

纳米技术在耐火材料中的应用研究

汪厚植, 赵惠忠, 顾华志, 王周福, 邓勇跃

(湖北省耐火材料与高温陶瓷重点实验室(武汉大学), 湖北 武汉, 430081)

摘要: 简要介绍几种无机纳米材料前驱体及粉体的制备, 详细介绍了纳米前驱体及粉体在纳米复合耐火材料制备过程中的应用。初步研究表明, 将纳米粉体或其前驱体引入耐火材料中, 既可起到更紧密的充填作用, 又能起到促进烧结、改变内部结构的作用, 还能提高反应活性和催化作用, 可进一步提升耐火材料的性能。

关键词: 耐火材料; 纳米材料; 前驱体

中图分类号: TB303 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-3090(2005)02-0130-04

Application of Nanotechnology in Refractories

WANG Hou-zhi, ZHAO Hui-zhong, GU Hua-zhi, WANG Zhou-fu, DENG Yong-yue

(Hubei Refractory and High-temperature Ceramics Key Laboratory (Wuhan University of Science and Technology), Wuhan 430081, China)

Abstract: In this paper, the preparation of several types of precursor and powder of inorganic nanometer material is introduced, and so are the application of precursors and powders to refractory manufacture. The study shows that the nanometer powder or precursor introduced into the refractory can compact the material, improve sintering, better the microstructure, and increase the reaction activity and catalyst functions. In other words, the nanometer powder or its precursor can enhance the refractory property.

Key words: refractory; nanometer material; precursor

近几年来, 中国纳米科技发展势头强劲, 产业界也正在致力于建立纳米技术产业。耐火材料是材料学科的一个分支学科, 它一直伴随着高温技术和材料学科的进步而发展。纳米科技是一门新的交叉学科, 纳米材料是材料学科的一个热门新分支。如何采用先进的技术, 制备出高纯、廉价、无团聚的纳米级粉体材料以及将纳米技术应用于耐火材料以提升耐火材料的性能一直是我们思考的问题。本文主要介绍笔者近年来所开展的相关纳米材料的制备及其在耐火材料中应用的基础工作。

1 纳米粉体制备

纳米粉体的制备方法众多。传统的机械磨磨法很难获得纳米粉体, 主要原因是粉体团聚严重, 且颗粒分布不均匀, 目前制备纳米粉体材料主要

采用合成法。我们以工业化为前提, 采用合适的方法, 制备不同的纳米粉体。对于液相合成法, 首先制得含溶剂纳米材料前驱体, 必须配合适当的干燥方法, 才能获得理想的纳米粉体。图 1 示出了用不同方法制备出的纳米粉体材料的显微结构照片^[1,2]。

图 1 不同方法制备的不同化学组成纳米粉体的 TEM
a—Sol-Gel-SCFD 法制备的 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 纳米凝胶粉; b—Sol-Gel-VFD 法制备的 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 纳米粉体; c—Sol-Gel-SD 法制备的莫来石前驱体; d—CVD 法制备的纳米碳粉体

收稿日期: 2005-04-19

基金项目: 湖北省自然科学基金资助项目(2003ABA079); 湖北省科技攻关重点资助项目(2001AA101B07)。

作者简介: 汪厚植(1942-), 男, 湖北省耐火材料与高温陶瓷重点实验室(武汉大学), 教授, 博士生导师。

2 纳米材料在耐火材料中的应用

2.1 纳米复合刚玉砖及镁铬砖

采用一定的混合工艺,将少量纳米粉添加到配料组成系统中。如在刚玉砖的配料中加入少量纳米 Al_2O_3 和纳米 SiO_2 ,在镁铬砖的配料中加入纳米 Fe_2O_3 ,均可以明显地提高试样的力学性能指标。如图 2、图 3 所示。

图 2 为纳米 SiO_2 复合刚玉砖抗折强度和耐压强度的实验测试结果。由图 2 可以看出,纳米 SiO_2 的加入,可大幅度地提高试样的力学性能,特别是当加入量为 1%~2% 时,经 1 450,1 550 $^{\circ}C$ 烧成的试样,其强度与没加纳米材料的相比增加了 1.5~2.0 倍,如以无纳米粉的试样和加入 2% 纳米 SiO_2 时的试样相比,耐压强度则分别从 45.8, 60.5 MPa 上升到 170.4,179.6 MPa^[3]。

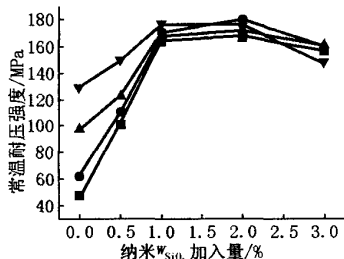


图 2 纳米 SiO_2 对试样烧结与力学性能的影响

■—1 450 $^{\circ}C$; ●—1 550 $^{\circ}C$;
▲—1 650 $^{\circ}C$; ▼—1 750 $^{\circ}C$

图 3 为纳米 Fe_2O_3 加入量对镁铬质耐火材料的力学性能的影响测试结果。由图 3 可以看出,试样的抗折强度均由于纳米 Fe_2O_3 加入而大幅度地提高^[4]。

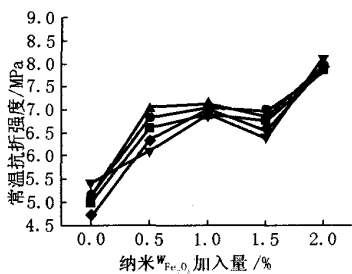


图 3 纳米氧化铁对试样力学性能的影响

■—1 500 $^{\circ}C$; ●—1 550 $^{\circ}C$;
▲—1 600 $^{\circ}C$; ▼—1 650 $^{\circ}C$; ◆—1 700 $^{\circ}C$

图 4 为经 1 700 $^{\circ}C \times 3 h$ 处理后的试样断口 SEM 照片,其中图 4(a) 和为未添加纳米粉的对照样 SEM 照片,图 4(b) 为添加纳米 Fe_2O_3 试样的断口 SEM 照片。从图 4 中可看出, $MgO-Cr_2O_3$ 质耐火材料中加入纳米氧化铁前后显微结构发生了很大变化。这种显微结构的差异是直接导致试样力学性能不同的原因。

大的变化。这种显微结构的差异是直接导致试样力学性能不同的原因。

图 4 镁铬砖试样加入纳米氧化铁前后的断口 SEM 形貌

2.2 纳米复合 $Al_2O_3-SiC-C$ 浇注料

$Al_2O_3-SiC-C$ 浇注料因其优良的性能在铁沟中得到稳定、广泛的应用。为了进一步提高 $Al_2O_3-SiC-C$ 浇注料的高温性能,特别是高温力学强度,用硅铝凝胶粉替代纯铝酸钙水泥作为结合剂,它的引入可明显地降低 Sialon 的生成温度,并能促进 β -Sialon 相的生成。因此,纳米 $Al_2O_3-SiO_2$ 凝胶粉复合的 $Al_2O_3-SiC-C$ 耐火浇注料具有高的 高温抗折强度(1 400 $^{\circ}C \times 0.5 h$),如图 5 所示。

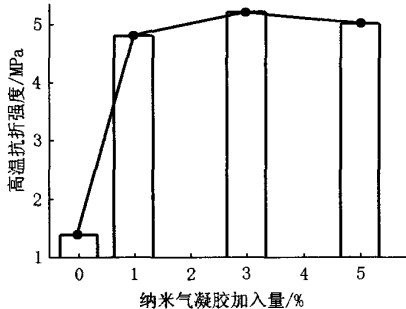


图 5 凝胶粉加入量对 $Al_2O_3-SiC-C$ 浇注料高温抗折强度的影响

图 6 为经中温及高温处理后纳米复合 $Al_2O_3-SiC-C$ 浇注料的基质 X-射线衍射分析结果。由图 6 可见,添加凝胶粉后,纳米复合 $Al_2O_3-SiC-C$ 浇注料中 Sialon 的生成温度降低,中温 1 100 $^{\circ}C$ 已发现 β -Sialon,而采用水泥结合的 $Al_2O_3-SiC-C$ 浇注料,在 1 100 $^{\circ}C$ 时只出现 Si_3N_4 过渡相。

这类纳米复合 $Al_2O_3-SiC-C$ 耐火浇注料已完成在国内某钢厂 2 号高炉(1 536 m^3) 主沟(包括砂口)上的工业试验。在不修补的情况下一次性通铁量达到 15.79 万 t,超过同类非纳米复合 $Al_2O_3-SiC-C$ 浇注料 12 万 t 的水平,目前正在国内其他铁厂高炉铁沟上推广应用^[5]。

2.3 ZrO_2/ZrO_2 复合及 $Cr_2O_3/MgO-Cr_2O_3$ 复合耐火材料

ZrO_2 质定径水口扩径快速率决定着小方坯连铸的寿命。分析表明,其扩径的主要原因是制品强度低、气孔大,因此采取纳米技术,降低 ZrO_2 质

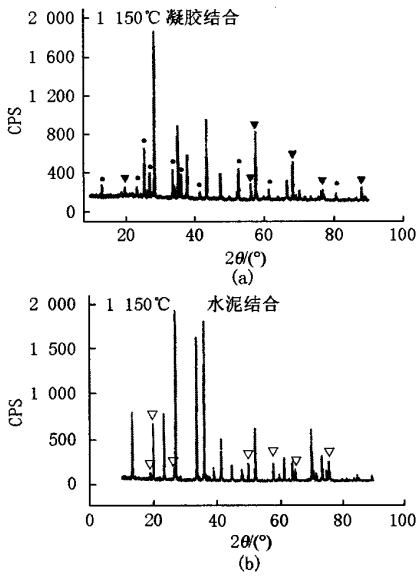


图6 不同结合系统结合的 $Al_2O_3-SiC-C$ 浇注料试样烧后基质部分 XRD 图谱
●— β -Sialon; ▼— O' -Sialon; ▽— Si_2N_2O

定径水口的气孔,有望能提高其使用性能。

图7为 ZrO_2 质定径水口纳米复合前后的显微形貌照片。由图7可见,复合前后的致密度发生了很大的变化,SEM及XRD测试表明,定径水口的小气孔大多被几个纳米的 ZrO_2 微粒子充填。

图7 定径水口处理前后的 SEM 照片

a—纳米复合前;b—纳米复合后

纳米 ZrO_2 复合后的 ZrO_2 定径水口坯体,经 $1500\text{ }^\circ\text{C} \times 6\text{ h}$ 烧成后与纳米复合前的 ZrO_2 定径水口经 $1800\text{ }^\circ\text{C} \times 6\text{ h}$ 烧成后的体积密度和显气孔率相同,且纳米复合后试样经 $1800\text{ }^\circ\text{C} \times 6\text{ h}$ 烧成后,其中的显气孔率从19%降到11%。

从纳米复合前后 ZrO_2 定径水口的孔径变化可知,纳米复合前的试样,其中的孔径多数集中在 100 nm 左右,而经纳米复合处理后的试样,其孔径和孔容均变小,多数集中在 10 nm 。可见,纳米粒子主要充填于气孔中起着充填作用并促进烧结^[6]。

$MgO-Cr_2O_3$ 质耐火材料的烧结机理为蒸发-凝结过程,由于 Cr_2O_3 在高温烧结条件下存在着易蒸发性及高的蒸发速率,因此一般镁铬质耐火材料均存在显气孔率高、孔径大、体积密度低等缺

万方数据

点,从而影响着其抗熔渣的侵蚀性能。生产实践表明,降低 $MgO-Cr_2O_3$ 耐火材料的显气孔率和孔径,提高其 Cr_2O_3 含量,均可提高其抗渣性能。

图8为镁铬质耐火材料经不同纳米技术处理后试样的孔体积分布图。从图8中可以看出,经纳米技术处理后,试样中分布于 $20\text{ }\mu\text{m}$ 处的孔体积(也称孔容)明显下降。这表明,纳米技术对降低镁铬质耐火材料的显气孔率、提高其体积密度有利(见图9),从而有望能提高处理后镁铬砖的抗渣性能。从显微结构上看,不管经多少温度处理,用 $MgO-Cr_2O_3$ 溶胶处理后试样的孔周围均形成了一层致密的 $MgO-Cr_2O_3$ 质沉积层,见图10。

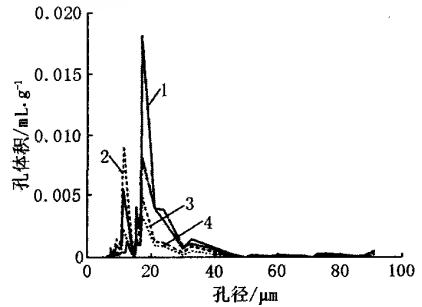


图8 试样的孔体积分布

1—未处理;2— 0.5 mol/L ;3— 0.8 mol/L ;4— 1.0 mol/L

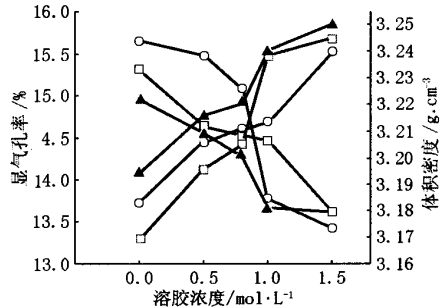


图9 试样的显气孔率及体积密度

□— $110\text{ }^\circ\text{C} \times 3\text{ h}$; ▲— $800\text{ }^\circ\text{C} \times 3\text{ h}$; ○— $1500\text{ }^\circ\text{C} \times 3\text{ h}$

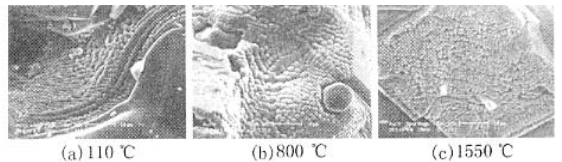


图10 不同温度处理后试样中孔的表面结构

2.4 包覆纳米氧化物薄膜石墨

碳具有不易被钢水和熔渣所润湿以及高的导热性等特性,加入到以氧化物为主的浇注料中能使其性能得到大大的改善。因此,目前含碳浇注料的研究和开发已成为耐火材料行业中的一个热点。由于水对石墨表面的不润湿性,使石墨在浇注料中难于分散,影响浇注料的流动性,这已成为

妨碍含碳浇注料进一步发展及应用的首要问题。

为对石墨表面进行改性处理,通过各种无机盐的水解,在天然鳞片石墨表面包覆纳米氧化物薄膜。

各种氧化物纳米薄膜包覆的石墨经 500 °C 处理后,其表面包覆的氧化物均以无定形的方式存在,包覆于石墨表面的氧化物与石墨形成了 C—O—M(M 代表金属元素)键,具有化学吸附的特征。石墨经纳米氧化物包覆后颗粒形状发生了变化,其平均粒度增加,表面分形维数增加,比表面积增加。图 11(a)为未包覆的石墨,图 11(b)为三氧化二铝包覆石墨,图 11(c)为三氧化二铬包覆石墨,图 11(d)为二氧化钛包覆石墨,图 11(e)为二氧化锆包覆石墨。

图 11 纳米氧化物包覆石墨的 SEM 照片

纳米氧化物包覆石墨与水的润湿角相对于未处理石墨都大大地降低,见图 12。在水中的 Zeta 电位表现出与所包覆的纳米氧化物相似的行为,见图 13;包覆三氧化二铝的石墨表现出更为良好的亲水性,其悬浮液的粘度和沉降体积比未处理石墨大大地降低。加入分散剂后可使悬浮液的粘度进一步降低,分散稳定性提高。

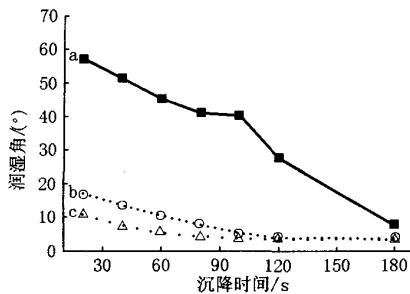


图 12 不同纳米氧化铝包覆量的石墨的润湿角与测定时间的关系

■—5% Al₂O₃ 包覆石墨;○—10% Al₂O₃ 包覆石墨;△—30% Al₂O₃ 包覆石墨

另外,包覆纳米三氧化二铝的石墨的氧化反应表现活性提高,抗氧化能力增强。石墨表面包覆二氧化钛对抗氧化性无大的改善,包覆二氧化锆和三氧化二铬的石墨的抗氧化能力降低,这

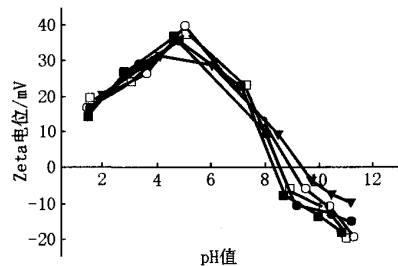


图 13 不同 Al(OH)₃ 加入量的氧化铝包覆石墨的 Zeta 电位与 pH 值的关系

■—10%;□—15%;●—20%;○—25%;▼—30%

是二氧化锆和三氧化二铬对碳-氧反应的催化作用造成的。同时,由纳米二氧化钛包覆石墨所制备的镁碳浇注料在石墨含量 < 9% 质量分数时,其物理性能较为良好,抗氧化性和抗侵蚀性能均优于未处理石墨制备的镁碳浇注料。

3 结论

(1) 采用纳米技术制备的、具有纳米结构的(分散相尺寸至少有一维小于 100 nm)、性能更优的耐火材料,可以称为纳米复合耐火材料。

(2) 研究表明,纳米粉体确实对耐火材料的性能有明显的提升作用。

(3) 本研究中制备纳米粉体成本相对较高,如何降低纳米粉体的制备成本,是纳米材料能否在耐火材料行业广泛推广应用的关键之一。

参 考 文 献

- [1] 赵惠忠,雷中兴,汪厚植,等. Sol-Gel-SCFD 法制备纳米莫来石[J]. 无机材料学报, 2004, 19(3): 471—476.
- [2] 赵惠忠,计道珺,雷中兴,等. 纳米莫来石的合成及其表征[J]. 硅酸盐学报, 2003, 31(12): 1214—1220.
- [3] 赵惠忠,吴斌,汪厚植,等. 纳米 Al₂O₃、SiO₂ 对刚玉质耐火材料烧结及力学性能的影响,耐火材料[J]. 2002, 36(4): 69—74.
- [4] 赵惠忠,李红,魏建修,等. 纳米 Fe₂O₃ 对镁铬质耐火材料烧结及力学性能的影响[J]. 耐火材料, 2003, 37(5): 256—258.
- [5] 吕春燕. 原位生成 Sialon 增强 Al₂O₃-SiC-C 铁沟浇注料研究[D]. 武汉: 武汉科技大学, 2004.
- [6] 唐勋海. 纳米 ZrO₂ 前驱体溶胶制备及其对定径水口表面处理的研究[D]. 武汉: 武汉科技大学, 2004.

[责任编辑 徐前进]

纳米技术在耐火材料中的应用研究

作者: [汪厚植](#), [赵惠忠](#), [顾华志](#), [王周福](#), [邓勇跃](#), [WANG Hou-zhi](#), [ZHAO Hui-zhong](#), [GU Hua-zhi](#), [WANG Zhou-fu](#), [DENG Yong-yue](#)

作者单位: [湖北省耐火材料与高温陶瓷重点实验室\(武汉科技大学\)](#), 湖北, 武汉, 430081

刊名: [武汉科技大学学报\(自然科学版\)](#) 

英文刊名: [JOURNAL OF WUHAN UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY\(NATURAL SCIENCE EDITION\)](#)

年, 卷(期): 2005, 28(2)

被引用次数: 10次

参考文献(6条)

1. [赵惠忠](#); [雷中兴](#); [汪厚植](#) SoI-Gel-SCFD法制备纳米莫来石[期刊论文]-[无机材料学报](#) 2004(03)
2. [赵惠忠](#); [计道珺](#); [雷中兴](#) 纳米莫来石的合成及其表征[期刊论文]-[硅酸盐学报](#) 2003(12)
3. [赵惠忠](#); [吴斌](#); [汪厚植](#) 纳米Al₂O₃、SiO₂对刚玉质耐火材料烧结及力学性能的影响[期刊论文]-[耐火材料](#) 2002(04)
4. [赵惠忠](#); [李红](#); [魏建修](#) 纳米Fe₂O₃对镁铬质耐火材料烧结及力学性能的影响[期刊论文]-[耐火材料](#) 2003(05)
5. [吕春燕](#) 原位生成Sialon增强Al₂O₃-SiC-C铁沟浇注料研究[学位论文] 2004
6. [唐勋海](#) 纳米ZrO₂前驱体溶胶制备及其对定径水口表面处理的研究[学位论文] 2004

本文读者也读过(3条)

1. [李晓伟](#). [杨林](#). [钱忠俊](#) 纳米技术在不定形耐火材料中的应用[会议论文]-2005
2. [桂明玺](#). [王守权](#) 采用纳米技术开发耐火材料[期刊论文]-[国外耐火材料](#)2005, 30(1)
3. [赵惠忠](#). [汪厚植](#). [Zhao Huizhong](#). [Wang Houzhi](#) 纳米技术在耐火材料中的应用及研究进展[期刊论文]-[武汉科技大学学报\(自然科学版\)](#)2008, 31(3)

引证文献(11条)

1. [贺中央](#) [连铸用功能耐火材料的现状及发展趋势](#)[期刊论文]-[耐火材料](#) 2011(6)
2. [甘明亮](#). [燕飞](#). [贺中央](#). [王文毅](#). [罗三峰](#). [李士强](#) 纳米碳酸钙加入量对刚玉质浇注料性能的影响[期刊论文]-[武汉科技大学学报\(自然科学版\)](#) 2009(2)
3. [曾伟](#). [王玺堂](#). [张保国](#) 添加剂对硅溶胶结合刚玉浇注料流动性和常温物理性能的影响[期刊论文]-[武汉科技大学学报\(自然科学版\)](#) 2008(6)
4. [姜东梅](#). [李红霞](#). [王战民](#). [曹喜营](#) 纳米科技在耐火材料中的研究现状及发展趋势[期刊论文]-[耐火材料](#) 2006(4)
5. [熊继全](#). [李鹏](#). [彭云涛](#). [丛培源](#). [任嵬](#). [何银儿](#) 一种硅溶胶结合高炉压入料的性能及应用[期刊论文]-[耐火材料](#) 2011(5)
6. [王世清](#) 溶胶结合快干浇注料的研制及其工业应用[期刊论文]-[工业炉](#) 2012(4)
7. [熊继全](#). [代洁](#). [彭云涛](#). [方昌荣](#). [任强](#). [程鹏](#) 硅溶胶结合刚玉-莫来石浇注料的研制及应用[期刊论文]-[耐火材料](#) 2011(2)
8. [熊继全](#). [代洁](#). [方昌荣](#). [彭云涛](#) 硅溶胶对刚玉浇注料性能的影响[期刊论文]-[耐火材料](#) 2010(4)
9. [贺中央](#). [赵惠忠](#). [袁红](#). [丛培源](#). [孙加林](#) Al₂O₃-SiO₂超微粉的性能分析及应用研究[期刊论文]-[武汉科技大学学报\(自然科学版\)](#) 2008(6)
10. [赵惠忠](#). [汪厚植](#) 纳米技术在耐火材料中的应用及研究进展[期刊论文]-[武汉科技大学学报\(自然科学版\)](#) 2008(3)
11. [王焕平](#). [张启龙](#). [杨辉](#) 纳米粉体对低温烧结CMS微波介质陶瓷的改性[期刊论文]-[电子元件与材料](#) 2006(9)

本文链接: http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical_whkjdxxb200502007.aspx