

镁橄榄石骨料的合成及其对镁橄榄石质耐火材料性能的影响

姚晓云 李友胜 李楠

武汉科技大学耐火材料与高温陶瓷国家重点实验室培育基地 武汉 430081

摘要 采用 XRD 分析了镁橄榄石碎矿细粉及其分别经 1 200 ~ 1 600 °C 3 h 煅烧后的物相组成,研究了煅烧温度和轻烧 MgO 加入量对镁橄榄石合成骨料显气孔率和体积密度的影响以及合成骨料对镁橄榄石质耐火材料常温物理性能的影响。结果发现:(1) 镁橄榄石原料经 1 200 ~ 1 600 °C 3 h 煅烧后,物相组成没有明显改变,主要以镁橄榄石相为主。(2) 随着煅烧温度的提高,合成骨料的显气孔率先降低后增高,体积密度先增大后减小;以不同煅烧温度合成的骨料为主要原料制备的镁橄榄石质耐火材料试样经 1 600 °C 3 h 处理后收缩趋势增大,显气孔率逐渐下降,体积密度增大,抗折强度没有明显变化,耐压强度缓慢增大。(3) 随着轻烧 MgO 加入量的增加,合成骨料的显气孔率先降低后增高,体积密度先增大后减小;轻烧 MgO 含量为 10% 时,合成骨料的显气孔率最小,体积密度最大;以添加轻烧 MgO 的合成骨料为主要原料制备的镁橄榄石质耐火材料试样收缩增大,显气孔率降低,体积密度增大,抗折强度先下降后增高,耐压强度先增高后降低。

关键词 镁橄榄石,合成骨料,煅烧温度,轻烧 MgO

镁橄榄石属碱性耐火材料,热导率为镁质耐火材料的 1/4 ~ 1/3,且不水化,化学稳定性好,熔点高,有很好的抗熔融金属侵蚀作用,高温下同大多数耐火材料的相容性好^[1],在高温热工设备中用途广泛。

我国镁橄榄石资源丰富,但开发应用比较单一,生产中大量的碎矿细粉被废弃,同时对环境造成污染^[2]。本工作利用废弃的镁橄榄石碎矿细粉合成镁橄榄石骨料,并研究了合成骨料的特性及其对镁橄榄石质耐火材料性能的影响。

1 试验

1.1 原料及试验方案

采用镁橄榄石碎矿细粉和轻烧 MgO 来合成镁橄榄石骨料。镁橄榄石碎矿和轻烧 MgO 的化学组成见表 1。采用 XRD 确定镁橄榄石碎矿及其经 1 200 ~ 1 600 °C 保温 3 h 煅烧后的物相组成,研究煅烧温度及轻烧 MgO 加入量对合成骨料显气孔率和体积密度的影响。制备合成骨料的配比和合成条件见表 2。

表 1 镁橄榄石碎矿和轻烧 MgO 的化学组成(w)

Table 1 Chemical compositions of forsterite material and light-burned MgO %

项 目	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SiO ₂	FeO	I. L.
镁橄榄石	0.66	5.11	0.57	41.16	36.00	2.53	14.62
轻烧 MgO	1.93	-	1.52	54.55	9.62	-	31.27

表 2 合成骨料的配比(w)和煅烧条件

Table 2 Formulas of aggregate specimens and firing condition %

编 号	A1	A2	A3	A4	A5	A6
煅烧条件	1 400 °C 3 h	1 500 °C 3 h	1 600 °C 3 h	1 400 °C 3 h	1 400 °C 3 h	1 400 °C 3 h
镁橄榄石碎矿细粉	100	100	100	95	90	85
轻烧 MgO	0	0	0	5	10	15

进一步研究了合成骨料对镁橄榄石质耐火材料常温物理性能的影响。采用合成骨料、镁砂、镁橄榄石熟料制备镁橄榄石质耐火材料。其中,镁砂化学组成(w): Al₂O₃ 0.76%, Fe₂O₃ 0.62%, CaO 1.60%, MgO 93.11%, SiO₂ 2.96%, I. L. 0.62%; 镁橄榄石熟料化学组成(w): Al₂O₃ 0.72%, Fe₂O₃ 8.64%, CaO 0.66%, MgO 47.34%, SiO₂ 41.25%, FeO 0.79%, I. L. 1.07%。试样配比见表 3,每组试样中采用的合成骨料按照序号同表 2 对应。

表 3 镁橄榄石质耐火材料试样的配料组成(w)

Table 3 Compositions of forsterite refractories %

编 号	B1	B2	B3	B4	B5	B6
合成骨料	3 ~ 1 mm	30	30	30	30	30
	≤ 1 mm	30	30	30	30	30
镁橄榄石熟料	≤ 0.088 mm	10	10	10	15	20
镁砂	≤ 0.088 mm	30	30	30	25	15

* 姚晓云,男,1981年生,硕士。

E-mail: 71042663@163.com

收稿日期:2007-09-12

1.2 试样制备及性能检测

按照表2配料后混合均匀,在150 MPa的压力下制备成 $\phi 50 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$ 的试样,经选定的煅烧条件煅烧后,检测试样的显气孔率和体积密度,然后破碎成所需粒度的骨料。

按照表3配料,添加4%纸浆废液混合均匀后,在150 MPa的压力下,制备成 $25 \text{ mm} \times 25 \text{ mm} \times 125 \text{ mm}$ 的试样,分别经 $110 \text{ }^\circ\text{C} \ 24 \text{ h}$ 和 $1600 \text{ }^\circ\text{C} \ 3 \text{ h}$ 处理后,检测烧后试样的线变化率、显气孔率、体积密度、抗折强度和耐压强度。

采用XRD分析镁橄榄石碎矿及其分别经 $1200 \text{ }^\circ\text{C} \ 3 \text{ h}$ 、 $1300 \text{ }^\circ\text{C} \ 3 \text{ h}$ 、 $1400 \text{ }^\circ\text{C} \ 3 \text{ h}$ 、 $1500 \text{ }^\circ\text{C} \ 3 \text{ h}$ 和 $1600 \text{ }^\circ\text{C} \ 3 \text{ h}$ 下处理后的物相组成。

2 结果与讨论

2.1 煅烧温度对材料性能的影响

镁橄榄石碎矿及其分别在 1200 、 1300 、 1400 、 1500 、 $1600 \text{ }^\circ\text{C}$ 下保温 3 h 煅烧后的XRD图谱如图1所示。可以看出:镁橄榄石原矿中含有大量的蛇纹石相 $3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,同时含有橄榄石相 $(\text{Mg} \cdot \text{Fe})\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ 、水镁石 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、铁酸镁 MgFe_2O_4 和少量的滑石 $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。经高温煅烧后,原料中的蛇纹石、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 MgFe_2O_4 和少量的滑石都转化为镁橄榄石相和顽火辉石相。根据文献[3-5]报道,镁橄榄石中的铁元素大多以 Fe^{2+} 或者 Fe^{3+} 的形式在镁橄榄石中形成固溶体,即 $2(\text{Mg} \cdot \text{Fe})\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ 。煅烧过程中,水镁石分解生成活性 MgO , MgO 同其他反应生成的 $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ 和 SiO_2 反应生成 $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$,并伴随 Fe^{2+} 到 Fe^{3+} 的转换,同时生成 MgFe_2O_4 。从衍射峰还可以看出,煅烧温度高于 $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ 后,原料的物相组成并没有明显改

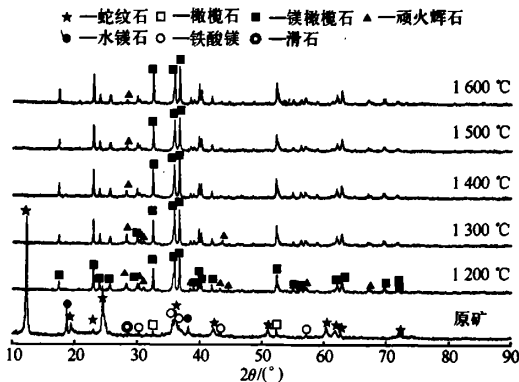


图1 不同温度煅烧后镁橄榄石原料的物相组成

Fig. 1 Phase compositions of forsterite material fired at different temperatures

变,主要是以镁橄榄石相为主的高温相。

煅烧条件分别为 $1400 \text{ }^\circ\text{C} \ 3 \text{ h}$ 、 $1500 \text{ }^\circ\text{C} \ 3 \text{ h}$ 和 $1600 \text{ }^\circ\text{C} \ 3 \text{ h}$ 时,所合成镁橄榄石骨料的显气孔率和体积密度如表4所示。可以看出,随着煅烧温度的提高,合成骨料的显气孔率先减小后增大,体积密度先增大后减小。

表4 不同温度煅烧后合成骨料的显气孔率和体积密度
Table 4 A. P. and B. D. of synthesized forsterite aggregate fired at different temperatures

合成骨料编号	A1 ($1400 \text{ }^\circ\text{C}$)	A2 ($1500 \text{ }^\circ\text{C}$)	A3 ($1600 \text{ }^\circ\text{C}$)
显气孔率/%	22	21	24
体积密度/ $(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	2.61	2.63	2.53

以不同温度煅烧的合成骨料制备的镁橄榄石质试样(B1~B3)于 $1600 \text{ }^\circ\text{C} \ 3 \text{ h}$ 热处理后的常温物理性能如图2所示。可以看出:试样经 $1600 \text{ }^\circ\text{C} \ 3 \text{ h}$ 处理后均收缩,且随着合成骨料煅烧温度的提高,收缩趋势增大;随着合成骨料煅烧温度的提高,试样的显

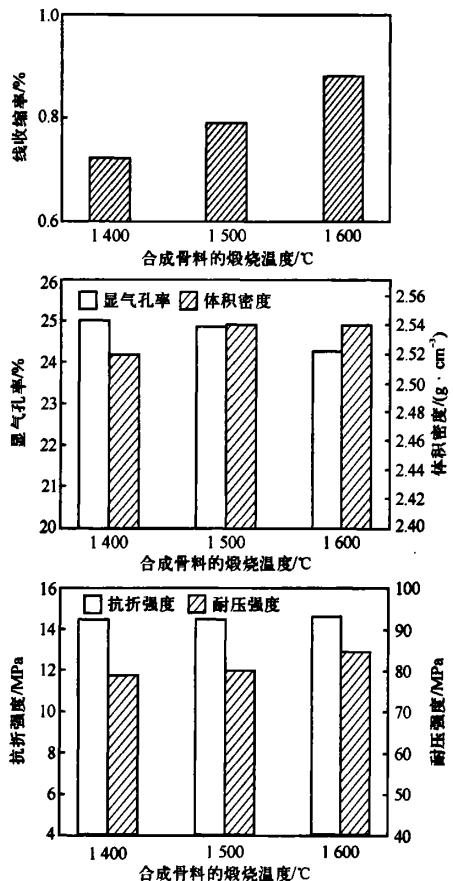


图2 合成骨料的煅烧温度对镁橄榄石质试样($1600 \text{ }^\circ\text{C} \ 3 \text{ h}$)常温物理性能的影响

Fig. 2 Influence of firing temperature of synthesized aggregate on physical properties of forsterite specimens fired at $1600 \text{ }^\circ\text{C}$ for 3 h

气孔率逐渐下降,体积密度增大,抗折强度没有明显变化,耐压强度缓慢增大。从试样中骨料和基质的烧结状况分析,采用较低温度合成骨料的试样经 1 600 °C 3 h 处理后,骨料的烧结收缩较大,为试样中 Fe^{2+} 转化成 Fe^{3+} 提供了有利条件,由此产生的体积膨胀部分抵消了试样的烧结收缩,使得试样的烧结收缩较小;而以较高温度煅烧料为骨料的试样,由于骨料预烧结程度大,经 1 600 °C 3 h 处理时,骨料烧结收缩减弱,有效阻止了试样中 Fe^{2+} 转化成 Fe^{3+} ,相应带来的体积效应减弱,且骨料中的顽火辉石与包裹在其表面的 MgO 反应,形成的 MgO - Fe_2O_3 - SiO_2 和 MgO - FeO - SiO_2 低熔点相促进了烧结,加大试样的烧结收缩,使试样显气孔率下降,体积密度增大,也提高了试样的耐压强度。

2.2 轻烧 MgO 加入量对材料性能的影响

表 5 为 1 400 °C 3 h 煅烧合成骨料的性能。可以看出:随着轻烧 MgO 加入量的增加,合成骨料的显气孔率先减小后增大,体积密度先增大后减小;轻烧 MgO 含量为 10% 时,合成骨料的显气孔率最小,体积密度最大。在骨料中添加轻烧 MgO,可使低熔点顽火辉石转化为镁橄榄石, Fe_2O_3 转化为铁酸镁高熔点相,使合成骨料在高温下更加稳定。在煅烧过程中,原料的烧失产生很多贯穿气孔,添加轻烧 MgO 后,由于其活性高,促进材料高温烧结,使合成骨料显气孔率下降,体积密度升高;但当其加入量过多时,骨料中低熔点物相减少且轻烧 MgO 烧失量较大,导致合成骨料的显气孔率增大。本试验结果表明,轻烧 MgO 加入量为 10% 时较理想。

表 5 不同轻烧 MgO 含量的合成骨料的显气孔率和体积密度 (1 400 °C 3 h 烧后)

Table 5 A. P. and B. D. of synthesized aggregate specimens with different additions of light-burned MgO fired at 1 400 °C for 3 h

试样编号	A1	A4	A5	A6
显气孔率/%	22	15	10	17
体积密度/(g · cm ⁻³)	2.61	2.67	2.79	2.75

图 3 示出了以添加轻烧 MgO 的合成骨料 (1 400 °C 3 h) 为主要原料制备的镁橄榄石质试样于 1 600 °C 3 h 烧后的常温物理性能。可以看出:随着合成骨料中轻烧 MgO 加入量的增大,试样收缩增大,显气孔率减小,体积密度增大,抗折强度先下降后增大,耐压强度先增大后减小。这是由于随着合成骨料中轻烧 MgO 加入量的增加,试样基质中 MgO 含量下降, MgO 与 SiO_2 的质量比降低,骨料和基质烧结状况发生了

改变。首先,随着基质中 MgO 含量下降,基质中橄榄石相含量增多, SiO_2 和 Fe_2O_3 含量增大, MgO - Fe_2O_3 - SiO_2 系能促进基质烧结,导致试样的收缩加剧,显气孔率下降,体积密度升高;其次,由于基质中 MgO 含量减小,包裹在骨料周围的 MgO 也相应减少,在骨料边界上,基质中 MgO 跟顽火辉石相的反应量减少,骨料跟基质的烧结结合强度下降,但是由于基质部分烧结程度提高,结合强度增大,导致试样抗折强度先下降后慢慢上升;试样的耐压强度与骨料的支撑作用密切相关,添加轻烧 MgO 后的骨料在高温下稳定性提高,耐压强度增大,但随着轻烧 MgO 加入量的增大,骨料和基质部分的烧结减弱,所以试样耐压强度又稍有下降。

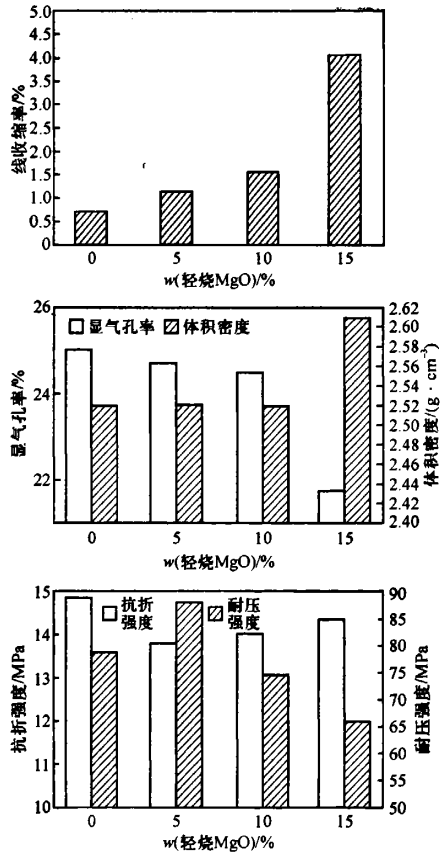


图 3 合成骨料中轻烧 MgO 加入量对 1 600 °C 3 h 烧后镁橄榄石质试样常温物理性能的影响

Fig. 3 Influence of light-burned MgO addition in aggregate on physical properties at room temperature of forsterite specimens fired at 1 600 °C for 3 h

3 结论

(1) 在 1 200 °C 以上煅烧镁橄榄石碎矿时,原料的物相组成并没有明显改变,以镁橄榄石相为主。

(2)随着煅烧温度的提高,合成骨料的显气孔率先减小后增大,体积密度先增大后减小;以不同温度煅烧的合成骨料为主要原料制备的试样经1 600 ℃ 3 h处理后收缩趋势增大,显气孔率逐渐下降,体积密度增大,抗折强度没有明显变化,耐压强度缓慢增大。

(3)随着轻烧 MgO 加入量的增加,合成骨料的显气孔率先减小后增大,体积密度先增大后减小;轻烧 MgO 加入量为 10% 时,合成骨料的显气孔率最小,体积密度最大;以添加轻烧 MgO 的合成骨料为主要原料制备的镁橄榄石质耐火材料试样收缩增大,显气孔率减小,体积密度增大,抗折强度先下降后增大,耐压

强度先增大后减小。

参考文献

- [1] 王维邦. 耐火材料工艺学(第2版). 北京:冶金工业出版社, 2003:150-156
- [2] 靳亲国. 河南橄榄石的生产加工及开发应用. 耐火材料, 2003, 37(2):117-118
- [3] 李明德. 橄榄石的蛇纹石化、滑石化、水镁石化的热力学讨论. 矿物岩石, 1993, 9(13):81-85
- [4] 李晓明, 赵顺. 镁橄榄石质浇注料的研究. 陶瓷工程, 1992, 33(1):5-7
- [5] 李晓明, 刘宏伟. 镁橄榄石不烧砖的研究. 四川冶金, 1992, (4): 63-66

Synthesis of forsterite aggregate and its effect on properties of forsterite refractories/Yao Xiaoyun, Li Yousheng, Li Nan//Naihuo Cailiao. -2008, 42(3):205

The phase compositions of forsterite powder before and after being fired from 1 200 ℃ to 1 600 ℃ for 3 h were analyzed by XRD. And the influences of firing temperature and light-burned MgO addition on apparent porosity and bulk density of synthesized forsterite aggregate, the synthesized aggregate on physical properties of forsterite refractories at room temperature were studied. The results showed that: 1) After being fired from 1 200 ℃ to 1 600 ℃ for 3 h, the phase composition had no obvious change, the main phase was forsterite; 2) When the firing temperature increased, the apparent porosity of the synthesized aggregate changed from decline to increase; After treating at 1 600 ℃ for 3 h, the shrinkage of the specimens prepared with the synthesized aggregate increased, apparent porosity decreased, bulk density increased, CCS increased slowly, but the CMOR has no obvious change; 3) When the addition of light-burned MgO increased, the apparent porosity of the aggregate changed from decrease to increase, but the bulk density changed from increase to decrease; when the addition of light-burned MgO was 10%, the apparent porosity of the aggregate was the lowest, but the bulk density was the biggest. The forsterite refractories specimens using synthesized aggregate with light-burned MgO had increased shrinkage, reduced apparent porosity, increased bulk density, and the CMOR changed from decrease to increase, the CCS changed from increase to decrease.

Key words: Forsterite, Synthesized aggregate, Calcination temperature, Light-burned magnesia

Author's address: The Hubei Province Key Laboratory of Refractories and Ceramics—Ministry-Province Jointly-Constructed Cultivation Base for State Key Laboratory, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China



· 专利信息 ·

一种氮化铝水解结合耐火材料

申请号: 200710019768.3

申请日: 2007.02.09

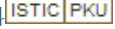
公开(公告)号: CN101037342

公开(公告)日: 2007.09.19

申请(专利权)人: 江苏苏嘉集团新材料有限公司

本发明涉及一种用于炼钢系统(如钢包内衬、水口座砖、透气砖、电炉底电极套砖等部位)的氮化铝水解结合耐火材料。该耐火材料的配方中含有高熔点耐火主料(包括刚玉、矾土、氧化镁、镁铝尖晶石中的一种或多种)87~99份,氮化铝0.2~8份,外加剂0.02~5份(均按物料的质量计)。在施工时,外加占组分总质量2~7份的施工用水搅拌,利用氮化铝的水解反应,使该耐火材料固化、结合。这种浇注料不依靠水泥、磷酸盐、硅微粉结合,由氮化铝水解产生 AlOOH(勃姆石)、Al(OH)₃,并消耗水,使该耐火材料固化、结合。由于避免了水泥、磷酸盐、硅微粉等常用结合剂带入低熔点物对材料高温性能的影响,因此使该浇注料具有良好的抗渣侵蚀性能和高温强度。

镁橄榄石骨料的合成及其对镁橄榄石质耐火材料性能的影响

作者: 姚晓云, 李友胜, 李楠, Yao Xiaoyun, Li Yousheng, Li Nan
作者单位: 武汉科技大学耐火材料与高温陶瓷国家重点实验室培育基地, 武汉, 430081
刊名: 耐火材料 
英文刊名: REFRACTORIES
年, 卷(期): 2008, 42 (3)

参考文献(5条)

1. 王维邦 [耐火材料工艺学](#) 2003
2. 靳亲国 [河南橄榄石的生产加工及开发应用](#) [期刊论文]-[耐火材料](#) 2003 (02)
3. 李明德 [橄榄石的蛇纹石化、滑石化、水镁石化的热力学讨论](#) [期刊论文]-[矿物岩石](#) 1993 (13)
4. 李晓明;赵顺 [镁橄榄石质浇注料的研究](#) 1992 (01)
5. 李晓明;刘宏伟 [镁橄榄石不烧砖的研究](#) 1992 (04)

本文读者也读过(10条)

1. 徐建峰. 石干. 马明军. Xu Jianfeng. Shi Gan. Ma Mingjun [MgO加入量和煅烧温度对镁橄榄石材料相组成的影响](#) [期刊论文]-[耐火材料](#) 2008, 42 (5)
2. 邓承继. 卫迎锋. 祝洪喜. 白晨. 潘超. Deng Chengji. Wei Yingfeng. Zhu Hongxi. Bai Chen. Pan Chao [MgO加入量和烧成温度对镁橄榄石材料物相组成和性能的影响](#) [期刊论文]-[武汉科技大学学报 \(自然科学版\)](#) 2010, 33 (4)
3. 袁广亮. 蒋明学. Yuan Guangliang. Jiang Mingxue [轻质镁橄榄石砖的研制](#) [期刊论文]-[耐火材料](#) 2010, 44 (5)
4. 范建良. 郭守国. 史凌云. 刘学良. FAN Jian-liang. GUO Shou-guo. SHI Ling-yun. LIU Xue-liang [合成镁橄榄石的矿物学研究](#) [期刊论文]-[人工晶体学报](#) 2007, 36 (6)
5. 胡莉敏. 李楠. HU Limin. Li Nan [原位分解制备高强度轻质镁橄榄石材料](#) [期刊论文]-[耐火材料](#) 2005, 39 (4)
6. 杜勇慧. 张铁臣. 苏作鹏. 崔启良. DU Yong-Hui. ZHANG Tie-Chen. SU Zuo-Peng. CUI Qi-Liang [镁橄榄石和顽辉石的高温高压合成](#) [期刊论文]-[高压物理学报](#) 2006, 20 (3)
7. 窦刚. 李友胜. 李胜. 李楠 [含石灰石的镁橄榄石质中间包涂料的性能研究](#) [期刊论文]-[耐火材料](#) 2010, 44 (2)
8. 王相丰. 李艳丽. 裘富伟. 候泽. 张义先. 李政杰 [优质镁橄榄石砖的研制](#) [期刊论文]-[国外耐火材料](#) 2006, 31 (3)
9. 霍素珍. 李连洲 [具有发展前景的耐火原料—镁橄榄石](#) [期刊论文]-[国外耐火材料](#) 2004, 29 (1)
10. 张斯博. 汪琦 [用铁尾矿和菱镁石尾矿制备镁橄榄石轻质隔热耐火材料工艺方法](#) [期刊论文]-[科技信息](#) 2009 (3)

本文链接: http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical_nhcl200803011.aspx