



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111646812 A

(43)申请公布日 2020.09.11

(21)申请号 202010645723.2

(22)申请日 2020.07.07

(71)申请人 中钢集团洛阳耐火材料研究院有限公司

地址 471039 河南省洛阳市涧西区西苑路43号

(72)发明人 李红霞 杜一昊 孙红刚 司瑶晨
赵世贤 尚心莲 夏淼 亢一娜

(74)专利代理机构 洛阳明律专利代理事务所
(普通合伙) 41118

代理人 李娟

(51)Int.Cl.

C04B 35/66(2006.01)

C04B 35/565(2006.01)

权利要求书1页 说明书5页

(54)发明名称

一种碳化硅-六铝酸钙-铝复合耐火材料

(57)摘要

本发明属于耐火材料领域,涉及一种碳化硅-六铝酸钙-铝复合耐火材料。涉及的一种碳化硅-六铝酸钙-铝复合耐火材料以加入量为原料总质量60%~75%的碳化硅颗粒为骨料;复合耐火材料还加入有基质;基质中含有致密六铝酸钙细粉或微粉;所述的基质中还加入了经包覆处理的金属铝粉,粒度范围为 $10\mu\text{m}$ ~ $45\mu\text{m}$,加入量为原料总质量的2%~8%;骨料、基质与结合剂混合均匀后进行机压成型,干燥后在埋碳气氛下最高温度 1500°C ~ 1600°C 烧成制得碳化硅-六铝酸钙-铝复合材料。本发明改善了基质物相组成,提升了其高温力学性能和材料的高温抗折强度,并同时具有抗侵蚀性能优秀、价格低廉、热震稳定性优秀等特点。

1. 一种碳化硅-六铝酸钙-铝复合耐火材料,其特征在於:复合耐火材料以加入量为原料总质量60%~75%的碳化硅颗粒为骨料;复合耐火材料还加入有基质;所述的基质中含有致密六铝酸钙细粉或微粉,加入量为原料总质量的20%~35%;所述的基质中还加入了经包覆处理的金属铝粉,粒度范围为 $10\mu\text{m}\sim 45\mu\text{m}$,加入量为原料总质量的2%~8%;所述的骨料、基质与结合剂混合均匀后进行机压成型,干燥后在埋碳气氛下最高温度 $1500^{\circ}\text{C}\sim 1600^{\circ}\text{C}$ 烧成制得以碳化硅为主晶相,六铝酸钙和刚玉为次晶相的碳化硅-六铝酸钙-铝复合材料; $\text{SiC}+\text{CaO}+\text{Al}_2\text{O}_3$ 的质量分数之和大于97%,其中SiC质量分数58%~73%, Al_2O_3 质量分数20%~35.5%,CaO质量分数1.5%~6.5%。

2. 如权利要求1所述的一种碳化硅-六铝酸钙-铝复合耐火材料,其特征在於:所述的经包覆处理的金属铝粉,是一种经铝溶胶表面包覆处理后的球形金属铝粉,经铝溶胶表面包覆处理后,球形金属铝粉的外表面被包覆一层致密 Al_2O_3 外壳,经包覆处理的金属铝粉的颗粒球形度0.8~1。

3. 如权利要求1所述的一种碳化硅-六铝酸钙-铝复合耐火材料,其特征在於:所述的碳化硅颗粒采用电熔法制备,粒度范围0.1~3mm, SiC质量分数 $\geq 98\%$ 。

4. 如权利要求1所述的一种碳化硅-六铝酸钙-铝复合耐火材料,其特征在於:所述的致密六铝酸钙细粉或微粉,采用电熔法或烧结法制备,粒度范围 $10\mu\text{m}\sim 90\mu\text{m}$, $w(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{CaO})\geq 98.5\%$ 。

一种碳化硅-六铝酸钙-铝复合耐火材料

技术领域

[0001] 本发明属于耐火材料领域,主要涉及一种碳化硅-六铝酸钙-铝复合耐火材料。

背景技术

[0002] 当代煤气化领域中,应用最为广泛的气化技术为水煤浆气化技术,其利用水煤浆在高温、高压环境下的燃烧,制备 H_2 、 CO 、 CO_2 等气体。基于水煤浆气化技术而设计的水煤浆气化炉的运行工况为:1300℃~1500℃高温、2.0~8.5MPa高压以及强还原气氛,气化炉运行期间还伴随着高速气流、熔渣和固体物质对于炉衬材料的冲刷和撞击。高温环境下炉内压力及气、液、固相物质的不断冲刷会导致材料发生磨损和剥落,从而影响气化炉的正常稳定运行,故在选择水煤浆气化炉向火面炉衬材料时,其高温力学性能需作为重要性能指标进行考虑。

[0003] 目前水煤浆气化炉普遍采用高铬砖($Cr_2O_3-Al_2O_3-ZrO_2$ 材料, $Cr_2O_3 > 75wt\%$)作为炉衬向火面材料,其具有高温力学强度性能有优秀,抗渣性能优异的特点。高铬砖之所以具有优秀的高温力学性能,是因为 Al_2O_3 与 Cr_2O_3 具有相似的晶体结构,在一定温度下可发生固溶反应,形成结构稳定的连续固溶体,增加材料基质的结构强度,从而提升其力学性能。然而高铬砖不仅造价昂贵,使用过程中 Cr^{3+} 转变为 Cr^{6+} 亦会对环境和人体健康产生危害。

[0004] 针对高铬砖存在的问题,水煤浆气化炉用无铬材料的开发近年来逐渐成为研究热点。申请文件CN201711187000.7公开了一种碳化硅-六铝酸钙复合耐火材料,其以碳化硅颗粒为骨料,六铝酸钙细粉或微粉为基质,压制成坯体后于1450~1600℃保护气氛或埋碳气氛下烧成。这种碳化硅-六铝酸钙-铝复合耐火材料具有优秀的抗渣性能,然而高温力学性能较差(高温抗折强度约2~4MPa,1400℃埋碳30min),面对水煤浆气化炉高温高压及气、液、固体不断冲刷的工况,极易发生材料磨损、剥落等情况。其高温力学强度低的主要原因是:虽然采用埋碳气氛或保护气氛,但材料烧成过程中SiC仍会发生氧化,生成 SiO_2 进入基质,形成低熔点玻璃相,在高温下玻璃相由固相转变为液相,破坏了基质结构的稳定,从而导致其高温强度低。

发明内容

[0005] 为解决上述技术问题,本发明的目的是提出一种碳化硅-六铝酸钙-铝复合耐火材料。

[0006] 本发明为完成上述目的采用如下技术方案:

一种碳化硅-六铝酸钙-铝复合耐火材料,复合耐火材料以加入量为原料总质量60%~75%的碳化硅颗粒为骨料;复合耐火材料还加入有基质;所述的基质中含有致密六铝酸钙细粉或微粉,加入量为原料总质量的20%~35%;所述的基质中还加入了经包覆处理的金属铝粉,粒度范围为10 μm ~45 μm ,加入量为原料总质量的2%~8%;所述的骨料、基质与结合剂混合均匀后进行机压成型,干燥后在埋碳气氛下最高温度1500℃~1600℃烧成制得以碳化硅为主晶相,六铝酸钙和刚玉为次晶相的碳化硅-六铝酸钙-铝复合材料; $SiC+CaO+Al_2O_3$ 的质

量分数之和大于97%，其中SiC质量分数58%~73%，Al₂O₃质量分数20%~35.5%，CaO质量分数1.5%~6.5%。

[0007] 所述的经包覆处理的金属铝粉，是一种经铝溶胶表面包覆处理后的球形金属铝粉，经铝溶胶表面包覆处理后，球形金属铝粉的外表面被包覆一层致密Al₂O₃外壳，经包覆处

理的金属铝粉的颗粒球形度0.8~1(以颗粒球形度计算公式:球形度= $\frac{4\pi(\frac{3V_p}{4\pi})^{\frac{2}{3}}}{S_p}$ 其中V_p=颗粒

体积,S_p=颗粒表面积)。

[0008] 所述的碳化硅颗粒采用电熔法制备,粒度范围0.1~3mm,SiC质量分数≥98%;使用电熔法制备的碳化硅颗粒,其晶体结构完整,表面光洁,具有很高致密度,有利于材料的抗侵蚀性和强度;要求粒度范围在0.1~3mm的主要原因是,碳化硅粒度过小会导致其比表面积较大,受氧化的程度和速率均会随粒度变小而增加,使材料中液相增多,不利于材料的高温力学性能,碳化硅粒度过大会导致材料生坯成型困难,烧成难度增加;采用SiC质量分数≥98%的较高纯度碳化硅,其目的是避免材料中出现过多诸如SiO₂、Fe₂O₃、Na₂O等杂质相,这些杂质在高温下会形成低熔点物质,对材料的力学性能有严重影响。

[0009] 所述的致密六铝酸钙细粉或微粉,采用电熔法或烧结法制备,粒度范围10μm~90μm,w(Al₂O₃+CaO)≥98.5%;六铝酸钙具有良好的化学稳定性和抗碱侵蚀性能,在还原气氛下具有很高的稳定性,要求其粒度范围在10~90μm主要考虑到粒度级配的合理化,使六铝酸钙细粉或微粉可以很好填充于碳化硅颗粒之间,提升材料烧成性能;要求其Al₂O₃+CaO质量分数≥98.5%主要考虑到原料中Fe₂O₃、SiO₂等杂质对于材料烧成后力学性能的影响。

[0010] 所述经包覆处理的金属铝粉,其制备方法为:1)以工业铝溶胶(化学分子式为Al₂(OH)_n·Cl_{6-n},浓度10%~15%,粘度为14Pa·s~26Pa·s)为载体,加入粒径为10nm~20nm的氧化铝纳米粉,氧化铝纳米粉与铝溶胶质量比为1:10,超声分散5min~10min后得到氧化铝纳米粉均匀分布的铝溶胶;2)将粒径为5~32μm的金属铝粉加入1)中所得含氧化铝纳米粉的铝溶胶中,金属铝粉与溶胶质量比为1:5,超声分散10min~15min后抽滤,得到表面被含活性氧化铝纳米粉的铝溶胶均匀包覆的金属铝粉,在100℃~120℃下干燥24h~48h,得到具有致密氧化铝外壳的金属铝粉,包覆物厚度为2μm~6μm、Al₂O₃质量分数≥98.5%;要求其颗粒球形度0.8~1之间主要原因是:1)增加金属铝粉在基质间的流动性,保证其均匀分散于基质间;2)保证金属铝粉的包覆效果好,由于球形相较于片状或不规则形状结构较为均匀,外壳Al₂O₃各处厚度较均匀,在高温下受内外作用力相对均匀,不易存在结构薄弱位置。

[0011] 所述的结合剂为氨基水性树脂或酚醛树脂的一种,是一种有机树脂类粘结剂;成型过程中,树脂可起到粘结材料骨料和基质的作用,使成型后材料具有一定强度,高温下树脂烧失,形成残碳,优先于SiC氧化,对SiC的氧化起到延缓作用。

[0012] 本发明提出一种碳化硅-六铝酸钙-铝复合耐火材料,以碳化硅为主晶相、六铝酸钙和刚玉为次晶相。在高温(自1400℃左右开始)埋碳气氛下,SiC与气氛中的O₂发生反应,SiC颗粒被氧化。1500℃前SiC的氧化形式主要是惰性氧化,生成物为液相SiO₂,其会与基质中的杂质(Fe₂O₃、Na₂O、K₂O等)形成低熔点玻璃相,填充于气孔之间;1500℃之后,SiC的氧化形式以惰性氧化和活性氧化同时存在,生成物为液相SiO₂和气相SiO,基质中液相含量逐渐升高,一方面与六铝酸钙反应促进了基质烧结,另一方面形成了更多的低熔点玻璃相。在制

备碳化硅-六铝酸钙复合耐火材料时通常直接使用金属铝粉作为防氧化剂,以期金属铝粉优先于SiC颗粒氧化,达到减少或延缓碳化硅氧化的目的,然而金属铝粉的性质十分活泼,室温至100℃即会与水或水蒸气发生剧烈反应,形成H₂并放出大量热,在材料生坯制备时有可能对材料内部结构产生影响;在高温环境下,金属铝粉的反应过程和反应形式均不可控,其添加与否对于材料力学性能的影响有限。

[0013] 本发明在基质中加入了经包覆处理的球形金属铝粉,其致密的氧化铝(熔点2000℃以上)外壳可保证其1400℃前金属铝粉处于稳定状态,SiC发生氧化时,生成的SiO₂会与金属铝粉的Al₂O₃外壳发生反应,导致外壳结构松动,内部的金属铝粉(熔点660℃)以液相或气相铝、铝氧化物形式弥散至基质中,由于此状态下的金属铝具有极高活性,其可以与气氛中的O₂、CO或N₂迅速反应,形成反应活性很高的Al₂O₃、Al₄C₃或AlN,随后进一步与SiO₂、CaO等形成熔点较高的莫来石相(3Al₂O₃·2SiO₂熔点1900℃)或钙长石相(CaAl₂Si₂O₈,熔点1557℃),减少了基质中以SiO₂为主的低熔点玻璃相(熔点低于1300℃)形成。水煤浆气化炉的运行温度在1300℃~1500℃之间,若炉衬材料基质间存在较多低熔点玻璃相,其高温下形成的液相会造成材料基质结构不稳定,从而影响其高温力学性能,加入经包覆处理的金属铝粉后,高温下可形成高活性的铝化合物,游离于材料基质间,可以对SiC氧化形成的SiO₂或SiO进行有效吸收,反应形成熔点较高的莫来石相或钙长石相,改善了基质物相组成和结构,提升了其高温力学性能;与现有技术相比,其显著提升了材料的高温抗折强度,并同时具有抗侵蚀性能优秀、价格低廉、热震稳定性优秀等特点;本发明提出一种碳化硅-六铝酸钙-铝复合耐火材料,显气孔率15%~19%,体积密度2.65~2.8g/cm³,高温抗折强度(1400℃埋碳,30min)10~20MPa。

具体实施方式

[0014] 实施例1:

分别称取粒度范围10μm~90μm,w(Al₂O₃+CaO)=99.0%的致密六铝酸钙细粉35kg;粒度范围10μm~45μm,球形度0.92的经包覆处理的金属铝粉5kg,一同放入球磨罐中经滚动球磨机充分混合1.5小时;称取粒度范围0.1mm~3mm,w(SiC)=99.0%的碳化硅颗粒60kg;将碳化硅颗粒投入轱轮式混砂机中搅拌5min,加入4.5kg酚醛树脂搅拌3min,将预先混合好的致密六铝酸钙细粉和经包覆处理的金属铝粉投入轱轮式混砂机中,一同搅拌20min,混合均匀后经24h困料。采用摩擦压砖机将充分困料后的原料进行成型,采用烘箱于180℃将生坯烘干24h。将烘后生坯装入刚玉质匣钵中,使用石墨粉进行填埋,于电阻炉1600℃热处理5小时,即可制备出碳化硅-六铝酸钙-铝复合耐火材料,其性能如下表所示。

[0015] 实施例2:

分别称取粒度范围10μm~45μm,w(Al₂O₃+CaO)=99.5%的致密六铝酸钙细粉30kg;粒度范围10μm~45μm,球形度0.90的经包覆处理的金属铝粉7kg,一同放入球磨罐中经滚动球磨机充分混合1小时;称取粒度范围0.1mm~3mm,w(SiC)=98.5%的碳化硅颗粒63kg。将碳化硅颗粒投入轱轮式混砂机中搅拌5min,加入5kg酚醛树脂搅拌3min,将预先混合好的致密六铝酸钙细粉和经包覆处理的金属铝粉投入轱轮式混砂机中,一同搅拌20min,混合均匀后经24h困料。采用摩擦压砖机将充分困料后的原料进行成型,采用烘箱于180℃将生坯烘干24h。将烘后生坯装入刚玉质匣钵中,使用石墨粉进行填埋,于电阻炉1550℃热处理5小时,

即可制备出碳化硅-六铝酸钙-铝复合耐火材料,其性能如下表所示。

[0016] 实施例3:

分别称取粒度范围 $10\mu\text{m}\sim 90\mu\text{m}$, $w(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{CaO})=98.5\%$ 的致密六铝酸钙细粉22kg;粒度范围 $10\mu\text{m}\sim 45\mu\text{m}$,球形度0.85的经包覆处理的金属铝粉8kg,一同放入球磨罐中经滚动球磨机充分混合1小时;称取粒度范围 $0.1\text{mm}\sim 3\text{mm}$, $w(\text{SiC})=99.0\%$ 的碳化硅颗粒70kg。将碳化硅颗粒投入轱轮式混砂机中搅拌5min,加入4kg氨基水性树脂搅拌3min,将预先混合好的致密六铝酸钙细粉和经包覆处理的金属铝粉投入轱轮式混砂机中,一同搅拌30min,混合均匀后经12h困料。采用摩擦压砖机将充分困料后的原料进行成型,采用烘箱分别于 60°C 和 110°C 将生坯各烘干6h。将烘后生坯装入刚玉质匣钵中,使用石墨粉进行填埋,于电阻炉 1500°C 热处理3小时,即可制备出碳化硅-六铝酸钙-铝复合耐火材料,其性能如下表所示。

[0017] 实施例4:

分别称取粒度范围 $10\mu\text{m}\sim 90\mu\text{m}$, $w(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{CaO})=98.7\%$ 的致密六铝酸钙细粉33kg;粒度范围 $10\mu\text{m}\sim 45\mu\text{m}$,球形度0.95的经包覆处理的金属铝粉2kg,一同放入球磨罐中经滚动球磨机充分混合1小时;称取粒度范围 $0.1\text{mm}\sim 2.54\text{mm}$, $w(\text{SiC})=99.0\%$ 的碳化硅颗粒65kg。将碳化硅颗粒投入轱轮式混砂机中搅拌5min,加入5kg酚醛树脂搅拌5min,将预先混合好的致密六铝酸钙细粉和经包覆处理的金属铝粉投入轱轮式混砂机中,一同搅拌20min,混合均匀后经24h困料。采用摩擦压砖机将充分困料后的原料进行成型,采用烘箱于 180°C 将生坯烘干24h。将烘后生坯装入刚玉质匣钵中,使用石墨粉进行填埋,于电阻炉 1600°C 热处理5小时,即可制备出碳化硅-六铝酸钙-铝复合耐火材料,其性能如下表所示。

[0018] 实施例5:

分别称取粒度范围 $45\mu\text{m}\sim 90\mu\text{m}$, $w(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{CaO})=99.5\%$ 的致密六铝酸钙细粉29kg;粒度范围 $10\mu\text{m}\sim 45\mu\text{m}$,球形度0.92的经包覆处理的金属铝粉6kg,一同放入球磨罐中经滚动球磨机充分混合1小时;称取粒度范围 $0.1\text{mm}\sim 2.54\text{mm}$, $w(\text{SiC})=98.0\%$ 的碳化硅颗粒65kg。将碳化硅颗粒投入轱轮式混砂机中搅拌5min,加入5kg酚醛树脂搅拌5min,将预先混合好的致密六铝酸钙细粉和经包覆处理的金属铝粉投入轱轮式混砂机中,一同搅拌25min,混合均匀后经24h困料。采用摩擦压砖机将充分困料后的原料进行成型,采用烘箱于 180°C 将生坯烘干24h。将烘后生坯装入刚玉质匣钵中,使用石墨粉进行填埋,于电阻炉 1500°C 热处理5小时,即可制备出碳化硅-六铝酸钙-铝复合耐火材料,其性能如下表所示。

[0019] 实施例6:

分别称取粒度范围 $10\mu\text{m}\sim 45\mu\text{m}$, $w(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{CaO})=99.3\%$ 的致密六铝酸钙细粉22kg;粒度 $10\mu\text{m}\sim 20\mu\text{m}$,球形度0.90的经包覆处理的金属铝粉3kg,一同放入球磨罐中经滚动球磨机充分混合1.5小时;称取粒度范围 $0.5\text{mm}\sim 3\text{mm}$, $w(\text{SiC})=98.5\%$ 的碳化硅颗粒75kg。将碳化硅颗粒投入轱轮式混砂机中搅拌5min,加入4kg酚醛树脂搅拌5min,将预先混合好的致密六铝酸钙细粉和经包覆处理的金属铝粉投入轱轮式混砂机中,一同搅拌30min,混合均匀后经24h困料。采用摩擦压砖机将充分困料后的原料进行成型,采用烘箱于 180°C 将生坯烘干24h。将烘后生坯装入刚玉质匣钵中,使用石墨粉进行填埋,于电阻炉 1600°C 热处理5小时,即可制备出碳化硅-六铝酸钙-铝复合耐火材料,其性能如下表所示。

[0020] 实施例7:

分别称取粒度范围 $10\mu\text{m}\sim 90\mu\text{m}$, $w(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{CaO})=98.5\%$ 的致密六铝酸钙细粉20kg;粒度

10 μm ~20 μm ,球形度0.90的经包覆处理的金属铝粉8kg,一同放入球磨罐中经滚动球磨机充分混合1小时;称取粒度范围0.5mm~3mm, $w(\text{SiC})=98.0\%$ 的碳化硅颗粒72kg。将碳化硅颗粒投入轱轮式混砂机中搅拌5min,加入4kg氨基水性树脂搅拌3min,将预先混合好的致密六铝酸钙细粉和经包覆处理的金属铝粉投入轱轮式混砂机中,一同搅拌30min,混合均匀后经12h困料。采用摩擦压砖机将充分困料后的原料进行成型,采用烘箱分别于60 $^{\circ}\text{C}$ 和110 $^{\circ}\text{C}$ 将生坯各烘干8h。将烘后生坯装入刚玉质匣钵中,使用石墨粉进行填埋,于电阻炉1550 $^{\circ}\text{C}$ 热处理3小时,即可制备出碳化硅-六铝酸钙-铝复合耐火材料。

[0021] 实施例8:

分别称取粒度范围10 μm ~90 μm , $w(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{CaO})=99.2\%$ 的致密六铝酸钙细粉30kg;粒度10 μm ~20 μm ,球形度0.98的经包覆处理的金属铝粉4kg,一同放入球磨罐中经滚动球磨机充分混合1小时;称取粒度范围0.5mm~3mm, $w(\text{SiC})=99.2\%$ 的碳化硅颗粒66kg。将碳化硅颗粒投入轱轮式混砂机中搅拌5min,加入5kg酚醛树脂搅拌10min,将预先混合好的致密六铝酸钙细粉和经包覆处理的金属铝粉投入轱轮式混砂机中,一同搅拌30min,混合均匀后经24h困料。采用摩擦压砖机将充分困料后的原料进行成型,采用烘箱于200 $^{\circ}\text{C}$ 将生坯烘干24h。将烘后生坯装入刚玉质匣钵中,使用石墨粉进行填埋,于电阻炉1600 $^{\circ}\text{C}$ 热处理5小时,即可制备出碳化硅-六铝酸钙-铝复合耐火材料。

[0022] 实施例1-8制备的碳化硅-六铝酸钙-铝复合耐火材料性能如下表所示,气孔率、体积密度、高温抗折强度(1400 $^{\circ}\text{C}$,埋碳保温30min)均采用国家标准测试方法。

项目	体积密度, g/cm^3	显气孔率,%	高温抗折强度, Mpa
实施例1	2.71	16.3	18.35
实施例2	2.68	17.4	15.59
实施例3	2.65	18.7	11.37
实施例4	2.72	16.1	16.73
实施例5	2.71	17.9	14.96
实施例6	2.78	18.2	15.02
实施例7	2.77	17.7	13.47
实施例8	2.74	15.4	19.58