

多晶莫来石耐火纤维 及其应用技术

张克铭 李焰 编著

冶金工业出版社

序 言

耐火纤维因其热容低、热导率低、热敏性好等特点而被作为保温绝热材料，广泛应用于工业炉窑等热工设备上。近些年来，耐火纤维的应用在降低能耗、提高热工设备的各项经济指标方面，取得了显著的成效，从而也促进了这种新型节能材料的迅速发展。在耐火纤维中，硅酸铝系耐火纤维发展得较快，应用得也较普遍。

1981年，国家将硅酸铝耐火纤维列为重点推广的节能材料，这样就扩大了这种纤维的应用领域。也正是由于其应用领域和所使用的温度范围的不断拓宽，人们才逐渐发现了在温度在1200℃以上的炉窑内应用硅酸铝耐火纤维所出现的粉化、脱落现象。为此，人们在研究纤维在高温下的损坏机理的同时，开始注意到了对硅酸铝纤维的微观组织构成和矿物相组成的深入研究，并提出了控制纤维的微观组织结构，提高纤维的使用温度，发展多晶耐火纤维的新设想。多晶莫来石耐火纤维正是在这种情况下发展起来的。

多晶莫来石耐火纤维技术的开发与应用得到了原国家经委科技局、能源局，冶金工业部原军工办公室、科技司的大力支持。正是这种支持，才使多晶莫来石纤维应用技术得到了迅速发展。这一应用技术的开发成功，大大推动了国内轧钢加热炉炉体耐火材料的发展，使高温连续式加热炉的炉壁结构由重轻复合结构向轻型结构前进了一大步。

本书在成书过程中得到了浙江省德清晶体纤维厂的大力

支持。该厂在研制、开发多晶莫来石耐火纤维上起步较早，1985年完成了中间试验。1985年后该厂与鞍山钢铁公司设计研究院正式合作，在鞍山钢铁公司的各类高温炉窑上对多晶莫来石耐火纤维进行了近两年的半工业性试验和工业性试验，收集了大量的应用数据和参数，为多晶莫来石耐火纤维在工业生产中的应用打下了良好的基础。目前该厂已成为国家计委高温氧化铝纤维的定点生产厂，也是唯一能生产多晶莫来石耐火纤维的专业生产厂。

本书主要介绍了多晶莫来石耐火纤维在高温炉窑内的应用技术和使用过程中纤维的热过程特性、损坏机理等，并列举了这种纤维在各类炉窑内的应用实例及取得的技术、经济效益，因而可供炉窑热工等专业工程技术人员参考。

由于时间仓促，书中难免有错误之处，望读者予以谅解。

编 者

1991年11月于鞍山

目 录

第一章 耐火纤维概述	1
第一节 耐火纤维的分类.....	3
第二节 玻璃态耐火纤维.....	5
第三节 晶体态耐火纤维.....	8
第二章 耐火纤维的损坏机理	14
第一节 玻璃态耐火纤维的损坏机理.....	14
第二节 晶体态耐火纤维的损坏机理.....	18
第三节 耐火纤维的分类温度和最高使用温度.....	22
第四节 施工技术对莫来石纤维使用寿命的影响.....	25
第三章 多晶莫来石耐火纤维	28
第一节 多晶莫来石耐火纤维的生产.....	28
第二节 多晶莫来石耐火纤维的特性.....	32
第三节 多晶莫来石耐火纤维的工业性试验.....	39
第四章 国内多晶莫来石耐火纤维的应用实例	52
第一节 多晶莫来石耐火纤维在间歇式高温炉 及钢包保温盖上的应用.....	52
第二节 多晶莫来石耐火纤维在电加热炉上的 应用.....	60
第三节 多晶莫来石耐火纤维在锻造加热炉上 的应用.....	65
第四节 多晶莫来石耐火纤维在连续式轧钢加 热炉上的应用.....	67

第五章 多晶莫来石耐火纤维应用的综合效益分析	88
第一节 多晶莫来石耐火纤维的节能机理	88
第二节 多晶莫来石耐火纤维降低烧损、提高 加热能力的效果分析	102
第三节 采用多晶莫来石耐火纤维提高炉子砌 体使用寿命的效果分析	105
第四节 多晶莫来石耐火纤维炉壁厚度的经济 选择	108
第五节 对全纤维炉衬的技术探讨	109
第六章 多晶纤维炉衬的安装技术及国外晶体纤维 的应用概况	114
第一节 多晶纤维在国外轧钢加热炉上的应用	114
第二节 多晶纤维炉衬的安装技术	127
参考文献	141

第一章 耐火纤维概述

自从1941年美国B&W公司首次制成高岭土耐火纤维以来，尤其是1973年全世界石油危机之后，耐火纤维在工业节能中所起的作用愈来愈受到人们的重视，其产量、品种、用途与日俱增，1969年全世界耐火纤维的产量才1万t，而到1979年已达4.3万t；欧洲1966年耐火纤维的产量还不足1000t，10年后增长到1.08万t；日本耐火纤维产量近年来以32~50%的速度增长，1982年产量已达到2万t。

目前所生产和使用的耐火纤维大多是硅酸铝纤维。最初的这种纤维都是用高岭土之类的天然原料制造的，这种原料中 Al_2O_3 含量为40~45%。由于硅酸铝纤维的耐火性能及抗收缩性能随着 Al_2O_3 含量的增加而提高，故后来人们改为用配合料采用熔融法生产硅酸铝纤维，以提高 Al_2O_3 含量。但这种方法又受到了成纤方法的限制，即当 Al_2O_3 含量增加到60%以上时，由于配合料熔体粘度的温度系数太高，也就是说在高温下的熔体粘度太低，因而纤维无法生成。故用熔融法生产的耐火纤维，其 Al_2O_3 含量在60%以下。

从图1-1的 Al_2O_3 - SiO_2 相图上可以看出，硅酸铝纤维的耐热性可通过 Al_2O_3 含量的增加而得到改善。随着 Al_2O_3 含量的增加，液相线是上升的，在 Al_2O_3 达72%之前，即使 Al_2O_3 含量增加，固相线也始终是水平的，固相始终保持在1546℃以下，而液一固相区则在不断扩大。而当 Al_2O_3 含量达到并超过72%时，固相线突然由1546℃升到1912℃，这说

明 Al_2O_3 含量为72%及72%以上的纤维由固相变为液相的温度大大提高,也就是说纤维的使用温度大为提高。从图上的两条虚线上可以看出,当 Al_2O_3 含量由50%增加到80%时,由固—液相共存完全转变成液相时的温度仅提高68℃,而完全转变成固相的温度却提高了366℃,这也说明固—液共存的温度范围大为缩小。可以认为, Al_2O_3 含量超过72%以

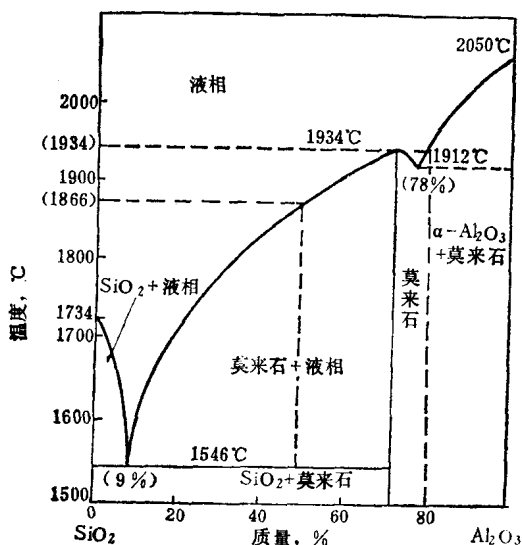


图 1-1 硅酸铝耐火纤维的 Al_2O_3 - SiO_2 相图

后,纤维熔点提高得比较大,而这正是晶体的一个特征。因此将 Al_2O_3 含量高达72%以上的氧化铝纤维列入晶体纤维的范畴,其原因就不言而喻了。

而这种氧化物纤维是一种多晶氧化物纤维,它有区别于单晶纤维(即只含一种晶质,纤维杆内晶粒结晶时按同一方向长大,纤维长径比很小)及玻璃质纤维(如玻璃纤维、岩

棉、陶瓷纤维、普通硅酸铝纤维），它的晶粒小，在高温下晶相要存在一系列复杂的转变。

多晶氧化物出现在本世纪50年代，并经历了很长的发展时期，而以工业规模生产多晶氧化物纤维则是70年代初的事。工业发达国家如美国、英国、德国和日本等都投入了很大力量研究这种纤维。在这方面居于领先地位的一些公司是：英国的卜内门公司（即I·C·I公司）、德国的拜尔公司（Farbentabriken Bayer AG）、美国的3M公司（Minnes-
sta Mining & Manufacturing Company）、美国的杜邦公司（E·I·Dupontde Nemours）、美国石油公司（Univers-
al oil）、美国联合碳化物公司（Union Carbide Corp）、美国铝公司（Aluminum of America）、美国孟山都公司（Monsanto Co.）、日本电气化学公司、日本尼奇阿斯公司（前日本石棉公司）、日本东芝摩诺弗莱克斯公司、日本的住友化学公司等。

第一节 耐火纤维的分类

从广义上讲，耐火纤维属于不定形耐火隔热材料。其纤维可分为无机纤维、复合纤维等。目前在工业炉窑上用作绝热材料的纤维以无机氧化物纤维为主，且大多为硅酸铝系非晶体纤维，如普通硅酸铝纤维、高纯硅酸铝纤维、高铝纤维和高纯含铬纤维等。用在炉外层低温界面上作为绝热材料的纤维包括：石棉、岩棉、矿渣棉、玻璃纤维等。在炉温大于1250℃时用于工作面的纤维以晶体纤维为主，目前国内也以硅酸铝系晶体纤维为主，如多晶莫来石纤维（ Al_2O_3 占72%）和多晶氧化铝纤维（ $\text{Al}_2\text{O}_3 > 85\%$ ）。纤维的分类及使用温度见表1-1。

表 1-1 纤维的分类及使用温度

—天然—	石棉		<600℃
—非晶体—	—玻璃纤维		<400℃
	—石棉		<400℃
	—岩棉		<600℃
	—矿渣棉		<600℃
	—玻璃质硅纤维		<1000~1150℃
	—硅酸铝	—普通制品	<1000℃
		—高纯制品	<1150℃
—多晶体—		—高铝制品	<1200℃
		—含 Cr_2O_3 制品	<1200℃
	—氮化硼纤维		<1800℃
	—莫来石纤维		<1400℃
	—氧化铝纤维		<1400℃
	—氧化锆纤维		<1600℃
	—碳化硅纤维		<1700℃
	—碳纤维		<2500℃
—单晶体—	—碳化硼纤维		<1500℃
	—钛酸钾纤维		<1100~1200℃
	—碳化硅		<2000℃
	—氧化铝		<1800℃
	—氧化镁		<1800℃

非晶体纤维最高使用温度小于1200℃，这类纤维大多用于热处理炉、干燥窑等（炉温小于1100℃）的工作面上，其炉壁根据不同使用温度有多种复合结构。在炉温大于1250℃的炉窑上，尤其是在轧钢加热炉上，非晶体纤维基本上多用

作隔热层或绝热层，而不能用在工作面上。而近几年研制成功的晶体纤维，则适应了轧钢加热炉工作温度的要求，其应用技术已日趋成熟。

非晶体纤维也称玻璃态纤维，它与晶体纤维使用温度相差 $200\sim 300^{\circ}\text{C}$ ，二者的差别一是纤维中 Al_2O_3 含量不同，二是制取工艺不同。玻璃态纤维的 Al_2O_3 含量约为 $45\sim 60\%$ ，而晶体纤维 Al_2O_3 含量为 $72\sim 95\%$ 。玻璃态纤维和晶体态纤维均属于 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系陶瓷纤维，其制取的基本工艺过程都是先使原料处于液态，然后对液体进行喷吹或甩丝；喷吹过程在瞬间完成，料液周围气氛会使原料迅速固化，并使原料保持一定的强度。这也就决定了液态原料要有一定的粘度和表面张力，并需要有一定的固化条件和气氛。采用这种方式形成的固体也称纤维原棉。这两种纤维在热处理升温过程中都存在着析晶和晶粒长大现象。

第二节 玻璃态耐火纤维

一、玻璃态耐火纤维的生产工艺

玻璃态耐火纤维的制取采用高温熔融法，其 Al_2O_3 的含量约为 $30\sim 60\%$ ，其制品结构从形态上看属于介稳定态的玻璃体。它的生产方法是用电阻炉或电弧炉将原料熔化成液体，液体以细流股流出，并被压缩空气或蒸汽喷吹成纤维。也有采用离心甩丝法制取纤维的，即将熔融料的高温液体浇注在高速旋转的辊子上，靠离心力将液体甩成纤维。制成的纤维叫作纤维原棉。原棉中含有部分未被吹成纤维的凝固滴即渣球，对渣球分离处理后，再在原棉中加一定量的纤维素，即可制成各种纤维制品，如毯、毡、板、绳和真空成型品及各种预制块组件等。玻璃态纤维制取工艺流程见图1-2。

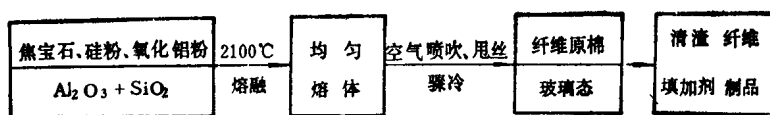


图 1-2 玻璃态纤维制取工艺流程图

纤维的针刺毯生产工艺流程见图1-3。

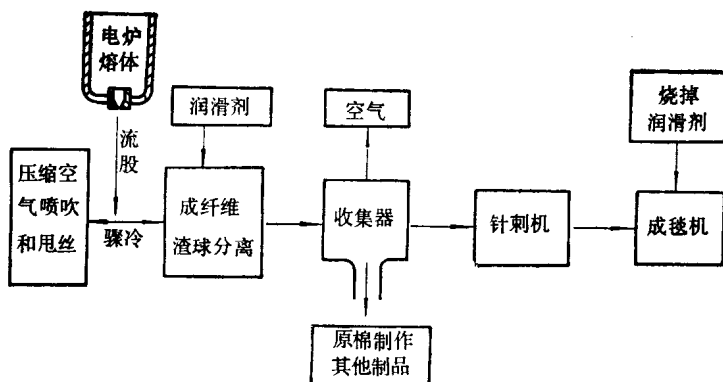


图 1-3 针刺毯生产工艺流程图

由于高温熔融体在几秒钟就可形成固体，因此这种在骤冷条件下形成的固体晶体结构必然遭到破坏。由于高温液体速凝，其冷却速度远大于物体微观组织内原子的扩散速度，因此晶格排列与形成的过程没能够进行，这样在物体内部就形成了一种非稳定结构，即物体呈介稳定状态。这种介稳定状态的物体内部保持着一定的势能，在一定的条件下（如温度升高给原子扩散创造了条件），它就会向稳定态转变，即向晶体结构状态转变。其转变过程的第一步是在玻璃相内开始析晶，即先析出方石英，而后开始析出莫来石晶体。

采用高温熔融工艺时，对原料中 Al_2O_3 含量有一定的要求， Al_2O_3 含量大于60%时，高温熔液的粘度下降，表面能增加，纤维成丝率极低，喷吹出的纤维丝中渣球含量明显增多。这样，形成的纤维 Al_2O_3 含量受到了限制，其使用温度因而也受到了限制。

二、玻璃态耐火纤维的分类

玻璃态耐火纤维根据 Al_2O_3 含量和所填加的用于抑制高温下结晶的化学剂的不同可分为4种：普通硅酸铝纤维、高纯硅酸铝纤维、高纯含铬硅酸铝纤维和高铝纤维。其主要理化性能见表1-2。

表 1-2 玻璃态耐火纤维的理化性能

纤维类别	Al_2O_3 含量, %	SiO_2 含量, %	高温收缩率 (1150℃ × 6h), %	长期使用 温度, ℃	析晶量 (1100℃ × 500h), %		
					莫来石	方石英	玻璃相
普通硅酸铝	46	50	3.6	1000	50	16	34
高纯硅酸铝	48	51	2.6	1100	50	10	40
含铬硅酸铝	40	41	2	1150	40	13	37
高 铝	58	41	2	1150	60	5	35

上述4种玻璃态纤维在1100℃时加热500h都有不同程度的析晶，这种析晶就是介稳定态的玻璃相物体内部的原子进行有序排列，以形成有规则的晶格。可以看出，硅酸铝系非晶质耐火纤维不管具体组成如何，在受热过程中都存在着析晶，而且析晶与加热时间有密切关系。长时间加热时，莫来石开始析晶的温度为900℃，短时间加热时，开始析晶的温度接近1000℃。纤维中出现方石英的析晶温度，长时间加热的为1100℃，短时间加热的约为1200℃。纤维析出莫来石

晶体后，析晶量随温度的升高而增加，同时莫来石晶粒也开始长大。随着晶粒的长大，纤维进一步收缩，纤维的收缩会造成纤维杆在长度方向上出现不均匀的“缩径”，最后纤维将断折、粉化。

普通硅酸铝纤维由于杂质含量高及化学组成等方面的原因，开始析晶时晶粒就较快地长大，它是玻璃态纤维中使用温度最低的一种。高纯硅酸铝纤维杂质含量要小于1%，析晶温度滞后一些，析晶时晶粒长大缓慢，因而使用温度比普通硅酸铝纤维的高一些。高铝纤维在加热过程中析晶温度滞后于高纯纤维，晶粒的长大速度也较缓慢，其长期使用温度稍高于高纯硅酸铝纤维。对于含铬硅酸铝纤维，由于 Cr_2O_3 抑制了析晶和晶粒长大，因而在1100℃前其晶粒尺寸在玻璃态纤维中最小，但在1150℃时 Cr_2O_3 开始挥发，随着时间的延长，其抑制作用消失，晶粒迅速长大，这样，使用温度也就与高铝纤维的相同。总之，国产的玻璃态纤维长期使用温度为：普通硅酸铝纤维的1000℃，高纯硅酸铝纤维的1100℃；高铝和含铬硅酸铝纤维的1150℃。

第三节 晶体态耐火纤维

一、晶体态耐火纤维生产工艺

Al_2O_3 - SiO_2 系多晶体纤维的制取采用“胶体法”。首先将氯化铝水溶液和金属铝粉配制可成纤维的胶体溶液，在常温下制备作为先驱体的凝胶纤维，对凝胶纤维进行热处理后获得多晶纤维。多晶体纤维的制取工艺如图1-4。

多晶纤维是一种在低温下制取纤维的原坯体，而最终的制品是在煅烧预结晶后形成的。在制造过程中这种纤维的内部原子就呈有序排列，物体内部微观组织逐渐晶体化，这样

就消除了处于介稳定态的玻璃相，因此它在应用过程中基本消除了析晶这个温度区间，从而使其使用温度比玻璃态纤维的提高近300℃。晶体纤维在升温过程中内部仅存在晶相转变（或同素异构相变）和晶粒长大。制取晶体纤维所用的液体杂质含量远低于采用熔融法时的液体杂质含量，这一点也是其使用温度提高的一个主要原因。

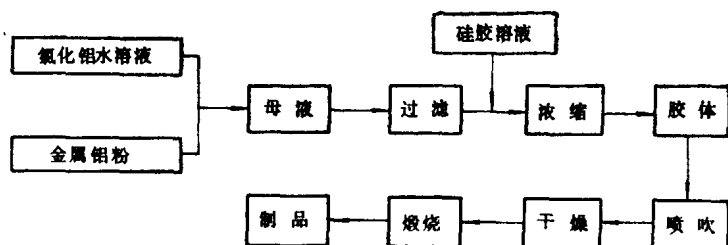


图 1-4 多晶体纤维的制取工艺

二、晶体纤维的分类

晶体纤维因 Al_2O_3 含量的不同，所形成的晶相也不同。目前国际上有3种多晶纤维：以英国卜内门公司为代表的“Saffil”多晶氧化铝纤维（ Al_2O_3 95%， SiO_2 5%，简称A95）；以日本电气化学公司为代表的“ALCEN”多晶氧化铝纤维（ Al_2O_3 80%， SiO_2 20%，简称A80）；以美国金刚砂公司为代表的“Fibermex”多晶莫来石纤维（ Al_2O_3 72%， SiO_2 28%，简称A72）。目前国内也生产这3种多晶纤维。 Al_2O_3 - SiO_2 系陶瓷纤维的化学成分范围大致如图1-5所示。

从图1-5中可以看到，A72在整个固相温度区间内始终保持单一的莫来石相，不存在莫来石的同素异构相转变。A80和A95主要有两种晶相组成，即莫来石和刚玉（ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ）。

多晶变体)。α-Al₂O₃相是在升温过程中随着时间的推移由θ-Al₂O₃转化成的(即不可逆的同素异构转变)。A72晶粒较小,而在A80和A95中在加热后能观察到粗大的Al₂O₃结晶晶粒。α-Al₂O₃的熔点最高(2050℃),θ-Al₂O₃在一定

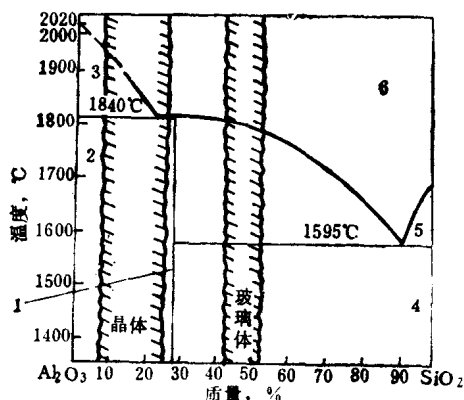


图 1-5 Al₂O₃-SiO₂系陶瓷纤维的化学成分

1—莫来石; 2—刚玉+莫来石; 3—刚玉+液相; 4—莫来石+石英; 5—石英+液相; 6—液相

温度和时间都要转化成α-Al₂O₃刚玉相。A72和A80在一定时间内,随着温度的升高存在着不同的收缩,如图1-6所示。在1400℃以前,两者基本保持同一峰值,在1500℃时出现差异,A80收缩是A72的2倍。图1-7是加热温度一定时,加热时间与纤维收缩率之间的变化关系。在加热24h后,A72的收缩率为1%,以后就再也没有什么变化;相反,A80随着时间的推移则继续收缩,且两者的差异越来越大。A95和A72的差别见表1-3。

收缩上产生差异的关键在于材料微观组织的晶相组成不

同, A80和A95加热前的晶相组成是莫来石和 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。随着温度的升高和时间的推移, $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 转化成 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 并

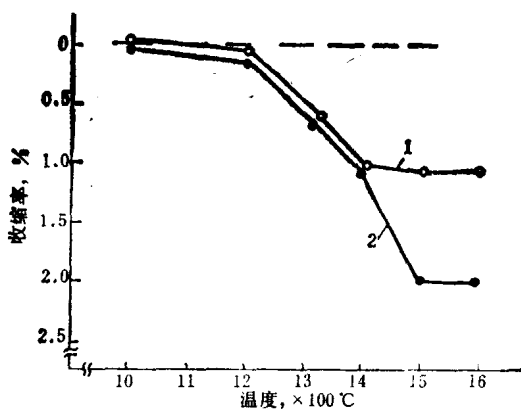


图 1-6 加热温度与纤维收缩率的关系(在24h内)
1—A72; 2—A80

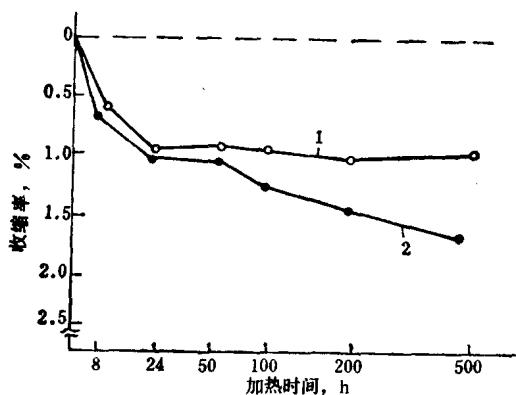


图 1-7 加热时间与纤维收缩率的变化关系 (加热温度为1400°C)
1—A72; 2—A80

表 1-3 A95与A72的特性

特 性		A95	A72
Al ₂ O ₃ 含量, 质量%		95	72
SiO ₂ 含量, 质量%		5	28
纤维长度, mm		40	100
纤维直径, μm		3	2.5
真比重, g/cm ³		3.4	3.05
高温收缩率, %	1400℃×24h	1.0	0.5
	1600℃×24h	4.0	2.0

且晶粒不断长大, 这种现象在1400℃后变得更加明显。煅烧后3种多晶纤维晶粒尺寸都很小, 在使用中随着温度的升高, A72只有单一的稳定莫来石相, 只存在莫来石晶粒的缓慢长大。A80主晶相为莫来石, 但其中存在着 $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 向 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的同素异构转变。A95的主晶相是 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 其中也有莫来石和 Al_2O_3 的过渡相, Al_2O_3 过渡是向 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 转变过程。

Al₂O₃-SiO₂系3种多晶纤维在热处理过程中的物理化学变化各有其工艺特点, 主要表现是在使用过程中在高温下各自所产生的收缩不同。它们在热处理过程中的变化特点是: (1) 在150℃以前主要是逸出吸附水, 450℃以前逸出结构水和阴离子物 (Cl^- 、 AC^-), 1200~1300℃以前主要是不定形 Al_2O_3 、SiO₂逐步变成 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和莫来石