

# The Influences of Sintering Systems on Microstructure of Anorthite Light Heat Insulation Refractory Materials

Furong Feng<sup>1</sup>, Yuesheng Chai<sup>1</sup>, Yuming Tian<sup>1\*</sup>, Yuxing Qin<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Mg&Mg-Alloy Engineering Technology Research Center, Taiyuan University of Science and Technology, Taiyuan

<sup>2</sup>State Intellectual Property Office, Beijing

Email: \*tianyming@163.com

Received: Dec. 31st, 2011; revised: Jan. 19th, 2012; accepted: Jan. 26th, 2012

**Abstract:** The magnesium slag, kaolin and alumina as raw material, sinter anorthite lightweight insulating refractory. The paper studied firing temperature and holding time affecting the sample microstructures. The results showed that: the new crystalline phases are mainly anorthite and alumina. With increasing temperature, grains increases which are mainly plate-like bodies and cylindrical bodies. At the same time, with the temperature grains grow up from 1  $\mu\text{m}$  to 10  $\mu\text{m}$ , aggregates increases, porosity increases and isolated. 1350°C - 1370°C are the appropriate sintering temperatures with grains size in the 2 - 5  $\mu\text{m}$ , volume density 1.52 g/cm<sup>3</sup> and the rate of open pores 60%. In 1370°C temperature, with holding time changing, grains size does not change after the 5  $\mu\text{m}$ , but the bond formed by the aggregate grains gradually from large to small and uniformity, along with uniform pores, volume density 1.50 - 1.53 g/cm<sup>3</sup> and the rate of open pores 57% - 60%.

**Keywords:** Anorthite; Sintering Temperature; Holding Time; Microstructure

## 烧结制度对钙长石质耐火材料显微结构的影响

冯芙蓉<sup>1</sup>, 柴跃生<sup>1</sup>, 田玉明<sup>1\*</sup>, 秦宇星<sup>2</sup>

<sup>1</sup>太原科技大学, 山西省镁及镁合金工程中心, 太原

<sup>2</sup>国家知识产权局, 北京

Email: \*tianyming@163.com

收稿日期: 2011年12月31日; 修回日期: 2012年1月19日; 录用日期: 2012年1月26日

**摘要:** 以镁渣, 高岭土和氧化铝为原料烧结制备钙长石质隔热耐火材料, 研究了烧成温度和保温时间对样品显微结构的影响。结果表明: 耐火材料主要包括钙长石和氧化铝两种晶相, 且随温度的升高而增加。钙长石晶粒主要为板状和等轴状, 随温度升高粒径由 1  $\mu\text{m}$  长大到 10  $\mu\text{m}$ , 同时聚集体逐渐增大, 气孔增大并孤立。在 1350°C~1370°C 为较适宜烧结温度, 粒径在 2~5  $\mu\text{m}$ , 体积密度在 1.52 g/cm<sup>3</sup>, 显气孔率在 60%。在 1370°C 下烧结的样品, 随保温时间的延长, 晶粒长大到 5  $\mu\text{m}$  后不再变化, 聚集体逐渐小而均匀, 气孔随之小而均匀, 体积密度在 1.50~1.53 g/cm<sup>3</sup>, 显气孔率在 57%~60%。

**关键词:** 钙长石; 烧结温度; 保温时间; 显微结构

### 1. 引言

钙长石的熔点 1550°C, 具有体积密度小, 比强度高, 热导率低, 抗剥落性能好, 在还原气氛下稳定性

好等特点, 以钙长石为主晶相的隔热耐火材料的研究已引起研究者的极大关注<sup>[1-3]</sup>。如国外 V. V. Primachenko<sup>[4]</sup>等人采用粘土熟料、高铝熟料和含钙化合物烧结钙长石产品; 国内顾幸勇<sup>[5]</sup>等人煨烧高岭土和碳酸钙制备钙长石复合材料。镁渣中含有制备钙长

\*通讯作者。

石所需的氧化钙、氧化硅和氧化铝,用镁渣取代粘土熟料来制备钙长石材料尚属首例。

镁渣是提炼金属镁后排出的废渣,皮江法每生产 1 吨金属镁约排放 9 吨左右的镁渣<sup>[6]</sup>。镁渣的危害主要体现在两方面:一方面,镁渣在自然环境中极易形成粉尘污染,造成呼吸道疾病。另一方面,镁渣具有很强的吸潮性,容易使土壤盐碱化,造成土壤板结。目前主要采用倾倒在荒地和填埋山洼的办法处理镁渣<sup>[7-10]</sup>。中国原镁产量持续增加,由 1999 年的 15.7 万吨增加到 2009 年 63 万吨<sup>[11]</sup>,镁渣的利用已成为亟待解决的问题。

为减少污染,节约资源,实现资源的可持续发展,本文致力于寻求使用镁渣的办法。以山西某镁厂的镁渣,阳泉高岭土,氧化铝(质量分数 94%)为原料,采用常压烧结法,通过改变烧结温度和保温时间,研究烧结制度对钙长石耐火材料显微结构的影响。

## 2. 实验

实验所用原料为山西某厂的镁渣,阳泉高岭土和工业氧化铝,其中镁渣和高岭土的化学组成见表 1。

样品制备:按照镁渣:高岭土:氧化铝为 20:47:33 的质量比配料,加入适量的水放入 XQM-2 球磨机中混合均匀后干燥,在 20 MPa 压力下模压成型,成型后的坯体置于 KBF-1700 型数控箱式电阻炉中程序升温至烧成温度,经过一段时间的保温随炉冷却,得到镁渣耐火砖样品。

性能测试:根据国标 GB/T 2997-2000 测定体积密度和显气孔率;利用日本理学 D/max-2500 型 X 射线衍射仪(Cu-K $\alpha$  线)表征样品的物相组成;利用日本日立(HITACHIS-4800)型扫描电子显微镜(SEM, Scanning Electron Microscopy)观察试样显微结构;用能谱测试仪(EDS, Energy Disperse Spectroscopy)观察试样的组成。

## 3. 结果和讨论

### 3.1. 烧成温度对钙长石质耐火材料晶相和显微结构的影响

图 1 分别是 1300℃、1350℃、1370℃、1400℃ 下 3 h 烧成试样的 XRD 图谱。由图可见,材料中主要有钙长石(CAS<sub>2</sub>)和氧化铝(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)两种晶相;随着温度的

Table 1. Chemical compositions of the magnesium slag and kaolin (wt%)

表 1. 镁渣和高岭土的化学组成(wt%)

Composition	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Magnesium slag[%]	66.58	1.12	22.79	2.52
Kaolin[%]	2.79	35.06	47.01	0.28

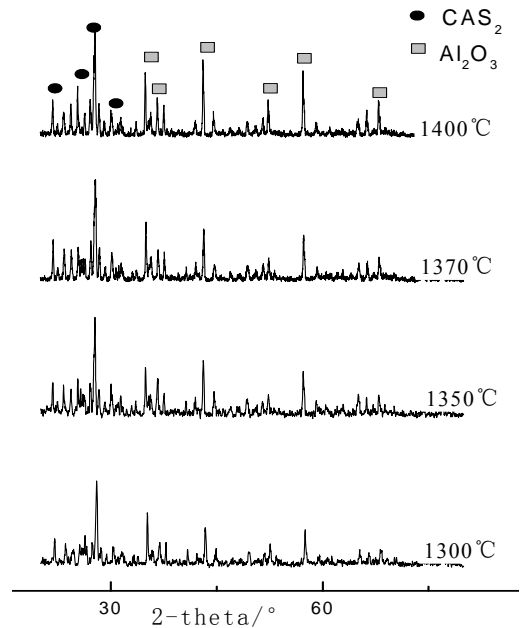


Figure 1. XRD patterns of the samples at temperatures 1300°C, 1350°C, 1370°C, 1400°C

图 1. 烧成温度 1300℃, 1350℃, 1370℃, 1400℃ 的 XRD 图

升高,钙长石和氧化铝的衍射峰均增强,说明钙长石和氧化铝晶相的析出量增多,且氧化铝增加明显。

图 2 为不同烧成温度下烧结试样的 SEM 照片及 EDS 能谱图。由图 2(a)的 SEM 和 EDS 可见在 1300℃ 烧成时晶粒大小不均,固相反应不完全,颗粒间比较松散,粘结不紧密,收缩较小,气孔初步形成,还未孤立,晶粒约在 1 μm 左右;材料粒状的物相组成为钙长石。图 2(b)的 SEM 和 EDS 可知 1350℃ 时松散的颗粒减少,晶粒长到 1~3 μm,明显且均匀,除了等轴状还有板状体的生成,晶体颗粒粘结形成比较均匀的聚集体,固相反应较完全,气孔长大并加深,说明随着晶粒的长大,粘结的更紧密,气孔形成;材料等轴状和板状的物相组成均为钙长石。图 2(c)的 SEM 和 EDS 可知 1370℃ 时,晶粒成倍长大,特别是大量的板状体的生成,晶粒长到 2~5 μm,颗粒粘结的更加紧密,随着聚集体长大,气孔也增大;材料板状的物相组成为钙长石。图 2(d)的 SEM 和 EDS 可知 1400℃ 时

烧结制度对钙长石质耐火材料显微结构的影响

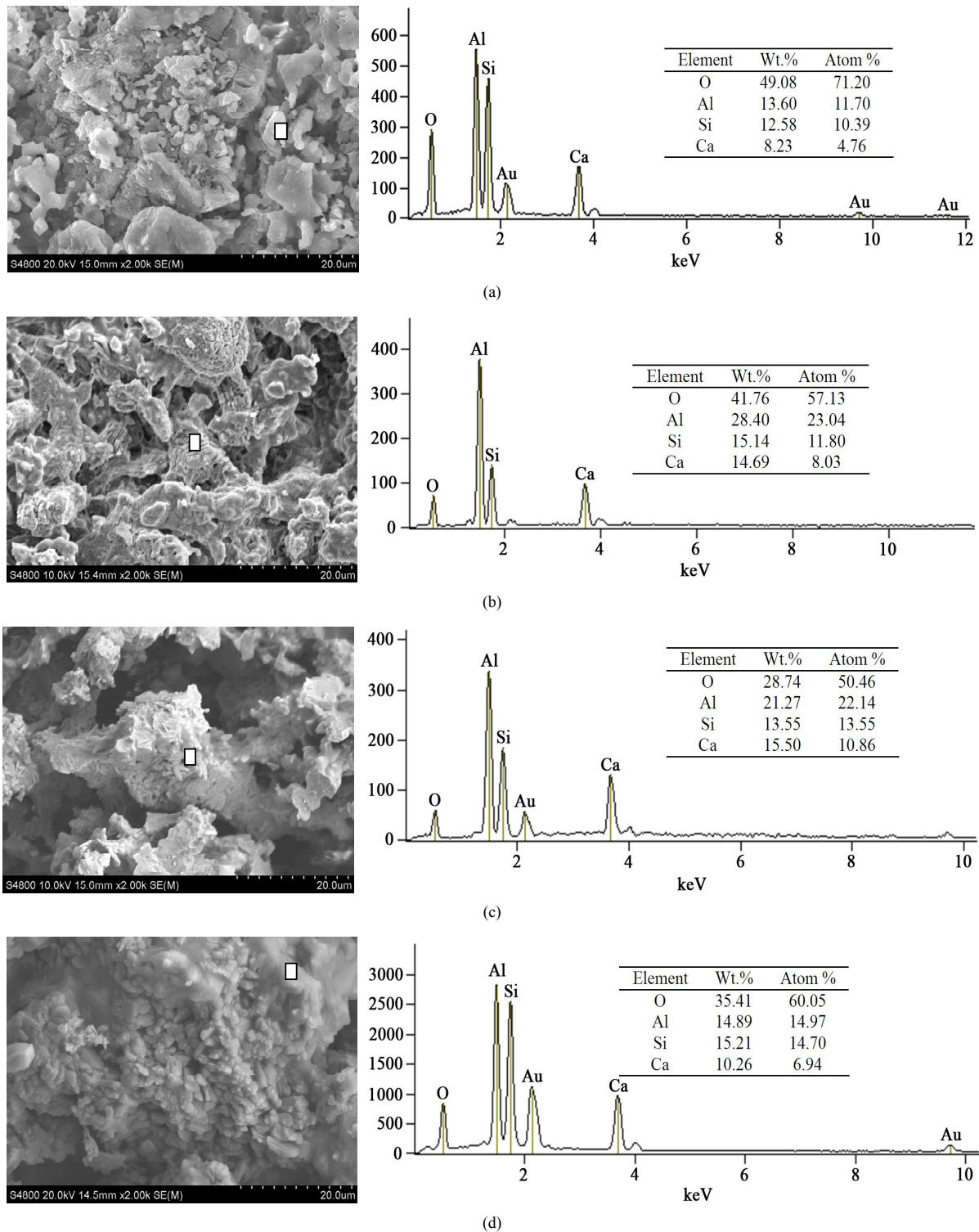


Figure 2. SEM and EDS images of the samples at (a) 1300°C; (b) 1350°C; (c) 1370°C; (d) 1400°C  
 图 2. (a) 1300°C; (b) 1350°C; (c) 1370°C; (d) 1400°C 的 SEM 和 EDS 图

中心区域处的氧化铝晶粒清晰如葡萄状且大小均匀，为 1~3 μm；板状体钙长石颗粒异常长大约 10 μm，且晶粒相互熔融，晶界模糊，聚集体巨大。

小晶粒生长为大晶粒。使界面面积减小，界面自由能降低，坯体颗粒间发生再结晶和晶粒长大，使坯体强度提高。由上可知，在 1300°C~1400°C 间随着温

度的升高, 利于晶粒的生成和长大, 特别是板状体的生成, 晶粒由 1  $\mu\text{m}$  长大到 10  $\mu\text{m}$ , 晶粒间粘结更加紧密, 聚集体越来越大, 随之气孔逐渐孤立且越来越大。1400 $^{\circ}\text{C}$ 时晶粒异常长大, 有过烧现象。1350 $^{\circ}\text{C}$ ~1370 $^{\circ}\text{C}$ 为较适宜的烧结温度, 晶粒在 1~5  $\mu\text{m}$ 。

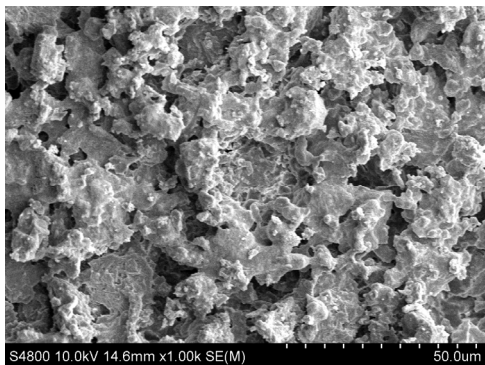
不同温度烧成试样的体积密度和显气孔率(根据国标 GB/T 2997-2000 测定)如表 2 所示。由表可见, 随着烧结温度升高, 体积密度呈增大趋势, 显气孔率明显降低。体积密度增大说明试样致密度增加, 利于提高试样的抗压强度。隔热耐火材料的传热路线有两条: 一条是通过固相的传热; 另一条是气孔传热, 通过传热包括: 气体的传导、对流传热与辐射传热。气孔中的气体为空气, 热传导时导热系数减小; 气孔的孔径越小, 气孔中的气体流动性越差, 对流传热越小; 辐射传热主要是通过气孔的高温壁向低温壁的辐射<sup>[3]</sup>。气孔率越高, 孔径越小, 相应固相所占的截面积越小, 固相传热越小。随着烧结温度升高, 体积密度逐渐增大, 显气孔率逐渐降低。1350 $^{\circ}\text{C}$ ~1370 $^{\circ}\text{C}$ 时显气孔率基本不变, 体积密度较大, 适宜烧结。

### 3.2. 保温时间对钙长石轻质隔热耐火材料显微结构的影响

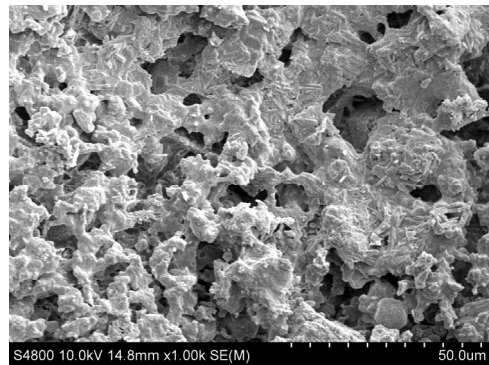
为了使试样中的物理化学反应充分, 且保证制品的内部和表层获得一致的烧结, 在烧结温度保持一定时间(即保温时间)是必要的。在 1370 $^{\circ}\text{C}$ 下保温不同时间烧结试样的 SEM 如图 3。由图可见, 不保温的

Table 2. The effects of temperature on the material properties  
表 2. 温度对材料性能的影响

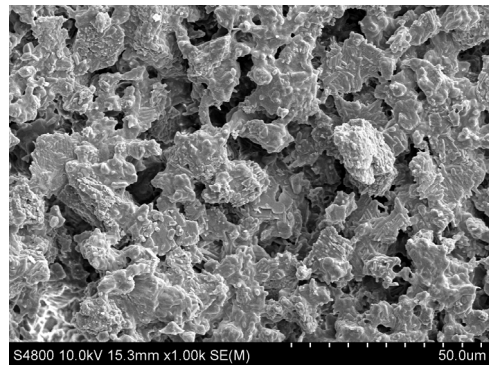
烧结温度 $^{\circ}\text{C}$	1300	1350	1370	1400
体积密度 $\text{g}/\text{cm}^3$	1.445	1.521	1.520	1.509
显气孔率%	60.944	61.364	57.294	27.608



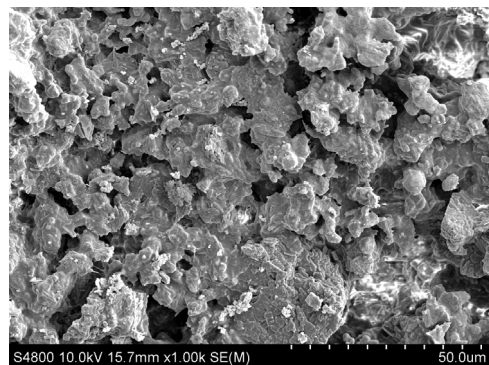
(a)



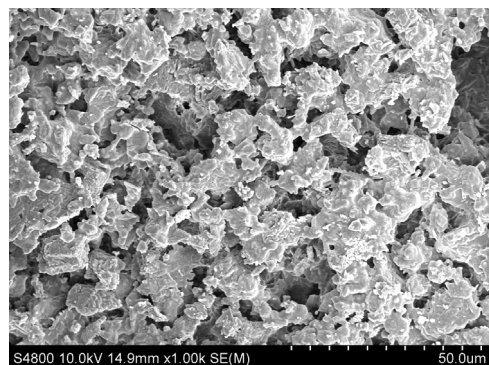
(b)



(c)



(d)



(e)

Figure 3. SEM images of he samples with holding times (a) 0 h; (b) 1 h; (c) 2 h; (d) 3 h; (e) 4 h  
图 3. 试样分别保温(a) 0 h; (b) 1 h; (c) 2 h; (d) 3 h; (e) 4 h 的 SEM 图

情况下, 试样未充分烧结, 晶粒未完全形成, 晶界模糊且整个基体比较松散, 聚集体初步形成, 大小不均, 气孔随之开始产生, 还未孤立。当保温时间延长到 1 h 时, 晶体颗粒大量的形成, 可看到很多细小的板状体生成, 约 3 μm 左右, 小部分晶粒未完全形成, 晶界间不清晰, 晶粒相互粘结形成聚集体, 松散的晶粒减少, 且晶体生成的聚集体较大, 气孔较大, 但聚集体不均匀, 气孔随之不均。保温 2 h 时, 晶体颗粒长大且很清晰, 晶体大约 5 μm 左右, 晶界较清晰, 板状体和等轴状体均匀分布, 固相反应比较完全, 晶粒间粘结的更加紧密, 形成均匀的聚集体, 气孔孤立且均匀。保温 3 h 时有氧化铝晶粒析出附着于空隙中, 除此外晶粒大小没有很大变化, 板状体和等轴状晶体并存, 但是晶粒相互粘结形成的部分聚集体分散成较小的聚集体, 气孔比较清晰。保温 4 h 时有更多些的氧化铝晶粒析出附着, 晶粒的大小和形状没有很大变化, 但是晶体相互粘结形成的更多聚集体分散成较小的聚集体, 且聚集体均匀, 随之生成的气孔较多而均匀, 可知所保温时间延长, 聚集体在分散减小且均匀。聚集体的减小, 气孔同时减小, 气孔传热减少, 利于隔热保温。

由此可知, 在保温 1 h 时板状体和等轴状晶体生成, 晶粒为 3 μm 左右, 聚集体大小不均; 2 h 时晶粒长大到 5 μm, 晶粒清晰且均匀; 再延长保温时间, 晶粒依然是板状体和等轴状, 晶粒大小为 5 μm, 但是晶粒粘结形成的聚集体在逐渐的分散, 由大变小, 且均匀化, 随之生成的气孔多而均匀, 更多的氧化铝晶粒越来越多的析出并附着在空隙和表层上。由此从经济效益考虑, 2 h 为较适宜的保温时间, 晶粒为板状体和等轴状, 大小约为 5 μm。

1370℃下保温不同时间试样的体积密度和显气孔率如表 3 所示。随着保温时间延长, 体积密度逐渐增加, 显气孔率略有减少, 有利于提高材料的抗压强度。

Table 3. The effects of holding time on the material properties  
表 3. 保温时间对材料性能的影响

保温时间 h	0	1	2	3	4
体积密度 g/cm <sup>3</sup>	1.503	1.510	1.530	1.520	1.527
显气孔率%	60.026	59.537	60.000	57.294	57.119

## 4. 结论

镁渣为钙长石质耐火材料的形成提供了足够的钙源, 通过 XRD、EDS 和 SEM 对烧结温度和保温时间对钙长石质耐火材料显微结构的影响进行了分析, 结论如下:

1) 烧成温度对钙长石质耐火材料的影响显著, 由 XRD 分析知, 晶相为钙长石和氧化铝, 且随着烧成温度的升高, 钙长石和氧化铝均有所增加。

2) 烧成温度的 SEM 和 EDS 分析表明, 温度升高, 利于固相反应进行, 晶粒长大由 1 μm 增加到 10 μm, 晶体颗粒粘结更加紧密, 聚集体不断增大, 气孔增大且孤立。1350℃~1370℃时晶粒清晰, 大小在 1~5 μm 左右, 试样体积密度为 1.52 g/cm<sup>3</sup>, 显气孔率为 60% 左右, 利于隔热保温。

3) 保温时间对钙长石质耐火材料有一定的影响。在保温 1 h 时板状体和等轴状晶体生成, 晶粒为 3 μm 左右, 聚集体大小不均; 2 h 时晶粒长大到 5 μm, 晶粒清晰且均匀; 之后延长保温时间, 晶粒依然是板状体和等轴状, 晶粒大小为 5 μm, 但聚集体在分散, 由大变小均匀化, 随之生成的气孔小而均匀, 更多的氧化铝晶粒越来越多的析出并附着在空隙和表层上。晶粒的长大利于强度的提高, 而气孔的多而小利于隔热保温性能。1370℃下保温不同时间试样的体积密度和显气孔率变化不大, 体积密度为 1.50~1.53 g/cm<sup>3</sup>, 显气孔率为 57%~60%。

## 5. 致谢

感谢山西省科技厅攻关项目(20091048)、太原科技大学大学生创新创业计划项目(20111068)和太原科技大学 UIT 项目(XJ2010027)的资助。感谢老师的辛勤指导和实验老师的大力支持。

## 参考文献 (References)

- [1] V. V. Primachenko, V. V. Martynenko and L. A. Dergaputskaya. The research of an influence of a number of technological factors on anorthite synthesis in lightweight refractory. Osaka: Proceedings of UNITECR'03, 2003: 190-193.
- [2] V. V. Primachenko, V. V. Martynenko, L. A. Dergaputskaya, et al. Anorthite light weight material with micro porous structure. Cancun: Proceedings of UNITECR'01, 2001: 1193-1195
- [3] 李楠, 顾华志, 赵惠忠编著. 耐火材料学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2010.
- [4] V. V. Martynenko, V. V. Primachenko and L. A. Dergaputskaya.

## 烧结制度对钙长石质耐火材料显微结构的影响

- High performance heat insulating constable with micro porous anorthite aggregate. Dresden: Proceedings of UNITECR'07, 2007: 125-128.
- [5] 顾幸勇, 吴中庆, 何样花. 新型陶瓷基片材料的研制[J]. 中国陶瓷工业, 2000, 7(1): 1-8.
- [6] 咎和平, 赵海晋, 高建荣等. 镁渣配料煅烧熟料形成过程的试验研究[J]. 水泥, 2007, 7: 26-28.
- [7] 赵爱琴. 利用镁渣研制新型墙体材料[J]. 山西建筑, 2003, 29(17): 48-49.
- [8] 任玉生, 徐宁. 金属镁废渣在循环流化床锅炉烟气脱硫中的应用[J]. 再生资源与循环经济, 2008, 1(2): 38-40.
- [9] 咎和平, 赵海晋, 高建荣等. 镁渣配料煅烧水泥熟料的动力学研究[J]. 武汉理工大学学报, 2007, 29(5): 38-42.
- [10] 肖力光, 王思宇, 雒锋. 镁渣工业废渣应用现状的研究及前景分析[J]. 吉林建筑工程学院材料科学与工程学院, 2008, 25(1): 1-7.
- [11] 2010年中国镁行业研究报告[URL], 2011. <http://www.askci.com>