

AZS耐火材料侵蚀形成玻璃缺陷的机理浅析

陈芳

(秦皇岛玻璃工业研究设计院 秦皇岛 066004)

摘要 论述了因AZS耐火材料侵蚀形成玻璃缺陷的机理,以及AZS耐火材料在玻璃窑炉中的蚀变特征。

关键词 玻璃缺陷 AZS耐火材料 形成机理 蚀变特征

中图分类号: TQ171 文献标识码: A 文章编号: 1003-1987(2011)08-0029-04

1 玻璃缺陷概述

玻璃的缺陷,即气泡、结石、节瘤、波筋、粘锡、锡滴、虹彩、划伤等,这些缺陷会对玻璃的外观质量产生影响,严重者可以使玻璃的不合格品比率增加。有关玻璃缺陷产生的原因比较复杂,也就是说可以由玻璃生产的各个阶段产生。比如原料的污染、配料时的称量错误或配合料混合不均匀、熔化过程中的耐火材料蚀变以及未熔矿物或团块的存在、浮法工艺成形阶段的锡滴和粘锡、退火阶段的划伤、钢化阶段的虹彩等。一般来讲,结石的产生主要是由于原料的污染、碎玻璃中混入金属块、陶瓷片,黏土类耐火材料蚀变、熔铸AZS砖的侵蚀、未溶解的矿物、玻璃体的析晶等。节瘤的主要原因来自AZS砖等耐火材料的侵蚀、热的碱蒸汽以及物料粉尘的熔蚀等以熔滴的形式或剥落的块状落入玻璃熔体中。波筋的主要原因是配合料不均匀、或玻璃的澄清均化问题,或者是耐火材料受到玻璃液的侵蚀和冲刷,并不断被流动的玻璃液带走,形成狭长的带状夹杂相。气泡的主要原因是原料的熔化高温反应产生气体、澄清时间不充分、耐火材料与玻璃熔体间的化学反应气体产物、操作过程中夹带人的气体等。

要精确判断玻璃缺陷的来源,需从如下几个方面入手:首先是观察缺陷的外观、形状、在玻璃板上的位置、矿物学特征即显微结构、化学成分的分析测定等。另外还要从工艺的角度考虑如下因素:首先是窑炉熔化制度、实际熔化温度、窑炉的工况条件有无波动、窑炉的耐火材料种类以及有无侵蚀或蚀变等。

在上述玻璃缺陷中,由于耐火材料的原因产生

的缺陷是不可忽视的,其中又以耐火材料与玻璃熔体之间的作用产生的缺陷较为典型。限于篇幅的原因,本文仅就玻璃缺陷与AZS砖的关系,从化学的角度展开讨论,以阐述某些缺陷产生的化学机理。

2 AZS耐火材料

AZS耐火材料即 $Al_2O_3-ZrO_2-SiO_2$ 系耐火材料,玻璃熔窑上主要用作熔窑池壁、胸墙等部位的熔铸AZS砖,烧结锆莫来石砖,熔窑池底的烧结锆刚玉砖以及锆英石捣打料等。熔铸AZS砖是在电熔窑中将原料(主要是锆英石、回收的AZS砖、氧化硅、氧化锆、氧化铝和纯碱等)以 $2\ 200\sim 2\ 400\ ^\circ C$ 的高温熔融,倒入由特种沙制成的模具(沙箱)中,然后慢慢退火以消除热应力。AZS砖的主要物相为斜锆石、刚玉和玻璃相,制品中也存在不少的空隙。斜锆石熔点高,化学稳定性好,耐玻璃液侵蚀性强。刚玉熔点较高,抵抗玻璃液的侵蚀性能不如斜锆石。玻璃相是充填在晶粒间的玻璃,主要起着将斜锆石和刚玉两种物相粘结在一起的作用。这种玻璃相的软化温度较低,高温时会出现液相,渗出砖外。玻璃相的渗出会破坏砖的结构,缩短砖的使用寿命。渗出的同时会放出气泡,并有可能产生玻璃结石、节瘤或条纹等缺陷。AZS砖的均匀性较差,即晶体的大小、化学组成以及孔隙率等在砖体中的分布不太均匀。

3 AZS耐火材料与气泡

3.1 AZS耐火材料与气泡形成的物理机理

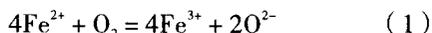
熔铸AZS砖体内部含有不少的气孔,在这些气

孔的内部，充满了气体。气体的组成与空气的组成大致一致，即主要是氮气、氧气、还有少量的二氧化碳气体。随着AZS砖与玻璃液接触时间的延长，由于砖体表面的侵蚀，内部的空隙会裸露出来，同时释放出内部充满的气体，形成气泡。

3.2 AZS耐火材料与气泡形成的化学机理

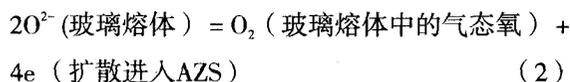
熔铸AZS耐火材料中含有可以被氧化而形成气体的杂质元素，例如碳、硫、碳化锆以及氮化物、氮氧化物等。当AZS耐火材料砖被加热到1400℃以上时，这些杂质元素就会发生氧化反应，形成相应的氮气、一氧化碳、二氧化碳、二氧化硫等气体。

当熔铸AZS砖冷却以后再次升温时，一般会在玻璃液与熔铸AZS砖的接触处产生氧气气泡，二次气泡。这是因为一般情况下，熔铸AZS砖都含有少量(<0.3% (质量分数))的变价元素，如铁(Fe²⁺, Fe³⁺)或钛(Ti³⁺, Ti⁴⁺)。这些变价元素可随着温度的变化而改变价态，从而完成吸收或释放氧气的作

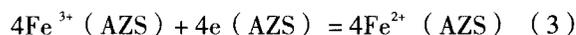


用，如反应方程式(1)。当温度降低时，反应方程式(1)正方向进行，即有利于形成Fe³⁺。当温度升高时，反应方程式(1)反方向进行(逆反应)，即有利于形成O₂。

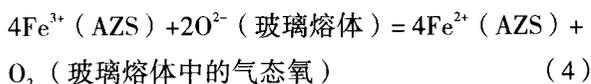
另一个产生氧气的原因是玻璃液与AZS耐火材料砖之间发生的电化学反应(电池反应)，或者说是在玻璃液与AZS耐火材料砖不相接触的情况下的“远程”电化学反应。负责电子传递的是碱金属或碱土金属离子。在这个电池反应中，玻璃熔体中的氧离子(O²⁻)被氧化为氧气(O₂)，即阳极反应：



耐火材料中的高价铁(Fe³⁺)或钛(Ti⁴⁺)被还原，即阴极反应：



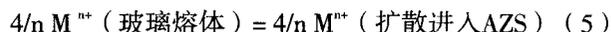
总的化学反应：



该电化学反应的反应速度与玻璃熔体和熔铸AZS耐火材料中的碱金属或碱土金属离子的含量差

成正比^[1]。

玻璃熔体与熔铸AZS砖接触，玻璃熔体中的碱金属或碱土金属离子的浓度比耐火材料中浓度大得多，加之玻璃相的渗出，因此这些金属离子Mⁿ⁺会向耐火材料内部扩散。其结果是正好与扩散进入AZS耐火材料中的电子中和，保持电中性。



这一电池反应的过程可以用图1来描述。

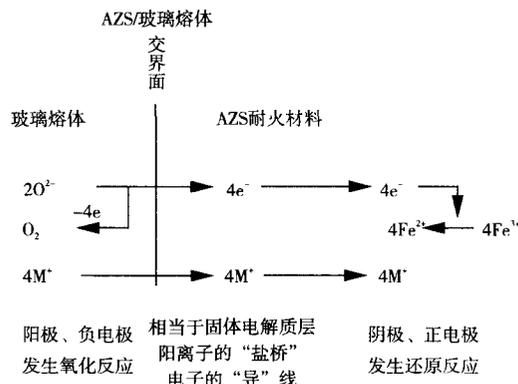
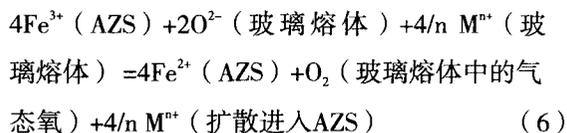


图1 氧气产生的电池反应过程示意图

将方程(4)和方程(5)合并，即为图1所示的电池反应过程的总的化学反应方程式：



4 AZS耐火材料与节瘤

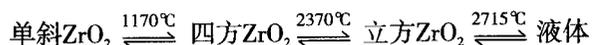
节瘤形成的原因之一是AZS耐火材料中的玻璃相逐渐渗出并最终进入玻璃熔体内的结果。碱金属与碱土金属渗入的玻璃相中的Al₂O₃含量高，进入玻璃熔体后，容易形成富铝质节瘤。这种渗出的过程，受到如下3种作用力的驱使：

(1) 重力的作用

AZS耐火材料中的玻璃相黏度高，在重力的作用下，由耐火材料内部渗透到表面，并进入玻璃液内。这时玻璃液借毛细作用沿空隙侵入，从而完成取代耐火材料中的玻璃相位置的作用。另外，碱金属和碱土金属离子的渗入，加速了AZS中的刚玉氧化铝的溶解，使得AZS中的玻璃相的体积增大，更有利于玻璃相的流出。

(2) 氧化锆相变伴随的体积变化而形成的泵浦作用

AZS耐火材料中的 ZrO_2 有三种晶型, 低温为单斜晶系, 密度 5.65 g/cm^3 ; 高温为四方晶系, 密度 6.10 g/cm^3 ; 更高温度下转变为立方晶系, 密度 6.27 g/cm^3 ; 其晶型转化关系如下:



由此可知, 在玻璃熔化阶段, ZrO_2 的晶型转化是发生在单斜与四方晶型之间的。单斜与四方之间的转变会伴随着7%~9%的体积变化。加热时单斜晶转变为四方晶, 体积收缩; 冷却时, 四方晶转变为单斜晶, 体积膨胀。正是这种膨胀与收缩之间的变化, 形成了一个泵浦效应, 将AZS耐火材料中的玻璃相泵出砖外^[2]。

(3) 气体的作用

如上所述, AZS耐火材料中和耐火材料与玻璃液界面上所形成的气体, 会由于气体的排出而将耐火材料中的玻璃相带出。由于玻璃相的 Al_2O_3 含量相对较高, 进入玻璃液后, 使AZS/玻璃熔体交界面玻璃液的黏度骤然升高。随着玻璃液的对流流动, 这种高黏度的液体会混杂到玻璃熔体中, 如果在成形前没有来得及扩散开来的话, 最终可能产生节瘤或波筋。

5 AZS耐火材料在玻璃熔窑中的蚀变

A.Gupta 与 K.R.Silkegg^[3]对3种类型的玻璃窑炉, 即钠钙硅器皿玻璃窑炉、钠钙硅玻璃管窑炉和铅玻璃显像管窑炉, 在不同窑龄期的耐火材料的腐蚀情况作了研究。对有10年窑龄期的钠钙硅器皿玻璃窑炉、5年窑龄期的钠钙硅玻璃管窑炉以及4年窑龄期的铅玻璃显像管窑炉的AZS砖进行检测。其中AZS砖包括两种: 一种是在玻璃液相线以下, 长期与玻璃液接触的AZS砖; 另一种是在窑炉上方不与玻璃液接触, 只受热蒸汽或粉尘侵蚀的AZS砖。取样方法是钻孔打眼, 对钻下来的样品进行外观观察、显微结构分析、沿深度方向进行SEM/EDS化学成分的测定, 以及孔隙率、密度等的测定。

显微结构观察表明两种砖的蚀变情况大致相同, 都有霞石相出现。不同的是霞石相的延伸深

度, 在窑炉上方的AZS砖中的深度大于与玻璃液接触的AZS砖的深度。图2是对4年窑龄的TV显像管玻璃窑炉中的AZS砖进行SEM/EDS的分析结果, 可以看出AZS砖样中的碱金属和碱土金属的含量明显增高。同时铝的含量增高、硅的含量降低(没有图示出来), 且这种变化在上方AZS砖中的延伸深度大于玻璃液相线以下的AZS砖的深度。

由于碱金属和碱土金属(Na, K, Mg)向AZS的扩散以及伴随着刚玉晶体的溶解, 在AZS砖内部产生了新的晶相, 比如霞石、六方钾霞石、石榴石以及 β -氧化铝。这些新相的形成, 由于其热膨胀系数与内部未受侵蚀的AZS砖的热膨胀系数不同, 很可能会导致AZS砖体的脱落, 进而引发玻璃缺陷。

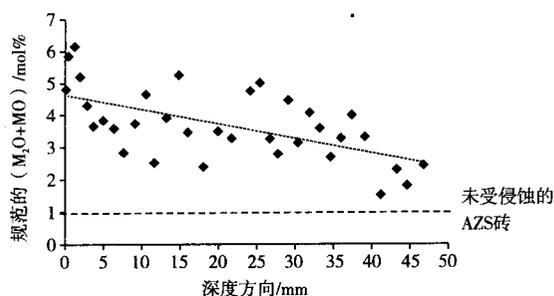


图2 碱金属和碱土金属氧化物沿深度方向上的浓度分布(纵坐标为归一化的摩尔比)

文献[3]的作者对由于AZS耐火材料侵蚀所造成的节瘤和波筋缺陷进行了5年的追踪分析, 对本文所讨论的3类窑炉和其它能够收集到的窑炉的缺陷(节瘤, 波筋)样品做了化学成分分析, 以 Al_2O_3/ZrO_2 为横坐标, 以 ZrO_2 (mol%)为纵坐标, 绘制了如图3所示的关系图。

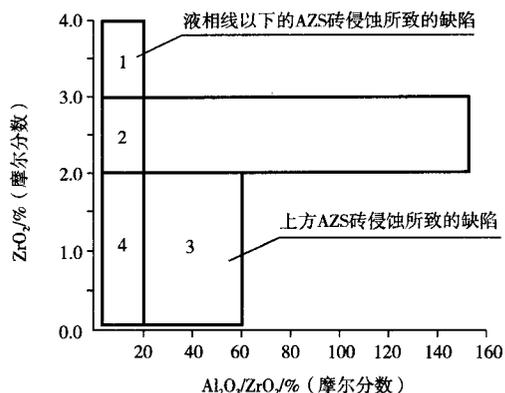


图3 AZS耐火材料侵蚀与节瘤/波筋的关系

图3可以看出, 缺陷成分落在1区的, 由于缺陷中 ZrO_2 的含量相对高一些, 所以肯定是由液相线以下的AZS耐火材料的侵蚀脱落、混入玻璃液中, 或受到冲刷对流所致的节瘤或条纹缺陷。缺陷成分落在3区的, 由于缺陷中的 Al_2O_3 含量相对较高, 考虑到碱金属、碱土金属的侵入加速刚玉相的溶解, 溶解的 Al_2O_3 随玻璃相渗出而滴落到玻璃液中, 所以这种缺陷肯定是由玻璃液上方的AZS耐火材料的侵蚀所致的节瘤或/和条纹缺陷。成分在2区和4区的缺陷, 其来源有不确定性。但2区的缺陷很有可能是由液相线以下的AZS耐火材料的侵蚀所致的节瘤或条纹缺陷, 4区的缺陷, 很有可能是由玻璃液上方的AZS耐火材料的侵蚀所致的节瘤或/和条纹缺陷。

6 结语

AZS耐火材料是形成玻璃缺陷的主要源泉之一, 目前有关这方面的研究, 尤其是机理方面的报道还很少, 相信随着分析测试技术的发展以及对玻璃质量要求或成品率要求的提高, 会引起行业内同行

的重视并付诸研究。这一课题的研究对延长窑炉寿命、降低缺陷发生率也有着十分重要的意义。

参考文献

- [1] F.G.K.Baucke, G.Roeth. "electrochemical mechanism of the oxygen bubble formation at the interface between oxidic melts and zirconium silicate refractories [J]. *Glastech. Ber.* 61 (1988), 109-118.
- [2] D.Walrod. A study of the driving force behind AZS glass phase exudation [J]. *Ceram. Eng. Sci. Proc.* 10 (1989), 338-347.
- [3] A.Gupta, K.R.Silkegg. [http://www.ceramicindustry.com/Articles/Feature_Article/\[DB/OL\].](http://www.ceramicindustry.com/Articles/Feature_Article/[DB/OL].) June 1, 2005.

Discussion on Forming Mechanism of Glass Defect Originated from Corrosion of Azs Refractory

Chen Fang

(Qinhuangdao glass industry research and design institute, Qinhuangdao, 066004)

Abstract: The forming mechanism of glass defect owing to AZS refractory corrosion was described and the alteration of AZS refractory in glass furnace was also discussed.

Key words: glass defect, AZS refractory, forming mechanism, alteration feature

秦皇岛玻璃工业研究设计院物化测试所

专业提供如下技术服务、技术资料、标准物质及设备

1. 玻璃厂化验室筹建, 化验员上岗培训; 玻璃原料及成品的理化检验
3. 玻璃行业用化学成分标准物质: 硅砂(812)、砂岩(811、813)、钾长石(981)、钠长石(982)、白云石(861、862、863)、石灰石(051、052、053)、浮法玻璃(081); 玻璃密度标准块; 浮法玻璃表面渗锡量测定用标准玻璃; X-射线荧光光谱用系列标准物质
4. 玻璃厂化验室高温熔样设备: RYJ-1型高温熔样机, 火焰温度可调, 最高1300℃以上, 具有操作简便、省时、直观、不损耗铂金等优点。
5. 玻璃结石岩相图谱: (1)原料结石(2)析晶结石(3)外来夹杂物(4)耐火材料结石等图片资料及详细分析, 各种玻璃结石晶体的光性、来源和鉴别依据。

联系地址: 河北省秦皇岛市河北大街西段91号(066004)

联系人: 陈芳(13933918887)

联系电话: 0335-5911524 5911562 传真: 0335-5911524

AZS耐火材料侵蚀形成玻璃缺陷的机理浅析

作者: [陈芳](#)
作者单位: [秦皇岛玻璃工业研究设计院, 秦皇岛, 066004](#)
刊名: [玻璃](#)
英文刊名: [Class](#)
年, 卷(期): 2011, 38(8)

参考文献(3条)

1. F.G.K.Baucke;G.Roeth [electrochemical mechanism of the oxygen bubble formation at the interface between oxidic melts and zirconium silicate refractories](#) 1988
2. D.Walrod [A study of the driving force behind AZS glass phase exudation](#) 1989
3. A.Gupta;K.R.Silkregg [查看详情](#) 2005

本文读者也读过(10条)

1. 孙德霞. 刘家喜 [影响玻璃配合料质量的温度因素](#)[期刊论文]-[玻璃](#)2011, 38(8)
2. 董进永 [烤窑的几点体会和建议](#)[期刊论文]-[玻璃](#)2011, 38(8)
3. 刘冬梅 [浅谈碎玻璃质量控制](#)[期刊论文]-[玻璃](#)2011, 38(8)
4. [浮法玻璃全国范围内继续下跌](#)[期刊论文]-[玻璃](#)2011, 38(8)
5. [清一色“玻璃盒子”不宜提倡](#)[期刊论文]-[玻璃](#)2011, 38(8)
6. [浮法玻璃价格大幅下滑“三大内因”](#)[期刊论文]-[玻璃](#)2011, 38(7)
7. [2011年平板玻璃淘汰落后产能企业名单](#)[期刊论文]-[玻璃](#)2011, 38(7)
8. 薛群虎. 王宏联. 张颖 [FCAZS制品氧化程序对玻璃析出温度的影响](#)[期刊论文]-[西安建筑科技大学学报\(自然科学版\)](#) 2001, 33(2)
9. 水思源 [上司与下属相处自古有方](#)[期刊论文]-[人力资源](#)2011(11)
10. 杨洪斌. 项火荣 [石油焦粉碎专用磨的最经济选择](#)[期刊论文]-[玻璃](#)2011, 38(7)

本文链接: http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical_bol201108008.aspx