

罗旭东 张玲 张国栋 张欢 著

$\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 系 合成耐火材料



冶金工业出版社
www.cnmp.com.cn

$\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ 系 合成耐火材料

罗旭东 张玲 张国栋 张欢 著

北 京
冶金工业出版社
2019

内 容 提 要

本书在研究 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ 、 $\text{CaO}-\text{TiO}_2$ 等二元体系材料的基础上,提出了以氧化钙、工业氧化铝、二氧化钛、铁合金厂铝钛渣等为原料制备六铝酸钙、钛酸铝、钛酸钙及其复合材料等耐火材料的方法,通过固相反应烧结合成法制备 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ 系耐火材料。同时,研究了多种异类氧化物及固相反应烧结温度对合成 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ 系材料组成、结构及性能的影响,尤其是利用相对结晶度的方法间接分析了合成耐火材料在高温固相反应烧结过程中液相性质的问题。本书还提出了利用工业废弃物合成该类系列耐火材料的研究方法及理论体系。

本书可供从事耐火材料科研、设计、生产和应用的工程技术人员阅读,也可供高等院校相关专业师生参考。

图书在版编目(CIP)数据

$\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ 系合成耐火材料/罗旭东等著. —
北京:冶金工业出版社, 2019. 1

ISBN 978-7-5024-7982-4

I. ①C… II. ①罗… III. ①碱性耐火材料—研究
IV. ①TQ175. 71

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2018)第 287417 号

出 版 人 谭学余

地 址 北京市东城区嵩祝院北巷 39 号 邮编 100009 电话 (010)64027926

网 址 www.cnmp.com.cn 电子信箱 yjcs@cnmp.com.cn

责任编辑 杜婷婷 美术编辑 郑小利 版式设计 孙跃红

责任校对 郭惠兰 责任印制 牛晓波

ISBN 978-7-5024-7982-4

冶金工业出版社出版发行;各地新华书店经销;固安华明印业有限公司印刷

2019 年 1 月第 1 版, 2019 年 1 月第 1 次印刷

169mm×239mm; 12 印张; 234 千字; 184 页

58.00 元

冶金工业出版社 投稿电话 (010)64027932 投稿信箱 tougao@cnmp.com.cn

冶金工业出版社营销中心 电话 (010)64044283 传真 (010)64027893

冶金工业出版社天猫旗舰店 yjgycbs.tmall.com

(本书如有印装质量问题,本社营销中心负责退换)

前言

$\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ 合成耐火材料是以六铝酸钙、钛酸铝、钛酸钙为主晶相及其耐火材料基体中形成与主晶相相关的第二相的一类复相耐火材料,这种耐火材料具有耐高温、体积稳定性好、耐金属和碱性渣侵蚀性等优点,广泛应用于钢铁、水泥、有色等工业领域。 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ 合成耐火材料原料、制备工艺等对制品组成、结构和性能具有重要影响,对于不同工艺制备 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ 复相耐火材料,构建原料、工艺与制品组成、结构及性能的关系,进一步发展和完善 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ 合成耐火材料体系,指导 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ 合成耐火材料生产具有重要作用。

本书是作者在深入调研 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ 合成耐火材料制备与性能的基础上开展的基础性研究工作总结,针对 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ 合成耐火材料的原料组成、典型形貌及制品性质进行分析和讨论,通过对本课题组多年来的研究成果进行归纳,系统全面地对 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ 合成耐火材料原料及制品的基础知识、制备工艺及影响因素进行了论述,探索了新的研究方法。

本书内容按绪论、 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 合成耐火材料、 $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ 合成耐火材料、 $\text{CaO}-\text{TiO}_2$ 合成耐火材料以及 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ 合成复相耐火材料的组成、结构及性质几个方面进行编写。绪论部分包括 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ 合成耐火材料的研究现状、固相反应烧结以及影响因素。 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 合成耐火材料部分重点介绍添加剂对合成耐火材料组成、结构及性能的影响。 $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ 合成耐火材料部分重点介绍烧结温度和添加剂对合成耐火材料组成、结构及性能的影响。 $\text{CaO}-\text{TiO}_2$ 合成耐火材料部分重点介绍富钙钛酸钙、富钛钛酸钙耐火材料烧结温度及典型氧化物及复合氧化物对合成耐火材料组成、结构及性能的影响。

本书主要是以辽宁科技大学高温材料与镁资源工程学院冶金新技术用耐火材料课题组多年来对 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ 合成耐火材料的研究与开发成果为基础编写的,在此感谢辽宁省非金属矿工业协会张国栋教授对本书的审阅。在本书的编写过程中得到了鞍山市量子炉材有限公司杜文飞工程师、辽宁科技大学于恣、安迪、刘鹏程、侯庆冬、陈娜、杨孟孟、彭子钧等研究生的大力支持,在此表示衷心的感谢。本书的编写还得到了辽宁省镁质材料工程研究中心栾舰老师、关岩老师、游杰刚老师的无私帮助;在具体试验过程中得到了辽宁省镁质材料工程研究中心李婷老师、郑玉老师、王春艳老师的热心帮助,在此深表感谢。

本书内容涉及的主要研究工作是在国家自然科学基金(编号:51772139)及辽宁科技大学“青年拔尖人才奖励计划”项目资助下完成的。该书在撰写期间得到了清华大学新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室谢志鹏教授、江苏中磊节能科技发展有限公司徐广平董事长、鞍山市量子炉材有限公司姚华柏总经理、锦州集信耐火材料有限公司朱逾倩的指导及辽宁科技大学高温材料与镁资源工程学院和辽宁省镁质材料工程技术研究中心同事们提供的多方面帮助和支持,在此一并表示衷心感谢。

由于作者水平所限,书中不足之处,敬请读者不吝赐教。

作 者

2018年9月9日

目 录

1 绪论	1
1.1 CaO-Al ₂ O ₃ -TiO ₂ 合成耐火材料现状	1
1.1.1 CaO-Al ₂ O ₃ 合成耐火材料的研究现状	1
1.1.2 Al ₂ O ₃ -TiO ₂ 合成耐火材料的研究现状	2
1.1.3 CaO-TiO ₂ 合成耐火材料的研究现状	2
1.2 CaO-Al ₂ O ₃ -TiO ₂ 系耐火材料固相反应烧结影响因素	3
1.2.1 反应物化学组成与结构的影响	4
1.2.2 反应物颗粒尺寸及分布的影响	4
1.2.3 烧结温度和保温时间的影响	5
1.2.4 矿化剂及其他影响因素	5
1.3 CaO-Al ₂ O ₃ -TiO ₂ 系合成耐火材料发展趋势	6
2 CaO-Al ₂ O ₃ 合成耐火材料	8
2.1 CaO-Al ₂ O ₃ 系耐火材料	8
2.1.1 CaO-Al ₂ O ₃ 系二元系统相图	8
2.1.2 CaO-Al ₂ O ₃ 系耐火材料合成热力学	11
2.1.3 CaO-Al ₂ O ₃ 系耐火材料的合成方法	12
2.1.4 CaO-Al ₂ O ₃ 系耐火材料的发展与应用	15
2.2 La ₂ O ₃ 对固相反应烧结法合成 CaO-Al ₂ O ₃ 系耐火材料	19
2.2.1 原料	19
2.2.2 制备	19
2.2.3 表征	19
2.2.4 La ₂ O ₃ 对固相反应烧结法合成 CaO-Al ₂ O ₃ 系耐火材料性能 影响	20
2.3 CeO ₂ 对合成 CaO-Al ₂ O ₃ 系耐火材料的影响	26
2.3.1 原料	26
2.3.2 制备	26
2.3.3 表征	26
2.3.4 CeO ₂ 对合成六铝酸钙耐火材料组成、结构及性能的影响	26

2.4 自结合多孔六铝酸钙合成研究	33
2.4.1 原料	33
2.4.2 制备	33
2.4.3 表征	33
2.4.4 自结合多孔六铝酸钙组成结构性能分析	33
3 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$合成耐火材料	36
3.1 钛酸铝	36
3.1.1 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 二元系统相图	36
3.1.2 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 合成热力学	38
3.1.3 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 系耐火材料的合成方法	39
3.1.4 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 合成耐火材料发展与应用	42
3.2 合成温度对钛酸铝的影响	51
3.2.1 原料	51
3.2.2 制备	51
3.2.3 表征	51
3.2.4 煅烧温度对合成钛酸铝材料性能的影响	52
3.3 添加剂对合成钛酸铝的影响	56
3.3.1 原料及添加剂	56
3.3.2 制备	56
3.3.3 表征	56
3.3.4 添加剂对合成钛酸铝材料组成、结构及性能的影响	57
4 CaO-TiO_2合成耐火材料	87
4.1 钛酸钙	87
4.1.1 CaO-TiO_2 二元系统相图	88
4.1.2 CaO-TiO_2 合成耐火材料热力学	88
4.1.3 CaO-TiO_2 耐火材料的合成方法	89
4.1.4 CaO-TiO_2 合成耐火材料的发展与应用	91
4.2 合成富钙钛酸钙的研究	92
4.2.1 原料	92
4.2.2 制备	93
4.2.3 表征	93
4.2.4 以碳酸钙为钙源合成富钙钛酸钙研究	94
4.2.5 以氢氧化钙为钙源合成富钙钛酸钙研究	99

4.3 合成纯钛酸钙材料的研究	104
4.3.1 原料	104
4.3.2 制备	104
4.3.3 表征	105
4.3.4 合成纯钛酸钙材料性能分析	105
4.4 合成富钛钛酸钙研究	109
4.4.1 原料	109
4.4.2 制备	109
4.4.3 表征	110
4.4.4 以碳酸钙为钙源合成钛酸钙(富钛)研究	110
4.4.5 以氢氧化钙为钙源合成富钛钛酸钙的研究	115
4.5 添加剂对钛酸钙材料性能的影响	122
4.5.1 原料	123
4.5.2 制备	123
4.5.3 表征	123
4.5.4 CeO_2 对 CaTiO_3 陶瓷烧结性能以及微观结构的影响	124
4.5.5 Y_2O_3 加入量对 CaTiO_3 烧结性能及微观结构的影响	130
4.5.6 Er_2O_3 掺杂及煅烧温度对固相反应制备 CaTiO_3 材料的影响	135
4.5.7 La_2O_3 掺杂对 CaTiO_3 微观组织结构的影响	141
5 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$系合成材料的组成、结构及性质	147
5.1 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ 合成耐火材料	147
5.1.1 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ 三元系统	147
5.1.2 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ 合成热力学	148
5.1.3 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ 系耐火材料的合成方法	148
5.1.4 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ 合成耐火材料的发展与应用	152
5.2 添加剂对 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ 耐火材料的影响	155
5.2.1 原料	155
5.2.2 制备	155
5.2.3 表征	155
5.2.4 Er_2O_3 对合成 $\text{CaTiO}_3/\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ 系耐火材料的影响	156
5.2.5 ZrO_2 对 CT/CA_6 材料组成结构的影响	163
参考文献	173

1 绪 论

钢铁冶金行业的发展已经经历了悠久的历史,是我国国民经济的支柱型产业。行业的发展自然离不开技术的改良与创新,作为支柱产业的钢铁技术有色冶金的发展也将决定一个国家的钢结构研发水平的高低,而炼钢、炼铁高温作业工艺与耐火材料息息相关,耐火材料使用量的 70% 主要用来服务于钢铁有色工业,是冶金工艺等不可或缺的基本辅助材料之一,而耐火材料在使用过程中在高温(1000~1800℃)下发生物理、化学、机械等作用,容易熔融软化,或被熔融腐蚀,或者发生崩裂、损坏等现象,使操作中断,而且污染物料。加之近几十年来,冶金工业的迅速发展,产品质量也随之提高,这样一来,对冶金用耐火材料也相应提出了更高的要求标准,一方面对金属污染程度尽可能小,另一方面还要提高炉衬的使用寿命,这就说明了传统耐火材料的转型与开发是必要的。因此,尝试研究新的相关资源开发及耐火材料性能并将其纳入耐火材料中来是一个可以探索的题目,既解决资源有限的难题,又符合现今对材料升级改造以满足需求的创新战略,相信这将成为维持耐火材料行业长期有效发展的途径之一,是解决目前冶金过程中疑难的一种行之有效的措施。

1.1 CaO-Al₂O₃-TiO₂ 合成耐火材料现状

1.1.1 CaO-Al₂O₃ 合成耐火材料的研究现状

由于对 CA₆ 基本性质缺乏了解,国内还未曾对 CA₆ 的应用进行过研究,有关六铝酸钙(CA₆)隔热材料的研究还是一片空白。

国外有关 CA₆ 多孔材料的合成研究报道也很少,仅见乌克兰学者 Vladimir 在 2002 年第二届耐火材料国际研讨会上报道了在传统陶瓷制备工艺基础上通过分散可燃造孔剂制备孔径达微米级的超低热导率 CA₆ 隔热材料。制备出的 CA₆ 多孔材料的体积密度为 1.2~1.3g/cm³,晶粒尺寸在 4~8μm,气孔孔径集中在 1~5μm;材料中 CA₆ 晶体有两种形貌,结晶良好的六方片状晶粒尺寸在 1~3μm,六方片状晶体沿基面结合生成致密物质,在气孔和靠近气孔的地方形成拉长的棱柱状晶体。在 1450℃ 下,不能完全生成 CA₆,存在铝酸钙中间相和未反应的 α-Al₂O₃;在 1580℃ 下,主要生成 CA₆,温度升高到 1650℃ 和 1720℃ 时,主要相没有变化,仅仅 CA₆ 衍峰强度增加。Vladimir 采用该工艺制备出的 CA₆ 多孔材料的

冷态耐压强度为 5.5~7MPa, 热导率为 0.32~0.34W/m·K ($T_{\text{average}}=650^{\circ}\text{C}$)。

美国 Alcoa 公司利用烧结的方法生产出了一种高纯微孔六铝酸钙轻质原料 SLA-92 和一种新型致密六铝酸钙耐火材料骨料 Bonite。SLA-92 材料的化学组成接近 CA_6 的理论组成, 开口气孔率接近 80%, 体积密度为 $0.75\text{g}/\text{cm}^3$, SLA-92 材料的主晶相是 CA_6 , 次晶相为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 CA_2 。SLA-92 超轻质骨料的显气孔孔径主要集中在 $1\sim6\mu\text{m}$, CA_6 晶体呈片状, 未见等轴晶体。大部分片状晶体的厚度小于 100nm, 径向尺寸小于 $5\mu\text{m}$, 片状晶体之间以点接触为主, 这种晶体结构类似于陶瓷纤维的显微结构, 因此其热导率极低。

1.1.2 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 合成耐火材料的研究现状

随着现代工业的快速发展, 对具有优良的耐高温和抗热震性陶瓷材料的需求越来越迫切, 钛酸铝材料集低热膨胀系数和高熔点于一体, 是目前低膨胀材料中耐高温性能最好的一种。但由于两方面的原因使钛酸铝陶瓷未能得到广泛应用:

- 1) 钛酸铝膨胀的各向异性造成材料内部出现大量的微裂纹, 使其强度降低。
- 2) 在 $800\sim1300^{\circ}\text{C}$ 的温度范围内, 钛酸铝易分解成氧化铝和二氧化钛, 造成材料内部应力集中, 使材料的热膨胀率升高。尽管如此, 材料工作者正努力通过各种方法和手段对其性能进行改善, 不断扩展它的应用领域。国内外关于钛酸铝材料应用于内燃机排气管等隔热部件制备的研究在 20 世纪 70 年代就已经开始。

目前国内对钛酸铝陶瓷制备低压铸铝、铸铜用升液管进行了大量研究, 但由于铜、铝等有色合金的熔体温度多位于 $800\sim1300^{\circ}\text{C}$ 之间, 导致钛酸铝制品的破坏, 限制了其在有色冶金行业的开发应用。值得庆幸的是, 人们在研究中发现引入 Fe_2O_3 、 MgO 等相应的添加剂与 Al_2TiO_5 形成 $\text{Al}_2\text{TiO}_5+\text{Fe}_2\text{TiO}_5$ 或 $\text{Al}_2\text{TiO}_5+\text{Mg-Ti}_2\text{O}_5$ 。异质同构固熔体, 可以有效地抑制分解, 增加钛酸铝热稳定性, 这为钛酸铝陶瓷作为抗热震、耐有色金属熔体侵蚀的热阻材料应用于冶金行业提供了可能。如何解决钛酸铝在还原气氛下的分解, 并弄清其分解机理, 制备稳定的钛酸铝陶瓷是该材料实现产业化应用的关键。

国外对钛酸铝材料进行了较广泛的研究, 尤其是在日本研究的较多, 并已用于制造发动机用排气管、排气道、涡壳等。将钛酸铝材料用于制备耐高温烧嘴喷管也正在研制开发。又由于钛酸铝陶瓷材料还具有与铜、铝等有色金属熔体不润湿的特性, 被作为隔热、抗热震材料应用于有色冶金铸造行业, 如用于制造有色金属熔体熔包内腔的耐火材料、低压铸铝、铸铜机上的喂料升液管等。

1.1.3 CaO-TiO_2 合成耐火材料的研究现状

钛酸钙是一种典型的半导体材料, 能够吸纳紫外可见光, 在光催化作用上拥有很好的表现。郑伟等采用水热合成法, 以柠檬酸钠络合剂, 制作出了纳米尺寸

的钛酸钙粉体,并与未使用柠檬酸水热法获得的钛酸钙的紫外光催化性能进行对比。研究发现,使用柠檬酸浓度为 0.008mol/L 合成的钛酸钙的光催化反应效率最高,降解速度是未使用柠檬酸的4倍。另有研究发现,采用固相反应法 1400°C 下煅烧保温2h制得的钛酸钙粉体,光照时间的延长与亚甲基蓝降解物的降解率呈现出反比,还发现钛酸钙作催化剂可以使低浓度的亚甲基蓝溶解显著。这些研究对利用钛酸钙光催化性处理污水和回收重金属问题提供了理论数据基础。

目前,钛酸钙应用到耐火材料中有两种形式:一种是将二氧化钛添加剂加入含有氧化钙的耐火材料中,在高温使用条件下,二氧化钛和氧化钙发生化学反应生成钛酸钙,对耐火材料的某些性能产生一定的影响;另一种是直接将电熔钛酸钙以添加剂加入耐火材料中。陈树江等用镁钙砂和镁砂作骨料,纯度高的镁砂粉作细粉,结合剂用硅灰,研究了添加钛氧化物使 $\text{MgO}-\text{CaO}$ 浇注料性能产生的影响,研究发现,高温条件下钛氧化物与骨料中的自由氧化钙反应形成体积密度大的钛酸钙,使 $\text{MgO}-\text{CaO}$ 浇注料结构致密,体积密度增大,且当钛氧化物添加量为 $2\%\sim 4\%$ 时效果最好。朱新伟等以刚玉和尖晶石为主要原料,电熔钛酸钙细粉($45\mu\text{m}$)为添加剂,研究了向刚玉—尖晶石无铬浇注料中添加 $0\sim 10\%$ 钛酸钙的影响,研究发现,钛酸钙添加量为 4% 时能显著增加浇注料的强度、耐磨性、抗剥落性、抵抗高碱度渣侵性,因此提高了不含铬的刚玉—尖晶石浇注料的使用寿命。

1.2 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ 系耐火材料固相反应烧结影响因素

烧结是指坯体在一定的高温条件下,内部通过一系列的物理化学过程,使材料获得一定密度、显微结构、强度和其他性能的一个过程。烧结是材料制备过程中最重要的一个环节。烧结过程一般包括三个阶段,即烧结初期、烧结中期和烧结后期。根据Coble的定义,烧结初期,颗粒黏结,颗粒间接触点通过成核、结晶长大等过程形成烧结颈。在这个阶段,颗粒内的晶粒不发生变化,颗粒的外形基本保持不变,整个烧结体没有收缩,密度增加极小。烧结初期对致密化的贡献很小。烧结中期烧结颈长大,原子向颗粒结合面迁移使烧结颈扩大,颗粒间间距缩短,形成连续的孔隙网络。随着颗粒长大,晶界和孔隙的移动或越过孔隙使之残留于晶粒内部。该阶段烧结体的密度和强度增加。烧结后期孔隙球化或缩小,烧结体密度达到理论密度的 90% 。此时,大多数孔隙被分割,晶界上的物质继续上气孔扩散填充,致密度化继续进行,晶粒也继续长大。这个阶段烧结体主要通过小孔隙的消失和孔隙数量的减少来实现收缩,收缩比较缓慢。高度分散的粉末颗粒具有很大的表面能,烧结后则由结晶代替。表面的自由焓大于晶界自由焓就成为烧结的驱动力。在这样的驱动力下必然伴随物质的迁移。但是同样的表面张力下,物质的迁移却各不相同。

无机材料的固相烧结主要通过扩散传质和液相传质两种传质方式。粉末坯体在高温烧结时会出现热缺陷,颗粒各个部位的缺陷浓度有一定差异。颗粒表面或颗粒界面上的原子和离子排列不规则,活性较强,导致表面与界面上的空位浓度较晶粒内部大。而颗粒相互接触的颈部,可以看作是空位的发源地。因此,在颈部、晶界、表面及晶粒内部之间存在空位浓度梯度。空位浓度梯度的存在使结构基元定向迁移。一般结构基元由晶粒内部通过表面和晶界向颈部迁移,而空位则进行反方向迁移。扩散传质从传质模型上分析,主要包括表面物质的表面扩散和晶格扩散、晶界物质的晶界扩散和晶格扩散以及位错位置的晶格扩散。基于扩散传质分析,扩散传质的推动力就是由于表面张力的不均匀分布。

液相传质是无机材料的固相反应烧结过程中不可避免要出现的。在具有活泼液相的烧结系统中,液相所起到的作用不仅仅是利用表面张力将两个固相颗粒拉近和拉紧,而且在烧结过程中固相在液相中的溶解和及在液相中析出过程具有意义。液相传质过程中的“溶解—沉淀”的必要条件是有一定数量的液相,同时固相在液相中显著的溶解度,液相能够润湿固相。烧结的致密化驱动力来自于固相颗粒间液相的毛细管压力。液相烧结过程中在毛细管压力的推动下,颗粒相对移动和重排;颗粒间的接触点具有较高的局部应力,导致塑性变形和蠕变,促使颗粒进一步重排;颗粒间存在的液相使颗粒互相压紧,提高了固相在液相中的溶解度,较小的颗粒溶解,而在较大的颗粒上沉淀。在晶粒长大和形变的过程中,颗粒也不断地进行重排,颗粒中心互相靠近而产生收缩。

从以上传质机理分析看来,对于无机材料合成,尤其是耐火原料合成过程中基本都包含以上传质过程。当烧结处于较低温度时,发生了没有液相参与的扩散传质。而烧结达到一定温度后,由于杂质及添加剂的加入使固相颗粒的晶界处出现部分液相削弱了扩散传质的程度。传质方式有扩散传质逐渐演变成了液相传质,以溶解—沉淀传质为主。

1.2.1 反应物化学组成与结构的影响

反应物化学组成与结构是影响固相反应的内因,是决定反应方向和反应速率的重要因素。从热力学角度看,在一定温度、压力条件下,反应可能进行的方向是自由能减少($\Delta G < 0$)的方向,而且 ΔG 的负值越大,反应的热力学推动力也越大。从结构的观点看,反应物的结构状态质点间的化学键性质以及各种缺陷的多寡都将对反应速率产生影响。

1.2.2 反应物颗粒尺寸及分布的影响

反应物颗粒尺寸对反应速率的影响,首先在杨德尔、金斯特林格动力学方程式中明显地得到反映。反映速率常数 K 值反比于颗粒半径平方。因此,在其他条

件不变的情况下,反应速率受到颗粒尺寸大小的强烈影响。颗粒尺寸大小对反应速率影响的另一方面是通过改变反应截面、扩散截面以及改变颗粒表面结构等效应来完成的,颗粒尺寸越小,反应体现比表面积越大,反应界面和扩散截面也相应增加,因此反应速率增大,强键分布曲线变平,弱键比例增加,故而使反应和扩散能力增强。

1.2.3 烧结温度和保温时间的影响

无机材料合成过程多是固相反应过程,随着温度的升高,晶体内部产生热缺陷,其浓度不断增加,使得粒子的扩散速度和固相反应速度不断加快。因此,温度越高越有利于材料的合成反应。

由式(1.1)可以得到:温度升高, $\exp(-Q/RT)$ 值变大,扩散速度系数随之增大,即粒子扩散速度加快,反应速度也相应增加。由式(1.2)可以得到:温度升高, $\exp(-G_R/RT)$ 值增大,反应速度常数也变大,则反应速度加快。

$$D = D_0 \exp(-Q/RT) \quad (1.1)$$

式中 D ——扩散速度系数;

D_0 ——扩散常数;

Q ——单个原子的扩散激活能;

R ——波尔兹曼常数;

T ——绝对温度。

$$K = A \exp(-G_R/RT) \quad (1.2)$$

式中 K ——反应速度常数;

A ——特征常数;

G_R ——反应自由能;

R ——波尔兹曼常数;

T ——绝对温度。

在合适的烧成温度下延长保温时间,有利于晶体发育,保温时间的长短与晶粒的大小有关。一般而言,一定范围内保温时间越长,晶粒发育越完善。也可以通过加入添加剂来提高固相反应离子的扩散速度,其中最重要的方式就是加入添加剂在合成物中形成结构缺陷来提高固相反应的速度。同时在合成物结构中形成一定程度的液相来加快离子交换的速度。可以看出影响此类固相反应速度的主要原因应包括:反应物固相的表面积和反应物间的接触面积;生成物结构中缺陷数量;结构中液相数量;物相间反应物离子扩散速率。

1.2.4 矿化剂及其他影响因素

在固相反应体系中加入少量非反应物质或由于某些可能存在于原料中的杂

质,则常会对反应产生特殊的作用,这些物质常被称为矿化剂,它们在反应过程中不与反应物或反应产物起化学反应,但它们以不同的方式和程度影响着反应的某些环节。实验表明,矿化剂可以产生影响晶核的生成速率、影响结晶速率及晶格结构、降低体系共熔点及改善液相性质等作用。关于矿化剂的一般矿化机理则是复杂多样的,可因反应体系的不同而完全不同,但可以认为矿化剂总是以某种方式参与到固相反应过程中去。

1.3 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 系合成耐火材料发展趋势

$\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 系合成耐火材料总的趋势是形成复相结构来抑制不利因素,发挥主晶相、次晶相的各自优势,通过合成工艺制备高性能高品质制品。如武汉大学李胜等人以攀钢提钛尾渣和工业氧化铝为原料,采用浇注成型制备出六铝酸钙—镁铝尖晶石多孔材料。结果表明,随烧成温度的升高和尾渣加入量的增大,材料体积密度和耐压强度逐渐增大;1550℃烧后材料中六铝酸钙的相对生成量最大;当提钛尾渣与工业氧化铝的质量比为 30:70 时,1500℃烧后材料中主晶相为六铝酸钙和镁铝尖晶石;其质量比为 35:65 时,除了六铝酸钙和镁铝尖晶石外还残留有少量的二铝酸钙;镁铝尖晶石弥散分布在六铝酸钙中,六铝酸钙晶体呈较厚的板片状材料的孔径主要集中在 1~3 μm ,平均孔径和体积中位径分别为 1.75 μm 和 1.39 μm 。中国地质大学刘艳改等人研究了六铝酸钙/镁铝尖晶石复相材料的制备及性能。该研究以白云石和工业 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为原料,在不同烧结温度下制备了六铝酸钙/镁铝尖晶石复相材料。结果表明,当 Al_2O_3 加入量为 90.32% 时,经 1500℃、1550℃、1600℃ 和 1650℃ 烧后制备了无杂相的六铝酸钙/尖晶石复相材料。随烧结温度提高,复相材料的体积密度和抗折强度先下降后提高,而显气孔率总是呈下降趋势。当烧结温度为 1650℃ 时,所制备的复相材料的体积密度、显气孔率和弯曲强度分别为 2.7g/cm³、48.78% 和 54.3MPa。西班牙 B. A. Vázquez 等人研究了以硅酸钙腐蚀刚玉和六铝酸钙的腐蚀机制。该研究采用高温显微镜观察以两种硅酸二钙渣混合 CaF_2 对 Al_2O_3 和 $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ 陶瓷进行腐蚀分析,试验温度为 1600℃,通过腐蚀后的试样来研究其腐蚀机制。腐蚀过程的不同阶段,相组成是由光学显微镜、SEM 和能谱分析来完成的。结果表明:熔渣对致密 Al_2O_3 基质的侵蚀是由于扩散过程控制,产生了连续的铝酸钙层;根据 Al-Ca-Si、Al-Ca-Si-Mg、Al-Ca-Si- CaF_2 的热力学计算,在烧结过程中,在反应中间相之间存在液相。

西班牙 A. J. Sánchez-Herencia 研究了六铝酸钙的断裂行为。通过将高纯粉体溶于液态当中(胶质过程)后经 1500℃、1550℃、1600℃ 煅烧得到 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ (其中 Al_2O_3 体积分数为 90%, $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ 体积分数为 10%)。六铝酸钙是由氧化铝和碳酸钙粉末在高温下反应生成的。研究了氧化铝和六铝酸钙最佳的

分散条件。材料的显微结构是通过扫描电镜检测的。结果表明,微小的 CA_6 颗粒高度分散在氧化铝基质中。氧化铝的晶粒尺寸和形状取决于烧成温度,而六铝酸钙的晶粒尺寸则保持不变。复合材料的断裂行为通过维氏硬度压痕机和光学电镜来检测。对于具有相同尺寸的单相氧化铝而言,向复合材料施加高负载而没有额外的横向裂纹。复合材料的断裂韧性取决于显微结构,其中两组实验值大于氧化铝材料。实验结论是依据热膨胀各向异性产生的晶粒间的残余热应力来讨论的。澳大利亚 D. Asmi 研究了层状的梯度 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CA}_6$ 复合材料的特性,讨论了一种新颖的制备层状梯度润滑耐磨梯度材料 (LGM)、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ (CA_6) 的方法。这个过程是以预形成的多孔氧化铝和水合乙酸钙生成一层均匀的 Al_2O_3 涂层和一层不均匀的 $\text{CA}_6/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的梯度层。物相的浓度梯度是由 XRD 衍射来检测的,结果表明 CA_6 的含量随着试样的深度而减少, CA 、 CA_2 和 CA_6 的合成温度分别为 1000°C 、 1200°C 和 1350°C 。 CA_6 的生成阻碍了材料的致密化,还导致了材料硬度和弯曲模量的降低。从 SEM 图像可以看到有片状的 CA_6 晶粒和具有梯度的显微结构在 LGM 中出现。该课题还研究了采用切线入射同步加速器辐射衍射 (GISRD) 方法对梯度 CA_6 复合材料进行深度剖析。

法国格林研究中心 Marie-Helene Berger 研究了 $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{TiO}_5$ 的定向凝固系统,设计了定向凝固的 $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{TiO}_5$ 低共熔系统,这种原位生成的复合材料表现出了极优的强度和韧性。日本岐阜县陶瓷研究所 Tadashi Shimada 研究了热膨胀率低和高强度的 $\text{Al}_2\text{TiO}_5-t-\text{ZrO}_2$ 复合材料。钛酸铝与 3% (摩尔分数) 氧化钇稳定氧化锆合成的复合材料热膨胀系数可以达到 2×10^{-6} , 强度可以达到 100MPa。研究发现钛酸锆的形成降低试样的强度,造成部分稳定氧化锆的不稳定。印度科研人员 M. Jayasankar 研究了溶胶凝胶法低温烧结氧化铝与二氧化钛合成复合钛酸铝,文章报道了溶胶凝胶核壳法合成钛酸铝复合材料。研究发现降低反应温度有利于增大反应物 (经核壳法使反应物内包含纳米颗粒) 的接触面。在相同条件下,对比钛酸铝的形成机理与氧化物的混合机制,烧结 $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{TiO}_5$ 复合材料的平均粒径为 $2\mu\text{m}$ 。印度科研人员 S. Ananthakumar 研究了溶胶—凝胶法衍生的钛酸铝—莫来石复合材料的微观结构和高温变形特性,研究采用溶胶—凝胶法制备不同成分的钛酸铝—莫来石复合材料。研究莫来石对钛酸铝—莫来石复合材料的微观结构和蠕变性的影响,向试样中依次添加不同体积分数 (0~100%) 的莫来石。莫来石体积分数为 80% 的钛酸铝试样经 1600°C 烧结成超细颗粒,平均粒度为 $2.5\mu\text{m}$ 。分析不同钛酸铝—莫来石复合材料的稳态蠕变性得出,蠕变性和应力指数决定其活化能。溶胶—凝胶法衍生的不同钛酸铝—莫来石复合材料的活化能为 $655\sim 874\text{kJ/mol}$, 应力指数为 1.5~1.9。

2 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 合成耐火材料

2.1 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系耐火材料

随着社会的进步和工业的快速发展,能源问题已经成为 21 世纪人们最为关注的内容之一,能源的短缺制约了经济的发展和生活水平的提高,六铝酸钙正是在这种前提下走入了人们的视线中。

对 CA_6 的研究可以追溯到 20 世纪初对 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 两个系统相图的研究。 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 两系统的相平衡关系早在 1909 年和 1915 年便被研究过,只是没有提到 CA_6 这个化合物。直到 1949 年才由 H. E. Фиолненко 和 Н. В. Лавлов 确定它在 $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系中的稳定区。1957 年, R. C. DeVries 和 E. F. Osborn 在研究四元系高铝相区的相平衡时,证实了 CA_6 的存在。

我国学者高振昕于 1956 年在烧结矾土的钙质溶洞中就发现结晶异常完好的 CA_6 ,并做了化学分析和显微结构观察,在 20 世纪 70 年代末补做了 X 射线分析和扫描电镜形貌分析。高振昕用不同的分析手段有效地鉴别了刚玉和 CA_6 ,为 CA_6 的深入研究奠定了基础。

六铝酸钙作为一种新型环保、隔热性能优良的保温隔热材料已经引起了国内外研究人员的高度重视,它与传统的耐火材料相比有着诸多的优异的耐火性能:

- 1) 在碱环境中有足够的抗化学侵蚀能力;
- 2) 在还原气氛中高度稳定,抗热冲击性能高;
- 3) 自身导热系数低,膨胀系数接近氧化铝;
- 4) 在几种多元系统中有较低的溶解性等。

由此可见,六铝酸钙因其特有的晶体结构和性质,使其作为新型的耐火材料得到重视,在高温行业中具有广泛的应用前景。

2.1.1 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系二元系统相图

六铝酸钙 ($\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$, 简写为 CA_6 , 矿物名称: 黑铝钙石) 是 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系中 Al_2O_3 含量最高的铝酸钙相,其理论密度为 $3.38\text{g}/\text{cm}^3$,熔点高达 1875°C ,热膨胀系数为 $8.0\times 10^{-6}^\circ\text{C}^{-1}$,与 Al_2O_3 ($8.6\times 10^{-6}^\circ\text{C}^{-1}$) 非常接近,这说明在两种材料之间的膨胀失配可能性低,两种材料可以按照技术以任何比例配合使用。从矿

物的胶凝性来看,六铝酸钙是一种具有较强抗水化能力的铝钙系耐高温化合物,基本无水化活性,是目前备受关注的一种耐火材料。

图 2.1 所示为 CaO-Al₂O₃ 系相图, CaO-Al₂O₃ 系统有 5 个化合物,它们是 C₃A、C₁₂A₇、CA、CA₂ 和 CA₆。其中 C₃A 和 CA₆ 为不一致熔化合物,其余为一致熔化合物。但有资料介绍, C₁₂A₇ 在通常湿度的空气中为一致熔化合物,若在完全干燥的气氛中发现 C₃A 与 CA 在 1360℃ 形成低共熔物,组成(质量分数)为 50.65% Al₂O₃、49.35% CaO。故此时一致熔化合物 C₁₂A₇ 在状态图中便没有它的稳定相区。如图 2.2 所示,相图中所有化合物几乎都为硅酸盐水泥和铝酸盐水泥中的重要物相。

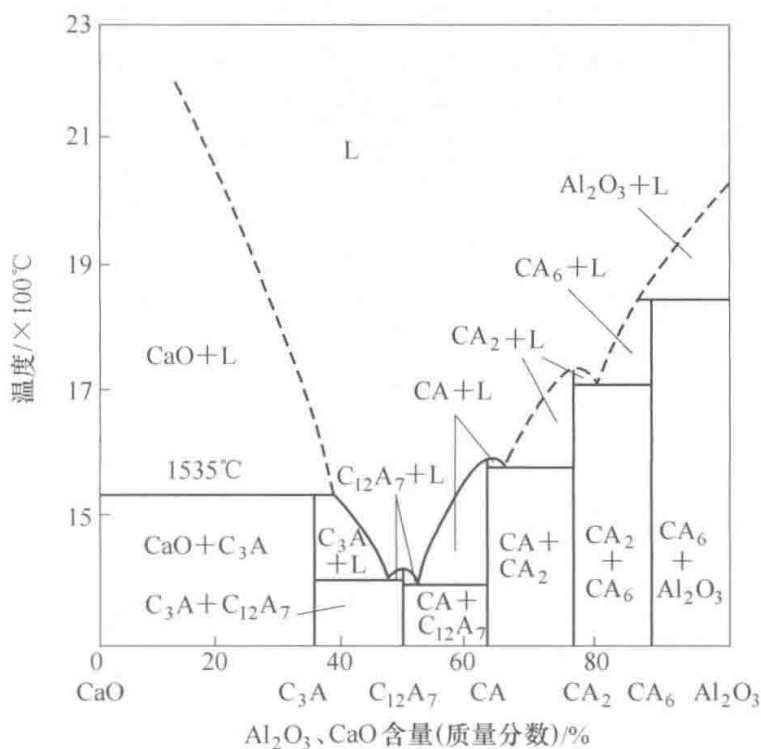


图 2.1 CaO-Al₂O₃ 系统相图

铝酸三钙 (C₃A) 是铝酸盐水泥中的重要矿物,在白云石耐火材料中也可能见到,它在加热到 1535℃ 时分解为 CaO 和液相。C₃A 与水反应强烈,当铝酸盐水泥中 C₃A 多时,水泥就会硬化过快。

铝酸一钙 (CA) 是高铝水泥、铝-60 水泥和氧化铝水泥的主要矿物成分。一般呈无色柱状或长条片状晶体,属于单斜晶系,密度 2.98g/cm³,硬度 6.5,熔点 1600℃。遇水后将发生水化反应而硬化。但水化温度不同,水化产物有差别,如图 2.3 所示

水化产物中, CAH₁₀ (CA · 10H₂O) 称为水化一铝酸钙,针状或板状结晶,强度高, C₂AH₈ (CA · 8H₂O) 称为水化二铝酸钙,结晶状态与水化一铝酸钙类同, C₃AH₆ (C₃A · 6H₂O) 称为水化铝酸三钙,结晶呈偏三八面体或立方体,结