



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 116375484 B

(45) 授权公告日 2024.12.31

(21) 申请号 202310143491.4

(22) 申请日 2023.02.21

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 116375484 A

(43) 申请公布日 2023.07.04

(73) 专利权人 郑州大学
地址 450001 河南省郑州市高新区科学大道100号

(72) 发明人 马成良 李祥 李斯 陶梦雅
杨露君 孔源 康佳良 刘源
田世帅

(74) 专利代理机构 郑州红元帅专利代理事务所
(普通合伙) 41117
专利代理师 宋巧兰

(51) Int.Cl.

B32B 18/00 (2006.01)

(56) 对比文件

US 5350609 A, 1994.09.27

CN 109111231 A, 2019.01.01

JP 2003002757 A, 2003.01.08

Xiang Li等.The preparation and properties of high-strength porous mullite ceramics by a novel non-toxic gelcasting process.Journal of the European Ceramic Society.2022,第6015-6024页.

审查员 程琪林

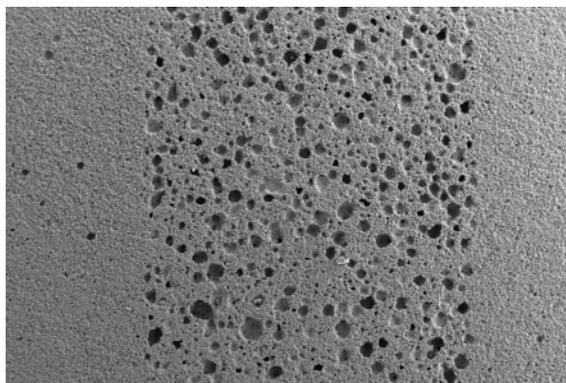
权利要求书1页 说明书4页 附图2页

(54) 发明名称

一种轻质高强层状耐火材料及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种轻质高强层状耐火材料及其制备方法,属于耐火材料技术领域。该耐火材料由若干层不同气孔率和不同厚度的薄层单元组成,所述薄层单元为致密层、气孔层中的一种或两种。该耐火材料的制备方法包括致密层料浆的制备、气孔层料浆的制备、按照耐火材料的结构组成逐层浇注,待凝胶化反应完成,将坯体干燥后烧结得到轻质高强层状耐火材料。本发明耐火材料采用凝胶浇注技术制备,操作简单高效,可实现特定需求的层状耐火材料的大规模生产,便于推广应用。同时本发明制备的耐火材料的密度为0.32-1.23 g/cm³,强度为10-87 MPa,作为工业窑炉隔热衬与工作衬一体化复合耐火材料。



1. 一种用于高温工业领域中工业窑炉隔热衬与工作衬一体化的轻质高强层状耐火材料,其特征在于,该耐火材料的整体密度为 1.08 g/cm^2 ,垂直于叠层方向强度为 27 MPa ,导热系数 $0.481 \text{ W/m} \cdot \text{k}$,热膨胀系数为 $5.3 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}$,热震后抗折强度保持率为 68.7% ;平行于叠层方向强度为 82 MPa ,导热系数 $0.825 \text{ W/m} \cdot \text{k}$,热膨胀系数为 $4.5 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}$,热震后抗折强度保持率为 80.6% ;

所述轻质高强层状耐火材料的制备方法为:

步骤一,致密层料浆的制备

以聚谷氨酸为凝胶体系,溶解于水中,加入刚玉,其质量比为 $1:10:89$,制备致密层料浆;

步骤二,气孔层料浆的制备

以聚谷氨酸为凝胶体系,溶解于水中,加入刚玉,再加入煤灰粉空心球为造孔剂,其质量比为 $2:10:63:25$,制备气孔层料浆,气孔率为 67% ;

步骤三,将致密层料浆浇注至模具内,厚度为 3 mm ,待凝胶化后浇注气孔层料浆,厚度为 10 mm ;重复该浇注流程4次,得到总厚度为 52 mm 的坯体;

待坯体凝胶化后,放入 60°C 的干燥箱内进行干燥12小时,然后以升温速率 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 升至 1000°C 烧结 2 h ,得到气孔率为 55% 的样品。

一种轻质高强层状耐火材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明公开了一种轻质高强层状耐火材料及其制备方法,属于耐火材料技术领域。

背景技术

[0002] 在当前“碳达峰、碳中和”目标的引领下,各地政府各部门日益关注单位产出的能源消耗水平与单位产出的碳排放,其中工业能源消费与碳排放的比重最大。高温工业的技术进步与节能减排也越来越受到重视。其中工业窑炉是高温工业领域主要耗能设备,每年消耗巨大的能源。尤其在冶金、建材、陶瓷、玻璃、化工及机电企业的热加工工程中,工业窑炉的能耗可占总能耗的40%~70%。然而各种工业窑炉的热损失一般都很大,在大多数情况下,其能源利用率不到 30%。针对工业窑炉的节能最重要措施是选择更优质和保温性能更好的材料,能够显著减少窑体热量向外散失,保证窑内温度和气氛的稳定,提升高温工业热工设备热效率,减少能耗。

[0003] 在传统常用的隔热材料中目前还普遍存在着导热系数偏高,纤维类隔热材料易粉化和收缩等问题,隔热性能需进一步提高。为突破传统隔热材料的瓶颈,实现普遍应用及传统隔热材料升级换代,开发一种新型隔热衬与工作衬一体化,各层单元功能各异性,同时具有较低的热导率,好的体积稳定性及抗热震性等优点的多层状耐火材料尤显重要。

[0004] 申请号2019100296056公开了一种层状刚玉-尖晶石耐火材料的制备方法,采用液态陶瓷先驱体聚氮硅烷为骨架材料,仲丁醇铝为掺杂Al源,以二乙烯甲苯增加碳碳双键数量,以环己烷为溶剂制备SiAlCN陶瓷先驱体;将SiAlCN陶瓷先驱体、复合结合剂和Ni(NO₃)₂·6H₂O与Al₂O₃粉体混合得到混合料,混合料冷压成型制得氧化铝坯体;采用流延成型制备尖晶石薄坯;然后采用热压叠层,将尖晶石薄坯与氧化铝坯体交替叠层制备多层刚玉-尖晶石坯体,该方法制备层状耐火材料操作较为复杂,有机试剂较多,且无法实现新型隔热衬与工作衬一体化。

发明内容

[0005] 为突破传统隔热材料的瓶颈,实现普遍应用及传统隔热材料升级换代,本发明以改变材料传统结构,实现所占体积更小,节能隔热性能更好的层状耐火材料为研究目标,提供一种轻质高强层状耐火材料及其制备方法,制备的耐火材料是一种具有较低的热导率和膨胀系数、好的体积稳定性及抗热震性等众多优点的多层状隔热材料。

[0006] 为实现上述目的,本发明采用的技术方案为:

[0007] 一种轻质高强层状耐火材料,该耐火材料由若干层不同气孔率和不同厚度的薄层单元组成,所述薄层单元为致密层、气孔层中的一种或两种。例如,该耐火材料可以由若干层不同的气孔层叠合组成,也可以由不同种类的致密层叠合组成,还可以由不同种类的致密层与气孔层交叉组成。

[0008] 进一步,所述气孔层的气孔率为20-90%。

- [0009] 进一步,所述薄层单元的厚度为1-30 mm,耐火材料的厚度为20-60 mm。
- [0010] 一种轻质高强层状耐火材料的制备方法,包括以下步骤:
- [0011] 步骤一,致密层料浆的制备
- [0012] 以氨基酸类衍生物、多糖类及其衍生物中的一种或多种作为凝胶体系,溶解于水中,加入隔热耐高温粉体,制备致密层料浆;
- [0013] 步骤二,气孔层料浆的制备
- [0014] 以氨基酸类衍生物、多糖类及其衍生物中的一种或多种作为凝胶体系,溶解于水中,加入隔热耐高温粉体,再加入添加剂,制备气孔层料浆,其中,添加剂为造孔剂、发泡剂、模板、乳化剂中的一种;
- [0015] 步骤三,按照耐火材料的结构组成逐层浇注,待凝胶化反应完成,将坯体放入60-120°C的干燥箱内干燥4-24小时,然后以升温速率3~5°C/min升至800~1500°C烧结1~4 h得到轻质高强层状耐火材料。
- [0016] 进一步,所述隔热耐高温粉体为硅石、莫来石、刚玉、黏土、镁铝尖晶石、白云石的一种或多种。
- [0017] 进一步,所述氨基酸类衍生物为聚天冬氨酸、聚赖氨酸、聚谷氨酸中的一种。
- [0018] 进一步,所述多糖类及其衍生物为蔗糖、琼脂糖、葡萄糖中的一种。
- [0019] 进一步,所述造孔剂为煤灰粉空心球、淀粉、木屑、石墨中的一种;所述发泡剂为十二烷基硫酸钠、季铵盐、偶氮二异丁腈、有机过氧化物中的一种;所述模板为海绵、丝瓜瓤、木材中的一种,厚度为1-30mm;所述乳化剂为硬脂酸酯、1,4-聚二甲基硅氧烷、甘油油酸酯中的一种。
- [0020] 进一步,所述步骤一中,致密层料浆中凝胶体系:水:隔热耐高温粉体的质量比为1-5:10-20:75-89。
- [0021] 进一步,所述步骤二中,气孔层料浆中凝胶体系:水:隔热耐高温粉体:添加剂的质量比为1-5:10-20:50-88:1-25。
- [0022] 进一步,所述制备方法制备的耐火材料的密度为0.32-1.23 g/cm²,强度为10-87 MPa,作为工业窑炉隔热衬与工作衬一体化复合耐火材料。
- [0023] 与现有技术相比,本发明的有益效果为:
- [0024] 1、本发明根据凝胶浇注体系发生原位聚合并固结陶瓷粉体的原理,不仅可以获得高强度及可控气孔率的陶瓷坯体;同时在各薄层单元发生聚合之后且完全干燥之前的时间范围内进行层层叠和,实现轻质高强层状耐火材料的制备。
- [0025] 2、本发明的轻质高强层状耐火材料,可实现工业窑炉隔热衬与工作衬一体化,兼具较低的热导率,好的体积稳定性及抗热震性等优点。
- [0026] 3、本发明采用凝胶浇注技术制备,操作简单高效,可实现特定需求的层状耐火材料的大规模生产,便于推广应用。

附图说明

- [0027] 图1为本发明轻质高强层状耐火材料的结构示意图;
- [0028] 图2为本发明轻质高强层状耐火材料的SEM图。

实施方式

[0029] 下面结合附图和具体的实施例对本发明的技术方案及效果做进一步描述,但本发明的保护范围并不限于此。

实施例

[0030] 本实施例的耐火材料的结构由四层3 mm的致密层和四层10 mm的气孔层相互交错组成。

[0031] 本实施例的轻质高强层状耐火材料的制备方法为:

[0032] 步骤一,致密层料浆的制备

[0033] 以聚谷氨酸为凝胶体系,溶解于水中,加入刚玉,其质量比为1:10:89,制备致密层料浆;

[0034] 步骤二,气孔层料浆的制备

[0035] 以聚谷氨酸为凝胶体系,溶解于水中,加入刚玉,再加入煤灰粉空心球为造孔剂,其质量比为2:10:63:25,制备气孔层料浆,气孔率为67%;

[0036] 步骤三,将致密层料浆浇注至模具内,厚度为3 mm,待凝胶化后浇注气孔层料浆,厚度为10 mm;重复该浇注流程4次,得到总厚度为52 mm的坯体。

[0037] 待坯体凝胶化后,放入60°C的干燥箱内进行干燥12小时,然后以升温速率5°C/min升至1000°C烧结2 h,得到气孔率为55%的样品,整体密度为1.08 g/cm²,垂直于叠层方向强度为27 MPa,导热系数0.481 W/m·k,热膨胀系数为5.3×10⁻⁶ °C,热震后抗折强度保持率为68.7%;平行于叠层方向强度为82 MPa,导热系数0.825 W/m·k,热膨胀系数为4.5×10⁻⁶ °C,热震后抗折强度保持率为80.6%。

实施例

[0038] 本实施例的耐火材料的结构由三层7 mm的致密层和二层10 mm的气孔层相互交错组成。

[0039] 本实施例的轻质高强层状耐火材料的制备方法为:

[0040] 步骤一,致密层料浆的制备

[0041] 以聚谷氨酸为凝胶体系,溶解于水中,加入刚玉,其质量比为2:15:83,制备致密层料浆;

[0042] 步骤二,气孔层料浆的制备

[0043] 以琼脂糖为凝胶体系,溶解于水中,加入莫来石,再加入十二烷基硫酸钠发泡剂,其质量比为1:10:87:2,制备气孔层料浆,气孔率为85%;

[0044] 步骤三,将致密层料浆浇注至模具内,厚度为7 mm,待凝胶化后浇注气孔层料浆,厚度为10 mm;重复该浇注流程2次,然后将致密层料浆浇注至模具内,厚度为7 mm,得到总厚度为41 mm的坯体。

[0045] 待坯体凝胶化后,放入70°C的干燥箱内进行干燥6小时,然后以升温速率5°C/min升至1300°C烧结1 h,得到气孔率为73%的样品,整体密度为0.53 g/cm²,垂直于叠层方向强度为15 MPa,导热系数0.357 W/m·k,热膨胀系数为5.0×10⁻⁶ °C,热震后抗折强度保持率为70.2%;平行于叠层方向强度为63 MPa,导热系数0.682 W/m·k,热膨胀系数为5.3×10⁻⁶

°C,热震后抗折强度保持率为65.3%。

实施例

[0046] 本实施例的耐火材料的结构由10 mm的气孔层和20 mm的海绵气孔层组成。

[0047] 本实施例的轻质高强层状耐火材料的制备方法为:

[0048] 步骤一,气孔层料浆的制备

[0049] 以蔗糖为凝胶体系,溶解于水中,加入镁铝尖晶石,再加入淀粉为造孔剂,其质量比为1:15:64:20,制备气孔层料浆,气孔率为52%;

[0050] 以琼脂糖为凝胶体系,溶解于水中,加入莫来石,其质量比为5:20:75,充分混合后将20 mm厚的海绵完全浸入,气孔率为88%;

[0051] 步骤二,将气孔层料浆浇注至模具内,厚度为10 mm,待凝胶化后放入浸有料浆的海绵,得到总厚度为30 mm的坯体。

[0052] 待坯体凝胶化后,放入100°C的干燥箱内进行干燥6小时,然后以升温速率3°C/min升至900°C烧结4 h,得到气孔率为80%的样品,整体密度为0.32 g/cm²,垂直于叠层方向强度为12 MPa,导热系数0.181 W/m·k,热膨胀系数为11×10⁻⁶ °C,热震后抗折强度保持率为58.3%;平行于叠层方向强度为19 MPa,导热系数0.425 W/m·k,热膨胀系数为10×10⁻⁶ °C,热震后抗折强度保持率为62.8%。

[0053] 以上所述,仅为本发明的具体实施方式,但本发明的保护范围并不局限于此,任何熟悉本技术领域的技术人员在不脱离本发明原理的前提下,可轻易想到的变化或替换,都应涵盖在本发明专利的保护范围之内。因此,本发明的保护范围应以所述权利要求的保护范围为准。



图 1

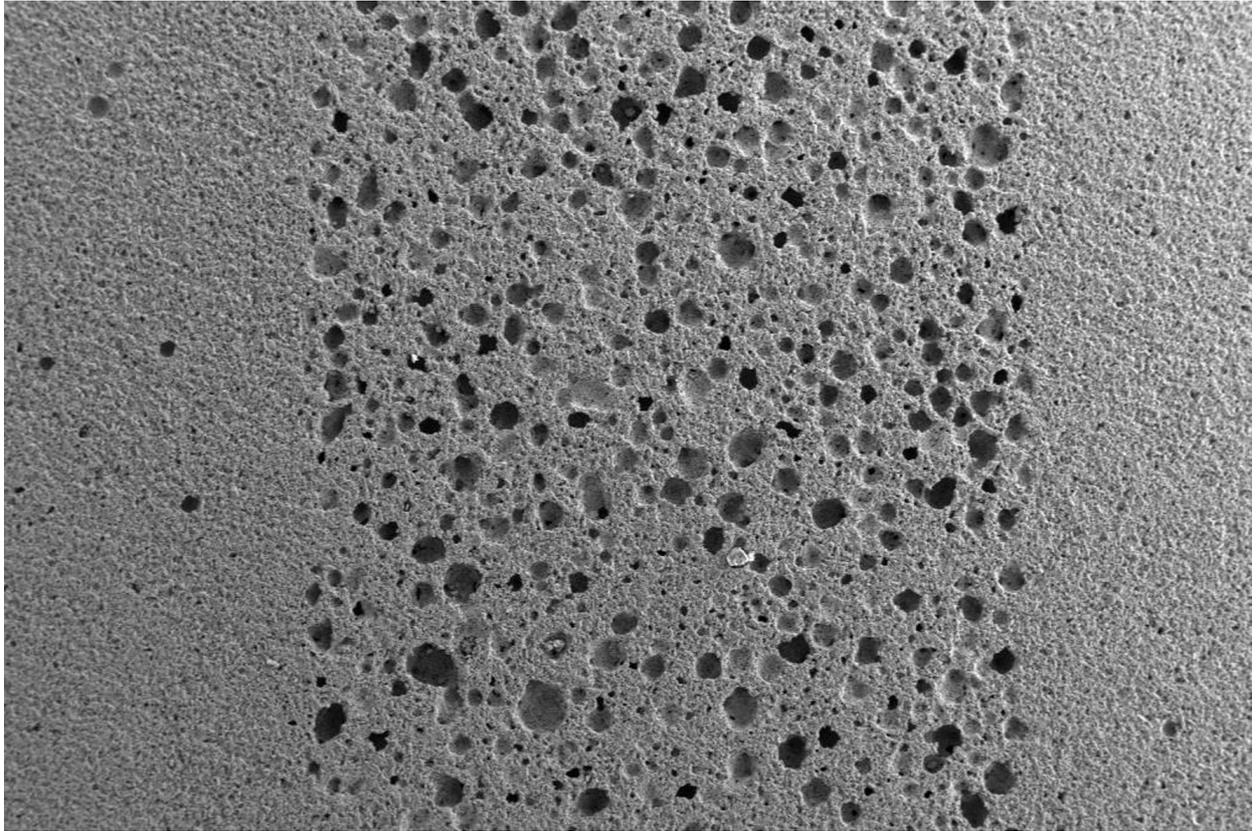


图 2