

Al₂O₃ - SiO₂ 系低蠕变耐火材料的研究现状和进展

□ 孟卫松 朱伯铨

武汉科技大学高温陶瓷与耐火材料湖北省重点实验室 武汉 430081

摘 要 对典型蠕变曲线的特征,蠕变理论以及影响耐火材料蠕变变形的因素等作了综述。根据 Al₂O₃ - SiO₂ 系耐火材料蠕变性能研究的现状和进展,分析指出,在 Al₂O₃ - SiO₂ 系耐火材料中,高铝 (Al₂O₃ ≥ 70%) 低蠕变制品的生产技术目前是比较成熟的,而对于低铝 (Al₂O₃ ≤ 50%) 低蠕变制品的研制和生产,还需要采取一定的技术措施。

关键词 Al₂O₃ - SiO₂ 系耐火材料,蠕变,低蠕变耐火制品

在高温及外力的联合作用下,耐火材料均会发生一定程度的蠕变行为。由于耐火材料是在高温下使用的工程材料,其抗蠕变性能对窑炉的高温结构强度起主导作用,因而,对耐火材料高温蠕变行为的研究,特别是 Al₂O₃ - SiO₂ 系低蠕变耐火材料的研究愈来愈受到人们的重视。

1 蠕变理论简述

蠕变性通常称之为徐缓的变形,即在低于屈服点的机械应力作用下,随着时间的进展,其固体发生流动和质量传递,而其整体性又未受到破坏。这种变形表示材料对机械荷重作用具有长时间的抵抗能力^[1]。

蠕变曲线是在高温下、恒定荷重时,材料的变形随时间连续变化的曲线^[2]。无机非金属材料典型的蠕变曲线如图 1 所示,它可分为 3 个阶段:(1)在初始加荷出现瞬时应变 ϵ_0 后的蠕变速率 $de/dr = \xi$ 减小阶段(又称减速或迁移蠕变阶段);(2)蠕变速率最小并保持恒定的稳态蠕变阶段;(3)蠕变速率急剧增大至破坏前的蠕变速率增加阶段(又称加速蠕变阶段)。

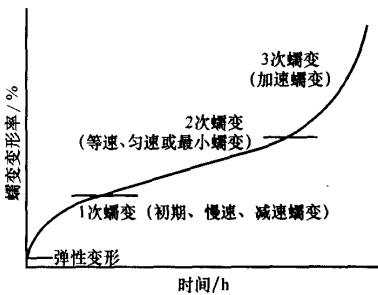


图 1 典型蠕变曲线

高温蠕变理论是在对多种金属所作的完整的蠕变试验的基础上建立起来的。高温蠕变理论大致可分为扩散蠕变理论、位错运动理论和晶界滑移理论三种^[3]。蠕变理论的基础是晶体缺陷的运动,各种形式的晶体缺陷的运动都与热活化控制相关。

一般认为^[4],陶瓷和耐火材料的蠕变变形 ϵ 是应力 σ 、时间 t 、温度 T 及材料结构因素 S 的函数:

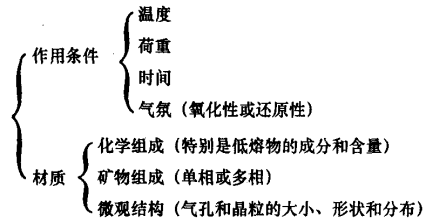
$$\epsilon = f(\sigma, t, T, S)$$

其中,材料结构因素 S 包括材料的宏观结构(即晶粒尺寸、气孔率、相分布等)和微观结构(即晶体结构、点缺陷、位错缠结、空位集团等)。

扩散、位错和颗粒边界滑移等理论模型都是基于单相材料建立的,只含一个最简单的结构因子——颗粒尺寸。单相材料在蠕变试验过程中只有晶粒长大对蠕变速率的影响,而多相耐火材料还包括不同相的界面状态、相变和化学反应等的影响。因而,到目前为止,讨论耐火材料的蠕变机理还是一件十分复杂和困难的事情^[3]。

2 影响耐火材料高温蠕变的因素

影响耐火材料高温蠕变的因素是多方面的,而且许多因素又是相互联系在一起。影响耐火材料蠕变变形的因素主要有以下几点^[5]:



耐火材料的化学-矿物组成及其显微结构决定了材料的抗蠕变性能。一般说来,在相组成基本确定的条件下,体积密度高、耐压强度大、气孔率低的制品,其抗蠕变性能较好;温度升高,时间增加,应力增大,材料的蠕变变形会增大。

3 Al₂O₃ - SiO₂ 系耐火材料高温蠕变性能的研究现状

3.1 Al₂O₃ - SiO₂ 系耐火材料蠕变性能的研究

钟香崇等^[6]对不同温度下的机械性能(应力-应变关系、强度和蠕变性能等)的研究表明,Al₂O₃ - SiO₂ 系耐火材料的力学性能与 Al₂O₃ 含量密切相关。Al₂O₃ 含量越接近 70%,刚性模量和断裂强度越高,蠕变速率越小。其高温力学性能好坏的顺序为 II 等矾土 > I 等矾土 > III 等矾土。刚玉-莫来石系材料的高温力学性能比单晶相的刚玉或莫来石材料的要好,而在单相材料中,莫来石的抗蠕变性能胜过刚玉。Al₂O₃ - SiO₂ 系耐火材料的高温力学性能主要取决于其显微结构特征,依赖

* 孟卫松:男,1968 年生,硕士,工程师。
收稿日期:2003-06-02
修回日期:2003-06-20

编辑:黄卫国

于两个主要因素:1) 玻璃相基质的数量和粘度(玻璃效应); 2) 晶体间接触或结合的程度和方式(结晶效应)。玻璃相含量低、粘度高以及晶体间结合程度高并形成连续交错网络结构,有利于提高材料的高温力学性能。

李庭寿等^[7]采用单试样递增应力和递增温度的方法,研究了莫来石-刚玉系材料的高温蠕变性能。结果表明,莫来石含量为75%、刚玉含量为25%的莫来石-刚玉材料的高温抗蠕变性能最好;单晶相材料中,莫来石的高温抗蠕变性能优于刚玉材料。刚玉-莫来石系材料的玻璃相含量很低(1%~2%),结晶效应起着决定作用,其高温力学性能远胜过烧结矾土材料。莫来石材料优于刚玉材料,是因为前者形成连续的网络结构。而含有刚玉和莫来石的两晶相材料的高温力学性能更好,则是由于晶体间交错穿插填充,形成更紧密的堆积和更高的结合程度。如刚玉-莫来石试样中,棱柱状莫来石晶体穿插在刚玉骨架结构里;在莫来石-刚玉试样中,粒状刚玉填充在莫来石连续网络的空隙里,都起着强化结构的作用。

3.2 低蠕变耐火材料的研究现状

表1^[8]是在1400℃、1450℃、1500℃和1550℃温度下百余个Al₂O₃-SiO₂系耐火制品的蠕变率检测结果的分布情况,据此可以纵观我国Al₂O₃-SiO₂系低蠕变耐火材料的质量水平。从中可以看出:1)以高纯人工合成原料(莫来石和刚玉等)制备的耐火制品,其高温(1500~1550℃)蠕变率均较低;2)以多种原料(含部分人工合成原料)制备的耐火制品,其高温(1450℃)蠕变率基本上也能达到要求;3)采用廉价的天然原料制备的耐火制品,其高温(1400℃)蠕变率能达到指标要求的并不多,需要采取相应的技术措施。

表1 Al₂O₃-SiO₂系制品的蠕变率值分布表

蠕变率/% (0.2 MPa 50 h)	检测温度下制品的蠕变率值分布/%			
	1550℃	1500℃	1450℃	1400℃
<0.2	37.5	34.6		2.9
0.2~0.4	25	31	12.9	20
0.4~0.6		10.3	29	22.9
0.6~0.8	12.5	10.3	29	11.3
0.8~1.0			16.2	2.9
>1.0	25	13.8	12.9	40
制品所用 主要原料	高纯人 工原料	高纯人 工原料	部分人 工原料	天然 原料

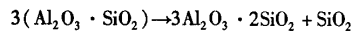
近年来,在低蠕变Al₂O₃-SiO₂系材料的研制过程中,一般都加入一定量的石英颗粒。对石英颗粒的作用及效果有不同的看法^[9],一般认为加入石英的作用主要有两个方面,即增加高温液相的粘度和利用未平衡反应产生的膨胀效应和膨胀应力效应来提高抗负荷能力。在制品中加入石英颗粒,可提高液相中的SiO₂含量,增加液相中的硅氧四面体的交联程度,提高其粘度。同时,由于基质中存在部分Al₂O₃,在高温下,Al³⁺有较强的扩散能力,Al³⁺扩散到石英颗粒中去,形成了一个以石英为核心的铝硅酸盐层。Al₂O₃和SiO₂反应生成莫来石,这个反应产生适量膨胀可以提高其抗蠕变性。在方石英颗粒周围存在着一个由莫来石晶相和非晶相(或微晶相)构成的薄层,沿方石英颗粒中心至其边缘,SiO₂的含量逐渐减小。但莫来石化反应还远未达到平衡,随着时间的延长,反应层厚度不

断增加,反应速度减慢,可以保证这种非平衡反应持续很长的时间。一般认为,石英以中颗粒的形式加入为好,并要求有一定的粒度区间,如0.5~0.1 mm。石英加入量与刚玉数量有关,在细粉全部采用刚玉时,石英加入量以8%左右为宜。由于刚玉细粉和石英颗粒的反应过程是缓慢的,坯体烧成后仍有残余的石英和刚玉,制品在高温使用过程中会继续发生石英和刚玉形成莫来石的反应,这个反应伴随着体积膨胀,而这种膨胀刚好可以抵消或部分抵消高温使用过程中产生的收缩,使制品具有优异的抗蠕变性能。

李楠等^[9]以全天然原料合成的莫来石为主要原料,制得了低蠕变刚玉-莫来石制品。该制品在1550℃、0.2 MPa压力下,50 h蠕变量仅为0.16%。

此外,有的研究者^[10]还采用刚玉-“三石”反应生成莫来石的方式,研制生产了低蠕变热风炉用高铝砖。

“三石”(蓝晶石、红柱石、硅线石)矿物在高温下不可逆地转变为莫来石,这种转变叫莫来石化转变,其表达式为:



“三石”在莫来石化转变过程中,产生体积膨胀,其理论体积膨胀量:蓝晶石约为18%、红柱石约为5.4%、硅线石约为7.2%。刚玉相和“三石”可以反应生成莫来石,该反应也会产生体积膨胀。“三石”的转化温度以及刚玉与“三石”反应的温度各不相同,差别很大。

王新权等^[10]以特级高铝矾土熟料、棕刚玉、高铝刚玉、莫来石、硅线石、红柱石和粘土等为原料研制生产的低蠕变高铝砖,在1500℃、0.2 MPa压力下,50 h蠕变量为0.56%。

对于Al₂O₃含量≤50%的Al₂O₃-SiO₂系耐火材料的蠕变性能,研究报道的不多。主要是因为随着Al₂O₃含量的降低,制品中玻璃相含量升高,其抗蠕变性能下降。

李乃动等^[11]研究了几种添加剂对粘土质耐火材料蠕变性能的影响。试验所用的主要原料是焦宝石熟料,结合粘土采用苏州土、广西土和杂质含量较高的一般粘土。试验所用的添加剂主要有叶蜡石、红柱石、硅线石、石英、氧化铝微粉和Al₂O₃含量为60%的莫来石。试验结果表明:1)所有试验添加剂均可提高粘土制品的抗蠕变性,其中以加入相变转化温度较低的叶蜡石对提高粘土制品的抗蠕变性更为有效;2)随叶蜡石、红柱石加入量的增加,粘土制品的抗蠕变性能提高,但一般要控制叶蜡石加入量不大于15%,红柱石加入量不大于30%;3)杂质对粘土制品的抗蠕变性影响较大,杂质含量越高,制品的抗蠕变性能越差。因此,在成本允许的情况下,提高原料纯度是提高制品抗蠕变性的有效途径;4)烧结良好,显气孔率低,耐压强度较高的制品表现出较好的抗蠕变性。

朱黎明等^[12]选用经过高温煅烧且吸水率较低的焦宝石熟料和可塑性、结合性以及分散性好的结合粘土作坯料的主成分,同时在坯料中引入莫来石和红柱石等矿物改性剂,并引入适量SiO₂超微粉,制得了“三低”(低气孔、低铁、低蠕变)高强粘土砖。制品的电镜和XRD分析表明,其主晶相是发育良好的呈交错网络结构的莫来石,并有少量的方石英相,玻璃相填充在网络结构的间隙中。该制品在1500℃、0.2 MPa压力下,

50 h 蠕变量为 11.5%。

值得关注的是,在 20 世纪 80 年代初期,国外已从制备工艺和引入添加剂等方面着手,有意识地将方石英溶入玻璃相中,形成高硅含量的高粘度玻璃相,以消除方石英相变所造成的对材料抗震稳定性降低的恶劣影响,制备了具有针状莫来石交织网络结构的莫来石-高硅氧玻璃复相材料^[13]。一般来说,此种复相材料中莫来石含量为 55%~60%,高硅氧玻璃含量在 40%~45% 之间。莫来石-高硅氧玻璃复相材料分为高 R_2O 杂质含量(0.2%~2.0%)的和低 R_2O 杂质含量(<0.2%)的两大类。此种材料中莫来石与高硅氧玻璃相的相对含量可以根据使用要求而变化。如要求有较高的高温性能,则可适当增加莫来石相的数量;若要求有较低的热膨胀性,则可提高高硅氧玻璃含量。但玻璃相含量提高,其高温蠕变性能变差^[14]。

李楠等^[15]对 M60 莫来石制品的抗蠕变性能作了对比研究。其骨料采用 M60 莫来石(一种莫来石-高硅氧玻璃复相材料),基质分别采用 M60 莫来石熟料细粉(标记为 A),刚玉细粉和石英颗粒(标记为 B),I 等矾土熟料细粉和石英颗粒(标记为 C)。结果表明:A 配方中由于基质中大量玻璃相的存在,尽管高温下这种液相粘度很大,但对材料的抗蠕变性能仍是不利的;C 配方中因为矾土熟料中的 TiO_2 、 Fe_2O_3 等杂质含量较高,高温下形成了大量的液相,而这种液相中 Al_2O_3 含量较高、粘度较低,材料的高温性能下降;B 配方抗蠕变性能最好。在 1450 °C、0.2 MPa 压力下,50 h 蠕变量仅为 0.68%。

陆永强等^[16]在研制生产低蠕变莫来石砖的过程中,用红柱石作骨料,硅线石作中间颗粒,硅线石、特级矾土熟料、工业氧化铝和结合粘土共同细磨的细粉作基质,采用合理的生产工艺,在 1450~1490 °C 下烧成。获得的莫来石质制品,在 1450 °C、0.2 MPa 压力下,50 h 蠕变量为 0.76%。显微镜观察分析发现,该制品具有较理想的组织结构:试样中的红柱石颗粒已完全莫来石化;部分硅线石转变为莫来石;矾土粉、工业氧化铝粉、粘土粉之间的莫来石化反应已进行完全;基质部分中尚有硅线石晶相,红柱石转化后的莫来石相与基质中的莫来石、微晶刚玉、玻璃相等有互溶现象,整个晶相发育良好,莫来石相呈交错网络结构。

4 结语

$Al_2O_3-SiO_2$ 系耐火材料的蠕变性能取决于其显微结构特征,主要依赖于两个因素:1) 玻璃相基质的数量和粘度(玻璃

效应);2) 晶体间接触或结合的程度和方式(结晶效应)。玻璃相含量低、粘度高以及晶体间结合程度高并形成连续交错的网络结构,有利于提高材料的高温抗蠕变性能。

$Al_2O_3-SiO_2$ 系耐火材料中, Al_2O_3 含量 $\geq 70\%$ 的低蠕变制品的生产技术目前可以说是比较成熟的,而对于低铝(Al_2O_3 含量 $\leq 50\%$) 低蠕变制品的研制和生产,还需要采取一定的技术措施。特别是在如何实现以低成本方法制备具有优异抗蠕变性能的制品方面,目前的技术尚有待于进一步研究。

参考文献

- 1 刘景林译. 陶瓷高温蠕变过程的特性. 国外耐火材料, 1999, 33(1): 46~50
- 2 李庭寿. 陶瓷和耐火材料的高温蠕变. 耐火材料, 1986, 20(3): 54~60, 69
- 3 高振昕. 耐火材料的蠕变. 耐火材料, 1992, 26(1): 46~49
- 4 Kingery W D. 陶瓷导论. 北京: 中国建筑工业出版社, 1982
- 5 张文会译. 耐火材料的蠕变特性. 国外耐火材料, 1979, 13(6): 47~54
- 6 孙庚辰, 钟香崇. $Al_2O_3-SiO_2$ 系耐火材料高温力学性能. 材料科学进展, 1988, 2(4): 61~67
- 7 李庭寿, 孙庚辰, 钟香崇. 莫来石-刚玉系统烧结材料的高温力学性能. 耐火材料, 1989, 23(2): 9~12
- 8 高振昕, 吴道玉. $Al_2O_3-SiO_2$ 系耐火制品的压蠕变试验. 耐火材料, 1993, 27(4): 238~241
- 9 李楠, 王玺堂, 尹进鸣. 低蠕变莫来石-刚玉制品的研制. 耐火材料, 1990, 24(5): 15~18
- 10 王新权, 严迎春, 张黎明. 低蠕变热风炉高铝砖的研究和生产. 山西建材, 2000, (2): 10~11
- 11 李乃动, 李文亮, 燕宿祥, 等. 添加剂对粘土质耐火材料蠕变性能的影响. 山东冶金, 1999, 21(1): 48~50
- 12 朱黎明, 朱维佳, 王国华, 等. “三低”(低气孔率、低铁、低蠕变)耐火粘土砖的技术开发与应用. 山东建材, 1996, (3): 6~8
- 13 Martin H, Leipold, Jack D. Sibold. Development of low thermal expansion mullite bodies. J Am Ceram Soc, 1982, c: 147~149
- 14 李红霞, 张丽华, 叶雪花, 等. 莫来石-高硅氧玻璃复相材料的研制. 耐火材料, 1997, 31(1): 16~18
- 15 邱文冬, 李楠. M60 莫来石的应用研究. 耐火材料, 1998, 32(5): 278~279, 282
- 16 陆永强, 王仁平, 孙瑞昌. 低蠕变烧结莫来石砖的烧结性能. 耐火材料, 1992, 26(5): 273~274, 272

State-of-art and development of refractories with low creep rate in $Al_2O_3-SiO_2$ system/Meng Weisong, Zhu Boquan// Naihuo Cailiao. -2004, 38(2): 130

The review is confined to the low creep refractory development in the $Al_2O_3-SiO_2$ system. The characteristics of typical creep curve, theories relating to creep performance and factors affecting refractory creep property are discussed. The situation and development of low creep refractory in the $Al_2O_3-SiO_2$ system over 20 years are reviewed. It is found that the manufacturing technology for low creep refractories with high alumina content ($Al_2O_3 \geq 70\%$) in $Al_2O_3-SiO_2$ system is well developed, however, the production of superior creep resistant refractories with low alumina content ($Al_2O_3 \leq 50\%$) is still difficult as long as the factor of cost effectiveness is concerned.

Key words: $Al_2O_3-SiO_2$ system refractories, Creep, Low creep refractories

Author's address: The Hubei Province Key Lab of Ceramics and Refractories, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China

Al₂O₃-SiO₂系低蠕变耐火材料的研究现状和进展

作者: [孟卫松](#), [朱伯铨](#)
 作者单位: [武汉科技大学高温陶瓷与耐火材料湖北省重点实验室, 武汉, 430081](#)
 刊名: [耐火材料](#) ISTIC PKU
 英文刊名: [REFRATORIES](#)
 年, 卷(期): 2004, 38 (2)
 被引用次数: 5次

参考文献(16条)

1. [刘景林](#) [陶瓷高温蠕变过程的特性](#) 1999(01)
2. [李庭寿](#) [陶瓷和耐火材料的高温蠕变](#) 1986(03)
3. [高振昕](#) [耐火材料的蠕变](#) 1992(01)
4. [Kingery W D](#) [陶瓷导论](#) 1982
5. [张文会](#) [耐火材料的蠕变特性](#) 1979(06)
6. [孙庚辰](#); [钟香崇](#) [Al₂O₃-SiO₂系耐火材料高温力学性能](#) 1988(04)
7. [李庭寿](#); [孙庚辰](#); [钟香崇](#) [莫来石-刚玉系烧结材料的高温力学性能](#) 1989(02)
8. [高振昕](#); [吴道玉](#) [Al₂O₃-SiO₂系耐火制品的压蠕变试验](#) 1993(04)
9. [李楠](#); [王玺堂](#); [尹进鸣](#) [低蠕变莫来石-刚玉制品的研制](#) 1990(05)
10. [王新权](#); [严迎春](#); [张黎明](#) [低蠕变热风炉高铝砖的研究和生产](#) 2000(02)
11. [李乃动](#); [李文亮](#); [燕宿祥](#) [添加剂对粘土质耐火材料蠕变性能的影响](#) 1999(01)
12. [朱黎明](#); [朱维佳](#); [国华](#) [“三低”\(低气孔率、低铁、低蠕变\)耐火粘土砖的技术开发与应用](#) 1996(03)
13. [Martin H](#); [Leipold](#); [Jack D](#) [Sibold. Development of lowthermal expansion mullite bodies](#) 1982
14. [李红霞](#); [张丽华](#); [叶雪华](#) [莫来石-高硅氧玻璃复相材料的研制](#) 1997(01)
15. [邱文冬](#); [李楠](#) [M60莫来石的应用研究](#) 1998(05)
16. [陆永强](#); [王仁平](#); [孙瑞昌](#) [低蠕变烧结莫来石砖的烧结性能](#) 1992(05)

本文读者也读过(10条)

1. [邵红州](#) [热风炉用低蠕变耐火材料现状与思考](#)[会议论文]-2002
2. [高树森](#). [王虹](#). [卢爱民](#) [矾土基低蠕变莫来石制品的研究与开发](#)[会议论文]-2001
3. [刘成强](#). [刘伟](#). [蔡国庆](#). [李文亮](#) [热风炉用系列低蠕变耐火材料的研制与生产](#)[会议论文]-2002
4. [吕建江](#) [低蠕变硅线石制品的开发](#)[会议论文]-2004
5. [董红芹](#) [高炉、热风炉长寿命用系列耐火材料的研发、应用](#)[会议论文]-2002
6. [孙利民](#). [王旭艳](#). [郑珠](#) [低蠕变热风炉用砖的研制](#)[期刊论文]-[耐火材料](#)2001, 35(4)
7. [王允新](#). [李振](#). [解西军](#). [吴吉玉](#). [王敬兰](#) [蓝晶石中黄玉矿相危害的有效控制及低蠕变砖产品系列化](#)[会议论文]-2002
8. [段春云](#). [杜先奎](#). [李道胜](#). [刁德胜](#) [热风炉低蠕变高铝制品砖的开发](#)[期刊论文]-[江苏冶金](#)2006, 34(3)
9. [李冬梅](#). [Li Dongmei](#) [铝硅质低蠕变砖的研制与生产](#)[期刊论文]-[四川冶金](#)2007, 29(5)
10. [高树森](#). [王虹](#). [高峰](#) [矾土基低蠕变莫来石制品的研究与开发](#)[会议论文]-2006

引证文献(5条)

1. [周安宏](#). [石凯](#). [李纪伟](#). [张诚](#). [秦伟](#) [添加Si粉改善高铝浇注料抗蠕变性能的研究](#)[期刊论文]-[耐火材料](#) 2010(3)
2. [谢朝晖](#). [叶国田](#). [张艳利](#). [黄亚冬](#). [王春生](#) [林州天然硅线石-红柱石复合矿粉对高铝质浇注料性能的影响](#)[期刊论文]

-耐火材料 2011(1)

3. 王立旺 刚玉-莫来石复相陶瓷推板的研制与应用[学位论文]硕士 2005
4. 刘振英 水泥窑用优质耐碱浇注料的研究[学位论文]硕士 2005
5. 王立旺 刚玉-莫来石复相陶瓷推板的研制与应用[学位论文]硕士 2005

本文链接: http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical_nhcl200402022.aspx