(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 113087534 A
(43)申请公布日 2021.07.09

(21)申请号 202110352728.0

(22)申请日 2021.03.31

(71)申请人 彩虹集团(邵阳)特种玻璃有限公司
地址 422000 湖南省邵阳市双清区邵阳大道东段

(72)发明人 樊晶 王楠 唐冰杰 左兴 刘仲军

(74)专利代理机构 西安通大专利代理有限责任公司 61200
代理人 马贵香

(51)Int.Cl.
C04B 35/63(2006.01)

权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54)发明名称

一种耐高温的碱激发铝硅酸盐粘结剂及其制备方法

(57)摘要

本发明提供一种耐高温的碱激发铝硅酸盐粘结剂及其制备方法，所述粘结剂的组分按质量份数计包括，偏高岭土30～40份、硅灰5～10份、白刚玉微粉50～70份、水玻璃40～60份、氢氧化钾1～10份，蒸馏水10～15份。该粘结剂的制备方法包括以下步骤：步骤1，按上述的质量份数，将偏高岭土、硅灰、水玻璃、氢氧化钾和蒸馏水混合均匀，得到浆体；步骤2，在浆体中加入上述质量份数的白刚玉微粉，混合均匀，得到的耐高温的碱激发铝硅酸盐粘结剂结合强度高、高温热处理后尺寸稳定性较好、成本低、制备工艺简单，可室温固化，从而拓宽了铝硅酸盐粘结剂的应用范围。



CN 113087534 A

1.一种耐高温的碱激发铝硅酸盐粘结剂，其特征在于，所述粘结剂的组分按质量份数计包括，偏高岭土30～40份、硅灰5～10份、白刚玉微粉50～70份、水玻璃40～60份、氢氧化钾1～10份，蒸馏水10～15份。

2.根据权利要求1所述的耐高温的碱激发铝硅酸盐粘结剂，其特征在于，所述偏高岭土中SiO_2的质量分数≥53％，Al_2O_3的质量分数≥44％。

3.根据权利要求1所述的耐高温的碱激发铝硅酸盐粘结剂，其特征在于，所述硅灰中SiO_2的质量分数≥98％。

4.根据权利要求1所述的耐高温的碱激发铝硅酸盐粘结剂，其特征在于，所述白刚玉微粉中Al_2O_3的质量分数≥99％。

5.根据权利要求1所述的耐高温的碱激发铝硅酸盐粘结剂，其特征在于，所述的白刚玉微粉为200目。

6.根据权利要求1所述的耐高温的碱激发铝硅酸盐粘结剂，其特征在于，所述水玻璃为模数等于2.71的钾水玻璃。

7.根据权利要求1所述的耐高温的碱激发铝硅酸盐粘结剂，其特征在于，所述偏高岭土和硅灰的粒度均在2μm以下。

8.一种耐高温的碱激发铝硅酸盐粘结剂的制备方法，其特征在于，包括以下步骤：

步骤1，按权利要求1所述的质量份数，将偏高岭土、硅灰、水玻璃、氢氧化钾和蒸馏水混合均匀，得到浆体；

步骤2，在浆体中加入权利要求1所述质量份数的白刚玉微粉，混合均匀，得到耐高温的碱激发铝硅酸盐粘结剂。

9.根据权利要求8所述的耐高温的碱激发铝硅酸盐粘结剂的制备方法，其特征在于，步骤1先将偏高岭土和硅灰混合均匀，之后加入氢氧化钾、水玻璃和蒸馏水混合，搅拌均匀得到浆体。

10.一种由权利要求8～9中任意一项所述的耐高温的碱激发铝硅酸盐粘结剂的制备方法得到的耐高温的碱激发铝硅酸盐粘结剂。

一种耐高温的碱激发铝硅酸盐粘结剂及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及耐火材料制造技术领域，具体为一种耐高温的碱激发铝硅酸盐粘结剂及其制备方法。

背景技术

[0002] 粘结剂能够将同质或异质物体表面粘接在一起，特别适用于不同材质、不同厚度及复杂构件之间连接，而市面上销售的粘结剂多数适应的工艺温度低、粘接强度不足，难以满足高温、高压等复杂工况条件。目前，粘结剂主要分为无机粘结剂(如磷酸盐粘结剂、硅酸盐粘结剂)和有机粘结剂(如环氧树脂、酚醛树脂、有机硅类和聚酰亚胺树脂)两大类。有机粘结剂虽粘结强度较高但其耐高温性低、环保性能差且不易加工，而无机硅酸盐粘结剂使用温度较高，特别是磷酸盐粘结剂使用温度可达1000℃以上，且环保无毒、制备简便、成本低廉，常用在耐火涂料、防火保温材料和铸造等方面。

[0003] 磷酸盐粘结剂因固化温度较低，粘接强度高，广泛应用于制备高温复合材料和粘接陶瓷、玻璃等耐热材料。据相关文献报道，有研究者以磷酸二氢铝为主要成分，氧化锌和氧化镁为固化剂，氧化锆和二氧化硅等为填料，制备一种可耐1500℃的高温粘结剂，该粘结剂虽可在高温下操作，仍存在不足，配方中所含的磷酸二氢铝并不适用于碱性材质的高温炉体耐火材料，此外，由于其粘接强度低、脆性大等缺点限制了应用。

[0004] 普通无机硅酸盐粘结剂尽管价格低廉，有耐高温、粘接强度高等优点，但由于粒度分布不均匀，粘土加入量高，无外加剂等原因，其部分性能并不理想，粘结强度相较于有机粘结剂差，且使用过程中甚至出现开裂现象。

发明内容

[0005] 针对现有技术中存在的问题，本发明提供一种耐高温的碱激发铝硅酸盐粘结剂及其制备方法，结合强度高、高温热处理后尺寸稳定性较好、成本低、制备工艺简单，可室温固化，从而拓宽了铝硅酸盐粘结剂的应用范围。

[0006] 本发明是通过以下技术方案来实现：

[0007] 一种耐高温的碱激发铝硅酸盐粘结剂，所述粘结剂的组分按质量份数计包括，偏高岭土30～40份、硅灰5～10份、白刚玉微粉50～70份、水玻璃 40～60份、氢氧化钾1～10份，蒸馏水10～15份。

[0008] 优选的，所述偏高岭土中SiO_2的质量分数≥53％，Al_2O_3的质量分数≥ 44％。

[0009] 优选的，所述硅灰中SiO_2的质量分数≥98％。

[0010] 优选的，所述白刚玉微粉中Al_2O_3的质量分数≥99％。

[0011] 优选的，所述的白刚玉微粉为200目。

[0012] 优选的，所述水玻璃为模数等于2.71的钾水玻璃。

[0013] 优选的，所述偏高岭土和硅灰的粒度均在2μm以下。

[0014] 一种耐高温的碱激发铝硅酸盐粘结剂的制备方法，包括以下步骤：

[0015] 步骤1，按上述的质量份数，将偏高岭土、硅灰、水玻璃、氢氧化钾和蒸馏水混合均匀，得到浆体；

[0016] 步骤2，在浆体中加入上述质量份数的白刚玉微粉，混合均匀，得到耐高温的碱激发铝硅酸盐粘结剂。

[0017] 进一步，步骤1先将偏高岭土和硅灰混合均匀，之后加入氢氧化钾、水玻璃和蒸馏水混合，搅拌均匀得到浆体。

[0018] 一种由上述任意一项所述的耐高温的碱激发铝硅酸盐粘结剂的制备方法得到的耐高温的碱激发铝硅酸盐粘结剂。

[0019] 与现有技术相比，本发明具有以下有益的技术效果：

[0020] 本发明一种耐高温的碱激发铝硅酸盐粘结剂，通过将偏高岭土的具体含量设计为30～40份，这样不仅可得到聚合度较高的聚合物粘结剂，而且还能使粘结剂达到符合要求的机械强度；5～10份的硅灰在保证粘结剂具有一定粘度、机械强度的情况下，极大地改善了粘结剂的流动度和凝结时间，极大的改善粘结剂的工作性能；50～70份的白刚玉微粉在使粘结剂的结构变得密实的情况下，不仅能改善粘结剂的耐高温性，而且增强粘结剂的抗弯强度和抗压强度，有效避免了粘结剂在高温环境下出现的开裂或剥落现象，使粘结剂具有很好的粘结强度和机械强度，极大的拓宽了碱激发铝硅酸盐粘结剂的应用范围。水玻璃不仅可提供碱激发聚合反应所需的OH^-，还能够提供缩聚反应阶段所需的硅酸根离子团，不同模数的水玻璃对胶凝材料的激发作用也不同，模数越大，水溶液的胶凝性越强，粘结能力越强，得到的粘结剂的抗压强度越高，但模数达到峰值后粘结剂的强度会随着模数的增加反而降低，因此1～10份的氢氧化钾可以调节水玻璃的模数达到峰值，这些原料在环境温度下可与水发生相对复杂的物理化学反应，先快速凝结、硬化而生成良好的耐火体，之后与白刚玉微粉结合成为致密的整体结构，形成浆体，最终可得到耐高温的碱激发铝硅酸盐粘结剂。本发明使用碱激发胶凝材料作为耐火材料粘结剂的原料应用前景更为广阔，铝硅酸盐粘结剂中的聚合物多以富硅富铝的硅铝酸盐类矿物为主要原材料，这些具有火山灰活性原料主要包括一些粘土、高岭土以及一些工业废渣，其主要矿物成分均含有一定胶凝活性的硅酸盐或铝硅酸盐，可实现资源的循环利用和经济环保的社会价值，同时可以减少这些工业废弃物因堆积而产生的环境污染及占用大量的土地。

[0021] 本发明一种耐高温的碱激发铝硅酸盐粘结剂的制备方法，先将偏高岭土、硅灰、水玻璃、氢氧化钾和蒸馏水混合均匀，它们在室温下经过一系列复杂的物理化学反应，无定形铝硅酸盐原料在强碱溶液中溶解-解聚产生水合 SiO_4和AlO_4^-单体或低聚物，水合SiO_4和AlO_4^-单体或低聚物再发生缩聚反应，体系凝胶化，凝胶结构重整、聚合、快速凝结硬化生成具有三维空间网络结构的无定形铝硅酸盐凝胶，得到铝硅酸盐聚合物浆体，之后加入白刚玉微粉，一方面使粘结剂成型形状不受限制，另一方面使加热过程中产生的毛细管应力可在聚合物/陶瓷颗粒间的界面释放，从而避免出现过多微裂纹，得到耐高温的碱激发铝硅酸盐粘结剂。

[0022] 本发明的耐高温的碱激发铝硅酸盐粘结剂，可浇铸成指定形状并允许在烧结之前固化形成前驱体，再将该凝结硬化成型的前驱体烧结成各类铝硅酸盐质陶瓷，该粘结剂在室温环境下可快速固化成型，当该粘结剂应用于高温环境下时，在90℃的环境下固化成型就可获得较高的机械强度，所制备的粘结剂使用温度在1300℃以上，具有良好的机械性能，

高温热处理对其尺寸变化影响较小，从而实现较高的机械强度和粘结强度。该粘结剂经过不同温度的热处理后，其热稳定性明显优于普通硅酸盐粘结剂，线收缩率变化较小，能满足用作耐火材料粘结剂的要求，本发明的粘结剂延长了耐火材料的使用寿命，在耐火材料领域中具有极好的应用前景。

附图说明

[0023] 图1为本发明实施例1所得粘结剂对耐火砖进行补缝后的实物图。

[0024] 图2为本发明实施例3所得粘结剂的应用实物图。

具体实施方式

[0025] 下面结合具体的实施例对本发明做进一步的详细说明，所述是对本发明的解释而不是限定。

[0026] 本发明一种耐高温的碱激发铝硅酸盐粘结剂，适用于工业窑炉粘土质，高铝质，莫来石质，刚玉质的砌筑或高温炉体修补用的一种粘结材料，按质量计，通过以下配方来实现：

[0027] 偏高岭土(SiO_2的质量分数≥53％，Al_2O_3的质量分数≥44％)30～40份，最大份额不超过40份可以避免部分原料溶解不均匀；硅灰(SiO_2的质量分数≥98％)5～10份，白刚玉微粉(Al_2O_3的质量分数≥99％)50～70份，水玻璃模数(即Ms(SiO_2/K_2O)为2.71 40～60份，氢氧化钾(分析纯)1～10份，蒸馏水10～15份。

[0028] 经检测，本发明具体使用的偏高岭土的主要成分如表1所示，与上述数值仅存在微小的误差，属于正常范围：

[0029] 表1偏高岭土的化学组成

[0030]

组分	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	P_2O_5	SO_3
wt%	52.92	43.85	0.59	0.99	0.28	0.17	0.18	0.18	0.49	0.17

[0031] 偏高岭土、硅灰的粒度均要求在2μm以下，其中硅灰是一种比表面积大且活性较高的火山灰物质，掺有硅灰的物料，其流动性、烧结性、结合性、填充气孔性能都得到不同程度的提高，这样能保证颗粒在溶剂中分布均匀。颗粒越细，硅灰的活性指数越高，制备的粘结剂的致密性越高，粘结强度越大；细颗粒的填充与密实作用比硅灰的活性效应更为重要，颗粒越细，粘结剂的线变化率越小，热稳定性越好，高温下不收缩、不开裂、不脱落。

[0032] 本发明进一步选用200目的白刚玉微粉作为填料，有助于提升该粘结剂的强度。

[0033] 与Si-O-Si键相比，Al-O-Si键相对较弱，Si与Al的摩尔数比值(之后简写为Si/Al比)的增加使偏高岭土和硅灰形成的基体中的Si富集，从而可形成更坚固的Si-O-Si键并使强度提高。但是，Si/Al比的增加会导致凝固时间延长，强度发展变慢，形成的铝硅酸盐聚合物凝胶的Si/Al与铝硅酸盐聚合物浆体的初始Si/Al不同，后者取决于偏高岭土、硅灰、水玻璃、氢氧化钾、白刚玉微粉的性质和溶解速率。偏高岭土是Si/Al近似为1的材料，固化后粘结剂的弯曲强度随Si/Al的增加先增大后减小，为获得较高的抗压强度和弯曲强度，需通过

硅灰和水玻璃共同调节Si/Al，因此，偏高岭土应控制在30～40份之间，硅灰控制在5～10份之间。硅灰的填充效果和韧性有利于铝硅酸盐聚合物的柔韧性，掺入后会降低该铝硅酸盐聚合物的流动度和凝结时间，改善了聚合物的工作性，但当硅灰掺入量超过10份时铝硅酸盐聚合物难以成型。

[0034] 水玻璃俗称泡花碱，是一种复杂的水溶性硅酸盐胶体溶液，由二氧化硅及碱金属氧化物组成，其化学式为$R_2O \cdot nSiO_2$。水玻璃既具有溶液特征，又具有胶凝性特征，有很强的吸附能力。水玻璃不仅可提供碱激发聚合反应所需的OH^-，还能够提供缩聚反应阶段所需的硅酸根离子团。不同模数的水玻璃对胶凝材料的激发作用也不同，模数越大，水溶液的胶凝性越强，粘结能力越强。为确保本发明在常温下进行，用到的水玻璃是模数为2.71的钾水玻璃，加入1～10份的氢氧化钾调节模数至1.5的钾水玻璃。

[0035] 为改善普通硅酸盐粘结剂在高温环境下粘结强度低且容易开裂的现象，本发明中采用碱溶液激发铝硅酸盐并添加一定量的细白刚玉微粉，一方面使粘结剂成型形状不受限制，另一方面使加热过程中产生的毛细管应力可在聚合物/陶瓷颗粒间的界面释放，从而避免出现过多微裂纹。50份以上的白刚玉微粉能确保粘结剂中Al_2O_3的含量要求，Al_2O_3的含量越大，能承受的温度越高，但其的含量也不能太多，因为颗料组分含量越多，在溶剂中分布越不均匀，且生成的粘结剂稠度太大，不利于施工，因此，最大份数应控制在 70份以内。

[0036] 碱激发铝硅酸盐粘结剂的抗压强度随水玻璃模数的增加而升高，当达到峰值1.5时，其强度随着模数的增加反而降低。随着模数的增加，单体 $[SiO_4]$量增大，有利于胶凝材料的聚合，强度升高；若模数持续增加，提供了较多的单体$[SiO_4]$，不利于偏高岭土的解聚与聚合，使抗压强度表现出逐渐变小、凝结时间延长的趋势，这说明过量的单体$[SiO_4]$对铝硅酸盐粘结剂的抗压强度增长有一定的抑制作用。因此，水玻璃的最大份数应控制在 60份以内，最小不低于40份。此外，偏高岭土在水玻璃的作用下，能有效增进粘结剂的粘结强度。

[0037] 本发明一种耐高温的碱激发铝硅酸盐粘结剂的制备方法，包括以下步骤，

[0038] 步骤1，依照所述粘结剂的组分配制原料，将称量好的偏高岭土、硅灰和水玻璃、KOH、蒸馏水混合，水玻璃、KOH、蒸馏水作为碱激发剂，这样水玻璃和蒸馏水形成的体系水与偏高岭土和硅灰质量比为0.5，混合搅拌得到铝硅酸盐聚合物浆体；

[0039] 步骤2，再加入白刚玉微粉，这样铝硅酸盐聚合物浆体的固含量，即偏高岭土和硅灰与白刚玉微粉质量比为1:1，搅拌均匀，得到混合浆体，即耐高温的碱激发铝硅酸盐粘结剂；

[0040] 步骤3，将该混合浆体浇注于40mm×40mm×160mm的三联钢制模具中，振动排除气泡后抹平表面，以聚乙烯薄膜覆盖模具表面。将带有浆体的模具置于90℃的恒温鼓风干燥箱中，固化24小时；

[0041] 步骤4，将所制备铝硅酸盐粘结剂放入高温炉中，以5℃·min^{-1}的升温速率分别加热至不同温度(300℃、500℃、850℃、1000℃、1100℃、 1200℃、1300℃)，在这些相应的不同温度下保温2h后自然冷却，测试热处理前后试块的尺寸便于计算线收缩率以及其力学强度包括抗压强度、抗折强度等。

[0042] 实施例1

[0043] 将35份粒度为1.5μm的偏高岭土、7份尺寸为200nm的硅灰投入搅拌锅搅匀，再将5份KOH、50份水玻璃、10份蒸馏水混合，将得到的铝硅酸盐聚合物浆体倒入搅拌锅中与50份

白刚玉微粉继续搅拌5min，所得粘结剂较稀，90℃固化后抗压强度为50MPa，抗折强度为5.8MPa；

[0044] 高温热处理(850℃)后粘结强度为0.95MPa，可用于耐火砖补缝，一般灰缝为0.2-0.5mm，这样能解决耐火砖在磨砖机上的加工细磨，这样既省力，同时又能保证质量，加快施工进度。具体如图1所示。

[0045] 实施例2

[0046] 将35份粒度为1.5μm的偏高岭土、7份尺寸为200nm的硅灰投入搅拌锅搅匀，再将5份KOH、50份水玻璃、10份蒸馏水混合，将得到的铝硅酸盐聚合物浆体倒入搅拌锅中与65份白刚玉微粉搅拌3min，所得粘结剂较稠，90℃固化后抗压强度为70MPa，抗折强度为8MPa。

[0047] 经850℃热处理后该粘结剂粘结强度为1.3MPa，抗折强度为13MPa，抗压强度为91MPa，线收缩率为0.25％，可用于不同类型高温炉炉体外层耐高温材料部位的修补。

[0048] 经1100℃热处理后该粘结剂粘结强度为1.5MPa，抗压强度为84MPa，抗折强度为17MPa，线收缩率为0.2％，可用于不同类型高温炉炉体内层耐高温材料部位的修补。

[0049] 经1300℃热处理后该粘结剂粘结强度为1.9MPa，抗压强度为85MPa，抗折强度为14MPa，线收缩率为0.1％，可在抢修工业窑炉时，如裂缝过大，将该粘结剂拌和并填入裂缝间，缩短抢修时间，保证正常生产。

[0050] 实施例3

[0051] 将35份粒度为1.5μm的偏高岭土、7份尺寸为200nm的硅灰投入搅拌锅搅匀，再将5份KOH、50份水玻璃、10份蒸馏水混合，将得到的铝硅酸盐聚合物浆体倒入搅拌锅中与55份白刚玉微粉搅拌3min，所得粘结剂较稠， 90℃固化后抗压强度为63MPa，抗折强度为6.5MPa。

[0052] 经1300℃热处理后该粘结剂粘结强度为2.0MPa，抗压强度为90MPa，抗折强度为16MPa，线收缩率为0.08％，可用于高温作业材料的修补，具体实施如图2。

[0053] 实施例4

[0054] 将35份粒度为1.5μm的偏高岭土、8份尺寸为200nm的硅灰投入搅拌锅搅匀，再将6份KOH、40份水玻璃、15份蒸馏水混合，将得到的铝硅酸盐聚合物浆体倒入搅拌锅中与70份白刚玉微粉搅拌3min，所得粘结剂经不同温度热处理后，其机械强度如表2所示：

[0055] 表2经不同温度热处理后粘结剂的抗折强度和抗压强度

[0056]

温度/℃	110	300	500	850	1000	1100	1200	1300
抗折强度/MPa	12.3	11.6	13.1	15.8	12.3	15.5	13.5	13.8
抗压强度/MPa	88	73	78	85	90	103	79	85

[0057] 在110℃温度下可制备得到较高力学性能的铝硅酸盐粘结剂，此时铝硅酸盐凝胶主要起粘结剂作用，而白刚玉微粉起到填充支撑作用。将其在300℃下进行热处理时，其力学性能降低，铝硅酸盐凝胶及凝胶孔中含有大量水，由于凝胶和凝胶孔隙中的水分蒸发产生较大应力，导致该粘结剂力学性能降低。随着热处理温度进一步提高，铝硅酸盐凝胶开始向晶体结构转变，起到陶瓷结合作用使得材料力学性能提升。1200℃温度时，由于大量铝硅酸盐凝胶转变为白榴石、且白榴石晶体长大，使得粘结相减少，其力学性能下降。进一步提高热处理温度至1300℃，力学性能又出现小幅上升趋势，由于在烧结致密化过程中，晶粒界面熔融、相互粘结。

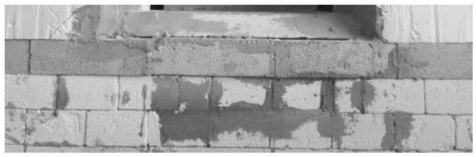


图1



图2