

定形耐火材料的高温耐磨性研究

王晓利¹⁾ 彭西高^{1,2)} 石干¹⁾ 孙加林²⁾

1) 中钢集团洛阳耐火材料研究院有限公司 河南省特种耐火材料重点实验室 河南洛阳 471039

2) 北京科技大学 材料科学与工程学院 北京 100083

摘要 用高温耐磨试验装置研究了高铝砖、刚玉砖、氮化硅结合碳化硅砖和黏土结合碳化硅砖 4 种定形制品在高温下的耐磨性。结果表明:耐火制品的磨损量随温度的变化曲线可分为两种类型,非氧化物材料(氮化硅结合碳化硅砖)的磨损量-温度曲线接近水平直线,即在整个试验温度区域中($25 \sim 1400^{\circ}\text{C}$)磨损量几乎没有变化;氧化物(或氧化物结合)耐火制品(高铝砖、刚玉砖和黏土结合碳化硅砖)在一定温度范围内磨损量变化不大,温度达到某值以上,磨损量大幅度降低,此温度对应为该种材料开始塑性变形温度。高铝砖、刚玉砖、黏土结合碳化硅砖磨损量开始明显下降的温度点分别为 800、1 000 和 600 $^{\circ}\text{C}$ 。影响不同材质耐火砖的高温耐磨性的因素有物相组成、玻璃相性质以及工艺因素等。

关键词 定形耐火制品, 耐磨性, 高温, 冲蚀磨损

冲蚀磨损是工业生产设备常见的一种磨损形式^[1], 高温条件下固体粒子的冲蚀磨损是造成工业窑炉衬体材料损坏的一个重要因素。随着耐磨耐火材料在循环流化床锅炉、垃圾焚烧炉等领域的广泛应用, 要求其具有较高的抗冲蚀磨损性能。近年来, 国内外众多学者对耐火材料的磨损研究做了大量工作, 但是大多是常温下的磨损研究^[2~3]。然而, 常温条件下测试的耐磨性并不能反映耐火材料在高温条件下的耐磨性, 相同的耐火材料在常温下和高温下的矿物相性质是不同的, 尤其是材料的结合相, 并由此影响耐火材料的高温耐磨性。对于中、高温条件下耐火材料磨损研究的报道较少, 仅有几篇关于高铝-碳化硅质、高铝质等水泥结合浇注料的高温耐磨性研究^[4~5]。

本工作选择高铝砖、刚玉砖、氮化硅结合碳化硅砖和黏土结合碳化硅砖 4 种循环流化床锅炉、垃圾焚烧炉常用的定形耐火制品作为研究对象, 探索不同材质定形耐火制品的高温耐磨特征。

1 试验

1.1 试样制备

采用的样品为高铝砖、刚玉砖、氮化硅结合碳化硅砖和黏土结合碳化硅砖 4 种定形耐火制品, 将其切割成 $100 \text{ mm} \times 100 \text{ mm} \times 30 \text{ mm}$ 的试样。4 种定形制品的理化性能指标见表 1。

表 1 不同材质定形制品的化学组成和物理性能
Table 1 Chemical compositions and physical properties of shaped products

试样种类 w/%	高铝砖	刚玉砖	氮化硅结合 碳化硅砖	黏土结合 碳化硅砖
	Al_2O_3	77.92	99.17	-
SiC	-	-	74.60	80.15
体积密度/($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	2.59	3.18	2.68	2.57
显气孔率/%	22	19	13	17
常温抗折强度/MPa	15	18	42	33
常温耐压强度/MPa	95	90	144	157
荷重软化开始温度/ $^{\circ}\text{C}$	1 503	>1 700	>1 700	1 498

1.2 试验设备和方法

试验用高温耐磨试验机是采用 GB/T 18301《常温耐磨性试验方法》的测试原理, 由洛阳谱瑞慷达公司生产的高温耐磨试验机, 它采用密闭的双仓结构, 避免冷高压空气进入样品仓, 从而减少了样品仓的热量流失, 保持了样品仓温度的稳定。在高压空气喷吹过程中, 试样表面的温度变化稳定在 20°C 以内。样品室通过硅碳棒发热体加热至试验温度, 并在试验温度保温 30 min; 磨损介质采用标准碳化硅砂(36#)。

磨损量 A 采用体积变化计算方法, 其具体方法按 GB/T 18301《常温耐磨性试验方法》进行。

* 王晓利: 女, 1982 年生, 硕士研究生。

E-mail: gedx_wxl@163.com

收稿日期: 2009-01-08

编辑: 卜相娟

2 结果与讨论

2.1 温度对耐火制品高温耐磨性的影响

图 1 为 4 种耐火制品磨损量与试验温度的关系曲线。从图 1 中可以看出:高铝砖、刚玉砖和黏土结合碳化硅砖 3 种氧化物(或氧化物结合)耐火材料的高温磨损量曲线有一个共同特征:在一定温度范围内,磨损量变化不大;但温度超过某值,磨损量大幅度降低。其原因可能为,随温度的升高,耐火制品内部结构会发生由弹性到塑性的转变:材料处于弹性温度段时,随温度的升高,材料组织结构无变化,因此磨损量的变化也不大;材料处于塑性温度段时(如高铝砖的塑性阶段为 800~1 200 ℃^[6]),材料内部少量低熔点矿物熔化(或玻璃相软化)变形导致材料产生塑性,高温条件下该塑性对磨损介质的冲击有一定的缓冲作用,材料的塑性变形吸收磨损介质的冲击动能^[5],阻碍裂纹的产生和扩展,所以磨损量明显降低。对于高铝砖,随试验温度升高,材料塑性变形程度增加,材料磨损量下降幅度增加。

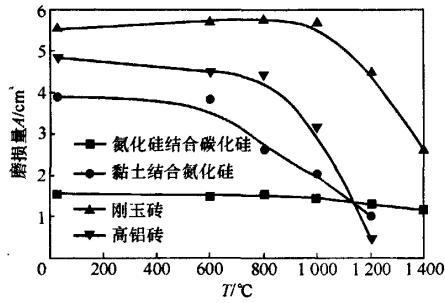


图 1 耐火制品磨损量与试验温度的关系曲线(A-T)
Fig. 1 Abrasion volume loss - temperature curves of shaped products

虽然耐火制品随温度的升高内部结构会发生由弹性到塑性的转变,但由于材质或结合相的差异,材料出现塑性的温度不同,因此,对应的材料磨损量开始大幅度降低的温度点也不相同。从图 1 可以看出,刚玉砖磨损量开始降低的温度点为 1 000 ℃,而高铝砖在 800 ℃,因为高铝砖的杂质含量较高,会在较低温度产生液相,使材料处于塑性状态,磨损量开始大幅度降低。同样原因黏土结合碳化硅砖磨损量开始大幅度下降的温度点约在 600 ℃。

非氧化物材料氮化硅结合碳化硅砖的高温磨损量曲线具有另一特征,在整个试验温度范围其磨损量几乎没有变化,其磨损量-温度曲线接近水平直线。氮化硅结合碳化硅材料所用原料纯度较高,最终生成的氮化硅将坚硬的碳化硅结合起来,形成致密的网络结构。由于氮化硅和碳化硅均为共价键极强的化合

物,在高温状态下仍保持较高的键合能力,材料不含低熔点物相,在试验温度范围内,氮化硅结合碳化硅砖仍处于弹性温度范围,所以磨损量随温度的升高几乎没有变化。在 1 000 ℃以上,砖的磨损量稍有降低,是氧化气氛下试样表面被氧化生成氧化硅薄膜造成增重对磨损量计算产生影响的结果。

2.2 材质对耐火制品高温耐磨性的影响

图 2 为 4 种耐火制品在 1 000 和 1 200 ℃时磨损量的比较。从图 2 中可以看出:

(1) 1 000 ℃时,两种碳化硅砖磨损量较低,耐磨性较强。这是因为两种碳化硅砖的主晶相均为 SiC, SiC 的 Si 与 C 间高键能共价键结构赋予了材料高硬度,其莫氏硬度达到 9.5。而刚玉砖和高铝砖中主晶相为刚玉相和莫来石,莫氏硬度分别为 9 和 6~7。所以从矿物相组成的角度来看,碳化硅砖具有更好的耐磨性。

(2) 1 000 ℃时,氮化硅结合碳化硅砖比黏土结合碳化硅砖有更好的耐磨性。分析其原因可能是:氮化硅结合碳化硅砖中矿物相组成为碳化硅和氮化硅,这两种矿物相的硬度高,强度大;而黏土结合碳化硅材料物相主要是碳化硅,还有少量莫来石和玻璃相,从矿物组成来看,显然前者耐磨性更好。

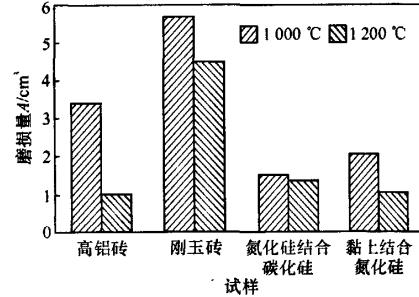


图 2 4 种耐火制品在 1 000 和 1 200 ℃时的磨损量
Fig. 2 Abrasion volume loss of shaped products at 1 000 and 1 200 °C

(3) 1 000 ℃时刚玉砖的磨损量大于高铝砖的。刚玉砖和高铝砖的主晶相分别为刚玉和莫来石、刚玉,显然刚玉比莫来石更耐磨,从矿物相组成的角度无法说明这一现象。从试样的显微结构(见图 3)来分析,高铝砖的基质与骨料结合得较好,颗粒与基质之间形成较密实的过渡带,使其结构较致密;而刚玉砖中的刚玉骨料与基质之间的结合程度欠佳,基质的烧结状态也不及高铝砖。所以当磨损介质冲蚀试样表面时,由于基质与骨料结合得不牢固,基质部分容易被冲刷掉,留下裸露的骨料,使其磨损量更大。而高铝砖中基质与骨料结合得较好,磨损介质冲蚀试样表面时,基质与骨料被磨损的程度较为均匀,磨损量要小一些(两种材料 1 000 ℃磨损后试样表面见图

4)。因此对于这两种材料的耐磨性而言,工艺因素比矿物组成起更重要的作用。

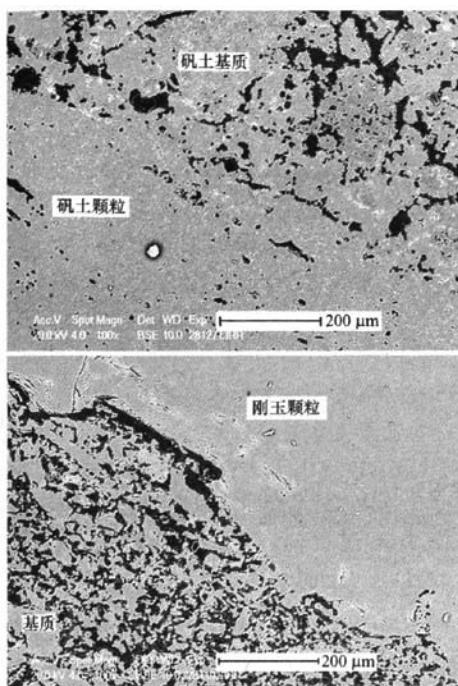


图3 高铝砖和刚玉砖的显微结构照片

Fig. 3 SEM photographs of high alumina brick and corundum brick

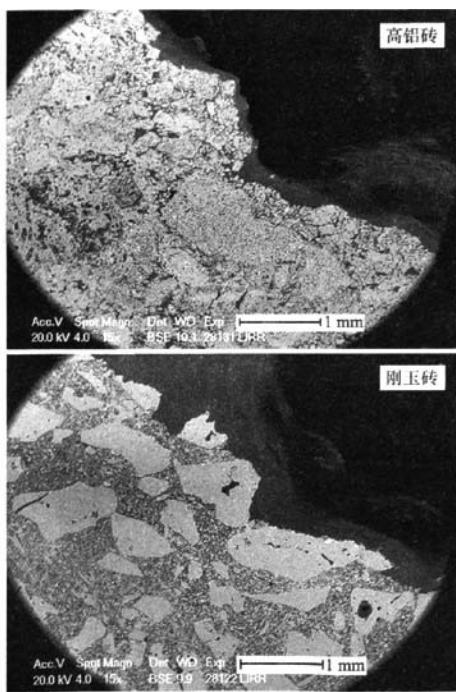


图4 高铝砖和刚玉砖于1000 °C磨损后表面的显微结构照片
Fig. 4 SEM photographs of high alumina brick and corundum brick (after abrasive experiment at 1000 °C)

(4) 1 200 °C时,4种耐火砖的磨损量排列顺序与1 000 °C的有较大差异。1 200 °C高铝砖的磨损量最小,其次为黏土结合碳化硅砖,再次为氮化硅结合碳化硅砖,刚玉砖的磨损量最大。高纯的刚玉砖和氮化硅结合碳化硅砖内部结构受温度升高的影响小,而黏土结合碳化硅砖和高铝砖杂质含量均较高,在高温下玻璃相的黏度降低,对磨损介质有较大的缓冲作用,提高材料的耐磨性,其作用超过物相类型对耐磨性的影响,尤其以高铝砖为甚,这就是1 200 °C高铝砖的耐磨性甚至优于两种碳化硅砖的原因。

3 结论

(1) 耐火制品的耐磨性随温度的变化趋势可以分为两种类型:非氧化物材料(氮化硅结合碳化硅砖)的磨损量-温度曲线接近水平直线,即在整个试验温度区域中磨损量几乎没有变化;氧化物耐火制品类的耐磨性随温度的变化趋势可以分为弹性阶段和塑性阶段,材料处于弹性段,随温度的升高,磨损量几乎无变化;继续升高温度,当材料达到塑性变形阶段,磨损量大幅度降低。

(2) 不同材质耐火制品产生塑性变形的温度不同,耐火制品磨损量开始大幅度降低的温度点不同,高铝砖、刚玉砖、黏土结合碳化硅砖磨损量开始明显下降的温度点分别为800、1 000和600 °C。

(3) 耐火材料的矿物组成会影响其高温耐磨性能,以耐磨矿物相为主晶相的耐火材料更耐磨。1 000 °C以下,以碳化硅为主晶相的碳化硅砖高温耐磨性优于分别以刚玉、莫来石为主晶相的刚玉砖和高铝砖,而高铝砖的耐磨性好于刚玉砖的,是由于工艺方面的因素影响——材料的烧结状态;1 200 °C下,耐火材料的玻璃相黏度降低,能缓冲磨损,提高材料的耐磨性,其作用超过矿物相种类对耐磨性的影响。

参考文献

- [1] 李诗卓,董祥林.材料的冲蚀磨损与微动磨损[M].北京:机械工业出版社,1987:2-5.
- [2] 彭西高,孙加林,李福燊,等.冲击参数对氧化铝基耐火材料常温耐磨性的影响[J].耐火材料,2008,42(3):178-183.
- [3] 刘根容.耐磨耐火浇注料的开发与应用[J].耐火材料,1999,33(2):87-89.
- [4] Simmat R, Brüggemann C, Krause O, et al. High temperature abrasion resistance of refractory products[C]//Proc of UNITECR '07, Dresden, Germany, 2007:514-517.
- [5] Brüggemann C, Krause O, Pötschke J, et al. High temperature abrasion

resistance of cement-based refractories [C] // 48th International Colloquium on Refractories, Aachen, Germany, 2005; 35 - 39.

[6] 任国斌, 尹汝珊, 张海川, 等. $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ 系实用耐火材料 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1988; 302 - 306.

Abrasion resistance of shaped refractories at elevated temperature/Wang Xiaoli, Peng Xigao, Shi Gan, et al//Naihuo Cailiao. -2009, 43(5), 331

Abrasion resistance of four kinds of shaped refractory products (high alumina brick, corundum brick, silicon nitride bonded silicon carbide brick and clay bonded silicon carbide brick) at elevated temperature was researched using high temperature abrasion resistance tester. The result shows that there are two kinds of relation curves of the abrasion volume loss of shaped products vs temperature. The curve of non-oxide Si_3N_4 bonded SiC brick is almost a straight line, which means the abrasion value almost has no change during the whole experimental temperature (25 - 1 400 °C). Abrasion value of oxide or oxide bonded refractory products (high alumina brick, corundum brick, clay bonded silicon carbide brick) has little change during a certain temperature range, and it drops sharply above a fixed temperature at which the material begins to have plastic deformation. The plastic deformation temperatures of high alumina brick, corundum brick and clay bonded silicon carbide brick are 800, 1 000 and 600 °C, respectively. The factors affecting the abrasion resistance of shaped products at elevated temperature are phase compositions, glass phase, technical process factor, and so on.

Key words: Shaped products, Abrasion resistance, High temperature, Erosion

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

(上接 330 页)

Effect of synthesis process of doloma clinker on corrosion resistance of $\text{MgO} - \text{CaO}$ brick/Pan Bo, Yin Guoxiang, Zhang Cuimin, et al//Naihuo Cailiao. -2009, 43(5), 328

The mixture with 45% light calcined dolomite powder digested by water and 55% light calcined magnesite powder was prepared first. The conventional doloma clinker was synthesized by grinding the mixture to ≤ 0.074 mm, pelletizing by wet method pressing, calcining at 1 800 °C and holding for 16 h with coke as fuel. High purity doloma clinker was synthesized by grinding the mixture to ≤ 0.045 mm, pelletizing by dry method pressing, calcining at 1 850 °C and holding for 8 h with heavy oil as fuel. The chemical compositions of two kinds of synthesized doloma clinkers were determined and the microstructures of the clinkers were observed with SEM. $\text{MgO} - \text{CaO}$ bricks were made using the two doloma clinkers and were used for AOD. The impurity compositions of the used bricks were analyzed. The results show that: (1) the purity and density of high purity doloma clinker are superior to those of conventional doloma clinker; (2) the corrosion resistance of the brick prepared using high purity doloma clinker is better than that prepared using conventional doloma clinker.

Key words: Doloma clinker, Magnesia - calcia brick, Synthesis process, Corrosion resistance

Author's address: School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

定形耐火材料的高温耐磨性研究

作者: 王晓利, 彭西高, 石干, 孙加林
作者单位: 王晓利, 石干(中钢集团洛阳耐火材料研究院有限公司, 河南省特种耐火材料重点实验室, 河南洛阳, 471039), 彭西高(中钢集团洛阳耐火材料研究院有限公司, 河南省特种耐火材料重点实验室, 河南洛阳, 471039; 北京科技大学, 材料科学与工程学院, 北京, 100083), 孙加林(北京科技大学, 材料科学与工程学院, 北京, 100083)
刊名: 耐火材料 [STIC PKU]
英文刊名: REFRACTORIES
年, 卷(期): 2009, 43(5)

参考文献(6条)

1. 李诗卓;董祥林 材料的冲蚀磨损与微动磨损 1987
2. 彭西高;孙加林;李福燊 冲击参数对氧化铝基耐火材料常温耐磨性的影响[期刊论文]-耐火材料 2008(03)
3. 刘根容 耐磨耐火浇注料的开发与应用 1999(02)
4. Simmat R;Bruggmann C;Krause O High temperature abrasion resistance of refractory products 2007
5. Bruggmann C;Krause O;Putsehke J High temperature abrasion resistance of cement-based refractories 2005
6. 任国斌;尹汝珊;张海川 Al2O3-SiO2系实用耐火材料 1988

本文读者也读过(5条)

1. 彭西高, 孙加林, 李福燊, 吴学真, 郭腾飞 冲击参数对氧化铝基耐火材料常温耐磨性的影响[期刊论文]-耐火材料 2008, 42(3)
2. 胡水, 于仁红, 蒋明学, Hu Shui, Yu Renhong, Jiang Mingxue 刚玉质耐火材料高温耐冲蚀磨损性能的研究[期刊论文]-耐火材料 2005, 39(6)
3. 王黎, 蒋明学, 彭西高 一种新型高温耐磨性能研究方法[会议论文]-2005
4. 王晓利 耐火制品的高温耐磨性[期刊论文]-耐火与石灰 2009, 34(2)
5. 赵能伟, 郑勇, ZHAO Neng-wei, ZHENG Yong 高温耐磨抗氧化陶瓷材料的研究进展[期刊论文]-硅酸盐通报 2007, 26(4)

本文链接: http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical_nhcl200905004.aspx