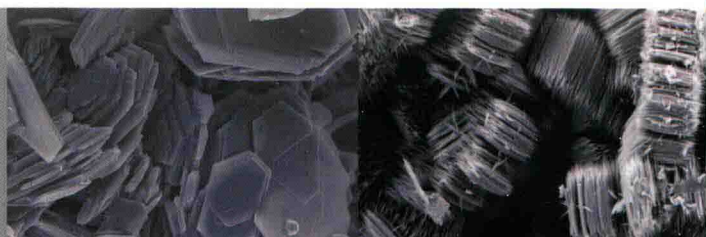


铝厂废渣制耐火材料

于 岩 阮玉忠 著



科学出版社

铝厂废渣制耐火材料

于 岩 阮玉忠 著

科 学 出 版 社

北 京

内 容 简 介

本书主要内容共7章,第1章概述铝厂废渣的来源和特性,耐火材料的种类、制备、特性等基础知识;第2章详细表征铝厂废渣的化学组成、矿物组成以及高温烧结过程的晶型转变特性,为其在耐火材料中的应用提供理论基础;第3章~第7章分别介绍利用铝厂废渣研制莫来石质、堇青石、镁铝尖晶石、钛酸铝和六铝酸钙等耐火材料,较详细地探讨不同配方、烧结工艺参数和矿化剂等对各类耐火材料微观结构和性能等的影响,确定利用铝厂废渣为主原料制备不同耐火材料的较佳条件,为采用工业废渣研制低成本高性能的优质耐火材料提供参考。

本书可供从事与耐火材料、陶瓷材料及生态环境材料有关的科研和工程技术人员参考,也可作为轻工和生态环境材料的研究生和高年级本科生的教学参考书。

图书在版编目(CIP)数据

铝厂废渣制耐火材料/于岩,阮玉忠著. —北京:科学出版社,2017.2

ISBN 978-7-03-051791-3

I. ①铝… II. ①于… ②阮… III. ①铝厂-废渣-耐火材料 IV. ①TQ175.5

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2017)第 029878 号

责任编辑:牛宇锋 罗 娟 / 责任校对:郭瑞芝

责任印制:张 倩 / 封面设计:蓝正设计

科学出版社 出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

新科印刷有限公司 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销



*

2017年2月第 一 版 开本:720×1000 1/16

2017年2月第一次印刷 印张:15 1/4

字数:296 000

定价:90.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

前 言

环境问题已成为 21 世纪人类面临的一大问题。固体废弃物是造成环境污染的主要原因之一。固体废弃物也称固体废物,指人们在生产过程和生活活动中产生的固体和泥状物质。按其来源不同,主要分为工业废物、矿业废物、农业废物、城市垃圾、放射性废物和传染性的废物等。随着生产的扩大和生活水平的提高,近年来,工业生产产生的固体废物急剧增加,组成成分日趋复杂,已成为世界公认的一大公害。

固体废物对生态环境有着长期的、潜在的、间接的、综合性的影响。固体废物一般都由多种物质结合而成,通常都含有复杂的污染分子。在自然条件下,这些物质很难分解,有些成分还易溶解于水、大气和土壤,所以会参与生态系统循环,对生态环境产生潜在性、长期性的危害。因此,了解固体废物的污染及危害,分析目前固体废物的治理技术及现状,提出防治及分类处理措施,实现固体废物的“无害化”“减量化”“资源化”,从而实现固体废物的循环利用,对于我国实现可持续发展具有举足轻重的作用。

固体废物是相对于原物而言的,其经过一定的技术环节,可以转变为有用的生产原料,有的甚至可以直接使用。铝型材厂废渣是铝型材制品在酸洗、碱洗和阳极氧化表面处理过程中产生的大量污泥经沉淀脱水得来的,废渣主要成分是 $\gamma\text{-AlOOH}$,具有粒度细、比表面积大、表面能高、活性高的特点,经过加热,可以不可逆地转变为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$,作为原料使用,从成分上可以替代含铝原料,用于合成各种耐火材料,可以促进固相反应,降低烧结温度,从而节约能源。由于废渣成本低廉,具有显著的市场竞争力和推广应用价值。本书重点介绍铝厂废渣的来源、成分和特点,以及如何利用铝厂废渣研制莫来石质、堇青石、尖晶石、钛酸铝和六铝酸钙等耐火材料。相比于其他耐火材料的书籍,本书只围绕铝厂废渣这一特定原料展开论述,针对性强,对实际生产有着很好的参考价值。

本书系在 863 计划项目、福建省科技厅和发改委多个项目的支持下,福州大学于岩教授和阮玉忠教授所在的课题组指导学生多年的研究成果积累,感谢课题组的多名硕士和博士研究生参与了实验和编著工作。

受作者水平限制,本书难免存在疏漏和不足,敬请各位专家与读者批评指正。同时,对书中所参考文献资料的中外作者致以崇高的敬意和衷心的感谢。

于 岩 阮玉忠

2016 年 12 月

目 录

前言

第 1 章 综述	1
1.1 铝厂废渣	1
1.2 耐火材料	1
1.3 镁铝尖晶石材料	2
1.3.1 镁铝尖晶石的结构与性质	2
1.3.2 镁铝尖晶石的合成方法	4
1.3.3 镁铝尖晶石质耐火材料的应用及发展	5
1.4 堇青石材料	6
1.4.1 堇青石的结构与性质	6
1.4.2 堇青石质耐火材料的应用及发展	7
1.5 莫来石材料	8
1.5.1 莫来石的结构与性质	8
1.5.2 莫来石的合成方法	10
1.5.3 莫来石质耐火材料的应用及发展	12
1.6 六铝酸钙及其复相材料	12
1.6.1 六铝酸钙的结构与性质	12
1.6.2 六铝酸钙的合成方法	14
1.6.3 六铝酸钙的应用	15
1.6.4 刚玉的结构与性质	16
1.6.5 刚玉的应用及发展	17
1.6.6 六铝酸钙-刚玉复相材料	17
1.7 钛酸铝材料	17
1.7.1 钛酸铝的结构与性质	18
1.7.2 钛酸铝的合成方法	19
1.7.3 钛酸铝的应用及发展	21
1.7.4 莫来石-钛酸铝复相材料	22
1.7.5 莫来石-钛酸铝复相材料的应用	22
第 2 章 铝厂废渣的特性研究	24
2.1 引言	24

2.2 实验部分	24
2.3 废渣原料的特性	25
2.3.1 化学全分析结果	25
2.3.2 晶相结构表征	25
2.3.3 显微形貌表征	27
2.4 本章小结	28
参考文献	28
第3章 利用铝厂废渣研制莫来石材料	30
3.1 引言	30
3.2 实验部分	31
3.2.1 各样品制备方法	31
3.2.2 各试样晶相含量及表征	32
3.3 利用龙岩高岭土合成莫来石	32
3.3.1 莫来石晶相结构表征	32
3.3.2 莫来石晶胞参数的表征	34
3.3.3 莫来石显微结构的表征	34
3.4 利用铝厂废渣和闽侯黏土合成莫来石	36
3.4.1 莫来石晶相结构表征	36
3.4.2 莫来石晶胞参数表征	38
3.4.3 莫来石显微结构表征	38
3.5 利用铝厂废渣和龙岩高岭土合成莫来石研制优质莫来石窑具	40
3.5.1 窑具配方及试样制备	40
3.5.2 窑具性能分析	41
3.6 本章小结	43
参考文献	43
第4章 利用铝厂废渣研制堇青石耐火材料	48
4.1 引言	48
4.2 利用叶蜡石和铝厂废渣制备堇青石材料	48
4.2.1 原料组成与晶相结构	48
4.2.2 实验	49
4.2.3 实验结果与分析	50
4.3 反应温度对制备堇青石材料的影响	63
4.3.1 反应温度对试样晶相结构的影响	64
4.3.2 反应温度对试样性能的影响	66
4.3.3 反应温度对试样显微结构的影响	68

4.4 保温时间对制备堇青石材料的影响	69
4.4.1 保温时间对试样晶相结构的影响	69
4.4.2 保温时间对试样性能的影响	72
4.4.3 保温时间对试样显微结构的影响	73
4.5 原料杂质对制备堇青石材料的影响	75
4.5.1 CaO 杂质对制备堇青石材料的影响	75
4.5.2 K ₂ O 杂质对制备堇青石材料的影响	82
4.5.3 Na ₂ O 杂质对制备堇青石材料的影响	87
4.6 本章小结	94
参考文献	95
第5章 利用铝厂废渣研制镁铝尖晶石	100
5.1 引言	101
5.1.1 课题来源	101
5.1.2 研究的目的是内容	102
5.1.3 镁铝尖晶石材料概述	102
5.1.4 镁铝尖晶石质耐火材料的发展历程	110
5.1.5 镁铝尖晶石质耐火材料的发展趋势	111
5.2 实验方法	113
5.2.1 原料	113
5.2.2 实验仪器与设备	115
5.2.3 实验过程	115
5.2.4 测试分析	117
5.3 配方的确定	118
5.3.1 配方设计的理论依据	118
5.3.2 试样的制备	120
5.3.3 实验结果与分析	121
5.4 烧成工艺的确定	127
5.4.1 预烧温度的确定	128
5.4.2 最佳烧结温度的确定	131
5.4.3 最佳保温时间的确定	136
5.5 矿化剂对合成镁铝尖晶石的影响	141
5.5.1 AlF ₃ 对合成镁铝尖晶石的影响	141
5.5.2 TiO ₂ 对合成镁铝尖晶石的影响	147
5.5.3 V ₂ O ₅ 对合成镁铝尖晶石的影响	154
5.5.4 ZnO 对合成镁铝尖晶石的影响	160

5.5.5 Fe_2O_3 对合成镁铝尖晶石的影响	166
5.6 本章小结	172
参考文献	174
第6章 利用铝厂废渣研制钛酸铝	178
6.1 引言	178
6.2 实验部分	178
6.2.1 合成钛酸铝材料的配方和工艺	178
6.2.2 钛酸铝材料烧成工艺的研究	179
6.2.3 添加剂对钛酸铝材料结构和性能的影响	185
6.2.4 MgO 对钛酸铝材料结构和性能的影响	186
6.2.5 硅微粉对钛酸铝材料结构和性能的影响	190
6.2.6 ZrO_2 对钛酸铝材料结构和性能的影响	193
6.2.7 V_2O_5 对钛酸铝材料结构和性能的影响	197
6.3 本章小结	201
参考文献	201
第7章 利用铝厂废渣研制六铝酸钙	208
7.1 引言	208
7.2 六铝酸钙的合成及性能研究	209
7.2.1 烧结温度对六铝酸钙-刚玉结构及性能影响	209
7.2.2 保温时间对六铝酸钙-刚玉结构及性能影响	215
7.2.3 共磨时间对六铝酸钙-刚玉结构及性能影响	219
7.3 六铝酸钙-刚玉复相材料的合成与性能研究	223
7.3.1 实验过程	223
7.3.2 结果与分析	224
7.3.3 性能对比	229
7.4 本章小结	231
参考文献	232

第 1 章 综 述

1.1 铝 厂 废 渣

资源、环境、能源和人口的协调发展是当今世界的重大社会问题。随着科学技术的进步,社会经济进入高速发展时期。在工业生产发展的同时,自然资源的消耗和废物的产生也同样急剧增长,由此造成了一些自然资源的日益枯竭和环境污染的日趋严重。我国工业化过程中产生的大量的废气、废水和废渣正严重威胁我们的生活环境。工业污泥便是其中一种主要的污染物之一,它广泛来源于化工、机械、电子、冶金、纺织等工业行业。

在铝型材生产过程中,表面处理是一道重要工序。铝型材厂表面脱脂、碱蚀、酸洗、氧化等过程会产生大量的废液,经沉淀处理后得到一种胶体状固体废弃物,俗称污泥,污泥经进一步脱水后即含铝废渣。污泥脱水处理后的含水量仍有 70%(质量分数)左右。这种污泥数量很大,一个大型铝型材企业,每年可生产一万多吨,严重影响铝型材厂废液的综合治理和正常生产。目前,铝型材厂对废渣的处理一般是填埋或用其来制备硫酸铝等产品,但填埋易造成二次污染,制备硫酸铝等产品工艺复杂,投资大,产品附加值较低,推广价值不大。因此,合理地回收利用废渣,变废为宝,具有重要的环保意义和经济效益。

铝型材厂废渣的主要成分为 $\gamma\text{-AlOOH}$ 和具有无定形结构的固体物质,其粒度超细,比表面积大,活性很高,有利于促进固相反应。废渣的加热变化过程为:一水软铝石与拜耳石的混合物 $\rightarrow$ 一水软铝石 $\rightarrow\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\rightarrow\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$,由于除去灼减后 Al_2O_3 含量可达 94%(质量分数),因此可以用它来替代传统天然原料及工业氧化铝,不仅能降低成本,而且对环境的保护有重要意义。因此不断拓宽和研究铝厂废渣新的再利用渠道和途径也显得非常必要。

1.2 耐 火 材 料

通常所指的耐火材料是耐火度不低于 1580°C 的一类无机非金属材料。现如今人们将物理化学性质能在特定高温环境下使用的材料称为耐火材料。在冶金、化工、机械制造、建材等高温工业中,由于需要长时间保持极高温度的生产环境,耐火材料常常用于建造高温炉体或者窑具,起着不可替代的重要作用。目前耐火材料正在向高纯、高致密和超高温制品方向发展,以满足原子能技术、空间技术、新能

源开发技术等迅猛发展。

耐火材料品种繁多、用途各异,主要根据耐火材料的耐火度、制造方法、材料化学属性、化学矿物质组成对耐火材料进行分类。

根据耐火度的高低,分为普通耐火材料、高级耐火材料和特级耐火材料。普通耐火材料的温度适用范围为 $1580\sim 1770^{\circ}\text{C}$ 。高级耐火材料的温度适用范围为 $1770\sim 2000^{\circ}\text{C}$ 。特级耐火材料则可以承受 2000°C 以上的高温。

根据耐火材料的制造方法,分为烧成制品、不烧成制品、不定形耐火材料。其中不定形耐火材料的基本组成是粒状和粉状的耐火物料。

根据材料化学属性,分为酸性耐火材料、中性耐火材料、碱性耐火材料。酸性耐火材料以氧化硅为主要成分,其抗酸性炉渣侵蚀能力强,但其易受碱性渣的侵蚀。中性耐火材料以氧化铝、氧化铬或碳为主要成分。碱性耐火材料以氧化镁、氧化钙为主要成分,对碱性渣有很好的抵抗性。

根据化学矿物质组成,分为二氧化硅质、硅酸铝质、刚玉质、镁质、锆质等耐火材料。这些矿物质本身拥有极高的熔点,是制造耐火材料必不可少的原料。

随着我国工业的快速发展,对应用于工业中的耐火材料性能提出了越来越高的要求,特别是在钢铁、炼铝、陶瓷、石化等高温行业中,迫切需要有优良耐高温性能、隔热性能及抗热震性能的耐火材料。

1.3 镁铝尖晶石材料

镁铝尖晶石的化学式为 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, 是 $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系统中唯一稳定的二元化合物,是一种性能优良的陶瓷材料,具有耐火度高、机械强度高、耐腐蚀和透光性好、抗辐射、耐磨等特点,因而广泛地应用于冶金、化学、半导体、激光、航空航天、军事、原子能等领域。镁铝尖晶石在碱性条件下,其化学稳定性尤为显著,已经越来越广泛地应用于耐火材料和陶瓷等领域。

1.3.1 镁铝尖晶石的结构与性质

1915 年 Bragg 首次测定了镁铝尖晶石的晶体结构,属于立方晶系,其空间群为 $\text{O}_h^7(\text{Fd}3\text{m})$, 晶格常数 $a_0 = 0.808\text{nm}$, 组成该晶体的单位晶胞由 8 个小立方单元组成,共有 8 个 Mg^{2+} 、16 个 Al^{3+} 和 32 个 O^{2-} 。图 1-1(a)给出了镁铝尖晶石晶体结构的晶胞。其中氧离子可看成按立方紧密堆积排列, Mg^{2+} 充填于 $1/8$ 的四面体空隙中, Al^{3+} 充填于 $1/2$ 的八面体空隙中,形成 $\text{Mg}-\text{O}$ 四面体和 $\text{Al}-\text{O}$ 八面体,并具有 T_d 和 D_{3d} 的对称性,如图 1-1(b)所示。当四面体心只有 Mg^{2+} 且八面体心只有 Al^{3+} 时,该晶体为正尖晶石结构;若四面体心被 Al^{3+} 占据,且 Mg^{2+} 和 Al^{3+} 各占据八面体心的 $1/2$ 时,该晶体为反尖晶石结构 $[\text{Al}(\text{MgAl})\text{O}_4]$;在人造或天然尖晶

石中都含有一定比例的反尖晶石相,而且其四面体配位体和八面体配位体晶格几乎都有畸变。

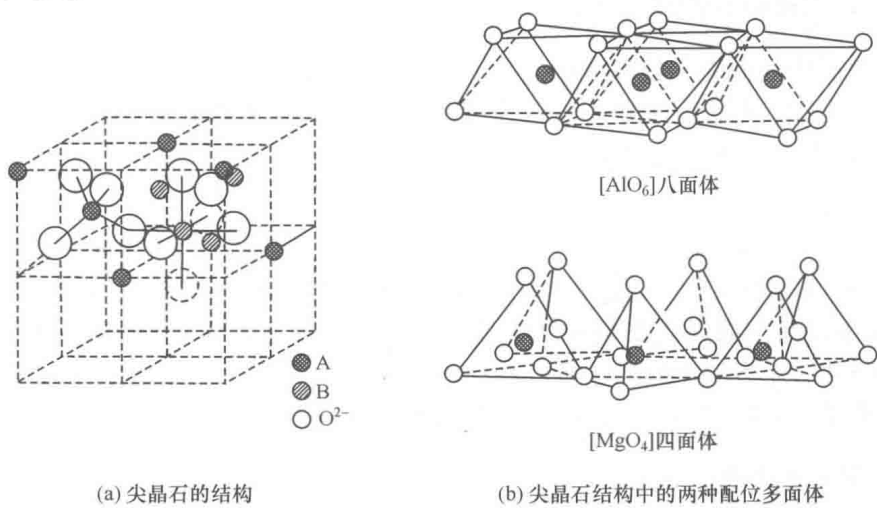


图 1-1 尖晶石的晶体结构

镁铝尖晶石的熔点为 2135°C ,莫氏硬度约为 8.0,密度为 $3.58\text{g}/\text{cm}^3$,介电常数为 7.5 左右,介电损耗 $\tan\delta$ (1MHz)为 $(5\sim 8)\times 10^4$,其能隙宽度介于 MgO 和 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 之间,是一种过渡晶格的结构,但晶格结构远比 MgO 和 Al_2O_3 复杂。由于它属于立方晶系,它的热导率、热膨胀系数和光学性能在各个方向均相同。折射率 $n=1.718$,具有良好的透光性能(红外、可见光、紫外波段),是一种良好的透光材料。热膨胀系数较小($5.9\times 10^{-4}\text{K}$),因而具有良好的热稳定性。颜色呈无色、红色、蓝色、绿色、棕色等。表 1-1 为 Al_2O_3 、 MgAl_2O_4 、MgO 晶体的物理性质。

表 1-1 Al_2O_3 、 MgAl_2O_4 、MgO 晶体的物理性质

性质	Al_2O_3	MgAl_2O_4	MgO
带隙/eV	8.7	7.8	7.5
密度/(g/cm^3)	3.98	3.58	3.58
莫氏硬度	9.0	8.0	7.8
折射率	1.768	1.718	1.737
熔点/ $^{\circ}\text{C}$	2047	2135	2800
热膨胀系数/ $10^{-4}\cdot\text{K}^{-1}$	5.0	5.9	11
热容量/[cal/($\text{g}\cdot\text{K}$)]	0.18	0.26	0.21
热导率/[W/($\text{m}\cdot\text{K}$)]	35.1	3.8	59

注:1cal=4.1868J。

此外,镁铝尖晶石化学性质稳定,常温下不与酸、碱反应,在高温下对各种熔体的侵蚀作用有较强的抵抗性。综上所述,镁铝尖晶石具有较高强度和大的硬度,耐

高温、耐磨、耐腐蚀,且具有良好的透光性能和绝缘性能。

1.3.2 镁铝尖晶石的合成方法

自然界中镁铝尖晶石蕴藏量极少,无法满足工业应用的需求。目前在工业上应用的镁铝尖晶石大多采用人工合成,其合成方法主要有电熔法、固相烧结法、湿化学法、高能球磨法、自蔓延高温合成法。

1. 电熔法

电熔法合成尖晶石的原料一般为煅烧氧化铝和高纯氧化镁。将所选原料磨细,按要求配比在混炼机上加水混合均匀,经压力机压成坯体,在电炉中熔化,熔融混合料冷却、固化,经破碎后制成产品。电熔法可生产性能优良的尖晶石,但由于此法大都采用高纯原料,且电耗大,因此成本较高。

2. 固相烧结法

由于电熔法制尖晶石大多采用高纯原料且生产成本昂贵,实际生产中大多采用固相烧结法。烧结合成尖晶石是将所选用的氧化铝和氧化镁原料磨细,加入水或结合剂混合均匀,经成型、干燥后,在回转窑或竖窑中经过 1750°C 以上的高温强化烧结,也有采用较低的温度($1200\sim 1300^{\circ}\text{C}$)煅烧制备活性尖晶石粉。目前采用固相烧结法合成尖晶石的工艺有一步煅烧法和两步煅烧法。

3. 湿化学法

采用湿化学方法,如溶胶-凝胶法、共沉淀法、冷冻干燥法、水热合成法等,可成功制备高纯尖晶石粉末。与传统的固态反应烧结法相比,采用以上这些湿化学方法,可以更好地控制配料中 Mg 元素和 Al 元素的配比及其化学均一性,并且提高其反应烧结性能,可以在相对较低的烧结温度下得到纯度较高的尖晶石。但采用上述方法生产的尖晶石仍然没有获得足够烧结而达到完全致密。

4. 高能球磨法

最初用于陶瓷强化合金的高能球磨或机械化学工艺,如今已经成功地用于合成具有纳米尺度的陶瓷粉末,高能球磨法可以用来合成尖晶石材料。高能球磨后,材料的比表面积增大,晶格发生畸变,表面会产生许多破键,使粉末内部存储大量的变形能和表面能。这一方面可降低烧结温度;另一方面,长时间研磨,会促使非晶态物质的形成。

5. 自蔓延高温合成法

自蔓延高温合成法(SHS)又称燃烧合成法(CS),其原理是利用原料之间的化

学反应(如铝热反应)放出的大量热量来维持合成反应所需要的高温。在合成时,试样局部在外部热源的作用下达到该反应所需要的起始温度,然后反应放出的热量维持反应向其他部分蔓延,从而达到完全反应而合成材料的目的。SHS法制备工艺简单,能量利用率高,具有广泛的应用前景。但SHS法制备耐火材料尚处于初级阶段,在以后的研究中,仍需不断完善。

1.3.3 镁铝尖晶石质耐火材料的应用及发展

镁铝尖晶石具有机械强度高、耐腐蚀和透光性好、抗辐射、耐磨等特点,在光学、电子、军事、化工等领域有广泛应用。

以镁铝尖晶石熟料为主体原料的尖晶石质耐火材料,更在耐火材料工业中有着重要的作用。为适应高温工业的发展,耐火材料在产品种类、质量和功能等方面面临巨大的挑战。在大多数情况下,镁铝尖晶石只作为一种组分存在于耐火材料中,且含量大都不超过60%(质量分数)。而在耐火材料逐步向高纯度、高性能发展的今天,纯镁铝尖晶石材料日益受到人们的重视;同时它在电绝缘陶瓷、高温结构陶瓷等方面的应用也不断得到扩展。研究开发出优质高效的镁铝尖晶石质耐火材料迫在眉睫。

以镁铝尖晶石熟料为主体原料的尖晶石质耐火材料,主要包括方镁矿-尖晶石砖(含30% Al_2O_3)、尖晶石-方镁石砖(含30%~60% Al_2O_3)、尖晶石砖(含68%~73% Al_2O_3)、高铝-尖晶石砖(含70%~90% Al_2O_3)以及刚玉-尖晶石砖(含 $\text{Al}_2\text{O}_3 > 90\%$)等(括号中含量均指质量分数),已广泛应用于钢铁、水泥、玻璃等工业部门。

镁铝尖晶石耐火材料的应用范围很广,如钢铁工业、水泥工业和玻璃工业陶瓷工业等,其具体情况如下:钢铁工业里,高铝尖晶石和刚玉尖晶石一般都用于制作连铸滑板、水口砖和钢包衬砖;高铝尖晶石、刚玉-尖晶石浇注料用于制作钢包浇注料;方镁石-尖晶石用于平炉炉顶砖等;水泥工业中方镁石-尖晶石用于水泥回转窑过渡带;在玻璃工业里,尖晶石、方镁石-尖晶石砖用于窑蓄热室中间温度900~1000℃;而在陶瓷工业里,尖晶石用于制作高、中温匣钵。

镁铝尖晶石(MgAl_2O_4)耐火材料正在从定形产品向不定形的浇注料方向发展。包括炼铝工业、玻璃工业、石灰工业和水泥工业,在这些行业生产过程中的许多容器都开始使用尖晶石材料。同样,钢包内衬也开始使用尖晶石预制块。

目前,在工业生产中,为得到致密优质的镁铝尖晶石制品,大都采用两步法合成和高温煅烧。这样,既增加了镁铝尖晶石产品的生产难度,又增加其生产成本。这是影响镁铝尖晶石发展的一个主要因素。因此,首要解决的问题就是要在一步法合成工艺的基础上,改进镁铝尖晶石合成配方,降低烧结温度,从而降低生产成本,增强其市场竞争力。

1.4 堇青石材料

堇青石($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$)晶体是一种硅酸盐矿物,在自然界中分布较广,主要产在片麻岩或铝含量较高的片岩中,在部分花岗岩或火山岩中也有发现,但含量较低,很少富集成矿。堇青石具有较小的热膨胀系数,热稳定性、体积稳定性和化学稳定性好,高温使用不易变形,因此广泛应用于制备耐火材料、催化剂载体、泡沫陶瓷以及电子封装材料等。

1.4.1 堇青石的结构与性质

堇青石晶体呈假六方形的短柱状,集合体形态呈粒状、块状。工业上所使用的堇青石大多为人工合成,呈现蓝色、淡蓝色、灰蓝色、烟蓝色、深蓝色等各种蓝色,其形则呈块状、玻璃状或石英状。

堇青石晶体有三种常见的同素异形体,即 μ -堇青石、 β -堇青石和 α -堇青石。其中, μ -堇青石属单斜晶系, β -堇青石(通常称为堇青石)属斜方晶系, α -堇青石是高温型的堇青石,又称为印度石,属六方晶系。 α -堇青石在 $1100\sim 1450^\circ\text{C}$ 处于亚稳定状态,如果在此温度范围内长时间保温, α -堇青石就会逐渐转化为斜方堇青石。在更高的温度下($>1450^\circ\text{C}$),则可以得到稳定的 α -堇青石。堇青石的晶体结构与绿宝石相似,在绿宝石阴离子 $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]^{12-}$ 的六个Si原子中有一个被Al代替,形成堇青石阴离子 $[(\text{Si}_5\text{Al})\text{O}_{18}]^{13-}$,整个化合物由于电性平衡,绿宝石中的阳离子($3\text{Be}^{3+} + 2\text{Mg}^{2+}$)被堇青石中的($3\text{Al}^{3+} + 2\text{Mg}^{2+}$)代替。所有铝的配位数都是4。

堇青石的密度为 $2.6\sim 2.7\text{g}/\text{cm}^3$,莫氏硬度为 $7\sim 7.5$,具有玻璃光泽,性脆,条痕白色,较难熔,略溶于酸。

堇青石单晶的热膨胀具有各向异性。在 $25\sim 1000^\circ\text{C}$ 范围内,六方堇青石在 a 轴上的线性平均热膨胀系数为 $2.90\times 10^{-6}^\circ\text{C}^{-1}$,而 c 轴上的热膨胀系数为 $-1.1\times 10^{-6}^\circ\text{C}^{-1}$,整体平均为 $1.57\times 10^{-6}^\circ\text{C}^{-1}$ 。 β -堇青石热膨胀也具有各向异性,各轴向上热膨胀系数($25\sim 800^\circ\text{C}$)分别如下, a : $3.19\times 10^{-6}^\circ\text{C}^{-1}$, b : $2.59\times 10^{-6}^\circ\text{C}^{-1}$, c : $-1.45\times 10^{-6}^\circ\text{C}^{-1}$,整体平均为 $1.44\times 10^{-6}^\circ\text{C}^{-1}$ 。而多晶堇青石材料通常具有很低的热膨胀系数。某些较纯的材料在 400°C 以下甚至具有负的或接近于零的热膨胀系数,这是由堇青石单晶所具有的特殊的膨胀各向异性所决定的。堇青石晶体中在等温度下($<800^\circ\text{C}$)受热时,沿 c 轴方向产生微量收缩,而沿 a 轴主向产生微量膨胀。多晶材料低的热膨胀系数是这些微小晶粒膨胀与收缩的综合表现。

堇青石的抗热震性被认为是高温结构陶瓷的一个重要性质。由于在 1100°C 以前烧结体中的主晶相是 μ -堇青石,因而抗热震性不好。当温度高于 1100°C 时,

α -堇青石成为主晶相,因此,抗热震性有一个跳跃式增长。而在 1400°C 处 ΔT_c 的峰值则是因为在过高的温度下烧结时,晶体的快速生长抑制了坯体的收缩,从而使烧结体的密度较低。

堇青石材料的强度与其他氧化物(如 ZrO_2 , Al_2O_3)、非氧化物(如 SiC 、 Si_3N_4 、 AlN)等相比,并算不上是一种高强结构材料,但其特有的低热膨胀系数,使堇青石材料仍不失为一种重要的高温结构材料。堇青石的力学性能与合成方法有着密切的关系。在已报道的资料中,堇青石陶瓷的最好力学性能如下:抗折强度 245MPa ;断裂韧性 $2.3\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$;维氏硬度 8.2GPa ;杨氏弹性模量 193GPa 。

1.4.2 堇青石质耐火材料的应用及发展

由于极低的热膨胀性能和较好的热震稳定性,堇青石作为优质的抗热震材料而广泛应用。陶瓷工业上,低膨胀的堇青石质耐热瓷可直接在电炉、煤气炉上使用。汽车行业上,堇青石材料作为汽车尾气处理触媒载体而备受重视。生物陶瓷方面,发现堇青石基微晶玻璃可作为外科植入骨材。另外,堇青石因其低的介电损耗特性还可应用于电子器件中。

在耐火材料方面,堇青石的熔点在 1460°C 左右(视固溶体成分不同而有所波动),严格地讲,堇青石在很多场合并不被看成耐火材料。在许多镁铝质材料中,堇青石只被看成不受欢迎的低熔点相。但在堇青石低的热膨胀系数和优良的抗热震性逐渐被认识以后,堇青石作为一些特殊场合的抗热震材料而受到重视。近些年来,人们在用廉价天然原料合成堇青石方面作了许多研究,并试用了绿泥石、滑石、菱镁矿、石棉尾矿、高铝矾土、黏土、石英等天然原料。由于天然原料中常含有 CaO 、 Na_2O 、 K_2O 等碱性杂质,因而当烧成温度较高时,常产生一定量的液相。这些液相物质一方面可以把参加反应的固体颗粒拉近;另一方面,在堇青石的形成过程中起传递介质的作用,即参加反应的原料颗粒不断地在液相中溶解,同时堇青石晶核不断地在液相中产生和长大。在耐火材料生产中,堇青石的合成温度一般低于 1450°C 。根据 Smart 及 Puntis 等的研究结果,在 1450°C 以下稳定态的 μ -堇青石应为斜方对称的 β -堇青石。因此,耐火材料中的堇青石应多为 β -堇青石,但郭海珠等的研究却把他们所制实验样品中的堇青石归为六方对称的 α -堇青石。因为 α -堇青石与 β -堇青石的物理性能差别不大,并且 X 射线衍射亦难将其区分开,因此,多数材料工作者在涉及材料研究时对两者都不进行区分。

与国外相比,国内堇青石材料的研究起步较晚,无论产品质量还是生产规模都与国外存在较大的差距,尤其是作为汽车尾气净化触媒载体的堇青石质蜂窝陶瓷。国内开展堇青石质材料研究的单位有中国科学院上海硅酸盐研究所、山东工业陶瓷研究设计院、中国科学院建筑材料科学研究院中岩总公司、咸阳陶瓷研究设计院等。主要生产厂家有北京大华陶瓷厂、天津津林陶瓷有限公司、江苏宜兴非金属化

工机械厂、浙江嘉兴八一电工陶瓷厂等,但大多处于小规模生产和试制阶段。目前,合成堇青石一般采用高纯超细的工业氧化铝、氧化镁(电熔镁砂)和氧化硅(硅石)为原料,也有采用滑石或滑石的代用品(绿泥石、菱镁矿和低档石棉)、黏土和氧化铝或生矾土作为原料的,采用固相烧结反应合成法,在形成堇青石的同时得到烧结体。

1.5 莫来石材料

莫来石为铝硅酸盐矿物,具有耐火度高,抗热震性、抗化学侵蚀性、抗蠕变性能好,荷重软化温度高,体积稳定性好,电绝缘性强等特点,是理想的高级耐火材料,广泛用于冶金、玻璃、陶瓷、电力和水泥等工业,受到耐火材料行业的青睐。

1.5.1 莫来石的结构与性质

莫来石属于低级晶族斜方晶系,属于镁橄榄石(岛状)结构,其理想结构如图 1-2 所示,在结构中形成两种多面体: $[\text{SiO}_4]$ 四面体和 $[\text{AlO}_6]$ 八面体。 $[\text{SiO}_4]$ 四面体在结构中为周期性的重复排列, $[\text{SiO}_4]$ 四面体在结构中不直接连接,而靠 $[\text{AlO}_6]$ 八面体连接起来,即 $[\text{SiO}_4]$ 四面体被 $[\text{AlO}_6]$ 八面体隔离。每个四面体都有一个面(底面)平行于图面,即有三个氧离子在 A 层或 B 层,而第四个氧离子在图面以上或图面以下。这样总共有四种不同位向的四面体。莫来石结构中一个 O^{2-} 可以同时连接两个 $[\text{SiO}_4]$ 四面体和三个 $[\text{AlO}_6]$ 八面体,符合鲍林静电价(第二)规则。

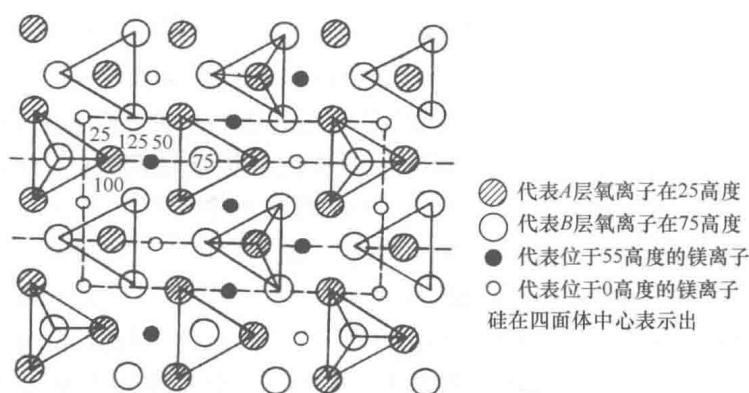


图 1-2 莫来石晶体的理想结构

自 Taylor 于 1928 年发表莫来石的 X 射线衍射研究结果以来,许多学者以各种不同的方法对莫来石的平均结构进行了研究。Sadanaga 等在 1962 年、Burnham 在 1963 年和 1964 年、Durovic 在 1969 年、Angel 等在 1991 年测定了 $x = 0.40$ 莫来石($2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$)的平均结构,傅平秋等测定了 $x(\text{Si}^{4+} \text{ 被 } \text{Al}^{3+} \text{ 取代的})$

摩尔比) $=0.36$ 莫来石($1.84\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$)的平均结构,Bulzar 等测定了 $x=0.25$ 莫来石($1.5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$)的平均结构,Fischer 等在 1994 年测定了 $x=0.825$ 莫来石($8.07\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)的平均结构,所有这些测定结果都表明莫来石的结构也同硅线石(岛状)的结构极其相似。莫来石为斜方晶系,D92h-Pbam,平均结构由 $[\text{AlO}_6]$ 八面体共棱连接成平行于 c 轴的链,位于单位晶胞(001)投影面的四个角顶和中心,在每个单位晶胞的 $z=1/2$ 处(相当于硅线石单位晶胞的 $z=1/2, 3/4$ 处)八面体链与 $[\text{SiO}_4]$ 和 $[\text{AlO}_4]$ 四面体相连,四面体组成双链亦平行于 c 轴。莫来石的晶胞参数值 C_0 是硅线石 C_0 的 $1/2$,由此可推论,对硅线石四面体中 Al 和 Si 的有序分布来说,莫来石四面体中的 Al 和 Si 是无序的。Holm 和 Kleppa 于 1966 年的红外光谱研究和热化学计算表明,莫来石四面体中 Al 和 Si 的分布至少部分是无序的。莫来石的性质见表 1-2。

表 1-2 莫来石陶瓷的性质

物质	熔点/℃	氧化气氛最高 使用温度/℃			真密度 /(g/cm ³)	莫氏 硬度	弹性模量/Pa
莫 来 石	1830	1850			3.16	6~7	14.7×10 ¹⁰
	热性质						
	比热容/[J/(kg·℃)]	热导率/[W/(m·K)]			线膨胀系数/℃ ⁻¹		
		100℃	500℃	100℃	0~500℃	0~1000℃	0~1500℃
	0.151	6.16	4.42	3.95	4.0×10 ⁻⁶	4.5×10 ⁻⁶	5.3×10 ⁻⁶
	电阻率/Ω·cm						
	500℃				1000℃	1500℃	
	3×10 ⁵				7×10 ³	5×10 ²	

从 Al_2O_3 - SiO_2 二元系统相图(图 1-3)可以看出,莫来石的组成在 $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ 至 $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 之间。莫来石(A_3S_2)本身的组成是 72% Al_2O_3 和 28% SiO_2 (质量分数),而饱和固溶体的组成是 78% Al_2O_3 和 22% SiO_2 (质量分数),即莫来石固溶体中可固溶含量达到 6% Al_2O_3 (质量分数)。

Al_2O_3 - SiO_2 二元系统相图有两个特殊性。

(1) 状态图的弯曲液相线上,不存在任何最大值,若它相当于 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 化合物,则为自然界常见的硅线石族矿物类型。说明这种矿物在自然界要在很大的压力下形成,在常压下形成的这种矿物不稳定。

(2) 弯曲液相线倾斜进程引起 Al_2O_3 含量由 5.5% (1585 $^{\circ}\text{C}$ 时共熔混合物,质量分数)到 72% (莫来石组成),混合加热时,液相数量快速增长。由此得出,含有一定数量 Al_2O_3 的组成,在超过 1600 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下,系统中液相数量非常明显地取决于氧化铝和二氧化硅的相当数量。