

堇青石耐火材料的研究进展

郑柳萍*, 张少华, 颜桂场

(福建师范大学化学与化工学院, 福州 350007)

摘要 本文概述了近年来堇青石耐火材料的发展状况, 阐述了堇青石材料的制备方法和助剂的添加对其耐火性能的影响, 并对新型堇青石耐火材料的发展趋势作了展望。

关键词 堇青石; 耐火材料; 合成方法; 助剂; 复配

中图分类号: TQ174

文献标识码: A

1 引言

通常所说的堇青石(Cordierite, $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$), 属于六方晶系, 是镁铝硅酸盐矿物, 它可呈无色, 但通常带有不同色调的浅蓝或浅紫色, 具有玻璃光泽, 透明度较高, 同时还具有多色性, 可在不同方向上产生不同颜色, 晶色优美的堇青石具有很高的欣赏价值, 甚至可以当做宝石。堇青石的密度为 $2.53 \sim 2.78 \text{g/cm}^3$, 莫氏硬度可达 $7.0 \sim 7.5$ 。堇青石具有较低的热膨胀系数, 是优良的高温抗热震材料, 被广泛用作陶瓷窑棚板、匣钵、电子封装材料、催化剂载体、泡沫陶瓷、生物陶瓷和高温热辐射材料等。天然的堇青石矿储量很少, 品位较低, 常用的堇青石青石材料是人工合成的。由于其较低的热胀系数, 较强的抗压能力, 具有较强的耐火性能, 所以在耐火行业被广泛应用。

2 堇青石的合成方法

2.1 高温固相合成法

2.1.1 直接升温法

利用天然矿物原料通过高温固相法合成堇青石材料一直是人们的一个研究热点^[1], 研究和应用最多的是“高岭土-滑石-氧化铝”系统, 以及“煤矸石(高岭石)-菱镁矿-滑石”、“煤矸石(高岭石)-菱镁矿-石英”、“累托石-滑石-氧化铝”、“高岭石-氢氧化镁”、“绿泥石-滑石-高岭

石-氧化铝”、“叶腊石-铝矾土-菱镁矿-滑石”系统合成堇青石的研究。利用天然矿物原料通过高温固相法合成堇青石材料的优点是原料价格低廉, 产量大, 应用范围广等。但是该方法合成温度高, 能源消耗量大; 烧结范围很窄, 不易烧结; 而且产物中往往有较多杂质, 合成的堇青石含量较低。

2.1.2 成核-生长曲线法

段春满^[2]等人依据成核-生长机理, 认为晶核一般在低温形成, 高温生长, 质点的可迁移性对成核及生长都起到决定性作用, 堇青石合成一般在 1350°C 以上就有液相出现, 而成核温度大约在 1250°C 左右, 因此设计成核-生长曲线, 烧结得到含量较高且发育良好的堇青石材料。采用成核-生长曲线法可以大大降低其热膨胀系数。但是成核时间最好控制在 90min 左右, 太长太短都会影响其热膨胀系数。

2.2 湿化学法

目前常用的湿化学法主要是溶胶-凝胶法, 该法一般是以含有堇青石组成元素的金属无机或有机化合物作为前驱体, 经过水解、缩聚形成凝胶, 这些凝胶经过热处理后即可制得超细纳米粉体。采用溶胶-凝胶法制备堇青石纳米粉体一般使用 $\text{TEOS} + \text{镁(铝)无机盐} + \text{无水乙醇}$ 为原料, 氨水作为催化剂以实现凝胶化, 另有采用尿素取代氨作为催化剂, 以降低在滴加氨水过程中引起的局部浓度过高而出现非均相成核致使凝胶组分不均的影响。采用溶胶-凝胶法尽管存在着工艺

收稿日期: 2012-11-28

作者简介: 郑柳萍(1972-), 女, 副教授。

要求严格,合成过程复杂,原料多为有机化合物,价格昂贵,生产周期较长等不足,但由于该法具有化学计量准确、反应过程易于控制、烧结温度低、产品纯度高、颗粒尺寸小、分布均匀等优点,在堇青石材料的制备中应用广泛。

2.3 低温燃烧法

何英^[3]等通过改进玻璃的组成,添加适量添加剂(5%Bi₂O₃、2.5%B₂O₃、2.5%P₂O₅),采用低温燃烧法可简便快捷地制备 MAS 玻璃粉及堇青石基微晶玻璃。 α -堇青石的开始形成温度为 900℃,在 950℃ 即可获得高纯度的 α -堇青石微晶玻璃,较传统方法降低温度 300℃ 以上,其晶粒粒径约为 80~200 nm 左右。偏离堇青石化学计量组成(富镁或少铝)的玻璃有利于堇青石晶相的析出;添加剂(5%Bi₂O₃、2.5%B₂O₃、2.5%P₂O₅)能明显促进 μ -堇青石向 α -堇青石的相转变或促进 α -堇青石相的直接析晶。以 H₂SiO₃ 代替 SiO₂ 采用低温燃烧法制备 MAS 玻璃粉有助于降低粉体的烧结温度。本法制备的堇青石微晶玻璃,无论有无添加剂,均具有低的烧结温度(<1000℃)及烧结密度。

王晓风^[4]等在堇青石陶瓷的烧结过程中添加 La³⁺ 能够降低 α -堇青石的生成温度,同时促进了中间相向堇青石的转变。加入量为 4~6% 的 La³⁺ 时,在 1300℃ 保温 2h 烧结获得单一 α -堇青石陶瓷,陶瓷的弯曲强度和致密度都有所改善。La³⁺ 的作用机理主要是在烧结过程中促进烧结,使瓷体致密,从而达到降低烧结温度改善陶瓷性能的作用。

2.4 玻璃反玻化法

玻璃反玻化法是将堇青石以制备玻璃的方式制成熔融玻璃,再进行反玻化热处理,最终得到微晶玻璃;或者将玻璃块粉碎,再重新烧结,获得微晶玻璃,这样可以使产品晶粒细小、结构均匀、无气孔,提高力学性能和电绝缘性能。在堇青石微晶玻璃中,添加氧化硼,通过溶胶凝胶方式,使 B³⁺ 替代 Al³⁺,使非晶体大量生成,并改善了烧结性能;添加过量氧化镁,合成非堇青石化学配比的微晶玻璃,可降低热膨胀系数,同时降低了烧结温度。

2.5 高能球磨法

所谓高能球磨法就是利用机械能来诱发化学反应或诱导材料组织、结构和性能的变化,来制备

新材料。Emre Yalamac 等以 B₂O₃ 为添加剂,通过高能球磨,提高了原料粉体的活性,在 1000℃ 下制备了堇青石陶瓷,较传统制备工艺降低了 300℃。

3 影响堇青石陶瓷材料性能的因素

3.1 助剂

3.1.1 碱金属氧化物

通过添加低熔点的 Li₂O、Na₂O、K₂O 等碱金属可以造成液相烧结以消除非晶态石英和尖晶石(MgO·Al₂O₃),促进离子扩散,以提高烧结速率与致密度。但碱金属的添加量要适量,否则可能会影响堇青石的产量和耐火性能,例如,于岩^[5]等人研究发现 K₂O 含量在 0.23~1.1% 之间对堇青石的形成影响不大,堇青石含量在 88~90% 之间;但当 K₂O 杂质从 1.1% 增加至 1.3% 时,反应形成堇青石的含量开始下降,从而确定试样中 K₂O 杂质最佳存在量为 1.1%。

3.1.2 稀土氧化物

郭伟^[5]等人研究发现,通过添加适量 Nd₂O₃ 能够促进堇青石的形成,使堇青石的开始形成温度降低至 1100℃,而且能在不降低堇青石孔隙率的情况下,大幅度提高其抗弯强度。掺杂 3 wt% Nd₂O₃ 后,多孔堇青石陶瓷的抗弯强度增加了 4 倍左右,大大提升了堇青石材料的耐火性能。

3.1.3 Bi₂O₃ 的影响

刘振英^[6]等在堇青石陶瓷的烧结过程中通过添加 Bi₂O₃ 能够在较低温度下产生液相,降低黏度而促进烧结,促进陶瓷烧结体的致密化,加快堇青石相的生成速度。加入 6% Bi₂O₃ 的试样,在 1350℃ 下保温 3h 烧结获得主晶相为单一的堇青石相,陶瓷的致密度很高,强度增大,由于玻璃相所占的比例不大,陶瓷的热膨胀系数增加幅度不大。试样平均热膨胀系数为 $2.08 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$,低于标准试样的平均热膨胀系数 $2.37 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$,这说明添加适量的 Bi₂O₃ 不但能促进堇青石的烧结,也能降低制品的热膨胀系数。

3.1.4 晶核剂添加量对热膨胀系数的影响

段满珍^[7]等人研究发现添加适量堇青石熟料可以降低合成堇青石的热膨胀系数。配方的晶核剂加入量以 10% 为宜。

3.1.5 锂辉石的影响

李萍^[8]等以粘土、滑石和氧化铝等为主要原

料,采用压制成形工艺,研究了添加锂辉石(热膨胀系数为 $0.9 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)对合成堇青石热膨胀系数的影响,结果表明,加入 7.5% 预煅烧锂辉石,材料的热膨胀率可降低 20%。在混合生料中添加预煅烧锂辉石,有利于在堇青石中形成莫来石相,消除其它热膨胀系数较大的杂质相,从而降低堇青石材料的热膨胀系数。另外,添加的锂辉石还可以促进堇青石陶瓷中生成较多的针状莫来石(热膨胀系数略大于基体,为 $(3 \sim 5) \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$),高温下使基体处于压应力状态,从而提高裂纹扩展阻力。同时,杂质相的减少或消失也能降低制品的热膨胀系数,从而改善抗热震性。由于锂辉石的熔点很低,其添加量不应过高,一般为 5~10% 为宜。

3.1.6 负膨胀系数物质的影响

杨道媛^[9]等研究发现,开发耐高温低膨胀材料或零膨胀材料可以大大提高材料的抗热冲击性能,延长材料的使用寿命,因而具有广阔的应用前景。从理论上将具有负膨胀系数和正膨胀系数的材料进行复合,可以显著降低和有效控制材料的膨胀性能,制备出各种低膨胀乃至零膨胀的复合材料。但目前对用于高温环境的负膨胀系数材料的研究开发得还不够,因此开发高温环境使用的低膨胀堇青石材料,今后应着眼于高熔点负膨胀系数材料(新相),进而研究负膨胀系数材料(甚至包括高温玻璃)与正膨胀系数材料的复合原则和制备工艺,以降低堇青石材料的热膨胀系数。

3.1.7 熔融石英的影响

段满珍^[10]等发现通过引入非晶态熔融石英可降低试样的热膨胀系数。这是由于引入熔融石英后,试样中可能出现的顽火辉石被微量的热膨胀系数更小的尖晶石所取代,从而降低了热膨胀系数。但当熔融石英引入量较多时,混合生料的塑性变小,样品压制过程中稍有不慎便会出现层裂。因此,其加入量以 5~10% 为宜,热膨胀系数可降低 10~30%。

此外,碳黑、碳化硅、红柱石等的添加也对提高生成的堇青石材料的耐火性能有一定的帮助。

3.2 化学组成

通常认为堇青石瓷的化学组成越靠近堇青石的理论组成点,其热膨胀系数越低。代刚斌^[11]等人通过研究发现,当配料中的 Al_2O_3 含量在理论组成的 5% 范围内变化时,对合成堇青石材料的

显微结构和高温性能产生明显影响。其中 Al_2O_3 与 SiO_2 或 Al_2O_3 与 MgO 的质量比的增大有利于改善堇青石材料的显微结构和提高其高温性能。合成的堇青石材料在 1250°C 下的高温抗折强度为 16~18MPa。当配料化学组成偏离其理论组成 5% 时,堇青石材料的显微结构和高温性能发生明显变化。其中 Al_2O_3 与 SiO_2 或 Al_2O_3 与 MgO 的质量比的增大有利于堇青石材料显微结构的改善和高温性能的提高。在富铝配料组成下合成的堇青石材料中,玻璃相的含量相对较低,有针状莫来石在玻璃相中析出,由针状莫来石晶体联结成的颗粒均匀地分布在堇青石相中,这种显微结构对提高材料的高温性能很有帮助。该组成试样具有优良的高温性能,在 1250°C 下,试样的高温抗折强度为 16~18 MPa,0.2MPa 荷重下保温 10h 后的蠕变率仅为 -0.079%,而理论组成的堇青石材料的高温抗折强度为 11~13MPa,蠕变率为 -0.138%,耐高温耐压性能得到很大的提升。

Lachman, I. M 等^[12]指出在 $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 三元相图中,化学组成富含 Al_2O_3 和 MgO (比理论组成略多)的堇青石的热膨胀系数较理论组成点低,故在原料和制备工艺相同的条件下,适当的偏铝偏镁组成,有利于降低热膨胀系数,但 $n(\text{MgO}):n(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 应小于 1.3,如镁含量过高,组成点就逐渐接近顽火辉石初晶区,材料中易形成顽火辉石杂质相,使堇青石材料的热膨胀系数增大。

江伟辉^[13]等人认为当滑石和氧化镁用量过多时,所合成的堇青石材料中会形成顽火辉石晶相和镁橄榄石晶相,而高岭土过量则产生方石英、残余石英或者莫来石等晶相,正是这些高膨胀的晶相出现才导致合成堇青石的膨胀系数增大。合成堇青石的优化配方为:高岭土 69%,滑石 22%,氧化镁 9%。

3.3 原料的影响

选用合适形貌(片状、层状)结构的高岭土是使高岭土在蜂窝结构中取向排列的必要条件。高岭土的粒度也是影响堇青石热膨胀系数的主要因素之一。高岭土的平均粒径小于 $2\mu\text{m}$,或者不大于滑石的平均粒径的 1/3,有利于堇青石晶粒的取向排列。滑石的形貌、粒度等对于堇青石的热膨胀系数也具有非常大的影响。

3.4 煅烧滑石对热膨胀系数的影响

段满珍^[14]等认为煅烧滑石对材料性能有影响。实验结果表明,采用 1000℃ 煅烧后的滑石合成的堇青石材料的热膨胀系数比用不煅烧滑石合成的材料的低。因为滑石进行预煅烧,避免了合成中脱水时发生比较大的体积变化,利于物料间充分反应。可见原料预煅烧对降低堇青石材料的热膨胀系数是利。

3.5 烧成制度

不同的烧成制度对堇青石热胀系数有很大的影响。段满珍^[14]等人研究发现采用成核—生长法,在最佳烧成温度为 1400℃ 时,可获得热膨胀系数为 $(1.6 \sim 1.7) \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 的堇青石材料。采用成核—生长法在 1400℃ 的最佳温度下适当延长成核时间,可得致密、高纯、发育良好的低膨胀堇青石材料。此时合成的堇青石材料热膨胀系数比传统的直接升温法烧成的堇青石材料要小。

3.6 溶液 pH 的大小对溶胶凝胶法的影响

在溶胶—凝胶工艺过程中,水量以及混合溶液的 pH 值能影响水解反应速率和粒子的聚集速率,从而影响粉体的整体性能。研究发现,当溶胶为中性时,所制得干凝胶的粒径较小,并能降低 μ —相向 α —相的转变温度,提高了烧结体的致密度。

3.7 烧成温度

随着烧结温度的升高,堇青石烧结体的相对密度(堇青石密度/理论密度)也增大(1450℃ 时其相对密度达到 90%),介质损耗减小。但过高的烧结温度可能导致大量膨胀系数较高的玻璃相出现,而使堇青石热膨胀系数增大,从而堇青石材料耐火性能也将大大降低。因此适当提高合成温度有利于堇青石的固相合成反应,降低合成堇青石材料的膨胀系数。

4 新型堇青石陶瓷材料的研发

蔡艳芝^[15]等指出,莫来石是一种高温结构材料,具有许多优良性能:热膨胀率低($\alpha = 5.2 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$),熔点高,化学惰性好,抗蠕变性能和抗热震性能好。此外,它还是 $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ 二元系中唯一稳定的化合物,在正常大气压力下能稳定到 1880℃ 左右,对莫来石进行复相改性可创造新的性能优于每个单组分的复相材料。堇青石属环状结构,其 $[\text{SiO}_4]$ 四面体联结为特殊的螺旋状六

方结构,具有较大空隙。结构特性赋予堇青石材料较小的热膨胀性(线膨胀系数约为 $2 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)、良好的体积稳定性、高的化学稳定性,但使用温度较低(一般 $< 1300^{\circ}\text{C}$),而且烧成温度范围窄。莫来石—堇青石复相材料借助二者热膨胀失配改善制品抗热震性,提高了堇青石材料的机械性能和耐火性能,改善莫来石材料的烧结性能。

在莫来石—堇青石复相技术中,随着生成堇青石含量的增加,试样的耐压强度逐渐升高,但要是生成堇青石的量太多,样品的烧成收缩率大,总体看来堇青石的含量以不超过 50% 为宜。

黄新开^[16]研究采用盐溶液渗析施釉工艺彻底颠复了陶瓷矿浆施釉的传统工艺。它是采用成釉剂物质—碱金属、碱土金属以及非金属元素可溶性化合物作为溶质,用普通自来水作溶剂,按一定配方和浓度比例调配成盐溶液,以盐溶液作为成釉剂的新型施釉工艺。由于成釉剂是以纳米态盐离子分散于溶液中,因此,盐溶液施釉也可称为纳米态施釉。采用该法工艺简单,成本低廉,可大大降低陶瓷烧结温度,节能效果十分显著。作为一项新工艺,如果能将该技术应用于莫来石—堇青石复相材料的制备中,节能降耗优势显著。

5 前景展望

我国磁性材料快速发展也带动了磁性材料烧结设备——连续式隧道窑需求量的迅速增长^[17]。但国内窑炉行业对作为磁性材料烧结窑炉关键部件的推板的关注与重视程度不够,以致软磁铁氧体烧结氮窑用推板未能得到同步发展。迄今为止,我国软磁铁氧体烧结氮窑用推板仍然依赖进口。但随着我国耐火材料工业的技术进步和整体水平的不断提高,通过我国科技工作者的积极努力,一定会很快开发具有良好的耐高温性能、高的机械强度和好的抗热震稳定性、满足我国软磁铁氧体烧结氮窑用的优质推板。其中,莫来石—堇青石复相材料就是近年来耐火材料行业的研究热点。

随着人们对堇青石材料优异性能的认识程度的加深,堇青石的应用范围和使用量将进一步扩大。特别是研究制备堇青石与其它材料的复相材料方面前景广阔,目前发展较快的莫来石—堇青石质耐火材料窑具就是成功的典范。加之我国耐

火材料的发展历史悠久,在当代的发展中已经能够独立研发各种性能较为优越的耐火材料。但同时还存在着专业化生产程度差;生产设备较为落后;生产的产品使用效果较差;生产用的原材料质量不佳等问题,目前国内生产的堇青石载体在 20—800℃的热膨胀系数均较国际水平的 $(0.3 \sim 1.0) \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 还有不小的差距,综合性能也远不及国际水平,缺乏国际竞争力,而且耗能巨大。我国耐火材料总体只有朝着原料优质化,向质量型转变,努力研发新产品,新工艺,通过新技术改进,进一步降低单位能耗,才能在国际市场有更广阔的空间。

参考文献

- [1] 任强,武秀兰.合成堇青石陶瓷材料的研究进展[J].中国陶瓷. 2004, 40(5): 23—26
- [2] 段满珍,李如椿,陈嘉庚.烧成曲线对合成堇青石热膨胀系数的影响[J].河北理工学院学报. 2002, 24(3): 58—60
- [3] 何英,周和平,黄兆龙等.低温燃烧合成堇青石粉及其性能研究[J].稀有金属材料与工程. 2009, 38(2): 63—66
- [4] 王晓凤,史志铭. La^{3+} 掺杂对堇青石陶瓷的相组成和性能的影响[J].功能材料. 2005, 36(8): 1254—1256
- [5] 郭伟,陆洪彬,冯春霞等. Nd_2O_3 对稻壳合成多孔堇青石陶瓷的影响[J].人工晶体学报. 2010, 39(4): 1025—1029
- [6] 刘振英等. Bi_2O_3 对合成堇青石性能的影响[J].非金属矿. 2011, 34(3): 55—57
- [7] 段满珍,杨立荣,陈嘉庚.影响合成堇青石材料热膨胀系数的因素[J].耐火材料. 2007, 41(3): 201—204
- [8] 李萍,杜永娟,俞浩.锂辉石与氧化锆对堇青石陶瓷热膨胀率的影响[J].耐火材料. 2003, 37(11): 139—142
- [9] 杨道媛,朱凯,毋娟等.降低堇青石材料热膨胀系数的途径[J].材料导报. 2009, 23(14): 200—202
- [10] 段满珍,杨立荣,陈嘉庚.影响合成堇青石材料热膨胀系数的因素[J].耐火材料. 2007, 41(3): 201—204
- [11] 代刚斌,李红霞,杨彬等.化学组成对合成堇青石显微结构和高温性能的影响[J].耐火材料. 2003, 37(2): 63—65
- [12] Donglas M Beall, Gregory A. Merbel fabrication of ultralow thermal expansion cordierite structure: US, 0010073[P] 2002—02—24
- [13] 江伟辉,余琴仙,苗立锋等.不同原料及合成温度对合成堇青石膨胀系数的影响[J].陶瓷学报. 2009, 30(3): 318—321
- [14] 段满珍,杨立荣,黄转红.合成堇青石材料的烧成制度研究[J].耐火材料. 2011, 45(4): 285—287
- [15] 蔡艳芝,杨彬,王刚,莫来石及其复相材料的工艺显微结构与力学性能的关系[J].中国陶瓷工业. 2006, 13(2): 24—27
- [16] 黄新开.介绍一种陶瓷施釉新工艺盐溶液渗析施釉[J].山东陶瓷. 2011, 34(6): 29—30
- [17] 孙桂春,金建清.软磁铁氧体烧结气氛用推板现状[J].磁性材料及器件. 2003, 2: 42—44

硅苑科技召开科技工作会议探讨发展新思路

[本刊讯]2012年12月28日山东硅苑新材料科技股份有限公司召开科技工作会议,会议总结了一年来的创新平台建设、科技创新、项目研发,新产品开发等工作。2012年公司的科技创新工作取得了辉煌的业绩:公司被认定为国家地方联合工程研究中心,先后建成了8个省级研究中心、2个国家级工程技术研究中心、1个工程技术研究院、1个公共技术服务平台并拥有博士后科研工作站;两项科研成果通过技术鉴定,其中材质研究取得重大突破;设计制造的中央机关新国瓷再次被中央有关机构选用。

与会人员围绕公司2013年新工业园区的建设、平台项目的运作、科研项目的选题等方面,对公司在技术研发、新产品开发、人才培养等方面提出了积极的建议;对于公司的前沿课题、中长期项目、产业化改造等方面的创新重点提出了发展新思路。

公司董事长殷书建对公司2012科技工作的成绩予以充分肯定,对2013年科技创新工作提出了三方面的要求:

一是选项目——选项目实际是选方向,无论是大项目、小项目,要充分整合内部、外部的资源优势。

二是做项目——思维方式很重要,开放、合作创新不仅是方法和态度,更是一种能力,要用市场的办法达到共赢;条件不是唯一的要素,充满激情才能做好项目。

三是保障项目的实施——需要好的体系、机制、动力,使之更有利于调动公司的发展和个人成长的积极性;创建一种鼓励创新、包容失败的文化氛围,要融入到企业的文化和政策中。(经纬)

堇青石耐火材料的研究进展

作者: 郑柳萍, 张少华, 颜桂炆
作者单位: 福建师范大学化学与化工学院, 福州, 350007
刊名: 山东陶瓷
英文刊名: Shandong Ceramics
年, 卷(期): 2013, 36(1)

本文链接: http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical_sdtc201301005.aspx