

$\text{Al}_2\text{O}_3-3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2-\text{ZrO}_2$ 耐火材料的相组成

摘要: $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{ZrO}_2$ 系耐火材料应用范围广, 特别被用作陶瓷辊, 具有力学强度高、抗热震性能优良、耐碱类化合物侵蚀和高温蠕变率低的特性。 $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{ZrO}_2$ 系耐火材料性能很大程度上取决于其结晶相和玻璃相的总量和化学成分, 采用定量 XRPD 和 XRF 研究了原料中 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 比和氧化铝颗粒尺寸分布对结晶相和玻璃相的总量及其化学成分的影响。耐火材料由莫来石、刚玉、 ZrO_2 的多晶体和总量各异的玻璃相组成。莫来石含量及其晶胞参数和成分随烧成温度改变, 但主要受原料中 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 比的影响。

关键词: 莫来石; $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{ZrO}_2$; 刚玉; 玻璃相; 耐火材料; 氧化锆

中图分类号: TQ175.74

文献标识码: A

文章编号: 1673-7792 (2011) 02-0038-04

1 前言

$\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{ZrO}_2$ 系耐火材料的一个重要种类是基于刚玉、莫来石和斜锆石结构。其广泛用在供料通路、加料器和玻璃熔融炉, 如冲头、管、通路、桥砖和料碗等。这类材料也广泛用于生产瓷砖、餐具和卫生洁具的快速烧成窑的耐火材料辊。在这方面, 过去 10 年烧成技术经历了快速革新, 承担着节能和缩短烧成时间的压力。为满足瓷砖尺寸和快速烧成件的成分改变等日益增长的要求, 需要改进陶瓷辊性能和成分。目前试验涉及改善耐火度 (更高的操作温度, 高达 1 300℃)、抗热震性能 (ΔT 约 1 200℃)、抗碱金属和碱土金属侵蚀 (来自所接触的坯体和釉)、由辊子长度增加导致的蠕变 (超过 450cm) 和由瓷件所增加的负荷 (从 $10\text{kg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 增至 $20\text{kg} \cdot \text{cm}^{-2}$) 等几个方面。

$\text{Al}_2\text{O}_3-3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2-\text{ZrO}_2$ 耐火材料由高岭土、高岭土熟料、具有各种粒径分布的氧化铝和锆化合物 (包括氧化锆和莫来石) 组成。其烧成温度一般位于 1 400~1 500℃, 同时延长保温时间。合成相成分由莫来石、刚玉、氧化锆多形体和总量各异的玻璃相构成。烧成过程中经历了几种相转变:

(a) 黏土矿物分解, 包括 500℃左右时高岭土失去结晶水, 超过 1 000℃进一步转变成莫来石和二氧化硅;

(b) 超过 1 300℃时石英通常消失, 合成为莫来石或进入液相;

(c) 超过 1 400℃时锆英石分解成氧化锆, 氧

化锆在冷却时会发生多晶转变, 由四方晶型转变成单斜晶型, 因此最终产品中含有两相。

如此可观的成分变动, 一定程度上取决于烧成温度引起的相变化, 能够显著影响耐火材料的技术性能。为此, 通过改变原料总量和颗粒尺寸分布, 集中研究改善 $\text{Al}_2\text{O}_3-3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2-\text{ZrO}_2$ 耐火材料的性能, 特别是力学性能、抗热震特征和抗侵蚀性。例如, 通过增加锆英石数量或增加氧化铝细粉量, 显著降低气孔率, 提高了致密化程度。伴随着产生的液相填充了颗粒间气孔, 可以观察到快速烧结。

因此, 相组成决定了 $\text{Al}_2\text{O}_3-3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2-\text{ZrO}_2$ 耐火材料的许多技术性能。例如, 由于莫来石的热膨胀系数远低于刚玉, 可以预见增加莫来石/刚玉比, 可以改善抗热震性能。另一方面, 玻璃相的数量和化学成分在很大程度上决定了高温蠕变性能和抗碱类化合物侵蚀性能。

至少, 已有文献主要从技术角度处理 $\text{Al}_2\text{O}_3-3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2-\text{ZrO}_2$ 耐火材料, 而对发生在烧结过程的相转变程度依然认识得不充分。本文的目的是通过改变原料组成和烧成温度, 研究相组成、莫来石化学成分和玻璃相是如何变化的, 以试图弥补上述缺陷。特别是通过定量 XRD 分析, 评估各种 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 比和不同氧化铝颗粒分布的影响。

2 试验过程

为了获得广泛的化学成分 (特别是 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 比) 和氧化铝颗粒分布, 设计了适合工业耐火材料的 23 种配料。每种配料含有高岭土 (20%~30%)、

具有各种颗粒分布的氧化铝 (50%~60%)、锆的化合物 (10%~15%) 和无定形二氧化硅 (<5%)。

总之, 配料位于接近莫来石成分的 Al_2O_3 - SiO_2 - ZrO_2 三元相图内, 具有近似恒定的 ZrO_2 含量, 但是 Al_2O_3 和 SiO_2 数量变化显著(图1)。特别是, Al_2O_3/SiO_2 比介于 3~6.5, 同时粗颗粒氧化铝 (48目)占氧化铝原料的重量比介于 0.1~0.6(图2)。

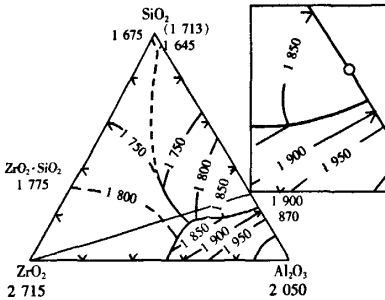


图1 Al_2O_3 - ZrO_2 - SiO_2 相图

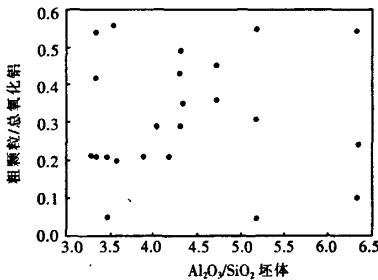


图2 所选择的23种配料的 Al_2O_3/SiO_2 比和粗颗粒氧化铝分数

所有陶瓷坯体经历一个类似耐火材料的工业化处理过程 (按照试验曲线)。特别是实现了下列工作阶段:

- 手混原料, 加入 13%~15% 水润湿, 然后储存 24h;
- 通过风动工具挤压成 100mm×20mm×10mm 的长条;
- 自然干燥 24h, 在电炉内 $105 \pm 5^\circ C$ 干燥 1 夜;
- 在静态空气的电炉内烧成, 具有类似工业周期 (保温 8h, 1 个周期 30h), 最高烧成温度分别为 $1400^\circ C$ 和 $1500^\circ C$ 。

通过鄂破破碎烧后试样 (<10mm)、环锤细破 (<1mm)、湿球磨 (<0.06mm), 在电炉内于 $105^\circ C$ 干燥 1 夜, 用玛瑙研钵离解。用定量相分析表征粉

体 (XRPD, $CuK\alpha$ 放射, 2θ 范围 $10\sim80^\circ$, 扫描速率 0.02° , 每隔 4s 扫描 1 次)。加入 10% TiO_2 作为内部标准制备样品, 遵循 RIR(参照强度比)和使用 GSASEXP GUI 软件的 Rietveld 精细技术处理。每一种 X-射线粉末的衍射图谱由近似 4 000 数据点和 400 个反射组成; 图 3 (略)显示了 Rietveld 精细技术的示例。莫来石的起始结构模型取自 Bab 和 Okada, 选取温度接近坯体的烧成温度 ($1400^\circ C$ 和 $1600^\circ C$); 刚玉取自 Oetzel 和 Heger, 多晶氧化锆取自 Wang, 金红石取自 NIST 数据库。

由原料的总化学成分减去各种结晶相 (按照各自的化学计量式, 如莫来石、刚玉和氧化锆) 的单个组成, 计算了玻璃相的化学成分, 再标准化为 100%。

在本研究中, 根据总量采用等高线图解释了所研究的相转变。由 Statistica 软件获得等高线图, 每个曲线均是由生成的三维表面经优化后的线性内插法获得。以粗颗粒占原料中氧化铝的分数作纵坐标而坯体中 Al_2O_3/SiO_2 比作横坐标, 用图形分类了 Al_2O_3 - SiO_2 - ZrO_2 系统。由颜色场表征了在两个烧成温度 ($1400\sim1500^\circ C$) 下各种相的总量。

3 结果与讨论

所研究的工业耐火材料由莫来石、刚玉、氧化锆 (斜锆石多为四方相) 和玻璃相组成。主相为莫来石, 通常由 $1400^\circ C$ 烧成后 50%~60% 上升至 $1500^\circ C$ 烧成后的 60%~80%。如文献所介绍的, 莫来石含量增加必然有相应的比例的刚玉相下降, 刚玉相总量从 $1400^\circ C$ 烧成后的 20%~35% 降至 $1500^\circ C$ 烧成后的 15%~30%, 同时氧化锆基本保持为常量 (2%~6%)。玻璃相在低温烧成时含量相对较少 (10%~13%), 经 $1500^\circ C$ 烧成后显著增加至 15%~25%。

莫来石的晶胞参数在一个较小范围内变动 ($0.755nm < a < 0.763nm$, $0.7688nm < b < 0.7692nm$, $0.2884nm < c < 0.2887nm$), 对应着正交晶格。在此范围内, 如文献所预测的, 随着烧成温度升高, 晶胞体积增加, 表明莫来石的化学成分发生了改变 (图 4); 经过 $1500^\circ C$ 烧成的莫来石中氧化铝含量 [62%~63.5% (摩尔)] 高于 $1400^\circ C$ 烧成试样 [61%~62% (摩尔)]。莫来石的化学计量也取决于原料成分; 增加坯体中的 Al_2O_3/SiO_2 比, 对于两个烧成

温度可以分别观察到莫来石的富铝化趋势，并证实了先前的观察(图5)。另一方面，这种变化只发生在一个很小的范围内，即莫来石量增大，其氧化铝含量降低(图6)。由于等高线图上的场近似平行于氧化铝颗粒尺寸分布轴，同时氧化铝颗粒尺寸分布并不显著影响莫来石的合成，故莫来石总量似乎只受原料中的 Al_2O_3/SiO_2 比影响(图7)。

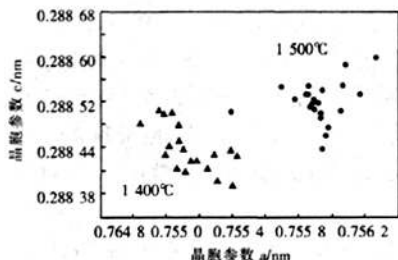


图4 在不同烧成温度下莫来石晶胞参数 a 和 c 的变化

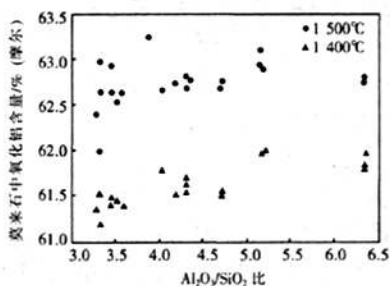


图5 坯体中 Al_2O_3/SiO_2 比与莫来石中氧化铝含量的关系

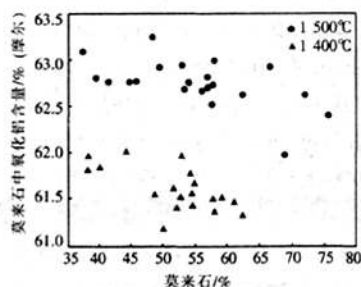


图6 坯体中莫来石量与莫来石中氧化铝含量的关系

如图8中等高线图所评估的，在烧成过程中刚玉相的稳定性很大程度上取决于 Al_2O_3/SiO_2 比。氧化铝原料的颗粒尺寸对最终刚玉含量影响有限，这多少有些不可预料。

烧结时， $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 - Al_2O_3 - ZrO_2$ 耐火材料经历一个复杂的化学平衡，不但涉及相含量，而且涉

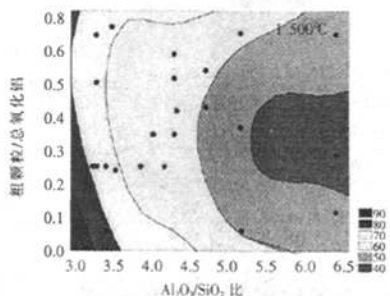
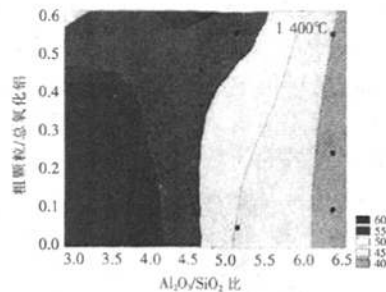


图7 在两种烧成温度下(1400~1500°C)，以坯体中 Al_2O_3/SiO_2 比和粗颗粒(48目)占原料中总氧化铝分数为函数绘制的莫来石含量等高线图

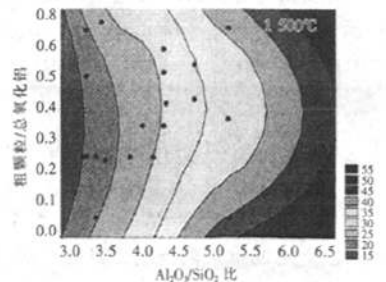
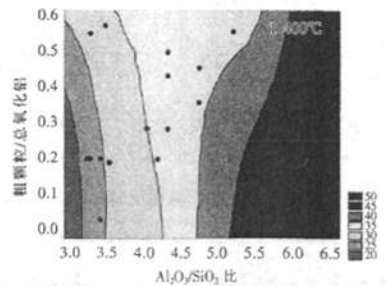


图8 在两种烧成温度下(1400~1500°C)，以坯体中 Al_2O_3/SiO_2 比和粗颗粒(48目)占原料中总氧化铝分数为函数绘制的刚玉含量等高线图

及莫来石和玻璃相的成分。实际上，在两种烧成温

度下, 形成于 1 400~1 500℃范围内的玻璃相显示了一个广泛的成分波动, 就 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 比而言, 一定程度上随原料中 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 比波动而变化, 其值从小于 0.5 变化到约 6 (图 9)。此成分范围存在差异, 而且比文献报道的更宽, 也许可以解释各种特征 (如耐碱侵蚀、蠕变等)。

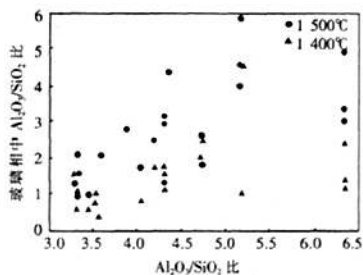


图 9 原料中 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 比与玻璃相中 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 比之间的关系

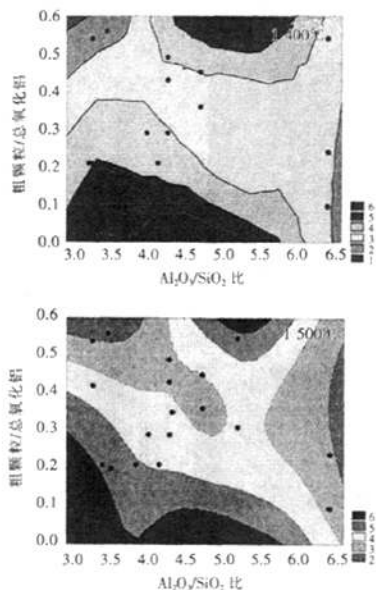


图 10 在两种烧成温度下 (1 400~1 500℃), 以坯体中 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 比和粗颗粒 (48 目) 占原料中总氧化铝分数为函数绘制的氧化锆含量等高线图

残余氧化锆数量基本不受烧结温度影响, 总是介于 2%~6%。然而, 如等高线图 10 所示, 其主要受氧化铝原料的颗粒尺寸分布影响。当粗颗粒氧化铝的分数很大 (>0.5) 或很小 (<0.2) 时, 氧化锆比较稳定。比较有趣的是, 玻璃相含有相对较多的

氧化锆数量, 接近原料中氧化锆总量的 1/3。除了其玻璃相含量较高外, 这种情况可以解释 $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$ 耐火材料优异的抗碱侵蚀性能。

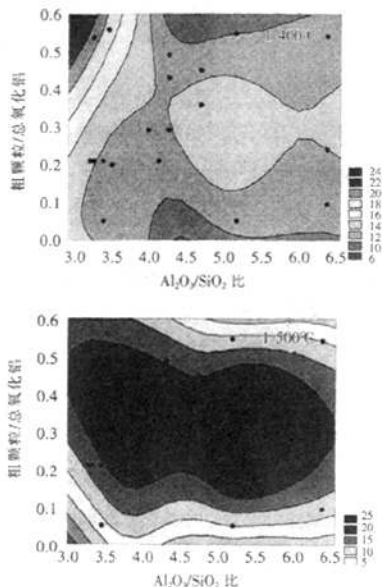


图 11 在两种烧成温度下 (1 400~1 500℃), 以坯体中 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 比和粗颗粒 (48 目) 占原料中总氧化铝分数为函数绘制的玻璃相含量等高线图

在液相温度 1 750~1 850℃, 即高于实际烧结温度, 在 $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{ZrO}_2$ 三元相图中绘制玻璃相的化学成分分布。因此, 来自高岭土中的杂质倾向聚集在液相中, 其重要作用是显著降低了熔化温度。玻璃相中这些杂质的总量可以预计在下列范围: Fe_2O_3 0.3%~0.5%; TiO_2 0.2%~0.5%; 碱土元素 0.1%~0.3%; 碱类 0.1%~0.4%。

在 $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{ZrO}_2$ 系统的 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$ 耐火材料部分内, 影响相平衡的一个关键因素可能是可用的二氧化硅数量。原料中的二氧化硅决定了合成莫来石的数量。由于莫来石成分向富铝移动, 这种数量增加以消耗玻璃相为基础。

对于所有样品, 1 400℃时玻璃相的总量波动窄 (10%~15%), 而在 1 500℃时其总量实际上增加到 30% (图 11)。等高线图显示形成玻璃相不取决于 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 比, 但主要依赖于氧化铝原料的颗粒尺寸分布; 粗氧化铝分数位于 0.2~0.5 时, 烧结时能形成超过 20% 的液相。

(下转第 49 页)

料体积的所有 MgO 颗粒都会形成了含 45%MnO 的 (Mg, Mn)O 固溶体。因此, 由 10t 电炉炉渣中 (Mg, Mn)O 固溶体随后的完全分解导致的炉渣成分变化并不重要。尽管某些 MnO 会暂时处于固态, 但是就耐火砖的机械性能而言, 固溶体似乎不会导致严重的损害。MnO 具有相同的岩盐晶体结构而且具有大致上和 MgO 相同的单晶格尺寸。因此, 没有观察到由于 (Mg, Mn)O 固溶体的形成而导致的体积膨胀, 在显微结构中也没有认为会有体积膨胀。

4 结论

将 MgO-C 耐火材料试样与含有 <1%、13% 和 26%MnO 含量的炉渣进行了接触。基于宏观的和微观的研究, 得出了如下结论:

(1) 由于耐火材料中的碳的不润湿特性, 耐火材料中的碳相限定了耐火砖中炉渣的渗透, 因此限定了总体的渗透。然而, 炉渣渗透到了方镁石颗粒间。该问题可以通过用熔融镁砂来解决。

(2) 当浸入到未与 MgO 饱和的炉渣中时, 观察到了高的蚀损速度。为了限制 MgO 基耐火材料的损毁, 采用 MgO 炉渣饱和的方法是重要的。采用热动态计算检验了 MgO 的分解。预测的结果与

实验观察到的情况极其一致。

(3) 在炉渣和耐火材料的界面处发现了金属颗粒, 是由外来碳的氧化所致。对于缺乏 MnO 的炉渣, Cr 是在金属颗粒中发现的主要元素, 而在富含 MnO 的炉渣的金属颗粒中检测出了 Mn 和铬。这些观察到的结果与动态计算结果一致。虽然后者显示出碳的氧化随着 MnO 的含量而增加, 但是由于碳对炉渣的不润湿性以及 MgO 吸收了 MnO, 故这种反应受到了限制。

(4) 通过热动态计算预测出了 (Mg, Mn)O 固溶体的形成, 采用实验方法在浸入到富含 MnO 的炉渣中的试样的热面也观察到了 (Mg, Mn)O 固溶体。虽然这代表了 MnO 损失的一个原因, 但是从耐火材料蚀损的观点来看, 形成固溶体是有限的。

基于这些结论而且考虑到进行的仅仅是静态的一些试验, 预期由不含镍奥氏体不锈钢生产的富含 MnO 炉渣不会导致电炉用耐火材料炉衬产生严重的蚀损。

张国富 编译

王晓阳 校

收稿日期: 2010-11-01

(上接第 41 页)

4 结论

烧成时引起相转变的详细知识是设计具有优异性能的 $Al_2O_3-3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2-ZrO_2$ 耐火材料的基础, 其相组成包括莫来石、刚玉、氧化锆和玻璃相。这些相的数量和化学成分波动取决于烧成温度、原料中的 Al_2O_3/SiO_2 比和氧化铝原料的颗粒尺寸分布。

莫来石总量、晶胞参数和成分随烧成温度但主要受原料中 Al_2O_3/SiO_2 比影响。其结构为正交晶系, 从 1400℃ 升至 1500℃, 其晶胞体积增加, 而化学计量倾向于富铝。

烧成时, 刚玉参与反应的程度取决于原料中的 Al_2O_3/SiO_2 比, 但非常出乎预料的是, 受氧化铝原料颗粒尺寸分布影响不显著。

氧化锆原料涉及高温反应, 溶解了大约 1/3 的氧化锆, 可能增加了玻璃相优异的抗碱侵蚀性能。斜锆石远多于四方相氧化锆, 其数量主要受氧化铝原料的颗粒尺寸分布影响。

随着烧成温度升高, 玻璃相也趋向增加。当氧化铝占原料氧化铝的分数位于 0.2~0.5 中间值时, 形成了超过 20% 的液相。 $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2-Al_2O_3-ZrO_2$ 耐火材料伴随着生成的玻璃相, 其成分波动较大。

尹洪基 编译自《Journal of the European Ceramic Society》, 2010, Vol.30: 29~35

杨 杨 校

收稿日期: 2010-09-17

Al₂O₃-3Al₂O₃·2SiO₂-ZrO₂耐火材料的相组成

作者: [尹洪基](#)
作者单位:
刊名: [耐火与石灰](#)
英文刊名: [REFRATORIES & LIME](#)
年, 卷(期): 2011, 36(2)

本文读者也读过(10条)

1. [马春科](#), [蒋建国](#), [朱新光](#) [低玻璃相氧化法电熔AZS的开发和应用](#)[会议论文]-
2. [任燕明](#), [王丕轩](#), [毛建斌](#), [张新生](#) [热风炉用低铁莫来石隔热砖热力学性能与显微组织结构关系的研究](#)[会议论文]-2002
3. [张维平](#) [莫来石结合铝锆质耐火浇注料及制品](#)[期刊论文]-[西南民族大学学报\(自然科学版\)](#)2004, 30(4)
4. [梁波](#), [张庆军](#) [热处理对锆莫来石复相陶瓷材料显微结构的影响](#)[期刊论文]-[河北理工学院学报](#)2001, 23(3)
5. [赵世柯](#), [黄勇](#), [汪长安](#), [黄校先](#), [郭景坤](#) [莫来石晶种对反应烧结ZrO₂/莫来石复相陶瓷显微结构的影响](#)[期刊论文]-[硅酸盐学报](#)2002, 30(5)
6. [段项振](#), [吕淑华](#), [史立宏](#) [CSR-AZS砖独特的氧化熔融工艺技术](#)[会议论文]-2000
7. [王玉霞](#) [莫来石-锆英石-碳化硅复合物的研究](#)[期刊论文]-[耐火与石灰](#)2009, 34(1)
8. [李悦彤](#), [房明浩](#), [徐友果](#), [唐潮](#), [刘艳改](#), [黄朝晖](#), [LI Yue-tong](#), [FANG Ming-hao](#), [XU You-guo](#), [TANG Chao](#), [LIU Yan-gai](#), [HUANG Zhao-hui](#) [锆英石原位合成氧化锆-莫来石复相材料的研究](#)[期刊论文]-[中国非金属矿工业导刊](#)2011(1)
9. [许伟荣](#) [晶体纤维产业的现状与展望](#)[期刊论文]-[耐火材料](#)2002, 36(2)
10. [孙国梁](#), [邓美兰](#), [贾成厂](#), [甘学贤](#), [Sun Guoliang](#), [Deng Meilan](#), [Jia Chengchang](#), [Gan Xuexian](#) [铝矾土种类和用量对锆刚玉莫来石性能影响的灰色关联分析](#)[期刊论文]-[中国陶瓷](#)2007, 43(10)

本文链接: http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical_gwnhcl201102012.aspx