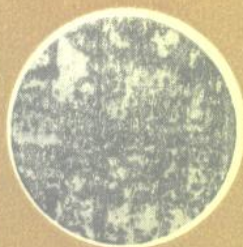


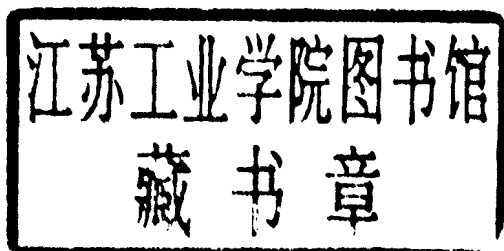
特种不定形耐火材料 及不烧耐火砖



冶金工业出版社

特种不定形耐火材料 及不烧耐火砖

李晓明 吴清顺 蔡飞虎 著



冶金工业出版社

(京)新登字 036 号

内 容 简 介

本书是作者在近年研究工作的基础上,参考国内外资料,叙述了在特种不定形耐火材料、不烧耐火砖和低温烧成特种耐火材料三个领域中的十八个耐火材料新品种的概况、研究工作和应用。本书可供从事耐火材料方面的科研人员、工程技术人员,以及有关高等院校师生参阅。

特种不定形耐火材料

及不烧耐火砖

李晓明 吴清顺 蔡飞虎 著

*

冶金工业出版社出版发行

(北京北河沿大街高碑店北巷39号)

新华书店总店科技发行所经销

北京昌平长城印刷厂印刷

*

850×1168 1/32 印张 $8\frac{3}{4}$ 字数233千字

1992年9月第一版 1992年9月第一次印刷

印数 00,001~4,000册

ISBN 7-5024-1087-2

TQ·46 定价7.00元

前 言

本书主要是以作者近年来在不定形耐火材料和不烧耐火砖方面所作的工作为基础,并搜集了国内外有关资料汇集而成。

不定形耐火材料始于1914年美国出现的可塑耐火材料,1932年开始出现水泥结合的浇注料,50年代初大量应用,迄今在工业发达的国家中几乎占耐火材料总产量的一半,特别是70年代中期,随着超微粉及其他结合剂的引入,不定形耐火材料出现了不少优良的新品种,在其性能、制作、应用上都具有一些明显不同于传统不定形耐火材料之处。本书主要着眼于这一类新型不定形耐火材料的叙述及一些特殊材质的应用,故书名用特种不定形耐火材料一词。节能型不烧耐火砖一直是耐火材料中的一个两栖产物。按原料、结合剂等来看,它类似于不定形耐火材料,而它又是机压的定型产品。作者比较同意国内一些资料中把它称为机压耐火混凝土的提法,但把它看成是不定形耐火材料的延伸更为合适。80年代以来,它在我国有了巨大的进展,品种日益丰富,性能大大提高。本书列举了一些有较大发展前景的新品种。特种不定形耐火材料和不烧耐火砖都是节能型产品。从节能这个角度,本书又附录了低温烧成特种耐火材料的几个品种。

本书并不全面地概述不定形耐火材料和不烧耐火砖的原理、工艺,而是采用比较切合实际应用的方式具体地叙述各个品种的概况、原理、配比组成与工艺、应用状况,力求使读者能具体地了解每一品种的概貌和具体制作方法。

本书第一章第一、四、五、六节,第二章第一、三、六节,第三章由李晓明编写;第一章第三、七节,第二章第五节由吴清顺编写;第一章第二、八、九节,第二章第二、四节由蔡飞虎编写。

目 录

前言

第一章 特种不定形耐火材料..... 1

第一节 超细粉结合浇注料..... 3

第二节 低水泥和超低水泥浇注料.....19

第三节 ρ - Al_2O_3 结合浇注料58

第四节 硅铝胶结合浇注料.....97

第五节 纯 Al_2O_3 浇注料 104

第六节 莫来石质浇注料..... 113

第七节 Al_2O_3 -SiC-C质不定形耐火材料 123

第八节 镁质浇注料..... 144

第九节 轻质莫来石浇注料..... 160

参考文献..... 170

第二章 不烧耐火砖..... 173

第一节 高荷重软化温度的不烧砖..... 175

第二节 Al_2O_3 -SiC-C质不烧砖 186

第三节 镁质不烧砖..... 201

第四节 特种叶蜡石质不烧砖..... 217

第五节 铝镁、铝镁碳不烧砖..... 227

第六节 碳镁、碳铝质不烧砖..... 236

参考文献..... 246

第三章 低温烧成特种耐火材料..... 248

第一节 低温烧成刚玉制品..... 249

第二节 低温烧成莫来石制品..... 259

第三节 低温烧成无粘土SiC制品 269

参考文献..... 276

第一章 特种不定形耐火材料

不定形耐火材料始于1914年^[1]，与烧成耐火材料相比，它具有节约能源、整体性好、可灵活调整组成、生产效率高等优点，所以发展很快。70年代后，在工业发达的国家中，不定形耐火材料在耐火材料生产总量中的比例大幅度上升，以日本为例：1955年仅占耐火材料总量的0.5%，而1986年则达44.1%。美国的不定形耐火材料1986年已占耐火材料生产总量的50%，欧洲共同体国家占35%，原苏联及东欧国家约占30%^[2]。而且在冶金工业中，不定形耐火材料具有更大的比例。我国自1958年开始，迄今也有较大的发展。据不完全统计，我国不定形耐火材料约占耐火材料总量的10~15%。

在浇注料的发展中，结合剂的发展是关键，按结合剂的发展，可以把浇注料分为三个阶段：第一阶段以1918年法国应用高铝水泥为标志^[3]，开始了以铝酸盐水泥（也包括低温用硅酸盐水泥）作为结合剂的耐火浇注料应用。第二阶段比较漫长，结合剂的应用逐渐扩大到各种无机非水合物结合剂，如磷酸、硫酸铝、水玻璃、聚氯化铝、聚合磷酸盐等等。同时，也发展了粘土结合浇注料。高铝水泥也发展到纯铝酸钙水泥和电熔高铝水泥，使浇注料的适用范围扩大和耐高温性能提高。第三阶段是70年代后期，也是由法国首先推出低水泥浇注料^[4]，从此开始了以添加超细粉及其他添加剂为特征的高技术浇注料时代。正如永井敏^[5]所说：“最近十几年，可以称为是超细粉及其他有机添加剂的巧妙使用和精细配合的技术，用于提高不定形耐火材料性能的时代”。这一阶段的代表如低水泥、超低水泥浇注料、无水泥超细粉结合浇注料、 ρ - Al_2O_3 结合浇注料、复合溶胶结合浇注料等。同时，由于结合剂具有特别良好的高温性能，在骨料部分也能广泛地采用

高级耐火骨料,如刚玉、莫来石、锆英石、碳化硅等等。高技术浇注料的出现,使不定形耐火材料终于能完全地进入耐火材料所有的应用领域,与烧成耐火材料抗衡。从这个意义来看,近十几年可以看作是不定形耐火材料大力发展并最具有活力的时代。

高技术浇注料与传统浇注料在各项性能上的对比可以由图1-1~图1-5显示。

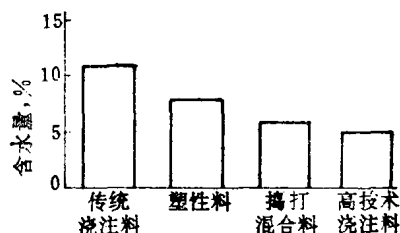


图1-1 比较水含量

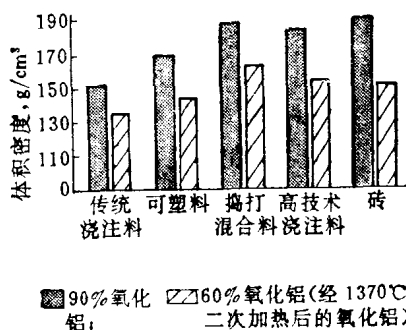


图1-2 比较体积密度

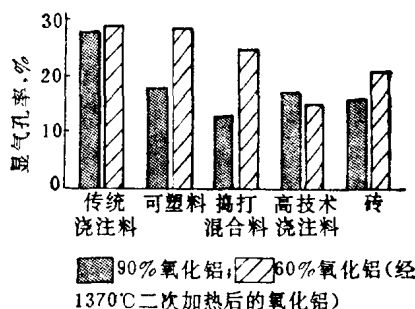


图1-3 比较气孔率

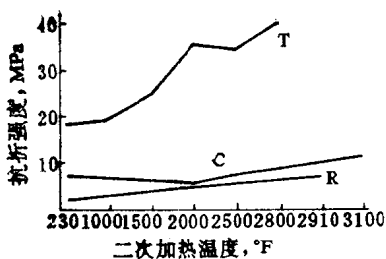


图1-4 常温抗折强度的比较

T—高技术浇注料（60%氧化铝），
C—烧成砖；R—捣打混合料

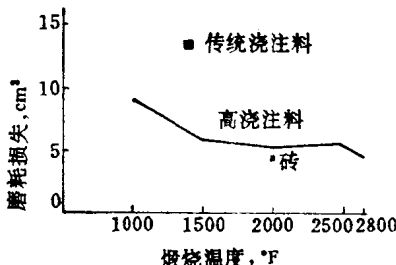


图1-5 耐磨性能（60%氧化铝）

由图1-1～图1-5可见，高技术浇注料施工上属于浇注料方式，但性能却非常接近烧成耐火砖，具有优良的使用性能。

本章主要介绍的是以微细粉引入和其他高性能结合剂、高性能耐火骨料为基础的特种不定形耐火材料。这些材料能满足现代工业窑炉的高温和其他苛刻使用条件的要求，扩大了不定形耐火材料的应用范围。

第一节 超细粉结合浇注料

一、概况

超细粉用于耐火浇注料始于1977年法国专利^[2]。以后，它主要用作迅速发展的低水泥和超低水泥浇注料的结合剂^[1~6]。这样，尽管在这两类浇注料中因 SiO_2 超细粉的引入而使 CaO 的含量大大降低，但仍未能做到完全不用水泥，其中依然会形成降低耐火材料使用性能的钙长石（ $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ）和钙铝黄长石（ $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ ）。当然，最理想的是直接采用耐火材料超细粉作为结合剂，完全不用水泥的耐火浇注料。国外在综述资料中，论及低水泥浇注料时，曾提到水泥用量为0~5%，但是，始终未见到

水泥加入量为零的超细粉浇注料的具体报道资料。李晓明等^[6]于1986年报道了超细粉(SiO_2)结合的无水泥浇注料,性能优良并已成功地用于预制件的生产和应用。而后,首都钢铁公司钢铁研究所也有类似的报道。

耐火材料超细粉种类很多,常见的有 SiO_2 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 Cr_2O_3 等。但是,由于价格,来源等诸方面的原因,目前大量采用的仍是 SiO_2 和煅烧 Al_2O_3 超细粉。

一般常用粒度作为判断超细粉的标准,国外曾有人提出以小于 $3\mu\text{m}$ 为超细粉粒度的上限。作者认为仅这一标准是不够的,以 SiO_2 超细粉为例,目前国内可以达到粒度小于 $1\mu\text{m}$ 的 SiO_2 超细粉来源至少有五种:其中细度最高的却因活性太大,在水中迅速形成硅酸凝胶而难以用于浇注料;其他两种虽可以用于耐火浇注料,但是,其减水性能远不如铁合金厂的硅灰;还有一种价格昂贵,难以在实际上应用。所以,超细粉的采用不仅与其粒度有关,也与其表面结构、形状等有密切关系。

二、原理

超细粉结合浇注料的主要原理是超细粉的分散和凝聚(絮凝)原理,即按疏水型胶体的稳定性理论(DLVO理论)来分析,同时还应用了流变学原理。

以无定形 SiO_2 超细粉为例,它具有图1-6的结构。由图1-6可见,其表面有断键,这些断键在水中很容易形成 $\text{Si}-\text{OH}$ (硅烷醇基),并能在水中离解成 $\text{Si}-\text{O}^-$ 和 H^+ 。加之其粒度正处于很容易形成胶体的范围,所以, SiO_2 超细粉很容易在水中形成具有双电荷层的胶团。这种胶团的分散凝聚作用在很大程度上依赖于胶团外层的动电位(ζ 电位),胶团的动电位可以通过加入物以离子交换来调节。一般加入电解质作为分散-凝聚剂。常加入的分散剂含有 R^+ 离子,凝聚剂则常含 R^{2+} 和 R^{3+} 离子,由于分散-凝聚作用不能同时进行,一般凝聚剂采用迟效的,也即能缓慢地释放 R^{2+} 和 R^{3+} 离子。分散-凝聚过程中,胶团间相互作用的势能变化如图1-7所示。由图1-7可见,总势能是引力势能 V_A 和斥力势能 V_R 之

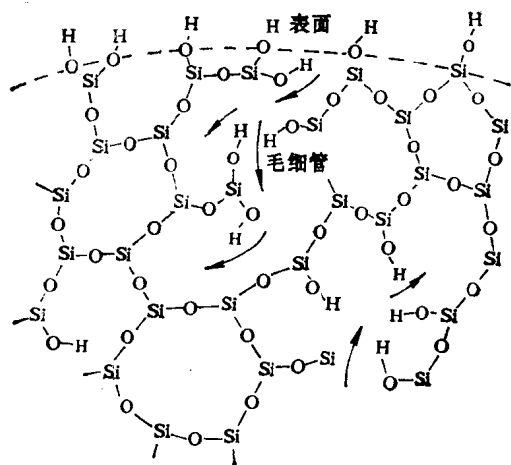


图1-6 无定形氧化硅模型

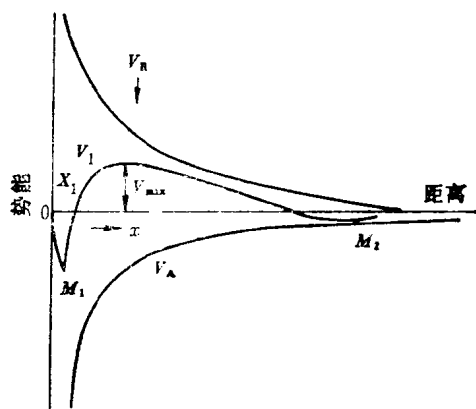


图1-7 胶团间相互作用的势能变化

和。当总势能处于 M_1 时为凝聚状态，处于 M_2 时为弱凝聚状态（乳状液），而处于 V_{max} 时则为分散最好的状态。加入分散-凝聚剂实质上是通过调节 ζ 电位而使胶团间相互作用的势能分别处于上述几种状态而实现分散或凝聚作用。

以 SiO_2 超细粉为例，当加入分散剂（常加入聚磷酸钠或聚丙烯酸钠等）时，可以大大降低浇注料的用水量，一般可以使浇注

料的用水量由 8 ~ 10 % 降至 4 ~ 8 % , 从而大大提高了耐火浇注料的性能。其原理是: 当加入分散剂后, 通过离子交换增大了 ζ 电位, 使胶团间斥力增大, 流动性增大, 同时避免了胶团间絮凝结构, 使加入的水难于进入絮凝结构, 节省了这一部分水量。另外, 由图 1-8 可见, 铁合金厂收取的 SiO_2 超细粉具有明显的球形颗粒, 也增大了浇注料的流动性, 可以减少部分水。这种明显的减水作用是超细粉浇注料和低水泥浇注料的显著特点之一。

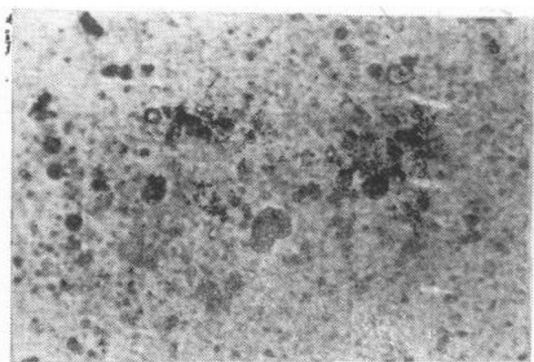


图 1-8 SiO_2 超细粉 (硅灰) 的外形

絮凝剂或凝聚剂的选择比较复杂, 为了使其不妨碍分散作用的进行, 加入的凝聚剂必须是迟效的, 即在分散作用进行时, 它几乎不起作用。这一般有两种方法, 对于低水泥浇注料而言, 可以直接加入迟效凝聚剂, 如铝酸盐水泥, 它在水化后缓慢地释放出 Ca^{2+} 离子、通过离子交换使浇注料凝聚。对于超细粉结合浇注料而言, 它不加其他凝聚剂、主要通过物料本身所含 R^{2+} 、 R^{3+} 离子和触变性来凝聚。这就必须选用对 R^{2+} 和 R^{3+} 离子在一段时间内有封锁作用的分散剂, 如聚丙烯酸盐和聚磷酸盐等, 使分散作用进行时, 凝聚作用因 R^{2+} 、 R^{3+} 离子被封锁而暂时难以进行。通过加入这类具有封锁能力的分散剂的量, 还可以有效地调节浇注料的可使用时间。由于不再另加凝聚剂, 所以, 超细粉结合浇注料的凝聚主要是依靠触变性原理。这个原理对于超细粉颗粒的

作用如图1-9所示。前面已提到，超细粉（ SiO_2 ）表面的断键在水中能形成 $\text{Si}-\text{OH}$ ，并离解成 $\text{Si}-\text{O}^-$ 和 H^+ 。对于铁合金厂收集的 SiO_2 超微粉，每 1nm^2 上约有 $1\sim 3$ 个 $\text{Si}-\text{OH}$ （硅烷醇基）键。因此，在分散剂分散作用完成后，它们的微粒能如图1-9那样，在氢键的作用下形成链状，分枝链状，最后形成网状絮凝结构。这一结构吸入一定量的水，使浇注料固化。由以上叙述可见：超细粉结合浇注料由于不象低水泥浇注料那样加入水泥作为凝聚剂，所以，在分散剂种类，数量的选择和施工上均比低水泥浇注料要求严格。

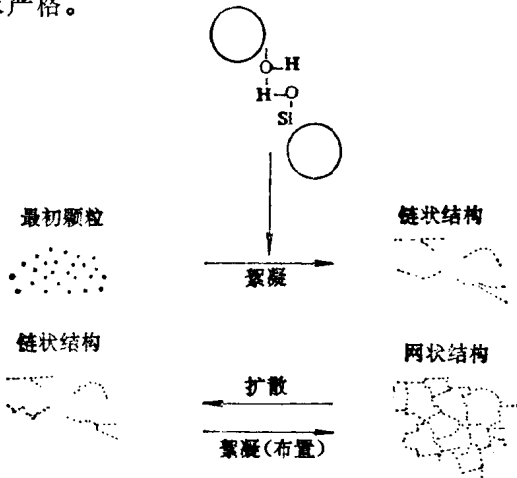


图1-9 无定形二氧化硅触变性模式

三、试验与应用

国内可以应用的 SiO_2 超细粉有五个来源、即白炭黑、铁合金厂除尘硅灰、电子工业副产品、天然石英粉和气相除尘粉。白炭黑的粒度和结构均合适，但是，价格昂贵，不宜采用；电子工业副产品则表面活性太大，加水后迅速形成硅酸凝胶，无法使用；其他三种则均可应用。但是，作者曾作过试验，除硅灰外，其他 SiO_2 超细粉的减水作用均不明显。

李晓明等^[10]对由硅灰结合的超细粉浇注料进行了研究，所采用的原料组成列于表1-1。

表 1-1 原料的化学组成

原料 \ 化学组成%	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	灼减	吸水率, %	体积密度, g/cm ³	气孔率, %
密县-I (颗粒)	11.40	83.0	1.24	痕	0.01		5.15	2.87	14.75
阳泉-I (细粉)	6.03	81.57	1.02	痕	0.01				
阳泉-I (颗粒)	10.0	80.83	2.17	痕	0.1		3.86	2.99	11.53
阳泉-特(细粉)	4.82	90.38	2.14	痕					
超细粉	94.66		0.20			3.36			

所用的硅灰 (SiO₂超细粉的粒度小于 1μm, 其中小于 0.15μm 者约占 60%, 比表面为 $2 \times 10^5 \text{cm}^2/\text{g}$ 。

为了选择合适的分散剂, 对碳酸钠、硅酸钠、木质素磺酸钙和三聚磷酸钠四种分散剂按表 1-2 的配比制成浇注料试样, 并测定在 110℃ 经 24h 烘干后的抗折强度, 结果也列于表 1-2。表中 A-5 试样是不加任何减水剂的对比试样。

表 1-2 试样的配比与抗折强度

试样编号 配比及项目	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5
分散剂种类 ^①	A	B	C	D	
分散剂加入量(外加), %	0.21	0.21	0.21	0.21	0
超细粉加入量, %	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0
水分(外加), %	7.4	7.4	9.0	6.2	6.4
110℃×24h 烘干抗折强度, MPa	1.47	2.40	0.98	5.75	1.40
颗粒配比	$< 5\text{mm}$ 颗粒 70% (密县-I) $< 0.088\text{mm}$ 细粉(含超细粉) 30% (阳泉-I)				

① A—碳酸钠; B—硅酸钠; C—木质素磺酸钙; D—三聚磷酸钠

表1-2所列的结果表明：仅三聚磷酸钠对 SiO_2 超细粉的分散性能较好，而且具有较高的烘干抗折强度。为了探索分散剂三聚磷酸钠加入量对试样强度的影响，对不同分散剂加入量的试样测定了烘干抗折和耐压强度，结果列于表1-3。

表1-3显示：随分散剂加入量的增加，试样烘干后的抗折及耐压强度均上升，而且当加入量达到0.21%后，强度则达到较大的值，其后增加得有限。为了防止过多的钠离子引入而降低试样的耐火性能，分散剂三聚磷酸钠的加入量约为0.2%为宜。

表 1-3 试样的配比及性能

试样编号 配比及指标	B-1	B-2	B-3	B-4	B-5
颗粒配比	$<5\text{mm}$ 密县-I 颗粒 70% $<0.088\text{mm}$ 阳泉-I 细粉(含超细粉)30%				
分散剂加入量, %	0	0.09	0.15	0.21	0.30
超细粉加入量, %	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0
水分(外加), %	6.4	6.2	6.2	6.2	6.2
110℃×24h烘干抗折强度, MPa	1.40	4.34	4.12	5.75	5.63
110℃×24h烘干耐压强度, MPa	7.45	28.62	30.38	39.1	40.77

为了确定 SiO_2 超细粉加入量对试样性能的影响，对超细粉加入量为3~15%的试样进行了强度、显气孔率和体积密度的测定，结果列于表1-4。由表1-4的数据绘制的超细粉加入量与体积密度的关系表示如图 1-10 所示。超细粉加入量与气孔率的关系如图 1-11所示。

由表1-4和图1-10图1-11可见，随超细粉加入量的增大，试样的冷态抗折强度（烘干后）和耐压强度均上升，当加入量达

表 1-4 试样的配比与性能

试样编号	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6
配比及指标	$<5\text{mm}$ 密县-I 颗粒 70% $<0.088\text{mm}$ 阳泉-I 细粉(含超细粉)30%					
超细粉加入量, %	3.0	5.0	7.0	10.0	12.0	15.0
水分(外加), %	7.1	6.9	6.4	6.3	6.2	6.9
110℃×24h烘后抗折强度, MPa	3.26	4.15	4.51	5.78	5.75	4.41
110℃×24h烘后耐压强度, MPa	6.86	16.86	20.58	31.26	39.10	36.26
显气孔率, %		20.80	19.76	20.36	19.98	
体积密度, g/cm ³		2.59	2.60	2.54	2.53	

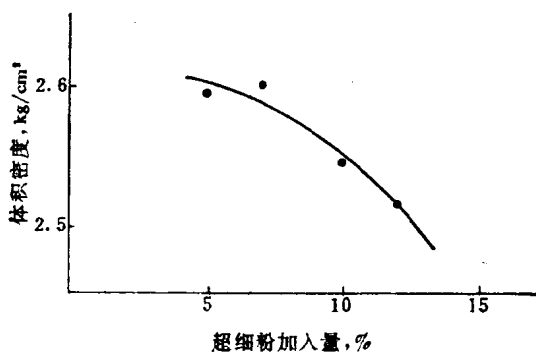


图1-10 超细粉加入量与体积密度的关系

12%左右时, 强度达到最高值, 而后开始下降。而气孔率和体积密度则随超细粉加入量的增大而下降。考虑到试样的相成分中不宜有太多的石英及强度和其他性能等综合因素, 超细粉的加入量取 5 %左右为宜。

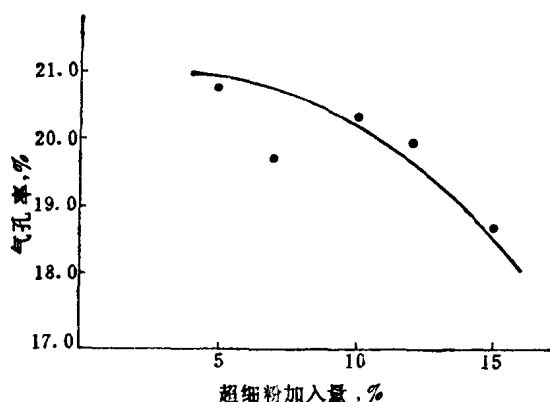


图1-11 超细粉加入量与气孔率的关系

为了研究超细粉结合浇注料的全面性能，对超细粉加入量为5%和12%的超细粉结合浇注料试样与加纯铝酸钙水泥12%的试样性能作了测定，其各项性能的对比值列于表1-5。

由表1-5所列数据可见，超细粉结合浇注料的性能远优于纯铝酸钙水泥结合浇注料，特别是烧后冷态强度和高温下抗折强度，这就有效地克服了一般铝酸钙水泥结合浇注料中温强度和热态强度低的缺点。从表1-5还可见到，超细粉加入量为5%的L试样比超细粉加入量为12%的G试样高温下热态强度高得多，这也说明超细粉的加入量不宜太多。以上性能差异的原因可以通过对试样所作的岩相分析和X射线衍射分析图1-12来说明。

由图1-12，1-13和1-16可以看到，加有超细粉的浇注料在1200℃烧后则可以形成大量针网状莫来石，从而大大增强了其1200℃烧后冷态强度和高温抗折强度，而铝酸钙水泥结合浇注料在1200℃时正处于水化结合消失、陶瓷结合尚未形成之际，故表现为较低的烧后冷态强度。L试样的高温抗折强度远超过G试样，也可以从图1-14、1-15和1-16看出：1400℃烧后L试样因为超细粉加入量较少，SiO₂超细粉已全部与矾土熟料细粉反应形成莫

表 1-5 试样的配比与性能对比

试样编号		G	L	H
配比及指标				
颗粒配比		$<5\text{mm}$ 阳泉-I 颗粒70% $<0.088\text{mm}$ 阳泉-特细粉(含超细粉或水泥)30%		
结合剂及加入量, %		超细粉12%	超细粉5 %	纯铝氧水泥12%
分散剂D的加入量(外加), %		0.21	0.21	0.21
水分(外加), %		4.67	4.67	7.30
冷态强度, MPa	抗折 $110^{\circ}\text{C} \times 24\text{h}$	5.59	3.60	4.70
	耐压	45.08	30.97	36.65
	抗折 $1200^{\circ}\text{C} \times 3\text{h}$	11.27	14.31	2.35
	耐压	117.21	139.55	22.44
	抗折 $1400^{\circ}\text{C} \times 3\text{h}$	15.48	21.17	9.8
	耐压	113.68	149.74	52.43
	热态强度, MPa	1.68	8.13	0.33
	1400 $^{\circ}\text{C} \times 1\text{h}$			
显气孔率, %	$110^{\circ}\text{C} \times 24\text{h}$	17.00	15.25	18.00
	$1400^{\circ}\text{C} \times 3\text{h}$	18.50	17.13	21.30
重烧线变化%, $1400^{\circ}\text{C} \times 3\text{h}$		+0.45	+0.55	-1.84
1400 $^{\circ}\text{C}$ 烧后体积密度, g/cm^3		2.655	2.802	2.795
荷重软化开始温度($2\text{kg}/\text{cm}^2$), $^{\circ}\text{C}$		1490	1540	1380
耐火度, $^{\circ}\text{C}$		>1790	>1790	>1790

来石(图1-14、1-16)且无残余方石英。而G试样则因 SiO_2 超细粉加入量过多, 1400°C 烧后除了反应形成莫来石外, 从图1-15和1-16可见, 其中尚有相当数量的残余方石英存在, 从而阻碍了莫来石针网状晶体的结合性能, 使其高温抗折强度降低。

作者还对国内目前工业上可以廉价取得的三种 SiO_2 超细粉所制的超细粉结合浇注料的性能作了比较, 所用原料的化学组成列