, 并结合第一性原理分析了 Y_2O_3 中 Y^{3+} 对 Al_4SiC_4 不同晶面表面能的影响, 通过实验和理论计算相结合研究了 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}-\text{Al}_4\text{SiC}_4$ 复合耐火材料的设计与制备工艺。

1 实验

1.1 样品制备

以 Al_4SiC_4 粉体[以铝粉、碳化硅粉和石墨粉为原料, 通过固相反应法制备^[25], 纯度不小于 97%(质量分数), $D_{50}=8.2 \mu\text{m}$]为原料、 Y_2O_3 (纯度不小于 99.9%, $D_{50}=4.1 \mu\text{m}$, 上海麦克林生化科技有限公司)为添加剂, 并以酚醛树脂为结合剂。图 1 为 Al_4SiC_4 粉体的物相组成、微观形貌及粒度分布。

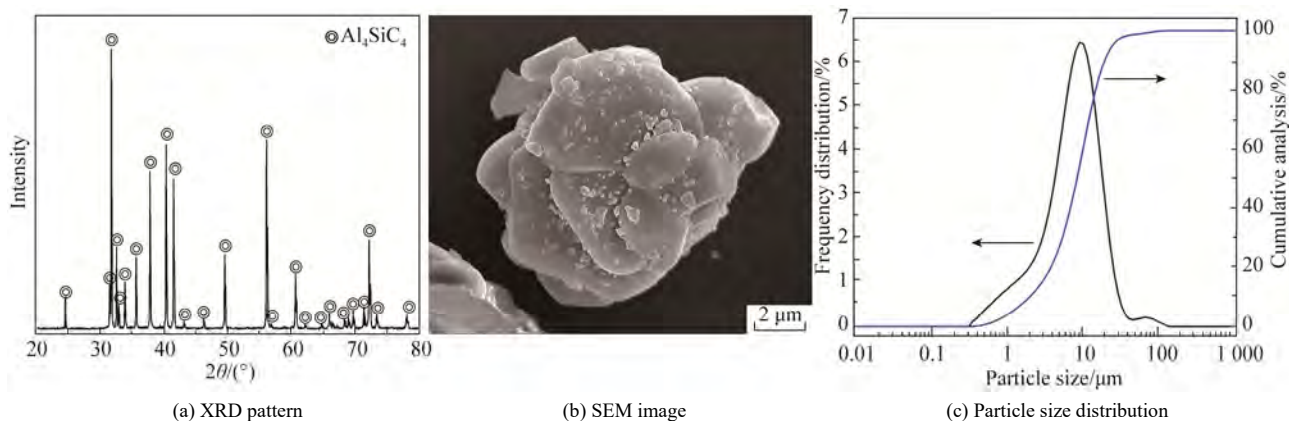


图 1 Al_4SiC_4 粉体的物相组成、微观形貌及粒度分布

Fig. 1 Phase composition, microstructure and particle size distribution of Al_4SiC_4 powders

样品编号与原料组成见表 1, 首先将原料粉末以无水乙醇为分散介质在行星式混料机中以 300 r/min 的转速混合 6 h, 然后外加 4% 热固性酚醛树脂(残碳率约 36%)并混合均匀, 以 10 MPa 成型压力预压为尺寸 8 mm×8 mm×40 mm 长条样品, 再于 180 MPa 的压力下冷等静压成型。成型后样品经 110 °C 干燥 24 h, 随后置于气氛保护炉中在氩气下以 2 °C/min 加热至 600 °C 并保温 2 h 进行排胶处理。采用无压烧结法, 将所得坯体置于气氛烧结炉中, 以 10 °C/min 升温至 1 000 °C, 再以 5 °C/min 继续升温至 1 800 °C 保温 3 h, 随炉冷却至室温得到烧成 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}\text{-Al}_4\text{SiC}_4$ 复合耐火材料。

表 1 样品编号与原料组成

Table 1 Batch compositions of starting materials w/%		
Sample	Al_4SiC_4	Y_2O_3
Y0	100	0
Y1	100	+1
Y3	100	+3
Y5	100	+5

w—Mass fraction.

1.2 样品表征

采用 AXIS SUPRA+ 型 X 射线光电子能谱仪对合成的 Al_4SiC_4 表面元素组成及其化学键结合状态进行分析; 采用 ONH836 型氧氮氢分析仪对合成的 Al_4SiC_4 中氧元素含量进行分析。采用 X'Pert Pro MPD 型 X 射线衍射仪对样品的物相组成进行分析。采用 Nova 400 Nano 型扫描电子显微镜观察样品的显微结构, 并采用 X 射线能谱仪分析微区化学组成。采用式(1)计算样品的烧后线收缩率 Y 。

$$Y = [(L_0 - L_1) / L_0 \times 100\%] \quad (1)$$

其中: L_0 为干燥胚体的长度; L_1 为烧结样品的长度。根据 GB/T 2997—2015《致密定形耐火制品体积密度、显气孔率和真气孔率试验方法》测定样品的体

积密度和显气孔率。根据 GB/T 3001—2017《耐火材料、常温抗折强度试验方法》, 采用三点弯曲法测定样品的常温抗折强度, 加载速率为 $0.5 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ 。根据 GB/T 30758—2014《耐火材料、动态杨氏模量试验方法(脉冲激振法)》测定样品的常温弹性模量。采用 Nano Measurer 软件(1.2.0 版本)测量 Al_4SiC_4 晶粒尺寸, 该软件可以在扫描电子显微镜照片中测量 Al_4SiC_4 晶粒的厚度和直径, 为了确保数据尽可能准确, 在不同的区域范围内测量了 40 个晶粒。

1.3 DFT 模拟

使用 ICSD 数据库中 Al_4SiC_4 晶胞参数, 将构建好的 Al_4SiC_4 晶胞模型导入 Material Studio (8.0 版本) 中, 采用结构优化后的 Al_4SiC_4 晶胞, 切出相应晶面, 真空层厚度设置为 12 Å, 以避免表面间的相互作用。计算采用 CASTEP 模块^[37], 应用基于密度泛函(DFT)理论框架下的广义梯度近似 GGA-PBE 近似^[38-39]。在倒易的 K 空间中, 平面波截止能选取为 350 eV, 收敛判据为原子间受力小于 $0.03 \text{ eV}/\text{\AA}$, 体系总能量变化小于 $1.0 \times 10^{-5} \text{ eV/atom}$, Briclouim 区的积分采用了 $3 \times 4 \times 1$ 的 Monkhorst-Pack 形式高对称 k 点方法。优化过程中, 表面附近 5 层原子坐标完全开放, 以保证表面能够完全弛豫。表面能计算基于下列方程式^[40]:

$$E_{\text{Surf}} = (E_{\text{slab}} - NE_{\text{bulk}}) / A \quad (2)$$

其中: E_{slab} 为表面总能量; E_{bulk} 为单胞总能量; N 为表面中的总原子数与单胞中原子数的比值, 也即表面中原子的种类和数目等效成的单胞的个数; A 为表面积。

2 结果与讨论

2.1 物相组成

图 2 为 Al_4SiC_4 粉体原料的 XPS 光谱。由图 2 可见, Al 2p 光谱在 73.3 eV 和 74.8 eV 处拟合 2 个

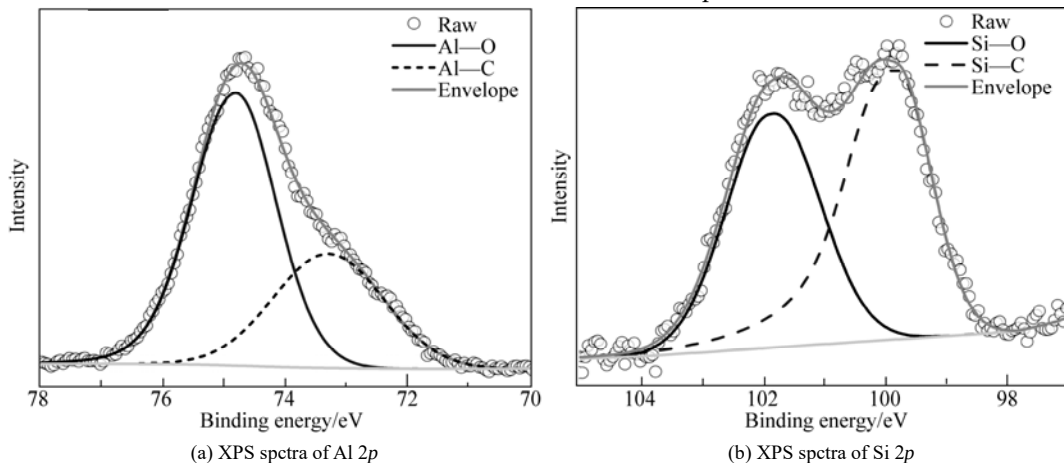


图 2 Al_4SiC_4 粉体的 XPS 光谱
Fig. 2 XPS spectra of Al_4SiC_4 powders

峰(图 2a), 分别对应 Al_4SiC_4 的 Al—C 键和 Al_2O_3 的 Al—O 键^[25,41]; 而 $\text{Si } 2p$ 光谱在 99.8 eV 和 101.8 eV 处拟合 2 个峰(图 2b), 分别对应 Al_4SiC_4 的 Si—C 键和 SiO_2 的 Si—O 键^[25,42]。这表明 Al_4SiC_4 粉体表面固有氧化层中含有铝、硅系氧化物。为了进一步确认氧含量, 通过氧氮氢分析仪测得 O 元素的含量为 1.23%。结合氧含量、XPS 分析以及 Al_4SiC_4 理论组成, Al_4SiC_4 粉末原料表面固有 Al_2O_3 和 SiO_2 含量应分别小于 2.27% 和 0.30%。由图 1 可知, Al_4SiC_4 原料 XRD 分析结果并未检测到 Al_2O_3 或 SiO_2 对应的衍射峰, 这可能是由于含量低于 XRD 的检测限度或以非晶态形式存在。

图 3 为添加不同含量 Y_2O_3 的样品经 1800 °C 保温 3 h 热处理后的 XRD 谱。由图 3 可知, 未添加 Y_2O_3 的样品 Y0 主物相仍为 Al_4SiC_4 (JCPDS 00–035–1072), 同时检测到 SiC (JCPDS 01–073–1663) 对应的衍射峰, 说明本实验条件下少量 Al_4SiC_4 存在分解现象, 这与 Lee 等^[10]和 Yu 等^[43]对 Al_4SiC_4 高温稳定性的研究结果相符。当添加 1% Y_2O_3 时, 样品中开始出现 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (JCPDS 01–079–1891) 对应的衍射峰, 说明 Y_2O_3 和固有氧化层中的 Al_2O_3 开始发生反应。随着 Y_2O_3 含量增加至 3% 和 5%, $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 的相对衍射峰强度逐渐增强, 但并未检测到含硅氧化物新相生成。这同样可能是因为含硅氧化物生成量太少或者以非晶态存在。因此, 在本工作的高温条件下 Y_2O_3 与 Al_4SiC_4 晶粒表面固有氧化物会形成 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$ 共晶液相^[44–45], 同时析出 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 和少量 Y_2SiO_5 , 其反应如式(3)和式(4)所示。此外, 酚醛树脂热解后非晶碳可能作为一个组元参与液相形成, 并溶于液相中加速晶相的析出^[46], 实际的反应过程可能并未受到残碳的影响或者影响较小。因此, 取 Al_2O_3 理论含量最高值计算(2.27%), 当 Y_2O_3 含量为 3.02% 时能够完成向 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 转化的反应, 实际部分 Y_2O_3 还会与 SiO_2 (0.3%) 反应生成非晶态 Y_2SiO_5 并基本消耗完全。



2.2 显微结构

图 4 为添加不同含量 Y_2O_3 并经 1800 °C 保温 3 h 热处理后样品的表面显微形貌 SEM 照片。由图 4a 可知, 样品 Y0 中 Al_4SiC_4 晶粒呈不规则颗粒状, 晶粒尺寸均一性较差。当引入 1% Y_2O_3 后, 样品 Y1 中 Al_4SiC_4 晶粒长大, 同时部分晶粒开始向六方片

状转变(图 4b)。 Y_2O_3 添加量为 3% 时, Al_4SiC_4 晶粒形貌和尺寸趋于规则和均一, 大部分呈六方片状并相互交错生长(图 4c), 这种骨架结构有利于材料力学性能的提升^[47]。但随着 Y_2O_3 的添加量增加至 5%, 样品 Y5 中部分 Al_4SiC_4 晶粒尺寸进一步增长, 晶粒形貌与尺寸的均一性明显降低(图 4d)。此外, 采用统计学方法计算样品 Y0~样品 Y5 中 Al_4SiC_4 晶粒中位粒径分别为 15.4、18.2、31.1、19.5 μm , 纵横比分别为 0.29、0.26、0.15、0.18, 验证了其晶粒尺寸演变规律。

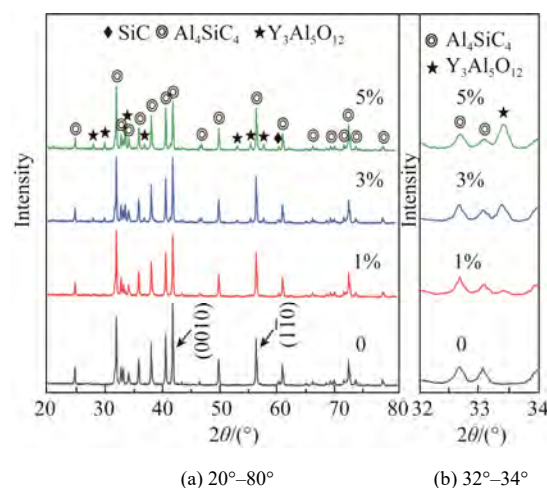
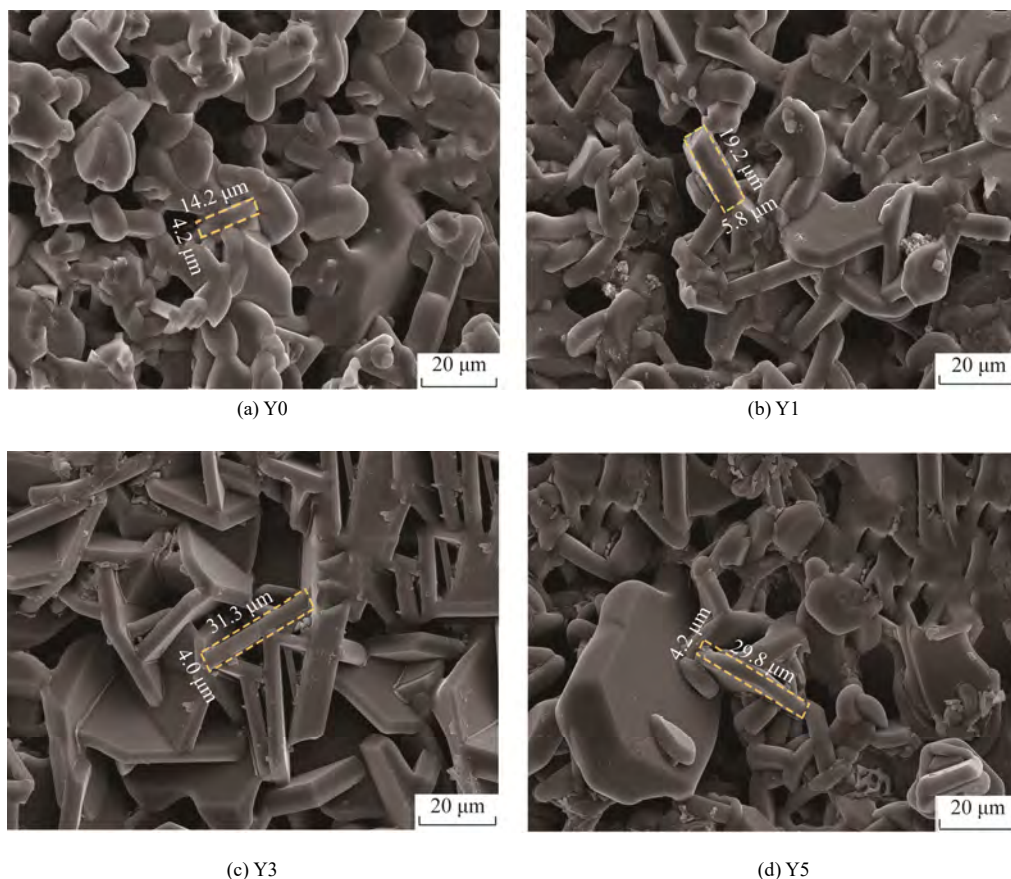
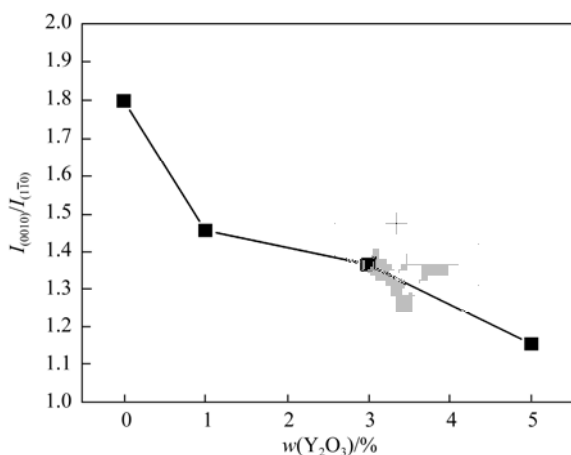


图 3 不同 Y_2O_3 添加量样品的 XRD 谱
Fig. 3 XRD patterns of samples with different Y_2O_3 additions

Al_4SiC_4 属于六方晶系($a=0.32771$, $c=2.16760$), 空间群为 $P6_3mc$ (No. 186), 其晶体结构可以描述为 Al_4C_3 型和六方 SiC 型结构单元沿 c 轴方向交替堆叠^[48]。根据 Al_4SiC_4 的晶体结构, 最为匹配的 JCPDS 卡片为 00–035–1072, 该 JCPDS 卡片中 Al_4SiC_4 最强衍射峰对应(101)晶面, 次强衍射峰对应(0010)与(1 $\bar{1}$ 0)晶面, 2 个晶面相互垂直且衍射峰强度相同。 Al_4SiC_4 晶粒的形貌取决于不同晶面的生长速度^[49]。

图 5 为样品热处理后 $I_{(0010)} / I_{(1\bar{1}0)}$ 衍射峰强度比值。由图 5 可知, $I_{(0010)} / I_{(1\bar{1}0)}$ 衍射峰强度比值随 Y_2O_3 添加量增加呈现降低趋势, 从 1.80 降低到 1.15, 表明无压烧结条件下引入 Y_2O_3 改变了 Al_4SiC_4 不同晶面的生长速率, 促使 Al_4SiC_4 晶粒沿二维平面生长。

表面能是影响晶体生长的因素之一, 表面稳定性的高低可以通过表面能大小判断, 通常来说表面能越小, 该表面越稳定^[40]。为探究晶面对生长机制的影响, 使用 DFT 模拟计算 Al_4SiC_4 的(0010)与(1 $\bar{1}$ 0)晶面在 Y^{3+} 作用下的表面能如图 6 所示。

图 4 不同 Y_2O_3 添加量样品的表面 SEM 照片Fig. 4 Surface SEM images of samples with different Y_2O_3 additions

I —Intensities of corresponding diffraction peak.

图 5 不同 Y_2O_3 添加量样品 $I_{(0010)}/I_{(110)}$ 比值变化Fig. 5 Variations in the ratios of $I_{(0010)}/I_{(110)}$ of samples with different Y_2O_3 additions

表 2 为 Al_4SiC_4 不同晶面表面能。由表 2 可知, $(1\bar{1}0)$ 晶面更稳定, 表面能较 (0010) 晶面更低, 且在 Y^{3+} 作用下 $(1\bar{1}0)$ 晶面表面能由 -0.82 J/m^2 降低到 -0.86 J/m^2 , Y_2O_3 的添加降低了 $(1\bar{1}0)$ 晶面的表面能, 与上述实验结果相吻合。结合 XRD 谱与 SEM 显微形貌分析(图 3~图 5), 在 Al_4SiC_4 中引入

Y_2O_3 后, 高温下形成的液相对 Al_4SiC_4 晶粒 c 轴方向生长具有调控作用, 使其晶粒长大并由不规则状向六方片状生长, 表现出更小的纵横比。然而, 当 Y_2O_3 添加量为 5% 时, 过量液相导致晶粒尺寸均匀性变差。

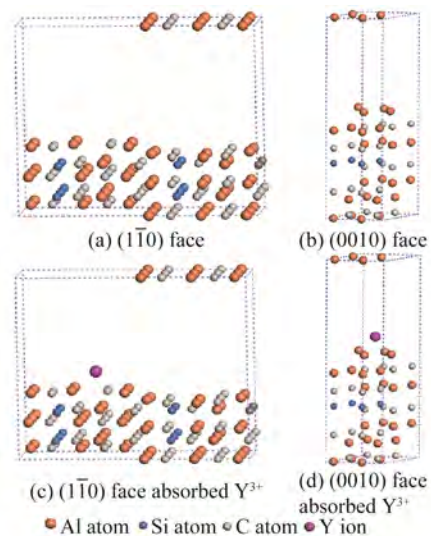
图 6 不同 Al_4SiC_4 晶面吸附 Y^{3+}
Fig. 6 Crystal face of Al_4SiC_4 adsorbed Y^{3+}

表 2 Al_4SiC_4 不同晶面表面能
Table 2 Surface energy of different face of Al_4SiC_4

Surface	Surface energy/(J·m ⁻²)
(1 $\bar{1}$ 0)	-0.82
(1 $\bar{1}$ 0) adsorbed Y^{3+}	-0.86
(0010)	4.05
(0010) adsorbed Y^{3+}	3.90

图 7 为添加不同含量 Y_2O_3 的 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ - Al_4SiC_4 复合耐火材料渗胶后 BSE 照片。由图 7a 可见, 灰色区域为 Al_4SiC_4 晶粒, 黑色区域为填充气孔的树脂, 这表明样品中存在较多气孔。当 Y_2O_3 添加量为 1% 时(图 7b), Al_4SiC_4 晶粒之间开始出现亮白色区域, EDS 能谱显示其含有 Y、Al、O 及少量 Si 元素,

结合 XRD 分析推断为 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 和少量 Y_2SiO_5 , 同时样品内部气孔数量明显减少。随着 Y_2O_3 添加量增加至 3%、5%(图 7c 和图 7d), 样品中亮白色区域明显增加, 气孔数量进一步减少。由图 7e、图 7j 和图 7k 可以看出, Y、Al 和 O 元素在晶界处更为富集, 而 Si 元素含量较少, 这表明主要生成相为 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, Y_2SiO_5 生成量较少。因此, 高温下 Y_2O_3 - Al_2O_3 - SiO_2 液相在毛细管力的作用下促进颗粒重排^[50], 复合材料中气孔数量和尺寸减小, 致密化程度提高。同时, Al_4SiC_4 颗粒以骨架形式存在, $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 及少量 Y_2SiO_5 作为晶间相, 抑制了晶界的迁移^[32], 有利于 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ - Al_4SiC_4 复合耐火材料力学性能的提升。

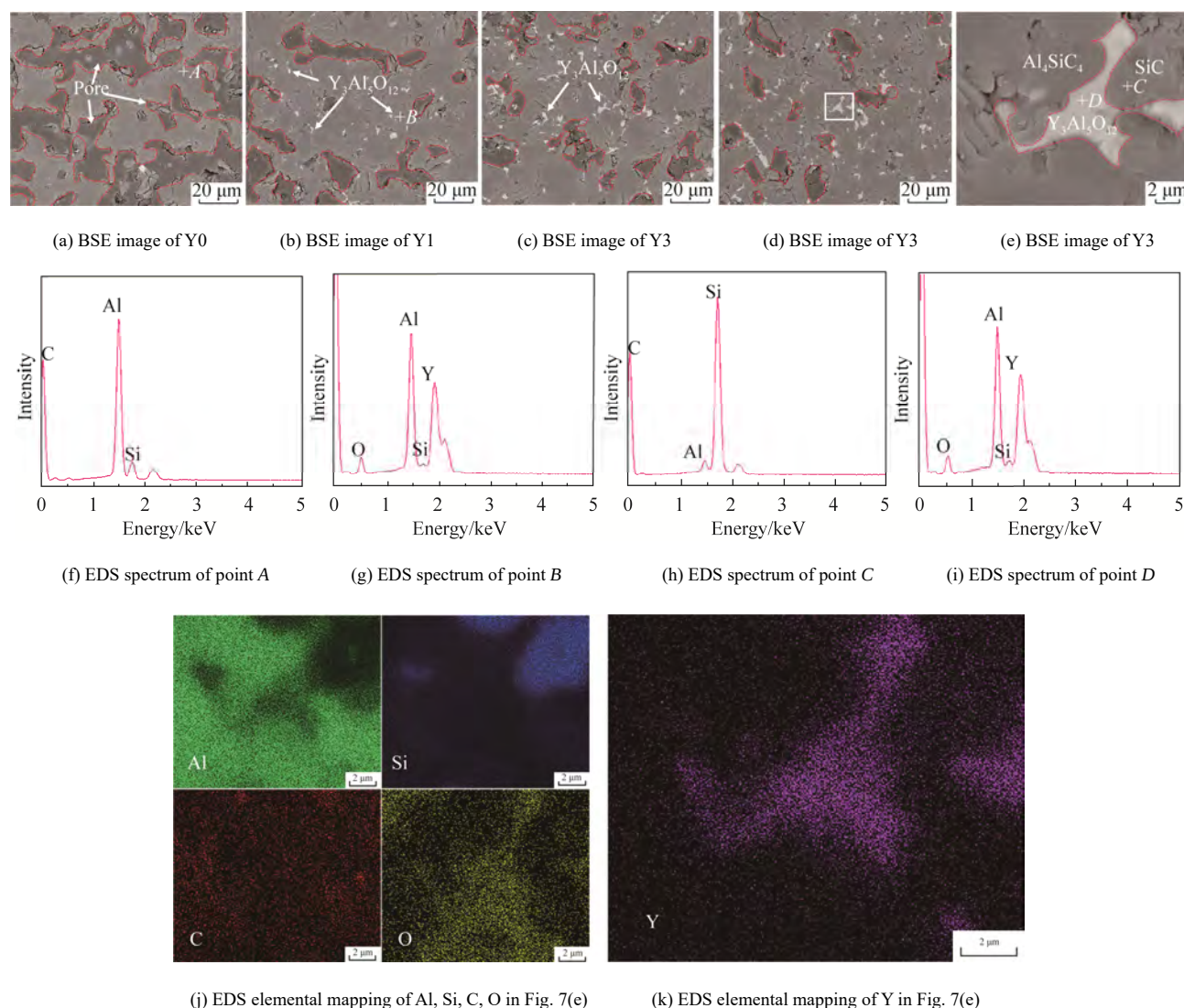


图 7 样品的 BSE 图和能谱分析
Fig. 7 BSE images and EDS analysis of samples

2.3 物理性能

表 3 为添加不同含量 Y_2O_3 的样品经 1800 °C 保温 3 h 热处理后线收缩率、显气孔率和体积密度。

由表 3 可知, 未添加 Y_2O_3 时样品的线收缩率仅为 2.61%。添加 1% Y_2O_3 后, 样品线收缩率明显增加至 10.20%, 随着 Y_2O_3 添加量的继续增加, 样品线收

缩率略有上升。样品体积密度相应由 $1.58\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 增加至 $2.64\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 显气孔率变化则呈现相反趋势, 由 47.8% 降低至 12.97%。Itatani 等^[23]的研究表明, 1 700~2 000 $^{\circ}\text{C}$ 无压烧结 Al_4SiC_4 相对密度在 60%~70% 之间。因此, 本研究中 Y_2O_3 的添加有效促进了复合材料的烧结, 有助于提升复合材料的致密度。

表 3 样品经热处理后线收缩率、显气孔率和体积密度

Table 3 Linear shrinkage, apparent porosity and bulk density of samples after treatment

Sample No.	Linear shrinkage/%	Apparent porosity/%	Bulk density/($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)
Y0	2.61	47.81	1.58
Y1	10.20	30.05	2.13
Y3	12.89	20.15	2.44
Y5	15.05	12.97	2.64

图 8 为各样品经热处理后抗折强度和弹性模量图。由图 8 可见, 随着 Y_2O_3 添加量的增加, 样品的抗折强度先增加后降低, 而弹性模量呈现逐渐增加的趋势。当 Y_2O_3 添加量为 3% 时, 样品具有最大抗折强度值 52.7 MPa, 同时具有较高弹性模量值 155 GPa。

样品抗折强度及弹性模量与其孔隙率密切相关, Ryshkewitch^[51]和 Spriggs^[52]研究表明, 样品抗折强度 S —孔隙率和弹性模量 E —孔隙率的特征方程为:

$$S = S_0 \exp(-ap) \quad (5)$$

$$E = E_0 \exp(-bp) \quad (6)$$

其中: S_0 、 E_0 分别为样品零空隙率强度和弹性模量; p 为孔隙率; a 和 b 为材料常数。由式(5)和式(6)可知, 随着样品孔隙率的降低, 承受荷载面积增加, 样品强度呈指数上升。结合表 3, 本研究中样品抗折强度和弹性模量值应当随 Y_2O_3 添加量增

加呈现上升趋势。然而, 当 Y_2O_3 添加量为 5% 时, 样品弹性模量升高而抗折强度有所下降, 这可能源于此时 Al_4SiC_4 固氧化层中 Al_2O_3 已经完成物相转化, Y_2O_3 与 SiO_2 继续反应, 过量液相导致 Al_4SiC_4 晶粒异常生长, 复合材料微观结构组分的均一性较差, 破坏了六方片状 Al_4SiC_4 交错生长的互锁结构(图 4)。

将研究结果与耐火材料行业中特种复合耐火材料国标^[53]对比, 具体结果如表 4 所示。由表 4 可知, 和电解铝用氮化硅结合碳化硅复合耐火材料、炼铁用塞隆结合碳化硅复合耐火材料相比, $Y_3Al_5O_{12}$ - Al_4SiC_4 复合耐火材料在致密化程度相当条件下, 较低的密度有利于轻量化, 同时具有更优良的力学性能。结合 Al_4SiC_4 、 $Y_3Al_5O_{12}$ 具备高熔点、高热导率、低热膨胀系数、耐侵蚀、不会污染高温熔体等特性^[6,35], $Y_3Al_5O_{12}$ - Al_4SiC_4 复合耐火材料有望应用于高温熔体处理用坩埚耐火材料, 也为 Al_4SiC_4 在复合耐火材料的微观结构设计、性能优化及应用提供新的思路。

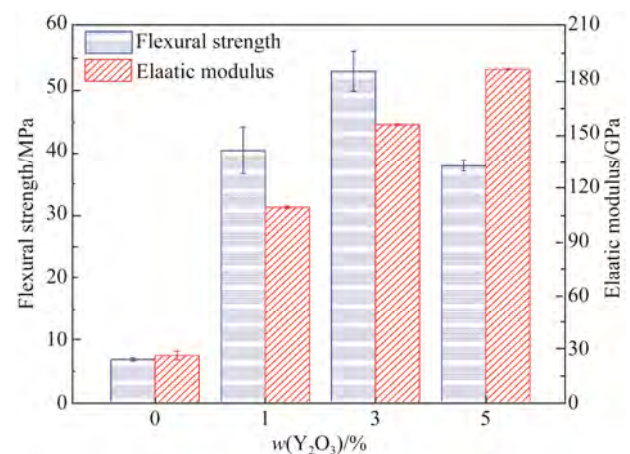


图 8 样品的抗折强度和弹性模量

Fig. 8 Flexural strength and elastic modulus of samples

表 4 不同材料的显气孔率, 体积密度及力学性能

Table 4 Apparent porosity, bulk density and mechanical properties of different materials

Material	Compositions	Apparent porosity/%	Bulk density/($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	Compressive strength/MPa	Flexural strength/MPa	References
From GB/T 23293—2021(L-DGT)	SiC, Si_3N_4	≤ 17	≥ 2.65	150	≥ 40	[53]
From GB/T 23293—2021(T-SLT)	SiC, Sialon	≤ 16	≥ 2.65	150		[53]
$Y_3Al_5O_{12}$ - Al_4SiC_4 composite refractory	$Y_3Al_5O_{12}$, Al_4SiC_4	20.15	2.44		52.7	This work

2.4 原位反应和致密化过程

图 9 为 $Y_3Al_5O_{12}$ - Al_4SiC_4 复合耐火材料原位反应和烧结过程示意图。由图 9 可见, Al_4SiC_4 表面固氧化层中含有 Al_2O_3 和 SiO_2 , 添加 Y_2O_3 后, 高

温下样品内会形成 Y_2O_3 - Al_2O_3 - SiO_2 液相, 并在 Al_4SiC_4 晶界处反应生成 $Y_3Al_5O_{12}$ 和少量 Y_2SiO_5 。此外, Y_2O_3 的添加促进 Al_4SiC_4 晶粒沿二维平面生长, 同时在液相的作用下 Al_4SiC_4 晶粒向六方片状

转变,表现出更小的纵横比。六方片状 Al_4SiC_4 晶粒尺寸均一,相互交错,形成了稳定的骨架结构,

$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 和少量 Y_2SiO_5 弥散分布于 Al_4SiC_4 晶界处,有利于 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ – Al_4SiC_4 复合材料力学性能的提升。

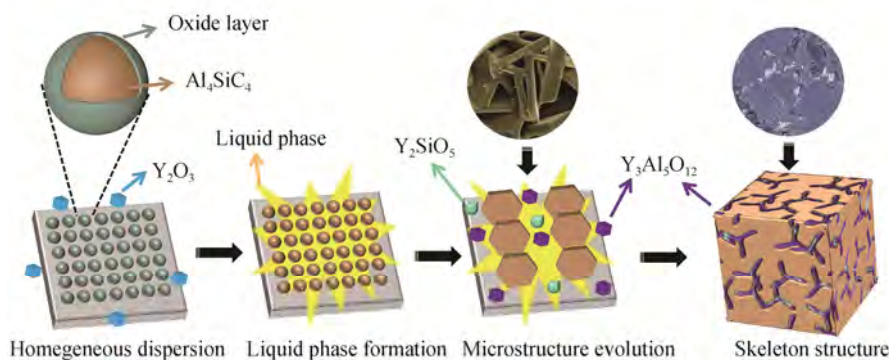


图9 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ – Al_4SiC_4 复合耐火材料反应机理示意图

Fig. 9 Schematic diagram of reaction mechanism of $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ – Al_4SiC_4 composite refractory

3 结论

本工作以 Al_4SiC_4 为原料, Y_2O_3 为添加剂,通过无压烧结法制备 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ – Al_4SiC_4 复合耐火材料,主要结论如下:

1) 高温下 Y_2O_3 与 Al_4SiC_4 晶粒表面固有氧化物形成 Y_2O_3 – Al_2O_3 – SiO_2 共晶液相,反应生成 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 和少量 Y_2SiO_5 。添加剂中 Y^{3+} 降低了 Al_4SiC_4 的 (110) 晶面表面能,促使晶粒沿二维平面生长, Al_4SiC_4 晶粒生长由不规则状向六方片状转变。同时样品在共晶相毛细管力的作用下发生颗粒重排,加速气孔排出以及致密化过程。

2) 当 Y_2O_3 添加量为 3% 时,六方片状 Al_4SiC_4 晶粒尺寸均一,相互交错,形成了稳定的骨架结构, $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 及少量 Y_2SiO_5 弥散分布于其晶界处,有利于 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ – Al_4SiC_4 复合材料力学性能的提升,此时烧成后样品具有最大抗折强度,其值为 52.7 MPa。

3) 针对 Al_4SiC_4 原料表面固有氧化层,通过引入 Y_2O_3 ,设计并原位制备的 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ – Al_4SiC_4 复合材料有望应用于高温熔体处理用坩埚耐火材料,也为三元碳化物固有氧化层处理及其复合耐火材料的微观结构设计、性能优化及应用提供新的思路。

4) 通过无压烧结制备 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ – Al_4SiC_4 复合耐火材料工艺简单且有利于规模化生产,目前在实际应用中需要解决的主要问题是进一步降低三元碳化物的应用成本,如采用天然矿物原料制备 Al_4SiC_4 或研究原位制备工艺。

参考文献:

[1] ODEN L L, MCCUNE R A. Phase equilibria in the Al–Si–C

system[J]. Metall. Trans A, 1987, 18(12): 2005–2014.

- [2] HUANG X X, WEN G W. Mechanical properties of Al_4SiC_4 bulk ceramics produced by solid state reaction[J]. Ceram Int, 2007, 33(3): 453–458.
- [3] TAKAHASHI N, HASHIMOTO S, OKAMOTO N, et al. Improvement in heat resistivity of alkaline earth silicate fiber boards by Al_4SiC_4 coating[J]. Int J Appl Ceram Technol, 2019, 16(6): 2316–2321.
- [4] YAMAGUCHI A, ZHANG S W. Synthesis and some properties of Al_4SiC_4 [J]. J Ceram Soc Jpn, 1995, 103(1193): 20–24.
- [5] HUANG X X, WEN G W, CHENG X M, et al. Oxidation behavior of Al_4SiC_4 ceramic up to 1 700 °C[J]. Corros Sci, 2007, 49(5): 2059–2070.
- [6] YU C, DENG C J, ZHU H X, et al. Slag corrosion resistance of Al_4SiC_4 [J]. Int J Mater Res, 2017, 108(3): 249–252.
- [7] 王恩会, 陈俊红, 侯新梅. 钢包工作衬用耐火材料的研究现状及最新进展[J]. 工程科学学报, 2019, 41(6): 695–708.
WANG Enhui, CHEN Junhong, HOU Xinmei. Chin J Eng (in Chinese), 2019, 41(6): 695–708.
- [8] LI Y F, XIAO B, SUN L, et al. Phonon optics, thermal expansion tensor, thermodynamic and chemical bonding properties of Al_4SiC_4 and $\text{Al}_4\text{Si}_2\text{C}_5$: A first-principles study[J]. RSC Adv, 2016, 6(49): 43191–43204.
- [9] LI Y F, XIAO B, SUN L, et al. A theoretical study of dielectric tensor, Born effective charges, LO–TO splitting and infrared response of Al_4SiC_4 and $\text{Al}_4\text{Si}_2\text{C}_5$ [J]. J Alloys Compd, 2017, 692: 713–719.
- [10] LEE J S, LEE S H, NISHIMURA T, et al. A ternary compound additive for vacuum densification of β -silicon carbide at low temperature[J]. J Eur Ceram Soc, 2009, 29(16): 3419–3423.
- [11] HUANG X X, WEN G W. Reaction synthesis of aluminum silicon carbide ceramics[J]. Mater Chem Phys, 2006, 97(1): 193–199.
- [12] PEDESSEAU L, EVEN J, MODREANU M, et al. Al_4SiC_4 wurtzite crystal: Structural, optoelectronic, elastic, and piezoelectric properties[J]. Apl Mater, 2015, 3(12): 121101.
- [13] YU C, DONG B, CHEN Y F, et al. Enhanced oxidation resistance of low-carbon MgO–C refractories with ternary carbides: a review[J]. J Iron Steel Res Int, 2022, 29(7): 1052–1062.
- [14] ZHANG S W, YAMAGUCHI A. Effect of Al_4SiC_4 addition to carbon-containing refractories[J]. J Ceram Soc Jpn, 1995, 103(1195): 235–239.

- [15] YU C, Dong B, Deng C J, et al. *In-situ* formation of plate-like $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ and MWCNTs in Al_2O_3 -C refractories with Al_4SiC_4 additives[J]. Mater Chem Phys, 2021, 263: 124363.
- [16] YU C, DENG C J, ZHU H X, et al. Synthesis of hexagonal plate-like $\text{Al}_4\text{Si}_2\text{C}_5$ and the effect of $\text{Al}_4\text{Si}_2\text{C}_5$ addition to Al_2O_3 -C refractory[J]. Adv Powder Technol, 2017, 28(1): 177–184.
- [17] LUZ A P, MIGLIOLI M M, SOUZA T M, et al. Effect of Al_4SiC_4 on the Al_2O_3 -SiC-SiO₂-C refractory castables performance[J]. Ceram Int, 2012, 38(5): 3791–3800.
- [18] WU X X, DENG C J, DI J H, et al. Fabrication of novel AlN-SiC-C refractories by nitrogen gas-pressure sintering of Al_4SiC_4 [J]. J Eur Ceram Soc, 2022, 42(8): 3634–3643.
- [19] ZHAO C Y, CHEN G Y, GUO C Y, et al. Preparation of Al_4SiC_4 with higher aspect ratio by a novel two-step method[J]. Ceram Int, 2022, 48(16): 23908–23913.
- [20] YU C, YUAN W J, DENG C J, et al. Synthesis of hexagonal plate-like Al_4SiC_4 from calcined bauxite, silica and carbon black[J]. Powder Technol, 2013, 247: 76–80.
- [21] XING X M, LI B, CHEN J H, et al. Formation mechanism of large size plate-like Al_4SiC_4 grains by carbothermal reduction method[J]. CrystEngComm, 2018, 20(10): 1399–1404.
- [22] INOUE K, YAMAGUCHI A. Temperature dependence of electrical resistivity of the Al_4SiC_4 sintered bodies prepared by pulse electronic current sintering[J]. J Ceram Soc Jpn, 2003, 111(4): 267–270.
- [23] ITATANI K, TAKAHASHI F, AIZAWA M, et al. Densification and microstructural developments during the sintering of aluminium silicon carbide[J]. J Mater Sci, 2002, 37(2): 335–342.
- [24] GABALLA O, COOK B, RUSSELL A. Formation, densification, and selected mechanical properties of hot pressed Al_4SiC_4 , Al_4SiC_4 with 30 vol.% WC, and Al_4SiC_4 with 30 vol.% TiC[J]. Ceram Int, 2011, 37(8): 3117–3121.
- [25] LIU H, WU H B, ZHANG H H, et al. Preparation, microstructure and ion-irradiation damage behavior of Al_4SiC_4 -added SiC ceramics[J]. Ceram Int, 2022, 48(17): 24592–24598.
- [26] 付振东, 赵健, 戴叶婧, 等. 碳化硅陶瓷烧结助剂的作用机制与研究进展[J]. 材料导报, 2021, 35(1): 1077–1081.
FU Zhendong, ZHAO Jian, DAI Yejing, et al. Mater Rev (in Chinese), 2021, 35(1): 1077–1081.
- [27] SERBENYUK T B, PRIKHNA T O, SVERDUN V B, et al. Effect of the additive of Y_2O_3 on the structure formation and properties of composite materials based on AlN-SiC[J]. J Superhard Mater, 2018, 40(1): 8–15.
- [28] 张晶, 张伟儒, 孙峰, 等. Y_2O_3 对高热导率 Si_3N_4 陶瓷显微结构和性能的影响[J]. 硅酸盐通报, 2022, 41(7): 2485–2493.
ZHANG Jing, ZHANG Weiru, SUN Feng, et al. Bull Chin Ceram Soc (in Chinese), 2022, 41(7): 2485–2493.
- [29] WEI X, ZHANG H, DANG J J, et al. Phase and microstructure optimization of grain boundary oxides and its effect on the thermal conductivity of Y_2O_3 -doped AlN ceramics[J]. J Eur Ceram Soc, 2022, 42(12): 4855–4865.
- [30] 钟香崇, 赵海雷. 氧化物-非氧化物复合耐火材料高温性能的研究[J]. 耐火材料, 2000, 34(2): 63–68.
ZHONG Xiangchong, ZHAO Hailei. J Refract (in Chinese), 2000, 34(2): 63–68.
- [31] 李勇, 闫明伟, 秦海霞, 等. 非氧化物复合耐火材料的应用研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2017, 45(9): 1231–1239.
LI Yong, YAN Mingwei, QIN Haixia, et al. J Chin Ceram Soc, 2017, 45(9): 1231–1239.
- [32] XU Y H, JI Z X, YANG Z Y, et al. Densification and comprehensive properties of h-BN-based refractories with *in-situ* formation of $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ [J]. J Alloys Compd, 2021, 875: 160018.
- [33] ZHANG Z, DUAN X M, QIU B F, et al. Anisotropic properties of textured h-BN matrix ceramics prepared using $3\text{Y}_2\text{O}_3$ - $5\text{Al}_2\text{O}_3$ - (4MgO) as sintering additives[J]. J Eur Ceram Soc, 2019, 39(5): 1788–1795.
- [34] LEE J Y, HINOKI T. Densification behavior of monolithic SiC fabricated by pressureless liquid phase sintering method[J]. Open Ceram, 2022, 11: 100289.
- [35] YANG S L, ZHU Y X, FAN L, et al. Preparation and mechanical properties of SiC- Al_2O_3 -YAG ceramic composite by hot oscillatory pressing[J]. Ceram Int, 2021, 47(15): 21231–21235.
- [36] BURKE K, WAGNER L O. DFT in a nutshell[J]. Int J Quantum Chem, 2013, 113(2): 96–101.
- [37] CLARK S J, SEGALL M D, PICKARD C J, et al. First principles methods using CASTEP[J]. Z Kristallogr Cryst Mater, 2005, 220(5–6): 567–570.
- [38] COZZAN C, GRIFFITH K J, LAURITA G, et al. Structural evolution and atom clustering in β -SiAlON: β - $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_x\text{N}_{8-z}$ [J]. Inorg Chem, 2017, 56(4): 2153–2158.
- [39] ERNZERHOF M, SCUSERIA G E. Assessment of the Perdew-Burke-Ernzerhof exchange-correlation functional[J]. J Chem Phys, 1999, 110(11): 5029–5036.
- [40] YANG M Z, CHANG B K, HAO G H, et al. Theoretical study on electronic structure and optical properties of $\text{Ga}_{0.75}\text{Al}_{0.25}\text{N}$ (0 0 0 1) surface[J]. Appl Surf Sci, 2013, 273: 111–117.
- [41] HUANG J G, GUO L J, LI K J, et al. Microstructures and oxidation behaviors of Al-modified and Al_2O_3 -modified SiC coatings on carbon/carbon composites *via* pack cementation[J]. Ceram Int, 2021, 47(6): 8105–8112.
- [42] LIAO T, WANG J Y, ZHOU Y C. Atomistic deformation modes and intrinsic brittleness of Al_4SiC_4 : A first-principles investigation[J]. Phys Rev B, 2006, 74(17): 174112.
- [43] YU C, CHENG K R, DING J, et al. Synthesis and characterisation of $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ nanorod/CNT composites[J]. Ceram Int, 2017, 43(14): 11415–11420.
- [44] PAN Z, FABRICHNAYA O, SEIFERT H J, et al. Thermodynamic evaluation of the Si-C-Al-Y-O system for LPS-SiC application[J]. J Phase Equilib Diffus, 2010, 31(3): 238–249.
- [45] LIU J W, ZHOU X B, TATARKO P, et al. Fabrication, microstructure,

- and properties of SiC/Al₄SiC₄ multiphase ceramics via an *in-situ* formed liquid phase sintering[J]. J Adv Ceram, 2020, 9(2): 193–203.
- [46] 茹敏朝, 张哲, 曾俐, 等. 酚醛树脂热分解残留碳对气压烧结氮化硅陶瓷材料的影响[J]. 硅酸盐通报, 2012, 31(3): 697–701.
- RU Minchao, ZHANG Zhe, ZENG Li, et al. Bull Chin Ceram Soc (in Chinese), 2012, 31(3): 697–701.
- [47] 陈金学, 尹洪峰, 田养利, 等. 引入 MgAl₂O₄ 对 Ti₃SiC₂ 基复合材料性能的影响[J]. 复合材料学报, 2015, 32(4): 1053–1060.
- CHEN Jinxue, YIN Hongfeng, TIAN Yangli, et al. Acta Mater Compos Sin (in Chinese), 2015, 32(4): 1053–1060.
- [48] SUN L, GAO Y M, LI Y F, et al. Structural, bonding, anisotropic mechanical and thermal properties of Al₄SiC₄ and Al₄Si₂C₅ by first-principles investigations[J]. J Asian Ceram Soc, 2016, 4(3): 289–298.
- [49] WANG Z L. Transmission electron microscopy of shape-controlled nanocrystals and their assemblies[J]. J Phys Chem B, 2000, 104(6): 1153–1175.
- [50] 徐晓虹, 张银凤, 吴建锋, 等. 烧结助剂对堇青石–莫来石复相陶瓷的致密化和烧结特性的影响(英文)[J]. 硅酸盐学报, 2016, 44(12): 1748–1759.
- XU Xiaohong, ZHANG Yinfeng, WU Jianfeng, et al. J Chin Ceram Soc, 2016, 44(12): 1748–1759.
- [51] DUCKWORTH W. Discussion of ryshkewitch paper by winston duckworth[J]. J Am Ceram Soc, 1953, 36: 68–69.
- [52] SPRIGGS R M. Expression for effect of porosity on elastic modulus of polycrystalline refractory materials, particularly aluminum oxide[J]. J Am Ceram Soc, 1961, 44: 628–629.
- [53] 国家市场监督管理总局、国家标准化管理委员会. 氮化物结合耐火制品及其配套耐火泥浆:GB/T 23293-2021[S]. 2021.