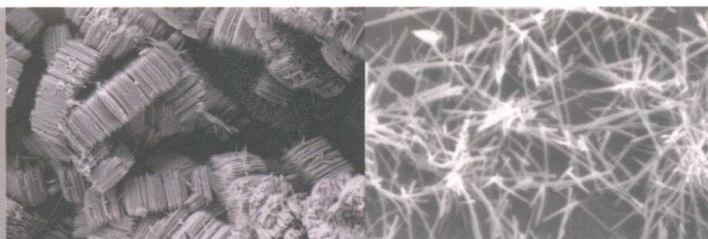


铝厂废渣制复相耐火材料

于 岩 阮玉忠 著



科学出版社

铝厂废渣制复相耐火材料

于 岩 阮玉忠 著

科 学 出 版 社

北 京

内 容 简 介

本书主要内容有 6 章,其中第 1 章概述各类耐火材料的种类和性能特点,以及复相耐火材料的性能优势,综述常见的各种复相耐火材料的现状和发展;第 2 章~第 6 章分别介绍利用铝厂废渣研制莫来石-刚玉复相耐火材料,利用铝厂废渣研制莫来石-堇青石复相耐火材料,利用铝厂废渣研制莫来石-钛酸铝复相耐火材料,利用铝厂废渣研制莫来石-刚玉-钛酸铝复相耐火材料,利用铝厂废渣研制六铝酸钙-刚玉复相耐火材料。在每一章中都分别探讨配方、工艺参数和矿化剂对复相耐火材料强度等性能指标的影响,主要采用 X 射线粉末衍射分析、扫描电镜等手段进行微观结构表征,为采用工业废渣研制低成本高性能的优质复相耐火材料提供参考。

本书可作为材料科学与工程学科的本科生和研究生教材或教学参考书,也可供从事复相耐火材料研究与分析等方面工作的技术人员学习参考。

图书在版编目(CIP)数据

铝厂废渣制复相耐火材料/于岩,阮玉忠著. —北京:科学出版社,2017.2
ISBN 978-7-03-051802-6

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 031054 号

责任编辑:牛宇锋 罗 娟 / 责任校对:桂伟利

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:21 3/4

字数:422 000

定价:120.00 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,指人们在生产过程中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废物等几类。随着生产的扩大,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,可以不可逆的转变成为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$,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。

本书是另一本专著《铝厂废渣制耐火材料》的姊妹篇,是在该书单一耐火材料基础上进一步研制复相材料。本书主要介绍利用铝厂废渣研制莫来石-刚玉、莫来石-堇青石、莫来石-钛酸铝、莫来石-刚玉-钛酸铝、六铝酸钙-刚玉等复相耐火材料,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。

本书是在 863 计划项目、福建省科技厅和发改委多个项目的支持下,福州大学阮玉忠教授和于岩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,对书中所参考的文献资料的中外作者致以崇高的敬意和衷心的感谢!

目 录

前言

第 1 章 绪论	1
1.1 铝厂废渣概述	1
1.2 莫来石简介	1
1.3 刚玉简介	2
1.4 莫来石-刚玉复相材料的简介	3
1.5 堇青石材料简介	5
1.6 莫来石-堇青石材料简介	6
1.7 莫来石-堇青石窑具的制备	6
1.8 钛酸铝简介	7
1.9 莫来石-钛酸铝复相材料	9
1.10 莫来石-刚玉-钛酸铝复相材料	10
1.10.1 复相陶瓷材料简述	10
1.10.2 莫来石-刚玉-钛酸铝复相材料的设计	11
1.11 六铝酸钙概述	12
1.12 六铝酸钙-刚玉复相材料简介	13
1.13 铝型材厂工业废液的处理和工业废渣	14
1.13.1 工艺原理	14
1.13.2 废液处理	15
参考文献	15
第 2 章 利用铝厂废渣研制莫来石-刚玉复相材料	20
2.1 配方的研究	20
2.1.1 配方的内容	20
2.1.2 XRD 的测试	21
2.1.3 SEM 的测试	22
2.1.4 性能的测试	25
2.1.5 本节小结	26
2.2 烧成工艺的研究	27
2.2.1 最佳烧成温度的确定	27

2.2.2 最佳保温时间的确定	33
2.2.3 本节小结	39
2.3 矿化剂的研究	40
2.3.1 TiO_2 的影响	40
2.3.2 ZrSiO_4 的影响	45
2.3.3 滑石的影响	50
2.4 改变晶相比例的研究	55
2.4.1 改变晶相比例的配方	55
2.4.2 降低煅烧废渣含量(Bi)的配方研究	56
2.4.3 增加煅烧废渣含量(Li)的配方研究	62
2.4.4 本节小结	67
2.5 结论	68
参考文献	70
第3章 利用铝厂废渣研制莫来石-堇青石复相材料	75
3.1 引言	75
3.2 利用铝型材厂工业废渣合成莫来石-堇青石复相材料	76
3.2.1 原料组成与晶相结构	76
3.2.2 实验	77
3.2.3 实验结果与分析	79
3.3 利用铝型材厂工业废渣合成莫来石-堇青石复相材料的影响因素	83
3.3.1 不同反应温度对莫来石-堇青石复相材料结构的影响	83
3.3.2 不同反应时间莫来石-堇青石复相材料结构的影响	91
3.3.3 本节小结	96
3.4 利用铝型材厂工业废渣合成莫来石-堇青石复相材料制备窑具材料	97
3.4.1 实验	97
3.4.2 实验结果与分析	101
3.4.3 本节小结	105
3.5 提高合成料中莫来石-堇青石两晶相含量比的研究	106
3.5.1 实验	106
3.5.2 实验结果与分析	107
3.5.3 本节小结	113
3.6 利用合成莫来石-堇青石料制备优质窑具材料	114
3.6.1 莫来石-堇青石窑具材料的配方与试样制备	114
3.6.2 合成莫来石-堇青石料制备优质窑具材料的性能测试	115
3.6.3 实验结果与分析	115

3.6.4 本节小结	122
3.7 矿化剂对提高莫来石-堇青石复相材料中两晶相比值的影响	123
3.7.1 实验	123
3.7.2 实验结果与分析	124
3.7.3 本节小结	130
3.8 结论	130
参考文献	132
第4章 利用铝厂废渣研制莫来石-钛酸铝复相材料	137
4.1 实验方法	137
4.1.1 铝厂废渣组成及特性	137
4.1.2 实验方案设计原理	138
4.1.3 试样制备	139
4.1.4 分析测试	141
4.2 利用铝厂废渣制备钛酸铝材料配方和工艺的研究	143
4.2.1 引言	143
4.2.2 实验部分	143
4.2.3 水急冷法与随炉冷却法合成钛酸铝材料	144
4.2.4 钛酸铝材料烧成工艺的研究	149
4.2.5 本节小结	155
4.3 添加剂对利用铝厂废渣研制钛酸铝材料的影响	156
4.3.1 引言	156
4.3.2 实验部分	156
4.3.3 MgO 对钛酸铝材料结构和性能的影响	156
4.3.4 硅微粉对钛酸铝材料结构和性能的影响	160
4.3.5 ZrO ₂ 对钛酸铝材料结构和性能的影响	164
4.3.6 V ₂ O ₅ 对钛酸铝材料结构和性能的影响	168
4.3.7 本节小结	171
4.4 利用铝厂废渣研制莫来石-钛酸铝复相材料	172
4.4.1 引言	172
4.4.2 实验部分	172
4.4.3 不同配方经淬火法所得莫来石-钛酸铝晶相结构及含量	174
4.4.4 莫来石-钛酸铝材料烧成工艺的研究	178
4.4.5 自结合配方对莫来石-钛酸铝材料结构和性能的影响	184
4.4.6 ZrO ₂ 对自结合莫来石-钛酸铝结构和性能的影响	188
4.4.7 本节小结	192

4.5 利用铝厂废渣制备钛酸铝材料的分解动力学研究	193
4.5.1 引言	193
4.5.2 实验部分	194
4.5.3 热分解温度对钛酸铝材料晶相结构的影响	194
4.5.4 钛酸铝材料分解率的研究	198
4.5.5 钛酸铝材料热分解反应机理的讨论	202
4.5.6 本节小结	209
4.6 结论	209
参考文献	212
第5章 利用铝厂废渣研制莫来石-刚玉-钛酸铝复相材料	218
5.1 实验内容和方法	218
5.1.1 原料	218
5.1.2 仪器和设备	218
5.1.3 实验方案	219
5.1.4 性能测试	221
5.1.5 结构测试分析	222
5.2 配方的确定	223
5.2.1 实验配方的制定	223
5.2.2 样品制备过程	224
5.2.3 XRD 分析	224
5.2.4 SEM 分析	226
5.2.5 性能分析	229
5.2.6 本节小结	230
5.3 确定最佳工艺条件	231
5.3.1 最佳烧结温度的确定	231
5.3.2 最佳烧结保温时间的确定	236
5.3.3 球磨时间对复相材料结构和性能的影响	242
5.3.4 本节小结	248
5.4 矿化剂对复相材料结构和性能的影响	248
5.4.1 $ZrSiO_4$ 矿化剂对复相材料结构和性能的影响	249
5.4.2 滑石矿化剂对复相材料结构和性能的影响	256
5.4.3 本节小结	264
5.5 不同的晶相比例对复相材料结构和性能的影响	265
5.5.1 降低刚玉含量对复相材料结构和性能的影响	265
5.5.2 增加钛酸铝相含量对复相材料结构和性能的影响	272

5.5.3 本节小结	280
5.6 结论	281
参考文献	284
第 6 章 利用铝厂废渣研制六铝酸钙-刚玉复相材料	290
6.1 六铝酸钙的合成及性能研究	290
6.1.1 烧结温度对六铝酸钙结构及性能影响	290
6.1.2 保温时间对六铝酸钙结构及性能影响	296
6.1.3 共磨时间对六铝酸钙结构及性能影响	300
6.2 六铝酸钙-刚玉复相材料的合成与性能研究	304
6.2.1 引言	304
6.2.2 实验过程	304
6.2.3 结果与分析	305
6.2.4 本节小结	312
6.3 利用响应曲面工艺优化法制备六铝酸钙-刚玉复相隔热材料	312
6.3.1 引言	312
6.3.2 单因素分析	313
6.3.3 RSM 实验设计	317
6.3.4 实验过程	318
6.3.5 结果与讨论	318
6.3.6 本节小结	328
6.4 结论	328
参考文献	330

第 1 章 绪 论

1.1 铝厂废渣概述

铝厂废渣是铝型材阳极氧化表面处理过程中产生的胶体废液经沉淀处理后所得的固体废弃物。它主要成分是 $\gamma\text{-AlOOH}$ 以及少量的 CaO 、 NiO 、 Fe_3O_4 、 K_2O 和 Na_2O 等杂质,其中 $\gamma\text{-AlOOH}$ 部分以晶体形式存在,部分以无定形态存在^[1],在高温煅烧时,先转化为 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$,最终转化为稳定的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$,可以替代传统的工业氧化铝原料^[2]。我国铝型材厂众多,有关数据表明,一个大型铝型材厂每年产生 8000 多吨湿废渣,国内铝型材厂有几百家,年产生废渣超过几百万吨,数量惊人^[3]。于岩、阮玉忠等^[4-7]曾利用铝厂废渣合成了莫来石、堇青石、镁铝尖晶石、钛酸铝及各种复相材料。研究结果表明,铝厂废渣粒度超细,比表面积大,有利于促进固相反应。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。迄今为止,尚未发现利用铝厂废渣合成六铝酸钙的报道。

1.2 莫来石简介

莫来石是一种特殊的铝硅酸盐矿物,其在自然界很少,通常都是人工合成,在合成过程中主要形成莫来石固溶体,其晶体化学式为 $\text{Al}[\text{Al}_{2+2x}\text{Si}_{2-2x}]\text{O}_{10-x}$ 。首先,合成原料中高岭土($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)在 $450\sim 550^\circ\text{C}$ 脱水转变为偏高岭土($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$),当温度继续升高,偏高岭土在 $950\sim 1050^\circ\text{C}$ 反应形成一次莫来石和 SiO_2 , SiO_2 在 $1200\sim 1500^\circ\text{C}$ 与 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 继续反应形成带有一定结构缺陷的莫来石 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 。带有结构缺陷的莫来石 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 会与反应过剩的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 形成固溶范围可能为 $0 < x < 1$ 的莫来石,因此其成分可以从 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 到 $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 连续变化^[8,9]。

莫来石晶体结构中主要存在 $[\text{AlO}_4]$ 和 $[\text{SiO}_4]$ 两种四面体,如图 1-1 所示^[10],其中 $[\text{AlO}_6]$ 八面体连接在一起构成稳定的骨架,并把 $[\text{SiO}_4]$ 四面体在结构中相互隔开,使得 $[\text{SiO}_4]$ 四面体不直接连接,并周期性重复排列,这种特定的结构使得莫来石十分稳定,因此莫来石是 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系统在常压下唯一稳定存在的二元化合物,同时具有优良的高温力学性能和化学稳定性。莫来石属于斜方晶系,其结构以链状排列,晶体沿 c 轴延伸生长,因此莫来石晶体形态为针状或者柱状。针状和柱

状莫来石晶体可互相交错穿插构成稳定坚固的网络结构,这种特殊结构可提高莫来石耐火材料的高温性能,另外少量的莫来石晶体还可作为陶瓷制品的增韧补强剂^[9,11-14]。

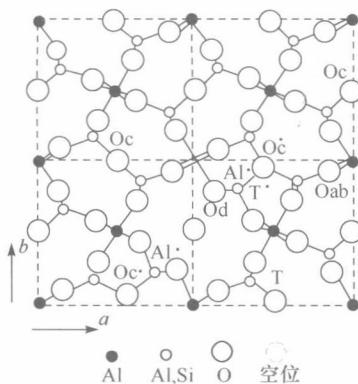


图 1-1 莫来石晶体结构

莫来石的结构特点决定了其较小的热导率 $[5 \times 10^{-6} \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})]$ 、弹性模量(约 200GPa)和热膨胀系数 $(5.6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1})$,因此莫来石的热稳定性和抗高温蠕变性较好。另外,莫来石还具有一系列其他优良的性能,例如,断裂韧性和高温强度优于室温强度;耐火温度高达 1850°C ,使用温度较为广泛;化学性质稳定,甚至不溶于 HF;体积稳定性好;绝缘性强;硬度大等。这些优良的性能使莫来石成为一种优质的耐火材料,广泛应用于各种高温窑炉的内衬。除此之外,莫来石还在光学、电子等方面有着良好的发展前景^[15]。例如,作为高温工程材料使用,应用于热机或者汽车缸盖底板;利用其优于尖晶石、蓝宝石等材料的吸光能力,作为一种很好的高温光学材料;结合优良的介电性能,作为一种电子封装材料等。

1.3 刚玉简介

刚玉是一种纯的结晶氧化铝,密度在 $4\text{g}/\text{cm}^3$ 左右,大于金属铝,其主要化学成分为 53.2%Al、46.8%O。纯净的刚玉是无色透明的,天然刚玉大多数都含有微量的杂质而显示一定的颜色。刚玉属于三方晶系, $a=4.75, c=6.49$ 。阴离子 O^{2-} 在晶体结构中作六方紧密堆积,6 个氧离子形成一个八面体,半径较小的铝离子填入八面体空隙中,根据电价平衡原理,4 个 +3 价铝离子填进 6 个八面体中,因此铝离子只占据 2/3 的八面体空隙,如图 1-2 所示。刚玉的 Al、O 离子键性是由离子键向共价键过渡,因此产出的刚玉晶体都较为完好,且由于具有共价键的特性,有较高的硬度,仅次于金刚石。刚玉的结构特点使其具有硬度大、熔点高、化学稳定性

高等特性,因此一直以来都是制备生产耐火材料的优质矿物。

此外,刚玉还具有高的导热性、热力学强度、电绝缘性和耐磨性,因此刚玉在工业领域中具有广泛的应用。例如,利用硬度大和耐磨损的特点,刚玉可作为机械和磨料行业的生产原料;熔点高使其常作为耐火材料,广泛应用于陶瓷和冶金行业;优良的化学稳定性,使其常作为生产压电陶瓷的窑具;另外在化工、航空、国防等领域也有广泛的应用^[16]。

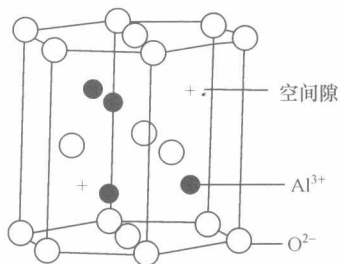


图 1-2 刚玉晶体结构

但是刚玉的使用也有一定的限制,其耐热冲击性不高,使用寿命较短,而这与制备过程中 Al_2O_3 晶型、成型方法以及生成的晶粒尺寸、形状和气孔率及气孔率的分布状况有关,其热膨胀系数大、弹性模量高也是其中的重要因素。另外,刚玉的键结构导致纯刚玉质陶瓷的烧成温度较高,对工艺的要求也相应提高。因此,通常在烧成过程中,采用添加剂的方法可适当改变这些情况。例如,在原料中加入晶粒细化剂,并采用等静压成型工艺可提高制品的断裂韧性;加入适量 ZrO_2 可提高刚玉材料的热稳定性;以板状刚玉为原料制备耐火材料也能一定程度地提高抗热震性;利用某些特定添加剂,可降低纯刚玉质陶瓷制品的烧成温度^[17-20]。

1.4 莫来石-刚玉复相材料的简介

目前的窑具材料中,堇青石荷重软化点低,黏土质耐火材料抗热震性能较差,碳化硅高温性能优良但只适合非强氧化气氛,高铝质材料则易变形开裂,由此可见,单一材质的耐火材料在应用上都存在一定的缺陷^[21-24]。因此如果能利用单一材质的良好性能复合得到具备优异特性的复相材料,则能满足工业生产的多方面要求。

在莫来石材料中引入刚玉相研制的莫来石-刚玉复相材料,既能兼具莫来石、刚玉两者的优点,又能克服两者的缺点;既能发挥莫来石材料抗急冷急热性的能力和热稳定性好、荷重软化点温度较高、强度高等优点,又能发挥刚玉耐火度和荷重软化点温度高的优点,解决高温特种窑具材料的原料、配方、制备技术和使用上的难题。由于莫来石-刚玉复相材料结构和组成稳定,使用温度高,组分不挥发,具有一般窑具材料不可替代的特殊用途,故广泛应用于功能陶瓷、结构陶瓷、电子陶瓷、高级电瓷以及特种耐火材料的高温烧成,且可作为理想的陶瓷棍棒材料。用莫来石-刚玉复相材料研制的陶瓷棍棒材料,使用温度高,不容易变形,使用寿命长,能烧成高质量的陶瓷产品,深受用户的欢迎。

莫来石-刚玉是由莫来石、刚玉按一定的配比构成的复合材料,针状莫来石对复相材料起到纤维增强作用,粒状刚玉则起到颗粒增强作用,一定量的配比可促进材料的致密化,控制复相材料内部结构中玻璃相的形成,显著改善其性能,结合了莫来石及刚玉单组分材料的良好性能。因此,莫来石-刚玉复相材料较之单一材质的莫来石或刚玉材料具有更为优良的性能。

对于莫来石,在晶界上形成玻璃相虽然可以提高莫来石陶瓷的致密度,但是同时会大幅度地降低莫来石的高温力学性能,从而使其在高温结构陶瓷方面得不到广泛应用,且由于结构中氧的电价不平衡(总的电价平衡),所以氧化钠、氧化钾等氧化物容易分解莫来石^[25]。虽然刚玉具有熔点高、耐磨性好、化学性能稳定等优良性能,可是刚玉的热膨胀系数大,在急冷急热的条件下使用时容易破裂,使用寿命短,因此需要从多方面研究莫来石和刚玉复相的可行性。刚玉、莫来石两种单组分材料的物理性能如表 1-1 和表 1-2 所示。

表 1-1 刚玉的物理性能^[26]

性能	数值	性能	数值
晶系	三方晶系	杨氏弹性模量/GPa	4.8×10^{12}
真密度/(g/cm ³)	3.99	硬度(新莫氏)	12
熔点/℃	2053	折射率	C//1.768 C⊥1.760
热导率/[W/(m·K)]	35	耐电压/(V/m)	4.8×10^7
比热容/[J/(kg·K)]	750	体积固有电阻/(Ω/m)	10^{17}
热膨胀系数/ $\times 10^{-6} \text{℃}^{-1}$	C//6.6 C⊥5.335	介电常数	C//11.5(25℃, $10^{10} \sim 10^{13}$ Hz) C⊥9.3(25℃, $10^{10} \sim 10^{13}$ Hz)
耐压强度/GPa	3	介质衰减因数	1×10^{-5} (10^{13})

表 1-2 莫来石的物理性能^[27]

性能	数值	性能	数值
密度/(g/cm ³)	3.16~3.22	热膨胀系数(25~1000℃)/ $\times 10^{-6} \text{℃}^{-1}$	5.3
熔点/℃	1850	抗折强度($\rho=2.77 \text{g/cm}^3$, 室温)	58.8
莫氏硬度	7.5	杨氏弹性模量/GPa	230
在空气中稳定使用温度/℃	<1810	泊松比($\rho=2.77 \text{g/cm}^3$, 室温)	1.64

从两种材料的物理、化学性能上看,控制好配料的组成,在一定工艺条件下,可以合成出莫来石-刚玉复相材料。

另外,从莫来石和刚玉的晶相分析,由于莫来石晶相为针状或柱状,刚玉晶相

为粒状,因此以粒状刚玉为主晶相,可形成骨架结构,次晶相柱状莫来石晶体可穿插于刚玉晶体的骨架结构之间,使刚玉晶体的各个骨架结构之间相互拉紧。或者主晶相为柱状莫来石晶体,其形成连续的交错网络结构,粒状刚玉晶体为次晶相填充于莫来石晶体网络结构的空隙里。因此,莫来石-刚玉复相材料在理论上是可行的。而以这两种形式,主次晶相晶体间的交错穿插填充,形成了紧密的堆积和高的结合强度,并且柱状莫来石晶体和粒状刚玉晶体的存在,可以起到类似于纤维和颗粒的增强、增韧作用,理论上可使莫来石-刚玉复相材料优于单组分莫来石或刚玉材料的性能。

1.5 堇青石材料简介

堇青石化学组成为 $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ 。它是一种硅酸盐矿物,在自然界中分布较广,但含量较低,很少富集成矿。工业上所使用的堇青石大多为人工合成,呈蓝色、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。从某一方向看去,堇青石往往像木槿花的深蓝色(堇青色),而从与此直交的方向看去,则呈现灰色或黄色。由于这种二色性,故又叫二色石(dichroite)。堇青石密度 $2.6 \sim 2.7 \text{ g/cm}^3$,硬度 $7 \sim 7.5$ (摩尔硬度),具有玻璃光泽,性脆,条痕白色,较难熔,有点溶于酸,多产于片麻岩内,在花岗岩内也有发现。天然的堇青石大矿床至今没有找到^[27]。

对于其晶格结构的类型,人们大多认为有三种类型: α -型,即高温型,又称印度石(属六方晶系,空间群为 $P6/mcc$,晶胞参数为 $a=9.800\text{\AA}$, $c=9.345\text{\AA}$); β -型,即低温型(属斜方晶系,空间群为 $Cccm$,晶胞参数为 $a=17.083\text{\AA}$, $b=9.738\text{\AA}$, $c=9.335\text{\AA}$)和可能存在的过渡型。目前的研究成果主要集中在前两种。现在有最新研究报道的堇青石新类型,如卡号为 84-1222 的堇青石。资料表明,如果晶体结构的多面体骨架网络中 Si 和 Al 是有序的,则形成斜方晶系的堇青石;如果 Si 和 Al 在结构中是无序的,则成六方晶系的印度石。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。

堇青石材料的发展已有一百多年的历史,19 世纪末,Doelter 和 Hussack, Boargeois 及 Morozewicz 等先后进行了堇青石合成实验,其中 Morozewicz 贡献最大,1899 年,他首先获得的晶体命名为“cordierite”,即堇青石^[24,29-31]。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做原料的,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。

1.6 莫来石-堇青石材料简介

堇青石具有热膨胀系数小 $[20\sim 1200^{\circ}\text{C}, \alpha=(0.8\sim 3.0)\times 10^{-6}\text{C}^{-1}]$ 、热震稳定性好等优点,广泛用作优质耐火材料、电子封装材料、催化剂载体、泡沫陶瓷及航空材料等。但由于堇青石韧性较低、荷重软化点低和合成温度范围窄,从而限制了它的优良性能的发挥,而莫来石高温性能优良、机械强度高(室温下弯曲强度为49MPa),但其热膨胀系数较大。因此,为兼顾材料的高温性能及抗热震性能,将堇青石与莫来石进行复合是提高材料性能最有效的措施之一^[32]。

目前,莫来石-堇青石复相材料主要用高温烧结和玻璃脱玻化两种方法制备^[24,33]。前者在低于 1465°C 的温度下尚未出现明显的烧结,而高于此温度时又往往导致堇青石的熔融。后者虽可在高于 1460°C 的温度下烧结,但需在惰性气体保护下才能获得最大密度且工艺较复杂。本书介绍的方法试图以铝厂废渣为原料,探索一种工艺简单、成本低廉的合成莫来石-堇青石复相材料新途径。

1.7 莫来石-堇青石窑具的制备

目前,莫来石-堇青石材料在陶瓷工业生产中主要作为窑具材料而使用。随着陶瓷工业技术的迅速发展,陶瓷产品趋向优质高产低耗,烧成工艺技术倾向于快烧(YB)。又由于国产窑具的性能和使用效果与进口材料相比存在较大差距,目前许多厂家使用进口材料,因此莫来石-堇青石质窑具材料被重新重视^[34]。

传统的莫来石-堇青石窑具制备方法有两种:①采用高铝熟料,用堇青石质结合剂制备莫来石-堇青石窑具;②采用合成的堇青石熟料,利用黏土质结合剂制备莫来石-堇青石窑具。利用此两种制备方法所得的莫来石-堇青石窑具具有一定的优良性能。

但是,传统的莫来石-堇青石窑具是用堇青石作为基质来结合莫来石骨料的,由于骨料的热膨胀系数高,基体的热膨胀系数很低,在升温或冷却过程中,两者之间会产生较大的热应力,影响其耐热冲击性。为了减小骨料与基质(结合剂)之间热应力,需减小其热膨胀系数差,有人设计使用莫来石-堇青石骨料与堇青石加适量莫来石的结合剂的复合原料进行烧结,取得了很好的效果^[35]。其优越性如下:可以按照堇青石陶瓷的烧成制度在较低的温度下使材料烧结;可以在不采用或明显限制采用有机增塑剂的条件下扩大制品的成型方法,例如,在原料配料中采用天然可塑性组分来进行挤压成型。在配料组成中合成有线性热膨胀系数低的大量的堇青石,从而可提高材料的抗热震性。由于可逆固相化学反应(堇青石不熔化),并且仅在高温区内形成耐火化合物,材料的原始相组成发生变化,从而保证了耐火

性能^[36]。最后作者得出,使用复合骨料和复合结合剂的窑具材料比由堇青石结合莫来石的窑具材料具有更高的抗热震性。

本实验所做的莫来石-堇青石窑具也是利用合成好的莫来石-堇青石骨料与莫来石-堇青石基质加适量结合剂的复合原料进行烧结的,这是区别于传统分别合成堇青石、莫来石材料制备的莫来石-堇青石窑具的生产工艺方法。

1.8 钛酸铝简介

钛酸铝的化学式为 Al_2TiO_5 或 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$, 其中 Al_2O_3 为 56%, TiO_2 为 44%。由于钛酸铝集耐高温和低膨胀性为一体,具有接近于零的热膨胀系数、低热导率、高熔点、抗热震和抗热冲击性能优异等特性,并且可在剧烈的急冷急热条件下使用,是目前低膨胀材料中耐高温性能最好的一种。钛酸铝对铝液、钢液、铜液、铜渣、钢渣有优良抗侵蚀性,而且耐碱腐蚀,其制品和复合制品(堇青石、莫来石、硅线石、锆英石、刚玉、碳化硅、氮化硅等)是性能优良的陶瓷材料,可广泛应用于耐热、抗热震、抗腐蚀、抗碱等的炉衬材料^[37]。表 1-3 给出了一些常用材料的性能参数。

表 1-3 常用材料的性能参数

材料	体密度/(g/cm ³)	熔点/℃	热膨胀系数/ $\times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$	热导率/[W/(cm · K)]
钛酸铝	3.7	1860	0.50	0.02
刚玉	3.99	2050	8.8	0.289
莫来石	3.23	1810	4.7	0.012
石英玻璃	2.20	1713	0.55	0.02
堇青石	2.65	1460	1.59	0.01

然而该材料本身有两大致命缺陷限制钛酸铝的广泛应用:①钛酸铝在 750~1300℃ 的温度范围内易分解为金红石和刚玉,造成材料内部应力集中,从而失去其低热膨胀特性,使材料使用寿命大大缩短;②由于钛酸铝各轴向热膨胀系数差别很大,冷却时在材料内部由于热应力易形成大量微裂纹^[38,39],使其机械强度降低,材料难以致密烧结。

Kato 和 Thomas^[33,40]认为钛酸铝晶体是由具有斜方底心格子的晶胞组成的,且属于 CmCm 空间群,通过 XRD 计算得到其晶格常数 a 、 b 、 c 分别为 0.3557nm、0.9436nm、0.3648nm。Morosin 等^[41]通过实验证实了在 Al_2TiO_5 中 Al^{3+} 、 Ti^{4+} 和 O^{2-} 形成 $[\text{AlO}_6]$ 、 $[\text{TiO}_6]$ 八面体结构, Al^{3+} 、 Ti^{4+} 的位置完全随机分布。钛酸铝的晶体密度为 3.072g/cm³,属于正交晶系,具有和 Fe_2TiO_5 及 Mg_2TiO_5 相似的假板钛矿型结构。根据 1991 年国际粉末 X 射线衍射联合会(JCPDS)颁布的衍射卡片

(41-258), 钛酸铝属于 Bbmm 空间群, 其晶格常数为: $a = 0.9439\text{nm}$, $b = 0.9647\text{nm}$, $c = 0.3593\text{nm}$ ^[45]。钛酸铝晶体沿晶轴各向异性很大, 尤其是热膨胀系数: $\alpha_a = 10.9 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, $\alpha_b = 20.5 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, $\alpha_c = -2.7 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 。单一 Al_2TiO_5 晶体结构为层状, Al^{3+} 的半径为 0.054nm , 而 Ti^{4+} 的半径为 0.068nm , 两者相差较大, 使得 $[\text{AlO}_6]$ 八面体具有很大的扭曲度。在 a 、 b 方向, 高度扭曲共边八面体形成双链; c 方向上, 以三个共顶八面体为结构单元, 形成单链, 各链条在空间无限延伸, 相互交叉连接, 形成空间网状结构^[42]。在层内(a 、 b 轴向)两个八面体以共棱方式相互连接, 而垂直于层面(c 轴向)三个八面体以共顶方式连接, 故层内结合不稳定, 结合力弱, 层间结合较稳定, 结合力较强, 故结合力上的各向异性使其热膨胀性能也表现出各向异性, 各结晶轴方向热膨胀性能不同^[43,44]。

钛酸铝的晶体结构示意图见图 1-3。每个晶胞含有四个 Al_2TiO_5 分子, 金属原子位于氧四面体空位, 氧离子位于金属离子围成的一个四面体空位和两个八面体空位中。这类材料的化学式可以表示为 $\text{M}_2^{3+}\text{Ti}^{4+}\text{O}_5$, 其中 M^{3+} 可以是 Mg、Ti、Fe 和 Co 等。在正常情况下, 三价或二价(M^{3+} 或 M^{2+}) 金属离子占有四面体空位(在图 1-3 中示为 M1), 四价钛离子占有八面体空位(在图 1-3 中示为 M2)。但是在钛酸铝结构中阳离子表现出很高程度的无序性, 三价铝离子和四价钛离子可以随机地占据四面体空位。

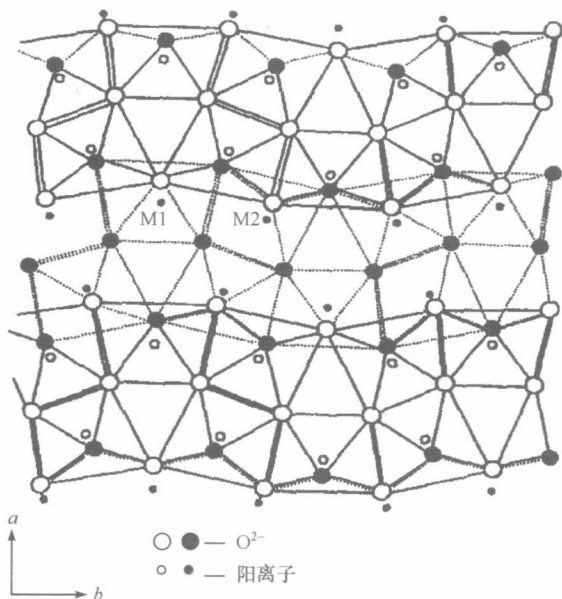


图 1-3 钛酸铝的晶体结构

Al_2O_3 - TiO_2 精确相图是 Lang 等于 1952 年给出的^[45], 如图 1-4 所示, 并指出