

文章编号:1673-2057(2013)01-0027-05

## C<sub>2</sub>AS-CAS<sub>2</sub>复相耐火材料的制备及其性能研究

田玉明<sup>1</sup>,白频波<sup>1</sup>,邱 奕<sup>1</sup>,秦宇星<sup>2</sup>,马半栓<sup>1</sup>,胡鹏飞<sup>1</sup>,柴跃生<sup>1</sup>

(1. 太原科技大学镁及镁合金工程中心,太原 030024;2. 国家知识产权局,北京 100083)

**摘 要:**本文以镁渣、高岭土、工业氧化铝为原料,采用高温固相法制备 C<sub>2</sub>AS-CAS<sub>2</sub> 复相耐火材料,利用 XRD、FE-SEM、EDS 等测试技术对试样进行表征,并测试了试样的耐压强度、抗水化性能、抗热震性能。结果表明,试样主晶相为 C<sub>2</sub>AS 和 CAS<sub>2</sub>,耐压强度为 65.3 MPa,抗水化性能及抗热震性能良好。

**关键词:**C<sub>2</sub>AS-CAS<sub>2</sub>;耐火材料;抗水化;抗热震

**中图分类号:**TB332 **文献标志码:**A **doi:**10.3969/j.issn.1673-2057.2013.01.006

镁渣是冶炼金属镁后排出的废渣,皮江法每生产 1 t 金属镁约排放 6 t~9 t 左右的镁渣。随着我国原镁及镁合金年产量的逐年增加,镁渣的排放量越来越高。如何有效合理地处理、开发利用镁渣,达到节约能源、节约资源、变废为宝和变害为利的目的,是当前迫切需要解决的问题<sup>[1]</sup>。出炉温度在 1 200 ℃ 的镁渣经降温处理后倾倒在荒地或填埋

沟壑等地,不仅占用大量土地资源,而且风起尘扬,造成的二次粉尘污染更为严重。镁渣再利用的研究主要集中在利用镁渣制备墙体砖<sup>[2]</sup>、水泥<sup>[3]</sup>、陶瓷滤料<sup>[4]</sup>、脱硫剂<sup>[5]</sup>等。近年来,本课题组开展了利用镁渣制备耐火材料的研究<sup>[6-8]</sup>。

镁渣主要成分是氧化钙、氧化硅。由于镁渣经过急速冷却过程,其内矿物属于介稳高温型结构,

收稿日期:2012-09-14

基金项目:山西省科技厅科技攻关项目(20091048),太原市科技局人才扶持专项(120164046),山西省高等学校大学生创新创业训练项目(2011240),太原科技大学 UTT 项目(XJ2010027)。

作者简介:田玉明(1969-),男,博士,副教授,主要研究低维半导体光催化材料、功能陶瓷材料、结构陶瓷材料。

LI Xiao-juan, GUO Yin-zhang

(Complex System and Computational Intelligence Laboratory, Taiyuan University of Science and Technology, Taiyuan 030024, China)

**Abstract:** Process management is one of the major research problems on complex mechanical product collaborative design. Based on the analysis of the complex mechanical collaborative design process needs of the business, a collaborative design process management of the overall frame structure was proposed, and according to the project task management, design resource management, process modeling and analysis managing, access control management, an formalization description was given, and then the systematic database concept model and a physical mode were established. Based on the J2EE platform MVC of the pattern lightweight framework Spring + Struts + Hibernate and based on Web and the B/S three layer structure model, the collaborative design process management prototype system were realized.

**Key words:** complex product, collaborative design, process management, system architecture, model description

且结构中存在活性阳离子,使其具有一定的火山灰活性<sup>[2]</sup>。本文以太原同翔金属镁有限公司的镁渣为原料,采用高温固相法制备了  $C_2AS-CAS_2$  ( $C_2AS$  为钙黄长石  $Ca_2Al_2SiO_7$  简写,  $CAS_2$  为钙长石  $CaAl_2Si_2O_8$  简写) 复相耐火材料,并对其物相、耐压强度、线收缩率、抗水化性能及抗热震性进行研究。

## 1 实验

### 1.1 原料及配方

实验原料:太原市同翔金属镁有限公司镁渣,主要化学组成  $CaO$  (wt%) = 66.58%、 $SiO_2$  (wt%) = 22.79%、 $Al_2O_3$  (wt%) = 1.12%、 $Fe_2O_3$  (wt%) = 2.52%;山西阳泉高岭土,主要化学组成  $CaO$  (wt%) = 2.79%、 $SiO_2$  (wt%) = 47.01%、 $Al_2O_3$  (wt%) = 35.06%、 $Fe_2O_3$  (wt%) = 0.28%;氧化铝,天津试剂厂,  $Al_2O_3$  (wt%) = 94%。

实验配方 (wt%) 为: 镁渣 42.58%, 高岭土 29.86%,  $Al_2O_3$  27.56%。

### 1.2 材料制备

将上述原料放在 DH-101 热恒温鼓风干燥箱内 90 °C 下干燥 12 h, 以排除原料吸附的水分。按实验

配方配料, 以水为研磨介质在行星球磨机中球磨混料 30 min。然后在 110 °C 下干燥, 并添加 4 wt% 的塑化剂造粒, 在 25 MPa 的压力下压制成直径 21 mm, 高度 2 mm ~ 3 mm 的试样。将试样置于 KBF1700 箱式炉内, 以 5 °C/min 的升温速率分别加热至 1 250 °C 和 1 300 °C, 保温 30 min 后随炉冷却。

### 1.3 材料表征

利用日本理学 D/max-2500 型 X 射线衍射仪 (CuK $\alpha$  线) 分析试样物相, 利用日本日立 S-4800 型场发射扫描电子显微镜观察试样显微结构, 利用 WI-25 型 25 吨万能材料试验机测试试样耐压强度, 利用游标卡尺测量烧结前后试样尺寸以确定尺寸偏差, 利用热水实验法测试试样抗水化性能, 利用循环热冲击法测试试样的抗热震性。

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同烧结温度对试样的影响

图 1 为 1 250 °C 与 1 300 °C 下烧结试样表面与断面的 SEM 照片。由 SEM 照片中的形貌可知: 1 250 °C 下烧结的试样表面光滑、无裂纹, 结构致密, 且表面和断面的气孔率均小于 1 300 °C 下烧结的

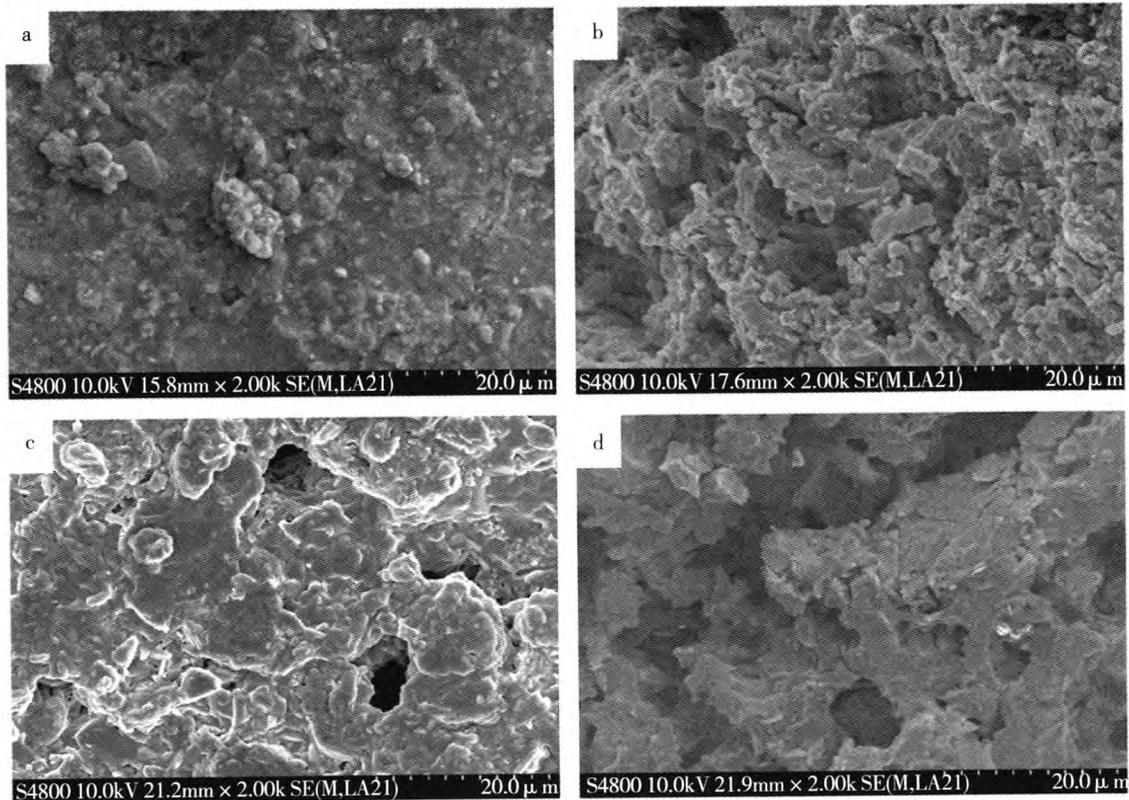


图 1 不同烧结温度下试样的 SEM 照片

Fig. 1 The SEM of samples at different temperature

试样,1 300 °C 下烧结的试样表面有裂纹且弯曲。利用阿基米德排水法测得 1 250 °C 烧结试样密度为 1.639 g/cm<sup>3</sup>;利用 WI-25 型 25 t 万能材料试验机对 1 250 °C 下烧出试样进行耐压测试,试样耐压 2.05 吨,试样的直径约为 20 mm,压力换算成压强后约为 65.3 MPa。

2.2 XRD 分析

图 2 为 1 250 °C 下烧结试样在水化前后的 X 射线衍射图。

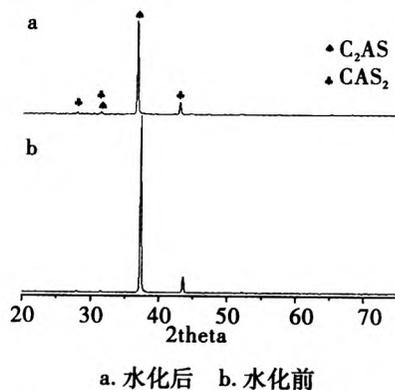


图 2 试样水化前后 X 射线衍射图  
Fig. 2 The XRD of the samples

由图可见,水化前后试样的主晶相均为 C<sub>2</sub>AS

和 CAS<sub>2</sub>,所制备的试样为 C<sub>2</sub>AS-CAS<sub>2</sub> 复相材料。水化后试样的 XRD 峰稍稍向左偏移,根据布拉格方程计算和 XRD 分析是晶格参数变大所致。

2.3 几何尺寸偏差

表 1 为 1 250 °C 烧结试样在烧结前后的线收缩率。由表可知:横向线收缩率平均为 3.5%,纵向线收缩率平均为 4.2%,说明试样的线收缩率较小且比较稳定。

表 1 试样烧结前后的几何尺寸

Tab. 1 The dimension of samples before and after sintered

| 坯体     | 1#                             |      | 2#    |      | 3#    |      |
|--------|--------------------------------|------|-------|------|-------|------|
|        | D/mm                           | h/mm | D/mm  | h/mm | D/mm  | h/mm |
| 烧结前    | 21.02                          | 2.80 | 21.10 | 2.35 | 20.89 | 2.66 |
| 烧结后    | 20.30                          | 2.68 | 20.36 | 2.25 | 20.16 | 2.55 |
| 线收缩率%  | 3.4                            | 4.3  | 3.5   | 4.2  | 3.5   | 4.1  |
| 平均线收缩率 | 横向 D 线收缩为 3.5%,纵向 h 线收缩率为 4.2% |      |       |      |       |      |

2.4 抗水化性能

通过热水实验法测定材料的抗水化性能<sup>[9]</sup>。图 3 为 1 250 °C 烧结试样经 5 h 沸水浴后的表面与断面 SEM 照片,图 4 为水化实验后试样表面棒状物的能谱图。

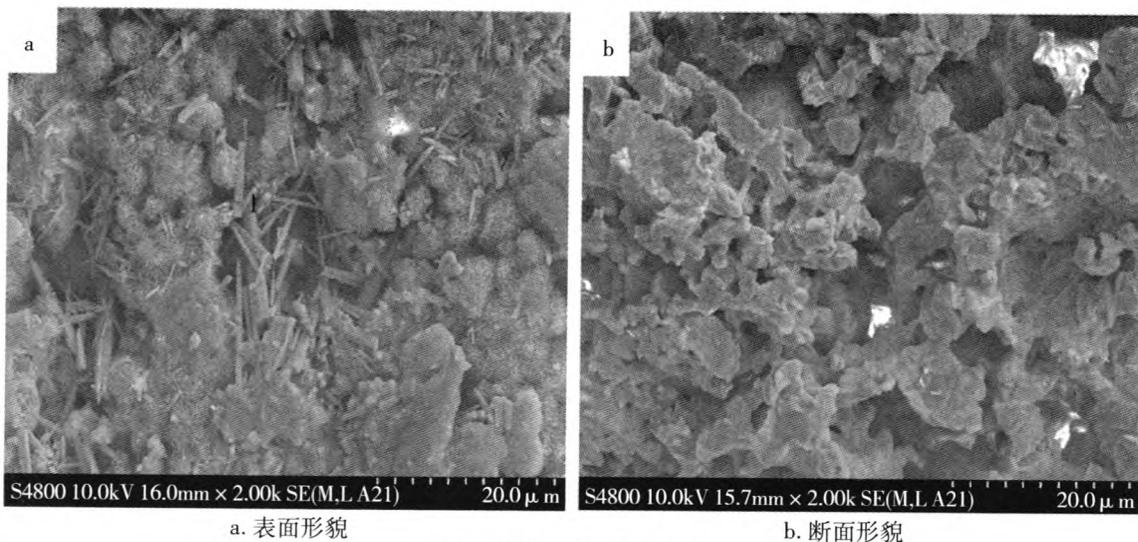


图 3 试样水化后 SEM 图  
Fig. 3 The SEM of the hydrated sample

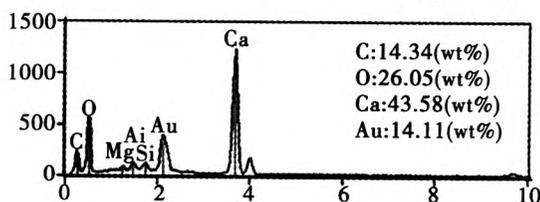


图 4 试样水化后表面棒状物 1 点能谱  
Fig. 4 The EDS of point (1) at Fig. 3 (a)

水化实验后可见试样表面无粉化和明显裂纹出现,由 SEM 图可见:仅在试样表面有棒状或针状物生成,结合能谱图可知,棒状或针状物为 CaCO<sub>3</sub>。水化反应过程为试样表面游离的 CaO 首先与沸水反应生成毛茸状 Ca(OH)<sub>2</sub>,而后 Ca(OH)<sub>2</sub> 与空气中的 CO<sub>2</sub> 反应生成棒状或针状 CaCO<sub>3</sub><sup>[7]</sup>。水化反应仅在试样的表面发生,在试样内部无水化反应发

生,说明试样抗水化性能良好。

### 2.5 抗热震性能

采用循环热冲击法<sup>[10]</sup>测试试样的抗热震性能,即将试样在上海实验电炉厂坩埚型电阻炉(SG-1.5-10型)中于500℃保温15min后取出,并投入沸水中沸水浴5min,后取出观察有无裂纹,完成一次循环热冲击实验。图5为不同次循环热冲击试样的表面和断面SEM照片。

由SEM图可见,试样表面和断面均无裂纹出现,且热冲击前后试样的断面相貌未发生明显变化。经10次循环热冲击的试样表面有毛茸状Ca(OH)<sub>2</sub>生成(如图5(a)所示),经15次循环热冲击的试样表面有棒状及针状CaCO<sub>3</sub>生成,如图5(c)所示。循环热冲击后试样表面水化产物的不同,主要是因与空气接触时间长短不同而异,10次循环热冲击水化反应产物主要是Ca(OH)<sub>2</sub>,而Ca(OH)<sub>2</sub>却未充分与CO<sub>2</sub>接触导致生成的CaCO<sub>3</sub>量较少且

未形成棒状或针状,15次循环热冲击后,Ca(OH)<sub>2</sub>充分与CO<sub>2</sub>接触生成大量CaCO<sub>3</sub>且形成规则的棒状或针状晶体。说明该材料的抗热震性能良好。

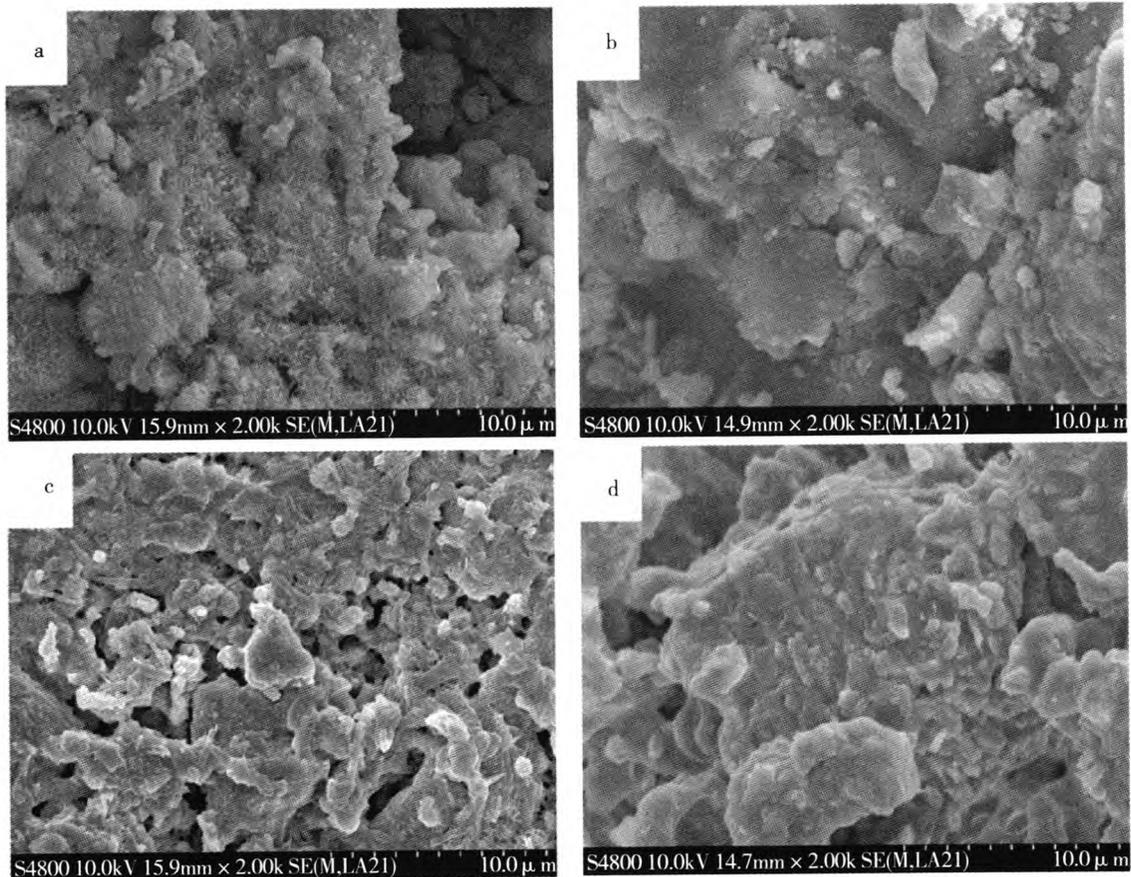
### 3 结论

(1) 以镁渣、高岭土和Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>为原料,在1250℃下常压烧结可以制备主晶相为C<sub>2</sub>AS和CAS<sub>2</sub>的C<sub>2</sub>AS-CAS<sub>2</sub>复相耐火材料,其密度为1.639g/cm<sup>3</sup>、耐压强度为65.3MPa。

(2) 烧结前后试样的横向线收缩率及纵向线收缩率分别为3.5%和4.2%,一致性较好,可以保证烧结后的试样具有较为一致的几何尺寸。

(3) 水化反应仅在C<sub>2</sub>AS-CAS<sub>2</sub>复相耐火材料的表面发生,具有良好的抗水化性能。

(4) C<sub>2</sub>AS-CAS<sub>2</sub>复相耐火材料在500℃↔100℃间经过10次、15次循环热冲击后,在断面及表面处未发现裂痕,说明其具有良好抗热震性能。



(a)10次、表面;(b)10次、断面;(c)15次、表面;(d)15次、断面

图5 不同热震次数的表面和断面形貌图

Fig. 5 The SEM of samples after thermal shock

**参考文献:**

- [1]肖力光,王思宇,雒锋. 镁渣等工业废渣应用现状的研究及前景分析[J]. 吉林建筑工程学院学报,2008,25(1):1-7.
- [2]赵爱琴. 利用镁渣研制新型墙体材料[J]. 山西建筑,2003(17):48-49.
- [3]丁庆军,李悦,胡曙光,等. 镁渣作水泥混合材的研究[J]. 水泥工程,1998(3):37-39.
- [4]吴建锋,梁凤,徐晓虹,等. 镁渣多孔陶瓷滤球气孔率的调控[J]. 陶瓷学报,2010,31(1):20-24.
- [5]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.
- [6]冯芙蓉,柴跃生,田玉明,等. 烧结制度对钙长石质耐火材料显微结构的影响[J]. 材料科学,2012(2):83-88.
- [7]YUMING TIAN,ZHENG GUAN LIU,PINBO BAI, et al. Study on Hydration Resistance property of Gehlenite-Forsterite Refractory Material [J]. Advanced Materials Research,2012,(391-392):447-451.
- [8]YUESHENG CHAI,YAN QIU,PINBO BAI, et al. Study on the Application of High Calcium Magnesium Slags to Light Heat-insulation Refractory Materials[J]. Advanced Materials Research,2012,(391-392):462-466.
- [9]于景坤,姜茂发. 耐火材料性能测定与评价[M]. 北京:冶金工业出版社,2001.
- [10]全国耐火材料标准化技术委员会. 耐火材料标准汇编(下)[M]. 北京:中国标准出版社,2005.

**Preparation and Properties of C<sub>2</sub>AS-CAS<sub>2</sub> Composite Refractory**

TIAN Yu-ming<sup>1</sup>, BAI Pin-bo<sup>1</sup>, Qiu Yan<sup>1</sup>, QIN Yu-xing<sup>2</sup>, MA Ban-shuan<sup>1</sup>, HU Peng-fei<sup>1</sup>, CHAI Yue-sheng<sup>1</sup>

(1. Mg & Mg-Alloy Eng Tech Research Center, Taiyuan University of Science and Technology, Taiyuan 030024, China; 2. State Intellectual Property Office, Beijing 100083, China)

**Abstract:** To make full use of magnesium slags, the C<sub>2</sub>AS-CAS<sub>2</sub> composite refractory was sintered by using magnesium slags, kaolin and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at normal pressure. The phases, microscopy, compressive strength, size deviation, thermal shock and anti-hydration property of samples were analyzed by XRD, FE-SEM, EDS, mechanical testing and others techniques. The results show that the main phases of the samples are C<sub>2</sub>AS and CAS<sub>2</sub>; the compressive strength is up to 65.3 Mpa; the samples have well anti-hydration property and thermal shock resistance.

**Key words:** C<sub>2</sub>AS-CAS<sub>2</sub>, refractory, anti-hydration, thermal shock

## C2AS-CAS2复相耐火材料的制备及其性能研究

作者: [田玉明](#), [白频波](#), [邱龚](#), [秦宇星](#), [马半栓](#), [胡鹏飞](#), [柴跃生](#), [TIAN Yu-ming](#), [BAI Pin-bo](#), [Qiu Yan](#), [QIN Yu-xing](#), [MA Ban-shuan](#), [HU Peng-fei](#), [CHAI Yue-sheng](#)

作者单位: [田玉明,白频波,邱龚,马半栓,胡鹏飞,柴跃生,TIAN Yu-ming,BAI Pin-bo,Qiu Yan,MA Ban-shuan,HU Peng-fei,CHAI Yue-sheng\(太原科技大学镁及镁合金工程中心,太原,030024\)](#), [秦宇星,QIN Yu-xing\(国家知识产权局,北京,100083\)](#)

刊名: [太原科技大学学报](#)

英文刊名: [Journal of Taiyuan University of Science and Technology](#)

年, 卷(期): 2013, 34(1)

本文链接: [http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical\\_tyzxjxyxb201301006.aspx](http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical_tyzxjxyxb201301006.aspx)