

# 镁铝尖晶石原料组成对尖晶石隔热材料性能的影响

冯志源 石干 张伟

中钢集团洛阳耐火材料研究院有限公司 先进耐火材料国家重点实验室 河南洛阳 471039

摘要: 分别以  $Al_2O_3$ 、 $MgO$  质量比为 2.554、3.644 和 5.823 的镁铝尖晶石粉 71MA、78MA 和 85MA 为主要原料,以聚合氯化铝和镁砂为凝胶体系,采用发泡法制备了尖晶石隔热材料,并研究了料浆性能及尖晶石隔热材料的性能和显微结构。结果表明:用上述 3 种粉制成的料浆 71MA 的黏度随时间的延长而增大,料浆 78MA 和 85MA 的黏度随时间的延长而减小;随着尖晶石原料中  $Al_2O_3$  含量的提高,1700 °C 烧后试样的显气孔率逐渐增大,体积密度、常温耐压强度和常温抗折强度逐渐减小,烧后线收缩率逐渐减小,烧后试样中的气孔形状变得不完整,孔壁结构逐渐疏松;综合考虑料浆性能和烧后试样的性能,富铝适度( $Al_2O_3$  质量分数 76%~80%)的尖晶石原料较适宜采用本工艺来制备尖晶石隔热材料。

关键词: 镁铝尖晶石; 组成; 发泡法; 隔热材料

中图分类号: TQ175.79

文献标识码: A

文章编号: 1001-1935(2014)06-0439-04

DOI: 10.3969/j.issn.1001-1935.2014.06.011

镁铝尖晶石(MA)具有使用温度高、热导率低、抗热震性良好等特性。近年来,人们开始研究以镁铝尖晶石为主晶相的隔热保温材料<sup>[1]</sup>,其制备方法主要有燃烧物造孔剂法<sup>[2]</sup>和原位分解法<sup>[3]</sup>。相比传统的造孔剂法,发泡法以空气为造孔剂,成本低,烧成过程无污染,且能够制备体积密度较小的产品。但由于发泡法对料浆的固化时间要求较高,因此,关于发泡法制备镁铝尖晶石隔热材料的文献较少<sup>[4-6]</sup>。

预合成的原料能够减少坯体的烧成变形,聚合氯化铝和镁砂的凝胶体系能够实现料浆的快速固化。在本工作中,以预合成的尖晶石粉为原料,采用发泡法制备了镁铝尖晶石隔热材料,主要研究了尖晶石原料的组成对料浆性能及烧后试样性能和显微结构的影响。

## 1 试验

### 1.1 原料及试样制备

试验以自制的不同化学组成的镁铝尖晶石为主要原料,以聚合氯化铝为结合剂,以 FS10(高分子聚合物类分散剂)为分散剂,以十二烷基硫酸三乙醇胺为发泡剂,以镁砂为促凝剂。镁铝尖晶石原料的基本性能见表 1,尖晶石粉以外的其他原料的配比见表 2,均以外加质量分数表示。

按照表 2 进行配料,加尖晶石粉和水搅拌均匀,制成固相质量分数为 76% 的料浆,然后加入发泡剂

表 1 镁铝尖晶石原料的基本性能  
Table 1 Basic performance of magnesium aluminate spinel materials

原料	化学组成(w)/%			$m(Al_2O_3) :$ $m(MgO)$	平均粒度 $d_{50} / \mu m$
	MgO	$Al_2O_3$	$SiO_2 + CaO + Fe_2O_3 + Na_2O$		
71MA	27.86	71.16	0.87	2.554	9.74
78MA	21.3	77.62	0.93	3.644	10.30
85MA	14.56	84.78	0.56	5.823	9.84

表 2 尖晶石粉以外的其他原料外加量

Table 2 Extra additions of other materials

试样编号	外加质量分数/%			
	聚合氯化铝	FS10	镁砂	十二烷基硫酸三乙醇胺
71MA	10	0.6	0.5	1
78MA	10	0.6	1	1
85MA	10	0.6	1	1

搅拌发泡,最后向发泡浆体中加入促凝剂搅拌均匀,浇注成 40 mm × 40 mm × 160 mm 的试样,脱模后自然干燥 48 h,再经烘箱干燥(干燥制度为 40 °C 12 h,60 °C 6 h,90 °C 3 h,110 °C 3 h)后,分别在 1650 和 1700 °C 保温 3 h 烧成。

### 1.2 性能检测

用 R/S-SST 型流变仪测试料浆的黏度;根据

\* 冯志源:男,1988 年生,硕士。

E-mail: fzydesony@126.com

指导老师:石干,男,1956 年生,教授级高级工程师。

E-mail: shigan@yeah.net

收稿日期:2013-12-13

编辑:周丽红

GB/T 2998—2001 测试 1 700 °C 烧后试样的体积密度和显气孔率; 根据 GB/T 5072—2008 利用 WHY-200 型耐压试验机测试试样的耐压强度; 根据 YB/T 4130—2005(热导率试验方法-平板法) 利用 PBD-12-4P 型热导仪测定烧后试样的热导率; 用 X' Pert 30X 型 X 射线衍射仪分析烧后试样的物相组成, 用 XL30 型扫描电镜( SEM) 观察和分析烧后试样的显微结构。

## 2 结果与讨论

### 2.1 料浆的性能

在  $200\text{ s}^{-1}$  的恒定切变速率下, 不同料浆(按表 2 配制, 但不加发泡剂和促凝剂) 的黏度随剪切时间的变化曲线见图 1。可以看出: 料浆 78MA 和 85MA 的黏度随剪切时间的延长稍有减小, 而料浆 71MA 的黏度随剪切时间的延长而增大。这是由不同镁铝尖晶石制成的料浆的 pH 值不同造成的。经 pH 试纸测定, 料浆 71MA、78MA、85MA 的 pH 分别为 9.22、8.49、8.09。

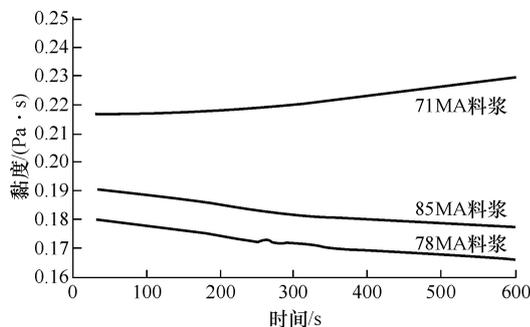


图 1 不同料浆的黏度随时间的变化  
Fig. 1 Viscosity of different slurries vs stirring time

由于聚合氯化铝在中性和弱酸性环境中较稳定, 在未加入镁砂前, 聚合氯化铝不会发生凝胶化, 因而在触变性作用下, 料浆 78MA 和 85MA 的黏度会随剪切时间的延长稍微减小。71MA 粉体的表面弱碱性起到了促凝剂的作用, 随着时间的延长, 聚合氯化铝的水解产物逐渐向  $\text{Al}(\text{OH})_3$  凝胶转变, 从而使料浆 71MA 的黏度随剪切时间的延长反而有一定的增大趋势。但料浆 71MA 自身的弱碱性不足以固化泡沫料浆, 仍需要加入镁砂来促凝固化料浆。

### 2.2 烧后试样的性能

1 700 °C 烧后试样的显气孔率、体积密度、常温耐压强度和烧后线变化见图 2。可以看出: 随着尖晶石原料中  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量的提高, 烧后试样的显气孔率逐渐增大, 体积密度、常温耐压强度和常温抗折强度逐渐减小; 烧后试样均表现为收缩, 并且收缩率随尖晶石原料富铝程度的提高而逐渐减小, 尤其是试样 85MA

的烧后收缩率减少显著, 这是由于试样 85MA 在烧结过程中伴有刚玉相的析出与固溶, 阻碍了坯体的烧结收缩过程。

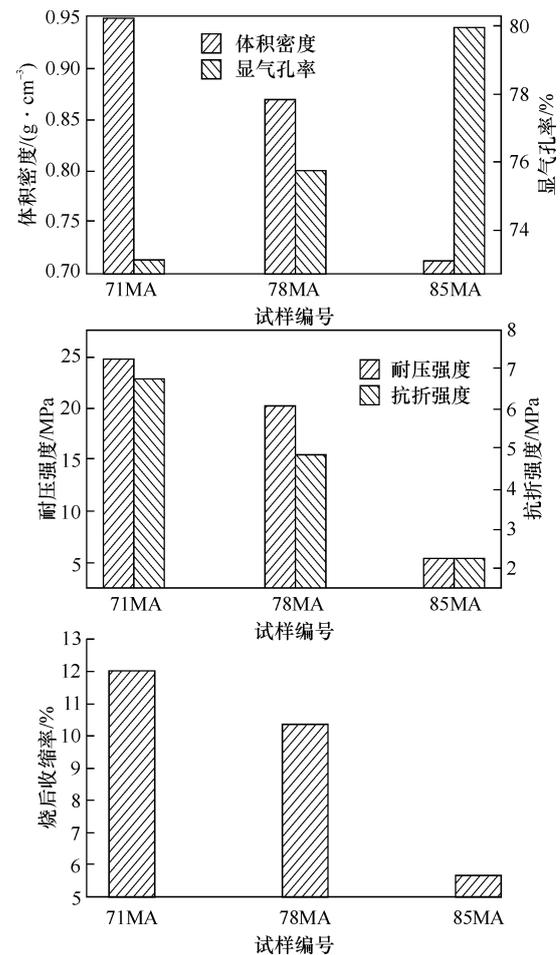
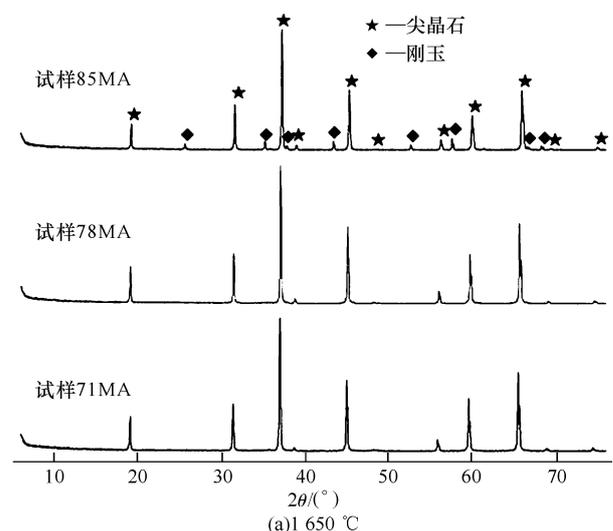


图 2 1 700 °C 烧后试样的性能  
Fig. 2 Physical properties of specimens fired at 1700 °C

尖晶石对  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的固溶能力随温度的升高而增大, 因此 1 650 °C 烧后试样 85MA 中多余的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  以刚玉相形式析出, 而 1 700 °C 烧后试样 85MA 中刚玉相又重新固溶进尖晶石中而消失<sup>[7]</sup>, 如图 3 所示。



(a) 1 650 °C

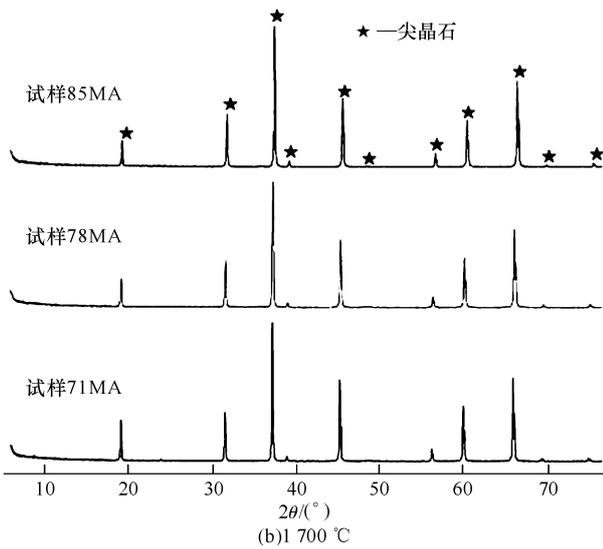


图 3 不同温度烧后各试样的 XRD 图谱  
Fig. 3 XRD patterns of specimens fired at different temperatures

对试样 78MA 的导热性能进行检测, 在热面温度为 300 °C 时, 其热导率为  $0.374 \text{ W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$ ; 热面温度为 600 °C 时, 热导率为  $0.384 \text{ W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$ ; 热面温度为 1 000 °C 时, 热导率为  $0.392 \text{ W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$ 。对于致密尖晶石材料, 常温下热导率为  $15 \text{ W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$ , 500 °C 下热导率为  $9.07 \text{ W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$ , 1 000 °C 下热

导率为  $5.82 \text{ W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$ [8]。尖晶石隔热材料的热导率明显低于致密尖晶石的, 将其作为隔热材料来使用, 将会大大提高隔热效率。

### 2.3 烧后试样的显微结构

1 700 °C 烧后试样的 SEM 照片见图 4。从图 4(a) 的 200 倍照片看到: 试样 71 MA 和 78MA 的气孔呈圆形, 孔壁完整; 试样 85MA 的孔结构不完整, 孔壁疏松; 随着尖晶石原料中  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量的提高, 试样中大气孔的数量增多, 这是因为料浆的黏度降低, 部分气泡在固化前合并长大造成的。从图 4(b) 的 1 000 倍照片中看到: 试样 71MA 中晶粒棱角清晰, 分布较均匀, 尺寸集中在  $5 \sim 10 \mu\text{m}$ , 并且孔壁上晶粒结合紧密, 空隙较少, 孔壁烧结致密; 78MA 晶粒尺寸均匀性不如 71MA, 孔壁烧结较致密; 85MA 中晶粒较小, 发育程度低, 孔壁厚度较薄, 孔壁上晶粒结合不紧密, 存在较多空隙, 骨架疏松, 烧结程度差。作为多孔材料的支撑主体, 孔壁强度在一定程度上决定了多孔材料的强度和其他力学性能。随着尖晶石原料中  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量的降低, 烧后试样的晶粒结合程度提高, 孔壁的致密程度提高, 强度增大, 从而使材料的宏观强度和其他力学性能也有一定的提高。

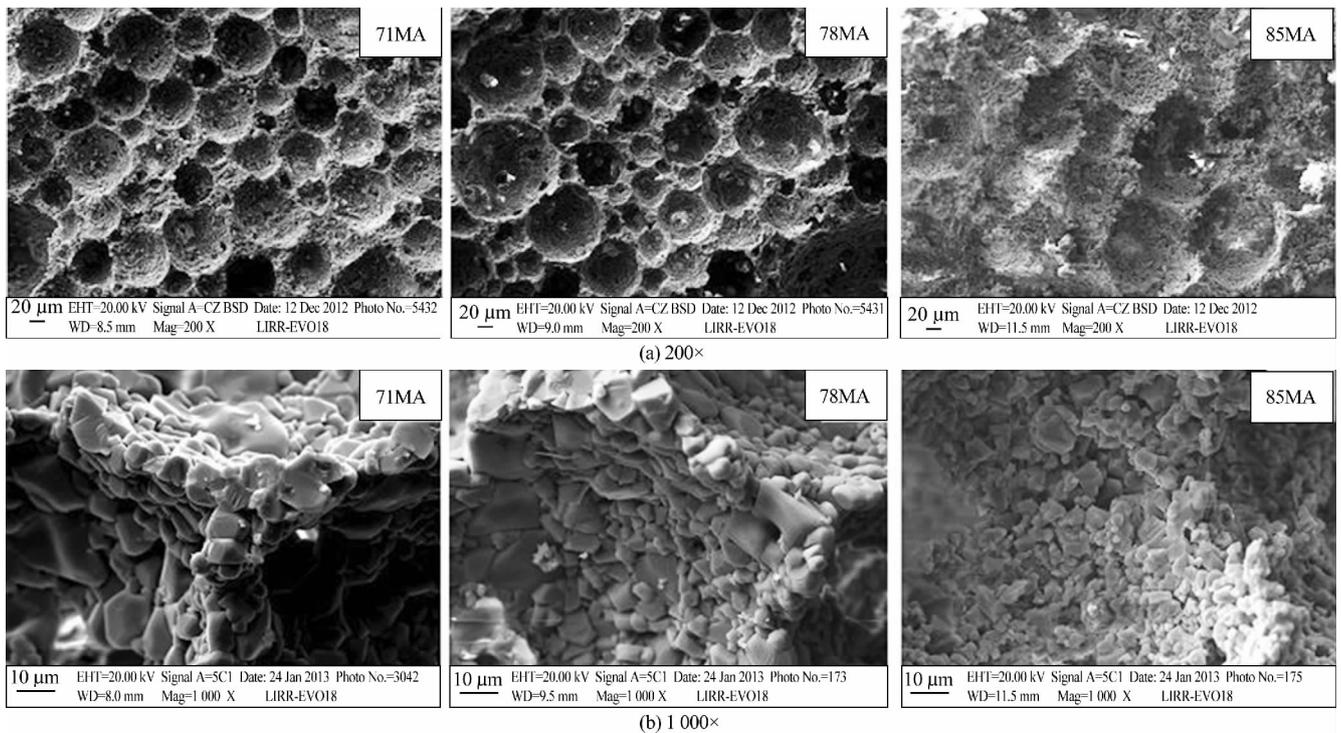


图 4 1 700 °C 烧后试样的 SEM 照片  
Fig. 4 SEM images of specimens fired at 1 700 °C

### 3 结论

(1) 料浆 71MA 的黏度随时间的延长而增大, 料浆 78MA 和 85MA 的黏度随时间的延长而减小。

(2) 随着尖晶石原料中  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量的提高, 试样的烧成收缩减小, 显气孔率增大, 力学性能变差。

(3) 尖晶石原料富铝程度越高, 烧后试样的孔结

构越不完整,孔壁的致密程度越低,试样 85MA 尤其明显。

(4) 综合考虑料浆性能和烧后试样的性能,富铝适度( $\text{Al}_2\text{O}_3$  质量分数 76% ~ 80%) 的尖晶石原料较适宜采用本工艺来制备尖晶石隔热材料。

#### 参考文献

- [1] Ueno S, Akatso T, Nakajima H. Fabrication of porous magnesium spinel with directional pores by unidirectional solidification[J]. *Ceram Int* 2009, 35(6): 2469–2473.
- [2] 孙丽枫, 于景坤. 添加轻烧氧化镁对镁铝尖晶石轻质耐火材料烧结性能的影响[J]. *材料与冶金学报* 2004, 3(2): 121–123.
- [3] Yan Wen, Li Nan. High-strength light-weight spinel refractories[J]. *Am Ceram Soc Bull* 2005, 84(4): 9201–9203.
- [4] 吴朝齐, 徐庭, 戴若冰, 等. 发泡法制备镁铝尖晶石轻质骨料[J]. *玻璃与搪瓷* 2012, 40(3): 1–6.
- [5] 李晓星, 李远兵, 杨传柱, 等. 电熔镁砂加入量对刚玉-尖晶石轻质隔热材料性能的影响[J]. *耐火材料* 2012, 46(3): 179–181.
- [6] Feng Zhiyuan, Shi Gan, Zhang Wei *et al.* Preparation of light-weight spinel refractory by foaming-gel process[J]. *China's Refract* 2013, 22(4): 28–32.
- [7] Zhang Wei, Shi Gan, Feng Zhiyuan. Sintering performance of  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  spinel with various  $\text{Al}_2\text{O}_3$  content[J]. *Mater Sci Forum* 2013, 745–746: 605–609.
- [8] 李红霞. 耐火材料手册[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2007: 582.

Influences of spinel chemical compositions on properties of spinel insulating materials/Feng Zhiyuan, Shi Gan, Zhang Wei//*Naihuo Cailiao*. –2014, 48(6): 439

Abstract: Magnesium aluminate spinel insulating materials were prepared by foaming process using magnesium aluminate spinel powders 71MA (mass ratio of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : $\text{MgO}$  = 2.554), 78MA (mass ratio of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : $\text{MgO}$  = 3.644) and 85MA (mass ratio of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : $\text{MgO}$  = 5.823) as starting materials, aluminium polychlorid and magnesia as gel system. Properties of the slurries, properties and microstructure of the developed insulating materials were researched. The results show that: (1) with stirring time prolonging, the viscosity of 71MA slurry increases, but that of 78MA or 85MA slurry decreases; (2) with  $\text{Al}_2\text{O}_3$  content in spinel increasing, the apparent porosity of the developed insulating materials after fired at 1700 °C increases gradually, the bulk density, the cold crushing strength and the cold modulus of rupture decrease, the linear shrinkage rate decreases gradually, the pores become imperfect and the pore walls become loose; (3) taking the properties of slurries and the fired insulating materials into consideration, the  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -rich spinel with suitable  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (76 mass%–80 mass%) is appropriate to prepare spinel insulating materials using this process.

Key words: magnesium aluminate spinel; composition; foaming process; insulating material

First author's address: The State Key Laboratory of Advanced Refractories, Sinosteel Luoyang Institute of Refractories Research Co., Ltd., Luoyang 471039, Henan, China

(上接 438 页)

Preparation and properties of alumina–magnesia castables doped with ferrochrome slag/Zhang Shaohua, Liu Laibao, Tan Kefeng, Zhang Dengke, Tang Kaijing//*Naihuo Cailiao*. –2014, 48(6): 436

Abstract: Alumina–magnesia castables were prepared based on the formulation of 50% fused magnesite particles, 41% fused magnesite powders + ferrochrome slag, 5% high-alumina cement, and 4% microsilica powders in mass to further utilize the ferrochrome waste slag producing during the high carbon ferrochrome production. The influence of ferrochrome slag addition (the mass ratios of fused magnesite powders to ferrochrome slag were 0:10, 1:10, 2:10 and 3:10, respectively) on permanent linear change on heating, bulk density, apparent porosity, cold modulus of rupture, cold crushing strength, thermal shock resistance and slag resistance of castables fired at 1200 °C for 3 h were investigated. The results show that: the alumina–magnesia castable doped with 41% ferrochrome slag fired at 1200 °C for 3 h has the best properties: 55 MPa of cold crushing strength, and excellent thermal shock resistance and slag resistance.

Key words: ferrochrome slag; alumina–magnesia castables; properties; thermal shock resistance; slag resistance

First author's address: School of Materials Science and Technology, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, Sichuan, China