

Al-Si-Al₂O₃ 复合材料中多型体硅铝氧氮致密层的合成

马晨红¹, 李 勇¹, 罗华明², 职佳爽¹, 高 原¹, 高长贺²

(1. 北京科技大学材料科学与工程学院, 北京 100083; 2. 北京金隅集团股份有限公司, 北京 100013)

摘 要: 基于高温下金属 Al、Si 对氧分压敏感特性, 将 Al-Si-Al₂O₃ 复合材料在 1550 °C 氮气气氛下保温 3 h 烧成, 制备了“多型体硅铝氧氮(21R-SiAlON)致密层 AlN-SiC 固溶体增强刚玉多孔结构层”梯度功能材料。结合反应热力学计算, 研究了其合成机理。结果表明: 试样表面的氧分压较高, 金属铝、硅的“活性氧化-间接氮化”为主导反应机制。表面层金属铝、硅优先发生活性氧化反应, 生成 Al₂O₃、SiO₂ 等气态亚氧化物, 使氧分压降低。高温低氧分压氮气气氛下, 体系中金属铝、硅和活性氧化铝微粉进一步与氮气发生反应, 生成 21R-SiAlON。在浓度梯度作用下, Al₂O₃、SiO₂ 气相扩散至试样外层氮化沉积, 促进了片状 21R-SiAlON 的交错生长发育, 形成致密功能层(气孔率<4%); 随着外层铝、硅的活性氧化对 O₂ 的逐层消耗, 试样内部的氧分压降至极低值, 金属铝、硅的“直接氮化/碳化”反应机制成为主导。试样内部的铝、硅直接与氮气和酚醛树脂残碳反应, 原位生成粒状 AlN-SiC 固溶体增强相, 形成高强度多孔结构(气孔率约为 15%), 缓解温度梯度导致的应力集中。

关键词: 功能梯度耐火材料; 铝-硅-刚玉复合材料; 硅铝氧氮致密层; 反应机理

中图分类号: TQ175 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2025)09-2550-09

网络出版时间: 2025-08-13



耐火材料是高温工业的重要支撑材料。高温服役过程中, 耐火材料承受剧烈热冲击、复杂介质化学侵蚀和机械磨损等, 必须同时具备优异的抗热震性能、抗侵蚀性能以及高强度等特性^[1]。然而, 耐火材料的关键服役性能之间往往相互制约, 如: 优异的抗侵蚀性能需要致密的结构, 但这会牺牲材料的抗热震性能; 优异的抗热震性能则需要一定量的气孔缓解热应力, 但这会降低材料的强度, 并可能加剧介质向材料内部的渗透和侵蚀^[2]。根据耐火制品冷、热面等不同区域服役微环境的不同, 进行复合材料组成和梯度结构设计, 实现关键服役性能分区增强, 是发展高性能、长寿命和功能化先进耐火材料的重要方向^[3-7]。

近年来, 为提高材料服役性能, 国内外学者围绕材料的组成与结构优化开展了卓有成效的研究工作。在材料组成上, 碳材料和非氧化物(AlON、Sialon、MgAlON、Al₂OC-AlN、Al₄SiC₄ 等)不易被熔渣、钢液润湿, 且导热系数高、热膨胀系数低, 将其与氧化物复合可协同提高材料抗热震和抗侵蚀性能^[8-12]; 在材料结构上, 使孔结构趋于微细化,

可有效抑制铁水、渣等有害侵蚀介质的渗透, 降低其对材料的侵蚀破坏^[13-14]。通过设计多孔结构缓解应力集中, 可大幅提高抗热震性能^[3, 15-17]。然而, 碳材料极易溶于钢液, 难以满足洁净钢、低碳钢等的冶炼需求。非氧化物-氧化物复合材料体系是重要设计方向。如文献[18-19]通过高温氮化制备了一种新型的 MgO-C 耐火材料, 其中添加的 Si 与 Al₄SiC₄ 共存的协同效应促进了板状 Mg-Sialon 陶瓷增强相的原位形成, 促进了 MgO-C 耐火材料的致密化, 有效提升了材料的力学性能。文献[20-21]提出了一种基于新的两步固体反应方法制备高纵横比 Al₄SiC₄ 晶粒的策略, 有利于提高含 Al₄SiC₄ 的 MgO-C 耐火材料的致密度, 从而提升材料的抗氧化和抗侵蚀性能。文献[22]通过氮化反应烧结工艺合成了新型 β-Sialon/ZrN 结合刚玉复合材料。Ma 等^[23]将碳化椰壳粉代替石墨引入 Al₂O₃-C 耐火材料中, 研究结果表明, 与石墨相比, 碳化椰壳能够促进 Si 和 Al 原位形成非氧化物陶瓷晶须, 在材料中起到增强和增韧作用, 从而提高材料的抗热震性能。

收稿日期: 2024-11-04。 修订日期: 2024-11-12。

基金项目: 国家自然科学基金(52402019)。

第一作者: 马晨红(1993—), 女, 博士, 讲师。

通信作者: 高长贺(1977—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2024-11-04. Revised date: 2024-11-12.

First author: MA Chenhong (1993—), female, Ph.D., Lecturer.

E-mail: machenhong1993@163.com

Correspondent author: GAO Changhe (1977—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: gaochanghe@bbmg.com.cn

本工作以金属铝粉、硅粉、活性氧化铝微粉和板状刚玉为原料制备铝-硅-刚玉复合材料, 在 1550 °C 氮气(纯度 99.99%, O₂ 含量~0.01%, 体积分数)气氛下高温烧成。利用高温下材料由外向内不同区域中金属 Al、Si 的活性氧化、氮化反应路径的梯度变化, 构建“2IR-SiAlON 增强致密层—AlN-SiC 固溶体增强多孔结构层”梯度功能材料。利用 XRD、SEM、工业 CT 等检测手段分析材料的梯度反应机理, 建立了梯度反应过程模型。

1 实验

1.1 样品制备

采用板状刚玉(1~3 mm, 0~1 mm; $w(\text{Al}_2\text{O}_3) > 99.31\%$ (质量分数); 安迈铝业)、活性 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉末($\leq$

5 μm ; $w(\text{Al}_2\text{O}_3) > 99.28\%$; 安迈铝业)、金属铝粉($\leq 45 \mu\text{m}$; $w(\text{Al}) > 99.77\%$; 河南远洋粉体)和硅粉($\leq 45 \mu\text{m}$; $w(\text{Si}) > 99.52\%$; 营口仙人岛泰和硅业)为原料, 以酚醛树脂(残炭约为 56%, 圣泉集团)为结合剂。各原料的化学组成如表 1 所示。样品配方如表 2 所示。

将精确称取的原料在行星式混炼机中混炼 40 min, 充分混炼均匀。将混炼均匀的泥料在 630 t 摩擦压力机上经 200 MPa 压制成型为 230 mm $\times$ 113 mm $\times$ 65 mm 尺寸的标砖样品。将生坯在自然条件下干燥 24 h 后再在 200 °C 的隧道窑中干燥 12 h。将干燥后的样品置于高温氮化炉中, 以 10 (°)/min 的速率升温至 580 °C 保温 8 h, 再以 3 (°)/min 的速率升温至 1550 °C 保温 3 h 烧成。

表 1 各原料的化学组成
Table 1 Chemical analysis results of raw materials

Raw materials	Al ₂ O ₃	Al	Si	Na ₂ O	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Fe	Ca	Mg	Igloss
Tabular alumina	99.42			0.31	0.16	0.05				0.06
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ powder	99.34			0.36	0.12	0.11				0.07
Aluminum powder		99.78	0.12				0.10			
Silicon powder		0.36	99.54				0.01	0.05	0.04	

w is mass fraction.

表 2 Al-Si-Al₂O₃ 复合材料试样的配方
Table 2 Recipe of the Al-Si-Al₂O₃ composite refractory

Tabular alumina		$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ powder ($\leq 5 \mu\text{m}$)	Al power ($\leq 45 \mu\text{m}$)	Si powder ($\leq 45 \mu\text{m}$)	Phenolic resin
1~3 mm	0~1 mm				
63	17	8.0	6.0	6.0	3.5

1.2 样品表征

在氮化后标砖中切割制取 CT 和 SEM 样品, 其尺寸均为 10 mm $\times$ 10 mm $\times$ 32 mm, 如图 1 所示。

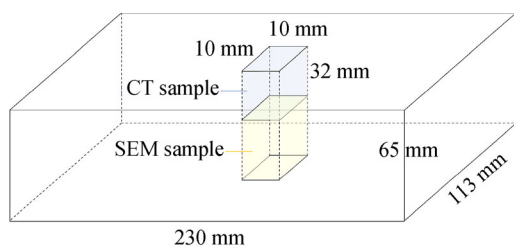


图 1 CT 样品和 SEM 样品的取样位置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of sampling locations for CT and SEM samples

采用 FF35 CT 型的微焦点工业 CT 对样品进行高分辨扫描成像(YFXE-225.48 折射管, 焦点模式为 Micro focus, 环形轨道扫描, 连续采集, 步长: 0.2°)。采用重构软件 YXLON Reconstruction Workspace 对

扫描数据进行算法重构及图像校正和处理。利用 Volume Graphics VG StudioMAX 3.2 软件对样品 3D 重构后的数据进行四视图展示。采用阈值法进行缺陷/孔隙分析等。采用 Ultima IV 型 X 射线衍射仪(Cu 靶, K_{α} 射线, $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$, 工作电压 40 kV, 工作电流 40 mA, 扫描速率 10(°)/min, 步长 0.02°)进行样品的物相组成分析。采用 Nova NanoSEM 450 型扫描电子显微镜对试样的显微结构进行表征。

2 结果与讨论

2.1 气孔结构

图 2 为采用工业 CT 表征的烧成试样由表面层向内部不同区域的三维及二维气孔结构。由图 2b 可见, 试样表面层中的气孔主要由直径较小的微孔(蓝色孔)组成, 而试样内部则主要由直径较大的气孔(红色孔)组成。由图 2c 和图 2d 可见, 试样表面层(0~2 mm)区域结构十分致密, 仅有少量的微孔分

布, 孔隙度 $<4\%$; 试样内部以大直径孔为主, 且孔隙率大幅提高, 约 15% 。气孔结构分析结果表明, 经 $1550\text{ }^{\circ}\text{C}$ 氮气气氛烧成后, $\text{Al-Si-Al}_2\text{O}_3$ 复合试样表面形成了厚度约 2 mm 、孔隙率 $<4\%$ 的致密层, 试样内部则形成孔隙率约 15% 的多孔结构。

分别在试样的致密层和内部扫描区域中各选取 $1.5\text{ mm} \times 1.5\text{ mm} \times 1.5\text{ mm}$ 的立方体分析区域, 进一

步观察其三维气孔结构特征。如图 3b~图 3d 所示, 致密层中均为直径较小的分散分布的封闭气孔, 且该区域的孔隙度均极低($<4\%$)。在高温服役过程中, 这一含有少量封闭微孔的致密层可大大降低熔渣、熔融金属及各种有害气体介质的渗透, 从而有效提高材料的抗侵蚀性能。如图 3e~图 3g 所示, 内部的气孔以大直径的贯通气孔为主, 孔隙率为 15% 左右。

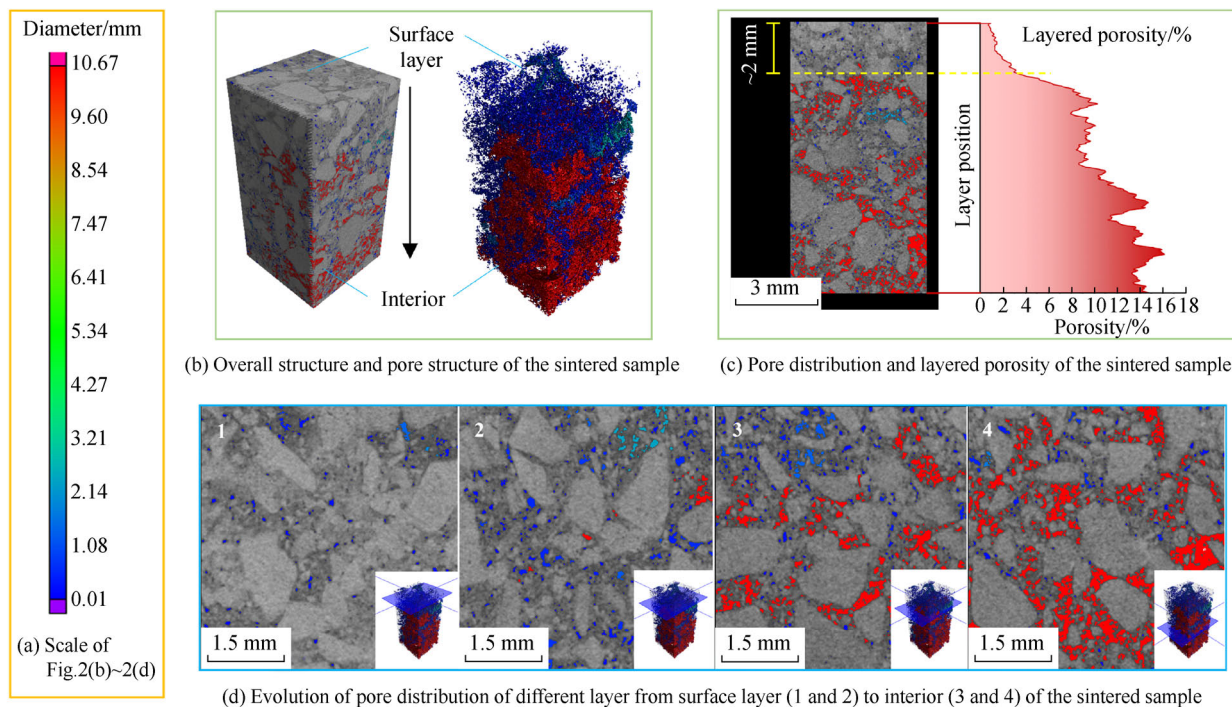


图 2 试样由表面至内部的二维、三维气孔结构变化及逐层孔隙度

Fig. 2 Pore structure and the layered porosity of the sample from surface layer to interior

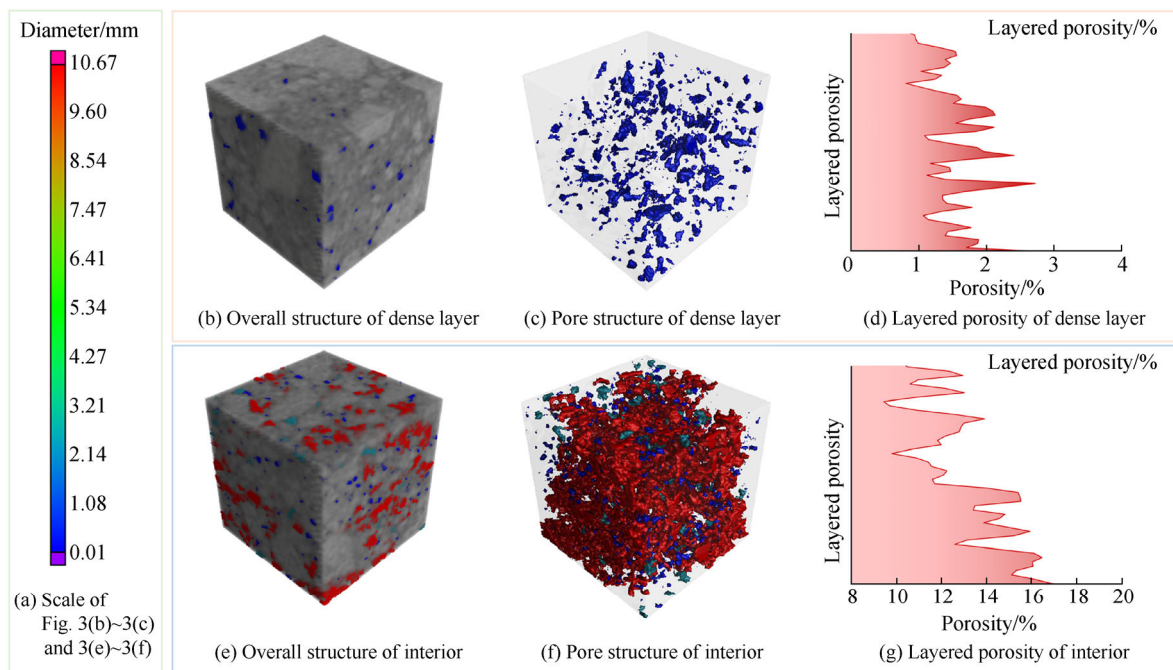


图 3 试样不同区域的气孔结构和逐层孔隙度

Fig. 3 Pore structure and layered porosity of the sample at different parts

内部的高气孔率多孔结构可有效缓释应力集中,大幅降低受热冲击及温度梯度作用产生的最大热应力,提高材料的抗热震性能。

2.2 物相组成和显微结构

图 4 为烧成试样致密层和内部区域的 X 射线衍射谱。由图 4 可见,试样致密层的主要物相组成为 α -Al₂O₃、 β -SiC 和 SiAl₆O₂N₆(即 21R-SiAlON); 试样内部区域的主要物相组成为 α -Al₂O₃、2H AlN-SiC 固溶体、 β -SiC 及少量的游离 Si。AlN 为纤锌矿型晶体,与 2H-SiC 具有相同的晶体结构,并且二者具有紧密匹配的晶格参数(2H-SiC: $a = 3.076\ 3\ \text{\AA}$, $c = 5.048\ \text{\AA}$; AlN: $a = 3.111\ 4\ \text{\AA}$, $c = 4.979\ 2\ \text{\AA}$)。研究表明,AlN

和 2H-SiC 的(110)晶面衍射峰之间的差异在主要衍射峰中最大,通过(110)晶面的衍射峰位置和半高宽可以有效判断 AlN-SiC 固溶体的生成^[24]。AlN 的标准卡片(ICOD-01-089-3446)显示其(110)晶面衍射峰位置为 $2\theta = 59.116^\circ$, 2H-SiC 的标准卡片(ICOD-029-1126)显示其(110)晶面衍射峰位置为 $2\theta = 59.996^\circ$, 样品中(110)衍射峰位置为 59.260° , 衍射峰的偏移表明 AlN-SiC 固溶体的生成。上述结果表明,在高温烧成过程中,Al-Si-Al₂O₃ 复合试样由表面至内部不同区域中的 Al、Si 发生了系列不同的化学反应,在不同的主导反应机制作用下,试样的物相组成呈现梯度变化特征。

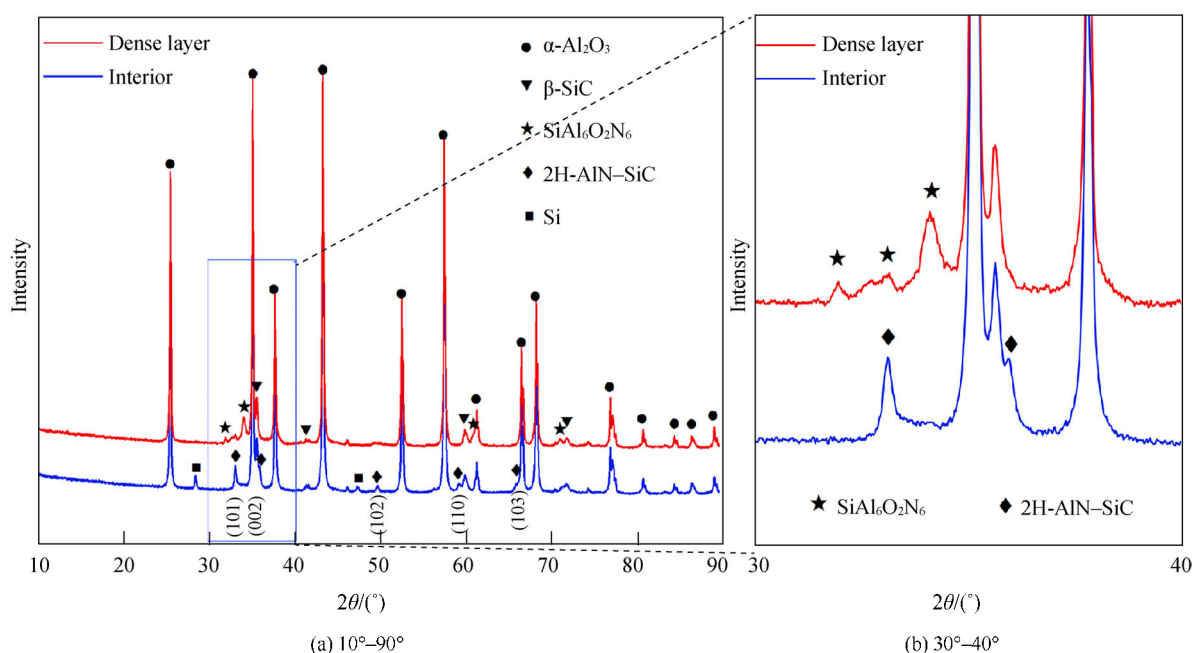


图 4 烧成试样致密层和内部区域的 X 射线衍射谱

Fig. 4 XRD patterns of dense layer and interior of sintered sample

图 5 为烧成试样致密层至内部不同区域的显微结构及其 EDS 分析结果。由图 5a~图 5c 可见,试样的致密层(0~2 mm)结构十分致密,基质中金属铝粉、硅粉和氧化铝微粉均发生反应转化,形成了大量片状物质,其主要元素组成为 Al、Si、O、N,结合 XRD 分析结果可知其为 21R-SiAlON。21R-SiAlON 向各个方向自由生长,相互穿插交错,形成了高强度的三维网状致密结构。由图 5d~图 5f 可见,过渡层区域(2~5 mm)结构致密度下降,可见一定的气孔分布,孔隙中填充有晶须状和粒状物质。晶须状物质主要元素组成为 Al、Si、O、N、C,分析应为高温烧成过程中材料内部存在的气相反应机制产物。由图 5g~图 5i 可见,在材料内部区

域,可见明显的气孔分布,且孔隙间相互贯通,其内填充有一定量的粒状物质,主要元素组成为 Al、Si、C、N,结合 XRD 分析结果可知其为 AlN-SiC 固溶体。

2.3 致密层及内部结构的形成机理

耐火材料制品的尺寸普遍较大,高温烧成或服役过程中其表面和内部的微环境存在差异,不同微环境下的热力学计算是进行材料组成与结构精细化设计的基础。在 1550 °C 氮气气氛(纯度 99.99%(体积分数), O₂ 含量约 0.01%)条件下,复合试样中的金属 Al、Si 均处于热力学非平衡态,将自发地与气氛中的 N₂、微量 O₂ 以及体系中的酚醛树脂残碳等组分发生系列化学反应。

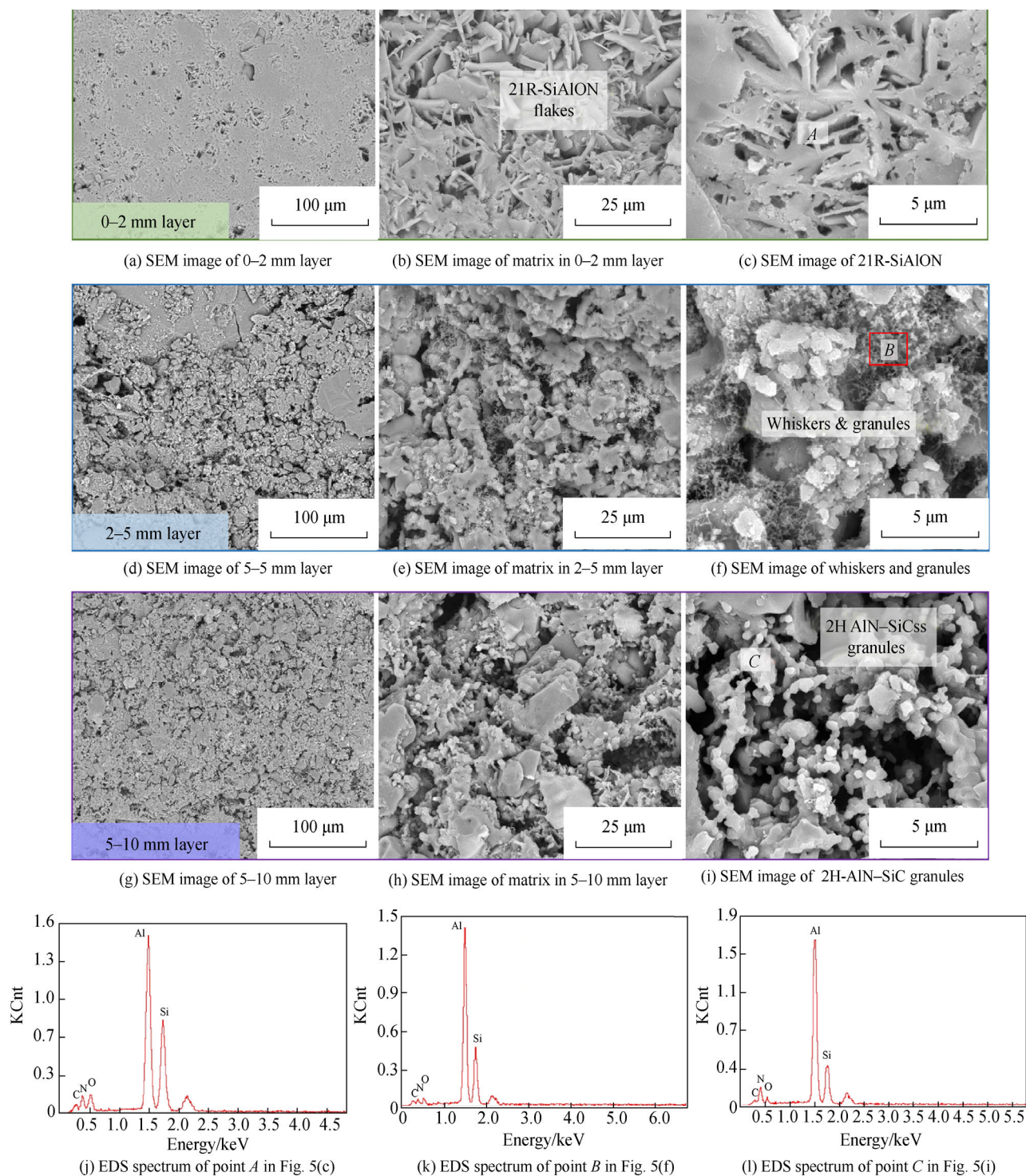
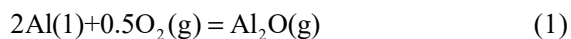


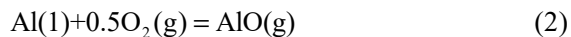
图5 烧成试样不同区域的显微结构及各选区的EDS分析结果
Fig. 5 Microstructure and EDS spectrum of different layers of the sintered sample

图6为试样由外向内气氛环境的梯度变化。由图6可见,样品的表面直接与外界流动氮气气氛接触,其 $P(\text{N}_2)$ 为0.1 MPa、 $P(\text{O}_2)$ 约为 10^{-5} MPa。金属Al、Si均对氧的亲合力极高。热力学上,试样表面层的金属Al、Si将优先与气氛中的微量 O_2 发生活性氧化反应,生成系列气态亚氧化物 $\text{Al}_2\text{O}(\text{g})$ 、

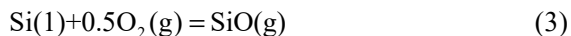
$\text{AlO}(\text{g})$ 、 $\text{SiO}(\text{g})$ 等,如反应式(1)~反应式(3)^[25]。



$$\Delta_r G^\theta = -170\,700 - 49.37T \quad (\text{J/mol})$$

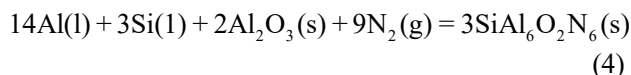


$$\Delta_r G^\theta = 14\,640 - 56T \quad (\text{J/mol})$$

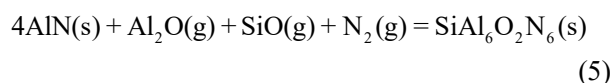


$$\Delta_r G^\theta = -155\,230 - 47.28T \quad (\text{J/mol})$$

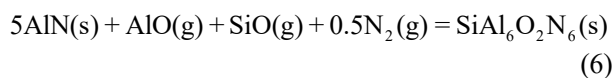
式中: T 为温度, K。随着金属 Al、Si 活性氧化反应的进行, 气氛中的微量氧气被快速消耗, 氧分压逐渐降低。此时, 部分金属 Al、Si 与活性 α -Al₂O₃ 微粉发生氮化反应, 生成 21R-SiAlON, 见反应式(4)。同时, 在浓度梯度作用下, 试样中生成亚稳态 Al₂O(g)、AlO(g)、SiO(g)向外扩散, 在试样表面新生 21R-SiAlON 晶核的诱导下进一步氮化沉积, 生成稳定的片状 21R-SiAlON 增强相, 填充气孔并使其微细化, 形成致密层。如反应式(5)和反应式(6)^[26]。



$$\Delta_r G^\theta = -5\,800\,516 + 1924.82T \quad (\text{J/mol})$$



$$\Delta_r G^\theta = -1\,322\,682 + 512.05T \quad (\text{J/mol})$$



$$\Delta_r G^\theta = -1\,181\,545 + 402.28T \quad (\text{J/mol})$$

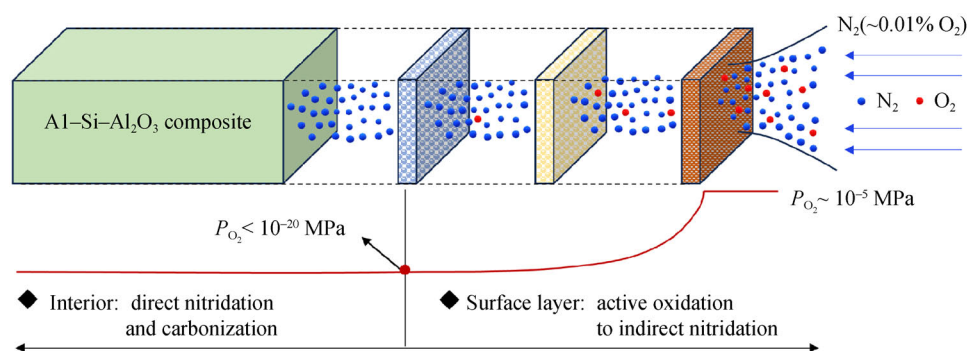
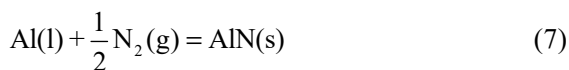


图 6 试样由外向内气氛环境的梯度变化

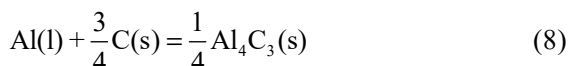
Fig. 6 Gradient changes in the atmosphere environment from outside to inside of the sample

随着体系中金属 Al、Si 的活性氧化反应逐层消耗气氛中的微量 O₂, 试样内部的氧分压快速降至极低范围(氮化物、碳化物等非氧化物可稳定存在区间)(见图 6)。在高温、极低氧分压氮气条件下, 金属 Al、Si 的直接氮化、碳化反应将自发发生。

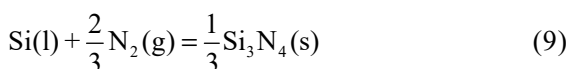
根据反应式(7)~反应式(10), 图 7 绘制了 $P(\text{N}_2)=0.1\text{ MPa}$ 条件下, 1 mol 的 Al、Si 分别与 N₂ 和 C 反应的 Gibbs 自由能随温度变化图^[25]。由图 6 可知, 1550 °C 条件下, Al 将优先与 N₂ 反应生成 AlN, 而 Si 则优先与 C 反应生成 SiC。因此, 试样内部的金属 Al、Si 与 N₂ 和酚醛树脂残碳反应, 通过直接氮化/碳化反应生成稳定的粒状 AlN-SiC 固溶体增强相, 如反应式(11)。



$$\Delta_f G^\theta = -326\,477 + 116.40T \quad (\text{J/mol})$$



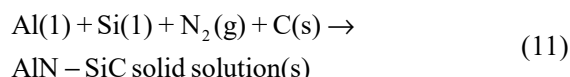
$$\Delta_f G^\theta = -66\,630 + 24.06T \quad (\text{J/mol})$$



$$\Delta_f G^\theta = -291\,485 + 15T \quad (\text{J/mol})$$



$$\Delta_f G^\theta = -114\,400 + 37.2T \quad (\text{J/mol})$$



在试样表面及内部金属 Al、Si 的“活性氧化-间接氮化”和“直接氮化/碳化”不同反应机制主导下, 材料的物相组成和结构呈梯度变化, 形成了“21R-SiAlON 增强致密层——AlN-SiC 固溶体增强多孔结构层”的梯度功能材料。21R-SiAlON 化学稳定性优异, 且不易被钢水及熔渣润湿^[27]。在与钢水及熔渣直接接触的热面工作层形成 21R-SiAlON 增强相, 有望有效降低铁水及熔渣的渗透和侵蚀; 另一方面, 片状 21R-SiAlON 相互交错填充孔隙, 大大降低了气孔率, 并使孔结构趋于微细化, 形成气孔率<4%的致密层, 进一步阻碍熔渣及铁水向材料内部的渗透和侵蚀。同时, 原位形成的片状 21R-SiAlON 对刚玉基体预计有强化增韧作用, 使致密层具有优异的机械强度, 可有效提高材料抗高温钢水冲刷性能。AlN-SiC 固溶体具有低热膨胀系数和高导热特性, 其在基质中弥散分布, 可大大降低因温度梯度引起的应力, 从而增强材料的抗热震性^[28]。在结构上, 多孔结构(气孔率约为 15%)也可大大缓解应力集中。

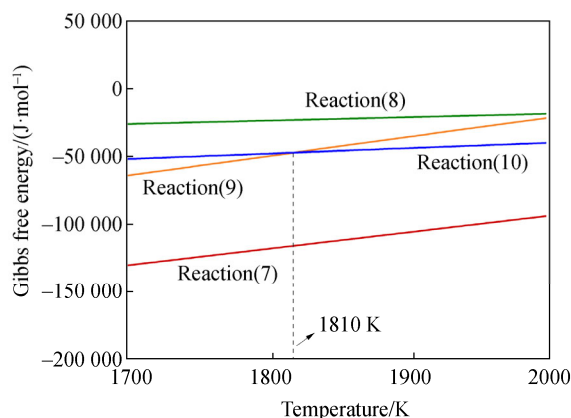


图7 反应式(7)~反应式(10)的 Gibbs 自由能

Fig. 7 Gibbs free energy of reactions (7)–(10)

3 结论

将 Al-Si-Al₂O₃ 复合材料在 1550 °C 氮气气氛下热处理 3 h, 制备得到了“21R-SiAlON 增强致密层——AlN-SiC 固溶体增强多孔结构层”的梯度功能材料, 对其合成机理进行了探究。研究表明, 试样外层和内部不同区域中的金属 Al、Si 存在 2 种反应机制: “活性氧化-间接氮化”机制和“直接氮化/碳化”机制, 使材料的组成和结构呈梯度变化: 在试样外层, 氧分压较高, 金属 Al、Si 优先发生活性氧化, 生成气态亚氧化物(Al₂O、AlO、SiO 等), 使氧分压降低。随着氧分压降低, 体系中的金属铝粉、硅粉和氧化铝微粉与氮气发生反应, 生成 21R-SiAlON。Al₂O、SiO 等气态亚稳相扩散至试样外层氮化沉积, 进一步促进片状 21R-SiAlON 的交错生长发育, 形成致密层。该致密层的气孔率 < 4%, 且主要为封闭微孔。随着试样外层金属 Al、Si 对 O₂ 的消耗, 试样内部的氧分压被降至极低, 金属 Al、Si 直接与 N₂、酚醛树脂残碳发生反应, 原位生成 AlN-SiC 固溶体增强相。试样内部的气孔率约为 15%, 缓释温度梯度造成的应力集中。

参考文献:

- [1] 李楠, 顾华志, 赵惠忠. 耐火材料学[M]. 2 版. 北京: 冶金工业出版社, 2022: 6–77.
- [2] NANDA S, CHOUDHURY A, CHANDRA K S, et al. Raw materials, microstructure, and properties of MgO-C refractories: Directions for refractory recipe development[J]. J Eur Ceram Soc, 2023, 43(1): 14–36.
- [3] 李红霞. 耐火材料发展概述[J]. 无机材料学报, 2018, 33(2): 198–205.
LI Hongxia. Overview of the Development of Refractory Materials, J Inorg Mater, 2018, 33(2): 198–205.
- [4] 刘辉敏, 李红霞, 孙加林, 等. 复合结构长水口热应力有限元分析[J].

硅酸盐学报, 2009, 37(12): 2000–2006.

- LIU Huimin, LI Hongxia, SUN Jialin, et al. J Chin Ceram Soc, 2009, 37(12): 2000–2006.
- [5] 李红霞, 杨彬, 刘国齐, 等. 高效连铸用梯度功能耐火材料[C]//全国炼钢—连铸生产技术会. 唐山, 2014.
- [6] MA C H, LI Y, YAN M W, et al. Investigation on a postmortem resin-bonded Al-Si-Al₂O₃ sliding gate with functional gradient feature[J]. Ceram Int, 2018, 44(6): 6384–6389.
- [7] YUE X, LI Y, LI H X, et al. Investigation on a postmortem Al-Al₂O₃-fused mullite-containing Ti₂O₃ sliding gate[J]. Ceram Int, 2023, 49(15): 26069–26076.
- [8] QIN H X, LI Y, JIANG P, et al. In-situ synthesis of AlON reinforcing phases in resin bonded Al₂O₃ composite materials[J]. J Alloys Compd, 2017, 711: 1–7.
- [9] LAO X B, TU Z, XU X Y, et al. In-situ synthesis of nitride whiskers-bonded SiAlON-Al₂O₃ ceramics for solar thermal storage by aluminothermic nitridation of coal-series Kaolin[J]. Ceram Int, 2022, 48(7): 10227–10235.
- [10] SUN Y, CHEN S J, TIAN L, et al. Formation mechanism of MgAlON phase in aluminum-magnesia composite materials[J]. Mater Chem Phys, 2017, 197: 65–69.
- [11] MA C H, LI Y, ZHANG L X, et al. Formation of (Al₂O)_{1-x}(AlN)_x solid solution starting from Al-Si-Al₂O₃ powder matrix at 1300 °C in flowing nitrogen[J]. J Am Ceram Soc, 2019, 102(10): 6349–6356.
- [12] YU C, DONG B, DENG C J, et al. In-situ formation of plate-like Al₄O₄C and MWCNTs in Al₂O₃-C refractories with Al₄SiC₄ additives[J]. Mater Chem Phys, 2021, 263: 124363.
- [13] SUN Y, LI Y, ZHANG L X, et al. Formation of dense non-oxide layer in Al-TiO₂-MgO-Al₂O₃ refractories at 1873 K in flowing N₂[J]. Ceram Int, 2019, 45(15): 19297–19306.
- [14] 刘学新. 抗熔渣渗透功能微孔刚玉—尖晶石及其对钢包工作衬浇注料性能的影响[D]. 武汉: 武汉科技大学, 2023: 13–44.
LIU Xuexin. Micro-porous corundum-spinel with slag penetration resistance and its influence on the properties of ladle working lining castable[D]. Wuhan: Wuhan University of Science and Technology, 2023: 13–44.
- [15] 王露露, 马北越, 刘春明, 等. 多孔莫来石性能优化的研究进展[J]. 耐火材料, 2021, 55(6): 549–552.
WANG Lulu, MA Beiyue, LIU Chunming, et al. Refractories, 2021, 55(6): 549–552.
- [16] 张晓东. 闭孔多孔氧化铝基耐火骨料的制备研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2017: 27–43.
ZHANG Xiaodong. Study on preparation of closed-cell porous alumina-based refractory aggregate[D]. Shenyang: Northeastern University, 2017: 27–43.
- [17] 鄢文, 齐江涛. 具有高强度和高闭口气孔率的微孔多孔莫来石—刚玉耐火骨料的制备与表征[C]//第十一届无机材料结构、性能及测试表征技术研讨会, 中国厦门 2020.
- [18] XING G C, DENG C J, DING J, et al. Enhanced mechanical performance of in-situ Mg-sialon in low-carbon MgO-C refractories through Si-Al₄SiC₄ additions[J]. J Eur Ceram Soc, 2024, 44(8): 5262–5274.
- [19] YU C, CHENG K R, DING J, et al. Synthesis and some properties of Al₄SiC₄-Al₄O₄C composites[J]. Ceram Int, 2018, 44(14): 17154–17159.

- [20] ZHAO C Y, CHEN G Y, GUO C Y, et al. Preparation of Al₄SiC₄ with higher aspect ratio by a novel two-step method[J]. *Ceram Int*, 2022, 48(16): 23908–23913.
- [21] WANG E, CHEN J, HOU X. Design, preparation, and application of new functional refractories[J]. *Chin J Eng*, 2019, 41(12): 1520–1526.
- [22] MA B Y, YU J K, LIU T, et al. Preparation of β -Sialon/ZrN bonded corundum composites from zircon by nitridation reaction sintering process[J]. *J Cent South Univ Technol*, 2009, 16(5): 725–729.
- [23] TIAN X K, ZHAO Z Y, LIU X S, et al. Enhancing the mechanical properties of Al₂O₃-C refractory: Carbonized coconut shell as a substitution for graphite[J]. *Int J Appl Ceram Technol*, 2025, 22(1): 1–11.
- [24] JUANG R C, CHEN C C, KUO J C, et al. Combustion synthesis of hexagonal AlN-SiC solid solution under low nitrogen pressure[J]. *J Alloys Compd*, 2009, 480(2): 928–933.
- [25] 陈肇友. 化学热力学与耐火材料[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2005: 648–653.
- [26] 周国红, 李亚伟, 李楠. AlN 多型体研究进展[J]. *材料导报*, 2004, 18(F04): 280–285.
- [27] LYSENKOV A S, TITOV D D, KIM K A, et al. Properties of hot compressed 21R SiAlON ceramics with a samarium oxide additive[J]. *Russ J Inorg Chem*, 2021, 66(8): 1196–1202.
- [28] KULTAYEVA S, KIM Y W. Mechanical, thermal, and electrical properties of pressureless sintered SiC-AlN ceramics[J]. *Ceram Int*, 2020, 46(11): 19264–19273.

Synthesis of Dense Layer of 21R-SiAlON in Al-Si-Al₂O₃ Composite Refractory

MA Chenhong¹, LI Yong¹, LUO Huaming², ZHI Jiashuang¹, GAO Yuan¹, GAO Changhe²

(1. School of Material Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;

2. BBMG Corporation, Beijing, 100013, China)

Extended Abstract

Introduction Refractories are important supporting materials for high-temperature industries. During high-temperature service, refractories are subjected to severe thermal shock, complex chemical corrosion, and mechanical wear, and must balance superior properties like thermal shock resistance, corrosion resistance, and high strength. However, the key service properties of refractories are often interdependent, such as superior corrosion resistance requiring a dense structure, which sacrifices the thermal shock resistance of the material. The superior thermal shock resistance requires a certain amount of pores to relieve thermal stress, but this reduces the strength and corrosion resistance of the material. Developing novel refractories with gradient composition and structure based on the different service micro-environments of refractory products in different regions, such as cold and hot surfaces, to enhance key service performance in different zones is an important research direction. In this paper, a gradient functional material with “21R-SiAlON dense layer AlN-SiC solid solution reinforced corundum porous structure” was developed based on the sensitivity of metal Al and Si to oxygen partial pressure at high temperatures.

Methods Tabular alumina (3–1 mm, 1–0 mm; $w(\text{Al}_2\text{O}_3) > 99.31\%$; Anmai Aluminum Co., China), α -Al₂O₃ powder ($\leq 5 \mu\text{m}$; $w(\text{Al}_2\text{O}_3) > 99.28\%$), active α -Al₂O₃ powder ($\leq 5 \mu\text{m}$; $w(\text{Al}_2\text{O}_3) > 99.28\%$; Anmai Aluminum Co., China), metal aluminum powder ($\leq 45 \mu\text{m}$; $w(\text{Al}) > 99.77\%$; Henan Yuayang Co., China) and silicon powder ($\leq 45 \mu\text{m}$; $w(\text{Si}) > 99.52\%$; Yingkou Xianren Island Taihe Silicon Co., China) were used as raw materials, with phenolic resin (residual carbon of about 56%, Shengquan Group, China) as a binder. In the preparation, the weighted raw materials were mixed in a planetary mixer for 40 min to obtain uniform mixed slip. Afterwards, Al-Si-Al₂O₃ composite green brick samples (with the sizes of 230 mm × 113 mm × 65 mm) were obtained by compacting the mixed slip under 200 MPa by a model 630 t friction press. After natural dehydration for 24 h, the sample bricks were dried in a tunnel kiln at 200 °C for 12 h. The dried samples were nitriding sintered in a high-temperature nitriding furnace at 1550 °C for 3 h.

The phase composition of the sintered samples was analyzed by X-ray diffraction (XRD; Ultima IV, Rigaku Co., Japan). The microstructures of the samples were analyzed by scanning electron microscopy (SEM) in a model NOVA NANOSEM 450 electron microscope (FEI Co., USA). The pore structure of the samples was determined by a model FF35 CT microfocus industrial computerized tomography (CT, YXLON International GmbH, Germany).

Results and discussion Based on the sensitivity of metal Al and Si to oxygen partial pressure at high temperatures, Al-Si-Al₂O₃ composites are sintered in a nitrogen atmosphere at 1550 °C for 3 h to prepare a gradient functional material, which is composed of “21R-SiAlON dense layer-AlN-SiC solid solution reinforced corundum with a porous structure”. The synthesis mechanism is analyzed by CT, SEM, and XRD combined with thermodynamic analysis. The results indicate that $P(\text{O}_2)$ on the surface of the sample is higher, where the “active oxidation to indirect nitridation” mechanism of Al and Si is predominated. Al and Si on the surface layer preferentially undergo active oxidation, generating gaseous sub oxides such as Al₂O and SiO, and reducing the local $P(\text{O}_2)$. 21R-SiAlON is formed via a reaction of metal Al, Si, active α -Al₂O₃ powder and N₂. Under the action of concentration gradient, the preformed gaseous sub-oxides diffuse into the surface layer and react with nitrogen to form 21R-SiAlON, thus promoting the staggered growth of sheet-like 21R-SiAlON and ultimately forming a dense layer (with porosity < 4%), which is constructive to the corrosion resistance of the material. As the active oxidation of outer Al and Si consumes O₂ layer by layer, $P(\text{O}_2)$ inside the brick

becomes extremely low, and the “direct nitriding/carbonization” reaction mechanism of Al and Si becomes dominant. Al and Si inside the brick react directly with nitrogen and residual carbon of phenolic resin, generating granular AlN–SiC solid solution reinforcement phase *in-situ*, forming a high-strength porous structure (with a porosity of 15%), which can alleviate a stress concentration caused by temperature gradient and improve thermal shock resistance.

Conclusions A gradient functional material with a “21R-SiAlON reinforced denselayer—AlN–SiC solid solution reinforced porous structure” was prepared *via* nitriding Al–Si–Al₂O₃ composite in a nitrogen atmosphere at 1550 °C for 3 h. During sintering, there were two reaction mechanisms for metal Al and Si in different regions of the outer and inner layers of the sample, *i.e.*, the “active oxidation to indirect nitridation” mechanism and the “direct nitridation/carbonization” mechanism in the outer and inner layers resulting in a gradient change in the composition and structure of the material. In the outer layer of the sample, the oxygen partial pressure was higher, and metal Al and Si preferentially underwent an active oxidation, generating gaseous sub oxides (*i.e.*, Al₂O, AlO, SiO, *etc.*), which reduced the oxygen partial pressure. As the oxygen partial pressure decreased, Al powder, Si powder, and α -Al₂O₃ micro powder reacted with nitrogen to form 21R-SiAlON. Gaseous metastable phases such as Al₂O and SiO diffused to the outer layer of the sample to deposition, further promoting the staggered growth and development of sheet-like 21R-SiAlON, forming a dense layer. The porosity of this dense layer was less than 4%, and it was mainly composed of closed micropores. With the consumption of O₂ by the outer metal Al and Si of the sample, the oxygen partial pressure inside the sample was reduced to an extremely low level. Metal Al and Si directly reacted with N₂ and residual carbon of phenolic resin, generating AlN–SiC solid solution reinforcement phase *in-situ*. The porosity inside the sample was approximately 15%.

Keywords functional gradient refractory; aluminum–silicon–corundum composite; sialon dense layer, reaction mechanism