

堇青石对镁铝尖晶石质耐火材料抗热震性能的影响

于龙泉¹, 王杰曾², 汪 澜³, 考宏涛¹, 杨圣玮³

(1. 南京工业大学材料科学与工程学院, 南京 210000; 2. 瑞泰科技股份有限公司, 北京 100024;
3. 中国建筑材料科学研究总院, 北京 100024;)

摘要: 镁铝尖晶石堇青石复合耐火材料是以各种级配的镁铝尖晶石和 1~0 mm 的堇青石为骨料, 0.088 mm 镁铝尖晶石和二氧化硅微粉为基质, 加入硅溶胶结合剂制成的烧结耐火材料。所获得的材料经过 1200 °C 烧结具有优良抗热震性以及满足要求的其他性能, 随着堇青石掺量的增加, 材料的抗折强度降低, 抗热震性增强。

关键词: 镁铝尖晶石; 堇青石; 抗热震性强; 耐火材料

中图分类号: O647

文献标识码: A

文章编号: 1001-1625(2012)04-0935-04

Influence of Cordierite on Thermal Shock Resistance of Magnesia-alumina Spinel

YU Long-quan¹, WANG Jie-zeng², WANG Lan³, KAO Hong-tao¹, YANG Sheng-wei³

(1. College of Materials Science And Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009;
2. Ruitai Materials Technology Co., Ltd. Beijing 100024; 3. China Building Materials Academy, Beijing 100024, China)

Abstract: Composites refractory material of magnesia-alumina spinel cordierite is a kind of sintered refractory material composed of a variety of magnesia-alumina spinel with granular composition and cordierite with 1-0 mm as aggregate, combination of magnesia-alumina spinel with 0.088 mm and micro powder of silicon dioxide as substrate, as well as silicasol as binder. After sintering at 1200 °C, the material has excellent thermal shock resistance and other performances which can meet the requirements. With increase of the cordierite dosage, the flexural strength decreased and thermal shock resistance enhanced.

Key words: magnesia-alumina spinel; cordierite; thermal shock resistance; refractory

1 引 言

由于目前水泥窑系统中使用替代燃料减少煤的消耗, 使水泥窑中环境变得更加复杂。R₂O, SO₃, Cl⁻等挥发性组分循环富集, 窑炉中所有 800~1200 °C 的部位(特别是窑尾高温区)易于形成结皮, 严重影响了窑的正常运行^[1-3]。

解决窑内粘结产物的一般方法有: 旁路放风和空气炮^[4]。但是最好的解决窑内结皮的办法还是使用合

基金项目: 国家重点基础研究发展计划资助(2009CB623102)

作者简介: 于龙泉(1987-), 男, 硕士。主要从事耐火材料方面的研究。

通讯作者: 汪 澜. E-mail: wanglan@cbmamail.com.cn

适的耐火材料。

2 材料设计

目前,新型干法窑窑尾主要使用 Al_2O_3 含量为 25% ~ 30% 的耐碱粘土质和添加 SiC 的铝硅质耐火材料。由于耐碱粘土质材料没有抗结皮性;碱含量较高且碱硫比大于 1 时 SiC 材料的耐侵蚀、抗结皮较差。所以,需要一种同时具有良好抗热震、耐碱蚀性能的抗结皮耐火材料^[5]。

本研究拟开发一种镁铝尖晶石-堇青石复相的耐火材料,该复合材料具有所希望的使用性能,及良好的制造工艺性能。镁铝尖晶石是一种具有很高的熔点,中等的热膨胀系数,具有较稳定的化学性质,对弱碱性熔渣具有较强的抵抗能力的矿物^[6],但是电熔镁铝尖晶石的抗热震性能较弱。堇青石是 $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系统中的一个三元化合物,其平均热膨胀系数仅为 $2 \times 10^{-6}/\text{K}$,大大低于镁铝尖晶石的热膨胀系数 $9 \times 10^{-6}/\text{K}$,并且由于各向膨胀异性的特点,可使材料获得更加优良的抗热震性能。

由此,以镁铝尖晶石为复合材料的主晶相,以堇青石为复合材料的次晶相,以二氧化硅质原料(硅微粉和硅溶胶)为结合剂。镁铝尖晶石可能赋予复合耐火材料良好的耐高温、抗侵蚀、抗结皮性能;堇青石可能赋予了复合材料良好的抗热震性能。常温下,硅微粉和硅溶胶可能赋予材料良好的结合成型性能;烧结中,可能赋予材料良好的易烧结性;烧结后,镁铝尖晶石和二氧化硅发生原位反应,形成堇青石结合相,可能进一步降低材料的线膨胀系数,提高材料的抗热震性^[7]。由此,设计的材料可能具有优异的使用性能和理想的工艺性能。由 $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 三元相图^[7]可知,镁铝尖晶石和二氧化硅在 1460 °C 以下可在原位发生固相反应形成堇青石结合相。这在理论上说明了实验设计的可行性。

3 实验

3.1 原料

以电熔镁铝尖晶石为骨料,采用四级粒度级配,即 5 ~ 3 mm、3 ~ 1 mm、1 ~ 0 mm 及细粉,加入堇青石、硅灰等外加物,结合剂为 17-88 聚乙烯醇、硅溶胶。主要原料的化学组成见表 1。

表 1 原料的化学组成

	Al_2O_3	MgO	CaO	SiO_2	Fe_2O_3	S	Na_2O
Magnesia-alumina spinel	74.12	25.01	0.39	0.29	0.19	0	0
Cordierite	34.94	13.98	0.24	50.54	0.30	0	0
Powder of silicon dioxide	1.75	1.00	0.34	93.00	0.50	0.25	0.45

3.2 实验方法

表 2 实验配方组成

Composition	5-3 mm MA	3-1 mm MA	1-0 mm MA	1-0 mm Cordierite	0.088 mm MA	Powder of silicon dioxide	Total weight
1	147	343	140	40	320	10	1000
2	147	343	180	0	320	10	1000
3	147	343	150	30	320	10	1000
4	147	343	120	60	320	10	1000
5	147	343	90	90	320	10	1000

按表 2 准确称量原料(其中 MA 为镁铝尖晶石),在配料中掺入 0wt%、3wt%、4wt%、6wt% 及 9wt% 的堇青石,同时加入结合剂硅溶胶 35 mL,混合均匀后,将混合料在 165 MPa 压力下压制成试块,将试块放置在空气中 24 h 后,对其进行尺寸测量,再将其置于烘箱中在 110 °C 下干燥 24 h,将烘干后的试块放入硅钼棒电炉

中以 150 °C/min 的升温速率加热至 1200 °C,保温 6 h 后取出,待试块冷却后,再次对其进行尺寸测量,并对其进行抗折强度测试。

把在 1200 °C 下烧结过的试块放入 1100 °C 的电炉中,保温 15 min 取出,用风急冷至室温,再次将试块放入 1100 °C 的电炉中,保温 15 min 取出冷却,如此重复 10 次,最终测试试块的抗折强度。

4 结果与讨论

本实验主要是测试材料热震 10 次后的抗折强度和 1200 °C 烧结后的抗折强度之间的比值,计算出材料的热震强度保持率,并用热震强度保持率来表征材料的抗热震性能。

图 1 为不同掺量的堇青石对耐火材料线膨胀率和抗折强度以及热震强度保持率的关系。由图可知,随着堇青石掺量由 0wt% 增加到 9wt%,材料的抗热震性大幅提高,热震后抗折强度保持率由 59% 增加到 95%。但是,材料的抗折强度也显著降低。热震前的抗折强度由 15.97 MPa 减小到 6.30 MPa。

控制堇青石颗粒掺量为 4wt% 时,可以使样品具有很高的抗热震性和可以接受的机械强度,使复合材料具有最佳的综合物理化学性能。

人工合成堇青石是一种低热膨胀,且强烈各向膨胀异性的晶体物质,具有六方对称结构,其平均低热膨胀系数约 $1.5 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 。但是,堇青石 a 轴方向的热膨胀系数为 $2.9 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$; c 轴方向的热膨胀系数为 $-1.1 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 。

一方面,堇青石粒子具有低膨胀性,冷却时复合材料中的堇青石颗粒相对镁铝尖晶石基体呈膨胀状态。所以,堇青石颗粒周围的镁铝尖晶石基体可能出现因堇青石膨胀产生的放射状微裂纹或与之相应的残余应力;另一方面,堇青石晶体具有各向异性,冷却时各个堇青石晶粒不同方面的收缩不同,每个晶粒的收缩将收到其他晶粒的限制,也会产生显微裂纹或残余应力。由此,堇青石颗粒含量增高后就引起复合材料的机械强度降低。

图 2 为镁铝尖晶石堇青石复合耐火材料中掺量 4wt% 合成堇青石的 SEM 照片。由图可知,材料中含有大量气孔。通常,气孔或微裂纹有利于提高耐火材料的抗热震性。一方面,气孔能够容纳一定的膨胀变形,缓解热应力;另一方面,气孔能钝化主裂纹的尖端。受热震时,耐火材料中每一条微裂纹都可能扩展,显著增大了断裂面积,大量吸收了热弹性变形能,从而在一定条件下可以抑制主裂纹的扩展和提高耐火材料的抗热震性。以上,就是对镁铝尖晶石堇青石复合耐火材料具有较高抗热震性的解释。

5 结论

在镁铝尖晶石质耐火材料中添加堇青石,由于堇青石本身具有较低的热膨胀系数和各向异性的热膨胀,对材料的抗热震性能有很大的改善,能显著提高镁铝尖晶石质耐火材料的抗热震性。但是,堇青石含量增高后也会影响试样的机械强度。研究的结论如下:

(1) 镁铝尖晶石堇青石复合耐火材料随着堇青石掺量由 0wt% 增加 9wt%,抗热震性大幅改善,热震后强度保持率由 59% 增加到 95%;

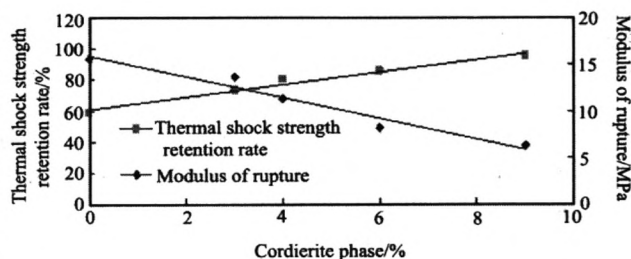


图 1 堇青石掺量对抗折和热震强度保持率的影响

Fig. 1 Cordierite phase against the modulus of rupture and thermal shock strength retention

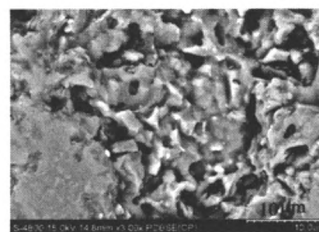


图 2 镁铝尖晶石堇青石复合耐火材料的 SEM 照片

Fig. 2 SEM image of MA-M2A2S5

(2) 镁铝尖晶石堇青石复合耐火材料随着堇青石掺量由 0wt% 增加 9wt%, 抗折强度被削弱, 热震前的抗折强度由 15.97 MPa 减小到 6.30 MPa。

镁铝尖晶石堇青石复合耐火材料能够缓解水泥窑窑尾系统较高温下的结皮堵塞问题, 并且具有优异的抗热震性能, 一旦结皮经高压空气吹扫也不易损坏。所以, 镁铝尖晶石堇青石复合耐火材料的研制成功为水泥新型干法窑炉的长期高效运转及其未来的发展水泥短流程煅烧技术的提供了新的保障, 为水泥工业的技术进步提供了有力支持, 为水泥窑炉低能耗快速煅烧, 实现水泥生产的高产、优质、低耗、高效作出新的贡献。

参 考 文 献

- [1] 范泳, 陶贵华, 田江涛, 等. 水泥窑固体废物处理对耐火材料的影响及对策[J]. 中国水泥, 2006, (11): 53-58.
- [2] 韩春华, 谢峻林. 预分解系统结皮堵塞的研究进展[J]. 新世纪水泥导报, 2004, (1): 13-15.
- [3] 王杰曾, 曾大凡. 水泥窑用耐火材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2011.
- [4] 陈全德, 陈晶, 崔素萍, 等. 解决预分解窑“粘结堵塞”难题的新进展[J]. 新世纪水泥导报, 1996, 2(6): 8-11.
- [5] 刘根荣. 我国水泥窑用耐火材料的开发与应用[J]. 水泥技术, 2000, (2): 13-17.
- [6] 董伟刚. 镁铝尖晶石砖的应用与研究[J]. 本钢技术, 1997, (6): 18-21.
- [7] 沈鹤年. 怎样看硅酸盐相图[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 1974.

(上接第 934 页)

参 考 文 献

- [1] Eldin N N, Senouci A B. Rubber-tire particles as concrete aggregate[J]. *ASCE Journal of materials in civil engineering*, 1993, (5): 478-496.
- [2] Topcu I B. The properties of rubberized concretes[J]. *Cement and Concrete Research*, 1995, (25): 304-310.
- [3] Ali N A, Amos A D, Roberts M. Use of ground rubber tires in portland cement concrete[C]. In proceeding of the international conference of concrete 2000. University of Dundee, UK 1993: 379-390.
- [4] Fattuhi N L, Clark L A. Cement-based materials containing shredded crap truck tyre rubber[J]. *Construction and Building Materials*, 1996, 10(4): 229-236.
- [5] Albano C, Camacho N, Reyes J, et al. Influence of scrap rubber addition to Portland I concrete composites: destructive and non-destructive testing[J]. *Composite Structures*, 2005, (71): 439-446.
- [6] 熊杰, 郑磊, 袁勇. 废橡胶混凝土抗压强度试验研究[J]. 混凝土, 2004, (12): 40-42.
- [7] 李丽娟, 谢伟锋, 陈智泽. 橡胶粉改性高强混凝土高温前后性能研究[J]. 混凝土, 2007, (2): 11-15.
- [8] 何政, 严捍东, 王全风. 废旧胶粉(粒)对轻骨料水泥砂浆强度的影响[J]. 新型建筑材料, 2006, (2): 8-10.
- [9] 张海波, 管学茂, 刘小屋, 等. 废旧橡胶颗粒对混凝土强度的影响及界面分析[J]. 材料导报, 2009, 23(4): 65-67.

堇青石对镁铝尖晶石质耐火材料抗热震性能的影响

作者: [于龙泉](#), [王杰曾](#), [汪澜](#), [考宏涛](#), [杨圣玮](#), [YU Long-quan](#), [WANG Jie-zeng](#), [WANG Lan](#), [KAO Hong-tao](#), [YANG Sheng-wei](#)

作者单位: [于龙泉, 考宏涛, YU Long-quan, KAO Hong-tao\(南京工业大学材料科学与工程学院, 南京, 210000\)](#), [王杰曾, WANG Jie-zeng\(瑞泰科技股份有限公司, 北京, 100024\)](#), [汪澜, 杨圣玮, WANG Lan, YANG Sheng-wei\(中国建筑材料科学研究总院, 北京, 100024\)](#)

刊名: [硅酸盐通报](#) 

英文刊名: [Bulletin of the Chinese Ceramic Society](#)

年, 卷(期): 2012, 31(4)

参考文献(7条)

1. [范泳;陶贵华;田江涛 水泥窑固体废弃物处理对耐火材料的影响及对策](#)[期刊论文]-[中国水泥](#) 2006(11)
2. [韩春华;谢峻林 预分解系统结皮堵塞的研究进展](#)[期刊论文]-[新世纪水泥导报](#) 2004(01)
3. [王杰曾;曾大凡 水泥窑用耐火材料](#) 2011
4. [陈全德;陈晶;崔素萍 解决预分解窑“粘结堵塞”难题的新进展](#) 1996(06)
5. [刘根荣 我国水泥窑用耐火材料的开发与应用](#)[期刊论文]-[水泥技术](#) 2000(02)
6. [董伟刚 镁铝尖晶石砖的应用与研究](#) 1997(06)
7. [沈鹤年 怎样看硅酸盐相图](#) 1974

本文链接: http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical_gsytb201204039.aspx