

矿物岩石材料工艺学

沈上越 李 珍 编 著

中国地质大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

矿物岩石材料工艺学/ 沈上越, 李珍编著 .—武汉: 中国地质大学出版社, 2005 .9

ISBN 7-5625-2051-8

矿...

. 沈... 李...

矿物-岩石-材料工艺学

. P57 P58

矿物岩石材料工艺学

沈上越 李 珍编著

责任编辑: 王文生

责任校对: 胡义珍

出版发行: 中国地质大学出版社(武汉市洪山区鲁磨路 388 号)

邮编: 430074

电话: (027) 87482760

传真: 87481537

E-mail: cbb@cug.edu.cn

经 销: 全国新华书店

[http:// www.cugp.cn](http://www.cugp.cn)

开本: 787 毫米 × 1 092 毫米 1/ 16

字数: 270 千字 印张: 10.5

版次: 2005 年 9 月第 1 版

印次: 2005 年 9 月第 1 次印刷

印刷: 武汉教文印刷厂

印数: 1 - 2 000 册

ISBN 7-5625-2051-8/ P · 647

定价: 18.00 元

如有印装质量问题请与印刷厂联系调换

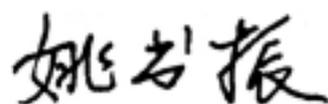
“研究生系列教材”总序

在中国地质大学研究生院建院二十周年来临之际,第一批反映我校研究生教学与科学研究成果的“研究生系列教材”出版了,这是我校研究生教育发展过程中的一件大事,可喜可贺!

随着我校研究生招生规模的不断扩大,如何保证研究生的培养质量是我们必须积极思考并努力着手解决的问题。这套研究生系列教材的及时出版,正是一个很有力的举措。研究生教材建设是保证和提高研究生培养质量的重要手段,是反映一个学校教师队伍的学术水平和教学水平的宏观尺度,更是具有战略性意义的基本建设。各门课程必须有高质量的教材,才能使研究生通过学习,掌握各门学科的坚实的基础理论和系统的专门知识,为从事科学研究工作打下良好的基础。因此,我校研究生院筹集资金设立了“研究生教材建设基金”,资助出版“研究生系列教材”以满足本校各学科研究生教学的需要,促进我校研究生教材建设工作,提高研究生培养质量。

由于研究生具有人才的高层次性、培养的超前性和学习的研究性等特点,这就要求研究生教材并不是本科生教材的简单深化和延续,而应该结合学校的学科专业结构和特色来编写系统性、新颖性、适用性融为一体的研究生教材。这套“研究生系列教材”以具有我校特色的研究生课程教材为主,既有基础理论教材,又有研究生专业课教材,准备在今后数年内分批次出版。“研究生系列教材”总的特色是从我校研究生的教学实际需要出发,根据各门课程在各专业研究生培养中的地位和作用,在内容上求新、求深、求精。专业课程教材还要力求高起点,反映科学规律,追踪该学科专业的发展前沿,反映国内外的最新研究成果。

虽然,我们的主观愿望是尽可能组织编写出一套特色鲜明、适用性强的“研究生系列教材”,但由于我校研究生教材建设工作起步不久,经验不足,已出版的教材质量尚待在使用中检验,敬请校内外专家学者及读者不吝指教,我们将非常感谢。



中国地质大学(武汉)研究生院 院长

2005年5月20日

前 言

《矿物岩石材料工艺学》是在 1999 年编著的《岩矿材料工艺学》基础上重新编写而成,以适应国家提出的“研究生培养方案——拓宽口径、提高质量、满足国民经济建设需要”的目标。我国高等教育的改革正向广度与深度展开,国民经济的发展、社会的进步以及经济结构的调整和发展,对高等人才的培养提出了更新、更高的要求,这种要求促使高等教育的改革不断深化。面向 21 世纪的教学内容课程体系改革构成了教学改革核心的重要内容,教学是实现人才培养目标的基本途径。高质量的教材是实现教学目标和提高教学质量的重要保证,本教材的编写紧扣人才培养的目标和要求,同时体现教学思想、教学方法、教学手段的创新。坚持知识、能力、素质的统一,构建适合时代要求的课程体系和知识结构。

《矿物岩石材料工艺学》的编写以本学科学科带头人为主编,使教材具有思想性、科学性、先进性。内容力求精练,突出“三基”,删繁就简。具有启发性,有利于创造性思维的培养。在思想性、科学性、先进性的原则下,教材编写力求文字、单位、符号、规范、标准等符合国家统一标准。

我校是全国较早从事矿物岩石材料研究的单位,近几年在该领域主持和完成了国家自然科学基金、博士点基金、863 项目及省部级重点攻关和横向协作项目 40 余项;在各种形态(粒状、针状、层状等)矿物超细粉体新材料与各种高分子材料的应用、新型矿物功能材料及纳米矿物材料等领域取得多项国内领先、具国际先进水平的成果。这些成果将大大丰富我们所修订的《矿物岩石材料工艺学》教材,同时我们也将国内外在该领域的最新成果编写于教材中。

《矿物岩石材料工艺学》是岩石矿物材料学博(硕)士专业基础学位课,具有以下特色:

(1)观点新颖。教材从全新的视野,按照材料学的观点和方法,以矿物岩石为原料研究开发矿物岩石各种功能新材料;按照材料学的四要素——材料制备、材料结构、材料性能、材料效能,全面系统地研究了矿物岩石材料全过程,采用现代测试技术与理论从机理上探讨矿物岩石新材料的制备工艺。

(2)制备方法先进。教材简要、系统地回顾和总结了传统制备矿物岩石材料的工艺;着重讲述复合材料新技术——原位复合技术、自蔓延复合技术、梯度复合

技术及最新纳米复合材料的制备技术等。

(3)突出学校特色。在教材修订中,我们不仅要反映国内外在该领域的高水平成果,尤其要突出“地大特色”,即我校“岩石矿物材料”博士点是我国在该领域的第一个博士点,在修订该领域教材时,已把我校近几年来在矿物微结构、矿物功能材料、矿物纳米材料及矿物环保材料等取得的国内领先和国际先进水平的成果编写了进去。

(4)应用领域广,使用价值大。“岩石矿物材料学”是“矿物学、岩石学、矿床学”、“矿物加工工程”、“材料学”三个二级学科的交叉、渗透和融合,除作为这四个博士点与硕士点必修学位课教材之外,还可作为宝石学博(硕)士点、矿产普查与勘探博(硕)士点、非传统矿产资源博(硕)士点、地质工程博(硕)士点等四个博士与硕士点的选修教材;同时可作为从事该领域的教学科研、技术开发和管理人员的重要参考书。

由于时间仓促,水平有限,不足之处敬请读者赐正。

沈上越 李 珍

2005年8月

第一章 绪 论

1.1 基本概念

1.1.1 矿物与矿物学

按现代的观点,矿物(Mineral)是自然过程中所产出的单质或化合物。它们具有相对固定的化学组成,呈固态并具有确定的内部结构,它们在一定的物理化学条件范围内稳定,是组成岩石和矿石的基本单元。目前已知的矿物约4 000多种,绝大多数是固态无机物,液态的(如自然汞)、气态的(如氦)以及有机物(如琥珀)仅占数十种。在固态矿物中,绝大多数都属于晶质矿物,只有极少数(如铝英石)属于非晶质矿物。来自地球以外其他天体的天然单质或化合物,称为宇宙矿物。由人工方法所获得的某些与天然矿物类同的单质与化合物,则为合成矿物。矿物原料和矿物材料是极为重要的一类天然资源,广泛应用于工农业及科学技术的各个部门。

矿物学(Mineralogy),是研究矿物的化学成分、内部结构、形态、性质、成因、产状、共生组合、变化条件、用途以及它们之间的相互联系的一门科学。当前,对上述各方面内容的研究,除了促进矿物学本身的进一步发展外,其主要任务一方面是据以扩大矿物的利用,另一方面则是为找矿、勘探提供有关的资料;此外,可为阐明地壳物质的演化历史及其过程提供科学依据。

19世纪,在矿物学的基础上产生了结晶学。进入20世纪以来,矿物学得到了迅速发展,在矿物的化学成分、晶体结构、矿物形成的物理化学条件与相平衡研究等方面获得了大量的成果,形成了以晶体结构、晶体化学和成因矿物为支柱的新理论、新方法百花争艳的现代矿物学特征。20世纪70年代以来,兴起了矿物物理学、固体物理学和量子化学理论与方法,以及现代科学技术大量引入到矿物学研究领域,形成了以学科渗透为特征的又一次学科变革。现代矿物学已发展成为分支衍繁、门类众多的学科体系,包括矿物物理学、矿物晶体结构、矿物晶体化学、形态矿物学、成因矿物学、实验矿物学、工艺矿物学、应用矿物学(工业矿物学)、系统矿物学等众多分支学科和边缘交叉学科。人们习惯上只认为矿物学是地质学的重要组成部分,但在材料科学领域,特别是在无机非金属材料科学领域,矿物学的理论、方法和成果客观上已得到了广泛的应用,并且发挥着越来越重要的作用。

1.1.2 岩石与岩石学

岩石(Rock),指天然产出的具有一定结构构造的矿物集合体。它构成地球上层部分(地壳和上地幔),在地壳中具有一定的产状。主要由造岩矿物组成(少数由天然玻璃质或胶体或生物遗骸组成)。岩石按成因可分为:火成岩、沉积岩和变质岩三类。其中以火成岩数量最多,在地壳深至16km范围内,95%以上为火成岩。矿石为经济上可利用的特殊岩石,煤和含油岩石也是特殊的岩石。

岩石学(Petrology)是地质学科中的一门基础科学。主要研究岩石的物质成分、结构、构

造、形成条件、分布规律、成因、成矿关系以及岩石的演变历史和演变规律。岩石学的研究成果,广泛应用于矿床学、地球化学、地质测量、构造地质以及水文地质和工程地质等学科。根据研究的重点不同,岩石学可分为成因岩石学、岩类学、岩组学、实验岩石学、工艺岩石学及区域岩石学等。此外,从成因来考虑,岩石学还可分为火成岩岩石学、沉积岩岩石学及变质岩岩石学等。

岩石学从 18 世纪末开始作为一门独立的学科已有 200 多年的历史。早期的岩石学的定义是一门研究岩石的天然历史的学科,其中包括岩石的矿物特征、组成、成因、蚀变和风化特点。20 世纪 60 年代以来,岩石学科得到了迅猛发展。现代岩石学已突破了早期岩石学涵义,在学科的高度分化、高度综合、活动论和定量模型化等几个方面集中体现出现代自然科学的共同特征:其一,在岩石学领域中分化形成了一系列新的研究方向,如硅酸盐熔体热力学、岩浆物理与流体、岩浆结晶的热力学与动力学等;其二,通过岩石学与其他学科的综合,形成了一系列新的边缘交叉学科,如工艺岩石学、实验岩石学、岩石物理学、岩浆动力学、岩石物理化学等。与此相伴,产生了一系列新的概念、理论和方法。纵观岩石学领域一些重大的理论、技术方法的形成和发展,是以地质学中的岩石学现象为依据,借用物理学、化学、数学等学科的理论 and 工程学科的技术形成的,与其他学科的理论和方法的发展密不可分。如岩浆分异、沉积分异理论就是以岩石学上不同密度的岩石的分层或分带分布事实,借用物理学上的浮力定律形成的。鲍文反应原理是以岩浆岩中从基性到酸性岩中矿物组合及成分变化规律为基础,借用了化学中基性组分到酸性组分结晶温度逐渐降低,以封闭体系岩浆为出发点提出来的。进入 20 世纪 90 年代后,岩石学家认识到地球物质材料(包括矿物、岩石、岩石构造、岩浆熔体及沉积物等)的物理、化学性质控制了地球内部的性质及其动力学特征,将物理学和化学的理论及实验方法应用于地球物质的研究已经成为当前地球科学最紧迫和最主要的任务。地球物质科学已经作为一门单独学科产生,这一学科将“在各种温度、压力和化学环境下测量矿物和岩石的性质并对其作出解释”。对于人类开发资源、改善环境、防止灾害具有十分重要的意义。

李庭栋院士指出:地球物质科学是当代矿物学、矿物物理学、岩石学、岩石力学和地球化学等多学科在材料科学层次上交叉综合而形成的新兴科学。地球物质研究已成为材料科学的重要组成部分,研制天然矿物岩石新材料的技术有着十分广阔的前景,这一方面的发展将构成天然岩矿新材料科学。

1.1.3 工业矿物和岩石

工业矿物和岩石一词来自英文 Industrial minerals and rocks,是指除了矿物燃料以外的其他化学组成或技术物理性能可资工业利用而具有经济价值的所有非金属矿物与岩石。严格限定工业矿物和岩石一词的应用范畴是有一定困难的。首先,有些文献将宝石矿物排除在工业矿物之外,但实际上金刚石、蓝晶石等宝石矿物的用途不仅是做宝石,还大量用作其他工业矿物原料。其次,某些金属矿石也可以作为某种利用其技术物理特性而不是利用其来冶炼金属元素的工业原料,如用作耐火材料和吸附剂的铝土矿,用作染料的赤铁矿等。再者,有些文献还把一些人工产物也归入工业矿物与岩石之中,如水泥、石灰、工业副产品磷石膏、人造金刚石、人造云母、矿棉等。因此,将工业矿物与岩石的涵义限于除矿物燃料以外的,具有工业价值的,可供开采利用的,包括宝石在内的天然非金属矿物与岩石。从这一角度来说,工业矿物与岩石可以被认为是非金属矿产的同义语,强调是从工业经济的角度来论述有关非金属矿产,从而与一般的矿床学专著有所区别。

因此,对从事这方面资源勘查的人员来说,不仅要求有全面的、精湛的地质理论与技术,而且要求熟悉加工工艺和市场行情,熟悉科学技术发展对非金属材料的需求,要在工作中能不断探索、创新,以适应社会发展的需要。

在这里,工业矿物和岩石一般是指除矿物燃料、金属矿产和宝石之外,其化学组成或技术物理性能可供工业利用而具有经济价值的非金属矿物和岩石(表 1-1)。

表 1-1 主要工业矿物与岩石的分类

用途	工业矿物	工业岩石	用途	工业矿物	工业岩石
化工原料	岩 盐 芒 硝 天然碱 明矾石 自然硫 黄铁矿 方解石		建筑石材、集料、轻骨料、砖瓦材料		大理石 花岗石 砂和卵石 膨胀页岩和粘土 砖瓦页岩和粘土
光学工业原料	光学石膏 光学萤石 光学石英 冰 洲 石		水泥和 粘合原料		灰岩(包括大理岩) 粘土和页岩 砂岩 凝灰岩和火山灰、沸石岩 石膏岩
电气和电子工业材料	石 墨 电气石 白云母				
农药农肥原料	磷灰石 钾 盐 芒 硝 石 膏	磷块岩	玻璃原料	长石	石英砂和石英岩 霞石正长岩 硬硼钙石
研磨和宝石原料	金刚石 刚 玉 石榴子石 蓝晶石		陶瓷原料	叶蜡石 长 石 硅灰石 透辉石	高岭土 绢英岩 细晶岩 霞石正长岩
工业填料、过滤剂、吸收剂和载体材料	滑 石 蓝石棉 沸 石 水镁石 三水铝石	高岭土和膨润土 硅藻土 漂白土 海泡石粘土	耐火材料和铸造材料	石 墨 菱镁矿 叶蜡石 红柱石 蓝晶石 蓝线石 矽线石	白云岩 石英岩 铝土矿 粘 土 砂
染 料		白 垩 红 土			
绝热、隔音、绝缘和轻质材料	石 墨 石 棉 蛭 石	珍珠岩 硅藻土 浮石与火山岩 石膏岩	熔剂和冶金原料	萤 石 长 石 硼 砂	灰 岩 白云岩
			钻探工业材料	重晶石	膨润土 坡缕石粘土 海泡石粘土
铸石材料		辉绿岩 玄武岩 粗面岩 安山岩			

从表 1-1 中也可看出,它不包括矿物燃料(煤、石油、气)、金属矿产和宝石,而且工业岩石比工业矿物的种类还多,因此我们称矿物岩石材料而不单纯称矿物材料。

1.1.4 工业岩石学(工艺岩石学)

工业岩石没有一个严格的定义,一般认为工业岩石是指硅酸盐和铝硅酸盐的工业制品和工业副产品。工业制品,主要包括玻璃、水泥、陶瓷、铸石、耐火材料、烧结矿和球团矿等。工业副产品包括各种冶金炉渣、粉煤灰、尾矿等。与前述 1.1.3 中的工业矿物与岩石略有区别。

工业岩石学是研究工业岩石的科学,它是以结晶矿物学、岩石学以及多种工业科学的理论和技术为手段,是研究以天然岩石或矿物为原料,经过加工或热处理而制成的工业品和工业副产品的物相组成、结构构造的变化与其工艺生产条件、工业产品性能之间关系的科学。工业岩石学的名称是从前苏联沿用下来的,也叫工艺岩石学,英文为 Industrial petrology,西方国家叫应用岩石学(Applied petrology)。工业岩石学的三大支柱,即矿物学与岩石学、物理化学及现代技术方法等;最经典的研究方法是岩相学、相图学及热力学;该学科更接近材料科学。

1.1.4.1 工业岩石的分类

1. 按硅酸盐工业分类

- (1)耐火材料(Refractory)。
- (2)玻璃(Glass)。
- (3)陶瓷(Ceramics)。
- (4)水泥(Cement)。
- (5)宝石制品(Gemstone 或 Gem)。
- (6)铸石(Cast stone)。
- (7)玻璃结石(Stone of glass)。
- (8)冶金炉渣(Metallurgical slag)。
- (9)球团矿(Pellet)和烧结矿(Sinter)。

2. 根据工业岩石的形成条件分类

(1)熔融型(Melting type)。熔融型是指原料在高温下熔融成为液相后又经冷凝、固结而形成的岩石,如铸石、玻璃、熔铸耐火材料(Fused cast refractory)及电熔水泥(Electric melting cement)等。

(2)烧结型(Sintering type)。凡是经过配制的固体物料,在固态条件下加热煅烧,使其矿物组成、结构构造和化学成分均发生变化的硅酸盐材料和中间产物都属烧结型,如陶瓷、耐火材料、水泥熟料(Cement clinker)烧结矿和球团矿。这里要指出的是,在煅烧过程中可以出现部分的液相,如烧结矿中的粘结相。

(3)水硬型(The type of water hardening)。凡是由于水化反应胶结的人造岩石都称为水硬型。这一类型包括所有水硬型胶凝材料,如水泥混凝土(Cement concret)、水泥浆(Cement)等。

(4)复合型(Composite type)。凡是无机与有机或金属复合制成的材料,均称为复合型,是介于上述三大类材料之间的材料,如金属陶瓷(Cerment)、树脂砂轮、铸石复合砂泵等。

1.1.4.2 工业岩石和天然岩石的比较(表 1-2)

表 1-2 工业岩石与天然岩石的比较

	工业岩石	天然岩石
类型	熔融型工业岩石,如铸石、熔铸耐火材料	岩浆岩
	烧结型工业岩石,如陶瓷、烧结耐火材料	变质岩
	水硬型工业岩石,如水泥、水泥混凝土	沉积岩
	耐火材料使用后的蚀变产物,如霞石	接触变质矿物
	冶金炉和玻璃窑炉炉壁上新生的产物	气水热液变质岩
	玻璃中的结石	包裹体
冷却速度	快	慢
冷却时间	短	长
温度、压力	低	高
熔剂成分	简单,少	复杂,多
化学成分	简单	复杂
矿物成分	简单	复杂
种属	少,但某些工业岩石是天然岩石中所没有的,如水泥、烧结矿、球团矿、炉渣等	多
结构构造	简单,人工可以控制	复杂
包体	少	多
鉴定难易程度	较困难,因为部分工业岩石颗粒太小,偏光显微镜无法鉴定,如陶瓷要靠其他测试方法	比较容易鉴定,因为大部分岩石,除粘土岩、喷出岩之外,都可以用偏光显微镜鉴定
用途	可制成各种工业品或工业原料,作为商品出售	只有部分为工业品的原料,可以作为商品出售,大部分岩石正在开发利用之中

1.1.5 材料科学(材料科学与工程)

材料是用来制造各种产品的物质,这些物质能用来生产和构成功能更多、更强的产品。材料通常包括了三层含义,即原料、制品和中间产品。

材料科学与工程(Materials science and engineering)是 20 世纪 50 年代末 60 年代初建立起来的一门综合性应用科学。它的主要任务是揭示材料成分、结构、工艺与性能之间的关系,并以此为指导研制具有新性质、新功能的新材料及其应用,但其研究对象却是一切固体材料。研究内容包括化学组成、矿物组成、显微结构、性能、制造方法等。1994 年,“两院院士”师昌绪

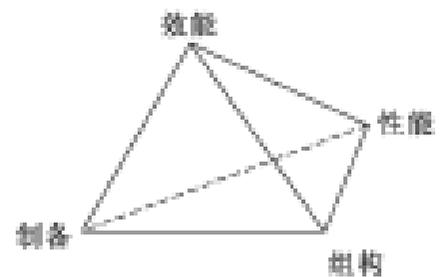


图 1-1 材料科学的四要素

主编的《材料大辞典》称材料科学的四要素为材料结构、材料制备、材料性能及材料效能(如图 1-1)。作为自然科学的一个分支,材料科学与工程是综合了金属学、陶瓷学和高分子科学三个学科的共同点才得以建立和发展起来的。不论什么材料,尽管种类不同,各有特点,但却具有很多相通的原理、共性和相似的研究、生产方法。材料科学强调这种共性,强调各种材料之间的内在联系和相互借鉴。把不同类型的材料统一考虑,不但可以节约投资,更重要的是可以相互借鉴、相互启发、相互代用,充分发挥各类材料的优越性,加速材料和材料科学的发展。如

马氏体相变原本是金属学家提出来的,但在氧化物陶瓷材料中被用作增韧的有效手段之一。正是受益于学科间的综合、交叉、渗透,材料科学与工程在形成一门独立学科体系后,得到了迅猛发展。这一综合,迅速加深了对不同材料的组成、结构与性能之间相互联系及其规律的探索 and 认识,发展了一系列新型材料,特别是复合材料,并在材料科学体系内部又分化形成了许多交叉学科,为发展高技术材料建立了良好的学科基础。这是学科发展的一次质变。其中无机非金属材料作为材料体系的三大支柱之一,近 20 年来得到了迅速的发展,甚至有人断言 21 世纪将是一个新的“石器时代”。而无机非金属材料与天然的岩石(矿物)的成分、结构、性能特点等各方面存在着一系列对应关系。

1.1.6 矿物岩石材料工艺学

1. 矿物岩石材料学的定义

矿物岩石材料(Mineral and rock materials)是 20 世纪 80 年代由地质学工作者提出的新概念。经过十多年的发展,矿物岩石材料学已很快成为一门相对独立的学科,但至今尚未达成公认的定义。

矿物岩石材料包括矿物材料和岩石材料两部分,但因岩石是由一种或多种矿物(有时为玻璃物质)组成的集合体,故也将矿物岩石材料简称为矿物材料(Mineral materials)或岩矿材料。

有人认为,矿物岩石材料是指从天然矿物和岩石(包括部分人造矿物和岩石)的物理、化学性质及物理化学效应出发,经过适当的加工处理或深加工处理,使之成为能被工农业生产和日常生活各个领域直接使用的材料或制品。也有人认为,矿物材料是以非金属矿物为原料,通过一定的配方、一定的生产工艺生产出的具有一定性能的非金属材料。

一般认为,矿物岩石材料是在工农业生产和日常生活中具有应用价值的天然矿物、岩石及其制成品和仿制品。其含义包括 4 个方面: 能被直接利用或稍经加工处理(如破碎、选矿、切割、改性等)即可利用的天然矿物、岩石; 以天然的非金属矿物、岩石为主要原料,通过物理化学反应(如焙烧、熔融、烧结、胶结等)制成的成品或半成品材料; 人工合成的矿物或岩石;

这些材料的直接利用目标主要是其自身具有物理或化学性质,而不局限于其中的个别化学元素。显然,矿物岩石材料属于无机非金属材料范畴,但涉及范围却十分广泛。

矿物岩石材料学,一般定义为:矿物岩石材料科学是一门应用学科,它以矿产资源的有效利用为目的,从矿物学和岩石学角度出发,利用天然矿物、岩石及其深加工产物研制和开发新型无机非金属材料,改造传统材料;其研究对象包括与矿物应用有关的所有无机非金属材料;研究内容不仅包括制品及其原料的成分、结构、性能和制备工艺,也包括这些制品及其原料与人类、环境的相互协调关系。

我们认为,用材料科学的观点与方法去研究开发非金属矿物与岩石的各类功能的科学称为矿物岩石材料学,或称矿物岩石材料工艺学(简称岩矿材料工艺学)(Rock mineral material technology),它比通常所说的“非金属矿开发与利用”的内涵要深刻得多,“非金属矿的开发与利用”只强调非金属矿的深加工技术,即超细提纯改性;矿物岩石材料工艺学即包括了深加工技术,而且特别强调材料的复合、材料的现代合成技术及其机理。

2. 矿物岩石材料学的特点

矿物岩石材料科学是研究非金属矿物与岩石的深加工及其制品(材料)的一门新兴应用科学。与传统的硅酸盐材料、耐火材料、无机化工、化肥工业等的主要区别是:

(1)上述各传统工业部门主要是以未经加工或只需经过初加工的矿物或岩石为原料,它们

对原料矿产的品质要求相对较低,即使是一些高档产品,也主要是以选择优质的原料矿产为基础。除特殊需要外(如特种陶瓷、特种玻璃或高级耐火材料),一般不要求对原料矿物进行深加工或改性。

(2)传统工业部门的另一特点是用量(产量)大,品种类型相对较少,且使用范围较窄,主要以建筑材料、工程材料、冶金耐火材料等为主。矿物岩石材料主要是指应用于对矿产原料要求进行深加工及精细加工的工业部门的矿物材料,其应用范围十分广泛,几乎所有工业、国防与民用部门都离不开矿物岩石材料。就具体一个矿种的某一类产品而言,其产量可能要比上述传统工业部门低,但所利用的矿种与产品品种繁多,性能应用广泛,技术含量层次丰富,因而综合效益是难以用产量来衡量的。

(3)许多部门一般不是把矿物岩石材料作为一种原料来再加工,而是要求提供一类已具有特定功能材料直接使用,或者再经过与其他材料复合后使用。这些矿物岩石材料的加工深度、目的、功能技术与质量水平,在很大程度上影响着这些应用部门的产品质量、工艺技术水平 and 经济效益。这种影响从局部来看不易被认识,只有从宏观的角度来认识才会发现它的重要性。从某种意义上讲,矿物岩石材料工业的发展水平,是衡量一个国家材料科学技术水平的试金石。

(4)从材料分类体系上看,传统的矿物岩石材料主要属于结构材料,而新型的矿物岩石材料是更多地利用其结构力学功能之外的其他方面性质的功能材料,因此在应用领域上有更丰富的内容。

(5)从材料加工科学的学科体系上看,多数传统的矿物岩石材料工业是以矿物的热加工为基础的,矿物热性能及热物理化学方法是其基本手段。矿物岩石材料不仅使用热加工手段,而且更多地要使用或结合使用表面化学的、化学的、机械的以及其他特殊的加工方法。因此,它要求矿物岩石材料工作者对原料矿物特征及其他非矿物材料的性能有更全面与深入的认识,对各类加工技术与工艺手段有更广泛系统的知识,对各类应用部门的要求有较充分的了解。矿物岩石材料是一门综合性很强的新型学科。

(6)矿物岩石材料具有十分丰富的潜在开发前景。在已被发现的 4 000 多种矿物中,已被利用的仅百余种,其中应用较多的 30~40 种矿物中仍有很多新性能与新功能尚未被认识和开发,随着认识的深化及加工技术的发展,矿物岩石材料将会在 21 世纪的材料科学中占有十分重要的地位。矿物岩石材料综合开发的新时代已经到来,21 世纪将是更高层次的“新石器时代”。

矿物岩石材料这一概念虽然在材料科学界尚存争议,但它的提出对活跃学术气氛,拓展传统地质学为国民经济服务的领域,促进地质科学和材料科学两大学科的相互交叉渗透,填补学科之间的空白,推动非金属矿产资源的利用和新型材料的开发,无疑有着重要的意义。

1.2 矿物岩石材料学的发展趋势

中国科学院与工程院院士师昌绪主编的《材料大辞典》,早已将矿物与岩石划归为材料范畴,因此矿物岩石材料学的发展趋势必然应随着材料科学自身的发展而发展。

未来 10 年,虽然实际应用的材料品种繁多、功能各异,但是基本结构、相组成、加工成型、制备工艺方法、后处理技术和服役行为等都有着相同或相近的共同规律和物理化学原理。因此,这些共性的规律和原理就构成了材料科学的学科基础,这些基础问题的研究进展将会在更

深层次上和更广的范围内推动材料领域的发展以及在经济建设中发挥作用。

1. 发展目标和战略重点

(1)在充分研究先进制备、加工成型技术的化学物理原理的基础上,利用新的物理效应和化学反应原理,创造出新的更先进的材料制备工艺技术或后处理、加工成型新原理和新技术。

(2)通过对材料在服役环境下行为的检测,研究多因素对材料损伤、失效的相互作用规律和演化过程,发展出可靠性、寿命评价的技术方法和延缓、控制损伤和失效的新科学、新技术。

(3)收集和设立材料组分、制备、加工、性能和服役行为等综合数据库,在此基础上建立起有效的数理模型,进一步发展相互作用和结构层次的计算方法,将材料的设计、后处理、加工成型以及服役行为的研究从半经验估计逐步推进到定量预测和控制的新阶段。

2. 重大科学问题

(1)先进材料制备与加工成型技术的科学基础: 原材料高纯度提纯和合成的化学、物理新原理及新技术探索; 液态超快冷凝非平衡制备技术、气相快速反应沉积合成(低维材料)技术的化学物理动力学过程研究和新制备技术(如离子阱、原子激光束等)的探索; 材料后处理、后加工成型处理中温度场、应力场对缺陷、组织、结构、相变的作用规律、机理和控制技术;

非常条件(如失重、超重、超高压、超高温和超强场)下材料制备过程的物理实验模拟和新制备技术的开拓。

(2)材料的环境服役行为与失效机理: 材料实际使用环境复杂服役条件的实验正确模拟的技术方法; 材料损伤、失效的诊断和检测的物理化学原理和新技术方法; 复杂服役环境中多因素对损伤、失效过程的相互作用规律及其演化动力学过程; 控制材料损伤、失效演化过程的物化原理以及实用技术方法的探索; 材料使用可靠性、寿命预测和评价的方法原理和技术基础。

(3)材料的计算设计和模拟仿真: 材料制备、后处理工艺技术与相结构演变、性能的模拟优化; 新型人工结构材料及制备工艺技术的探索性虚拟仿真; 材料加工成型、改性过程的模拟和优化; 材料在服役条件下的时效、疲劳和失效过程的模拟仿真,以及处理对策的优化。

第二章 矿物岩石材料的分类

分类的目的是为了应用方便。分类的基本原则应有科学性、系统性、实用性、通用性(国际化),既要科学地反映材料体系的特点,又要便于交流使用。

2.1 无机非金属材料分类

众所周知,材料按组成及结合类型的不同划分为四大类:金属材料、无机非金属材料、高分子材料及复合材料。应用最系统、最广泛的无机非金属材料分类是按化学成分、材料性能和用途的分类,当然也有几种方法相结合的复合式分类法。

2.1.1 按化学成分分类

根据材料的主要化学成分组成,可将无机非金属材料分成以下主要类型(或称物系)见表2-1。

表 2-1 材料的化学成分分类表

类别	实例
单质	C(金刚石、石墨和巴基碳)
氧化物	Al_2O_3 、 SiO_2 、 MgO 、 CaO 、 Cr_2O_3 、 ZrO_2 、 B_2O_3 、 Y_2O_3 、 UO_2 、铁氧体、 ZnO 、 $BaTiO_3$ 、PZT
碳化物	SiC 、 B_4C 、 WC 、 ZrC 、 TiC 、 UC 、 HfC 、 Mo_2C 、 VC
氮化物	Si_3N_4 、 AlN 、 BN 、 ZrN 、 TiN
硼化物	ZrB_2 、 TiB_2 、 LaB_6
硫化物	ZnS 、 TiS 、 CdS 、 $M_xM_6S_8$ ($M = Pb, Cu, Gd$)
卤化物	CaF_2 、 BaF_2 、 MgF_2 、 $AgBr$ 、 $MgCl_2$
硅化物	$MoSi_2$ 、 $TaSi_2$ 、 WSi_2
磷化物	BP
氧氮化物	Sialon(赛伦)

(据日本工业调查会编辑部,1988 补充修改)

氧化物系材料是无机非金属材料的主要部分,也是目前使用最广泛的材料,因此也将材料分为氧化物系和非氧化物系。一般所称硅酸盐材料即主要属于氧化物系材料。非金属矿材料主要在此系列。但是,20世纪70年代以来,氮化物、碳化物、硼化物、碳素材料等非氧化物系材料的发展很快,由于很多非氧化物材料具有氧化物系材料所没有的特殊性能,因而非氧化物

系成为当今高技术材料的重要研究方向之一。

无机非金属材料有时由单一化合物构成,但更多的是两种以上化合物构成的复合体,而且这种趋势越来越明显。根据材料体系中基本氧化物的组合形式,可将氧化物系材料按化学成分复杂程度,进一步分为一元系、二元系、三元系和多元系4类(表2-2)。其中最常见的是二元系和三元系。

表2-2 氧化物系材料按化学成分复杂程度的进一步分类

类型	主要成分	实例
一元系	SiO ₂ 、Al ₂ O ₃ 、Fe ₂ O ₃ 、FeO、Fe ₃ O ₄ 、CaO、MgO、K ₂ O、Na ₂ O、TiO ₂ 、ZrO ₂ 、Cr ₂ O ₃ 、Mn ₃ O ₄ 、HfO ₂ 、ThO ₂ 、BeO、Y ₂ O ₃ 、La ₂ O ₃ 、CeO ₂	石英、刚玉、磁粉等
二元系	R ₂ O ₃ -SiO ₂ (R = Al、Fe、B 等) R ₂ O-SiO ₂ (R = K、Na、Li) RO-SiO ₂ (R = Mg、Ca、Fe) ZrO ₂ -SiO ₂ RO-Al ₂ O ₃ (R = Mg、Ca、Fe) TiO ₂ -Al ₂ O ₃ 、P ₂ O ₅ -Al ₂ O ₃ Ca(Mg)CO ₃ 、CaO-SiO ₂ 、CaO-P ₂ O ₅ 、CaO-MgO RO-Fe ₂ O ₃ (R = Mg、Ba) RO-TiO ₂ (R = Ca、Fe) MgO-Cr ₂ O ₃	各类耐火材料,陶瓷、水泥、玻璃、特种陶瓷、保温材料、建筑材料
三元系	R ₂ O-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ (R = K、Na、Li) RO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ (R = Ca、Mg、B、Be、Ba) CaO-MgO-SiO ₂ CaO-Fe ₂ O ₃ -SiO ₂ Na ₂ O-B ₂ O ₃ -SiO ₂ CdO-B ₂ O ₃ -SiO ₂	各类耐火材料,陶瓷、水泥、玻璃、保温材料
四元系	CaO-MgO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ CaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ -Fe ₂ O ₃	碱性耐火材料、硅酸盐水泥

注:有些氧化物不一定是主要成分,而是重要成分或命名成分。

这种分类方法有很强的学术性,可以很方便地应用物理化学原理,特别是相图学研究和设计材料,但分类体系过于分散,许多多元系不易划分。

另外,在氧化物系材料中,许多材料是以含氧盐类形式存在的,因此我们又可将氧化物系材料作如下分类(表2-3)。

表 2-3 氧化物系按盐类形式的进一步划分

种 类	实 例
氧化物	玻璃、光学晶体、硅质耐火材料等
氢氧化物	无机涂料、颜料、彩绘材料
硅酸盐(含铝硅酸盐)	莫来石、水泥、高铝耐火材料、平板玻璃
硼酸盐	硼酸盐玻璃
铝酸盐	钙铝酸盐玻璃、铝酸盐水泥
磷酸盐	活性生物陶瓷、磷酸盐玻璃
钛酸盐	钛酸铝、高折射率玻璃微珠、钛酸钡热敏电阻
钨酸盐	钨酸盐玻璃、湿敏材料
钼酸盐	钼酸盐玻璃
钡酸盐	钡酸盐玻璃
锆酸盐	压电材料
碳酸盐	大理石、菱镁矿
硫酸盐	石膏模具、石膏板
铬酸盐	LaCrO ₃ 发热体
硝酸盐	感光材料
砷酸盐	砷酸盐玻璃、非线性光学晶体
锗酸盐	锗酸盐玻璃(Li ₂ GeO ₃)、光学纤维
铋酸盐	铋酸盐玻璃
碲酸盐	碲酸盐玻璃
铌酸盐	铌酸钾(激光材料)
钽酸盐	钽酸盐玻璃、钽酸锂压电晶体
铊酸盐	铊酸盐玻璃
钇酸盐	稀土材料、超导材料
镍酸盐	BaNiO ₃ (湿敏材料)

2.1.2 按材料性能(功能)分类

一般可分为结构材料和功能材料,可具体分为:

按机械性能,可分为高强材料、超硬材料、耐磨材料、韧性材料、摩擦材料等;

按热学性能,可分为耐火材料、绝热材料(保温材料)、传热材料、防火材料;

按化学性能,可分为耐腐蚀材料、防水材料、吸附材料、离子交换材料、催化剂载体、胶凝材

料等；

按光学性能,可分为电光材料、导光材料、透光材料、荧光材料、发光材料、感光材料、分光材料等；

按电学性能,可分为绝缘材料、介电材料、压电材料、铁电材料、超导材料、半导体材料等；

按磁学性能,可分为磁性材料；

按声学性能,可分为隔声材料、吸音材料等；

按核物理性能,可分为放射性材料、反应材料等；

按生物性能,可分为骨科材料、齿科材料、生物陶瓷等；

按复合性能,可分为智能材料、梯度功能材料等。

2.1.3 按材料的用途分类

同一种材料常常兼具多种功能和用途,按用途难以对无机非金属材料体系作出科学系统的分类。这里仅将常用用途类型归纳如下。这些种类间并非完全独立,而常常是重复性嵌接和部分性地相互包含,如用于砌筑建筑物的耐火材料、保温材料同时也属于建筑材料,但按用途分类的方法在工业、商业和国民经济计划统计等领域得到广泛应用。

这些类型主要有:耐火材料、防火材料、保温材料、建筑材料、胶凝材料、涂覆材料、模具材料、装饰材料、包装材料、研磨材料、隔音材料、吸音材料、耐蚀材料、感光材料、电子材料、电工材料、光学材料、航空材料、食品材料、医用材料、农用材料等。

2.2 矿物岩石材料的分类

矿物岩石材料属于无机非金属材料范畴,但它仍有自己的特点。目前,一般按矿种、材料结构及功能来划分。

2.2.1 按矿种分类

按矿种分类是按材料组分中最主要的非金属矿物来分类,例如石棉制品、石墨制品、云母制品、石膏制品、金刚石制品、珍珠岩制品等。由于非金属矿工业发展首先以矿山的开发为基础,由采、选、加工再发展到深加工利用,就自然形成了这种分类方法。随着被开发利用的非金属矿物与岩石品种越来越多,对同一种应用功能的制品来讲,很多原料矿物又常可以相互代用,因此这种分类法就逐渐显现出了它的局限性,需要有其他分类法来加以丰富补充。

2.2.2 按材料结构分类

按材料结构分类是根据材料中的物质组成及其相互关系来分类。这是一种按材料科学对材料的定义进行分类的方法。根据这一分类,非金属矿材料可以包括从一般到最新型的无机非金属材料各个层次的产品。可以分为4大类:单一矿物材料;无机非金属复合材料;无机非金属/有机聚合物基复合材料;混杂复合材料。

(1)单一矿物材料尽管在加工过程中可能使用其他原材料,但其最终产品仍是或基本上是由单一的非金属矿物或岩石组成的,例如柔性石墨纸、石墨垫、碳纤维及石墨纤维、电气石、云母片、钻石、金刚石拉丝模、膨胀珍珠岩、岩棉绒、轻质碳酸钙等。

(2)无机非金属复合材料是由两种或两种以上无机非金属矿物材料组成的多相体系,例如石棉水泥制品、微孔硅酸钙板、陶瓷材料、纤维石膏板、聚合物水泥制品等。只要材料的基体(指复合材料的连续相)是无机非金属矿物或岩石材料,那么即使使用了部分其他类的(有机的或金属的)增强材料,也称为无机非金属复合材料,例如钢纤维水泥、纸纤维石膏板等。

(3)无机非金属/有机聚合物基复合材料是指使用(主要使用)一种非金属纤维作为增强材料,有机高分子聚合物材料为基体复合而成的多相体系。通常这类复合材料除了纤维增强材料及高分子聚合物基体外,还常添加各种非金属矿物或其他颗粒粉体填料来调节性能。例如汽车制动器衬片(刹车片)、火车合成闸瓦、离合器面片、玻璃钢制品、石棉橡胶板、石棉胶乳板、钢包复合石墨汽缸垫片等。

(4)混杂复合材料是由两种或两种以上普通复合材料构成,它通常是指由两种不同特性的纤维作为增强材料混杂在基体中的多相体系。混杂复合材料被认为是复合材料的更高级阶段,能源部门用高强结构材料,可获得预定热膨胀系数的材料,雷达天线罩、潜艇声纳导航罩,具有隐身技术的军工材料、远程导弹弹头等。目前已得到应用的混杂复合材料体系主要有:碳纤维—玻璃纤维/环氧树脂(简称碳玻/环氧)、碳—芳纶/环氧、硼—芳纶/环氧、玻—芳纶/环氧、泡沫塑料及蜂窝夹心结构—纤维复合材料、金属超混体系、热塑性树脂基及其他热固性树脂混杂材料。

在以上4种类型中,单一矿物材料及无机非金属复合材料两类可称为“无机非金属材料”,而无机非金属/有机聚合物基复合材料及混杂复合材料则可统称为“复合材料”或“近代复合材料”。这里的“复合材料”是从狭义的“复合材料”而命名的,即是专指由高分子聚合物为基体、由纤维增强的无机/有机复合材料。

2.2.3 按功能分类

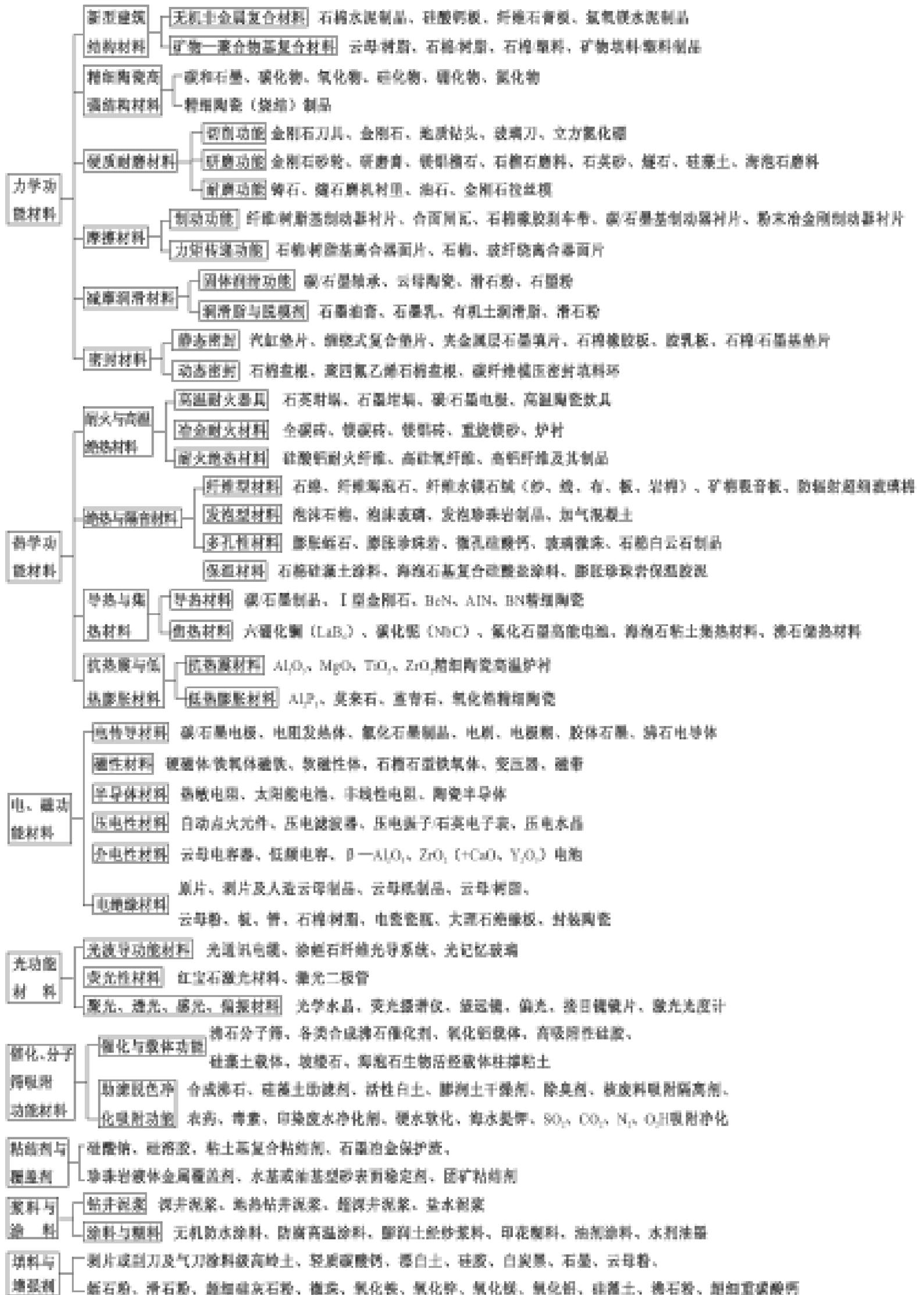
按功能分类,也就是按产品的使用性能及用途分类。习惯上常将材料分为结构材料及功能材料两大类。

(1)结构材料是指主要利用材料或制品机械强度的材料。例如利用材料机械结构刚度与强度的建筑材料及工程材料,如水泥制品、建筑陶瓷、建筑玻璃、石棉水泥制品、石膏板、玻纤/环氧树脂、碳/酚醛树脂、精细陶瓷结构材料、云母陶瓷、云母塑料等。

严格地说,结构材料也是一类功能材料,是属于力学功能型的一个大类。本书就是按此观点来分类的。

(2)功能材料是指利用材料机械结构强度的力学功能以外的所有其他功能的材料。例如利用材料的电、光、磁、热、摩擦、表面化学效应、胶体功能、填充密封性能等。功能材料细分内容十分繁杂,几乎可包含各个方面的用途。本书将非金属矿物材料的主要用途简分为10大类。矿物岩石材料按功能分类见图2-1。

此外,国家根据国民经济和社会发展对材料领域的重大需求提出了一些分类:对基础产业及支柱产业需求:金属材料、无机非金属材料、高分子材料、复合材料;对高新技术产业需求:稀土功能材料、信息功能材料、超导材料、智能材料、纳米结构材料、新型能源材料;对提高人民生活环境质量需求:环境材料、生物医用材料等。



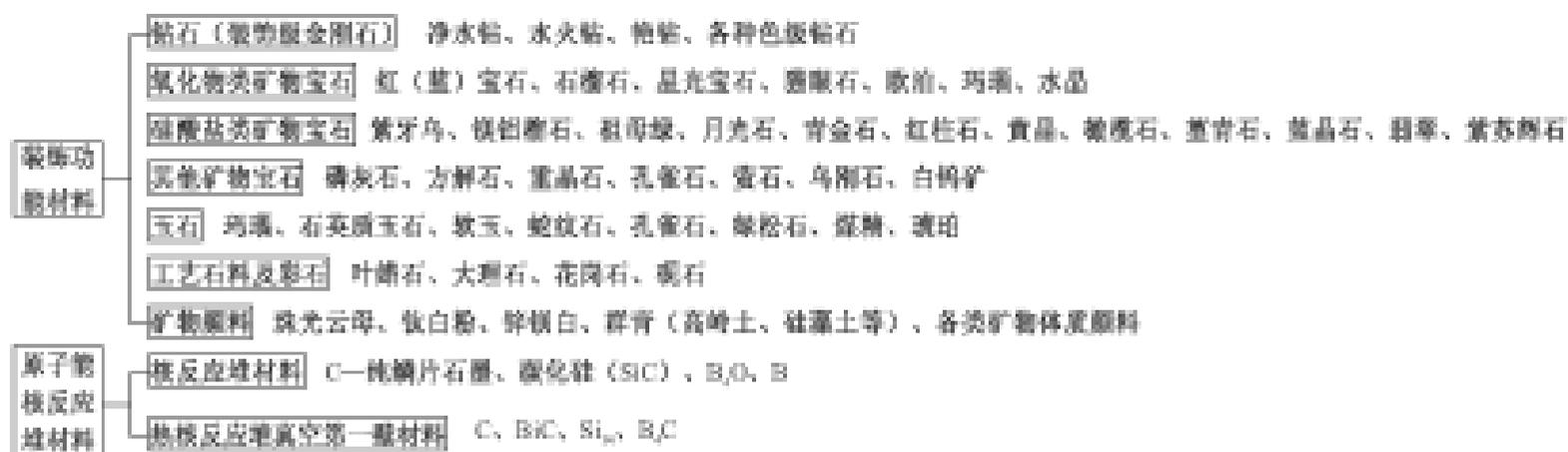


图 2-1 矿物岩石材料按功能分类

第三章 矿物岩石材料制备工艺技术

如前所述,材料科学是人类认识材料制备、材料组构、材料性能及材料效能行为关系的应用基础科学。本章主要论述矿物岩石材料(岩矿材料或称非金属矿材料)制备工艺技术。

3.1 非金属矿深加工与制品(材料)

在开发利用非金属矿产资源的途径中,最简单的是直接利用,例如:沙、石、粘土的建筑利用。经过选矿加工的产品则提高了资源的利用层次及经济价值,但是其本质上仍是一种原料,即制取某种材料的原料或原材料。

众所周知,金属矿产是通过冶炼,提炼其中有用的金属元素;可燃矿产是通过热化学反应,提取其中的热能及有机化学组分。因此,这两类矿产的利用手段几乎都是以改变矿物原料的化学结构来达到目的的。但是,对非金属矿来说,绝大部分是利用其固有的技术物理特征,或利用其加工以后形成的技术物理特性和界面化学性能。为了利用这些矿物原料,需要将它们加工成具有某些功能、可供人们直接利用的材料,这就是矿物岩石材料,属于无机非金属材料范畴。无机非金属材料 and 金属材料以及有机高分子材料一起,组成了材料工业的三大支柱。

将开采出来的非金属矿物(或岩石)原料加工成各类功能的材料,大体上要经过二个或三个阶段,即:初加工、深加工及制品加工。

3.1.1 初加工

初加工,是指传统的矿物机械加工—选矿。包括矿物或岩石的破碎、磨矿、分级以及有用矿物的富集。初加工的任务是:为材料工业部门提供从颗粒粒级上或有用矿物品位上都合格的原料矿物。因此它属于矿物原料工业的范围。

3.1.2 深加工

深加工是指将原料矿物(或岩石)按所需利用或进一步发挥其技术物理及界面特性要求,再进行精细加工。经深加工的矿物产品已不再是一种原料,而是具有某些优异性能、可供直接利用的材料。经深加工的矿物材料一般都保持了原料矿物的单一材料性与固体分散相的特征,其矿物结构与化学成分也不发生根本的改变。但是其所被利用的技术物理特性与界面化学性能要有一个质的飞跃,也经常会发生局部的晶层构造的变异与表面化学性能的改变,并且也常会伴随有物理形态上的变化。这些变化使得深加工产品已不同于初加工产品,其固有的天然矿物性能已发生质的改变。例如:各类超细或高纯矿物产品—膨胀石墨、膨胀珍珠岩、涂布级高岭土、煅烧高岭土、活性白土、胶体级粘土材料、岩棉等。

常见的深加工方法有:精细(或化学)提纯、超细粉碎、超细分级、晶体磨削、剥片、雕琢、抛光、表面处理、热处理、化学处理、高温烧制、高温焙烧膨胀、熔融与拉丝成型等。通常将其归纳为超细(干法与湿法等)、提纯(重选、磁选、电选、浮选、化学选、光电选、摩擦选等)、改性(煅烧改性、结构化学改性、化学表面改性及激光表面改性、电子束辐射改性、离子注入改性和离子束

沉积改性、物理气相沉积改性、化学气相沉积改性、等离子体化学气相沉积改性等)。超细提纯实质是界面剥离(分离),而表面改性实质是解决表面相容性以利于材料复合,从而研制出新材料。

3.1.3 深加工技术发展趋势

非金属矿物的深加工技术是随着高科技对材料的需要而发展起来的,如高科技陶瓷产品需要细度微米级的、纯度大于3个9以上的非金属矿物原料;高级纸张需要粒度 $2\mu\text{m}$ 以下的涂料级矿物产品;新型塑料、涂料、橡胶等要求微米级填料等。非金属矿深加工技术起初主要包括矿物的超高提纯、超细粉碎和表面改性技术。近年来,随着理论研究的深入和实用技术的发展,深加工技术不断深化、细化,并形成了较完整的技术,主要包括以下几个方面的内容。

1. 超微细技术

超微细技术和超微细矿物产品已广泛应用,目前国外更重视对微米级和纳米级超细材料性质的研究,例如对纳米材料的胶体性质、表面化学特性、表面电性及渗透性等方面的研究。现在超细技术的主要手段是机械粉碎、筛分,未来的超细粉碎技术则注重物理化学和波谱技术。

2. 矿物层间域离子交换技术

通过阳离子交换技术,可以生产具有不同功能的膨润土新材料,如凝胶剂、增塑剂、乳化剂、快离子导体材料以及生物功能材料等都已广泛应用于不同工业部门。

3. 矿物有机覆盖技术

许多粘土矿物表面和层间有吸附或复合有机分子的特征,形成粘土矿物有机复合材料。用不同的有机分子覆盖不同功能的粘土矿物有机复合材料已广泛应用于精细化工、生物功能材料、医药、电子、航空、原子能、环保、化工、轻工等领域。

4. 微孔结构和微孔技术

矿物本身的微孔结构已得到广泛的应用,如用沸石、硅藻土生产的过滤剂、吸附剂、催化剂、充填剂、保温隔热材料等。目前,更重视用人工方法生产微孔材料,如人工改造的微孔粘土矿物材料不断地用于脱色剂、染色剂、吸附剂、净化剂、生物材料、医药、除臭剂、干燥剂、催化剂、过滤剂以及保温材料等领域。

5. 扩大双电层结构技术

粘土矿物胶粒在水介质中能形成双层结构。双电层结构的性态对粘土矿物的胶体性质影响很大。通过扩大双电层结构技术,可以明显地改善粘土矿物的胶粒扩散性能,提高其吸附性。据此,人们用人工改型膨润土加工成了高性能的凝胶剂、粘结剂和增塑剂等。相反,通过压缩双电层结构技术,就会破坏粘土的胶体性能而发生聚沉,由此人们利用粘土矿物胶粘作捕获剂,达到净化之目的。

6. 矿物的脱色和染色技术

矿物脱色技术已得到广泛应用,如膨润土制成活性白土后用作脱色剂,用于食用油和矿物油类的脱色。染色技术的应用仅有十几年的历史。染色技术原理是当某些物质,如某些有机物被吸附于粘土矿物表面时,它能吸收水分子离解所释放出来的氢离子,结合生成新的有机化合物,而呈现不同颜色。利用染色技术,矿物学家研制了大量新材料,目前广泛使用的各种无炭复写纸就是其中一种。

7. 改变矿物的比重和密度技术

目前人们已经有能力在不破坏原来矿物基本结构和性质的前提下来改变矿物的比重和密度,从而获得预定某种性质的材料。如采用有机分子覆盖技术就可改变原来粘土矿物的比重,

从而制得高悬浮性钻井泥浆。

8. 矿物材料表面偶联和交联技术

用于橡胶或塑料的矿物填料经过偶联剂处理后,产品的抗折、抗拉和抗压等性能明显地改善,生产出性能优良的增塑剂材料。

9. 粘土矿物生物材料研制技术

采用粘土矿物生物材料研制技术可生产各种具有不同养分的肥效增效剂、矿物饲料、种子包衣、长效杀虫剂等。

非金属矿物深加工技术总的趋势是多样化、系列化、标准化和功能性。

3.1.4 制品(材料)

制品是指利用经过初加工的,或者已经过深加工的矿物或岩石作为主要原材料,与其他原材料(包括其他无机或有机高分子材料)相结合,通过各种工艺手段制成各类形态的结构材料或功能材料。例如:纤维—水泥制品、云母—环氧树脂制品、石棉—酚醛树脂摩擦材料、石棉—橡胶密封材料、碳—石墨轴承、石墨乳润滑剂、金刚石钻头、云母绝缘纸(板)、岩棉毡(管、板)、泡沫石棉毡、微孔硅酸钙制品等。

制品通常是由两种或两种以上的原材料复合而成,因此可以列入人工合成材料或复合材料的范畴。从材料形态看,它一般都具有物理形态上的整体性与成型性;从用途看,作为一种材料,制品均是具有某种可被直接利用的功能材料。

在某些条件下,非金属矿初加工产品与深加工产品,或深加工产品与制品并不一定有严格的区别。例如:高碳石墨可看作是化学选矿的精矿,亦可看作是常规选矿精矿经化学提纯后的深加工产品,而柔性石墨及其纸制品,既可看作是高碳石墨的深加工产品,又可看作是一种新型密封材料制品。因此,习惯上有时也常把深加工产品与制品两者并列,或者都笼统地称为非金属矿制品(材料)。

目前我们的研究与开发,大都属于深加工及矿物岩石材料制备范畴,三者的关系可概括为表 3-1;同时列出材料的结构与观察手段及制备工艺对比表 3-2。

表 3-1 材料加工及制备对比表

材料层次	加工工艺	按组构分类	特征
原料	初加工	单一矿物材料	工艺简单、单组分,附加值低
中间产品	深加工	单一矿物材料	工艺较复杂、单组分,附加值高
制品	矿物岩石材料制备 (复合)	无机非金属复合材料 无机非金属/聚合物复合材料 混杂复合材料	工艺复杂、多组分、复合化、多功能, 附加值视具体情况而定

表 3-2 材料的结构与观察手段及制备对比表

材料的结构	观察手段	复合技术方式
宏观结构	肉眼可见	制品加工(胶结、烧结、熔融等)
显微结构	显微镜可见晶粒、基体与介质	部分制品加工、原位复合技术、梯度复合技术等
亚微结构	扫描电镜及原子力显微镜可见纳米、亚微米级	原位复合技术、自蔓延复合技术、梯度复合技术等
微观结构	分析电镜可见原子、分子水平级	梯度复合技术、分子自组装及超分子复合技术等

3.2 矿物岩石材料制备工艺一般流程

由于矿物岩石材料品种繁多,加工方法也非常之多,各类材料又往往自成体系。综合而言,矿物岩石材料的加工可分为预处理、成型、固化及后处理 4 大过程。

预处理在有关的教材中都已作过详细的论述,在此不再重复。本章主要简述成型与固化及后处理有关问题。

矿物岩石材料的种类繁多,生产工艺和方法随产品种类不同而异,因此,产品的生产工艺流程也有成千上万种。但若将众多的产品按工艺过程进行综合分类,即分为烧结制品、熔融制品和浇注制品三大类,便可将复杂的问题得到简化。为便于读者全面了解各类材料的生产工艺方法,掌握其共性规律,根据这一分类方法,矿物岩石材料的一般生产过程可归纳为图 3-1 所示的综合流程框图。必须指出的是,图 3-1 仅仅反映了材料生产的主要流程,而不是各种工艺方法和流程的全面包容。

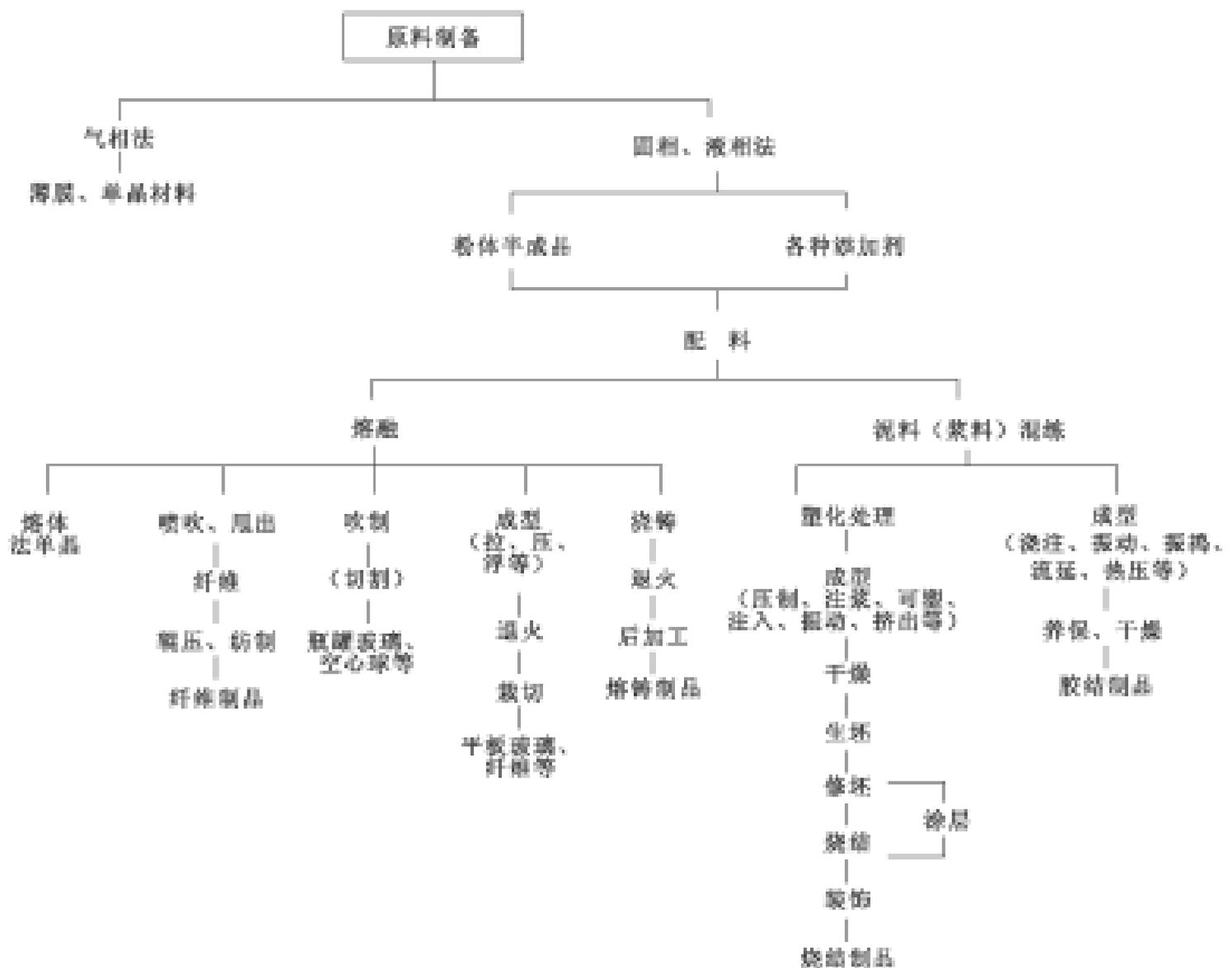


图 3-1 矿物岩石材料制备一般流程

3.3 成型与固化工艺

初加工、深加工(一般是单组分的超细、提纯、改性等) 矿物岩石材料制备(一般多成分、多组分的复合),它们之间的结合(材料工艺)主要为胶结、烧结、熔融等,其成为材料经历了复杂的工艺过程,主要是成型与固化工艺。这里讲述的更多的是粘结与烧结的成型与固化工艺。成型重点介绍成型辅助剂(粘结剂与外加剂)与成型方法;固化重点介绍胶结与烧结。

3.3.1 成型

成型是在规定的模具或载体上,使用机械力或其他物理、物理化学力的作用,使原材料组分均匀地形成规定形状、尺寸及一定强度与密度的物理加工工业。

无论哪一种制品,在成型前必须预先设计好材料的组分配比,制备好成型用的混合料,考虑好成型工艺特点及成型后的初期强度,还要考虑固化方法及固化过程中的化学与物理化学反应,以及由此给最终制品带来的技术物理特性。因此,成型用混合料的制备有着重要的意义。按不同类型的制品及生产工艺特点,这些混合料的性能及名称各不相同,常见的有泥浆浇注料、糊料、坯料、悬浮分散状料浆、压塑料、料子、干粉预拌料等。此外,有一些成型方法是在成型过程中混合配制各种组分的,例如喷射成型的纤维增强复合材料等。

1. 成型辅助剂

在矿物岩石材料成型工艺中,几乎都要添加成型辅助剂。成型辅助剂有无机的和有机的两类。

传统的陶瓷材料(陶瓷器),作为基本原料主要大量使用粘土矿物。粘土矿物的粘结性提供了坯料的足够强度及可塑性,因此除少量使用无机的辅助剂(如水玻璃等)外,不必添加有机辅助剂。但是对精细陶瓷、碳素制品以及所有的无机/有机聚合复合材料,成型辅助剂是必不可少的。

成型辅助剂包括粘结剂及外加剂两类。

在矿物岩石材料加工过程中常要使用粘结剂,以保证矿物岩石材料集合体能粘结成型,保证制品具有所要求的强度和功能性能。结合剂是一种矿物材料胶结成型的粘结材料,因此习惯上常称为粘结剂。此外在大多数复合材料中,粘结剂一般用量较大,此时粘结剂又被称为基体(复合材料的基体)。在作为基体使用时,粘结剂的性能往往比矿物材料更关键,常成为复合材料性能的首要考虑因素。

粘结剂的品种繁多,不同类型的制品要选用不同类型和性能的粘结剂。选择使用时主要考虑以下因素: 是否能符合制品功能性能的要求,保证制品质量; 来源尽可能广泛; 成本低; 使用方便。

粘结剂可分无机类、有机类,以及有机、无机复合类。从来源看,有天然粘结剂及合成粘结剂两类,其主要品种见图 3-2。

有关粘结剂的特征,可查相应的参考文献。

外加剂主要是帮助复合材料及其粘结剂发挥其强化效应,起到改进材料成型加工时及最终产品的某些性能的作用。它可以是单一物质,也可以是复合物,但均要求掺加量少,有害影响小,常用的有稳定剂、促凝剂、抑制剂、增塑剂、膨胀剂或消泡剂、脱模剂、防水剂等,见表 3-3。成型辅助剂的名称,在不同制品部门的称呼常有所区别。

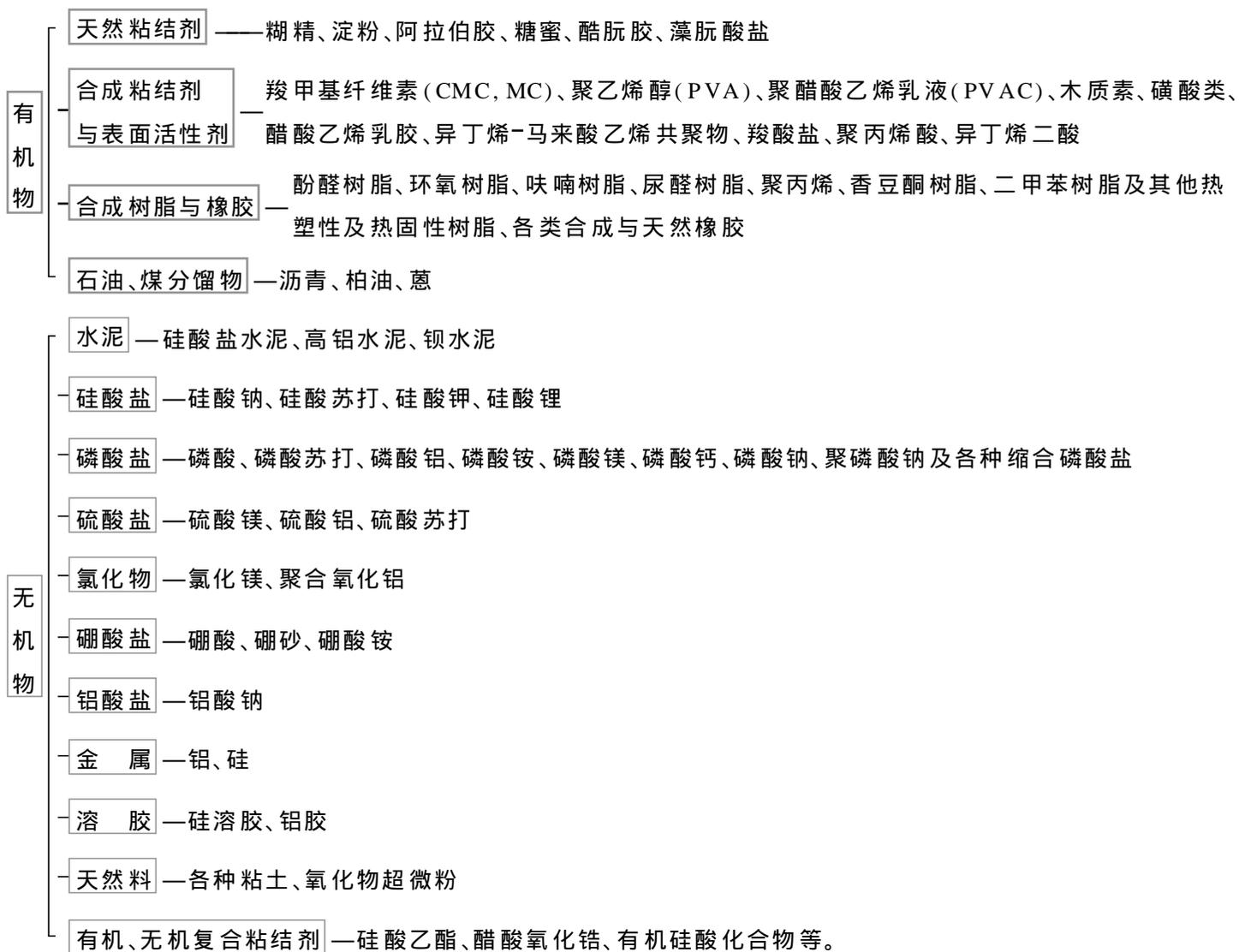


图 3-2 矿物岩石材料用粘结剂分类

表 3-3 部分成型外加剂

种类	作用	主要成型方法
粘合剂	提高生坯强度及最终制品强度	挤压、注浆、模压、抄造、辊压等
润滑剂	脱模、提高颗粒间的润滑性	挤压、模压
增塑剂	可塑性、挠性	挤压、注浆、带式成型法
分散剂	调 pH 值,分散作用	注浆、挤压
润湿剂	降低液体表面张力	注浆、挤压
保水剂	防止加压时水分渗出	模压
抗静电剂	调整静电	模压
消泡剂	消除气泡,使原生气泡稳定	注浆
螯合剂	使无用离子处于惰性状态	注浆、挤压
杀菌剂	防止陈化过程中变质	造粒、各类粘土胶体材料
膜模剂	便于脱模,保证成型体外形光洁完整	模压、挤压、辊压

(1) 稳定剂。某些矿物材料,特别是通过烧结固化的矿物制品(陶瓷、耐火材料),在热加工中由于生成新化合物或晶型转变而引起膨胀。为了阻止或减轻这种破坏作用,须加入少量稳定剂,例如生产氧化锆制品时添加少量氧化钙作稳定剂。

(2) 促凝剂。是指使粘结剂凝结硬化的外加物。如以水玻璃为粘结剂时加入少量氟硅酸

钠(Na_2SiF_2);以磷酸为粘结剂时加入少量硅性氧化物。

(3)抑制剂。是为抑制某些物理化学反应而加入的少量物质。如加入少量草酸可以抑制某些磷酸盐的过快形成及过早硬化;加入少量 MgO 可以防止刚玉晶体在高温下异常生长。

(4)增塑剂。是指能提高泥料可塑性的物质。增塑剂的增塑效果与分散相的颗粒大小表面张力、分散介质的极化特性有关。陶瓷或耐火材料常用的增塑剂有膨润土、聚乙烯醇、羧甲基纤维素、糊精、淀粉等。

(5)减水剂与解胶剂。减水剂又称水泥或石膏的分散剂或流动剂,对浇注料起塑化作用或反絮凝作用,故又称塑化剂或反絮凝剂。它起着降低拌合料用水量的作用,或在用水量不变的情况下,起到增大流动性或可塑性的作用。减水剂用量常为水泥的 $0.2\% \sim 1\%$ 。普通减水剂有木质素磺酸钠等,高效减水剂有 萘磺酸甲醛缩合物等。三聚磷酸钠($\text{Na}_2\text{P}_3\text{O}_{10}$)也可作为减水剂。粘土制品或陶瓷制品中常用硅酸钠或磷酸盐作解胶剂,它们实际上也起反絮凝的分散作用,但无减水稀释效果,并具有成型后的粘结性。

(6)发泡剂。发泡剂又称起泡剂。它能使材料形成稳定的微小泡沫,能使材料具有闭口(或连通)气孔结构。发泡和泡沫稳定的条件是降低液—气界面的表面张力,在气泡周围形成坚固的膜,使气泡内的气体不易逃逸,并使气泡不易连结。生产耐火材料时常用松香作发泡剂;水泥轻质制品用铝粉(碱性条件下)作发泡剂;复合材料中多用起泡性能好的表面活性剂。

(7)膨胀剂。膨胀剂能部分消除不定形耐火材料或石墨制品在高温和冷却过程中由于收缩而造成的裂缝或剥落。这类膨胀剂有蓝晶石、石英等,以蓝晶石为佳。蓝晶石的耐火度高,在高温下能不可逆转变为莫来石和石英,同时伴有显著的膨胀特性。石英随温度变化有多种变化,也伴有体积膨胀。

(8)分散剂。分散剂是能促使固体粒子的絮凝团或液滴分散为单体微粒子,并悬浮于液体中的物质,多为表面活性剂。主要作用是降低固体粒子(或液滴)间的吸附力,防止絮凝或附聚,故也用作乳化剂或稳定剂、减水剂。木质素磺酸钙和糖蜜等在无机材料制品中常用作分散剂。乳化性优良的表面活性剂在无机/有机复合材料中也常用作分散剂。

(9)消泡剂。排除塑性体中的气泡可使用真空搅拌混料的方法(例如陶瓷),但在其他成型工业中常使用消泡剂。消泡剂是一类疏水性有机物,大多数油、脂类都有消泡功能。常用的消泡剂有各类中性油、有机硅消泡剂,事实上各种油状有机硅都具有消泡功能。

(10)脱模剂。多数消泡剂均可用作脱模剂。优良的脱模剂有有机硅类脱模剂,也常使用各类脂肪酸,如硬脂酸、脂肪酸钠等。润滑剂及鳞片石墨也可用作脱模剂,滑石粉有时也有应用。

2. 成型方法

(1)注浆法(注模成型)。注浆法又称为浇注法,很早就用于粘土器的成型。是一种利用具有触变性的泥浆浇注成型的方法,要求料浆浓稠而易流动,有粘性的浆状体。将粉状粘土调成含水 40% 左右的泥浆,并用解胶剂(反絮凝剂或称分散剂)使粘土均匀地悬浮在水中。常用的粘土制品解胶剂为硅酸钠,也可用磷酸盐及碳酸盐等。将泥浆浇注到有吸水性的模型中。粘土浆体按模型形状形成一层泥料膜。当泥料膜随时间延长而达到一定要求厚度后,倒掉多余泥浆,放置一段时间,待料浆进一步凝固并达到一定强度后再脱膜。脱膜后坯体经修坯后送入下一道工序处理。注浆法除用于陶瓷器的生产外,还常用于生产薄壁中空的高级耐火材料及特种制品,如热电偶套管、高温炉管以及坩埚等,在精细陶瓷上有广泛用途。常用反絮凝剂及泥浆的氢离子指数见表 3-4。

表 3-4 调制各种原料泥浆使用的反絮凝剂与泥浆的氢离子指数(pH 值)

原 料	反絮凝剂	pH
矽线石	盐酸、硝酸、盐酸 + 磷酸	3.0 ~ 5.0
氧化铝	盐酸、硝酸、盐酸 + 氯化铝、碱类	2.0 ~ 4.0
氧化锆	盐酸 + 氧化镁、氯化铝	3.0 ~ 5.0
氧化钽	1% 聚乙烯醇溶液	
石 英	碱类	5.0 ~ 10.0
氧化镁	无水酒精,以碱类作分散剂	9.5 ~ 10.5
氧化钛、氧化铬	盐酸	2.0 ~ 4.0
氧化铁	盐酸、苛性钾	2.0 ~ 9.0

泥浆浇注有空心浇注与实心浇注两种。空心浇注适用于薄胎制品的成型,如烧杯、盘皿、保护管等。使用的泥浆要有较好的流动性,密度为 $1.65 \sim 1.80 \text{g/cm}^3$ 。实心浇注适用于厚胎制品或大件的耐火材料,泥浆要浓稠,密度在 1.80g/cm^3 以上。厚胎制品是使用双面模浇注,浓稠的泥浆因为有触蚀性,在浇注前要进行强烈的搅拌,浇注后静置 1 小时即可固结。

非粘土质颗粒矿物采用注模成型,必须添加成型辅助剂,特别是粘结剂。

小型石膏制品(石膏砌块、石膏装饰、吸音板等)也常采用注浆法。

(2)塑性成型。塑性成型是利用混合料良好的塑性,在含有适当水分(约 20% 左右)的条件下塑制成型的工艺,有手塑成型、旋塑成型等方法。手塑成型适用于结构形状特异的制品,例如艺术陶瓷、泥塑工艺器、异形坩埚等。旋塑成型则广泛应用于结构对称的各种圆形制品,如石墨坩埚、耐火粘土坩埚及耐火器皿等及传统日用陶瓷制品。旋塑成型及手塑成型经常结合起来操作,以保证制品的形状、尺寸及质量。

塑性成型坯料的制备方法,通常是将预制拌合的坯料投入挤泥机中,挤成泥条,这是一个捏合过程。然后再按所需要的尺寸制成荒坯,将荒坯再加工成型。塑性成型还大量用于压机压制的产品。

(3)模压成型。模压成型是把预制好的压塑料、坯料、干粉预料或预先造粒后的颗粒混合料等,放入具有精确尺寸形状的钢模具内,沿单轴方向加压成型。模压成型应用很广,模压方式也很多,例如干法、半干法(或称湿法)单向压模和双向压模,冷压法、热压法及温压法等。

生产石棉摩擦材料制品常使用模压工艺。由于摩擦材料的基本粘结剂主要是热固性树脂,因此必须使用热压成型的方法,使增强纤维、填料及树脂预先制备成压塑料,再在 $150 \sim 210$ 条件下粘结固化。为了提高热成型的效率,改善制品质量,经常在热压前进行预成型。预成型实际上是一种冷压成型的方法,它的任务是制备成重量、形状和大小都近似成品的半成品。

压塑料的工艺性能包括流动性、挥发物含量、固化速度、细度和均匀度、比容、压缩率、压坯性等。在热压成型过程中主要控制的参数是成型压力、温度及升温速度,以及制品在模具内停留时间,加压、排气次数和持续时间等。云母或石棉、蛭石的树脂绝热制品(石棉、矿棉板)及用胶凝材料粘结的绝热或建材制品也采用模压工艺。

生产石墨坩埚、石墨电极或石墨轴承等碳素制品时,热压的加热温度控制在 110 左右,因为其坯料中的粘结剂主要是低温易流动的煤沥青材料。

由于模压工艺的压塑料或粉料与金属模具之间的摩擦,往往不能将施加的压力均匀地传递到成型体内部从而造成填充密度不均匀,固化时(或烧结固化时)各部位收缩率也就不同,严重时会产生翘曲变形,因此,一般只适用于生产扁平状或较薄的制品。使用两面顶的方法可以改善成型效果。此外,采用造粒的方法制备压塑料与坯料,可以改善材料在钢模内的流动性,并使填充密度均匀。造粒的料粒除含粘结剂、反絮凝剂外,通常还含有硬脂酸作为润滑剂,可减少摩擦力。这些方法在生产精细陶瓷制品时经常采用。

硅酸盐制品的模压工艺完全不同。增强纤维(如石棉等)与水泥或石灰、石英砂等,或掺加少量聚乙烯类、氧化物外加剂在预拌压力成型过程中脱水,模板的一面或两面是具有脱水功能的载体材料,经过压滤及真空过滤脱水,以取得制品的初期强度,而最终成品的固化则是经养护水化而完成。

就加压方法而言,对于非常薄的制品,可以采用单轴方向(从上方)加压的方法;对于其他制品,为减小成型体内的密度差,应从上下两面加压。成型压强通常为 50 ~ 100MPa,但有些场合为确保精度,可能使用更高的压强。可见模压成型工艺所需要的成型压力较其他工艺方法高,属于高压成型。因此要求模压成型的模具具有高强度、高精度、耐高温的特性。模压成型方法的生产效率高,制品尺寸准确,表面光洁,适于大批量生产。结构复杂的制品可一次成型,无须进行有损制品性能的辅助加工。模压工艺主要缺点是模具设计与制造复杂,初期投资较高,易受设备限制,只宜生产中、小型制品。

(4)等静压成型。等静压成型法又称橡皮模加压成型法或胶袋成型法。它是为了克服一般模压法成型体内密度不均匀的缺点而研制的。由于粉料受到的是静水压(各向同性压力),成型体内不存在密度差,因此密度均匀,并且具有不易产生不规则变形的特点,广泛用于火花塞、高压钠气灯用的发光管等的成型。成型时使用的液体最好使用压缩系数(率)小的丙三醇(甘油),但工业上也使用水或油为介质。

橡皮模加压成型法大致分为湿法和干法两种。湿法是从成型体整个表面施加静水压,是最理想的加压法,但从装填粉料到取出成型体需花不少时间,不利于大量生产。湿法易用于试制品、大型制品及少量产品的成型。

干法是使用预先放在高压容器内的具有一定形状的橡皮模具的成型方法。粉料的填充、加压,直至取出成型体的所有工序都可以自动化,因而这种方法适用于大量生产一定形状的产品。但是这种方法成型时,上端及下端部分粉料并没有受到静水压的作用,因而在成型后要将两部分切掉。

(5)辊压成型。是采用对辊挤压的方式生产板状制品的方法。由非金属矿物纤维或填料增强的橡胶制品常用辊压法,例如石棉橡胶板、制动器衬片也可使用辊压法。生产石棉橡胶板时,辊压用的辊压机被称为成张机。成张机的辊筒可水平或垂直安装。下辊筒直径较大,内部用蒸汽加热(90 ~ 130 °C),是板材的成张辊。上辊较小,通水冷却(< 20 °C),起挤压作用(挤压辊)。

以橡胶为主要粘结剂的纤维增强带状制品的成型,是采用带式辊压机制备的。与成张机不同的是在辊压机上使用了一条柔性钢带,压塑料是在钢带上进行成型压实的。成型后的带状制品,在加热炉内经热加工(及浸渍石墨)后就变成了带状制品。

(6)挤压成型。挤压成型是将拌合料在压力作用下,通过规定形状的模具窗口连续挤出的成型工艺,也称挤出成型法。常用于断面形状较复杂的工程结构件制品,例如一些硅酸盐制品或塑料制品,也可用于生产摩擦材料、碳素材料(石墨电极等)。在挤压过程中,拌合料的配合

比设计很重要,要避免拌合料泌水或粘结模具,产生堵塞现象。附加振动可促使拌合料流动,振动频率 2 000 ~ 3 000次/分,振幅 1 ~ 3mm。合理调整振动及挤压方式能使产品内的增强纤维具有合理的取向分布。挤压机有油压机和水压机。

(7)喷涂成型。常用的有直接喷涂法及喷射—抽吸法。直接喷涂法是将基体材料制备成浆状糊料,并添加适量外加剂。例如将粒状岩棉或膨胀珍珠岩糊料喷涂附着于建筑墙体部位及保湿工程设施上。也常采用辊式振捣,以保证制品与模板形状一致,并排除镶入的空气。采用这种方法生产硅酸盐板材容重达 $1\ 750 \sim 2\ 000\text{kg}/\text{m}^3$,比喷射—抽吸制品容重($2\ 000 \sim 2\ 100\text{kg}/\text{m}^3$)稍低。

喷射—抽吸法用于玻璃钢工业,也用于纤维水泥板、管的生产。将石棉纤维或玻纤短切纤维(10 ~ 50mm)同时与水泥浆一起高速喷在有过滤板的成型表面,多余的水靠真空吸走,纤维水泥板可制成所需厚度,并能立即脱模。这种工艺优点是制品未硬化时就具有足够的强度,可弯成圆角及多种形状的产品,如波形板、折叠板、管道、导管等。也可表面涂抹彩色细集料,形成装饰墙面。该方法易于实现自动化操作。

(8)缠绕成型。缠绕法是用连续纤维为增强材料并缠绕成型,同时采用喷涂或层压等方法与结合复合的工艺。如果将未硬化的管状材料割开或重新成型,这种方法也可生产板材及开口断面制品。连续的玻璃纤维无捻纱在一水泥槽内用水泥浆浸渍,然后按预定的角度和螺距绕在卷筒上,在缠绕过程中将水泥浆及短纤维喷在卷筒上,然后用辊压机碾压,并靠抽吸除去多余的水泥浆及水。纤维体积量大于 15%,因此强度高,也易于实现生产过程自动化。

汽车离合器面片也有用缠绕法生产的,其过程是用专用缠绕机将连续纤维(可用石棉—金属丝线、玻璃纤维或其他连续纤维)按预定的轨迹绕成圆环形或成特殊的椭圆形轨迹组合的圆环形。通常连续纤维是经过预浸渍、吸附胶乳,树脂或活性材料的预浸材料,经缠绕后制成的坯体再经加压、成型、固化等工序而制成离合器面片。

(9)抄取成型。抄取也称为抄造,用途十分广泛。其工艺原理源于我国古代发明家蔡伦的手工造纸方法。现代造纸生产也广泛使用抄取成张工艺。由此引伸发展的矿物岩石材料的抄取工艺的基本过程是:经充分松解的矿物纤维与其他填充材料及无机和有机粘结剂一起,经混料打浆制成比较稳定的料浆悬浮体,再送入抄取机中抄造成张。料浆在抄取机的网箱上均匀、定向沉积,并初步滤水、挤压,再被转移到毡状(或网状)毛布带上。经进一步真空抽吸脱水、压滤后,再次转移到成型筒上,进一步压实,制得料坯。料坯达到规定厚度后切割下坯,即成湿态的板状半成品。当生产管状产品时,抽出成型筒即可。抄取的湿坯再经压型、养护、干燥或固化定型、后处理等工序,可分别制取纸状、板状或毡状以及板状的变形制品(管及其他异形制品),也可进一步作饰面加工。易于实现自动化操作。

按抄取机湿部结构及主机型式的不同,可分为长网抄取(单长网、双长网及多长网)及圆网抄取(单网箱、双网箱及多网箱)两大类。

圆网抄取机广泛用于生产石棉水泥制品(瓦、管、板、脊瓦等)、石棉保温板、石棉纸、吸音板、硅酸钙板、石棉乳胶板、云母纸(板)及膨胀蛭石纸(板)等制品。国外汽车制动器衬片的连续生产工艺也有采用抄取工艺的。

长网抄取主要用于生产岩棉或矿渣棉毡状产品以及矿棉吸音板等建筑与绝热隔音材料。

(10)层压成型。经过浸渍的连续无捻纱或乱向纤维,与无机或有机粘结剂基体在液体介质中充分混合,置于模中,依靠辗动或加压排出液体介质,促使粘结剂向纤维材料中渗透并胶结成型。也可用于手工作业,在平模上成层,再经辊压、抽吸等工序。可生产各种形状复杂的

制品。

(11)流延法与流浆法成型。流延法是使浆状物料在成型带上通过流延工艺形成均匀薄层,经过干燥定型而形成薄膜状或板状材料。也称带式浇注法。

流延法生产薄膜制品的典型例子是石棉湿纺的湿法成膜过程。高粘度和经化学松解成极细纤维(直径达到微米级)的石棉浆,通过刮板作用在成型带(毛毡或布)上形成小于0.2mm的薄膜。也可直接在成型带上分割成细条并进一步捻成纱线。

精细陶瓷工业中也采用流延法生产超薄型制品,例如集成电路基片等。各种石膏板、纤维水泥板(瓦)也可用流延法生产。但由于形成的是较厚的板状制品,故常称流浆法。

(12)薄片挤压法。薄片挤压法是干法物料通过挤压或滚压生产薄片状纸板的工艺方法。均匀分布在成型带上的物料,通过滚压与挤压提高材料密度,形成具有一定强度且厚度均匀的制品。典型工艺如将膨胀石墨(柔性石墨)压制成石墨纸(板)密封材料。

(13)纺织工艺法成型。对具有可纺性的矿物纤维,例如软结构的中、长石棉纤维或纤维海泡石、纤维水镁石等,可以运用棉毛纺织工艺来制造无机矿物类纺织制品。例如各类型号及不同用途的石棉纱、线、布、绳、带等织物制品。这些织物及其制成品广泛用于绝热保温、防火、隔音、过滤、电解、吸附、绝缘、净化、防毒气等工业部门,同时也是生产各类摩阻材料及密封材料的重要原材料或基料。

矿物纤维的纺织工艺分手工纺、机纺及湿纺三类。手工纺及机纺常须添加部分优质棉花、且易产生石棉尘毒危害,因此,要求有严密的防尘措施。机纺工艺包括原棉处理、混棉、梳棉、纺纱、捻线及纺织等工序。湿纺工程不产生尘毒,被称为无尘纺织工艺,但对石棉原料及其糊状棉浆有特殊的性能要求。其关键作业是用化学渗透剂或分散剂将石棉进行湿法松解,并制备成胶体状浆料(糊料),再用流延法工艺制备石棉膜条,然后进行捻线、编织等工序。当制品对织物强度要求较高时,常在合股捻线过程中夹入连续玻纤或金属丝给予增强。

(14)造粒成型。造粒,即颗粒团聚的方法。是将细小的粉体颗粒加工成适当大小的较大实体的工艺方法。造粒能使颗粒的整体性能得到改善。造粒的目的通常可分两类:一类是生产颗粒(或异形状)产品,例如很多活性吸附材料、催化剂载体、过滤材料、矿物饲料等;另一类是用于生产成型体之前预先制成粒状体中间材料,以利于进一步自动或模压成型,提高最终制品的堆积密度及生产能力。除此之外,从环保角度减少尘埃污染及泥浆聚凝团聚等,也可称为广义的造粒工艺。造粒的产品是团粒(块),一般这些团粒仍保持原始细粉粒子的基本性能。通常都是坚固稳定的物质颗粒,但有时只须有十分微弱和瞬时粘结性,其强度仅满足后继工序需要即可。

矿物加工中造粒的基本方法有:搅拌法—滚筒造粒;搅拌法—混合器造粒;压力成型(挤出成型)造粒;热成型法;喷雾和分散法(离心喷雾、压力嘴喷雾);在液相中造粒(聚凝团聚、油成型、冻结干燥法等)。对不同用途、性能的团粒,要确定一种适宜而又简单的造粒方法,具体应考虑如下因素: 给料特性:如用滚筒造粒,挤压时物料粒度对塑性的影响。如果物料是浆状、膏状时,其浓度及粘度等能否在喷雾造粒中进行泵送和雾化。有热敏性物料要排除某些热成型方法等; 所用造粒工艺与生产能力的关系有很多方法,生产能力大时不宜使用; 团粒的粒度及粒级分配:喷雾干燥、粉末团化等方法只能得到较小的颗粒,而其他一些方法如压制法可得到较大的团块; 团粒的形状:混合机造粒、流化床造粒和烧结,得到的是不规则颗粒,不同形状颗粒对后继工序及用途是主要考虑因素; 团粒强度:由粉末团化、喷雾造粒所得到的颗粒,其机械强度较弱;热硬化法、挤压法及应用粘结剂等可得到高强度的颗粒; 团粒的孔隙

率和密度:它们与强度关系密切,而有些用途的颗粒对孔隙率及密度有较严格的要求,一些挤压法可适应这方面的要求; 湿法与干法:干法易产生粉尘,不适于处理有毒材料及其他有危险的物料;湿法常需要昂贵的溶剂,并须进行后干燥。

3.3.2 固化工艺

被加工成型的制品一般只能获得初期强度,还必须进行进一步的固化处理。固化的主要目的是使制品获得最终机械强度,同时使制品获得应用功能所需的其他物理与界面化学性能。例如抗拉、抗压、抗折等机械强度,以及压缩回弹性、耐磨性、耐火防水性、耐热性、绝缘性、导电及导热性、化学稳定性、适当的摩擦性能等。有时固化工艺与成型过程同时完成。

固化的方法很多,但按其原理,可归纳为两类,即胶结和烧结。

1. 胶结及其机理

不经过热反应烧结,而是由第三种媒介物将分离的物质联结固化的现象称为胶结。

矿物岩石制品经常采用矿物材料本身的相互反应来达到胶结固化的目的。这种矿物媒介物被称为“矿物浆糊”,它在材料工业上有重要的地位。此外,也常采用非天然矿物材料胶结物,例如无机粘结材料(水泥、烧石膏、石灰、硅酸钠等)或有机高分子聚合物粘结材料。常见的胶结形式、胶结材料及矿物岩石材料胶结制品见表 3-5。

表 3-5 常见胶结形式、胶结材料及制品

胶结工艺	胶结机理	胶结材料	制品功能	制品实例
无机胶结材料的胶结固化	化学反应胶结	磷酸(盐)、硝酸盐、硫酸盐等。如: $MO + H_3PO_4 \rightarrow M(HPO_4) + H_2O$	耐高温粘结、涂层材料、保温绝热、耐火	磷酸盐矿物粘结剂、人造板材、无机纤维复合保温涂料、耐火涂料
	沉淀物产生胶结	硅酸钠、硅溶胶。如: $n[Si(OH_4)] \xrightarrow{pH} [Si(OH)_2]_n + nH_2O$	高温涂料、防水密封材料、保温绝热、吸附、催化载体	水玻璃膨胀珍珠岩、膨胀蛭石制品、无机粘土建筑涂料、粘土防火密封涂料、硅酸凝胶
	水化反应胶结	硅酸盐水泥、氧化镁、烧石膏等	机械力学强度、建筑材料绝热、隔音、装饰、耐火性	石棉水泥制品、硅酸钙板、高压纤维水泥管、水泥胶结各类建筑、绝热制品等
有机高分子胶结材料的胶结固化	沥青材料胶结	煤沥青、石油沥青	密封、绝热、保冷、防水、防振	无机—沥青建筑防水涂料、沥青粘结绝热、保冷制品(膨胀蛭石、珍珠岩)、炭—石墨制品
	热固性树脂胶结	酚醛树脂、聚酯树脂、环氧树脂	力学结构功能、摩擦阻功能、绝热、吸音、耐火、绝缘、耐腐蚀性	离合器面片、合成闸瓦、制动器衬片、工程树脂制品、岩棉保温板(管)、云母绝缘板、云母—树脂制品
	热塑性塑料胶结	聚烯烃类(聚乙、丙、丁烯)及其共聚物、聚酰胺、聚碳酸酯、聚甲醛	绝缘性、工程力学性、可塑性、耐腐蚀性	云母—树脂塑性制品、电绝缘线材、纤维增强高压塑料管制品
	橡胶材料胶结	天然、再生、合成橡胶—丁苯、丁腈、丁基、氯丁、丁二烯氟橡胶、硅橡胶	可塑性、压缩回弹性、绝缘性	石棉橡胶板、石棉乳胶板、气缸垫片、石棉—石墨—橡胶盘根

有机高分子聚合物与矿物岩石材料复合胶结,其胶结粘着的机理比较复杂。一般认为有 5 种因素:浸润与吸附、相互扩散、静电吸引、化学键合以及机械粘着。对于橡胶材料的胶结,实际上是在橡胶硫化过程中硫化剂与橡胶分子发生交联,形成带有支链的分子胶结的空间结构的结果。在大多数情况下,无机矿物—高分子聚合物复合材料的胶结固化是与材料的成型

工艺同时或连续完成的,并要在热处理(热压定型)的条件下进行。而无机胶结的工艺则经常是在预先成型以取得制品初期强度后,再在适当的湿度、温度、压力及水化时间等条件下完成的。

下面以纤维(填料)与基体的粘结为例加以说明(图 3-3)。

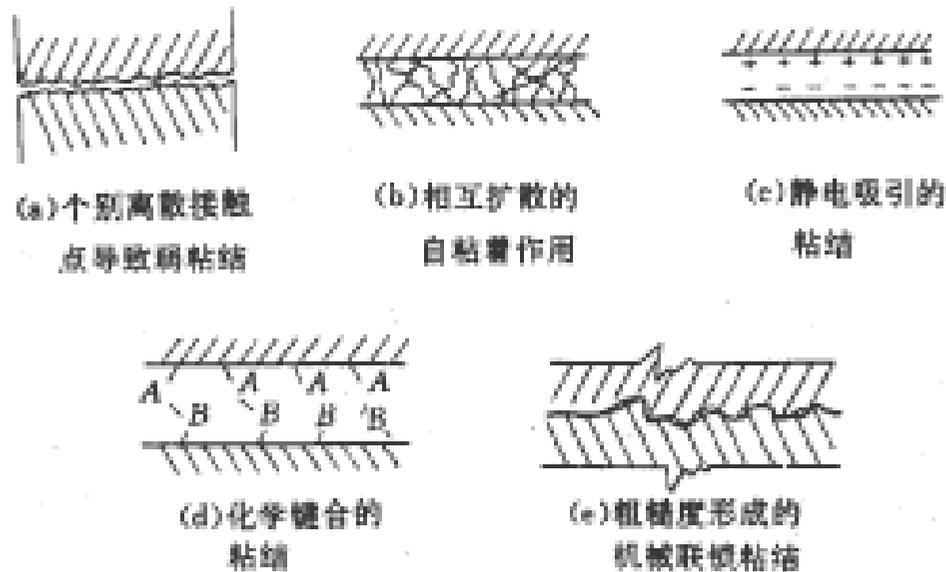


图 3-3 聚合物与纤维(或填料)粘结机理示意图

纤维和基体依靠界面的粘结组成复合材料,所以纤维—基体界面的结构和性能对复合材料的力学性能及物理性能起着重要的作用。作用在基体上的应力是通过界面传递给纤维的。

无机纤维/无机硅酸盐复合材料是依靠水化粘结的。无机纤维/有机聚合物复合材料的粘结,可以看作主要是发生在界面上的五种机理形成的联合作用而产生界面的粘结。

(1)吸附和浸润。当两个电中性的表面不很粗糙的物体在足够靠近时会产生物理吸附。粘结的首要条件是必须浸润基材,若增强材料完全被树脂浸润,则由物理吸附所提供的粘结强度从理论上讲能超过树脂的内聚能。但在实际系统中,树脂必须与水及其他可能的弱表面层竞争。当两个固体表面靠在一起时,表现微观原子尺寸上的粗糙不平,使得它们之间不能有效地接触,此外,表面被玷污等都影响物理吸附[图 3-3(a)]。

要使纤维表面有效地浸润,使液态树脂覆盖表面上的每一个峰谷,须将空气排净,才可得到良好的物理吸收粘着。

(2)相互扩散。两种聚合物表面,有可能通过一个表面上聚合物分子向另一个表面分子网络扩散而形成粘结。粘结的强度取决于界面上分子缠结的数量和所包含的分子数目。

溶剂和增塑剂的存在有助于相互扩散。相互扩散可以部分说明在纤维与基体复合之前进行聚合物涂层处理而实现结合的原因。相对于粘结,相互扩散被称为自粘着作用[图 3-3(b)]。

(3)静电吸引。当一个表面携带有净正电荷,而另一个表面携带净负电荷时,两个表面会产生吸引力。像酸碱反应与离子键合那样,界面强度取决于电荷密度。

对于纤维与基体的最终结合强度,静电吸引不是主要因素,但对涂覆偶联剂的作用很大。通过控制 pH 值,可使硅烷分子在纤维表面有序分布,以获得最佳的偶联效果,这种偶联还包含化学键结合[见图 3-3(c)]。

(4)化学键结合。化学键结合是在纤维表面的化学基团同基体中相容的化学基团之间形

成的结合。键合强度取决于化学键的数量及类型,这是主要的界面粘结力。偶联剂可以进一步改善化学键合能力[图 3-3(d)]。

(5)机械粘着。是两表面的纯机械连锁而形成的粘结。树脂将纤维表面完全浸润,固化后依表面的各个细部形状而定型。这种结合力拉伸强度不高,以剪切强度为主,并取决于表面粗糙程度[图 3-3(e)]。

在机械加工、成型过程中,复合材料会产生内应力,它们对纤维与基体间的表面结合强度也会产生影响。例如,热固性树脂的凝缩,以及纤维与基体不同的热膨胀,都会在界面上引起纤维与基体、以及构件整体几何参数变化的拉应力、压应力和剪应力。

有关界面作用的机理(指无机与有机之间的结合),目前主要有化学键理论和表面浸润性理论(或称物理吸附理论)。前者—界面粘结是通过化学键的建立而实现;后者—所有粘结剂的首要要求必须是浸润填充,若完全浸润,则由物理吸附所提供的粘结强度超过聚合物的内聚能。此外还有变型理论—填料经表面处理,在界面上形成了一层塑性层,它能松弛和减少界面应力;拘束层理论—处理剂构成界面层的组成部分,其模量介于填料与聚合物之间,故而能起到均匀传递应力;逆水解理论—在有水存在时,偶联剂与填料之间的化学键可逆地断裂与重新形成,起到应力松弛作用。

有关界面作用机理可细化为: 界面层两边都是化学结合; 界面层一面是化学结合,另一面是酸碱作用; 界面层一面是化学结合,另一面是弥散作用; 界面层都是酸碱作用; 界面层一面是酸碱作用,另一面是弥散作用; 界面层两面都是弥散作用。

近年来对界面作用的表征技术有了许多新的、重要的进展,从而为研究其界面结构、界面作用机理、界面破坏形式以及进行界面设计奠定了基础。目前比较重要和有效的表征方法有:接触角法、表面张力法、粘度法、力学强度法、动态力学法、界面酸碱效应法以及显微—电镜(含 SEM、TEM)观察法、反气相色谱(IGC)法、傅里叶变换红外光谱(FT-IR)法、X射线光电子能谱法(XPS)、电子探针(EPM)法、原子力显微镜(AFM)法等现代表面分析研究法。具体如何表征还是具体问题具体分析。

2. 烧结及其机理

在远低于熔点高温条件下固化成型的烧成工艺称为烧结。

烧结的机理分为在高温下有液相存在和无液相存在两种。有液相存在时,依靠高温液相的粘结使颗粒之间固结,常要添加结合剂。在不添加结合剂时,则依靠原料中含有的杂质在烧结时生成的液相作为玻璃质结合剂。对于高温下没有液相存在的固结,则可能是与固相的滑移或塑性流动有关。

矿物岩石制品烧结工艺类型有如下几种。

(1)常压烧结。这是一种普通的烧结工艺,它是在大气条件下(无特殊气氛、常压条件)烧结。

(2)低温烧结。低温烧结可添加烧结辅助剂,烧结温度较常压烧结低。低温烧结使晶体内晶格空位增加,易于扩散与粘结,烧结速度加快。可改善塑性流动、降低气孔率、改善堆砌密度,提高制品强度等。

(3)压力烧结。压力烧结包括热压法烧结和高温等静压烧结,它是使用石墨模具或氧化铝模具,单面加压,高频感应加热用金属箔代替橡皮模加压成型,用氦气、氩气等惰性气体代替液体加压。

(4)气氛烧结。包括在真空气氛中烧结和在氮等惰性气氛中烧结。在真空气氛中制备透

光性烧结体,可降低气孔率;在惰性气氛中烧结可防止氧化。

3.4 成品加工与性能改善

矿物岩石材料可按设计的几何形状制成板、块、棒、管、球等各种形状,或平整表面,或弯曲表面,但其整齐程度不同于金属材料和高分子材料,往往显得较为粗糙,不经机械加工,其尺寸精度和表面光洁度很差,所以许多制品需要按使用要求进行成品后加工,有时还要进行预装配、编号等,以使施工方便,如熔铸材料、玻璃、单晶材料、铸石、特种陶瓷、水泥预制块、石材等。成品后加工的作用,除了改善制品表面光洁度、消除尺寸偏差外,还可通过表面处理改善制品的性能。

1. 成品加工的方法

和金属加工工艺一样,矿物岩石材料的成品加工方法也有很多种,但主要为去除加工(图3-4)。在这些加工方法中,力学加工法的生产率较高,在工业上应用广泛,特别是用金刚石切

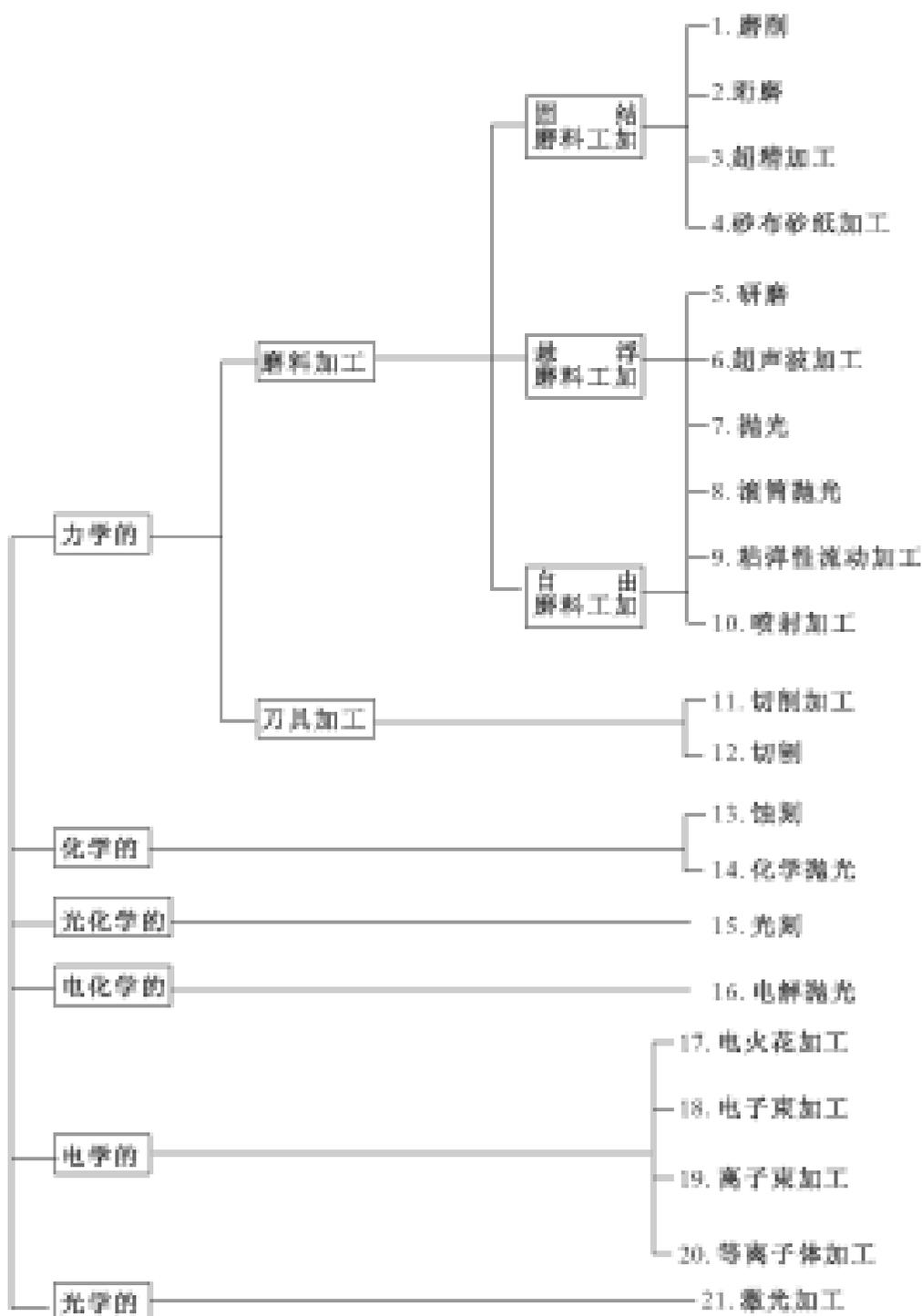


图3-4 去除加工法的分类(按供给能量进行分类)

割、磨削、抛光应用得最为普遍。在进行表面精加工时,可用图中 ~ 、 ~ 和 4 所示的方法,其他方法主要分别适用于打孔、切割和微细加工等。

加工是以加工点部位的材料微小破碎、变形或化学反应的积累方式进行的。加工方法的选择取决于材料的结构特点。矿物岩石材料的缺点之一是脆性较大,缺乏金属材料和高分子材料那样的塑性变形能力,这在一定程度上限制了热塑性加工方法的应用。而其高硬度既是一种优良的使用性能,也加大了加工的难度。其绝缘性也使加工方法受到限制,除非常特殊的材料外,一般不采用电解、电火花加工方法。

2. 表面处理与改性

矿物岩石材料的表面存在大量缺陷,断裂大多由表面的裂纹引起,如能除去或减少缺陷及裂纹,就可提高材料的强度,改善表面性能。目前已开发的表面改性技术主要有: 通过抛光(化学或机械)技术消除表面缺陷; 通过微氧化技术,使非氧化材料表面裂纹愈合或用化学刻蚀使裂纹端部曲率半径增大; 采用表面退火处理工艺,消除内应力和加工引起的应力; 激光热处理; 低温深冷表面处理; 离子注入技术; 通过有机涂层、离子镀膜、溅射、化学气相沉积等形成表面保护膜等。对于结构材料,通过表面改性可以达到表面强化和增韧的目的,如单晶 Al_2O_3 经机械加工后抗张强度仅为 440MPa,经化学抛光、火焰抛光后,抗张强度分别可达 686MPa 和 735MPa; 非氧化物材料(如 Si_3N_4 、SiC),通过控制表面氧化技术可以消除表面缺陷或使裂纹尖端变钝达到提高强度和韧性的目的。对功能材料而言,通过表面改性使功能物性获得改善,甚至产生新的功能,如用离子注入熔融石英后,导致注入层密度的提高,折射率也随之提高,使光被约束在高折射率的注入层中传导,形成优异的光导材料。用热喷雾法在玻璃表面涂上金属薄膜,使玻璃具有很好的导电性,成为表面导电玻璃等。

3. 材料的接合和封接

材料的接合和封接可以采用螺钉、铆钉等机械接合法,也可采用粘接法和焊接法等。在玻璃工业中,灯泡、电子管及其他电真空器件等与金属封接时则常用真空熔封法。

以上讲的是将两种以上原料(或材料)经混合后粘结或烧结(有时熔融)制备的材料。材料制备是非常复杂的,有多种多样的工艺学,如水泥工艺学、玻璃工艺学、陶瓷工艺学、耐火材料工艺学、金属材料工艺学、高分子材料工艺学及复合材料工艺学等。

第四章 材料复合技术

4.1 概述

前面已讲述了矿物岩石材料制备工艺的一般技术,下面介绍几种较新的材料复合技术,供研制矿物岩石新材料时借鉴。

早在 20 世纪 80 年代初,美国国家研究委员会就指出:代表国家命脉的汽车、化工、电子、能源、冶金、通信、航空航天、生物材料八大支柱工业中压倒一切的问题是新材料及常规材料的合成与加工。其中,复合材料及其合成与加工占有非常重要、特殊的地位。之所以这样说,一是因为复合材料不仅可以充分发挥各单一材料的优点、弥补它们各自的不足之处,而且由于材料的复合化,使得复合材料出现了原有单一材料所不具备的新的性能,有的甚至是非线性的、超常的优异性能;二是随着国际社会日趋激烈的竞争和现代科学技术突飞猛进的发展,新一代复合材料不断涌现,以满足各种苛刻条件、极端环境下对材料的使用要求。这种使用要求包括耐超高温、超高压,耐瞬间大强度冲击,耐超高频率的负荷疲劳,抗电磁波探测以及在各种环境下的快速响应与信息传递等。目前公认最有可能胜任这种角色的是新一代的先进复合材料。

众所周知,任何材料的性质主要依赖于它们的组织结构。这种结构包括原子、分子水平的微观结构,包括纳米、亚微米级别的亚微观结构,包括晶粒、基体与介质在相层次的显微结构,还包括肉眼可视的宏观结构。和其他材料相比,复合材料有着更加广泛的结构可设计性,同时,结构形成过程和结构控制方法更加复杂。要想得到具有指定性能和与之相应组织结构的复合材料,复合手段和制备技术的创新与发展至关重要。从某种意义上讲,这种制备新技术的发展水平在很大程度上制约着复合材料的功能发挥,同时,制约着复合材料在更广阔的领域、更关键场合的应用。换言之,没有先进的制备技术,新一代的复合材料出现将是不可能的。近年来,复合材料制备新技术的发展很迅速,这些新技术有的是从传统技术上发展起来的,有的是源于新概念、新思路,有的则是得益于大自然的启发。尽管它们基于不同原理,从不同结构层次出发,但都各具特色,在新一代复合材料的制备中发挥了重要作用。例如,以在材料合成过程中于基体中产生弥散相且与母体有良好相容性、无重复污染为特点的原位(in-situ)复合技术;以自放热、自洁净和高活性、亚稳结构产物为特点的自蔓延复合技术(Self-propagating Synthesis);以组分、结构及性能渐变为特点的梯度复合技术;以携带电荷基体通过交替的静电引力来形成层状高密度、纳米级均匀分散材料为特点的分子自组装技术以及依靠分子识别现象进行有序堆积而形成超分子结构的超分子复合技术等。

4.2 原位复合技术

原位复合来源于原位结晶(in-situ crystallization)和原位聚合(in-situ polymerization)的概念,它是指材料中的第二相或复合材料中的增强相生成于材料的形成过程之中,它们不是在材料制备之前就有,而是在材料制备过程中原位就地产生。原位生成可以是金属、陶瓷或高分

子等物相,它们能以颗粒、晶须、晶板或微纤等显微组织形式存在于基体中。原位复合的原理是:根据材料设计的要求,选择适当的反应剂(气相、液相或固相),在适合的温度下,借助于基体和它们之间的物理化学反应,原位生成分布均匀的第二相或者称增强相,由于这些原位生成的第二相与基体间的界面无杂质污染,两者之间有理想的原位匹配,能显著改善材料中两相界面的结构状况,使材料具有优良的热力学稳定性。其次,原位复合省去了第二相的预合成,简化了工艺,降低了原材料成本;另外,原位复合还能够实现材料的特殊显微结构设计并获得特殊性能,同时避免传统工艺制备材料时可能遇到的第二相分散不均匀,界面结合不牢固以及因物理、化学反应使组成物相丧失了设计性能等不足。

4.2.1 金属基原位复合技术

1. 放热分散技术(Exothermal Dispersion Process, EXD)

其原理是把含有反应剂元素的合金粉末混合均匀或把反应剂元素与基体金属或合金以粉末态混合均匀,将混合物加热到基体金属或合金的熔点以上的温度,这时反应剂元素在熔体中发生放热化学反应,生成合金或陶瓷粒子。该工艺的实质是以熔体为介质,通过组元间的扩散反应生成合金或陶瓷粒子。

该技术具有很多优点: 增强相的种类多,包括硼化物、碳化物、硅化物; 增强相粒子的体积百分比可以通过控制反应剂的比例和含量加以控制; 增强相粒子的大小可以通过调节加热温度加以控制,据报道,生成的粒子粒径在 $0.1\mu\text{m} \sim 2\mu\text{m}$ 之间,明显小于其他铸造和粉末冶金复合材料中的增强相粒子的粒径; 可以制备各种 MMCp(金属基复合材料)和 IMCp(金属间化合物基复合材料); 由于反应是在熔融状态下进行的,可以进一步近形成型。

2. 无压金属浸润技术(Pressureless Metal Infiltration Process, PRIMEI)

其实质是利用非氧化气氛,把增强相陶瓷颗粒预压坯浸在金属或合金熔体中。

该技术的优点是: 可以制备各种大小部件; 强化相的体积百分比可达 60%; 强化相种类有 Al_2O_3 、 AlN 、 SiC 、 MgO 等粒子; 原料成本低,工艺简单,可近形成型。

由于 PRIMEI 技术中把增强相粒子冷压成坯,金属或合金熔体在其中依靠毛细管力的作用进行渗透而形成复合材料,因此要求压坯的材质必须能够在金属或合金中湿润,且具有高温热力学稳定性。现在 PRIMEI 技术已开发出一系列产品进入市场,目前正向宇航材料、涡轮机叶片材料和热交换机材料方向发展。

3. 气-液合成技术(Vapor-liquid Synthesis, VLS)

VLS 技术是由 Koczak 等发明的专利技术,其原理是将含碳或含氮惰性气体通入到高温金属熔体中,利用气体分解生成的碳或氮与合金中的 Ti 发生快速化学反应,生成热力学稳定的微细 TiC 或 TiN 粒子。

该技术的优点是: 生成粒子的速度快、表面洁净、粒度细($0.1\mu\text{m} \sim 2\mu\text{m}$); 工艺连续性好; 反应后的熔体可进一步近形成型; 成本低。不足之处是强化相的种类有限,体积分数不够高,需要的处理温度很高,某些强化相易偏析。

4. 反应喷射沉积成型技术(Reaction Spray Deposition Forming Process, RSDF)

把用于制备近成型快速凝固制品的喷射沉积成型技术和反应合成陶瓷相粒子的技术结合起来就形成了这种新的喷射沉积成型技术。

反应喷射沉积成型技术的优点是: 可近形成型; 可获得分散的大体积增强相粒子; 在液-固模式的反应中有大量的反应热产生,有利于反应过程的进行并达到节能目的; 原

料成本低,工艺简单; 不会产生熔铸法中陶瓷相粒子成渣上浮现象; 粒子分布均匀,且粒径可控制。

5. 反应机械合金化技术 (Reaction Mechanical Alloying Process, RMA)

利用机械合金化过程中诱发的各种化学反应制备出复合粉末,再经固相成型、热加工处理而制备成所需材料的技术称为反应机械合金化技术(RMA)。利用这种技术不仅可制备系列高熔点金属化合物,如 TiC、ZrC、HfC、NbC、 Cr_3C_2 、MoC、 FeW_3C 、 Ni_3C 、 Al_4C_3 、TiN、FeN 等。

反应机械合金化技术的优点是: 增强相粒子是在常温或低温化学过程中生成的,其表面洁净、尺寸细小($< 100nm$)、分散均匀; 在机械合金化过程中形成的过饱和固熔体在随后的热加工过程中会脱熔分解,生成弥散细小的金属化合物粒子; 粉末系统储能很高,有利于降低其致密化温度。

6. 自蔓延高温合成技术 (Self-propagating High-temperature Synthesis, SHS)

SHS 技术的特点是在无需外加热源的情况下,利用高放热化学反应放出的热量使化学反应在引发(点火)后自身延续。

SHS 技术的优点是: 节能; 粉末纯度高、粒径细小; 粉末颗粒活性高,易于烧结并能获得高性能的陶瓷材料。

中国地质大学在金属基超硬材料方面的研究处于国内领先水平。

4.2.2 陶瓷基原位复合技术

1. 原位热压技术 (In-situ Hot-pressing Process, IHP)

该技术是根据设计原位反应,将反应物混合或与某种基体原料混合并通过热压,使组成物相在热压过程中原位生成。

该技术最典型的例子是 Si_3N_4 和 SiC 陶瓷中 $-Si_3N_4$ 和 $-SiC$ 长柱状晶的原位生长。

原位热压技术的优点是: 省去第二相或增强相预合成步骤; 可获得颗粒细小、分布均匀的第二相或增韧增强相,甚至纳米复合材料; 原位可生成晶须和板晶; 改善两相界面结合状况; 某些原位反应物可以成为过渡助烧剂。

2. 化学气相沉积技术 (Chemical Vapor Deposition Process, CVD)

CVD 技术是利用各种源气体与载体间的化学反应,在基体上以片或薄层的形式进行固相沉积。通过对 CVD 条件包括反应源温度、载体气体流量、反应系统的总压力、基板温度等的调节可以获得片状或薄层状的纳米晶弥散的精细复合材料。由 CVD 制备的原位复合材料中,分散相的颗粒尺寸可由几个纳米到几十个纳米,它们以球形、盘状、棒状、纤维状、薄层状和叠层状存在于基体中。Hirai 等利用 CVD 技术已成功制备出 Si_3N_4/TiC 、 SiC/TiC 、 BN/TiN 、 Si_3N_4/TiN 等纳米复合材料。

3. 定向金属氧化技术 (Directed Metal Oxidation Process, DIMOX)

DIMOX 技术的实质是利用氧化性气氛与基体金属之间的反应制备陶瓷基复合材料。

DIMOX 技术的优点是: 产品成本低,因为原料是价格便宜的 Al,氧化气氛用空气,加热炉可以用普通电炉; Al_2O_3 是在压坯中生长的,压坯的尺寸变化在 10% 以下,后续加工简单; 可以制成形状复杂的产品,且可以制备较大型复合材料部件; 调节工艺可以在制品中保留一定量的 Al,从而提高制品的韧性; 改变反应气氛和合金系可以进行其他组合(表 4-1)。

表 4-1 DIMOX 技术制备的复合材料

母相	强化材料	母相	强化材料
Al ₂ O ₃ / Al	Al ₂ O ₃ 、SiC、BaTiO ₃	ZrN/ Zr	ZrN、ZrB ₂
AlN/ Al	AlN、Al ₂ O ₃ 、B ₄ C、TiB ₂	TiN/ Ti	TiN、TiB ₂ 、Al ₂ O ₃

4. 熔体浸渍技术 (Melt Infiltration Process, MI)

熔体浸渍是指在高温下金属熔体依靠毛细管作用向多孔预型体内渗透,它包括非反应的和反应的熔体浸渍两种。

熔体浸渍技术的优点是: 工艺简单、产品成本低; 烧结温度低; 增强相具有多种形状,如颗粒、晶须、纤维或板晶; 材料的性能可根据残余金属相含量来控制; 能形成定向或互相穿插、连续的结构。

5. 反应结合技术 (Reaction Bonding Process, RB)

反应结合技术是通过化学反应和固相烧结制备陶瓷基复合材料的技术。最成功实例是反应结合 Si₃N₄,即在 N₂ 气氛中硅粉预形体在一定升温制度下氮化而获得 Si₃N₄,它具有 15% ~ 20% 的气孔率。若在 Si 预形体中加入 C 或 SiC,氮化后即可获得 Si₃N₄-SiC 复合材料。

反应结合技术的优点是: 增强相粒子的体积百分数可以通过控制反应剂的比例和含量加以控制; 可获得晶粒细小,显微结构均匀和高密度的复合材料; 收缩率小甚至达到零收缩率,可近形成型; 材料的强度高。

4.2.3 高分子基原位复合技术

1. 熔融共混技术

该技术的实质是通过热致液晶聚合 (TLCP) 和热塑性树脂共混物进行挤塑、注塑等,在熔融共混加工过程中,使刚性棒状分子的 TLCP 沿受力方向取向排列,在热塑性树脂基体中原位形成足够长径比的微纤。

到目前为止,几乎所有的热致液晶聚合物商品都能与几乎所有的热塑性树脂采用熔融共混技术制备原位复合材料。

熔融共混技术的优点是: 制备工艺简单; 增强相种类多; 由于增强相微纤是在加工过程中产生的,其表面洁净,分散均匀; 微纤不仅起到增加剂的作用,还能起到加工助剂和促进树脂基体结晶的作用; 可以近形成型,制备形状复杂的产品。

该技术不足之处是成纤因素受到多方面牵制,如分子结构、组分含量、两组分相容性以及共混方法、流动方式等,往往导致含热致液晶聚合物微纤在原位复合材料中的增强效果有限。

2. 溶液共沉淀技术

溶液共沉淀技术是作为增强剂的聚合物与树脂通过共溶液、共沉淀的方法在树脂基体中均匀分散聚合物微纤的技术。这些微纤并不像熔融共混体系在加工过程产生,而是在聚合物与树脂共溶液中,依靠共沉淀过程产生的。

溶液共沉淀技术的优点是: 增强相微纤生成于共沉淀过程中,微纤表面洁净,分散均匀; 微纤直径仅为纳米级; 微纤不仅起增强作用,还促进树脂基体的结晶; 适用于不相容两聚合物体系。该技术的不足之处是制备过程较难控制。

3. 原位聚合技术

原位聚合技术很早就用来制备高分子基复合材料。该技术的实质是利用聚合物单体在外力作用下,如氧化、电、热、光、辐射等,原位产生聚合或共聚,使得某一种聚合物或其他物质均

匀分散在聚合物基体中,起到对复合材料改性的目的。这种原位聚合弥补了机械共混方法制备高分子基复合材料难以使分散相或增强相分布均匀以及界面结构不稳定的不足,已成为高分子基复合材料的主要制备技术。

原位聚合技术的优点是: 制备工艺简单; 能制备较多体系的复合材料; 第二相或增强相种类多,体积分数高; 第二相或增强相表面洁净,分散均匀; 可以制备金属、陶瓷或高分子第二相或增强相的高分子基复合材料。

中国地质大学用上述方法制备矿物/聚合物纳米复合材料及矿物/高分子保水材料方面获得极重要的进展。

4.2.4 其他原位复合技术

等离子体强化 VLS 技术也有较多的研究。如用高温等离子体将增强相粒子注入到合金熔体中或将等离子反应性气体注入到合金熔体中,使之发生化学反应,可以制备出性能优异的金属基复合材料。

此外,物理气相沉积法、Sol-Gel 法、水热法、部分晶化法、晶界反应、热分解以及反应等离子体喷射沉积成型技术等都属于原位复合技术的范畴。

综上所述,原位复合已成为材料或复合材料制备的一种新技术,得到了迅速的发展,同时也促进其他学科的发展。不过目前的原位复合工艺还有待进一步完善和改进,复合过程中的热力学、动力学机理,微观增强相生成机理,界面结构及强度,弥散强化机制等都有待系统深入的研究。

4.3 自蔓延复合技术

自蔓延复合技术是在自蔓延高温合成技术的基础上发展起来的。自蔓延高温合成技术(Self-propagating High-temperature Synthesis, 简称 SHS)是利用原料自身的燃烧反应放出的热量使化学反应过程自发地持续进行,进而获得具有指定成分和结构产物的一种新型材料合成手段。与传统的材料合成相比,它具有如下特点。

(1) 高效: 工艺设备简单、工艺周期短、生产效率高。

(2) 低耗: 能耗低、物耗低。

(3) 质优: 合成过程中极高的合成温度可对合成产物进行自纯化,同时,极快的升温 and 降温速率可获得非平衡结构的产物。目前 SHS 合成的材料见表 4-2。

表 4-2 SHS 合成的材料

硼化物	CrB, HfB, NbB ₂ , TaB ₂ , LaB ₆ , MoB ₂
碳化物	TiC, ZrC, HfC, NbC, SiC, Cr ₃ C ₂ , B ₄ C, WC
硫族化合物	MoS ₂ , TaSe ₂ , NbS ₂ , WSe ₂
氢化物	TiH ₂ , ZrH ₂ , NbH ₂
金属间化合物	NiAl, FeAl, TiAl, TiNi, CoNi, CuAl
氧化物	ZrO ₂ , SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , Bi ₄ Ti ₃ O ₁₂ , LiNbO ₃ , BaNb ₂ O ₆ , Yb _{a2} Cu ₃ O _{7-x}
固溶体	TiC - TiN, NbC - NbN, TaC - TaN
氮化物	TiN, ZrN, BN, AlN, Si ₃ N ₄ , TaN
硅化物	MoSi ₂ , TaSi ₂ , Ti ₅ Si ₃ , ZrSi ₂
复合材料	TiC - TiB ₂ , TiB ₂ - Al ₂ O ₃ , TiC - Al ₂ O ₃ , B ₄ C - Al ₂ O ₃ , TiC - Ni(Mo), WC - Co, Cr ₃ C ₂ - Ni(Mo), TiB ₂ - Al, TiC - Ni ₃ Al, TiB ₂ - NiAl

自蔓延高温合成技术经过 30 多年的发展,已取得了长足的进步。它与传统工业技术相结合已形成了 SHS 粉末技术、SHS 烧结技术、SHS 致密化技术、SHS 冶金技术、SHS 气相传质涂层技术和 SHS 焊接技术 6 大类技术,并且仍在不断深入发展之中。

4.3.1 SHS 粉末技术(SHS Powder)

粉末材料的自蔓延高温合成是 SHS 最早研究的方向,也是最具生命力的研究方向。根据 SHS 反应的模式,人们将 SHS 材料合成技术分为两种,即常规 SHS 技术和热爆 SHS 技术。

1. 常规 SHS 技术

常规 SHS 技术是用瞬间的高温脉冲来局部点燃反应混合物压坯体,随后燃烧波以蔓延的形式传播而合成目的产物。这一模式又称作“蔓延”反应模式(图 4-1),这一技术适用于具有较高放热量的材料体系,如 TiC-TiB₂、TiC-SiC、TiB₂-Al₂O₃、Si₃N₄-SiC 等体系。其特点是设备简单、能耗低、工艺过程快。

2. 热爆 SHS 技术

热爆 SHS 技术是将反应混合物压坯整体同时快速加热,使合成反应在整个体内同时发生。这一模式亦称“热爆炸”或“整体”模式。对于弱放热反应体系以及含有较多不参与反应添加相的材料体系来讲,常规 SHS 技术已不适用,必须采用热爆 SHS 技术来进行材料合成。采用这一技术已制备出的材料主要有各种金属间化合物、含有较多金属相的金属陶瓷复合材料以及具有低放热量的陶瓷复合材料。

这一技术具有如下优点: 扩大了材料合成所用的原材料来源; 降低了合成产物的成本; 可以实现以往单体元素不能合成的化合物; 可以制备一系列复合化合物,如 TiC-Al₂O₃、TiB₂-Al₂O₃ 等。以 B₄C 的合成为例,由于 C + 4B → B₄C 的化学反应热低,单相 B₄C 难以制备。而采用 SHS 还原合成技术,将 B₂O₃、Al、C 按比例混合、压坯、快速加热至 1 000 ℃ 以上,利用 B₂O₃ + 4Al + C → B₄C + Al₂O₃ 的反应就可以顺利地制备 B₄C 及其复合材料。

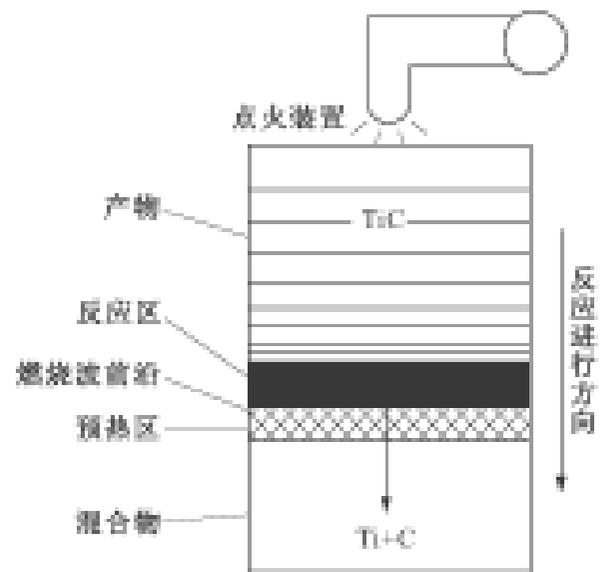


图 4-1 常规 SHS 反应模式示意图

4.3.2 SHS 密实化技术(SHS Densification)

1. 液相密实化技术

这一方法是利用高放热反应的热量使反应温度超过合成产物的熔点而使最终产物全部或部分熔融,最后得到密实化产物。其产物可以是熔炼在一起的复合物,又可以通过产物的不同特性(如密度)而分离开的单一化合物。

2. SHS 粉末烧结致密化技术

这一方法首先是采用 SHS 方法合成粉料,再通过成型、烧结来得到致密块体材料。

3. SHS 结合压力密实化技术

这一技术的原理是利用 SHS 反应刚刚完成,合成材料处于红热、软化状态时,对其施加外部压力而实现材料致密化。根据加压的方式可分为气压法、液压法、锻压法、机械加压法等。

在 SHS 密实化技术中较为成功的是液压快速加压技术(SHS-Quick Pressing, 简称 SHS/QP)。整个 SHS/QP 过程——从点火燃烧合成、施加压力、保压到卸载均由计算机程序控制(图 4-2)。

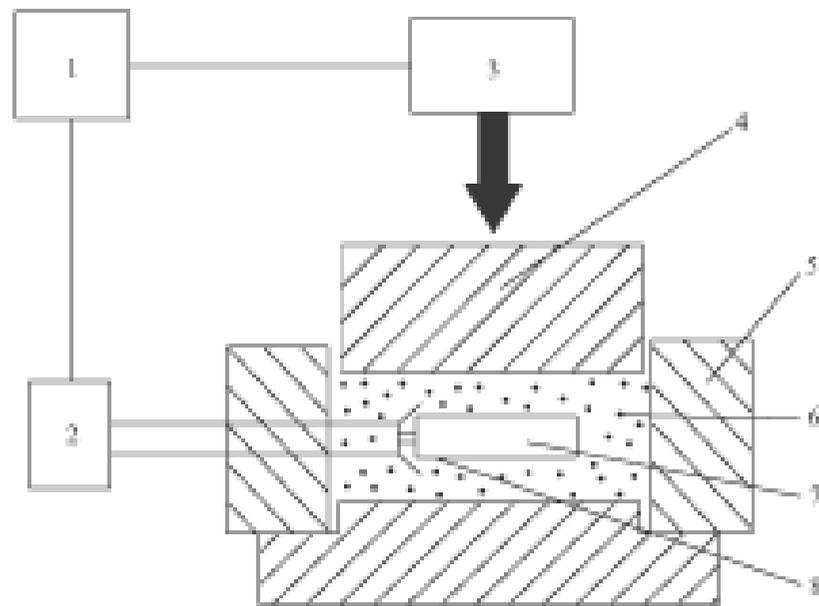


图 4-2 SHS/QP 系统示意图

1. 计算机; 2. 电源; 3. 液压系统; 4. 压头; 5. 模; 6. 砂; 7. 反应物坯料; 8. 燃烧器

另外,爆炸冲击加压法、脉冲电磁力加压法等和热挤、轧制等方法都可实现材料的密实化,其详细内容可参考有关文献。

4.3.3 SHS 冶金技术(SHS Metallurgy)

SHS 冶金技术是利用 SHS 反应得到熔体,再利用传统冶金工艺对熔体进行加工的一种技术。这里主要介绍 SHS 铸造技术,它是将 SHS 与传统的铸造工艺相结合而发展起来的一种新型 SHS 复合技术。

另一种铸造工艺—离心铸造工艺,它是利用 SHS 过程中极高的燃烧温度使合成产物处于熔融状态,利用合成产物的密度不同,在强大的离心力作用下使合成产物分离,从而在管道内壁形成牢固的复合层。

4.3.4 SHS 气相传质涂层技术(SHS Gas transport Coating)

这一技术是通过气相传输反应在金属、陶瓷或石墨等的表面形成金属、陶瓷以及金属/陶瓷复合涂层。

4.3.5 SHS 焊接技术(SHS Welding)

当在两个部件的界面上发生 SHS 反应时,通过高温反应产物和被焊接样的反应就可形成牢固的接合,从而实现材料的焊接。采用这一技术已实现了镍基耐热合金、石墨、钢、钛、陶瓷之间的焊接。

自蔓延复合材料的过程控制方法,见图 4-3。



图 4-3 SHS 技术中的过程控制方法

4.4 梯度复合技术

梯度功能材料(Functionally Graded Materials)的概念是在 1986 年首先由日本科学技术厅航天技术创新野正之博士和东北大学平井敏雄教授等提出来的。指一类物质结构和组成要素连续或准连续变化,从而获得功能相应于结构和组成而渐变的非均匀复合材料(图 4-4)。实现梯度材料的组分和结构渐变的手段很多,如果按原料的状态(气相、固相、液相)分类,可分为大约 15 种方法,如表 4-3 所示。但是最常用的有化学、物理气相沉积法(CVD 法和 PVD 法)、颗粒排列法、薄膜叠层法、等离子熔射法、电解法和自蔓延加压合成法等。

4.4.1 化学气相沉积(CVD)技术

化学气相沉积技术在材料的合成方面具有很多优点:它可以在远低于物质的熔点温度下合成材料,能得到高纯度、致密的产物,可以通过调整原料气体的流量、温度等来控制材料组分、结构状态。另外,它与烧结法(PVD 法)等相比,还分别有不需粘结剂、助烧剂,成膜速度快,可以对体积大、形状复杂的基

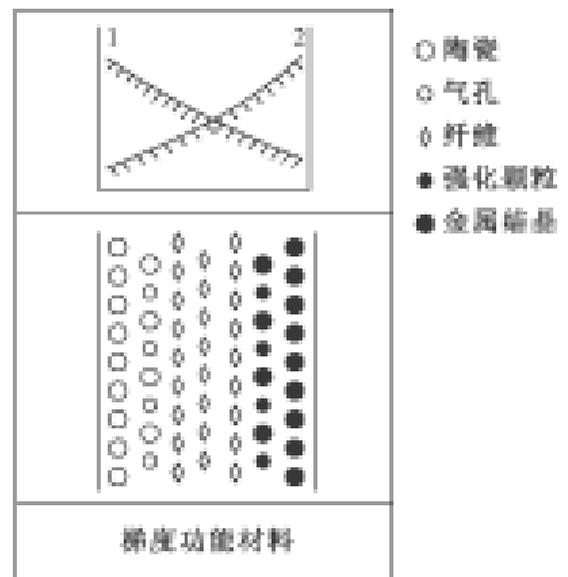


图 4-4 梯度功能材料的概念图
1. 耐热性、抗氧化性;2. 导热性、力学性能

体进行快速表面镀层等特点。所以,很早就被用来进行材料表面处理,比如金属表面的改性(掺碳,掺硅)、合成具有折射率梯度变化的光导纤维等。

用于制备梯度材料的 CVD 装置与一般的 CVD 装置是相同的,主要由原料导入系统、反应腔体、排气系统、废气处理、加热系统、测温及控制系统构成。

表 4-3 梯度复合的各种方法

原料体系	方法类别	方 法
气相	化学法	化学气相沉积(CVD)
	物理法	离子镀法 溅射法 分子束外延法 离子注入法
液相(熔体)	化学法	电镀法 氧化还原反应法
	物理法	熔射法 共晶反应法 熔体凝固法
固相	化学法	热分解法 涂层法
	物理法	烧结法 部分结晶法 扩散法

4.4.2 物理气相沉积(PVD)技术

与 CVD 相比,PVD 技术的显著特点是通过物理方法如直接加热或者用离子束、电子束、等离子体等能量束来激发固体,使之蒸发,蒸发的物质以原子或者分子状态或者直接在基板上沉积或者与反应性气体相互作用并在基板上沉积。

4.4.3 颗粒排列技术

颗粒排列技术是指将各种原料粉末及其增强材料包括金属粉末、陶瓷粉末、有机物粉末及晶须、纤维等按不同比例进行混合、填充,再经压实到烧结的整个工艺过程。它是集粉末冶金、陶瓷工学、粉体工学等于一体的一项综合技术。因此,它既与上述各技术领域密切相关,但又因为它不是制备单一材料,而是将不同性状、不同组成、不同烧结特性的复杂混合物在同一条件制成符合设计结果的梯度材料,所以又具有很大的特殊性,存在着许多技术要点。概括地说,颗粒排列法制备梯度材料时主要经历以下 4 个程序: 物系及粉末选择; 热应力缓和最佳组成分布设计; 颗粒排列工艺; 烧结与结构控制。

4.4.4 自蔓延快速加压(SHS/QP)梯度复合技术

关于自蔓延的概念及其复合技术的原理已在前面较详细地进行了叙述。自蔓延反应的一个显著特点是反应物系一经引发后,反应可以自发地进行下去,并且整个反应在几秒内完成,反应温度高,反应速度极快。用自蔓延反应来合成目的产物已为人们熟知,但是用它来制备具

有块体特性的梯度材料时,必须配合以同时加压技术。因为反应在瞬间内就完成,对加压的时机及加压速度要求非常严格。

给自蔓延反应加压的方式很多,除强磁场加压设备外,还有气压式、液压式、离心式、爆炸冲击等加压方式。但无论经何种方式都要求压力可以快速上升,并且可产生足够的压力。

4.4.5 电解析出复合技术

电解析出(俗称电镀)是将作为基体的电极浸入含有金属离子的电解质溶液中,依靠电解使金属离子在阴极上还原析出的一种传统技术。从原理上讲,通过控制电解液浓度和通电电流密度等参数的规律变化,电解析出可以使析出物的组成、性质沿析出物的厚度方向连续地变化,形成梯度结构。不仅可以实现不同金属间的组成、结构梯度,而且还可形成金属或合金向陶瓷过渡的连续变化组织。

4.4.6 等离子熔射复合技术

等离子熔射是利用各种等离子体(如 Ar、H₂、N₂ 等)的发生来获得高温,使物料(金属、陶瓷等)在从等离子枪内射出并通过等离子焰时被熔融或部分熔融(有极少部分气化),最终在基体上成膜的一种表面保护加工技术。等离子熔射复合技术有常压双枪式等离子熔射和减压等离子熔射两种。

4.5 其他复合技术

随着科学技术的日益进步,许多具有特殊性能的新型复合材料不断涌现,特别是涉及由多个分子组成的聚集材料,这类材料的性质与功能不仅取决于其构成分子的结构,还与分子聚集体的高级结构有关,目前人们把这种材料称为“有序高级结构分子聚集体”。在这里简单地介绍获得这类材料的复合技术,即分子自组装技术和超分子复合技术。

4.5.1 分子自组装技术(Self-assembling of molecule)

分子自组装技术是通过有机物或聚合物分子以一定的结合方式在特定的基片上自行组装而获得具有特殊性能材料的材料制备技术(图 4-5)。有机物分子或聚合物分子与基片之间以及这些分子之间的作用力可以是化学键、氢键或静电引力,巧妙地利用这种作用力在一定条件下能得到单层、双层或多层自组装薄膜材料。美国弗吉尼亚理工大学的 Richard O. Claus 等人以单晶硅、石英、光学玻璃为基片,用合适的交联剂使基片的一个面带正电荷,然后将基片交替置于带不同电价的聚合物水溶液中,通过静电引力使聚合物分子逐层组装起来。若将无机纳米粒子分散在其中一种聚合物中,就可获得均匀分散的有机-无机自组装材料。

用此技术制备自组装薄膜材料具有如下优点:

(1)由于材料是以分子尺寸逐层组装而成,故材料的厚度可精确控制到分子尺寸,这是其他任何方法都无法实现的。

(2)无机纳米粒子在材料中可以呈高密度的均匀分散状态。

(3)由于静电吸引过程是一个非常快的过程,若选择合适的条件,每组装一层所需要的时间不超过十秒钟。

(4)组装材料与基体结合非常牢固,甚至超过基体材料的强度。

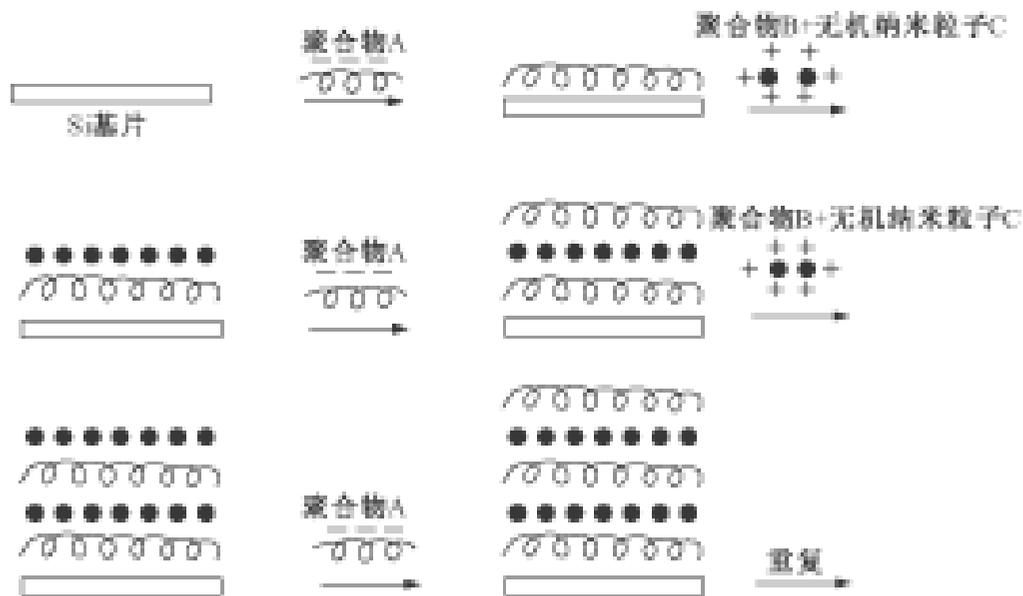


图 4-5 自组装材料制备过程示意图

(5) 设备简单, 操作方便, 成本低。

Richard O. Claus 等人用制成聚合物— Fe_3O_4 纳米粒子自组装薄膜材料。采用类似的方法, 他们还制成了聚合物— TiO_2 纳米粒子自组装材料。这些材料在信息储藏、磁流体、磁分离以及光学器件等方面具有重要的潜在应用价值。

4.5.2 超分子 (Super-molecule) 复合技术

功能超分子材料最近十年引起了人们极大的关注。超分子主要由有机物分子构成或由有机物分子与无机物分子(原子或离子)共同构成, 主要是靠氢键、芳香族化合物的电子共轭甚至共价键的形成而产生的。由于分子识别并进行有序的堆积而形成超分子, 从而可引起材料的电性能、光性能和其他许多性能的显著变化。

超分子材料制备的原理与自组装方法类似, 关键在选择合适的超分子构筑作用对以及介质。例如酞菁或冠醚酞菁可在极性有机溶剂介质中在其轴向方向与含有孤对电子的氧原子或 O_2^- 离子形成轴向配位键, 从而形成沿轴向排列的超分子结构。

由于这种结构的形成, 改变了超分子化合物的导电性能, 并使其电导在室温下随环境气体的浓度变化而发生有规律的变化, 从而可作为传感器中的敏感材料。

4.6 多相材料

中国科学院上海硅酸盐研究所郭景坤院士(2000年)提出了多相材料新概念, 它是从新型复合材料发展起来的新概念。初步定义为: 模糊各类材料之间的界限, 运用纳米材料的工艺技术(通常是在液相或气相下进行等), 并博采各类材料工艺之所长, 以使用要求为材料研究准则, 做到低成本制作材料和获得高性能稳定性, 通过对材料的设计, 获得能满足使用要求的材料。其分类大致为陶瓷/金属多相材料、陶瓷/聚合物多相材料、金属/聚合物多相材料以及多相复合陶瓷材料。

4.7 纳米复合材料

4.7.1 概述

纳米复合材料(Nanocomposites)是指分散相尺度至少有一维小于 100nm 的复合材料。从基体与分散相的粒径大小关系,可分为微米-纳米、纳米-纳米的复合。

根据 Hall Petch 方程,材料的屈服强度与晶粒尺寸平方根成反比。这表明,随晶粒的细化,材料强度将显著增加。此外,大体积的界面区将提供足够的晶界滑移机会,导致形变增加。纳米晶陶瓷因巨大的表面能,其烧结温度可大幅度降低。如用纳米 ZrO_2 细粉制备陶瓷比用常规微米级粉制备时烧结温度降低 400℃ 左右,即从 1600℃ 下降到 1200℃ 左右即可烧结致密化。由于纳米分散相有大的表面积和强的界面相互作用,纳米复合材料表现出不同于一般宏观复合材料的力学、热学、电学、磁学和光学性能,还可能具有原组分不具备的特殊性能和功能,为设计制备高性能、多功能新材料提供了新的机遇。

纳米复合材料涉及的范围广泛,它包括纳米陶瓷复合材料、纳米金属复合材料、纳米磁性复合材料、纳米催化复合材料、纳米半导体复合材料等。

纳米复合材料制备科学在当前纳米材料科学研究中占有极重要的地位,新的制备技术研究及纳米材料的结构和性能之间存在着密切的关系。纳米复合材料的合成与制备技术包括作为原材料的粉体及纳米薄膜材料的制备,以及纳米复合材料的成形方法。本节侧重介绍纳米粉体的合成、无机的纳米-微米和纳米-纳米复合材料、无机-有机纳米复合材料的制备等内容。

4.7.2 纳米粉体的合成

纳米粉体的制备方法大致分为物理和化学两大类。

1. 纳米粉体的物理制备方法

(1)惰性气体冷凝法制备纳米粉体。惰性气体冷凝法是制备清洁界面纳米粉的主要方法之一,是由德国 Gleiter 和美国 Siegel 等人发展起来的。该方法主要是将装有待蒸发物质的容器抽至 10^{-6} Pa 高真空后,充填入惰性气体,然后加热蒸发源,使物质蒸发成雾状原子,随惰性气体冷凝到冷凝器上,将聚集的纳米尺度粒子刮下,收集,即得到固体纳米粉体。用此粉体最后在较高压力下(1~5GPa)压实,即得到固体纳米材料。一般可获得大于 70%~90% 理论密度的固体材料。如果采用多个蒸发源,可同时得到复合粉体或化合物粉体。颗粒尺寸可以通过蒸发速度和凝聚气的压力来进行调控(图 4-6)。

(2)高能机械球磨法制造纳米粉体。这是一种完全依赖机械能使大晶粒经球磨变成纳米晶来制备单质纳米粉的方法,同时还可以通过颗粒间湿相反应直接合成金属间化合物、金属-碳化物的复合纳米晶及

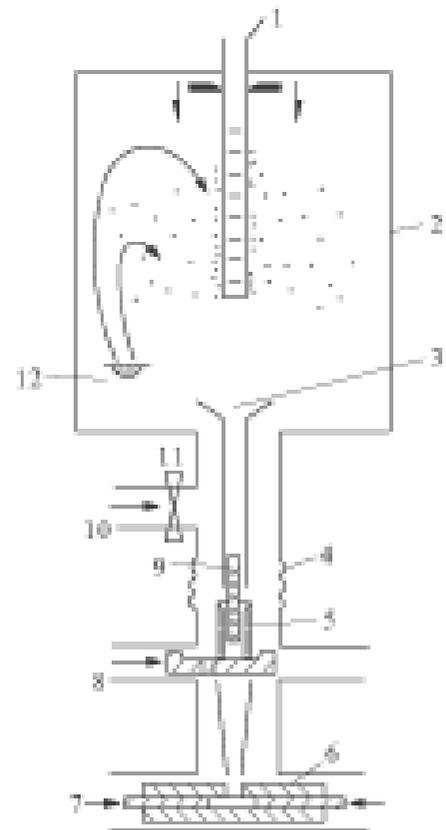


图 4-6 气相凝聚制备纳米材料示意图

1. 旋转全质收集管(液氮);
2. 超高真空室;
3. 漏斗;
4. 波纹管;
5. 座套;
6. 套筒;
7. 活塞;
8. 移动器;
9. 固定活塞;
10. 接真空泵;
11. 阀门;
12. 待蒸发物质及容器

V 族半导体和金属-氧化复合纳米晶。目前已成功制备出 Ni 基、Fe 基合金纳米晶。整个工艺还可通入气体和引入外部磁场来调控,因而这一技术得到极快的发展。

(3)其他制备方法。其他方法如电子束蒸发法、激光剥离法、DC 或 RF 溅射法等,这些方法主要用来制备纳米薄膜,也被用来生产纳米金属和陶瓷。以上方法的细节请参阅相关文献。

2. 纳米粉体的化学制备方法

(1)湿化学法制备纳米粉体。湿化学法较简单,易于规模生产,特别适合与制备纳米氧化物粉体。主要有共沉淀法、乳浊液法、水热法等。以氧化锆为例,在含有可溶性阴离子的盐溶液中,通过加入适当的沉淀剂(OH^- 、 CO_3^{2-} 、 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 、 SO_4^{2-})使之形成不溶性的沉淀,经过多次洗涤,再将沉淀物进行热分解,即可获得氧化物纳米粉体。但此法往往易得到硬团聚体,会对以后的制备工艺特别是致密烧结带来困难。研究表明,可通过控制沉淀中反应物的浓度、pH 值以及冷冻干燥技术来避免形成硬团聚,以获得颗粒分布范围窄、大小为 15 ~ 25nm 的纳米粉。

(2)水热法。主要利用水热沉淀和水热氧化反应合成纳米粉。通过这两种反应可得到金属氧化物或复合氧化物(ZrO_2 、 Al_2O_3 、 $\text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$ 、 BaTiO_3 等)在水中的悬浮液,得到的纳米晶尺寸一般在 10 ~ 100nm 范围内。此外还用高压水热处理使氢氧化合物进行相变,通过控制高压釜中的压力和温度,以获得形状规则的超细纳米粉,颗粒尺寸为 10 ~ 15nm。

(3)冰冻干燥法。曾用冰冻干燥硝酸盐溶液制备纳米晶 BaTiO_3 。首先快速冰冻钡和铁的硝酸盐溶液,随后在低温下挥发溶剂,得到冰冻干燥的硝酸盐躯体,然后热处理得到 BaTiO_3 。

(4)微乳液法。微乳液一般是由表面活性剂、助表面活性剂、油和水组成的透明、热力学稳定的各向同性体系。其中含与表面活性剂和助表面活性剂组成的单分子层所包裹而形成的微乳液滴状物,称之为微反应器。在此微反应器内的物质可以透过单分子层外壁进行扩散活动。因此,如果将两种需要进行反应的组分分别溶于两种组成完全相同的微乳液中,并在适当的条件下进行混合,即这两个组分可分别透过外壁相互进入另一个微反应器发生反应。由于它受到外壁的限制,因此生成纳米级微乳液滴尺寸的纳米颗粒。

3. 化学气相法

化学气相法是利用高温裂解原理,采用直流等离子、微波等离子或激光作热源,使前躯体发生分解,反应成核并长大成纳米粉体。此法与传统的湿化学法不同,它更适合于制备纳米非氧化物粉体。该法的优点是能获得粒径均匀、尺寸可控以及小于 50nm 的粉末。粉末可以是晶态也可以是非晶态。缺点是原料价格较高,且对设备要求高。获得的粉体平均粒径为 3nm。对于非晶态纳米粉,还可以通过晶化处理来获得纳米晶。应用化学气相时,反应气体的浓度、温度,反应物在热停留的时间以及冷却速率等,均可影响到最终纳米粉体的结构、粒度和团聚情况。因此低浓度、短停留时间和快速冷却是化学气相法制备无团聚纳米粉体的关键。

据报道,采用直流等离子分解反应以及在亚音速喷嘴膨胀下淬冷的热气流,已制备具有狭窄尺寸分布的纳米晶 SiC 和 SiC 粉,平均晶粒大约 10nm 或更细。

另据报道,国外发展了微波等离子法来合成纳米晶陶瓷粉末。用该法在 70Pa 压力下合成了少量 TiN 和 TiO_2 纳米晶,以及采用 915MHz 微波等离子放电连续合成氧化物和氮化物粉末,当压力为 5 ~ 10kPa 和频率较低时有较高的生产率。微波等离子法还适用于制备多相复合纳米粉体和涂层纳米材料。另一优点是一般不形成硬团聚,而且制得的粒径在 10nm 以下。

4. 纳米粉体的表征方法

纳米粉体的化学组成通常用 X 射线荧光光谱法(XRFS)和 ICP 法来进行主、次成分的分析。采用原子激发光谱(AES)来分析原料和制备过程中引入的杂质含量。用透射电子显微镜和激光离心沉降法来测定粉体的形貌大小和分布范围,还可用 X 射线小角散射法来测定粉料(2 ~ 200nm)的颗粒度及分布范围。用化学碘吸附法、BET 法来测定粉体的比表面积(比表面大小也是衡量粉末活性的重要指标)。用高分辨电镜进行结构测定和表征其形貌尺度以及团聚情况,也可用 AFM 观察其形貌及颗粒大小、团聚等。

纳米晶材料的结构可以用 X 射线衍射、穆斯堡尔谱(Mossbauer 谱)、EXAFS(扩展 X 射线吸收精细结构)、正电子淹没等手段进行研究。研究表明,纳米晶材料的界面部分既非远程有序的晶态结构,又非近程无序的非晶态结构,而是一种类似气体的结构。这一结论分别用正电子淹没、穆斯堡尔谱等的研究结果得到支持。

4.7.3 纳米-纳米复合材料

用纳米粉末制备纳米复合材料,最终显微结构中晶粒要保持在纳米尺度是十分困难的。由于纳米粉末的巨大活性,在烧结过程中晶界扩散非常快,既有利于达到高致密又极易发生晶粒快速生长,所以将微结构控制纳米量级,始终是材料科学研究的主要内容之一。

通过添加剂或第二相来抑止晶粒生长和采用快速烧结工艺是目前研究的两大主要途径。前者的典型例子是,在 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ 纳米复合材料系统中,当 SiC 加入量达到一定体积分数时,可阻止 Si_3N_4 成核、生长而形成纳米-纳米复合材料。后者的作用是,设法在烧结过程中尽量降低烧结温度,缩短烧结时间,加快冷却速度等。其中比较有效的是采用微波烧结、放电等离子烧结(SPS)、燃烧合成等技术。

这些方法的共同特点是可瞬时加热到所需高温。SPS 还可借助压力驱动,使致密化加速而不使晶粒迅速长大(图 4-7)。而燃烧合成则借助反应放热,在瞬间完成致密化。例如用微波烧结技术对 ZrO_2 纳米粉体进行烧结,最终可达 98% 以上理论密度,晶粒尺度在 100 ~ 200nm。缺点是较难获得大而均匀的样品。目前 SPS 技术受到广泛注意,尽管对其机理认识还有重大分歧。

1. $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$ 纳米复合材料

该体系可用高能球磨法制备复合纳米粉体。原料粉末为高纯 Si_3N_4 粉、 Y_2O_3 粉、 Al_2O_3

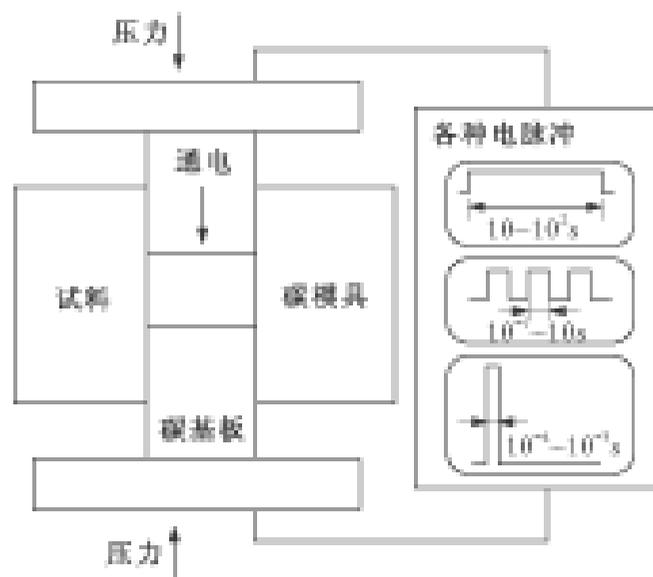


图 4-7 放电等离子体烧结(SPS)装置

粉和 Ti 粉,按所希望的组成进行配比,然后用高能行星式球磨机在球磨比为 20 : 17 并在室温下球磨得到(复合粉体在石墨模中用 SPS 系统进行烧结)。

分别用 SEM、XRD 和 TEM 对粉体和烧结体进行表征。

2. Al₂O₃/ ZrO₂ 纳米复合材料

Bhaduri 等采用自动引燃(Auto ignition)技术来合成 Al₂O₃/ ZrO₂ 纳米复合材料,此法又称为燃烧合成。由于氧化剂和燃料分解产物之间发生反应过程中产生大量气体,体系快速冷却导致晶体成核但无晶粒生长,得到的产物是非常细的粒子及易粉碎的团聚体。该法不仅可生产单相固溶体复合材料,还可制备均匀复杂的复合氧化物复合材料,特别是能制备纳米-纳米复合材料。

4.7.4 纳米-微米复合材料

20 世纪 70 年代能源危机以来,各国致力于开发适用于高效率热机的耐高温结构新材料。目前大量研究集中在以氧化物和非氧化物陶瓷为代表的高性能陶瓷上。经过 20 多年的努力,由于工艺改进和控制显微结构使均匀性提高,因而材料的力学性能才获得相当大的提高。但是仍存在着不少致命弱点:例如由于慢裂纹扩展造成高温力学性能退化;又如氧化物材料的韧性和强度、抗高温蠕变和疲劳等性能较差,使其应用受到相当大的限制。为了解决这类问题,试图通过引入第二相(粒子、板晶、晶须和纤维)来增强基体。例如通过 SiC 粒子或晶须来补强 Si₃N₄,使其高温断裂行为和韧性均有显著提高,但其强度则有所下降。对氧化物的研究表明,将 ZrO₂ 弥散于 Al₂O₃ 基体中(ZTA),由于应力诱导相变而使断裂韧性和强度明显改善。但是这种复合材料在较低的温度下,性能随温度增加而迅速退化。随着纳米粉体在 20 世纪 80 年代中期崛起,使这类纳米复合材料进一步发展具有可能性。

陶瓷纳米-微米复合材料首次试制成功是用化学气相沉淀(CVD)法,获得了 Si₃N₄/ TiN 系统的复合材料,即接近 5nm TiN 粒子或须晶状的弥散相分布于 Si₃N₄ 作为基体的微米晶粒中或处于晶界上。此法的缺点是很难制备大的和复杂形状的部件,且价格贵。Niihara 等成功研究了 Al₂O₃、MgO 和三种基体的莫来石纳米-微米复合陶瓷材料。所选择的起始粉料应能在纳米量级内相互之间均匀分散,弥散相与基体间无反应发生,且在烧结过程中能抑制基体晶粒生长等。这些均是制备纳米-微米复合材料的基本条件。其制备的工艺条件和控制大都保密。

4.7.5 溶胶-凝胶法制备有机-无机纳米复合材料

最先制得的纳米复合材料是上述无机纳米复合材料。近年来,人们用适当的方法用有机物复合材料,得到了接近分子尺度上复合的有机聚合物-无机物复合材料。在复合层次上,它与传统的有机聚合物基复合材料不同,并由此带来一些独特的性能。目前,这种材料被称为有机-无机纳米复合材料或称为有机-无机杂化材料。显然后者只强调了材料的化学成分。

有机-无机纳米复合材料的制备方法常用的有溶胶-凝胶(sol-gel)法、插层复合(intercalation)法和原位复合(in-situ)法等。这些方法的划分并不具有严格的意义,因为许多复合反应首先是客体先嵌入到主体中去,然后再发生 sol-gel 反应或 in-situ 反应。溶胶-凝胶法、原位-复合法以其发生的主要反应为标准,插层法特指未发生化学反应的复合。

有机-无机纳米复合材料因其兼具有有机物和无机物的优点,并且在力学、光学、电学、磁学和生物学等方面赋予材料许多优异的性能,所以正在成为材料科学研究的热点之一。

溶胶-凝胶法以金属有机化合物(主要是金属醇盐)和部分无机盐为先驱体,首先将先驱体溶于溶剂(水或有机溶剂)形成均匀的溶液,接着溶质在溶液中发生水解(或醇解),水解产物缩合聚集成粒径为 1nm 左右的溶胶粒子(sol),溶胶粒子进一步聚集生长形成凝胶(gel)。因此也有文献称溶胶法为 SSG 法,即溶液-溶胶-凝胶法(图 4-8)。概括而言,溶胶-凝胶的基本原理可以用三个阶段来表达。

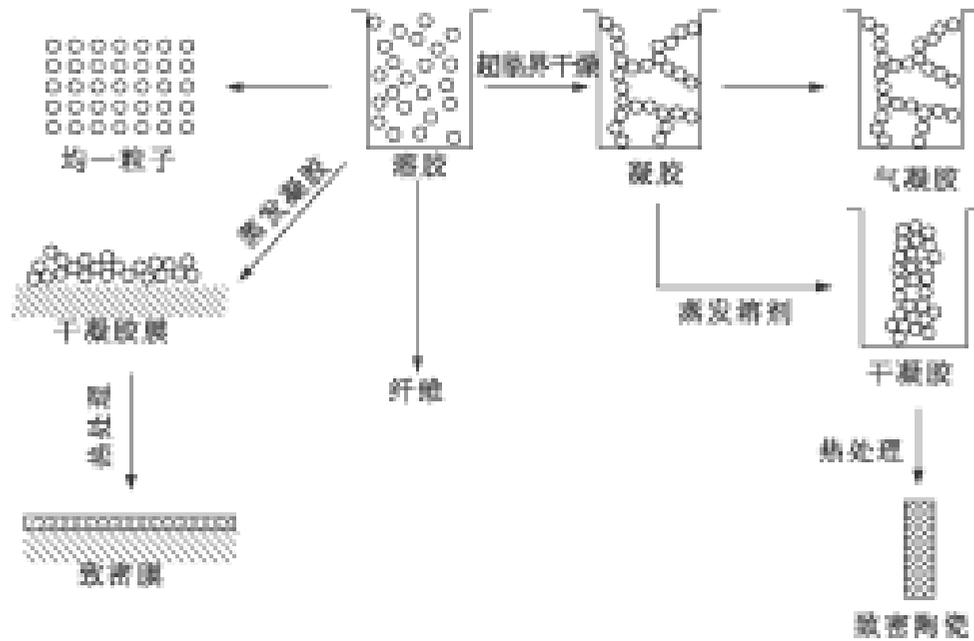


图 4-8 典型的溶胶-凝胶工艺流程图

- (1) 单体(即先驱体)经水解、缩合生成溶胶粒子(初生粒子,粒径为 2nm 左右)。
- (2) 溶胶粒子聚集生长(次粒子,粒径为 6nm 左右)。
- (3) 长大的粒子(次生粒子)相互连接成链,进而在整个液体介质中扩展成三维网络结构,形成凝胶。

先驱体经水解、缩合生成溶胶,溶胶转化为凝胶,凝胶经陈化、干燥、热处理(烧结)等不同工艺处理,就得到了不同形式的材料。凝胶的陈化、干燥和烧结(热处理)是溶胶-凝胶工艺过程中比较重要的步骤,直接影响到产品的性能与应用。

凝胶的结构主要取决于水解反应速率和缩合反应速率。影响速率的因素包括催化剂的性质和浓度(即电解质的性质和 pH 值)、反应的温度和压力、溶剂的性质、前驱物的性质、R 值(水的摩尔数/前驱物的摩尔数)等。

4.7.6 插层复合法制备有机-无机纳米复合材料

插层复合法是制备聚合物/层状硅酸盐(PLS)纳米复合材料的方法。首先将单体或聚合物插入经插层剂处理的层状硅酸盐片层之间,进而破坏硅酸盐的片层结构,使其剥离成厚为 1nm、面积为 100nm × 100nm 的层状硅酸盐基本单元,并均匀分散在聚合物基体中,以实现高分子与粘土类层状硅酸盐在纳米尺度上的复合。

按照复合的过程,插层复合法可分为两大类。

1. 插层聚合(intercalation polymerization)

先将聚合物单体分散、插层进入层状硅酸盐片层中,然后原位聚合,利用聚合时放出的大量热量克服硅酸盐片层间的库仑力,使其剥离(exfoliate),从而使硅酸盐片层与聚合物基体以纳米尺度相复合。

2. 聚合物插层 (polymer intercalation)

将聚合物熔体或溶液与层状硅酸盐混合,利用机械力化学和热力学作用使层状硅酸盐剥离成纳米尺度的片层并均匀分散在聚合物基体中。插层复合法制备 PLS 纳米复合材料的流程见图 4-9。

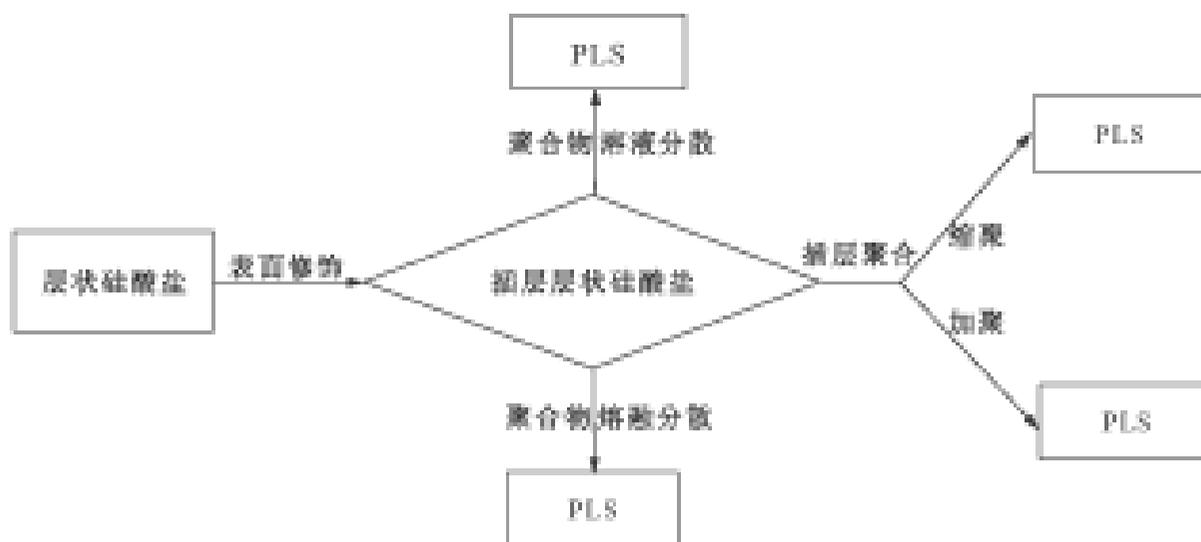


图 4-9 插层复合法制备 PLS 纳米复合材料的流程示意图

按照聚合物反应类型的不同,插层聚合可以分为插层缩聚和插层加聚两种。聚合物溶液插层又可分为聚合物溶液插层和聚合物熔融插层两种。聚合物溶液插层是聚合物大分子链在溶液中借助溶剂而插层进入粘土矿物的硅酸盐片层间,然后再挥发除去溶剂。这种方式需要合适的溶剂来同时溶解聚合物和分散粘土矿物,而且大量的溶剂不易回收,对环境不利。聚合物熔融插层是将聚合物加热到其软化温度以上,在静止条件或剪切力作用下直接插层进入粘土矿物的硅酸盐片层间。插层复合方法分类参见图 4-10。

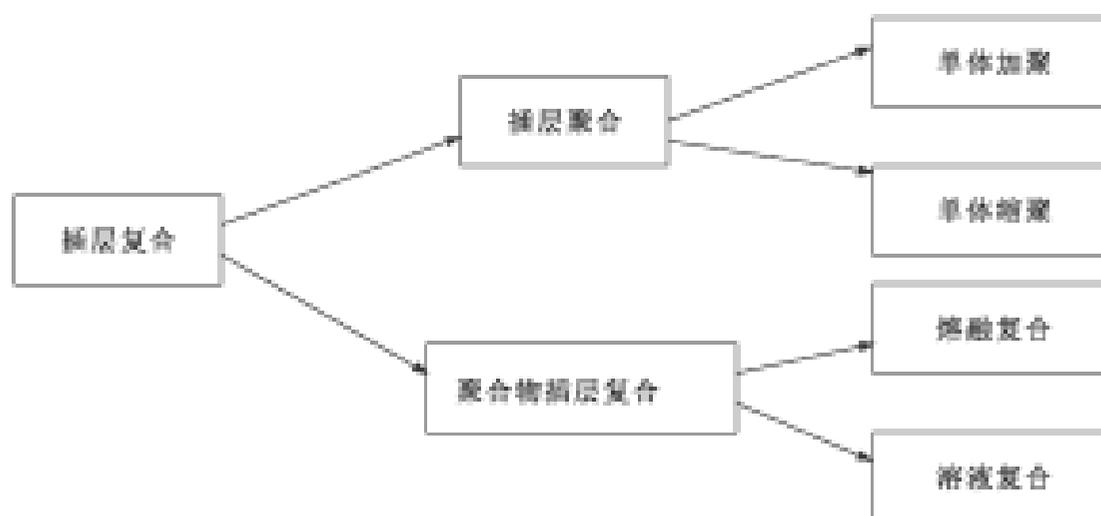


图 4-10 插层复合方法分类示意图

举例:

- (1) 插层法制备蒙脱石/环氧树脂(E-44)纳米复合材料,具体见第八章。
- (2) 层间合成单体-原位聚合制备蒙脱石/环氧树脂(E-12)纳米复合材料。

层间合成单体-原位聚合法(单体合成法)是在合成 E-12 的过程中加入有机蒙脱石,即在合成前,将有机蒙脱石(ZZ-MMT)加入双酚 A 溶液,使其插层,然后加入环氧氯丙烷合成环

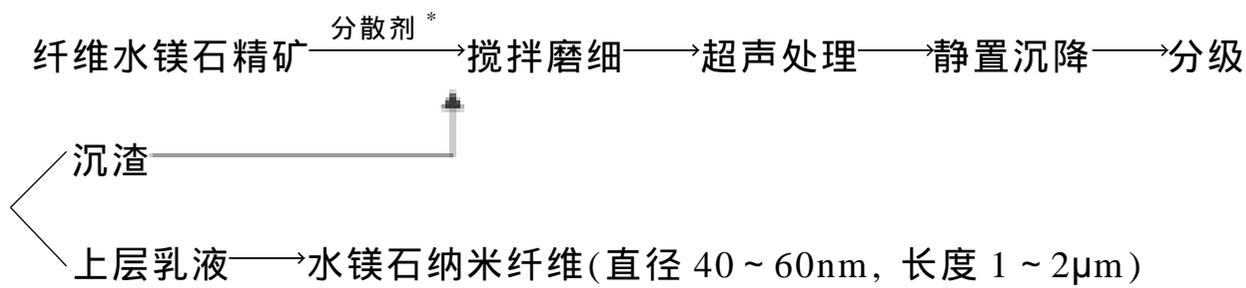
氧树脂,具体见第八章。

对于蒙脱石增韧环氧树脂,前人主要集中在对环氧树脂 E-51 的研究上。我们采用环氧树脂 E-44、E-12 为复合材料基体,制备出纳米复合材料。在表征蒙脱石/环氧树脂复合材料力学性能的研究上,前人主要采用断裂伸长率、弹性模量、冲击强度等指标来表征韧性,我们采用了平面断裂韧性 K_{Ic} 对蒙脱石/环氧树脂纳米复合材料的疲劳断裂韧性进行了表征。前人制备蒙脱石/环氧树脂复合材料时,一般都采用单体插入一层间原位聚合法,我们采用了层间合成单体-原位聚合法,得到的复合材料中有机蒙脱石分散更均匀,材料性能更好。

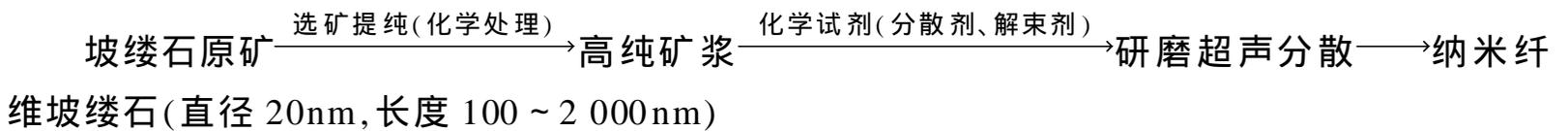
4.7.7 纤维矿物/聚合物纳米复合材料的制备

1. 纤维矿物纳米化

水镁石纳米纤维的制备流程图:



坡缕石纳米纤维的制备流程图:



2. 纤维矿物/聚合物纳米复合材料的制备

以坡缕石为例制备坡缕石/橡胶纳米复合材料目前有直接共混法、原位聚合反应法、溶液共混共沉淀法及乳液共混共凝法,其他方法人们仍在积极探索中。

* 分散剂有水玻璃、三聚磷酸钠、焦磷酸钠、六偏磷酸钠、聚丙烯酸盐、聚乙二醇、碳链为十八的磺化有机酸酯盐、碳链为十八的磺基有机酸酯钠盐。

第五章 超细超纯石英粉体材料的制备及应用

在材料科学与技术中,将粒径小于 10 μm 的粉状物料称为超细粉体材料,它具有比表面积大、表面活性高、化学反应速度快、溶解度大、烧结温度低且烧结体强度高特点,具有独特的电学、磁学、光学和流变性等功能。广泛应用于微电子信息、航空航天、环境、医药、生物工程、高技术陶瓷、高级耐火材料、塑料、橡胶、复合材料、胶粘剂、造纸等领域,超微细粉体不仅在高科技领域有不可替代的作用,同时也为传统技术带来了生机和活力。

超细粉碎技术是适应现代工业、电子、生物及其他新材料、新工艺对原材料的细度和功能的要求而发展起来的新型粉碎工艺技术。

超细石英广泛用于电子工业、国防尖端、微电子、光纤通讯、集成电路、IC 芯片、熔融石英陶瓷、熔模铸造、塑料橡胶与涂料油漆等行业。如 IT 行业的核心技术产品—计算机芯片,光导纤维;电子产业的谐振器,新型电光源,高绝缘的封接材料;军工技术产品产业中的航空航天仪器,特种光学玻璃,化学分析仪器等。在高级石英玻璃、高级耐火材料原料、造纸、高级涂料、粘结剂和密封剂、特种油墨、保鲜剂、复印纸张的擦亮剂等领域也有广泛的应用。

5.1 石英的一般特征及用途

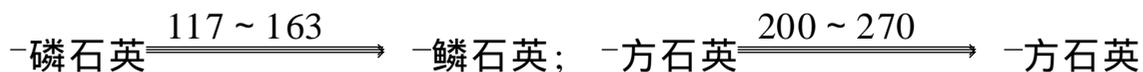
5.1.1 石英的一般特征

石英的化学成分是二氧化硅(SiO_2),其中 Si 约占 47%,O 约占 53%,石英晶体呈六方柱状,集合体可呈柱状、粒状或致密块状等产出。由石英构成的岩石有石英砂岩、石英岩、石英脉、髓石等。石英为无色或白色,透明,玻璃光泽,密度 2.55 ~ 2.65 g/cm^3 ,莫氏硬度 7,耐火度 1650 ~ 1770 $^{\circ}\text{C}$,熔点 1713 $^{\circ}\text{C}$ 。具有强耐酸性、极好的电绝缘性,单晶具有压电性。

在自然界有 8 种同质多象变体。在常压下各变体的转变温度为:



在低温范围内磷石英和方石英的转变:



此外,还有柯石英和斯石英,它们都是在高压条件下形成的 SiO_2 变体。通常所说的石英是指 α -石英。

人们常将化学成分为 $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 的非晶质矿物称为蛋白石(髓石)。也有人认为蛋白石是由极微小的低温方石英晶粒所组成。成分中的吸附水含量不定。常含有 Fe、Cu、Mg 等杂质。

5.1.2 石英的用途

根据石英的存在形式和纯度不同,石英的主要用途如下:

水晶—指透明的石英晶体。根据其特性和工业用途分为四类: 压电水晶是无缺陷、具压电性的石英晶体,广泛地应用于电子技术和超声波技术中,是制造谐振器、滤波器、压电传感器

等的基本原料； 光学水晶是纯净透明的石英晶体，用于制造折射仪、光谱仪、摄谱仪等光学仪器部件； 熔炼水晶用于生产特种、透明的石英玻璃； 工艺水晶用于制做各种工艺珠宝饰品。

除水晶外，石英还大量地以脉石英、石英砂、砂岩、石英岩、燧石等多种形式存在，广泛应用于玻璃工业、陶瓷工业、耐火材料、铸造型砂等领域。石英砂是玻璃工业的主要原料，在配合料中，石英砂的含量常达到 60% ~ 70% 以上。玻璃的制备通常是按照玻璃种类确定原料比例，混磨后高温熔融，然后在急冷过程中成型为要求的形状，获得丰富多彩的玻璃制品。其具体制备工艺过程和主要应用参见玻璃制备工艺学方面的文献，这里主要介绍其作为石英玻璃、玻璃陶瓷等方面的制品和用途。

5.1.3 石英原料的工业技术指标

(1)玻璃工业中，石英砂是制造玻璃的主要原料。其工业要求见表 5-1。

表 5-1 玻璃工业中对硅质原料的工业要求

化学成分 (%)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	备注
I 级品	>99	< 0.5	< 0.05			用于特种技术玻璃
级品	>98	< 1.0	< 0.10	< 0.05	< 0.001	用于工业技术玻璃
级品	>96	< 2.0	< 0.20			用于一般平板玻璃
级品	>90	< 4.0	< 0.50 ~ 1.00			用于有色玻璃

(2)铸造工业中，石英砂主要用于配制铸钢件用的型砂。由于其耐火度高达 1713℃，能经受长期高温，故适用于大型铸件。其工业要求见表 5-2。

表 5-2 铸造石英砂工业要求

品级	SiO ₂ (%)	含泥量 (%)	有害杂质 (%)		
			K ₂ O + Na ₂ O	CaO ₂ + MgO	Fe ₂ O ₃
	> 97	< 2	< 0.5	< 1.0	< 0.75
	> 96	< 2	< 1.5		< 1.00
	> 94	< 2	< 2.0		< 1.50
	> 90	< 2	—		—

某些矿山企业规定粒度要求 0.1 ~ 0.36 mm，颗粒的百分含量分别为：一级品和二级品大于 40%，三级品大于 30%。

5.2 石英的提纯

石英的提纯因矿物岩石成分、赋存状态及用途不同，选择提纯的方法和流程各异。

石英岩的形状呈块状，提纯前需要进行不同形式粉碎、分级，再进行磁选、酸洗等工艺。工艺流程见图 5-1。

废液处理和回收

图 5-1 石英岩提纯工艺流程

石英砂提纯一般需进行擦洗、脱泥、摇床,或用磁选等方法除去含铁的矿物,然后再进行浮选。浮选前先在浓矿浆中强力搅拌,以擦去石英表面的氧化铁薄膜,然后用脂肪酸类捕收剂浮去含铁矿物,槽内产品便是石英精矿。

自然界中石英砂的组成比较复杂,其中除含铁矿物外,常有云母、长石以及粘土矿物等。根据组成不同石英砂浮选的流程可分下列八种类型,如图 5-2 所示。

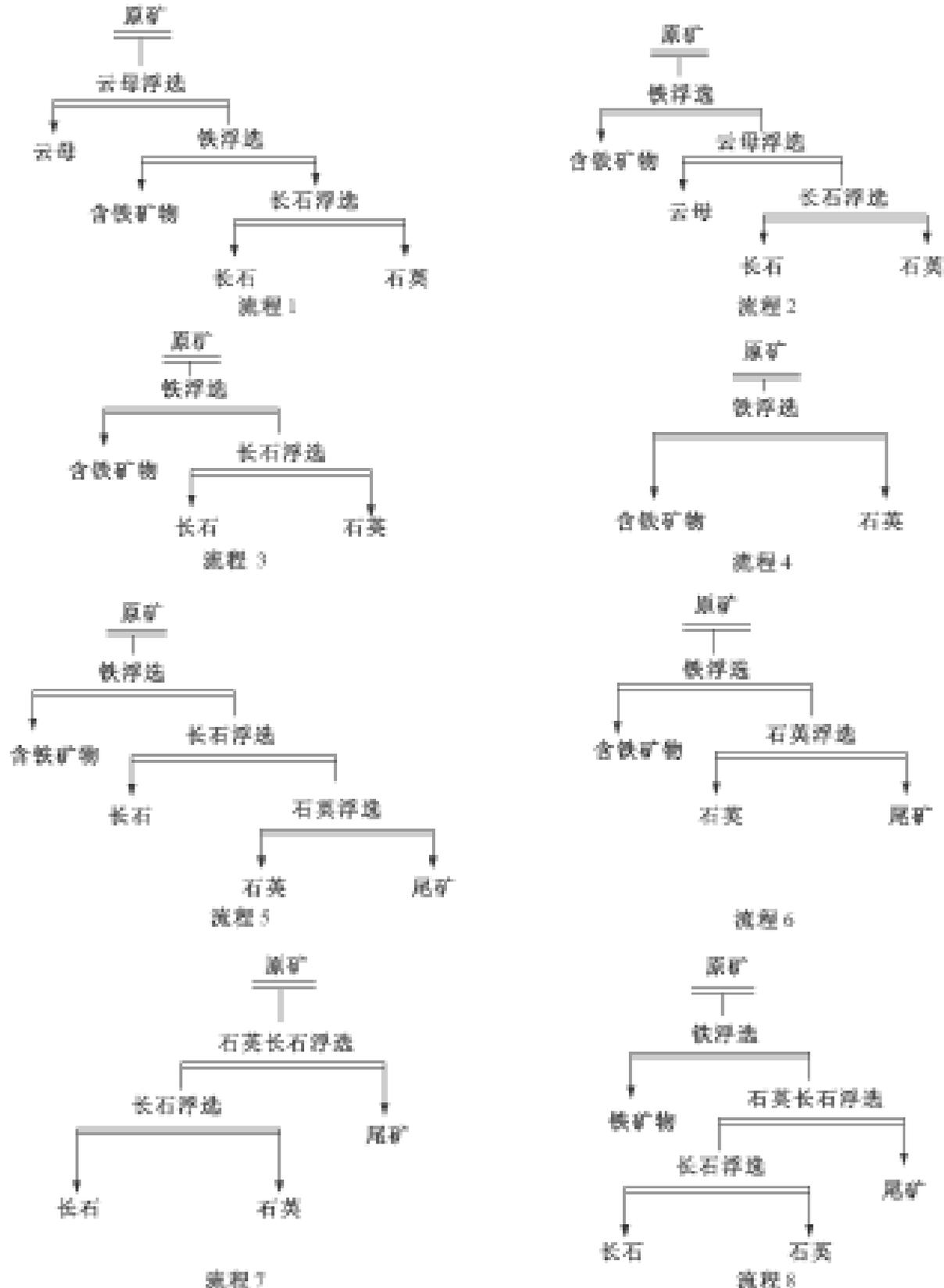


图 5-2 石英砂浮选流程的类型

流程 1:先浮云母,再浮含铁矿物,最后浮长石。先用硫酸调整矿浆 pH 到 3~4,用胺类捕收剂浮选云母,然后用盐酸调整矿浆 pH 到 4~5,以磺化石油作捕收剂浮选含铁矿物。最后用氟氢酸调整 pH 到 2~3,用胺作捕收剂,浮选长石。石英以尾矿形式产出。

流程 2:按浮含铁矿物、浮云母、浮长石的顺序进行。流程 1 使用的捕收剂是胺—磺化石油—胺,流程 2 使用的是磺化石油—胺—胺。

流程 3:先浮含铁矿物后浮长石,尾矿为石英精矿。它适用于云母含量少的石英砂。

流程 4:仅浮含铁矿物,所得尾矿为石英精矿。用妥尔油作捕收剂,用碳酸钠调整 pH 到 8~9,浮选含铁矿物后,尾矿就是石英。在原矿中没有云母及长石的情况下,或原矿含少量长石,没有必要分离时,用这种简单的流程是有好处的。

流程 5:石英砂中含长石较多时,将矿浆的 pH 调整到 7~8,用脂肪酸作捕收剂,浮选含铁矿物后,加氟氢酸和胺浮选长石,最后在矿浆 pH 为 7~8 时,用胺作捕收剂浮选石英。

流程 6:将矿浆的 pH 调整到 7~8,用磺化石油进行铁矿物的浮选,然后在矿浆 pH 为 7~8 时,用胺浮选石英。此方案适用于原料中没有长石,或其含量很少,没有必要分离的情况。

流程 7:用胺作捕收剂,混合浮选石英和长石,混合精矿分离时加氟氢酸和胺浮选长石,尾矿便是石英精矿。

流程 8:浮铁矿物后再进行长石和石英混合浮选。它适用于含铁高的石英砂。

5.3 石英玻璃、熔融石英陶瓷

5.3.1 石英玻璃

石英玻璃是由单纯的二氧化硅组成的玻璃,即由硅氧四面体(SiO_2)组成,每一个硅原子平均被 4 个氧原子以大致 0.162nm 的距离所围绕。O—O 原子的距离为 0.264nm,硅原子 Si—Si 间距离为 0.32nm。石英玻璃结构近似于高温下的方石英结构,只是硅氧四面体的排列不同。石英玻璃的硅氧四面体排列是无规则的。由于熔制石英玻璃方法不同,在结构上表现形式也不同。

石英玻璃通常分为透明石英玻璃和不透明石英玻璃两大类。其纯度高,化学稳定性好,二氧化硅的含量通常在 99.5%~99.9999%。石英玻璃的耐高温性能远远超过任何一种玻璃。它的熔化温度在 1713 以上,软化温度 1580(± 10)。石英玻璃膨胀系数小,热稳定性高,不怕急冷、急热。石英玻璃具有优良的光谱特性,它既能透紫外线、可见光,也能透近红外线(波长从 0.125~3.51 μm 之间)。石英玻璃的抗压强度极高,在常温下是普通玻璃(硅酸盐玻璃)的 2~3 倍。石英玻璃具有很高的介电强度和极低的介电损耗。所以石英玻璃是最好的介电材料之一,优于普通玻璃、陶瓷及其他介电材料。

石英玻璃由于具有优良的物化性能,使其在半导体、新型光源、精密光学仪器、仪表、冶金、化工、热工等方面得到广泛应用。石英玻璃是半导体材料及器件生产过程中不可缺少的材料,尤其是硅、锗、砷化钾等主要的半导体材料及器件离开石英玻璃就难以生产。新型光源离不开石英玻璃,如用于激光发射光源的石英脉冲灯、硅化铯汞灯、紫外杀菌灯、超高压球形汞灯、钨灯等。

透明石英玻璃的生产有多种方法,其中主要的是电炉法和气炼法。电炉法主要用来生产透明石英玻璃管,目前主要有真空常压法、真空加压法和电炉连续熔融法。

真空常压法是将经过处理的、纯净的天然水晶料块(粒度为 5~25mm)装入筒形石墨坩锅内,在真空电阻炉内快速熔融,然后切断真空,进行直接拉管,工艺流程如图 5-3 所示。真空常压法由于设备简单,水晶料块经过表面处理就可以投炉熔炼。其熔制工艺技术操作容易掌握,单位时间内炉次多、产量高,是目前我国生产电光源用透明石英玻璃管的主要方法之一。其缺点是原料挥发量大,每炉投料 10kg,成品在 2kg 左右,产品质量不如加压法好。



图 5-3 真空常压法制备透明石英玻璃工艺流程

真空加压法是将粉碎的原料真空熔融后,随即充入高压气体,可以直接拉管,也可以制成石英玻璃坨子,再二次熔炼拉管(称二步法),这也是制成红外光学石英玻璃的方法。真空加压法为消除石英玻璃气泡,采取比较完善的工艺措施,如真空脱气、细粉碎原料、间接加热、石墨盒内壁钨烧结涂层、两急一缓的熔融制度等,工艺流程如图 5-4 所示。因此真空加压法生产出来的管材比常压法质量好,再熔拉管生产出来的管材气泡少、透明度好,管材几何尺寸精度高。

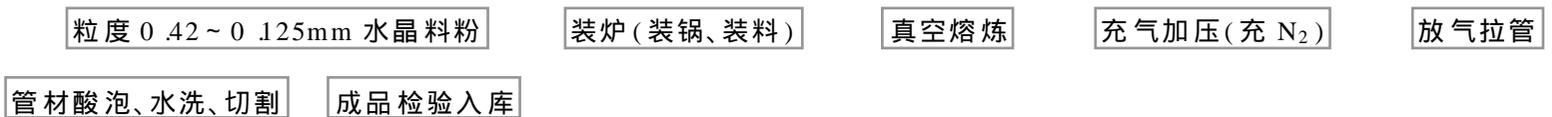


图 5-4 真空加压法制备透明石英玻璃工艺流程

真空加压法再熔拉管又称二步法,该方法采用精选水晶粉料间接加热,熔成带有小孔的石英玻璃熔块,然后经过研磨加工、酸处理,在去离子水中洗涤后烘干,再将带有中心孔的石英玻璃熔块放入拉管的石墨发热体内,经过再次熔融拉管而成,工艺流程如图 5-5 所示。经过再熔融拉制出的管材,其气线和气泡少,透明度好,管材几何尺寸公差精度高,羟基含量少(一般在 2~5μg/g)。

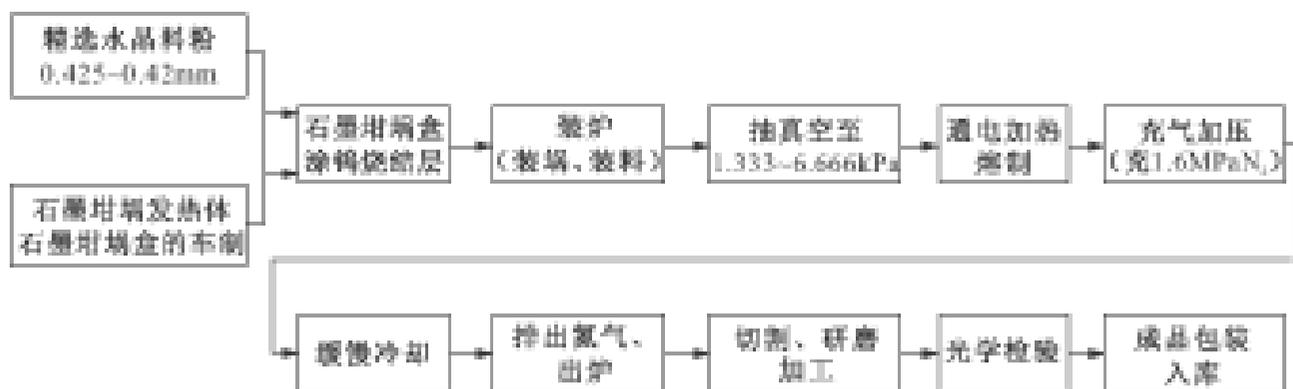


图 5-5 气炼法生产石英玻璃工艺流程

不透明石英玻璃的生产方法有单棒法、电弧法、离心法、坩埚法等。目前普遍采用单棒法。

单棒法就是利用一根石墨棒(包括圆形棒和 V 形棒),通电加热将石英砂熔化成石英玻璃的一种工艺方法。通电后,石墨棒发热体的温度逐渐上升,当升到 1700 以上时,发热体周围的硅砂层开始熔化形成石英玻璃。在熔制过程中,575 时 α -石英转变为 β -石英,接着不经过 1200~1350 的磷石英而直接转变为 β -方石英。当继续加热时, β -方石英熔融后成为石

英玻璃。同时,二氧化硅和石墨发热体反应,在石墨外表面和熔料接触的地方产生致密的碳化硅层。碳化硅层的生成和石英玻璃熔体的体积收缩使得石墨发热棒与熔融的玻璃层之间逐渐形成气体间隙,将石墨发热棒与玻璃熔体分开。由于单棒炉不抽真空,硅砂在熔融过程中陆续挥发出的二氧化硅气体被包在熔融层中,形成很多微小密集的气泡,造成光的漫射,成为乳白色不透明石英玻璃。熔制成的不透明石英玻璃要经过成型才能得到所需的制品。成型就是先拔出石墨发热棒,然后将炉内熔化好的石英玻璃料块夹出,放在模型内吹制或压制成所需要形状的制品,还可以通过进一步机械加工提高制品精度。

5.3.2 熔融石英陶瓷

以石英玻璃为原料,采用陶瓷生产工艺制造的制品称为熔融石英陶瓷或称为石英玻璃陶瓷。熔融石英玻璃陶瓷具有低的膨胀系数($0.54 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$),体积稳定性好,抗热震性好。其热导率特别低,为 $2.1 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$,是一种理想的隔热材料。熔融石英的强度随温度的升高而增加。常温下其体积电阻率为 $10^{15} \cdot \text{m}$,是一种很好的绝缘材料。熔融石英陶瓷有很好的化学稳定性,因此应用领域十分广泛。在化工、轻工中作为耐酸、耐蚀容器及化学反应器的内衬、玻璃熔池砖、拱石、流环、柱塞以及垫板、隔热材料等。它还可在炼焦工业中作为焦炉的炉门、上升道内衬、燃烧嘴等。在金属冶炼中,它可作为熔铝及钢液的输送管道、泵的内衬、盛金属熔体的容器、浇铸口、高炉热风管内衬、出铁槽等。

制造石英玻璃陶瓷的方法很多,有模压法、捣打法、热压法、等静压法、泥浆浇注法等。其中较为普遍采用的是泥浆浇注法,图 5-6 为浇注法制造石英玻璃陶瓷的一般工艺流程。



图 5-6 浇注法制造石英玻璃陶瓷的一般工艺流程

浇注泥浆的制备有两种方式:一种是先将石英玻璃磨成细粉,然后再配制泥浆,称二步法;另一种是将石英玻璃的细磨和配浆同时进行,称一步法。

采用二步法制备泥浆时,先把石英玻璃料磨细、分级,将适当粒度组成的细料与硅溶胶、水配制成含水量在 30% 以下的浇注泥浆。硅溶胶中二氧化硅的质量分数在 20% ~ 44%,粒子大小在 1 ~ 100 μm 之间。泥浆中硅溶胶的加入量以二氧化硅固体粒子计算约为石英玻璃粉料量的 0.1% ~ 5%。

采用一步法制浆时,先把净化的石英玻璃料在钢球磨机中按料 球 水 = 1 3 0.8 的比例粗磨 45min,粒度控制在 0.1 ~ 0.9mm(占 50% 左右),粒度小于 0.1mm 的占 50% 左右,再用盐酸处理 24h。水洗至中性后脱水,然后将料放在氧化铝陶瓷衬的球磨机中用瓷球湿磨、制浆。

制备好的泥浆在石膏模中浇注成型。粗颗粒石英玻璃废料粒泥浆多数采用振动浇注成型,细粉泥浆可采用一般的空心浇注、实心浇注或压力浇注。为便于坯体脱模,常在石膏模工作面上涂一层石墨粉作为脱模剂。在坯体烧结过程中,关键是既要使坯体烧结,又要防止方石英的析晶,因为析晶会使强度降低,热震性变差。烧结温度一般为 1185℃,不超过 1200℃,保温 1 ~ 2h。在低温阶段应控制缓慢升温,在高温阶段快速升温,实行高速度烧结,使其在高温的停留时间缩短,防止生成晶体。当保温时间合适时立即打开炉门,急速冷却,最终可使晶体的生成量控制在 2% ~ 3% 以下。烧成气氛最好是惰性,尽量避免湿气或氧气。由于石英玻璃陶瓷的烧成温度不高,因此可以在一般的电炉,如硅碳棒或电热丝电炉中完成。

石英玻璃陶瓷制品的密度在 1.75 ~ 1.90g/cm³,气孔率为 17% ~ 18%,二氧化硅的质量分数大于 99%。

5.4 高纯石英粉体材料制备与应用

二氧化硅由于具有稳定的物化性质,良好的透光性及线膨胀性能,优良的耐高温性能,是环氧模塑封料最理想的填充材料,其填充率达到 70% 以上,同时它也是半导体集成电路最理想的基板材料。高纯石英粉作为大规模及超大规模集成电路封装材料的主要原料,预计全球年需求量为 10 万吨。目前,我国已实现了大规模集成电路塑封料的国产化,分别在北京、苏州、广州等地建立了以高纯石英粉为主要原料的电子塑封料厂,用于环氧模塑封料填料的电子级石英粉的需求量达到 8000 ~ 10000t/a,其中高纯熔融石英粉约 2000 ~ 3000t/a,结晶型高纯石英粉约 5000 ~ 7000t/a。此外,用于集成电路基板材料的电子级石英粉则有更大的需求量。

石英粉主要分为结晶粉(俗称生粉)和熔融粉(俗称熟粉)两种。从颗粒形态可分为角形和球形两种。各种石英粉其性能特征各不相同,用途和使用范围也各有不同,结晶粉导热系数大,膨胀系数大,熔融粉导热系数小,膨胀率也小,角形粉摩擦系数大,应力集中大,对模具磨损大,塑封块也易损坏,并且充填量低,仅为 75%;球形粉摩擦系数小,应力集中小,对模具磨损小,塑封块不易损坏,并且成模流动性好,充填量高,可达 90.5%。

5.4.1 石英粉的分类

近年来,世界上将优质石英磨成的微分定名硅微粉。硅微粉是中性无机填料,不含结晶水,不参与被充填物的化学反应,是一种非常稳定的矿物填料,广泛用于塑料、橡胶、树脂、胶结剂和涂料中。硅微粉作为填料可大量节省原料,例如树脂的成本与硅微粉的成本关系为 4 : 1,而硅微粉在树脂中的填入量可达 20% ~ 50%。

1. 按加工方式分类

(1)普通硅微粉:粒度 5 ~ 50μm,水分 0.1%, SiO₂ 99.40%, Fe₂O₃ 0.03%, 灼烧失量 0.15%。

(2)超细硅微粉:粒度小于 5μm,其他指标同普通硅微粉。

(3)活性硅微粉:经偶联工艺处理的硅微粉,其憎水性 > 60、45、30min。

(4)去离子硅微粉:经酸浸、去离子水冲洗后的硅微粉,电导率(s/m) 30、45。

2. 按使用原料分类

(1)二氧化硅硅微粉(结晶型硅微粉)。原料为石英。含水量 < 0.1%,密度为 $2.65 \pm 0.05 g/cm^3$,莫氏硬度 7, SiO_2 含量 99.40%。

(2)方石英硅微粉(结晶型硅微粉)。原料为人工方石英。含水量 < 0.1%,密度为 $2.83 \pm 0.05 g/cm^3$,莫氏硬度 6.0。

(3)熔融石英粉(无定形硅微粉)。原料为熔融石英,密度 $2.20 \pm 0.05 g/cm^3$,莫氏硬度 6.5。

3. 按应用特性分类

(1)母料填料(非功能性填料)。与高分子化合物混合,充当填料。

(2)功能性填料。具有特殊功效,如电绝缘性、阻燃性、耐磨蚀性、防腐性等。

5.4.2 石英粉的物理化学性质与应用效果

1. 细度与颗粒形状

填料粒径愈小,其表面积愈大,高分子聚合物与其吸附作用愈强。在使用中不产生沉淀、分层、开裂现象,且充填量也愈大。如硅微粉平均粒径为 $2 \sim 6 \mu m$,表面积为 $1 \sim 2 m^2/g$;但表面积过大,会造成超细粒的再团聚,使用中难以分散,反而会使产品的机械性能受损害,故使用时应以达到最佳分散状态为宜。

作为填料使用时,对粒径分布要求严格,如粒径分布曲线过宽,易造成填料分布不均,导致产品机械磨损过大、过快。如果在填料中含有过大颗粒,则会使制品受力时产生裂纹甚至破碎,从而影响制品在外力作用下的牢固及完好程度(例如塑料制品)。

填料的形状对塑料性质影响很大,板状填料会使其抗弯强度得到改善。而纤维状会使材料强度得到增强。当石英粉碎后的长宽比为 $1.4 \sim 4$ 的长方形时,则会使制品的刚性提高,且尺寸稳定。

2. 表面性质

石英的晶体结构是介于离子晶格、共价晶格及架状结构的过渡形式,其硅氧四面体破坏后是多种键型(离子键、共价键),呈极性表面,润湿性大。这种结构会使它与高聚物分子结合强度较大,而且经表面改性后,其结合性、互容性更好。

3. 化学性质

(1)耐腐蚀性。石英的耐酸性决定它可作耐酸制品的填料,而碱性制品,则不选石英作填料。

(2)杂质含量的影响。在塑料制品中选用石英作填料,如石英中铁含量过多,不但影响树脂的色泽,在加工时会使树脂解聚,而含有 Na^+ 、 K^+ 等离子则会使制品的绝缘性能差;含水分过高,会在加工过程中受热挥发,使制品的强度受影响。而绝缘性能良好的 SiO_2 含量愈高,塑料的绝缘性和抗电弧性愈好。

4. 热敏性

塑料树脂的导热系数比石英填料低,而比热较高,因此,塑料树脂加热到加工温度所需能耗多,而冷却时间长。石英导热系数高,比热低,加入石英后,对塑料起调节作用,结果既可节能,又缩短加工时间。由于冷却收缩不同,在填料与树脂结合时,易产生内应力,发生裂纹,易

老化。

5.4.3 石英粉的应用

1. 二氧化硅粉

广泛用于机电、电工器材、高强度耐磨橡胶、工程塑料、焊条保护层、高温耐磨防腐材料、环氧树脂、聚酰胺树脂、酚醛树脂的浇注料、塑封料、灌封料。

2. 方石英粉料

方石英粉料白度高、密度小,具有惰性,而且能给充填系统一种透明的感觉,在牙科中可作为填料,在制鞋业中及其他方面可替代部分钛白粉使用。

3. 熔融石英粉

该产品除保持二氧化硅粉的特性外,还可满足 3~5 μm 电子技术塑封料的必要的高纯度、低应力、膨胀系数小、高耐湿性的要求,主要用于大、中、小晶体管,电子原件,集成电路的塑封,以及 3~5 μm 电路技术配套使用的环氧树脂塑封料的填料。

5.4.4 高纯石英粉体的制备

1. 生产工艺

石英粉制备一般采用纯度较高的结晶型石英砂(其中生产电子级熔融石英粉时,需在熔融炉中进行熔融石英的炼制),破碎至适当粒度后,采用干法、湿法工艺研磨。干法采用超细振动磨加分级机的闭路系统,对物料进行超细碾磨,通过分级器、布袋除尘器分离和收集合格产品;湿法一般采用球磨工艺加沉降、水力旋流器等分级方法,分离出粒度合格的产品。产品细度均可达 800~1250 目。为保证纯度,对粒度合格物料需先酸处理,除去暴露在颗粒表面的金属物质;然后用高纯水水洗,将已离子化的金属物质与产品分离,所得活性石英粉表面改性后,用压滤机作脱水处理和用电加热石英干燥器烘干。系统生产工艺流程见图 5-7。

2. 产品质量指标

国内电子级石英粉的主要产品质量标准,为电子工业部于 1995 年 8 月 18 日发布的 SJ 10675—1995《电子及电器工业用石英粉》,见表 5-3。

表 5-3 SJ10675—1995《电子及电器工业用石英粉》

项目	数值	项目	数值
含水量	0.1%	Cl ⁻	10ppm
密度	$2.2 \pm 0.05 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$	Fe ³⁺	10ppm
SiO ₂	99.8%	电导率	30 $\mu\text{s/cm}$
Na ⁺	10ppm	pH 值	5.5~7.5

5.4.5 高纯球形石英粉体的制备

石英粉形状为球形(图 5-8),球的表面积最小,各向同性好,与树脂搅拌成膜均匀,树脂添加量小,并且流动性最好,石英粉的填充量可达到最高,重量比达 90.5%,因此,球形化意味着石英粉填充率的增加,石英粉的填充率越高,塑封料的热膨胀系数就越小,导热系数也越低,



图 5-7 石英粉系统生产工艺流程

就越接近单晶硅的热膨胀系数,由此生产的电子元器件的使用性能也越好。其次,球形化制成的塑封料应力集中最小,强度最高,当角形粉的塑封料应力集中为 1 时,球形粉的应力仅为 0.6,因此,球形粉塑封料封装集成电路芯片时,成品率高,并且运输、安装、使用过程中不易产生机械损伤。第三,球形粉摩擦系数小,对模具的磨损小,使模具的使用寿命长,与角形粉相比,可以提高模具的使用寿命达一倍,塑封料的封装模具价格很高,有的还需要进口,这一点对封装厂降低成本、提高经济效益也十分重要。另外,石英粉本身就有增强环氧树脂的作用,而球形粉可以增强此功能。

球形石英粉制备方法,通常采用二氧化硅高温熔融喷射法、等离子体法、化学气相沉积法、有机硅燃烧法、超重力法以及控制正硅酸乙酯 (TEOS)、四氯化硅 (SiCl₄) 的水解等方法。以上球形石英粉制备方法总体归纳为物理方法和化学方法。

1. 物理方法

(1) 等离子体加热熔融法。等离子体加热熔融是利用等离子体的高温而实现对原料加热熔融的。一般离子体焰流温度高达 2 000 以上,存在着大量的高活性原子、离子。当它们以约 100 ~ 500m/s 的高速到达化合物原料表面时,可使其熔融并大量迅速地溶解于熔体中,在

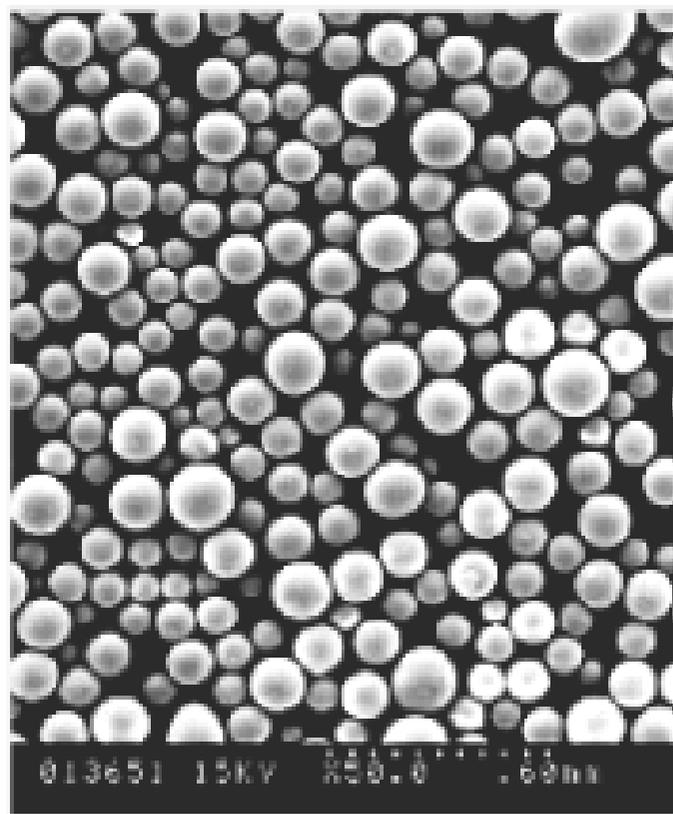


图 5-8 诱导等离子法制备的纳米 SiO₂ 工业产品

熔体内形成溶解的超饱和区、过饱和区和饱和区。这些原子、离子或分子与熔体对流与扩散。同时,原子或离子又重新结合成分子从熔体表面溢出。经急速冷却后收集,即得到各类物质的粒子。

目前球形石英粉主要采用交流高频等离子体熔融法、直流等离子体熔融法和由碳极形成的电弧法等方法多次对角形石英粉颗粒进行熔融球化处理。现在已形成每小时产量公斤级的实验室小型系统,其“球化率”可达到80%以上(表5-4),最近江苏瑞晶石英开发工业研究院用高频等离子技术研制的超细超纯球型石英粉,中试产品指标为:电导率 2.2~3.0 $\mu\text{s/cm}$ 、 Na^+ 1.2~1.8ppm、 $\text{Cl}^- < 2\text{ppm}$ 、 $\text{Fe}^{3+} < 1\text{ppm}$ 、pH5.5~6.6、 SiO_2 99.90~99.97%、 d_{50} 9.59~20.35 μm 、球化率 82~85;达国内领先与国际先进水平。以上三种加热方法的温度范围见表5-5。

表5-4 球形石英粉实验主要技术指标

参数	电导率 $\mu\text{s/cm}$	Na^+ 10^{-6}	Cl^- 10^{-6}	Fe^{3+} 10^{-6}	pH	SiO_2 %	平均粒径 μm	球化率 %
实验	25	8	9	8	6.8	99.85	1~10 可调	85
指标	30	10	10	10	5.5~7.5	99.7	1~10 可调	70

表5-5 三种加热方法的温度范围

类型	等离子体加热熔融法		碳极电弧法
	交流高频	直流	
温度	3 000~50 000	3 000~38 000	1 600~3 200

(2)气体燃烧火焰球化法。目前新增加的一种球化产业化技术,据报道日本已经有500kg/h的工业化系统,可形成年产3 000吨的能力;具体可采用乙炔气、氢气、天然气等工业燃料气体作为熔融粉体的洁净无污染火焰为热源,此种方法涉及热力学、流体力学、颗粒流体力学等方面的理论,与等离子体高温火焰相比不再涉及电磁学理论及离子在电磁场中流动和运动的问题,使研究和生产控制更趋简化,更容易实现。因此此种方法更能实现工业化大规模生产,是更具发展前途和潜力的生产工艺。

(3)高温熔融喷射球形化法。将高纯石英在2 100~2 500 和一定工艺条件下熔融为高温石英液体,经过喷雾冷却后得到球形石英粉。该法得到的球形石英粉表面同火焰法光滑、球形度好,球化率和非晶形率均可达到100%。据国内分析,国外有相当一部分球形粉就是用此法生产的。炼硅铁得到的超细球形粉尘就是一种球形石英粉,即为类似的原理:粉末冶金、喷涂耐磨合金的球形粉体完全就是采用此种方法生产的,生产技术国内已掌握,达到小规模工业化的程度。

用于高纯石英球形化的技术难度是高温材料、粘稠的石英熔融液体的雾化系统以及解决防止污染和进一步提纯的问题,因此国内报道此方面的研究和生产的消息很少。

国内有人开展过单纯用机械整形法整形角状石英粉的试验研究,但其结果不甚理想,除难以完全整形的球体形状外,其主要原因是热膨胀系数不能满足要求。

2. 化学方法

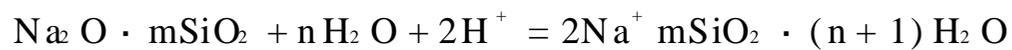
化学法按其生产工艺和生产过程主要有气相法、溶胶-凝胶法和沉淀法三种。用化学法生产的球形石英粉,其球形度、球化率、无定型率都可达到 100%,并且可以达到很低的放射性指标,但因其容积密度较低,当完全用此种球形粉制成环氧树脂塑封料,其塑封料的密实性能、强度和线性膨胀率等受其影响,故实际使用中其最大只能添加 40%。

(1)化学气相法沉积法。以气相法制备了二氧化硅,以四氯化硅为原料,在氢和氧组成的混合气体中燃烧,完成高温水解反应,烟雾状的二氧化硅通过聚集器聚集,然后经脱酸处理,得到了超细二氧化硅产品。利用此方法制备出的二氧化硅平均粒度一般小于 1μm,比表面积为 100~400m²/g,纯度达到了 99.8%。

(2)溶胶-凝胶法。溶胶-凝胶法是制备粒子的一种湿化学法。其基本原理是以液体的化学试剂配制成金属无机盐或金属醇盐前驱物,前驱物溶于溶剂中形成均匀的溶液,溶质与溶剂产生水解或醇解反应,反应生成物经聚集后,一般生成 1nm 左右的粒子并形成溶胶。通常要求反应物在液相下均匀混合,均匀反应,反应生成物是稳定的溶胶体系。在这段反应过程中不应该有沉淀发生。经过长时间放置或干燥处理溶胶会转化为凝胶。

采用溶胶-凝胶法制备球形纳米 SiO₂,其中硅酸钠由粉石英和纯碱(Na₂CO₃)熔融反应制得。用该法制备的粉体材料具有纯度高、均匀性好、反应过程易于控制等特点,在溶液或凝胶状况下即可成型为所需制品,再在较低的温度下烧结就可得到制品。

溶胶-凝胶法制备 SiO₂,通常是向硅酸钠溶液中加入酸(盐酸、硫酸或硝酸)或通入二氧化碳使其酸化,得到硅凝胶,然后过滤、粉碎、干燥、煅烧而制得。其反应方程式如下:



溶胶-凝胶法制备 SiO₂ 工艺流程如图 5-9 所示。

氨水 分散剂 表面活性剂 硫酸

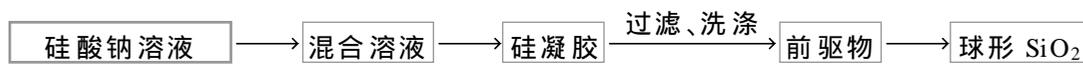


图 5-9 溶胶-凝胶法制备 SiO₂ 工艺流程

溶胶-凝胶法生产超细二氧化硅根据其孔径的大小可以分为粉体硅胶和粉体二氧化硅气凝胶,一般情况下孔容在 1.5ml/g 以下的为微粉硅胶,孔容在 1.5ml/g 以上的为微粉 SiO₂ 气凝胶。用此方法制备的二氧化硅具有三维空间网状结构,纯度大于 99.0%,比表面积为 280~450m²/g,孔径分布窄,平均粒径 20nm。

(3)沉淀法。沉淀法通常是在溶液状态下将不同化学成分的物质混合,在混合溶液中加入适当的沉淀剂制备粒子的前驱体沉淀物,再将此沉淀物进行干燥或煅烧,从而制得相应的粒子。

石英粉制备通常是以水玻璃和硫酸为原料,也可以采用水玻璃和二氧化碳为原料,所制备的二氧化硅呈二维的链状结构。由于沉淀法制备的二氧化硅在吸附水的过程中没有出现饱和点,故常采用比表面积对产品进行表征。

第六章 超细重碳酸钙系列产品的开发应用

6.1 重碳酸钙的用途及方解石的物化特性

6.1.1 重碳酸钙的用途

以天然的方解石、石灰石、大理石、白垩等矿物及岩石用物理机械方法将其粉碎达到工业要求的细度,其产品称为重碳酸钙(简称重钙),美国称“Kolamite”;而通过化学反应获得的沉淀碳酸钙称轻碳酸钙(简称轻钙)。

重碳酸钙是用途广泛的无机盐填料之一,也是当今高新技术中的重要填料,世界上各发达国家对开发此产品都给予了高度重视。其主要用于造纸、塑料、橡胶、涂料、纺织品、密封剂、胶粘剂、印刷油墨、日用品、食品、饲料、药品等中填充剂、添加剂、补强剂、改性剂及增白剂。近年出现的兼具木材、塑料、纸张等优良性能的钙塑复合材料,就添加了大量的重碳酸钙,这种材料具有耐热、耐寒、抗腐蚀、隔音、防震、加工容易等特点而被广泛使用。最近瑞典将重碳酸钙与聚脂、多炔等塑料原料研制而成的一种复合材料,保留了聚合物的弹性和轻比重特性,而拉伸强度比钢高一倍,称之为“特殊合金”。重碳酸钙还用于火箭发射架、遨游太空的人造卫星零部件的铸造。随着现代科技的发展,重碳酸钙在高新领域中的应用将会有更大的发展。

重钙在各种塑料制品中的用量:

- (1)在轻质聚乙烯电缆、鞋底中,重钙占 10% ~ 30%。
- (2)在聚乙烯、聚丙烯包装材料、汽车零部件、天棚中,重钙占 20% ~ 60%。
- (3)在聚乙烯可焚烧垃圾袋中,重钙占 30% ~ 40%。
- (4)在聚氯乙烯管材、板材、异型材中,重钙占 15% ~ 40%。
- (5)在聚氯乙烯瓦、地板砖中,重钙占 40% ~ 80%。
- (6)在聚烯烃填充母料中,重钙占 80%。
- (7)在钙塑材料中,重钙一般占 50% ~ 90%,最高可达 95%。

6.1.2 方解石的物化特征

方解石的化学组成: $\text{Ca}(\text{CO}_3)$, 其理论值 CaO 56.03%、 CO_2 43.97%。经常含有混入物 Mg 、 Fe 、 Mn , 有时含有 Pb 、 Zn 、 Co 、 Sr 、 Ba 、 V 、 Nb 和 TR (稀土元素)等。方解石在结晶过程中,常包裹有水镁石、白云石、铁的氢氧化物、铁的氧化物、硫化物、石英等。

方解石的主要物理性质:三方晶系, $a_0 = 4.99$ 、 $c_0 = 17.06$ 、 $Z = 6$; $\{10\bar{1}1\}$ (菱面体)完全解理;折光率 $N_e = 1.4864$, $N_o = 1.6584$;一轴晶负光性;密度 $2.6 \sim 2.9(\text{g}/\text{cm}^3)$;摩氏硬度 $2.50 \sim 3.75$;透明至半透明;无色或变化色;白色条痕;玻璃光泽;贝壳状断口;pH 值(10%悬浮液) $8 \sim 9$;常为柱状、片状及纤维等。方解石的分解温度: 825 ;溶解度: $0.0014(25)$;比热: 0.205 卡/克(20)。白色、菱面体完全解理、偏碱性为做高档造纸涂料提供了前提。

6.2 湖北省两类方解石矿资源

开发之前,一定要对矿石的质量与贮量有深刻的了解;最好是现场考察。其中矿床的类型很重要,有时类型直接决定质量与规模。同时,我们要对将要开发的非金属矿用“国家标准”来衡量(原料、产品),不同的产品有不同的指标要求。

近年来,我们对湖北省的方解石资源进行了初步考察,发现至少有两种类型:一种是构造蚀变方解石脉型(新类型);一种是接触变质大理岩型。前者在鄂西地区枝城、宜都、长阳、五峰、松滋、南漳、荆州等县(市)有十几条长数公里、宽数十米的方解石矿脉, CaCO_3 含量 98.44% ~ 99.17%, 白度 95.1% ~ 99.6% (表 6-1), 其规模之大、质量之好为国内外所罕见;后者在鄂东南中酸性岩体与灰岩接触带亦有数个矿床, CaCO_3 含量 99.26% ~ 99.56%, 白度 89.5% ~ 96.5% (表 6-2), 其贮量亦较大, 质量亦较好。

表 6-1 鄂西构造蚀变型方解石矿化学成分(wt%)及白度(%)

编号	CaCO_3	MgCO_3	MnCO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	SiO_2	TiO_2	FeO	灼失	白度
1—1	98.93	0.50	0.010	0.01	0.02	0.01	0.004	0.01	43.67	96.0
1—2	99.17	0.46	0.016	0.03	0.02	0.01	0.005	0.01	43.71	95.6
2—1	98.68	0.17	0.008	0.01	0.08	0.06	0.004	0.02	43.84	96.0
2—2	99.17	0.65	0.002	0.01	0.02	0.07	0.002	0.01	43.84	95.1
3—1	98.44	0.77	0.008	0.01	0.01	0.03	0.007	0.01	43.93	97.1
4—1	98.80	0.72	0.010	0.06	0.07	0.14	0.080	0.03	43.90	95.6
4—2	99.17	0.46	0.006	0.01	0.04	0.01	0.008	0.01	43.60	95.7
4—3	98.68	0.73	0.006	0.01	0.02	0.01	0.004	0.01	43.86	95.7
5—1	98.93	0.46	0.010	0.01	0.05	0.02	0.007	0.02	43.75	99.7
5—2	98.90	0.73	0.003	0.01	0.02	0.03	0.007	0.011	43.89	95.2
6—1	98.80	0.73	0.008	0.01	0.02	0.06	0.007	0.01	43.76	99.2

分析单位:湖北省地矿局中心实验室,白度由中国地质大学材料系中心实验室测定

表 6-2 鄂东南接触变质大理岩型方解石化学成分(wt%)及白度(%)

编号	CaCO_3	MgCO_3	MnCO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	SiO_2	TiO_2	FeO	灼失	白度
YN - - 2	99.56	0.31	0.003 4	0.014	0.025	0.02	0.002 6	0.00	43.86	95.3
YN - - 4	99.26	0.50	0.007 0	0.022	0.018	0.05	0.002 9	0.00	43.86	89.5
YN - - 8	99.26	0.50	0.003 3	0.022	0.023	0.10	0.003 5	0.00	43.89	96.8
YN - - 9	99.36	0.46	0.004 3	0.014	0.024	0.02	0.002 8	0.00	43.79	95.3
YN - - 10	99.36	0.50	0.003 7	0.023	0.023	0.07	0.002 9	0.00	43.94	90.6
YN - - 11	99.36	0.44	0.003 2	0.015	0.023	0.03	0.002 9	0.00	43.94	91.1
YN - - 2	99.36	0.50	0.004 1	0.016	0.023	0.02	0.003 0	0.00	43.92	96.5
YN - - 1	99.56	0.38	0.003 4	0.015	0.014	0.02	0.002 8	0.00	43.97	95.6
YN - - 2	99.36	0.29	0.009 6	0.032	0.030	0.10	0.003 3	0.00	43.87	94.6

分析单位:同表 6-1

上述资料表明,湖北省有巨大的优质方解石矿资源。

目前,我国方解石资源应用研究水平较低,还未认识到其潜在的、巨大的经济价值,方解石资源的规模、质量等基本情况尚不清楚,因而未能对其进行科学的、合理的、全面的综合利用。已开采的优质脉型方解石资源主要作为原矿石(40元/吨)或加工成石米(60元/吨)、单飞粉(100元/吨)、双飞粉(150元/吨),均为粗放型利用,浪费了大量不可再生的优质资源。

6.3 超细重碳酸钙产品的工艺流程

6.3.1 产品的试验研究

产品开发,讲究三个效益:经济效益、社会效益与环保效益。一般来说,产品开发大致有三个阶段:试验、小试或中试、产业化-规模化生产。在中试或产业化之前,要进行可行性论证,即对市场、资源、技术、设备、经济及环保与社会效益、前景等进行调研。由于超细方解石(重钙)性能好,用途广,资源丰富,无污染,产品附加值高,因而开发该产品。

对用鄂式破碎机和雷蒙磨生产出来的-325目重碳酸钙粗粉进行湿法超细研磨,生产出超细重碳酸钙产品,并对原矿、-325目粗粉、超细重碳酸钙产品进行了物化性能检测,结果列于表6-3、表6-4、表6-5。

表6-3 原矿、-325目粗粉及超细重碳酸钙产品化学成分(%)

样品	CaCO ₃	MgCO ₃	MnCO ₃	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	灼失
原矿	98.80	0.61	0.020	0.12	0.002	0.005	0.02	43.71
-325目	98.84	0.60	0.026	0.05	0.002	0.005	0.02	43.76
超细产品	98.25	0.82	0.018	0.25	0.001	0.040	0.04	43.73

分析单位:湖北省地矿局中心实验室

表6-4 -325目粗粉物理性能

30μm	20μm	10μm	2μm	平均粒径/μm	亮度	晶系
97.5%	80.5%	43.0%	7.0%	12.0	91.0%	三方晶系

表6-5 超细重碳酸钙产品物理性能

10μm	5μm	2μm	1μm	平均粒径/μm	亮度%	固含量%	粘度 24 CP60PRM	325目 筛余物	磨耗值 mg/2000次
99.5%	98.0%	91.5%	53.5%	0.96	93.4	70.0	48	0.001	4.7

由以上检测可得出如下结论:

- (1) 原矿 CaCO₃ 含量高,纯度达 98.8%,杂质含量少。
- (2) 超细重碳酸钙产品的粒度分布合理,不含过粗过细粒子,小于 2μm 粒子含量高达

91.5%，平均粒径 0.96 μm ；白度、粘度等物理性能皆能满足高档造纸涂料的要求。

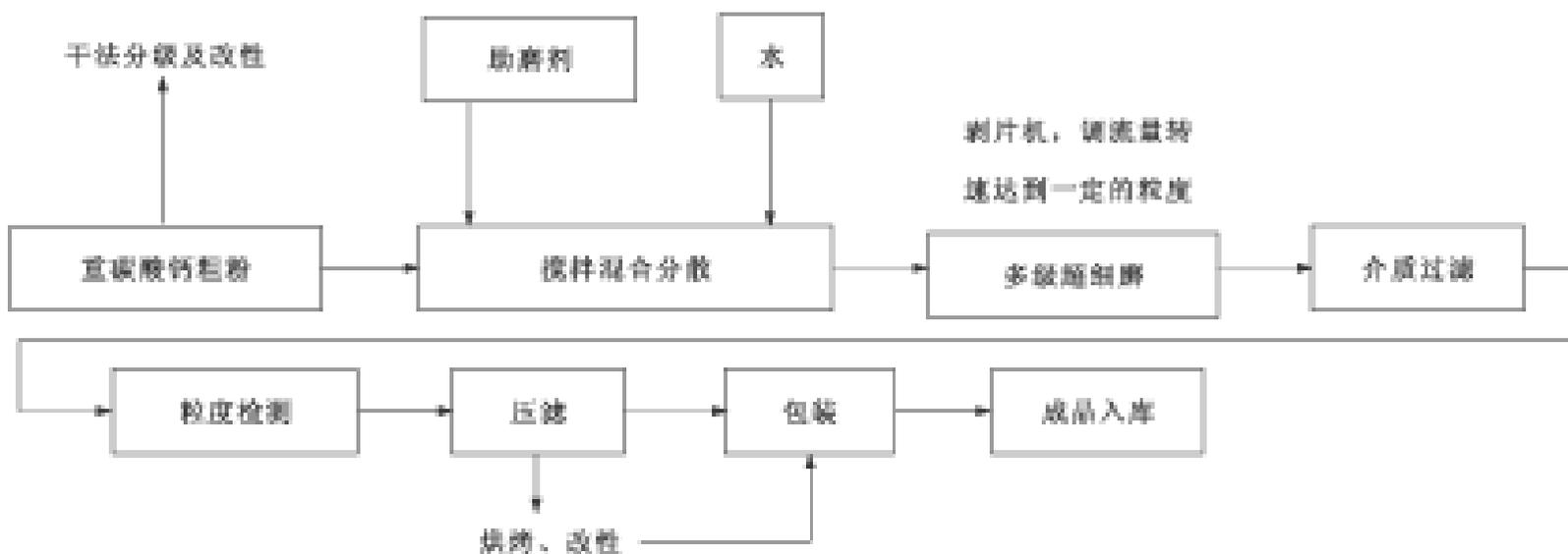
片状、粒度均匀度达国际先进水平。然后进行了中试，效果很好。

6.3.2 产品的工艺流程

(1)产品质量要求： CaCO_3 含量大于或等于 98%； TFe 0.1%；白度 90%；粒度分布范围是： $-10\mu\text{m}=100\%$ ， $-5\mu\text{m}>98\%$ ， $-2\mu\text{m}$ 90%；固含量 70%。

(2)原料质量要求：以 -325 目的重碳酸钙粗粉为原料，具体要求是 CaCO_3 含量大于或等于 98.5%， TFe 0.1%，白度 90%，325 目筛余 0.1%。

(3)工艺流程如下：



上述流程可生产多粒级及改性的滤饼与干粉等系列产品。

(4)主要设备：专用超细搅拌磨、高速分散机、压滤机、激光粒度分析仪、白度仪等。

(5)关键技术：磨矿介质的材质、粒径、用量；磨矿浓度，主要考虑原料、磨介、水的比例；助磨剂的种类、配比及用量。

6.4 超细重碳酸钙产品在造纸、塑料与橡胶中的应用

6.4.1 超细重碳酸钙成纸试验

将产品进行涂料配制，施于铜板原纸上，将涂布纸样在恒温(20)、恒湿(65%)条件下进行成纸各项性能检测，见表 6-6。

表 6-6 成纸质量检测

检测项目	定量/ $\text{g} \cdot \text{m}^{-2}$	密度/ $\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$	亮度	平滑度/ s	光泽度	印刷光泽度	K·N 油墨吸收值	表面强度/ $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
结果	88.2	1.18	85.7%	1897	60%	94%	18%	3.05

测试单位：中国制浆造纸研究所

成纸质量检测表明各项指标皆好，特别是印刷光泽度高达 94% 时，K·N 油墨吸收值仅为 18%，即高印刷光泽，低油墨吸收值，为理想的印刷选择。这是该超细重碳酸钙产品的突出特

性。利用鄂西方解石矿可开发出高档造纸涂料。

按照我们研究的工艺流程建成了年产5 000吨超细重碳酸钙厂,其产品质量达国内领先水平(CaCO_3 纯度 > 98%, 白度 > 94%, $- 2\mu\text{m} > 92\%$), 部分指标(颗粒形态、粒径均匀度等)达国际先进水平(图 6-1)。



图 6-1 片状超细重质碳酸钙的形态(SEM)10 000 ×

6.4.2 改性超细重碳酸钙产品在塑料与橡

胶中的应用

最近,我们采用金属酯类、硅烷偶联剂及硬脂酸活性剂等用干、湿法对该产品进行改性,改性后超细重碳酸钙活化率接近 100%。将改性后的超细重碳酸钙用于塑料中(表 6-7),其熔融指数、悬臂梁冲击、弯曲强度、热变型等性能得到显著提高;用于橡胶中(表 6-8),其硬度(邵尔 A 型度)、伸长度、扯拉强度、300% 延伸强度、扯断永久变型等性能明显改善。

表 6-7 聚丙烯与复合聚丙烯塑料性能

物理性能 样品	熔融指数 g/ 10min	悬臂梁冲击 J/M	拉伸强度 MPa	断裂伸率长 %	弯曲强度 MPa	热变形
纯聚丙烯	2.1	42.5	48.4	34	52.4	65
未改性超细重质碳酸钙与聚丙烯复合	1.9	95.1	42.1	31	59.7	75
GW 改性超细重质碳酸钙与聚丙烯复合	2.2	111.4	43.4	52	62.0	76
JZ 改性超细重质碳酸钙与聚丙烯复合	2.6	123.6	44.0	62	60.2	83

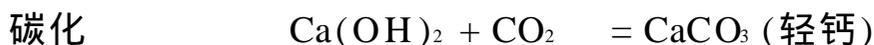
测试单位: 武汉石化研究所

表 6-8 不同填料填充橡胶制品的物理性能

物理性能 填料	硬度邵尔 A 型度	伸长度 %	扯断强度 MPa	300% 定伸 强度	扯断永久变形 %
改性超细重钙	56	720	22.3	2.8	60
某地轻钙	54	660	16.7	2.9	38

测试单位: 武汉橡胶厂

6.5 轻钙生产工艺流程(化学沉淀碳酸钙)



该工艺流程生产的轻钙具有多孔、疏松、粒径细、活性好等特征。再经破碎分级或改性,可

生产出轻钙系列产品。

杨眉等,将湖北赤壁(原蒲圻)轻钙厂生产的产品经气流磨超细改性一体化,轻钙粒度 $-2\mu\text{m} > 95.6\%$,活化率 $> 99\%$;对改性产品机理用药剂吸附强度试验(洗涤法)、热分析(DTA - TG)、红外吸收光谱(IR)及 X 射线光电子能谱(XPS)分析证明其为化学键结合。用 X 衍射法深入研究了改性轻质碳酸钙,发现轻钙机械化学改性后晶格发生了畸变,方解石(104)X 衍射半高峰加大,2 θ 变小,d 加大。

关于纳米碳酸钙问题:在碳化过程中,控制条件,加不同的促进剂,可生成不同晶形的纳米碳酸钙。表明晶体学与物理化学对纳米粉体的合成具有重要的指导作用。

第七章 针状硅灰石制备与高聚物复合材料

硅灰石(Wollastonite)是一种钙的偏硅酸盐(CaSiO_3)矿物,它是英国化学家 W.H. Wollaston 的名字命名的。其商业开发应用历史仅仅 50 余年。

目前世界上硅灰石矿的主要生产国有美国、中国、印度、芬兰、加拿大、智利、墨西哥、土耳其和巴基斯坦等国。上世纪 80~90 年代是世界硅灰石矿业发展最快时期,80 年代初期世界硅灰石矿产量约 15 万吨/年,而到了 90 年代初期,世界硅灰石矿产量达到了 35~40 万吨/年。目前硅灰石矿产量约 50~60 万吨/年,实际生产能力估计在 70 万吨/年左右。

中国硅灰石储量约 1.5 亿吨,居世界之首。硅灰石年产量 23 万吨,占世界总量的 54.7%,出口量 12 万吨/年,占世界贸易总量的 54.5%,有相当优质的资源优势。硅灰石产地主要有辽宁、江西、吉林、湖北、浙江、云南、安徽、河南和青海等地。中国硅灰石在世界市场上占有重要地位,主要市场是欧洲和日本,但出口以手选块矿和粗加工产品为主。

7.1 硅灰石矿物结构特征

硅灰石是偏硅酸钙矿物,化学式 $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$,晶体结构式 CaSiO_3 。硅灰石的晶体结构为一种较特殊的单链构造,由硅氧四面体和硅氧孤立四面体沿 b 轴交替连接而成。链内的 Si-O 键比链间的 Ca-O 键强得多。同时,连接链的阳离子或其他配位多面体的分布也与链的延伸方向一致,所以使矿物形态上表现为单向延长。

虽然硅灰石含有与晶轴 b 相互平行的 $[\text{SiO}_3]_n$ —链,但链形与辉石不同:在硅灰石中每三个四面体再现一个单元,而在辉石中每两个四面体就再现一个单元。当晶体破坏时,由于链间的 Ca—O(6)键为弱离子键,首先断裂,断裂后表面亲水。继续断裂时,链内共价键 Si—O(4)键断裂,断裂面也亲水。随着被断裂的硅-氧链数目增加,导致形成一个较大的依赖于 pH 值的负电荷表面,并产生强的各向异性。这种矿物骨架中,硅灰石链带一个固定负电荷,由晶格表面剩余的阳离子补偿,链端头由断裂的 Si—O 键组成,其行为类似断裂的硅石链。图 7-1 为硅灰石的结构单元,图 7-2 为硅灰石的晶体结构。

硅灰石 $\text{Ca}_3[\text{Si}_3\text{O}_9]$,化学组成:CaO 48.25%, SiO_2 51.75%,组分中的 Ca 可被少量的 Fe、Mn 及 Mg 所置换。纯硅灰石多为亮白色,有时带浅灰或浅红白色,透明或半透明。当有杂质时可染成褐色或灰色、黑色(含碳或铁锰)。玻璃光泽,解理面上为珍珠光泽。单晶体沿(001)或(100)延展成板状或片状,单晶极为罕见。自然界多呈放射状、纤维状、羽毛状或块状集合体,以纤维状最常见。硅灰石纤维的长径比一般为 7~8。我国自然产出的硅灰石长径比可达 20 到 30。硅灰石双晶常见,以 a 轴为双晶轴,(100)为接合面,形成接触双晶。平行{100}解理完全,{001}及{102}中等。

硅灰石属单链硅酸盐矿物,三斜晶系, $a_0 = 0.794\text{nm}$, $b_0 = 0.7327\text{nm}$, $\alpha = 90^\circ 03'$, $\beta = 95^\circ 17'$, $\gamma = 102^\circ 28'$ 。 CaSiO_3 有三种同质多象变体,一种是自然界极少见的高温变体环硅灰石,呈假四方晶系,实质上为三斜晶系。两种低温变体,三斜晶系的硅灰石-Tc 型常见,单斜晶系副硅灰石-2M 型少见。

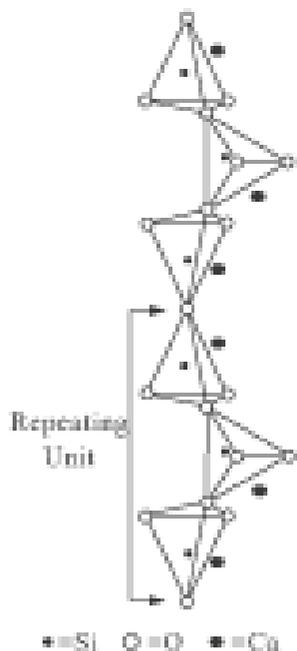


图 7-1 硅灰石的结构单元

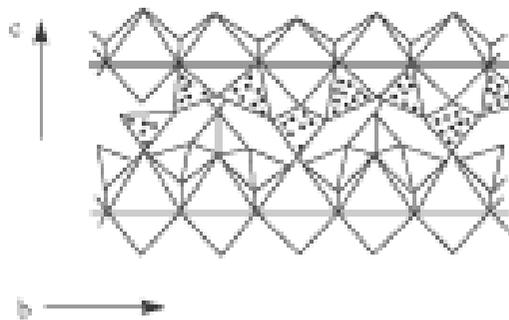


图 7-2 硅灰石的晶体结构

7.2 硅灰石的工艺技术特征及应用

7.2.1 硅灰石的工艺技术特征

硅灰石密度为 $2.87 \sim 3.09 \text{ g/cm}^3$ ，莫氏硬度 $4.5 \sim 5$ ，性脆。白色硅灰石有很好的反光性能，纯度为 99%，粒度小于 325 目的矿样，其反光率为 92% ~ 96%。硅灰石在紫外光照射下发荧光，有的发磷光。

硅灰石熔点为 1540°C ，若有杂质则熔点大大降低，一般在 900°C 时较稳定。硅灰石膨胀系数较低，在室温至 800°C 的温度区间内热膨胀系数一般为 $6.50 \times 10^{-6} \sim 6.71 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ ，且呈线性膨胀。因而可以增强复合材料或其他产品的热稳定性。

硅灰石具有优良的绝缘性能，高抗热性能，-硅灰石电阻较大，数值为 $1.6 \times 10^{14} \sim 1.7 \times 10^{14} \text{ } \cdot \text{cm}$ 。

硅灰石有较好的化学稳定性能。在 25°C 的中性水中溶解度为 0.0095 g/100ml 。耐弱酸、耐强碱，在浓 HCl 中发生分散，形成絮状物。

以上物理化学性能常因硅灰石中的钙被铁、锰、镁、锶、钛部分代替形成固熔体而受相当大影响，所以对各矿床的硅灰石应用之前必须进行性能测试。

硅灰石系链状硅酸盐矿物，结晶习性为一向无限延长。故而颗粒常呈针状、纤维状。一般晶体长 $20 \sim 40$ 毫米，破碎磨细后极易劈开，乃至颗粒在 0.01 毫米以下仍呈针状。硅灰石的这种链状结晶习性和针状结构特征，在各种有机、无机复合材料中使产品具有特殊工艺特征，并显示其增强效果。硅灰石在化学成分中不含挥发性组分，在生产过程中，无气体逸出，利于提高产品质量。

硅灰石作为陶瓷坯料填料在陶瓷工作中有着显著的工艺特性和经济效果，硅灰石在 $1060 \sim 1149^\circ\text{C}$ 很易与氧化铝共熔，所以减少热膨胀，减少开裂，硅灰石的针状晶形，釉面砖坯有较高的强度和较好的压型质量，硅灰石颗粒为水分通过坯体快速逸出提供通道，加快干燥速度；硅灰石不含化学结合水或碳酸盐，减少陶瓷材料熔烧过程中的排气，避免成品的开裂和分层；在陶瓷釉面砖烧制中，使用硅灰石降低烧成温度 $100 \sim 200^\circ\text{C}$ ，烧成周期缩短到 $1 \sim 2$ 小时，

具有明显的节能效果。

硅灰石以其亮白色、针状颗粒形态、低的吸水率和吸油等特性而成为油漆涂料的理想原料。近年来,硅灰石作为增强材料性能的矿物填充料,广泛应用于塑料复合材料的生产中,它几乎改善了所有聚合物材料的性质,提高其机械强度、介电常数和粘度,降低吸水率。

以硅灰石为基料生产碳冶金保护渣,对杂质有强的吸附能力,改善钢锭表面质量。

在生产陶瓷磨料和磨轮中,使用硅灰石可以提高熔解速度,增加抗热冲击能力。

随着人们对硅灰石矿物性质、工艺性能认识的不断深化,随着工艺技术的不断发展,硅灰石的工业应用领域在不断扩大。

7.2.2 硅灰石的工业应用

目前硅灰石产品可分为针状硅灰石和磨细硅灰石两大类。针状硅灰石可广泛用于塑料、橡胶、石棉代用品、油漆涂料等领域,可增加制品硬度、抗弯强度、抗冲击性,改善材料的电学特性,提高热稳定性和尺寸稳定性,是最有前途的硅灰石矿品种。后者主要用于陶瓷和冶金工业,硅灰石中的 SiO_2 、 CaO 成分提供了低的膨胀率和良好的热抗震性。

1. 作陶瓷原料

硅灰石可用于制备各种电磁、建筑用瓷和日用瓷,占世界硅灰石总消费量的 40% ~ 45%。硅灰石可以致密陶瓷结构,提高机械强度,降低湿膨胀系数,提高坯体强度和压型质量,降低烧成温度,缩短烧成周期,达到节能增效的目的。在制釉工业中,硅灰石可提高釉的白度,改善流动性能,减少制品的刺点。硅灰石可提高坯体的抗热冲击性能且固相反应生成钙长石(熔点 1550),可实现低温快速烧结。显微硅灰石链增强了玻璃相微粒之间的联结,使制品能承受切锯、钻孔等特殊机械加工要求,而且它还提供了一种低损耗绝缘结晶相,可用作电工陶瓷、电子陶瓷。

2. 替代玻纤作塑料的增强填料

填料用硅灰石是其最有潜力、附加值最高、增长最快的品种。目前,该类型硅灰石产品占硅灰石世界总消费量的 25% 左右。硅灰石可取代或部分取代玻纤作聚合物复合材料的增强体,提高材料性能,降低成本,起增量和增强的双重作用。目前硅灰石应用研究重点是硅灰石填充复合材料在电子元件、封装材料、高性能橡塑制品、汽车壳体、模具以及光盘材料等领域中的应用。

3. 作石棉代用品

硅灰石具有针状特性及低热膨胀性、优良的抗热冲击性,是短纤维石棉的理想替代材料。作石棉替代品用硅灰石占世界硅灰石总消费量的 20% ~ 25%。高摩擦系数硅灰石替代石棉制备的摩擦材料主要应用在刹车片、阀塞、汽车离合器等领域。研究表明,硅灰石针状粉部分取代石棉的制动补片的综合性能良好,其摩擦系数在 300 以下比较稳定,热衰退不明显,恢复性好,摩擦损率较小,制品的冲击强度有所降低但高于国家标准。此外,高强无收缩水泥、硅灰石防火材料、热硬性粘结复合材料、耐火金属或矿物表面涂层用无机复合材料等均有文献报道。

4. 作油漆涂料填料

硅灰石作油漆涂料的填料,可改进产品的物化性能、持久性和耐候性,减少油漆的断裂、老化。目前,硅灰石在该领域的消耗量尚小,仅占总消耗量的 5%。硅灰石粉替代钛白粉生产油漆涂料不仅可以改善制品色泽,提高油漆的光泽度,增强涂料的抗张能力,减少裂纹,而且还可以减少吸油量,增强抗腐能力。硅灰石色泽光亮,反射率高,适于生产高质量的白漆和清亮透

明的有色漆。针状硅灰石是很好的平光剂,颜色覆盖率高且分布均匀,具有抗紫外线的特性,在内墙涂料、外墙涂料、特种涂料(尤其是防火涂料)以及乳胶漆中得到广泛的应用。粒度越细,白度、pH 值愈高,油漆色泽和涂敷性愈好,且油漆显碱性可用作钢件等金属设备的防腐涂层。

5. 作冶金助剂

硅灰石具有低温助熔特性,广泛用于冶金工业。尤其在连铸方面,硅灰石的优越性能更加明显。世界上每年有 12% ~ 15% 的硅灰石消耗在该领域。硅灰石用作冶金保护渣基料,具有减少配料种类、热稳定好、化学成分稳定、铸件表面光洁、低 Al_2O_3 、低碳等优点。模铸对保护渣的基本要求是低密度、低熔点、 CaO/SiO_2 小于 1、适当的熔化速度和较好的铺展性。天然产出的硅灰石熔点(1 540)相对较高、密度($2.8g/cm^3$)较大且 $CaO/SiO_2 = 1$,不能很好地满足保护渣的基本要求,但通过添加助剂(萤石、碱粉、水玻璃)、密度小的配料(膨胀珍珠岩、蛭石、石墨)和含 SiO_2 丰富的电厂灰即可达到要求。

6. 用于制备生物活性材料

人工骨通常是在钛合金表面涂敷一层具有生物活性的陶瓷材料制成。这种人工骨强度高、韧性好是其优点,但其成分与人骨组织的成分相差较大,很难达到真正意义上的愈合,且易被腐蚀。研究表明,以硅灰石为主要原料制备的生物陶瓷,生物活性高、强度高、稳定性好、与人骨组织的相容性好,可望在人工骨领域得到应用。日本学者以 Bis - GMA (Bisphenol - a - glycidylmethacrylate) 树脂为有机基材料,分别选出磷灰石-硅灰石(AWC)、羟基磷灰石(HA)和 β -磷酸三钙(β -TCP)三种无机填料来比较研究制成的粘固粉与真骨组织相容性及结合状态。结果表明,AWC 移植胫骨两周后,在未愈合的 Bis - GMA 基树脂表面层全部被新生成的类骨组织填满,AWC 玻璃陶瓷颗粒被骨组织包围并通过磷灰石与骨组织紧密结合在一起,而没有出现中间软组织,其他两种粘固粉均有较好生物相容性,但需要的时间比较长。

7. 作白炭黑的制备原料

白炭黑是人工合成的无定型二氧化硅超微粒子(粒子 $0.3\mu m$),具有耐酸、耐碱、耐高温性能以及良好的电绝缘和分散性能,广泛用作高档橡胶、密封胶、纸张、塑料、电缆的补强剂、填充剂、遮盖剂及涂料油墨的增稠剂与防沉剂。高比表面积 SiO_2 具有蜂窝状多孔结构,在高科技领域中可以用作新型催化剂载体、选择性吸附剂和航空用绝热材料等。硅灰石中偏硅酸钙纯度可达 95% 以上,杂质少,能溶于盐酸,是制备白炭黑的理想原料。我们对以硅灰石为原料酸法制备高比表面积白炭黑的反应机理及最佳工艺参数进行了研究。结果表明,酸法制备白炭黑的过程中,存在 $CaSiO_3$ 的溶解和硅酸聚合沉淀两个反应,产物颗粒的几何形状与体系 pH 值大小、两个反应速度的相对大小有关。当反应体系 pH 值 < 2.0 时,溶解反应速度大于沉淀速度,产物为无定型;当反应体系 pH 值 > 2.0 时,产物呈针状或柱状。当控制反应体系的 pH 值 < 1.5 时,反应时间 $> 40min$,中和最终 pH 值为 4.0,则可制得比表面积为 $400 \sim 600m^2/g$ 的无定型白炭黑。

7.3 硅灰石深加工技术及超细针状硅灰石制备

7.3.1 硅灰石深加工技术

非金属工业矿物的深加工的内涵可概括为“六化”:高纯化、超细化、纤维化、薄膜化、晶体化、复合化。硅灰石的深加工也不例外,尤其是硅灰石的高纯化、超细化、纤维化和复合化。根

据国家建材行业标准《硅灰石》(JC/T 535-94),天然硅灰石产品质量指标如表 7-1 所示,其种类划分如下:块粒 103 μm ~ 250mm;普通粉 38 μm ~ 1 000 μm ;细粉 10 μm ~ 38 μm ;超细粉 < 10 μm ;针状粉长径比 10。

表 7-1 硅灰石产品技术指标

检测项目	优等品	一级品	二级品	合格品
CaSiO ₃ (%)	90	80	70	60
SiO ₂ (%)	48 ~ 52	46 ~ 54	44 ~ 56	41 ~ 59
CaO (%)	45 ~ 48	42 ~ 50	40 ~ 50	38 ~ 50
Fe ₂ O ₃ (%)	0.2	0.4	0.8	1.5
烧失量 (%)	2.5	4.0	6.0	9.0
白度 (%)	90	85	75	/

其他:水萃液碱度 46;吸油量一般 18% ~ 30%,粒径 < 5 μm 的 10% ~ 35%;105 挥发物含量 0.5%
块矿、普通粉筛余量 0.5%,细粉、超细粉大于粒径余量 10%

1. 选矿提纯

硅灰石矿提纯的主要任务是选除有害的铁矿物及降低矿石中方解石、透辉石、石榴石、石英等限量矿物的含量。常用的提纯方法有手选、筛选、磁电选、浮选和联合选,实际生产中根据矿物的性质采用合适的提纯方法。手选是为防止混入的废石在破碎过程中产生更多的细小颗粒,增加后续提纯的难度而在破碎前设置的一段作业。

筛选是针对矿物的选择性破碎而设置的提纯方法。硅灰石矿物中常含有一定量的方解石、透辉石、石榴石、石英等脉石矿物,且多以一定粒度的块状集合连生体产出。因它们的硬度、机械性质不同,可碎性就不一样。实践证明,硅灰石纤维松解,受外力作用,易沿纤维解理面破碎成较细颗粒,而其他脉石矿物破碎后粒度较粗、细粒较少,即可实现硅灰石集合体的选择性破碎。选择性破碎后分段筛选即可实现颗粒硅灰石与其他脉石矿物的较好分离。

硅灰石矿中,硅灰石无磁性,而铁矿物、透辉石、石榴石等脉石矿物为磁性或弱磁性矿物。根据矿物的磁性差别,用强磁选可达到硅灰石与脉石矿物的分离或部分分离。硅灰石矿中的脉石矿物通过手选、筛选、磁选已大部分被选除,是否进一步进行浮选提纯,视硅灰石的原矿品位和应用领域而定。在陶瓷工业中,原料中的方解石因在焙烧过程中分解放出 CO₂ 气体而影响产品质量,其允许含量相对较低,其他脉石则影响硅灰石的品位,因而必要时需采用浮选进一步提纯。有关单位对硅灰石与方解石、硅灰石与透辉石、硅灰石与石榴石以及硅灰石与石英的浮选分离作了比较详实的研究。

2. 硅灰石超细加工

在 α -硅灰石的结晶构造中,[SiO₄]四面体链和[CaO₆]八面体柱沿 b 轴方向相连;[SiO₄]四面体链由共顶点的[Si₂O₇]双面体和[SiO₄]单四面体构成;[CaO₆]八面体柱由共棱的三条[CaO₆]八面体链构成。[CaO₆]八面体与[SiO₄]四面体骨架连接形成的复合单链成为硅灰石结晶构造的基本单元。硅灰石的结晶构造决定了即使是细小颗粒也呈纤维状或针状的性质。硅灰石性脆,单束纤维长度约 1 ~ 4 μm ,由于横向裂纹的存在,完整晶体的长度均小于 1 μm 。硅灰石的晶型长径比为 5 : 1,晶型为 20 : 1,最高可达 30 : 1,其长径比随粉碎方式的不同有很大的差异(如图 7-3)。在超细过程中,物料的受力方式有挤压、冲击、研磨、剪切、摩擦等

形式,不同的受力方式粉碎产物的形貌各异。实践表明,剪切和摩擦作用始终具有使颗粒沿着与力作用方向平行的结晶解理面剥离的趋势,而解理面往往是颗粒内部强度最弱的结合面。因此,适当大小的剪切力和摩擦力具有将晶体束剥离成单根纤维的作用,有利于高长径比超细硅灰石的制备。

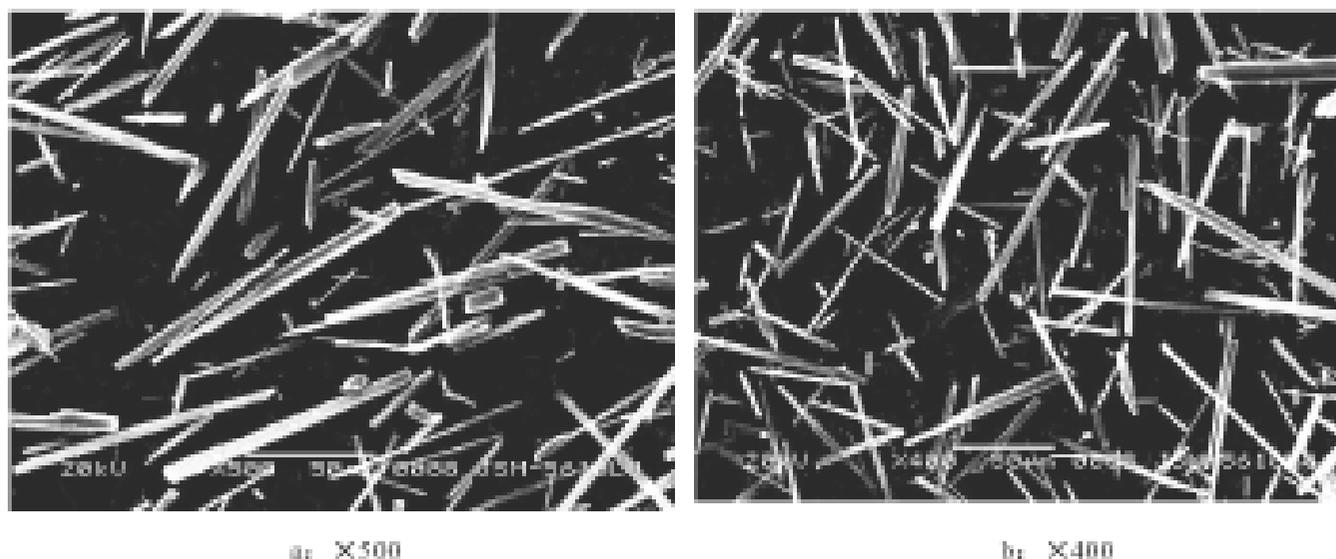


图 7-3 气流磨超细粉碎硅灰石 SEM 图

目前,用于硅灰石针状粉超细粉碎加工的设备主要有机械冲击式粉碎机、气流磨(又分为扁平式、单喷式、流化床式)、搅拌磨(又分为立式、卧式)、雷蒙磨、振动磨等,其工作原理和超细效果区别明显(表 7-2)。

表 7-2 硅灰石针状超细粉碎常用设备

设备类型	工作原理	粉碎粒度(μm)	长径比范围	优缺点
冲击式粉碎机	高速转子将物料分散到粉碎腔周边,同时受到冲击作用,并在定子和转子的间隙处受到离心惯性力和摩擦力的挤压、剪切而破碎	产品一定的细度(10~30)	较高的长径比(5~8)	效率高,处理量大,但长径比较小,且质量不稳定
气流磨	气流的高速运动使物料颗粒之间、颗粒与器壁之间产生强烈的冲击碰撞和摩擦剪切而使物料粉碎	2~5	较高的长径比(12~20)	高长径比,超细粒度,耗能较高
搅拌磨	研磨体连同物料靠插入筒体中的悬吊式螺旋提升至顶点,且受悬转螺旋的离心力作用抛向筒体壁而使物料破碎	平均细度可达 4~5	平均长径比 > 6~8	能耗小,效率高
振动磨	筒体高频振动使筒内研磨介质对物料进行剧烈的碰撞、研磨而导致物料逐渐产生裂纹至破碎	细度 90% 小于 20	长径比大于 8 的占 50% 以上	粉碎细度不够,长径比较小
球磨	磨球之间的相互碰撞、冲击及剪切,磨球与罐壁之间,相互碰撞、研磨使物料粉碎	平均细度为 10~13 之间	长径比在 3.5~5 之间	效率较低,长径比较小

机械冲击式粉碎是以高速转子将物料分散到粉碎腔周边,同时受到冲击作用,并在定子和转子的间隙处受到离心惯性力和摩擦力的挤压、剪切而破碎,细粉被气流带出粉碎区经分级后

成为产品。粉碎产品细度一般 $10 \sim 30\mu\text{m}$, 长径比约 $5 \sim 10$ 。

气流粉碎系统气流的高速运动使物料颗粒之间、颗粒与器壁之间产生强烈的冲击碰撞和摩擦剪切而使物料粉碎。粉碎产品细度一般 $5 \sim 15\mu\text{m}$, 长径比约 $8 \sim 12$ 。

搅拌磨是搅拌臂以一定的速度运转带动筒体内研磨介质运动, 物料在研磨介质中受磨擦和冲击作用被破碎。粉碎产品细度 $4\mu\text{m}$ 以下(或更细), 长径比较小(小于 5), 但粉碎效率高。

振动磨是靠筒体高频振动使筒体内的研磨介质对物料进行剧烈地碰撞、研磨而导致物料逐渐产生疲劳裂纹乃至破碎。细度 90% 小于 $10\mu\text{m}$, 长径比较小(小于 5)。

雷蒙磨粉碎时物料在辊子和磨环之间受到以挤压力和摩擦力为主的作用力, 经分析器分离出细颗粒物料, 粗颗粒物料返回再粉碎。产品细度 $30 \sim 50\mu\text{m}$, 长径比 $5 \sim 10$, 改进型雷蒙磨粉碎效果较好, 处理量大。

影响硅灰石针状粉性能指标的主要因素有粉碎设备类型、分散介质、粉碎机械作用力特性等, 适量的助磨剂也有利于提高产品的长径比。硅灰石针状粉分级设备主要依赖非纤维矿物分级设备, 并且大部分是将超细粉碎与分级组合在一个设备内, 分级效果不够理想, 极大地限制了高长比纤维矿物超细粉的生产。分级作业方式有湿式和干式, 一般由前段工艺特性决定。

3. 硅灰石表面改性

硅灰石颗粒呈针状, 可用作高聚物基复合材料的补强填料。但是, 未经改性的普通硅灰石表面性质与塑料的基体树脂显著不同。在塑料中, 树脂是连续相, 无机填料是分散相, 两者表面的结合状态直接影响制品性能。要使硅灰石填料对树脂起到增量、增强和改进性能的作用, 必须对其表面进行物理或化学处理, 即硅灰石的表面改性处理。工业上常用的表面改性剂主要有偶联剂、高级脂肪酸及其盐类和不饱和有机酸等。其中, 偶联剂包括硅烷类、钛酸酯类、铝酸酯类和锆酸酯类。表面改性设备, 国内主要采用高速加热搅拌机, 国外则多用流态化和冲击式改性装置。表面改性处理的工艺主要有: 干法, 即在混合机搅拌填料的同时把改性剂溶液用干燥空气喷雾到填料表面; 湿法, 即将填料制成泥浆, 再添加改性剂溶液, 经搅拌后静置、分离干燥; 喷涂法, 即直接将改性剂溶液喷涂到高温填料表面; 直接共混法, 即在树脂中同时添加填料和改性剂, 并不断地搅拌。前三种方法改性剂用量较少, 一般为填料量的 $0.5\% \sim 2\%$, 第四种方法需用 $1\% \sim 3\%$ 的改性剂。改性效果通常可以用表面接触角、产品活性指数、悬浮液粘度、红外吸收光谱、电子能谱等方法来评价。

7.3.2 超细针状硅灰石制备

从中国和美国硅灰石产品应用对比看(见表 7-3), 美国 37% 的硅灰石产品应用在塑料中, 而我们却是空白, 主要原因是没有超细高长径比的产品与加工工艺水平较低。那么超细针状硅灰石制备过程中, 如何保护和提高硅灰石产品长径比成为非常重要的技术问题。我们承担了国土资源部“十五”重点科技攻关项目“针状矿物选择性超细粉碎与晶形保护技术研究”, 对硅灰石的分选提纯、超细粉碎与分级、晶形保护和表面改性技术等进行了系统深入的研究。该项目的技术指标为: $d_{50} = 5\mu\text{m}$ 、长径比 15、活化度 95%; 针状硅灰石/尼龙增强材料: 抗拉强度 100MPa、压缩强度 210MPa、抗冲击强度 $12(\text{KJ}/\text{m}^2)$ 。通过攻关并经成果鉴定: $d_{50} = 3.84\mu\text{m}$ 、长径比 $10 \sim 19$; 活化度: 硅烷改性 96%、钛酸酯改性 98% ~ 99%; 针状硅灰石/尼龙 6 增强材料: 抗拉强度 $> 160\text{MPa}$ 、压缩强度 222MPa, 抗冲击强度 $14(\text{KJ}/\text{m}^2)$; 均超过了计划指标, 达到了国际先进水平。

表 7-3 中国和美国硅灰石产品应用对比表(2000 年资料)

(%)	陶瓷	冶金	塑料	摩擦材料	油漆涂料	其他
美国	28	10	37	9	10	6
中国	60	30	—	10	—	—

1. 超细针状硅灰石制备一般工艺流程

(1) 分级干湿超细磨法流程见图 7-4。

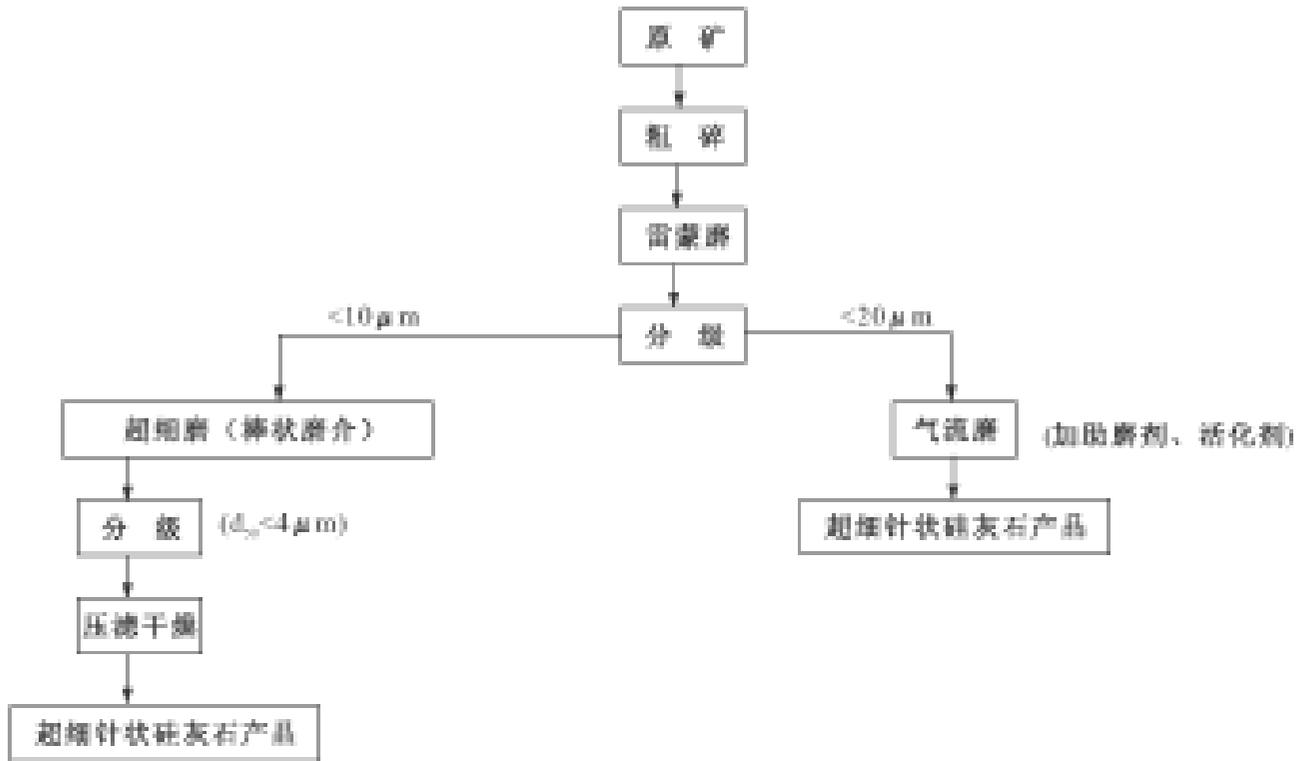


图 7-4 分级干湿超细磨法流程

(2) 超细改性一体化流程:

硅灰石粉($< 20\mu\text{m}$)——改进的气流磨(加改性剂)——超细针状硅灰石产品

为了对比不同粉碎方法和设备制备超细针状硅灰石的效果,在前人研究的基础上,分别选用了星式球磨机和圆盘式气流磨来制备超细针状硅灰石粉。一般工艺条件下,上述两种粉磨设备在作业过程中对被碎物料的施力作用具有多种形式,但最主要的是冲击粉碎作用和剪切粉碎作用,从颗粒粉碎的作用力特点看,冲击力的粉碎作用不利于提高产品的长径比。因为在粉碎过程中,冲击力的施力方向具有随机性,尽管其与颗粒破断面的取向也是随机的,但当它的着力中心点与颗粒的重心重合时,对颗粒的粉碎作用最为强烈,这意味着对针状晶体颗粒的折断作用非常强,从而不利于针状晶体形态的保护。剪切力的作用则不然,虽然粉体颗粒在粉碎过程中的运动取向是随机分布的,剪切力的作用始终具有使颗粒沿着与力作用方向平行的结晶解理面剥裂的趋势,而解理面往往是颗粒内部结合强度最弱的结合面。因此,适当大小的剪切力具有一种将晶体束拆开成单根纤维的作用。在粉碎过程中,如果能通过调节工艺参数和条件,适当减少冲击力,增加剪切力,将有利于提高硅灰石的长径比。

2. 星式球磨机制备工艺

星式球磨粉碎过程中,硅灰石主要受介质球相互碰撞、冲击及剪切而粉碎,其中冲击力的作用比较强,而剪切力较小,因此球磨粉碎方式尽管可以达到超细粉碎的目的,但却不利于硅

灰石针状结构的保护。显微镜下观察,发现经星式球磨粉碎后,硅灰石多为颗粒状,有少量针状、短柱状,最大长径比为 7 : 1,平均长径比为 4 : 1 左右,难以达到所要求的超细硅灰石针状粉,由表 7-4 可知,随着进料量、球罐转速、磨矿时间、磨球配比等的变化,硅灰石粒度也发生相应的变化,但总体影响较小,在进料量、磨矿时间、转速等相同时,粒度随着磨球的配比不同而变化,即随磨球比的增加而粒度变小,因为磨球的粒径减小,数量增加,所以增加了介质之间对物料撞击与研磨的几率。虽然星式球磨粉碎后硅灰石平均粒径变小,但 8 个试样的平均粒径 15.34 μm ,未达到预计的 10 μm 。其粉碎受力分析如图 7-5 所示。

表 7-4 硅灰石粉碎前后粒度累积分布表

样品编号	进料量 (g)	磨球配比	时间 (min)	转速 (转/分)	粒度分析(%)				平均粒径 (μm)	平均 长径比
					2 μm	5 μm	10 μm	40 μm		
GF1	100	1 : 5	30	200	11.82	20.56	25.01	90.49	15.79	3.5 : 1
GF2	100	1 : 6	30	200	13.92	20.48	26.60	92.36	16.06	3 : 1
GF3	100	1 : 8	30	200	15.10	28.79	30.52	94.75	15.48	3 : 1
GF4	100	1 : 10	30	200	16.71	28.86	30.81	93.48	15.30	3.5 : 1
GF5	100	1 : 8	60	200	15.79	28.88	31.54	92.60	13.28	4 : 1
GF6	100	1 : 8	90	200	17.69	25.48	31.74	91.79	14.48	3.5 : 1
GF7	100	1 : 8	30	175	13.54	20.68	24.76	90.48	15.97	4 : 1
GF8	200	1 : 8	30	175	14.97	25.66	32.76	92.66	16.43	7 : 1
GF 类样未粉碎前粒度					6.17	12.75	20.06	82.59	24.41	9 : 1

注:粒度分析由中国地质大学 JL-1155 激光粒度分析仪测试



图 7-5 星式球磨粉碎物料受力分析图

由图 7-4 可知,在粉碎过程中,磨球之间的相互碰撞、冲击及剪切,磨球与罐壁之间,相互碰撞、研磨使物料在粉碎过程中,主要受碰撞及研磨等力的作用,必然对硅灰石的针状结构起到破坏作用,不利于其针状粉的获得。假使在粉碎过程中,磨矿介质为棒状时,介质与介质之间,介质与罐壁之间相互碰撞、剪切,使物料在粉碎过程中以线接触为主,而不同于介质为球状的情况以点接触,可能会较好地保持其针状结构。

3. 圆盘式气流磨制备工艺

圆盘式气流磨中,通常冲击力和剪切力都较强。试验证明,如果适当调节粉碎过程中的工艺参数,如进料率、给料压强,就可以达到增大剪切力,减少冲击力的目的。对圆盘式气流磨试验所得结果的统计分析表明(表 7-5):低进料速率(额定产量的 1/5~10)和低粉碎工质压强(约 0.5 MP)配之以适当助磨剂,可使长径比指标达到 12:1~18:1。

表 7-5 圆盘式气流磨粉碎前后硅灰石形貌变化表

样品		粉体形貌	针状比率(%)	颗粒状比率(%)	最大长径比	平均长径比
A-1	粉碎 前硅 灰石 形貌	多为短柱状	40	60	12:1	5:1
A-2		短柱状,粒状较多	38	62	10:1	4:1
A-3		粒度较大,柱状较粗	40	60	13:1	9:1
A-4		柱状较多,颗粒较大	35	65	12:1	5:1
样品		粉体形貌	针状比率(%)	颗粒状比率(%)	最大长径比	平均长径比
A-1	粉碎 后硅 灰石 形貌	以针状较多,颗粒较细	60	40	30:1	18:1
A-2		细小颗粒较多	48	50	16:1	12:1
A-3		针状较多	85	15	14:1	9:1
A-4		颗粒较小	50	50	16:1	10:1

H. Rumpf(1992)曾提出,降低粉碎仓内粉体颗粒的体积浓度(1- ϵ),将减少颗粒间发生相互冲击碰撞的几率。颗粒在两次冲击碰撞之间的平均自由程 λ ,可表示为下式:

$$\lambda = d [6 \times 2^{1/2}] (1 - \epsilon) \quad d [10(1 - \epsilon)]$$

式中: d 是颗粒的平均直径, ϵ 是空隙率。

降低进料速率,粉碎腔内颗粒的体积浓度会相应减小,平均自由程则增大,从而使冲击碰撞发生的几率下降。如果降低粉碎工质压强,则气流的喷射速度下降,其所产生的连锁效应是,粉体颗粒动能下降,冲击碰撞的能量减小。添加微量的助磨剂可以削弱颗粒解理面处微裂纹的抗张强度,有利于促使颗粒沿解理面产生剥裂。这三项工艺措施的综合作用是使气流磨内冲击粉碎效应削弱,颗粒解理面的结合强度降低,而摩擦剪切作用相对增强,因而获得较大长径比。

综上所述,星式球磨粉碎过程中,硅灰石主要受介质球相互碰撞、冲击及剪切而粉碎,球状介质形状在粉碎过程中不利于硅灰石针状结构的保护。而圆盘式气流磨粉碎利用压缩空气的压力能在粉碎室形成高速气流轨迹,以剪切机械作用为主,特别是在气流拐弯处,使针状硅灰石自身受到剪切力的作用,针状硅灰石与针状硅灰石之间在粉碎过程中以线接触互相产生激烈摩擦,当外应力大于硅灰石粒子本身的内应力时,硅灰石沿长轴方向劈开而粉碎。故圆盘式气流磨粉碎针状硅灰石既能在细度上又能在长径比上达到较好的效果。此外,对硅灰石矿进行适当的预处理,也是保护和提高其长径比的重要措施。

7.4 针状硅灰石在聚合物材料中的应用

硅灰石作为一种正在研究和有发展前途的无机非金属矿物,自从 20 世纪 60 年代被开发利用以来,目前正在充分发挥其作为功能性填料方面的优势。硅灰石是一种无机针状矿物,因

其无毒、耐化学腐蚀、热稳定性及尺寸稳定性良好、力学性能及电性能优良以及具有补强作用等优点,广泛用作聚合物基复合材料的增强填料,用它填充聚合物,性能明显优于其他无机填料,并能降低成本。

选择热塑性树脂聚丙烯(PP)、聚酰胺 6(PA6)和热固性树脂环氧树脂(EP)作为基体,添加针状硅灰石制备复合塑料材料,研究改性超细针状硅灰石作为填料制备复合材料的增强效果和性能。

7.4.1 硅灰石/聚丙烯复合材料

硅灰石/聚丙烯复合材料的制备工艺流程见图 7-6。把硅灰石、聚丙烯和抗氧化剂在高速混合机中混合后,将混合料放入双螺杆挤出机料斗,在一定工艺条件下共混、挤出,冷却后切粒,粒料经过干燥后用注射成型机按 GB/T1040-92、GB/T1843-1996 和 GB1042-79 制成待检测的标准样条。



图 7-6 硅灰石/聚丙烯复合材料的制备工艺流程

按照国家标准 GB/T1040-92,分别检测各标准试样的拉伸强度、弯曲强度、冲击强度、断裂伸长率等物理机械性能,并考虑各种不同因素对复合材料性能的影响。

1. 硅灰石改性对复合材料性能的影响

选用 GKα-2 两份,一份直接添加到聚丙烯中,另一份经硬脂酸改性处理后加入聚丙烯,添加量均为 30%,其复合材料的力学性能分别与纯聚丙烯相比的结果见表 7-6。

表 7-6 改性与未改性硅灰石复合材料力学性能

试 样	拉伸强度 (MPa)	弯曲强度 (MPa)	缺口冲击强度 (kJ/m ²)	断裂伸长率 (%)
未改性硅灰石/聚丙烯复合材料	28.6	50.5	4.2	49
改性硅灰石/聚丙烯复合材料	33.3	52.5	8.2	138
纯聚丙烯	30.8	50.7	4.4	122

从表 7-6 可以看出,硅灰石尽管具有一定的针状结构,可起到增强增韧作用,但未改性硅灰石加入到聚丙烯中,由于两者的表面性能不一样,硅灰石与聚丙烯基体不能很好地结合,不仅未能起到增强作用,反而引起聚丙烯性能下降。而经过机械力化学改性处理的硅灰石,与纯聚丙烯相比,拉伸强度提高了 8.1%,弯曲强度提高了 3.6%,冲击强度提高了 86.4%,断裂伸长率提高了 13.1%。这是由于改性处理的硅灰石其表面不仅由亲水性变成亲油性,与聚丙烯的表面性能一致,而且硅灰石表面与硬脂酸强烈的化学键合作用,使得改性处理的硅灰石与聚丙烯的分子结构相类似,两者更易结合,因此当受外力作用时,硅灰石能有效传递应力,提高复合材料的综合力学性能。

2. 硅灰石含量对复合材料性能的影响

周晓东、胡千里等将硅灰石填充于聚丙烯制备复合材料,研究硅灰石含量对复合材料力学性能的影响,结果表明:硅灰石含量在 0~30% 时,复合材料的强度如拉伸强度、弯曲强度和冲

击强度等随填料含量的增加而提高。但他们并未对 30% 以上硅灰石含量对硅灰石/聚丙烯复合材料性能的影响作研究,作者在此基础上选用硅灰石粉 GK_a-2, 分别以 30%、40%、45% 的含量掺入聚丙烯, 寻求硅灰石/聚丙烯复合材料硅灰石填料的最佳添加量, 各复合材料的力学性能见图 7-7。

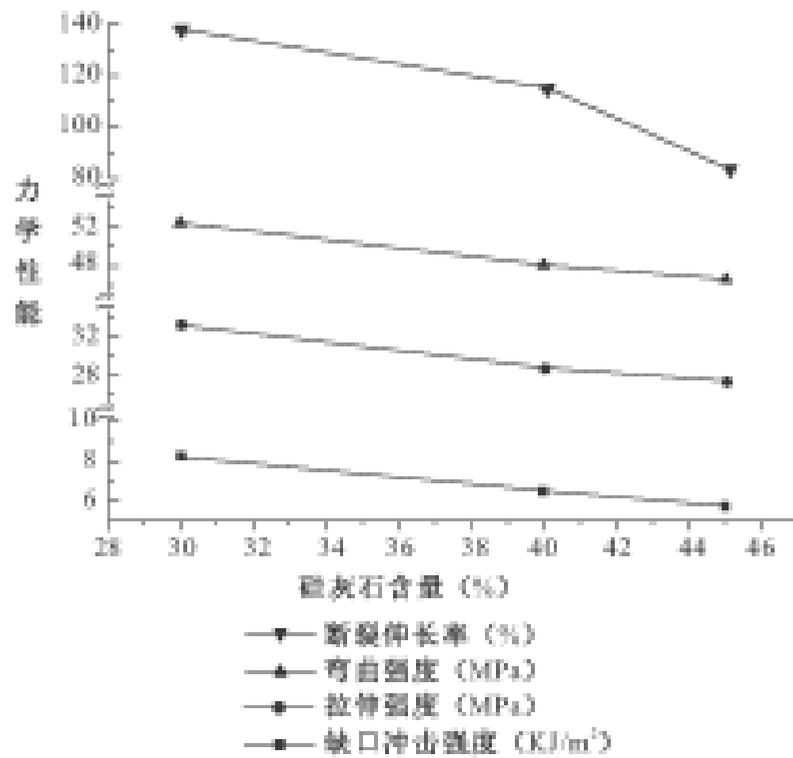


图 7-7 不同含量硅灰石复合材料力学性能

图 7-7 结果表明,随着硅灰石含量的逐渐增加,其力学性能也随之下落。这是由于硅灰石具有一定的长径比,低含量的硅灰石对聚丙烯基体具有一定的增强作用,但随复合材料中硅灰石晶须含量的增加,在成型过程中晶须之间因挤压碰撞而使部分晶须折断,其针状形态被破坏,从而造成复合材料中硅灰石晶须的平均长径比减小;同时,随着硅灰石含量的增加,聚丙烯熔体的粘度增大,流动性下降,使得部分硅灰石晶须不能与基体材料形成良好的接触而发挥增强作用。上述两方面原因的共同作用造成了硅灰石对聚丙烯的增强作用降低。因此,硅灰石/聚丙烯复合材料硅灰石的最佳添加量为 30%。

3. 硅灰石粒径对复合材料性能的影响

选用粒径不同的 GK_a-1、GK_a-2、GK_a-3, 分别以 30% 的含量掺入聚丙烯, 各复合材料的力学性能见图 7-8。

图 7-8 表明随着硅灰石粒径的增大,其力学性能呈现先上升后下降的趋势,综合力学性能好的硅灰石最佳粒径为 17 μ m。根据无机粒子增韧理论,硅灰石粒径越小,比表面积越大,这样经改性处理后的硅灰石与聚丙烯的界面结合力也相应增加,从而整体上提高了复合材料对外加负荷的承受能力。但硅灰石粒径并非越小越好,小到一定程度,粉体表面的范德华力使粒子重新结合,易形成凝聚体,进而再形成团聚体,在聚丙烯

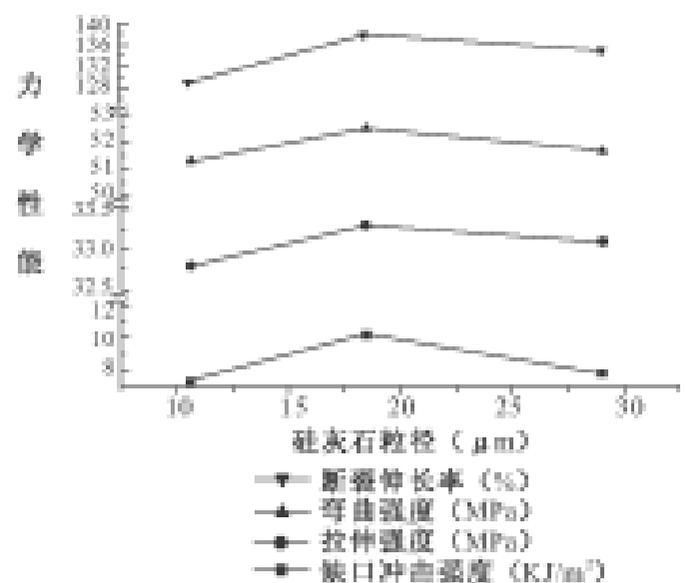


图 7-8 不同粒径硅灰石复合材料力学性能

烯中难以分散,宏观效果等同于粒径增大,造成复合材料力学性能下降。

7.4.2 硅灰石/尼龙6复合材料

硅灰石-玻璃纤维/尼龙6复合材料制备采用一步法和二步法两种工艺流程。

一步法是将干燥的尼龙6与硅灰石及其他助剂按比例混合均匀,送入螺杆式加料器中,由加料器将混合物料从双螺杆挤出机的第一加料口加入双螺杆挤出机中,熔融,混合,长玻防纤维从双螺杆挤出机的第二加料口引入,在混炼过程中被切断并与来自第一加料口的物料混合、均化、挤出、拉带、切粒。其工艺流程简图如图7-9所示。

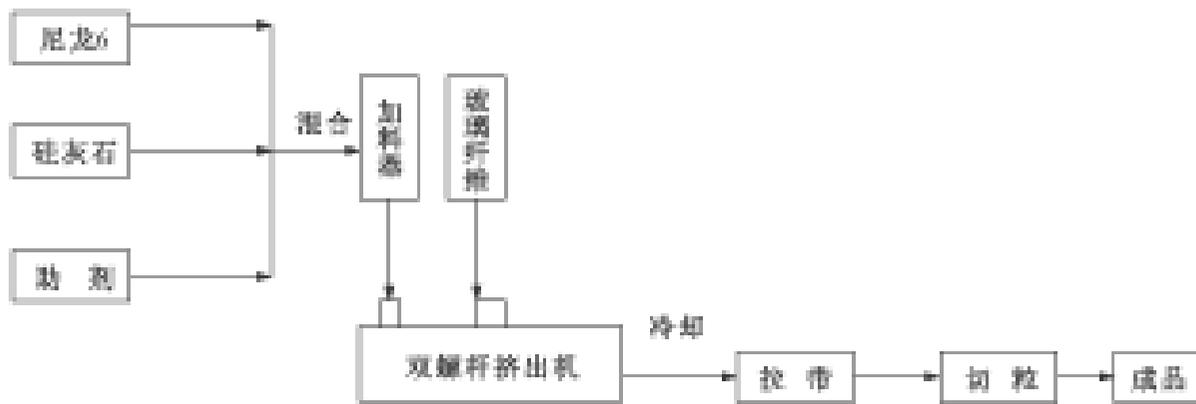


图 7-9 硅灰石/玻璃纤维增强尼龙6制备流程简图

二步法工艺流程分为:第一步先用双螺杆挤出机制备玻璃纤维增强尼龙6母料,其工艺流程简图如图7-10所示。

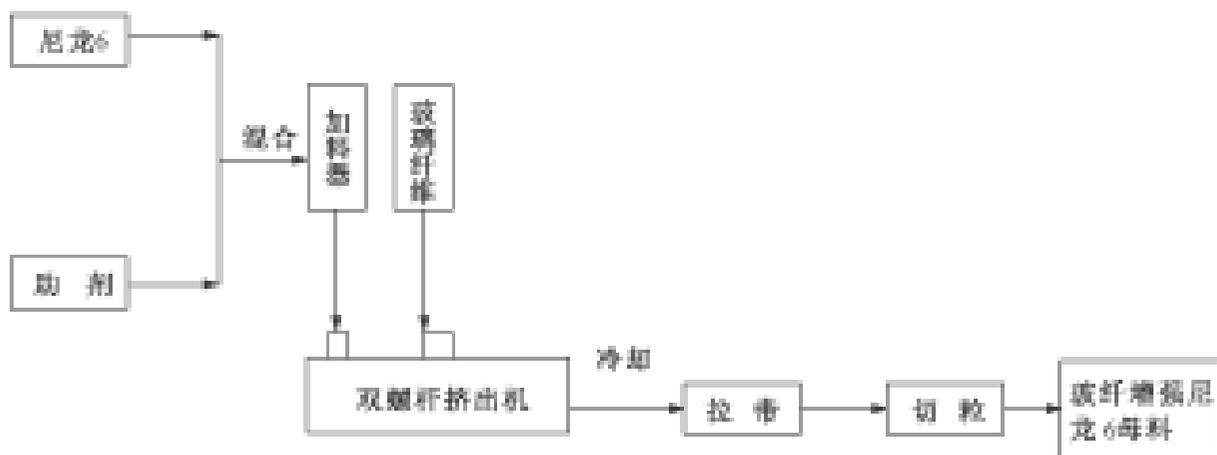


图 7-10 玻璃纤维增强尼龙6母料制备工艺流程简图

第二步:将干燥的尼龙6、干燥的玻璃纤维增强尼龙6母料、硅灰石、助剂按比例混合均匀后送入加料器中,由加料器将物料送入双螺杆挤出机中,熔融、混合、挤出、冷却、切粒。其工艺流程简图如图7-11所示。

1. 硅灰石粒度对硅灰石增强尼龙6性能的影响

硅灰石的粒度是表征其质量品级的一个主要指标,它对硅灰石在尼龙6中的增强效果产生显著的影响。由表7-7可见,在相同硅灰石含量下,硅灰石细度对硅灰石增强尼龙6性能的影响,随着硅灰石细度的增加,硅灰石增强尼龙6的缺口冲击强度、拉伸强度、压缩强度和伸长率均增加,尤其是G-5与G-6相比,材料的各项性能显著提高,这是因为,在一定的细度范围内,硅灰石越细,硅灰石粒子的平均粒径越小,硅灰石在尼龙6中越易分散,而且分散均匀

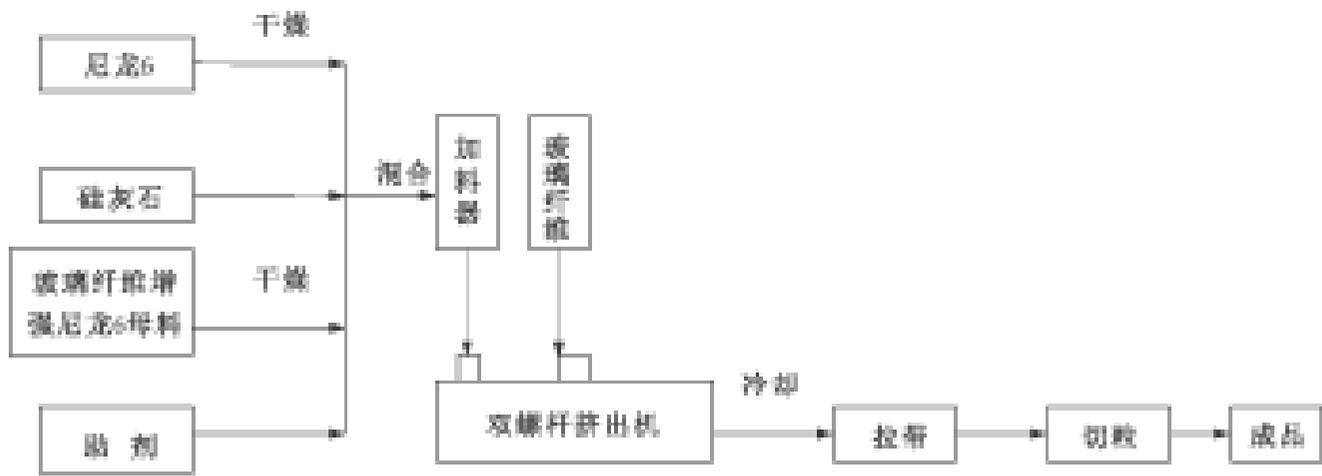


图 7-11 二步法制备硅灰石/玻璃纤维增强尼龙 6 工艺流程简图

度越高,因而,材料的性能越好。

表 7-7 硅灰石细度对硅灰石增强尼龙 6 性能的影响

材料组成(重量比)(%)	缺口冲击强度(kJ m ²)	拉伸强度(MPa)	压缩强度(MPa)
尼龙 6/ 硅灰石(G-4) = 70/ 30	6.6	80.9	111.6
尼龙 6/ 硅灰石(G-5) = 70/ 30	7.3	91.1	124.0
尼龙 6/ 硅灰石(G-6) = 70/ 30	7.9	93.8	125.0

注:此表中所列尼龙 6 为高粘尼龙 6

但硅灰石的细度并非越高越好。在试验过程中发现,硅灰石含量较高(>30%)时,硅灰石太细,会出现加工时下料困难、下料不均匀等问题。另外,硅灰石越细,材料的成本越高,为此,选择硅灰石细度应根据硅灰石在尼龙 6 中的含量大小来决定,低填充量时(<30%),可选择细度高的超微细硅灰石,而高填充量时(>30%),则宜选择中等细度的超细硅灰石。

2. 硅灰石含量对硅灰石增强尼龙 6 性能的影响

硅灰石含量对增强尼龙 6 性能的影响见表 7-8。

表 7-8 硅灰石含量对硅灰石增强尼龙 6 性能的影响

材料组成(重量比)(%)	缺口冲击强度(kJ m ²)	拉伸强度(MPa)	压缩强度(MPa)
尼龙 6 硅灰石 = 100/ 0	10.5	73.7	96.4
尼龙 6 硅灰石 = 80/ 20	9.6	85.1	114.9
尼龙 6 硅灰石 = 70/ 30	7.9	93.8	125.8
尼龙 6 硅灰石 = 60/ 40	4.9	81.0	137.5

注:此表中所列尼龙 6 为高粘尼龙 6,硅灰石为 G-6

由表 7-8 知,随着硅灰石含量的增加,材料的压缩强度增加,缺口冲击强度下降,尤其是当硅灰石含量大于 30% 时,材料的缺口冲击强度下降幅度更大。材料的拉伸强度随硅灰石含量的不同而表现出不同的变化趋势,当硅灰石含量小于 30% 时,随着硅灰石含量的增加,材料的拉伸强度显著提高,而当硅灰石含量大于 30% 时,拉伸强度随硅灰石含量的增加而大幅度

降低。这是因为,硅灰石含量过高时,混合物的熔体粘度增大,硅灰石在尼龙 6 中的分散性变差,硅灰石粒子易于聚集成团,使材料在微观上甚至在宏观上出现不均匀性,因而,材料性能劣化。由此可见,硅灰石的含量不宜太高,否则,材料的综合性能变差。

3. 硅灰石与玻璃纤维复配对增强尼龙 6 性能的影响

由以上的试验结果可见,硅灰石增强尼龙 6 存在韧性与刚性平衡性差的缺点,也就是说,硅灰石增强尼龙 6 不能同时具有高的缺口冲击强度、拉伸强度和压缩强度,因此,单一的硅灰石增强尼龙 6 不能满足高韧性与高刚性材料的要求。将硅灰石与玻璃纤维复配,对尼龙 6 进行双组分增强改性,可以在提高尼龙 6 刚性的同时,又保证尼龙 6 具有较高的韧性。

玻璃纤维的种类很多,按其长短分,有长玻璃纤维和短玻璃纤维,国内大部分使用的是长玻璃纤维;按其组成来分,有无碱玻璃纤维、有碱玻璃纤维和中碱玻璃纤维等,其中无碱玻璃纤维的拉伸强度高,电绝缘性优良,在塑料增强改性中广泛采用。本试验采用无碱长玻璃纤维与硅灰石复合增强尼龙 6,研究了不同硅灰石/玻璃纤维比对增强尼龙 6 性能的影响,试验结果见表 7-9。

表 7-9 硅灰石/玻璃纤维复配使用对增强尼龙 6 性能的影响

材料组成(重量比)(%)	缺口冲击强度 (kJ/m ²)	拉伸强度 (MPa)	压缩强度 (MPa)	试样外观
尼龙 6 硅灰石/ 玻璃纤维 = 60/ 40/ 0	4.8	81.0	137.5	表面光泽好、形变小
尼龙 6 硅灰石/ 玻璃纤维 = 60/ 30/ 10	5.3	110.2	153.4	表面光泽好、形变小
尼龙 6 硅灰石/ 玻璃纤维 = 60/ 20/ 20	6.9	125.3	160.6	表面光泽较好、形变较小
尼龙 6 硅灰石/ 玻璃纤维 = 60/ 10/ 30	9.9	144.1	186.6	表面光泽较好、形变较小
尼龙 6 硅灰石/ 玻璃纤维 = 60/ 0/ 40	12.6	161.7	218.9	表面较粗糙、形变较大

注:此表中所列尼龙 6 为高粘尼龙 6,硅灰石为 G-6,材料采用二步法制备

为确保硅灰石/玻璃纤维配比的准确,本试验采用了二步法制备硅灰石/玻璃纤维增强尼龙 6,即先制备玻璃纤维含量大于或等于 40% 的玻璃纤维增强尼龙 6 母料,然后,按配比要求将玻璃纤维增强尼龙 6 母料、硅灰石、尼龙 6 及其他助剂一起混合均匀,送双螺杆挤出机挤出、切粒。由表 7-9 可见,单组分玻璃纤维增强尼龙 6 与单组分硅灰石增强尼龙 6 相比,前者具有更高的冲击强度、拉伸强度和压缩强度,即具有较好的韧性-刚性性能平衡,但材料的表面相对粗糙,且存在由于玻璃纤维取向导致材料各向异性而引起的形变;单组分硅灰石增强尼龙 6 具有较好的外观和较小的形变。当硅灰石与玻璃纤维的总含量不变时,随着玻璃纤维含量的增加,材料的缺口冲击强度、拉伸强度、压缩强度增大,材料的表面变得粗糙,且形变相对较大,从材料的综合性能考虑,硅灰石与玻璃纤维配比为 1:1~1:3 较为合适。

4. 尼龙 6 相对粘度对硅灰石/玻璃纤维增强尼龙 6 性能的影响

尼龙 6 是硅灰石/玻璃纤维增强尼龙 6 的主要成分,它本身的性能直接影响增强材料的性能。尼龙 6 的相对粘度是表征尼龙 6 性能的一个重要指标,研究尼龙 6 粘度对硅灰石/玻璃纤维增强尼龙 6 性能的影响可以为选择何种尼龙 6 作为基础树脂提供依据。本研究采用了低粘、中粘、高粘三种不同粘度的尼龙 6 进行试验,其结果见表 7-10。

表 7-10 尼龙 6 粘度对硅灰石/ 玻璃纤维增强尼龙 6 性能的影响

材料组成(重量比)(%)	缺口冲击强度(kJ/m ²)	拉伸强度(MPa)	压缩强度(MPa)
尼龙 6(低粘) 硅灰石/ 玻璃纤维 = 60/ 10/ 30	10.2	144.3	202.7
尼龙 6(中粘) 硅灰石/ 玻璃纤维 = 60/ 10/ 30	10.0	154.3	205.6
尼龙 6(高粘) 硅灰石/ 玻璃纤维 = 60/ 10/ 30	10.3	150.1	198.5

注:此表中所列硅灰石为 G-6,材料采用一步法制备

由表 7-10 可见,尼龙 6 的粘度对材料的缺口冲击强度和压缩强度的影响较大,而对拉伸强度的影响较小。三种粘度的尼龙 6 相比,中粘尼龙 6 增强材料具有较高的拉伸强度,而其他两种尼龙 6 增强材料的拉伸强度稍低,这是因为,在材料加工温度下,玻璃纤维和硅灰石呈不溶固体分散在尼龙 6 熔体中,因而,玻璃纤维和硅灰石在尼龙 6 中分散性能直接影响增强材料的力学性能。随着尼龙 6 相对粘度的增大,尼龙 6 的熔体粘度相应增大,玻璃纤维和硅灰石在尼龙熔体中的流动阻力增大,从而导致材料微观上的不均匀性。当材料受到外力作用,如拉伸应力作用时,材料不能有效地起到整体抵抗外力的作用,且容易在树脂与增强剂连接薄弱区产生裂痕,从而使材料性能变差。低粘尼龙 6 增强材料的拉伸强度低的原因是由于低粘尼龙 6 本身的拉伸强度低的缘故。

5. 偶联剂对硅灰石/ 玻璃纤维增强尼龙 6 性能的影响

无机增强材料与高分子树脂的界面结合情况是影响增强塑料性能的重要因素。无机增强材料与尼龙 6 的结构相差甚远,两相界面结合力差,用偶联剂对无机材料进行表面处理,使其表面活化,提高其疏水亲有机的能力,可以改善无机材料与尼龙的界面结合状况,使无机物在尼龙基体中更好地均匀分散,并与尼龙有很强的结合力。由于本试验所用的玻璃纤维在出厂前已由厂家进行过表面处理,因此,只研究了偶联剂处理硅灰石对硅灰石/ 玻璃纤维增强尼龙 6 性能的影响,其试验结果见表 7-11。

表 7-11 偶联剂对硅灰石/ 玻璃纤维增强尼龙 6 性能的影响

材料组成(重量比)(%)	缺口冲击强度(kJ/m ²)	拉伸强度(MPa)	压缩强度(MPa)
尼龙 6/ 未改性硅灰石/ 玻璃纤维 = 60/ 10/ 30	10.0	154.0	205.6
尼龙 6/ 改性硅灰石/ 玻璃纤维 = 60/ 10/ 30	14.1	160.1	222.0

注:此表中所列尼龙 6 为中粘尼龙 6,硅灰石为 G-6,材料采用一步法制备

由表 7-11 可见,硅灰石经偶联剂改性处理后,硅灰石/ 玻璃纤维增强尼龙 6 的缺口冲击强度、拉伸强度和压缩强度均提高,与未经偶联剂处理的硅灰石相比,其缺口冲击强度、拉伸强度、压缩强度分别提高了 41%、2.5%、8.0%,显然,缺口冲击强度提高幅度最大。这是由于,偶联剂是一类两性结构的物质,其分子中的一部分基团可与硅灰石表面的羟基反应,另一部分有机基团可与尼龙 6 高分子链形成物理缠绕,这样,偶联剂在硅灰石与尼龙 6 之间起到了类似“桥梁”的作用,使二者紧密粘结,并在二者之间形成一定厚度的柔性界面层。当材料受到外力作用时,可以通过此柔性界面层将应力由局部传递到整个物体,从而使材料的力学性能提高。另外,硅灰石与尼龙 6 之间的柔性界面层本身具有形变能力,在受到冲击作用时,不仅能传递能量,而且还能吸收冲击能,因此,材料的冲击强度提高较大。

6. 硅灰石/ 玻璃纤维增强尼龙 6 的力学性能

本研究制备的硅灰石/玻璃纤维增强尼龙 6, 由于采用了经硅烷偶联剂处理的超微细硅灰石, 并选择合适的硅灰石与玻璃纤维配比, 因而具有高冲击韧性、拉伸强度、压缩强度和弯曲强度, 同时还具有良好的耐热性能。表 7-12 为硅灰石/玻璃纤维增强尼龙 6 的主要性能(尼龙 6/硅灰石/玻璃纤维 = 60/10/30)。

表 7-12 硅灰石/玻璃纤维增强尼龙 6 的主要性能

项目单位	缺口冲击强度 (kJ/m ²)	拉伸强度 (MPa)	断裂伸长率 (%)	压缩强度 (MPa)	弯曲强度 (MPa)	热变形温度 (1.82MPa)
数据	14.10	160.10	1.70	222.00	256.20	208.90
测试标准		GB/T1043-93		GB/T1041-92	GB/T1042-79	GB/T1634-79(89)

7.4.3 硅灰石/环氧树脂复合材料

通过变换硅灰石的粒度及填充量这两个参数, 采用十字交叉法, 利用改性硅灰石和未改性硅灰石分别搅拌充填在环氧树脂中, 经固化剂固化成型脱模, 制成 12 组待测的试样。具体实验步骤及工艺条件如下:

(1) 称取适量的环氧树脂 EYD-128 置于烧杯中, 匀速搅拌 10min 以排除气泡, 根据多次试验确定搅拌速度为: 300r/min。

(2) 缓慢加入适量硅灰石, 搅拌使之与环氧树脂混合均匀。

(3) 缓慢加入环氧树脂含量 60% (Wt) 的固化剂, 匀速搅拌 40min 左右, 使三者完全混匀, 且注意排除气泡。

(4) 模具的处理, 包括: 打磨模具使之光滑, 涂适量的硅油作脱模剂。

(5) 直接倾倒法注模, 倾倒时要匀速, 从一端缓慢流到另一端。

(6) 脱模: 为了让硅灰石在环氧树脂中均匀分布, 选用室温下 24h 固化, 这就要求注模后在平整的地方室温下静置 24h 后, 方能脱模。

1. 改性硅灰石与未改性硅灰石对环氧树脂复合材料力学性能的影响

改性硅灰石和未改性硅灰石由于表面性质上的差异, 对环氧树脂的增强作用是有差异的。

图 7-12 显示了二者在对环氧树脂机械强度影响的差异。在添加量为 40% 时, 二者都表现出明显的增强作用, 且环氧树脂机械强度有随添加料粒径减小而增大的趋势。但改性后的硅灰石添加环氧树脂材料的拉伸强度、弯曲强度、压缩强度均明显高于未改性的硅灰石添加环氧树脂材料, 尤其是粒径较小和长径比较大的硅灰石 (G-9), 改性后比改性前更能增强环氧树脂的机械强度。

2. 粒径和长径比的影响

从对聚合物基复合材料的增强作用来说, 填料的粒径越小越好, 因为填料的粒径越小, 其比表面积越大, 与基体之间的接触界面增大, 相互间的作用力就越大, 同时也越容易均匀分散, 其增强作用也就越大。此外, 填料矿物的长径比也是增强聚合物基复合材料机械强度的重要因素。由于改性硅灰石粉体的粒径越细, 其微粒长径比也越大, 这使得其对复合材料增强作用就更为突出。

本实验对添加量在 30% 的不同粒径改性硅灰石/环氧树脂试样的机械性能做了测试, 从结果图 7-13 可以看出, 随着硅灰石微粒的粒径减小, 长径比的增加, 环氧树脂的机械强度明

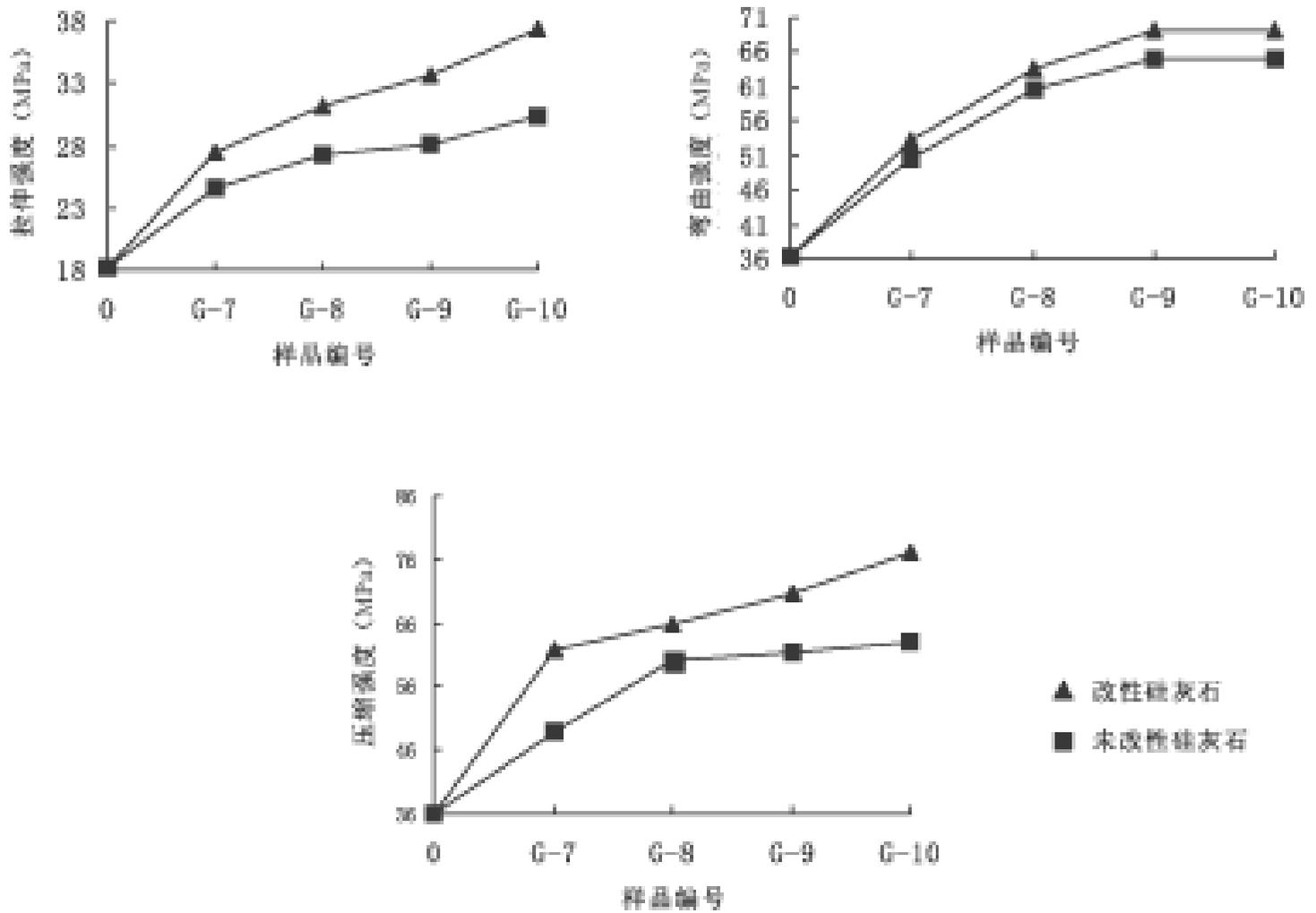


图 7-12 未改性与改性硅灰石添加环氧树脂机械强度关系

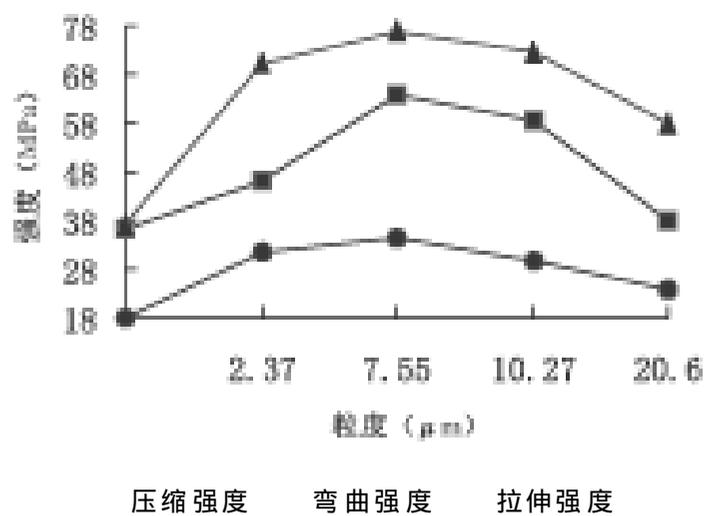


图 7-13 不同粒径改性硅灰石添加环氧树脂机械性能关系

显提高。但硅灰石粒径继续减小,其机械性能呈现下降趋势。出现转折点硅灰石平均粒径为 7.55 μm ,其增强效果最明显。对其他硅灰石不同添加量试样所做的测试结果与之类似。

3. 添加用量对硅灰石/环氧树脂性能的影响

由于未改性硅灰石与环氧树脂表面性质差异较大,两者之间相容性差,直接添加时,添加量较小,复合材料性能也不理想。硅灰石表面改性后,硅灰石表面由亲水性变为疏水性,改善了硅灰石与基体间的相容性。

由图 7-14 可以看出,改性后的硅灰石填料的增强作用通常在添加量达到 30% 之前增强作用提高最为显著,增加到 50% 时达到最高。添加量增加到 40% ~ 50%, 尽管增强作用仍有提高,但增加的幅度明显减小。相比之下,未改性的硅灰石填料添加量在 40% 时达到极限,表明硅灰石改性在不影响其增强作用的情况下,可提高其添加量。这是由于偶联剂的作用,使硅灰石与环氧树脂的相容性增强,界面亲和力变大,导致添加量增大,也利于力学性能的改善。随添加量增大,机械强度开始变大,但存在一个转折点,当添加量过大时,机械强度反而会下降,显然是由于此时硅灰石在环氧树脂中不能充分分散或者有序排列受阻,导致强度下降。

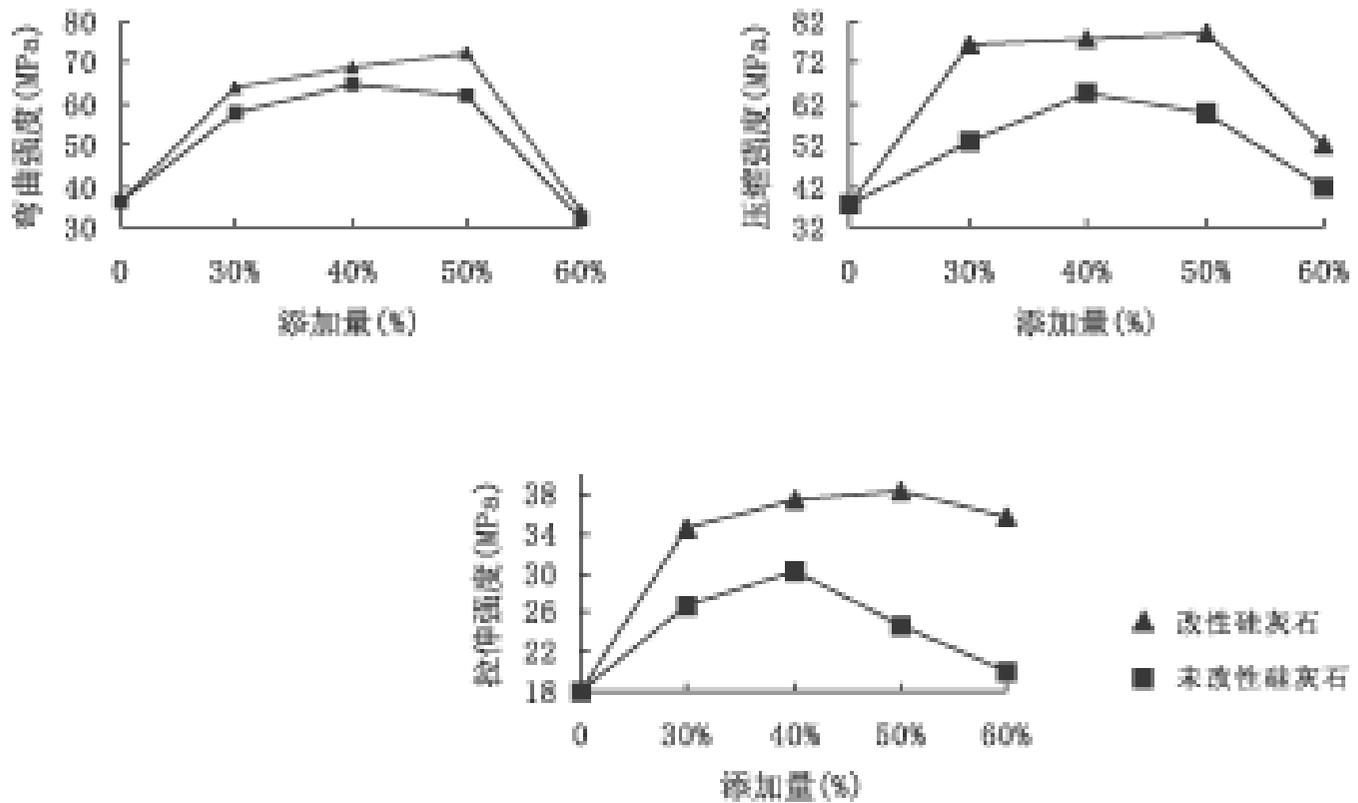


图 7-14 不同添加量硅灰石(G-9)/环氧树脂性能关系

综上所述,通过热塑性树脂聚丙烯(PP)、聚酰胺 6(PA6)和热固性环氧树脂(EP)作为基体,添加针状硅灰石复合材料制备工艺、添加量、粒径等影响增强效果和力学性能分析,得出如下结论:

(1)硅灰石/聚丙烯增强体系性能研究表明: 经过机械力化学改性处理的硅灰石添加到 PP 中,明显改善 PP 的力学性能,与纯 PP 相比,复合体系的拉伸强度提高了 8.1%, 弯曲强度提高了 3.6%, 缺口冲击强度提高了 86.4%, 断裂伸长率提高了 13.1%; 随着硅灰石粒径的减小,其机械性能呈现先上升后下降的趋势,综合力学性能最佳的硅灰石粒径为 17 μ m; 根据前人未对硅灰石添加量大于 30% 的复合材料的性能的研究,作者进行 30%、40%、45% 的添加量的系统实验研究,改性硅灰石的最佳添加量为 30% 时,硅灰石与聚丙烯综合力学性能好: 拉伸强度 33.3MPa, 弯曲强度 52.5MPa, 缺口冲击强度 8.2kJ/ m², 断裂伸长率 138%, 这些技术指标皆高于未改性硅灰石/聚丙烯复合材料和纯聚丙烯材料。

(2)硅灰石/尼龙 6 增强体系性能研究表明: 硅灰石含量相同,硅灰石粒度的减小,硅灰石增强尼龙 6 的缺口冲击强度、拉伸强度、压缩强度和伸长率均增加,但当硅灰石的粒度继续减小,材料性能提高幅度减小,最佳硅灰石平均粒径为 7.19 μ m。硅灰石含量不同,含量小于 30% 时,随着硅灰石含量的增加,材料的拉伸强度显著提高,而含量大于 30% 时,拉伸强度随

硅灰石含量的增加而大幅度降低,故硅灰石的含量不宜太高,综合机械强度高,硅灰石添加量重量比为 30%; 硅灰石与玻璃纤维配比为 1 : 1 ~ 1 : 3 时,尼龙 6 的增强效果较好,此配比范围硅灰石/ 玻璃纤维增强尼龙 6 具有较好的韧性-刚性平衡性能和较好的外观; 中粘度尼龙 6 有利于提高硅灰石/ 玻璃纤维增强尼龙 6 复合材料的力学性能; 本研究研制了尼龙 6/ 改性硅灰石/ 玻璃纤维(60/ 10/ 30)复合材料,其力学性能为:缺口冲击强度 14.1kJ/m^2 , 拉伸强度 160.1MPa , 断裂伸长率 1.7% , 压缩强度 222.0MPa , 弯曲强度 256.2MPa , 热变形温度 (1.82MPa) 208.9 。比纯尼龙缺口冲击强度提高了 34.2% , 拉伸强度提高了 117.1% , 压缩强度提高了 130.3% 。

(3)硅灰石/ 环氧树脂增强体系性能研究表明: 硅灰石含量相同,硅灰石粒度的减小,硅灰石增强环氧树脂冲击强度、拉伸强度、压缩强度、硬度均得到提高,但硅灰石粒度继续减小,材料性能减小,最佳硅灰石平均粒径为 $7.55 \mu\text{m}$; 改性硅灰石添料的增强作用添加量达到 30% 之前增强作用提高最为显著,增加到 50% 时达到最高。添加量增加到 40% ~ 50%, 尽管增强作用仍有提高,但增加的幅度明显减小,继续增加呈下降趋势。未改性的硅灰石填料添加量在 40% 时达到极限,故改性硅灰石有利添加重量含量为 $45\% \sim 50\%$; 改性硅灰石/ 环氧树脂复合材料与纯环氧树脂相比拉伸强度提高了 101.1% 、弯曲强度提高了 64.9% 、压缩强度提高了 91.3% 、硬度提高了 46.3% 。与未改性硅灰石与环氧树脂复合体系相比的拉伸强度平均提高了 29.4% 、弯曲强度平均提高了 4.4% 、压缩强度平均提高了 18.1% 、硬度平均提高了 4.9% 。

7.5 针状硅灰石在摩擦材料中的应用

传统的摩擦材料生产采用石棉作为增强材料,但由于石棉型摩擦材料的热衰退较大,不适合在制动高温条件下使用,并且石棉是强致癌物质,从 20 世纪 70 年代中期以来,人们强烈要求限制和禁止使用石棉型摩擦材料,目前欧盟各国已全面禁止使用含石棉的摩擦材料。因此,传统的石棉摩擦材料无论从环保方面还是从制动效能方面,都难以适应现代汽车工业发展的要求,研制开发无石棉摩擦材料已成为各国所关注的焦点。

二元或多元无石棉纤维混和,取各纤维的优点,避其缺点,可以取得复合协同效应。考虑到我国硅灰石和海泡石具有丰富的资源,而且二者具有一定的互补性,混合使用有可能代替石棉作为增强材料,前者可提高制品的抗拉强度、硬度;后者使得制品硬度低、柔软性好、制动平稳、使用寿命长等优点。

7.5.1 摩擦材料的配方及制备工艺

1. 原料及配方

实验所采用的树脂基体为腰果油酚醛树脂,摩擦性能调节剂有硫酸钡、氯化钠及铁黑等。采用经过表面处理的硅灰石和海泡石代替石棉作为增强材料,其中硅灰石又分为粗(粒度为 0.044mm , $L/D > 15$)和细(粒度为 0.018mm , $L/D > 12$)2 种;海泡石也分为粗(粒度为 0.28mm , $L/D > 50$)和细(粒度为 0.044mm , $L/D > 40$)2 种。

基本配方是:基体材料占 20%,增强材料占 60%,其他各种填料占 20%。根据试验配方,我们保持基体材料和填料的比例不变,使用不同的增强材料制备了 21 个样品。

2. 刹车片制备方法

汽车刹车片的制备采用干法工艺,将基体材料、增强材料和各种填料一同放入高速混料机中搅拌 5~8 min,再经热压成型,成型压力为 20MPa,热压温度为 160 ,热压时间为 10min,然后对产品进行热处理,热处理温度为 180 ,处理时间为 6h,再经表面磨削等工序,最终得到刹车片产品。

工艺流程为:各种原料→高速混合→热压成型→热处理→产品

7.5.2 摩擦材料(刹车片)的性能分析

摩擦材料在使用过程中,受到摩擦力或制动冲击力的作用,从而要求它必须具有良好的结构强度(即材料的抗冲击强度),以保证整个材料在运输、装配或铆装过程中,不会出现破裂或断裂。为此,常用冲击强度试验来验证摩擦材料在高速冲击状态下的韧性或抵抗断裂的能力,该性能的好坏,可作为判断产品质量水平的一个重要标志。根据国标 GB5763 - 1986“汽车用制动器衬片”,在 D - MS 型定速式摩擦试验机上测试;冲击强度的测试方法按照国标 GB5765 - 1986“摩擦材料冲击强度测定法”在“简支架梁式摆锤冲击试验机”上进行定速摩擦试验、CHASE(卡斯)试验和惯性台架试验。试验测试结果见表 7 - 13。

表 7 - 13 制品的冲击强度与定速摩擦测试结果

No	摩擦系数									磨损速率				冲击强度 K/ J · cm ⁻²
	(μ _F)					(μ _R)				/ 10 ⁻⁷ cm ³ (N · m) ⁻¹				
	100	150	200	250	300	250	200	150	100	100	150	200	250	
1	0.486	0.472	0.463	0.460	0.457	0.460	0.475	0.460	0.469	0.428	0.772	0.861	1.273	4.6
2	0.471	0.463	0.432	0.410	0.369	0.420	0.365	0.332	0.319	0.424	0.771	0.760	1.101	2.1
3	0.503	0.512	0.510	0.470	0.483	0.491	0.472	0.460	0.336	0.420	0.486	0.743	0.700	2.7
4	0.432	0.411	0.421	0.405	0.398	0.401	0.362	0.384	0.375	0.421	0.665	0.682	0.558	2.2
5	0.539	0.495	0.380	0.336	0.354	0.460	0.362	0.371	0.318	0.473	0.698	1.093	1.021	2.8
6	0.473	0.470	0.481	0.492	0.463	0.462	0.437	0.402	0.317	1.452	1.451	1.871	1.762	3.4
7	0.471	0.450	0.461	0.472	0.454	0.418	0.363	0.418	0.363	1.311	1.478	1.636	1.537	3.6
8	0.463	0.451	0.472	0.486	0.458	0.421	0.369	0.412	0.358	1.441	1.359	1.384	1.334	2.9
9	0.421	0.451	0.423	0.384	0.406	0.423	0.415	0.387	0.369	1.446	1.571	2.490	3.701	3.6
10	0.410	0.421	0.442	0.416	0.407	0.345	0.376	0.360	0.360	0.75	0.771	0.836	0.920	3.1
11	0.424	0.495	0.481	0.513	0.301	0.415	0.460	0.424	0.336	1.491	1.199	1.175	0.151	2.8
12	0.461	0.459	0.446	0.430	0.430	0.450	0.436	0.440	0.426	1.471	1.017	1.116	1.210	2.7
13	0.471	0.450	0.461	0.472	0.454	0.418	0.363	0.418	0.363	0.934	0.955	0.636	0.537	3.0
14	0.411	0.441	0.437	0.402	0.403	0.462	0.471	0.445	0.360	1.208	0.991	0.926	0.097	2.9
15	0.459	0.548	0.548	0.504	0.424	0.460	0.442	0.415	0.389	1.287	1.318	1.632	1.092	2.8
16	0.349	0.358	0.358	0.288	0.296	0.349	0.366	0.314	0.279	0.663	0.702	0.821	0.991	2.7
17	0.384	0.375	0.410	0.375	0.345	0.427	0.392	0.366	0.279	0.584	0.771	0.851	0.996	2.1
18	0.366	0.392	0.384	0.375	0.314	0.375	0.384	0.392	0.323	0.741	0.775	1.021	1.201	1.9
19	0.384	0.392	0.384	0.375	0.349	0.392	0.384	0.392	0.375	0.451	0.501	0.663	0.752	4.3
20	0.392	0.427	0.401	0.358	0.371	0.427	0.401	0.392	0.384	0.487	0.583	0.741	1.021	3.9
21	0.375	0.445	0.419	0.392	0.349	0.410	0.392	0.401	0.358	0.558	0.632	0.754	0.957	3.4
GB*	0.25 - 0.65	0.25 - 0.70	0.25 - 0.70	0.20 - 0.70	0.15 - 0.70	0.20 - 0.70	0.25 - 0.70	0.25 - 0.70	0.25 - 0.65	0.5	0.7	1.0	1.5	2.9

注: GB 栏摩擦系数与磨损率表示 GB5763 - 1998 中指标,冲击强度表示 GB6765 - 1986 中指标,μ_F 表示衰退摩擦系数,μ_R 表示恢复摩擦系数。

从表 7-13 结果看,可得出如下结论:

(1)从冲击强度 κ 数值看,三种增强材料(石棉、纤维海泡石和针状硅灰石)摩擦系数均达到国标;在温度较高时,磨损率亦达到国标;冲击强度达到国标的配方较多,但与石棉型刹车片(1号)接近的冲击强度只有 19 号配方。

(2)在基体材料和调节剂不变的情况下,采用粒度 0.018mm , $L/D > 12$ 硬酯酸改性细粒针状硅灰石和粒度 0.28mm , $L/D > 50$ 硬酯酸改性粗粒纤维状海泡石按 1:6 比例混合(19号制品)作为汽车刹车片的增强材料,经冲击强度测试和定速摩擦试验,其性能最佳。

(3)对研制的刹车片(19号制品)再进行卡斯试验及台架试验,各项性能已达到汽车刹车片国标要求,表明采用针状硅灰石和纤维状海泡石 2 种工业矿物混合替代石棉作为摩擦材料的增强材料是完全可行的。

7.6 硅灰石酸法制备白炭黑

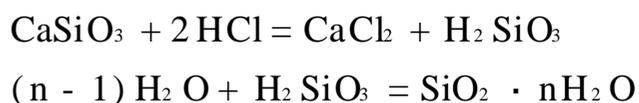
白炭黑是一种人工合成的无定形二氧化硅超微粒子填料,通常粒径在 $0.3\mu\text{m}$ 以下。白炭黑由于其耐酸、耐碱、耐高温及良好的电绝缘性能和分散性能,因而被广泛应用于橡胶、塑料、造纸、涂料、日用化工等行业,成为化工行业中最热门的产品之一。白炭黑用量最大的领域是在橡胶行业中作为最佳白色补强填料。

白炭黑生产有物理法和化学法两种。由于化学法生产的白炭黑要比物理法生产的活性好、补强性能高,故已成为白炭黑生产的主要方法。按生产工艺的不同,化学法又可分为干法热解和湿法沉淀两种。受原料、能耗、成本等多方面因素的影响,目前主要采用酸沉淀工艺生产白炭黑。世界白炭黑主要生产地是美国和西欧。西方国家白炭黑年产量为 92 万吨左右,酸沉淀法生产约占 84 万吨。

近年来,由于国内胶鞋及轮胎工业的发展,刺激了作为橡胶补强剂的白炭黑生产的快速增长。国内填料用白炭黑主要以石英砂为原料制成水玻璃后,再以沉淀法生产,该生产工艺耗用大量纯碱和酸,生产成本低。为此,许多生产企业正在探索用其他工业矿物(如蛇纹石、硅灰石等)生产白炭黑的工艺。

7.6.1 硅灰石酸法制备白炭黑的原理及工艺流程

硅灰石制备白炭黑基本原理是利用强酸与硅灰石反应,首先缩合成溶胶,接着将溶胶转化成水凝胶,其反应式如下:



硅灰石酸法制备白炭黑工艺流程见图 7-15。

7.6.2 硅灰石酸法制备白炭黑的影响因素

硅灰石与盐酸反应属于固液两相反应,影响反应效果因素很多。如硅灰石粒度、盐酸浓度、反应温度及反应时间等。

1. 硅灰石粒度

硅灰石与盐酸反应过程中会产生絮凝状的硅溶胶。两者的反应速度受固液相界面两侧传质速率控制。从化学活性及反应动力学看, Ca^{2+} 向溶液中传质和 H^+ 向固相传质速率较快,但

生成的硅溶胶向液相传质速率较慢,而且随着反应的进行,紧靠固液相界面的液相层硅溶胶浓度增大,粘度也增大,这进一步降低了硅灰石颗粒表面的硅溶胶向液相扩散的速率,从而使硅溶胶在硅灰石外层越积越厚,同时也阻碍 Ca^{2+} 和 H^+ 的迁移。为了防止或减弱这种不利的情况出现,我们一方面用搅拌来扰动固液界面附近反应,使之失去平衡;另一方面通过减小硅灰石粒度,以增加固液两相接触的面积,加快反应的速度,缩短硅溶胶扩散的距离。我们用 120 目筛、200 目筛和 200 目筛以下三种硅灰石粉样在同样条件下与盐酸进行反应,结果发现,200 目的硅灰石样反应后,制得的白炭黑白度比 120 目粉样的反应产物要高得多。这说明硅灰石制白炭黑时,其粒度越细越好,但从生产成本考虑,粒度越细,成本也越高。初步的经济评价表明,硅灰石的粒度控制在 200 目左右比较合适。

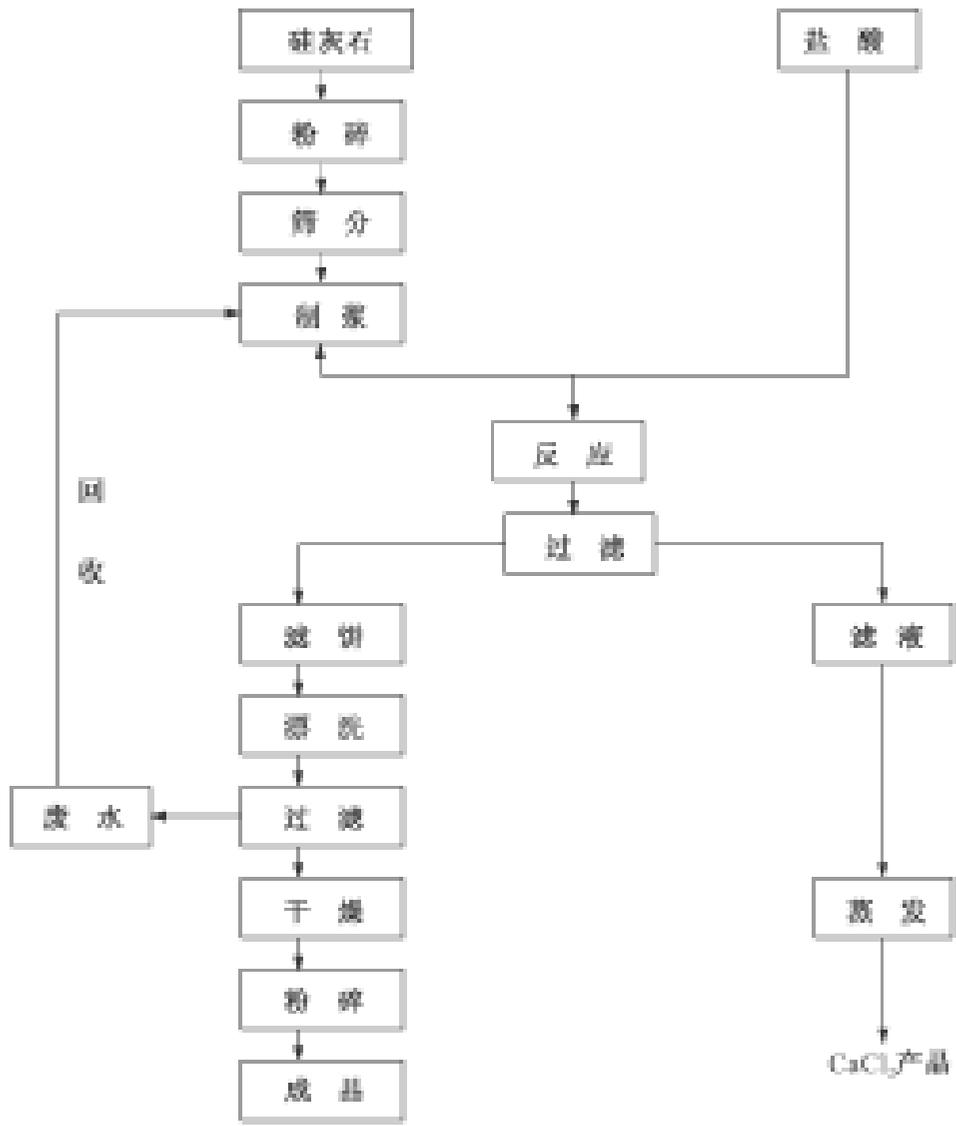


图 7-15 硅灰石酸法制备白炭黑工艺流程图

2. 盐酸浓度

盐酸过浓或过稀对反应都不利。若盐酸浓度过大,起始阶段的反应可能比较迅速,在很短时间内就生成大量的硅溶胶,迅速覆盖了未反应的硅灰石,把盐酸与硅灰石隔开,从而使 Ca^{2+} 和 H^+ 向硅灰石表面扩散的速度大大降低,这就严重影响了硅灰石的完全反应。若盐酸浓度过稀,反应的进程比较缓慢,单位时间内形成的硅溶胶就会减少;另外, H^+ 浓度的降低,会使 H^+ 的扩散动力减弱,通过溶胶到达硅灰石表面的 H^+ 就会大为减少。所以,盐酸过稀对反应的完成也不利。要使硅灰石与盐酸在一定时间内反应完全,控制盐酸的浓度为 1—2 较好。

3. 反应温度

尽管硅灰石与盐酸的反应为放热反应,但当温度低于 50℃ 时,两者反应十分缓慢。已有

研究表明,当温度低于 50 ℃ 时, SiO₂ 的成核及粒子的增长过程极为缓慢,所以反应前应把盐酸溶液或硅灰石粉碎预热。由试验可知,在 80 ~ 90 ℃ 范围内,反应进行得比较完全,沉淀出的白炭黑质量也较好。

4. 反应时间

在同样粒度下,硅灰石与盐酸的反应程度随反应时间的增加而提高。

7.7 硅灰石的合成

在美国、丹麦、意大利、英国、日本和前苏联,合成偏硅酸钙的工业性生产,已经好些年了。合成硅灰石的电阻值较大,数值为 $1.6 \sim 1.7 \times 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$,高频介电损耗低,所以适合于制作低损耗电瓷。而丹麦和意大利的合成硅灰石,则用于釉面砖和路面材料,其他用途类似于天然硅灰石。

7.7.1 熔融法

将天然原料高温熔化后水淬成玻璃,再把玻璃结晶为硅灰石。

硅灰石的化学成分理论值为 SiO₂ 51.7%, CaO 48.3%, 其熔点 1540 ℃, 这种组成要达到工业生产的流动性,熔化温度必须在 1600 ℃ 以上,这是目前一般池窑很难达到的,或者窑炉的寿命短,不经济。因此,我们根据硅灰石的类质同象替代的实验结果,确定适当掺入白云石的量,作为助熔剂,以部分镁去替代硅灰石的钙,并运用铸石岩浆的理论,探索硅灰石的余硅指数。将所用配方的物料成分,投于奥斯曼等的 CaO - MgO - Al₂O₃ - SiO₂ 系统相图中,最佳配方处于 CaSiO_3 内,靠近鳞石英处,熔点 1350 ℃ 左右,熔化温度低。因此,一般工业池窑就能满足要求,1500 ℃ 的熔化温度所获得的岩浆,在 1400 ℃ 仍然保留有相当好的流动性,对于工业生产极其有利。

7.7.2 烧结法

在高温下煅烧含氧化钙和氧化硅的原料,通过固相反应生成假硅灰石。采用的原料有方解石、白垩、硅石、石英砂,原料按理论分子比(CaO : SiO₂ = 1 : 1)配料,混合物在 1260 ℃ 以上煅烧,大量生成 CaSiO₃。化工原料如纯的碳酸钙和石英于 1300 ℃ 加热,也能大量生成 CaSiO₃。高温下延长保温时间,可增加硅灰石的生成量,但一般不超过 3 小时。如日本小野田水泥厂使用了回转窑,煅烧温度为 1350 ℃,合成了硅灰石。

7.7.3 水溶液合成法

将含钙和硅的原料调成溶液,使它们在水溶液中发生反应。如把化学纯的硅酸钠溶液和纯的石灰乳,按理论分子比配料、混合、搅拌,然后真空过滤,得到含水偏硅酸钙(CaSiO₃ · 8H₂O)。为了除去半成品中所含的 Na⁺,要用蒸馏水及洗涤剂冲洗多次,再加入挥发剂,在高温(> 1150 ℃)下煅烧,则可得到较纯的硅灰石。

7.7.4 蒸压合成法

在蒸压釜中合成含水偏硅酸钙,再经过高温煅烧得到硅灰石。

先将石灰乳和粉状石英的泥浆在蒸压釜中混合蒸煮,然后高温下煅烧,在 < 1100 ℃ 加热

所得物相为低温相硅灰石,加热至 1 200 得到高温相硅灰石。

7.7.5 磷渣改造法

将生产黄磷的渣,掺加硅石经高温处理得到硅灰石。

在黄磷的生产工艺中,磷矿石、硅石和焦炭在密封式电弧炉中熔融,通过下述反应生成熔融矿渣:



一般每产一吨黄磷,就有副产品 7.5 吨磷渣,磷渣的成分中约含 SiO_2 (41% ~ 44%), CaO (43% ~ 46%),很接近于硅灰石,但部分为非晶质,并混有碳和水溶性碱。因此,直接添加矿渣于坯体,经过烧成还会残留碳,出现烧成呈色,并且碱在坯体的干燥过程中,被浓液集中在坯体表面,或其边缘部分,使烧结不均匀。所以,采用添加氧化硅,调整磷渣的成分,使 $\text{CaO} : \text{SiO}_2 = 1.12 \sim 1.5$ (克分子),经 1 100 以上煅烧后再使用,可以完全消除碱。

第八章 蒙脱石粘土矿物功能复合材料

粘土矿物是一种特殊含水的层状硅酸盐, 粒径小于 $2\mu\text{m}$, 结构上无序, 具有过渡性。这里讨论的主要是蒙脱石粘土矿物。蒙脱石构成了膨润土的主体, 全球分布广泛, 我国有 26 个省(自治区)有膨润土, 资源达 75 亿吨以上, 其中探明储量 B + C + D 级 23 亿吨, 居世界之首。大型以上矿床 12 个, 储量达 18.6 亿吨, 约占总储量的 80% 以上。本章主要介绍蒙脱石矿物的一般特征, 柱撑蒙脱石的制备工艺, 蒙脱石/环氧树脂纳米复合材料及蒙脱石/丙烯酸钠吸水功能复合材料等内容。

8.1 蒙脱石矿物的一般特性

8.1.1 蒙脱石晶体化学性质概述

蒙皂石 (Smectite) 族矿物包括蒙脱石 (Montmorillonite) 亚族和皂石 (Saponite) 亚族。蒙脱石的化学成分式为 $\text{Na}_2\text{Al}_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 。蒙皂石族矿物属于具有 2-1 型结构的铝硅酸盐矿物, 即结构的单位晶层为两片 Si-O 四面体晶片中间夹一片 Al-O 八面体晶片, 晶片之间以氧联结。在蒙脱石的晶体结构中, 铝氧八面体晶片的单元晶胞中, 当阳离子的位置由三价的铝填充时, 六个阳离子的位置剩下两个空位, 所以蒙脱石属二八面体型粘土矿物(图 8-1)。

在蒙脱石晶格中普遍存在异价类质同象置换, 即四面体中的 Si^{4+} 被 Al^{3+} 置换, 八面体中的 Al^{3+} 被 Mg^{2+} 或 Fe^{2+} 等低价阳离子置换, 但阳离子置换主要发生在八面体中。这种低价阳离子置换高价阳离子的数量一般不超过 15%, 即每个单位晶胞约有 0.66 个剩余负电荷, 相当于每 100g 蒙脱石具有 80 ~ 150mmol 的负电荷, 也就是蒙脱石颗粒每平方厘米的表面上的电荷密度约为 3.5×10^4 静电单位(约为 11.7 微库伦)。这种由于蒙脱石结构层中的阳离子异价类质同象置换产生的负电荷, 称为永久负电荷。蒙脱石的永久性负电荷占负电荷的 95%。显然蒙脱石层间永久负电荷量值大小只取决于晶格中类质同象置换的多少, 是一个常数值。

产生蒙脱石结构单元层荷负电的另一个因素是蒙脱石端面的八面体晶片和四面体晶片中的部分未公用的氧原子, 以及晶体边缘裸露的 Al-OH、Fe-OH、Si-OH 等羟值, 在碱性

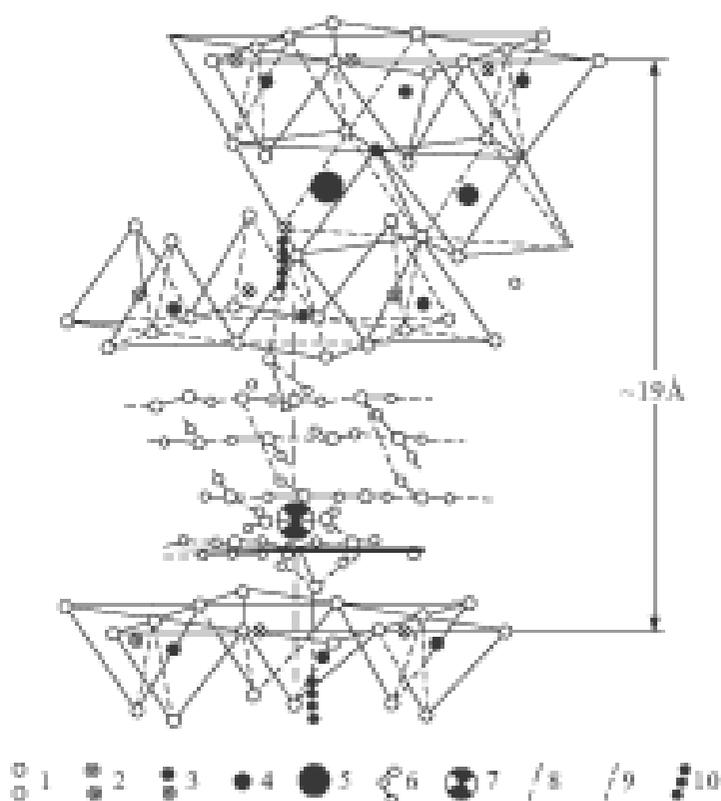


图 8-1 蒙脱石的晶体结构图

(据埃里什 M.B 等, 1980)

1. 氧
2. 羟基
3. 硅
4. Al, Fe³⁺
5. 镁
6. 水分子
7. 层间阳离子
8. 电价键
9. 氢分子键
10. 氢羟基键

条件下离解将产生负电荷,这类随介质 pH 值变化而变化的负电荷称为可变负电荷。为了保持电中性,在单元晶层之间吸附了 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等水化阳离子。由于铝氧八面体产生的负电荷距分布于单元晶层间的阳离子较远,对这些阳离子的束缚力较弱,使这些阳离子具有可交换性。

蒙脱石晶体中具有可交换性阳离子是其重要的晶体化学性质,钙基膨润土改性为钠基膨润土,制取活性白土、柱撑蒙脱石等都是利用蒙脱石的这一基本性质,只是各自的工艺条件不同。

8.1.2 膨润土的物理化学性质

1. 样品来源

本节以新疆奇台县西黑山膨润土矿为例。矿区东侧 4km 处为奇台至北塔山牧场公路通过,交通方便。

矿区地貌为低山丘陵区,海拔 700~800m。矿体埋藏浅,上覆地层风化剥蚀严重,矿体出露好,便于露天开采。经工程控制,已求得 D 级储量为 183 万 t。

共采取试验样品 1.5t,其中钠基土 1t,钙钠基土 0.5t。

2. 样品的化学成分及阳离子交换量

钠基土样品的化学分析结果见表 8-1;钙钠基土样品的化学成分见表 8-2。

表 8-1 钠基土样品的化学分析结果

成分	Al_2O_3	SiO_2	CaO	MgO	FeO	Fe_2O_3
含量 wt%	16.52	57.44	1.20	4.26	0.84	4.28
成分	K_2O	K_2O	TiO_2	MnO	S	H_2O^+
含量 wt%	0.43	3.35	0.54	0.055	0.16	8.55
成分	OH^-					
含量 wt%	9.43					

样品的阳离子交换总量及盐基分量为

CEC	E(K)	E(Na)	E(Ca)	E(Mg)	E(Fe)
82.5	0.8	55.8	16.8	8.8	0.1
胶质价(mV 15.0g)	膨胀容(mV 1.00g)		pH		
96.0	24.0		9.3		

表 8-2 钙钠基土样品的化学成分(wt%)

成分	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O
含量 wt%	52.84	18.10	3.11	3.48	2.49	0.29	3.00
CEC	E(Ca)	E(Mg)	E(K)	E(Na)	吸蓝量	碱性系数	
61.67	33.52	6.05	0.35	36.46	122.5mmol/g	0.93	

无论钠基土还是钙钠基土,矿石中蒙脱石含量较高,阳离子交换能力较大,属高硅低铝矿石,由于矿石含蒙脱石较高,阳离子交换能力大,是制取活性白土、柱撑蒙脱石的较理想原料。

3. 样品的矿物成分

通过显微镜下鉴定、X射线衍射分析、红外吸收光谱分析、差热分析、穆斯堡尔谱分析、扫描电镜分析等方法,查清了样品的矿物成分和矿物含量。

样品中的矿物成分以钠质蒙脱石为主,约占 75% ~ 80%,其次是石英(方英石),约占 10% ~ 15%,针铁矿(赤铁矿)约占 4% ~ 5%,还有少量的高岭石、伊利石、黄铁矿、碳酸盐矿物等。影响选矿提纯蒙脱石的主要原因是矿石中的石英和针铁矿(赤铁矿),粒度很细,只有几个 μm ,与蒙脱石嵌布密切,很难分选开。

8.1.3 蒙脱石的提纯

本节以新疆黑山膨润土为例。经“原矿超细磨分级”、“旋流器溢流超细磨分级”、“强磁—超细磨—分级流程”及“手选—强磁—搅拌分级”试验研究,以手选—强磁—搅拌分级流程最佳。如图 8-2,分析结果如表 8-3、表 8-4。细级别的蒙脱石纯度为 95.60%。

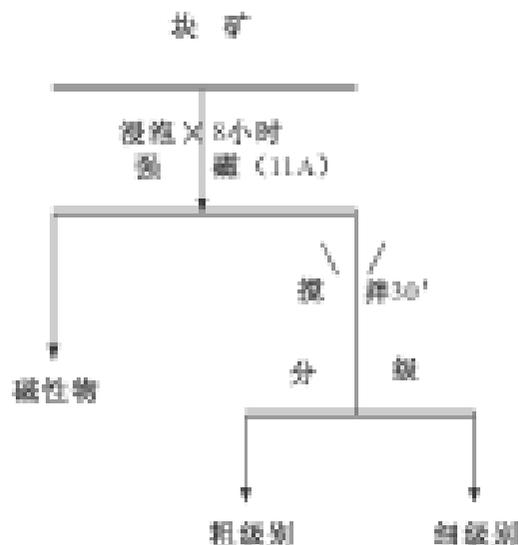


图 8-2 块矿强磁搅拌分级流程图

表 8-3 块矿强磁搅拌分级试验结果

产品名称	产率 (%)	蒙脱石 (wt%)
细级别	45.86	95.60
粗级别	48.85	85.33
磁矿	5.29	79.33
原矿	100.00	88.00

表 8-4 精矿的化学分析结果

精矿 组分 含量 (wt%)	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃
	蒙脱石含量 88.78%	14.64	53.07	0.72	0.27	1.26	5.65
蒙脱石含量 95.60%	12.78	52.66	0.92	0.25	0.95	5.25	4.34

8.2 柱撑蒙脱石的合成工艺

柱撑粘土(Pillared Clays, PILC)作为一种新型的离子—分子筛、催化剂实际是一种分子级复合材料。用途十分广泛,受到石油冶炼、化学工业的高度重视。所谓柱撑粘土就是柱化剂(或称交联剂)在粘土矿物晶层间呈“柱状”支撑,加大了粘土矿物晶层间距,具有大孔径、大比表面积、微孔量高、表面酸性强、耐热性好等特点,是一种新类型沸石层柱状催化剂。在柱撑粘土的研究中,柱撑蒙脱石相对研究较多,其中尤其是 Al-PILC,即以羟基铝聚合物(具有 Keg-

gin 离子结构)作柱化剂的柱撑蒙脱石研究的更多,因为 Al-PILC 是研究其他种类的 PILC 的基础。

自 1977 年 Brindley 和 Sempels 用羟基铝作柱化剂成功研制出柱撑蒙脱石以来,多核金属阳离子已成为最理想的柱化剂,先后研制出 Zr-PILC(以羟基锆作柱化剂)、羟基铬、羟基钛、羟基 Al-Cr、羟基 Al-Zr、羟基 Al-M(M 为过渡金属阳离子)、羟基 Al-Ca、羟基 Nb-Ta 等作柱化剂的柱撑粘土。我国赵东源等人对 PILC 的研究开展较早,也较深入。至今,Al-PILC 的热稳定性最好,并具有较强的酸性。

不同金属复合离子笼(即不同基型)有不同的理化性能,因而有不同的工业用途。如可用作石油工业的新型催化裂化剂,化学工业的综合催化剂载体和吸附剂,新型环保材料等,而且其又可作为一类新型复合材料的载料。

这一研究领域领先的国家有美国、瑞典、法国、加拿大、日本。国内主要由综合性大学的化学系及化学界进行一些工作。国内外的的工作主要从纯化学的角度出发,我们即以天然粘土矿物作为载体来进行研究。

本节着重介绍利用新疆的膨润土制作柱撑蒙脱石的工艺。

为了插层,往往使用钠基或钠化蒙脱石;可根据蒙脱石中元素比 $\left[\frac{Na^+ + K^+}{Ca^{++}} \right]$,阳离子交换量比 $\left[\frac{E(Na) + E(k)}{E(Ca)} \right]$ 及 x 衍射 $d_{(001)}$ 大小来确定($d_{(001)}$ 由 1.5nm 减小到 1.25nm)。

用于合成柱撑蒙脱石实验样品是经选矿提纯的样品。

柱撑溶液(柱化剂或又称交联剂)的制备方法主要有三种:一是聚合羟基金属离子法,这是最常用也是研究较多的方法,适合用于能形成聚合羟基离子的元素,如:Al、Zr、Cr、Fe 等;二是凝胶分散法,用这种方法制得的柱撑粘土层间距大小不均匀;三是金属离子的络合物法,此法适合于能与 CO 或者有机物形成络合物的金属元素,用这种方法制得的柱撑粘土热稳定性差。

本试验柱撑溶液的制备采用的是羟基金属离子法。用 NaOH 水溶液水解 $AlCl_3$ 水溶液,制取具有 Keggin 结构的羟基铝十三聚体 $-[AlO_4 Al_{12} (OH)_{24} (OH)_{12}]^{7+}$ 柱化剂。

合成柱撑蒙脱石流程如图 8-3。

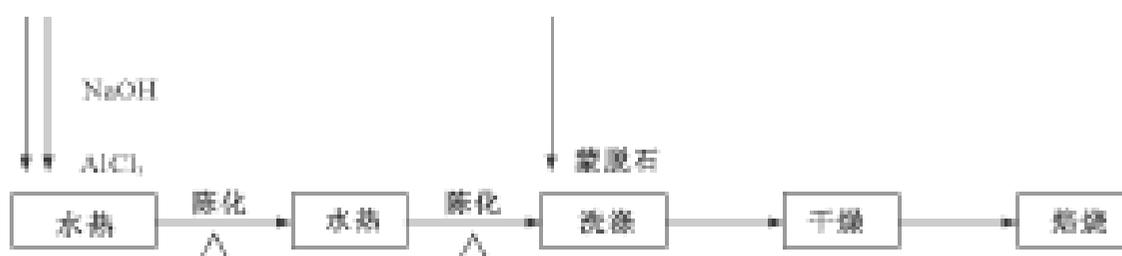


图 8-3 合成柱撑蒙脱石流程

1. 柱撑蒙脱石的合成

取 3g 提纯后的样品(粒度 $< 2\mu m$)分散到 200ml 去离子水中,控制温度,在不断搅拌条件下加入配制好的柱化液,使 Al 土 = 5mmol/g,反应 1 小时,陈化、洗涤、干燥、焙烧,测 $d_{(001)}$ 值。

在合成柱撑蒙脱石的过程中,柱撑溶液 pH 值、柱撑反应过程中的温度、干燥方式、焙烧温度等因素都对柱撑蒙脱石的 $d_{(001)}$ 值、比表面积、孔隙率等有直接影响。

2. 产品质量

对柱撑蒙脱石产品进行核磁共振分析、X 衍射分析、红外光谱及吡啶吸附分析,所研制的

柱撑蒙脱石的晶层间距和热稳定性(见表 8-5)均已达国内外领先水平。具体质量指标:室温 $d_{(001)} = 19.362$;350 $d_{(001)} = 19.194$;500 $d_{(001)} = 19.028$;600 $d_{(001)} = 18.243$;比表面积 $424.8640\text{m}^2/\text{g}$;单点总孔洞体积 $0.403854\text{cc}/\text{g}$ 。

表 8-5 国内外获得的铝系柱撑蒙脱石 $d_{(001)}$ 数据对比()

研究单位及研究者	室温	100 ~ 120	300	350 ~ 400	500 ~ 550	600
武汉地大 1997	19.559		19.320		17.55	
南京岩矿中心 1998	19.179				18.158	
赵东源 1993			18.8		17.8	
O.lahadny - Sarc 1994	19.22			17.67	17.46	
郝玉芝 1992					17.6	
F.Flgveras 1998		18.1				17.7
C.Pesguera 1991	18.8	18.4	17.7		17.5	
R.A.Schooheydt 1994	18.5	18.5		18.2	17.9	
A.Scvtz 1987	19.5	18.8		17.6		
P.B.Malla 1993	19.1				17.8	
A.Gil 1994				18.4		
J.M.Trillo 1993			18.2		17.2	
D.Plee 1987					17.5	
D.T.Btenakoon 1987	22				18	
J.T.Kloprogge 1994	18.8					
郑州综合所 1998	19.362			19.194	19.028	18.234

目前,Zr基及稀土基柱撑蒙脱石 $d_{(001)}$ 达 21.5 ,交换性好,是良好的环保材料。相应柱撑累托石 $d_{(001)}$ 达 29~30 ,Ti基柱撑累托石 $d_{(001)} > 36$;它们在 500 较稳定,做催化裂化剂很有前景。

管俊芳博士(2003)首次提出锆基聚核阳离子 $[\text{Zr}_2\text{O}_6(\text{OH})_{12}(\text{OH}_2)_{12}]^{4+}$ 由 7 个 $[\text{ZrO}_6]$ 八面体组成,上面 3 个 $[\text{ZrO}_6]$ 八面体和下面 3 个 $[\text{ZrO}_6]$ 八面体错动 60° 或 120° 和 180° ,中间是 1 个平躺的 $[\text{ZrO}_6]$ 八面体及提出锆基柱撑蒙脱石的结构模型。锆基柱撑蒙脱石材料具有 $0.52 \times 0.52 \times 1.2\text{nm}$ 大小的通道,理论孔道率为 80%,有效孔道率为 50%。它们对 Pb^{2+} 等重金属离子有较好的吸附作用;对有机染液有较好的脱色能力。

目前,柱撑蒙脱石距应用石油—化工等工业生产中还有一段距离,尚有许多问题有待解决。如:具有催化活性的金属离子如何进入到柱撑蒙脱石层间;如何保存已制好的柱撑蒙脱石成品,使其不因保存时间长出现柱子塌陷等问题。

8.3 蒙脱石/环氧树脂纳米复合材料的制备

近年来,粘土矿物/聚合物纳米复合材料成为一个新的研究热点,已引起人们的广泛关注。这种材料并不是聚合物与粘土矿物的简单加和,而是由两者至少在一个方向以纳米级大小(1

~ 100nm) 复合而成的材料, 它综合了有机、无机、纳米材料的性质, 具有超过一般复合材料的性能, 为聚合物提高耐热性的同时, 也增强其韧性及强度提供了可能。

在粘土矿物/聚合物纳米复合材料中, 增强剂为纳米级粘土矿物粒子, 它具有显著的表面效应、量子效应、尺寸效应, 这使得它与基体树脂的界面结合力极强, 从而解决了二者之间的界面问题, 并有利于基体与增强剂之间的协同效应, 更好地综合刚性粒子与基体树脂的优点。粘土矿物/聚合物纳米复合材料具有与传统填料复合材料显著不同的性能, 在粘土矿物含量远远低于传统玻璃纤维或矿物补强聚合物中的填料含量时, 就能使复合材料既表现出优良的刚度、强度和热稳定性、尺寸稳定性, 又具备有机聚合物的断裂性能、弹性模量、韧性、可加工性和介电性能。这些性能的提高将使这类新材料在汽车、飞机、电子、建筑、化工、新型高效催化剂、生物材料和环境保护材料等技术领域得到日益广泛的应用。由于所含无机相很少, 因此重量一般比填充聚合物的轻, 而且可采用一般适用于未填充聚合物的加工技术, 如挤出、注塑、浇注等。

粘土矿物作为增强剂大多采用层状硅酸盐, 其典型代表是蒙脱石, 它具有价格低廉, 资源丰富的优点。这种材料的基体聚合物可为尼龙、塑料、聚酰胺、橡胶、环氧树脂、不饱和聚酯等。

粘土矿物/聚合物纳米复合材料的制备是采用纳米颗粒原位生成法, 它的无机相纳米微粒不是预先制备的, 而是在反应中就地生成的。无论采用什么方法, 都必须先将粘土矿物有机化, 然后将有机化以后的粘土矿物作为主体, 利用蒙脱石层间作用力弱小的特点, 将聚合物插入其层间, 使粘土矿物层间扩展、分离, 最终使粘土矿物以单层形式, 均匀分散在聚合物中。这种方法避免了纳米粒子直接使用时的改性问题及团聚问题, 而且蒙脱石的片层与硅酸盐矿物一样具有很高的强度和硬度, 聚合物插入蒙脱石层间以后, 消除了片层之间的滑动性, 克服了蒙脱石的松散性而充分发挥其硅酸盐片层的坚硬性和刚性。由于粘土矿物的单层厚度仅有 1nm 左右, 这就相当于将纳米级粘土矿物离子填充在聚合物中。有粘土矿物粒子分散在有机聚合物骨架中, 承受负载的填料, 以其大的表面积与骨架材料相互作用, 有助于降低聚合物键的能动性, 这种相互作用提高了纳米级复合材料的韧性和其他机械性能。目前制备的方法有:

1. 单体插入一层间原位聚合法

该方法通常采用单体嵌入粘土矿物, 然后在层间进行原位聚合。具体方法是先使单体通过阳离子交换或络合作用插入有机粘土矿物层间, 然后加入另一单体引发聚合反应。该法已用于丁二烯、丙烯腈、甲基丙烯腈、丙烯酰胺、4-乙烯基吡啶、己内酰胺、甲基丙烯酸甲酯、环氧树脂、苯乙烯等单体的插入。

2. 聚合物溶液直接插入法

此法是将处理后的粘土矿物微粒浸泡在一些线形聚合物溶液中, 加热、搅拌一定时间后, 这些聚合物可通过吸附作用, 直接插入到粘土矿物层间, 然后再把此溶液分散在长方玻璃板上, 蒸发掉溶剂, 在 N_2 的保护下加热至一定温度和一定时间, 就可以得到粘土矿物/聚合物纳米复合材料。在制备过程中, 一般还需加入表面活性剂以降低粘土矿物的表面活性, 防止粘土矿物微粒的凝聚。已实现的有蒙脱石/聚环氧乙烷、蒙脱石/聚乙烯醇、蒙脱石/聚丙烯酰胺、蒙脱石/聚乙二醇等复合材料都是用该法制备。

3. 聚合物熔融直接插入法

该方法是将粘土矿物和聚合物混合后, 加热到聚合物软化点以上, 使聚合物插入粘土矿物层间, 这也是一个熵增过程。如聚乙二醇、聚苯乙烯、聚偏氟乙烯插入亲油粘土矿物夹层。

8.3.1 有机蒙脱石的制备

1. 实验流程见图 8-4。

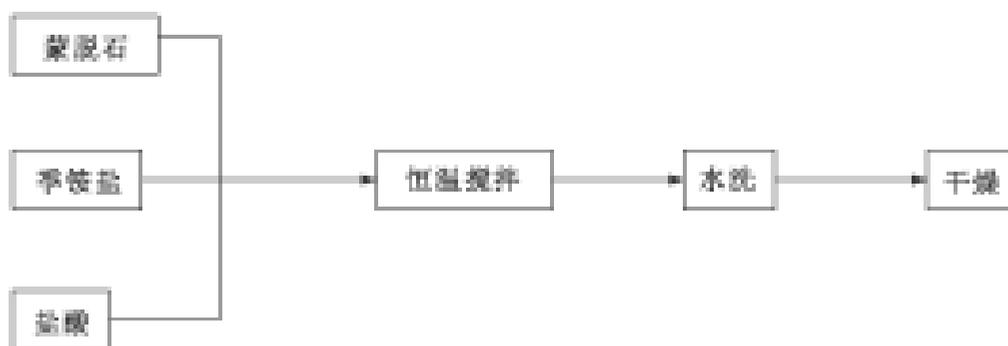


图 8-4 有机蒙脱石的制备工艺流程图

2. 实验步骤及表征

(1) 对钠基蒙脱石进行 200 目筛分, 取筛下所得钠基蒙脱石。

(2) 称取一定量的十八烷基三甲基氯化铵, 溶于 400 毫升水中, 制成无色透明溶液, 按比例加入蒙脱石, 此时溶液为淡黄色悬浮液, 加入一定量的盐酸, 并用酸度计测试其 pH 值。加热搅拌一段时间后, 蒙脱石下沉, 变为疏水性黄白色沉淀。

(3) 将上述步骤所得混合液高速离心分离(7 000rpm), 再用蒸馏水洗涤, 反复数次直至分离液中不含 Cl^- 为止(加入 AgNO_3 不产生沉淀)。

(4) 干燥有机蒙脱石。

(5) 对制备的有机蒙脱石用 IR 分析其有机官能团, 用 XRD 分析其层间距的变化。

为了考察蒙脱石有机化反应过程中各种影响因素的显著性水平, 实验进行了正交实验分析。为了方便讨论, 选择时间、温度、蒙脱石与插层剂的比值、溶液 pH 值四个因素, 每个因素取五个值即五水平, 时间为 1h、2h、3h、4h、6h, 温度为 40、60、75、85、100, 蒙脱石与插层剂的比值为 5-1、5-2、5-3、5-4、5-5, 溶液 pH 值为 1、2、3、4、5。

3. IR 测试结果分析

钠基蒙脱石及有机蒙脱石的 IR 谱图如图 8-5 所示, 在 $1\ 034\text{cm}^{-1}$ 的强烈吸收带为 Si-O-Si 骨架振动, 而在 $800\sim 400\text{cm}^{-1}$ 为硅氧四面体和铝氧八面体的内部振动。在 $2\ 918\text{cm}^{-1}$ 、 $2\ 850\text{cm}^{-1}$ 出现强吸收带, 为亚甲基的伸缩振动峰, $1\ 469\text{cm}^{-1}$ 为亚甲基弯曲峰, 并在 721cm^{-1} 处出现了明显吸收谱带, 为有机基团(CH_2), 且 $n > 4$ 的吸收峰, 表明季铵盐有机链确实嵌入蒙脱石的硅酸盐晶层内。

4. XRD 测试结果分析

钠基蒙脱石及有机改性蒙脱石的 XRD 谱图如图 8-6 所示。在该 XRD 图谱中, 衍射峰为硅酸盐片层(001)面的衍射峰, 根据 Bragg 方程 $2d\sin\theta = \lambda$ 可以计算出蒙脱石的硅酸盐片层之间的平均距离, 即(001)面间的距离 $d_{(001)}$, θ 为半衍射角, λ 为入射 X 射线的波长($\lambda = 0.154\text{nm}$)。由图 8-5 可知有机改性后, 蒙脱石层间距 $d_{(001)}$ 从 1.240nm 增大为 4.053nm 。这进一步说明了 C-18 插入了蒙脱石的层间, 这种体积较大的有机基团取代了钠基蒙脱石层间的钠、钙离子, 而使片层间距增大。从衍射图谱中还可以看出, 浙江的有机蒙脱石的层间距也被撑大至 2.57nm , 说明其也经过了有机阳离子交换反应, 但由于阳离子交换不充分或有机插层剂的差异导致浙江的有机蒙脱石没有本实验所做的有机蒙脱石的层间距大。研究表明:

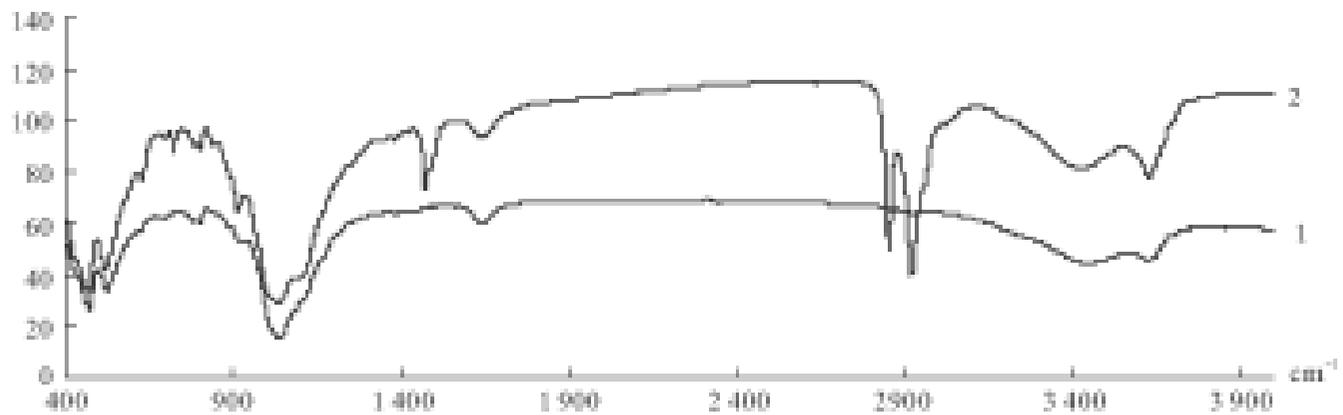


图 8-5 钠基蒙脱石(1)、自制有机蒙脱石(2)的 IR 图

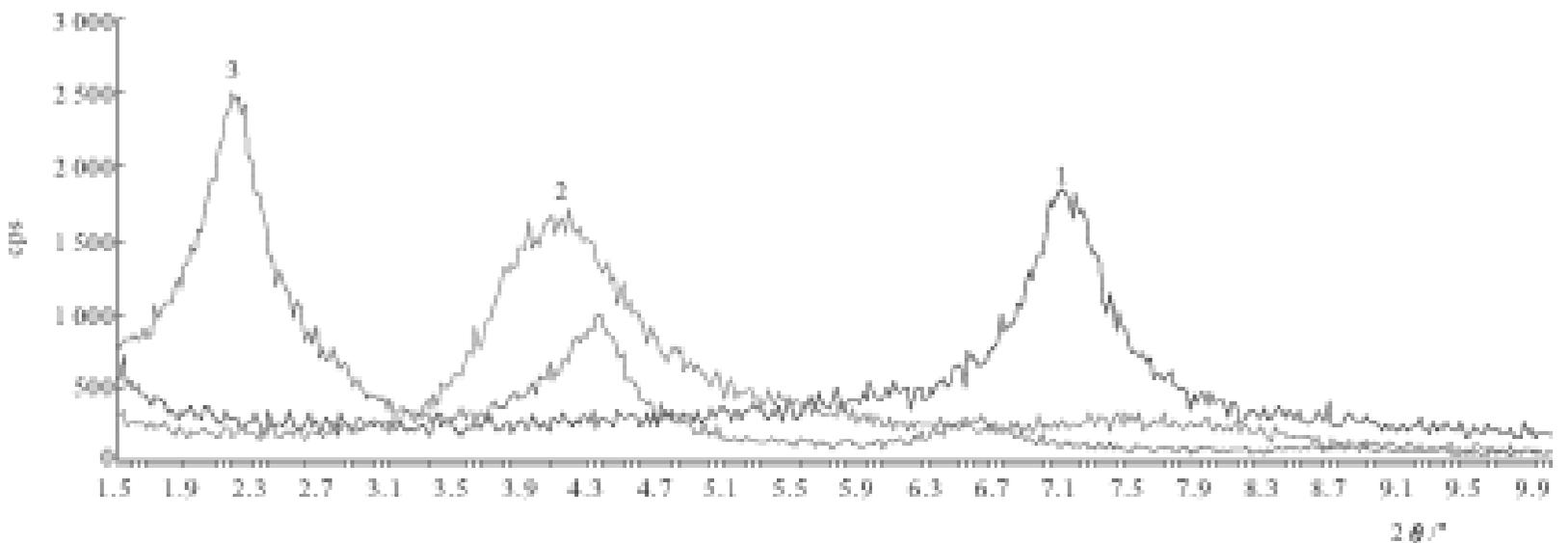


图 8-6 钠基蒙脱石(1)、浙江有机蒙脱石(2)、自制有机蒙脱石(3)XRD 图

(1)蒙脱石有机化以后, XRD 分析证实层间距从 1.24nm 增大到 4.05nm, 通过红外光谱, 证明了十八烷基三甲基氯化铵插入蒙脱石层间, 引起蒙脱石层间距增大。

(2)采用正交实验, 优化了蒙脱石有机化的反应条件, 当有机铵采用十八烷基三甲基氯化铵时, 最佳条件为: 反应时间为 3h, 反应温度为 100℃, 蒙脱石与插层剂的比例为 5:4, 溶液 pH 值为 5。在上述四个影响因素中, 蒙脱石与插层剂的比例因素影响最显著。

8.3.2 蒙脱石 /环氧树脂 (E-44) 纳米复合材料的制备

1. 实验方法

实验中采用了购买的浙江虹丰有机蒙脱石 (ZJ-MMT) 作为复合纳米材料的原料, 然后测试了加入不同含量的浙江有机蒙脱石的复合材料的一系列性能, 从而得到一个有机蒙脱石的最佳含量。在得到该最佳含量的基础上, 我们分别将钠基蒙脱石 (Na-MMT) 和自制有机蒙脱石 (ZZ-MMT) 与环氧树脂 E-44 混合, 制备出复合材料。

实验步骤:

- (1)在环氧树脂 E-44 中按比例加入蒙脱石, 搅拌均匀, 升温至 100℃, 恒温搅拌 1h。
- (2)在上述混合物中加入固化剂甲基四氢酸酐-N 型 (METHPA) 和促进剂 N-苄基-N, N-二甲基胺 (BDMA), 加热至 100℃, 恒温搅拌 30min。
- (3)真空脱泡约 20min, 热模浇注。

共制备了如下几组样品： ZJ - MMT 含量不同的样品：使用等当量的固化剂。 ZJ - MMT 与环氧树脂的比例分别为 1%、2%、3%、5%、7%； 含不同层间距蒙脱石的复合材料：蒙脱石分别选用 Na - MMT、ZJ - MMT、ZZ - MMT，层间距分别为 1.24nm、2.14nm、4.05 nm，使用等当量的固化剂，环氧预聚体与蒙脱石的比例为 100 : 3。

2. 配方及固化工艺

(1) 配方及性能。按配方制备出复合材料，测试其拉伸强度 (MPa)、弹性模量 E (GPa)、平面断裂韧性 K_{IC} ($N \cdot mm^{-3/2}$)、冲击强度 An ($Kgcm/cm^2$)和热变形温度 HDT ()。如表 8 - 5 所示。

表 8 - 5 复合材料的配方及性能

样品号		0 #	3 #	4 #	6 #
配方	E44	100	100	100	100
	MeTHPA	95	95	95	95
	BDMA	0.6	0.6	0.6	0.6
	ZJ - MMT	0	3	0	0
	ZZ - MMT	0	0	3	0
	Na - MMT	0	0	0	3
性能	(MPa)	53.03	45.03	47.05	41.07
	E (GPa)	89.23	89.3	88.09	88.87
	K_{IC} ($N \cdot mm^{-3/2}$)	39.73	46.27	48.59	43.34
	An ($Kgcm/cm^2$)	7.31	8.73	8.95	7.01
	HDT ()	99.1	107.4	109.5	104.5

注：配方各原料用量均按重量份数 (pbw) 计算

(2) 固化工艺。由于促进剂用量较少，为了计量方便准确，我们采取先将促进剂与固化剂按照上述比例预先混合配置好。本实验中环氧树脂预聚体的固化条件如表 8 - 6 所示。

表 8 - 6 固化条件一览表

固化条件	固化温度	固化时间
初固化	100	3 h
后固化	160	5 h

3. 蒙脱石/ 环氧树脂纳米复合材料的 XRD、TEM 分析

当有机蒙脱石与环氧树脂混合后，会发生浸润作用，溶剂化过程指加入固化剂进行交联固化之前，有机蒙脱石与环氧树脂相混而进一步层离的过程。有机蒙脱石与环氧树脂浸润的效果对能否形成层离纳米复合材料是关键的一步。图 8 - 7 是 ZJ - MMT(a)、环氧树脂浸润后的 ZJ - MMT (b)、复合材料中(已固化)的 ZJ - MMT (c)三种样品的 XRD 图谱。

从该图谱中可以看出 ZJ - MMT 经过环氧树脂浸润以后，层间距从 2.14nm 增加至 3.098nm，环氧树脂固化后，层间距进一步增大，在衍射图上已基本看不出衍射峰了。这可能

有两个原因:一是环氧树脂进入了蒙脱石层间,固化后破坏了蒙脱石的晶层结构,导致蒙脱石的特征峰消失;另一个可能的原因是此时衍射峰前移,有机蒙脱石的层间距所对应的衍射峰的 2θ 值小于测试的最小角度 1.5° ,以至于在图中观察不到特征峰。如果是前一种原因,则表明此复合材料是剥离型纳米复合材料;如果是后一种原因,则表明此时有机蒙脱石的层间距已达到 5.9nm (衍射角为 1.5° 时对应的 d 值),也属于插层型纳米复合材料。

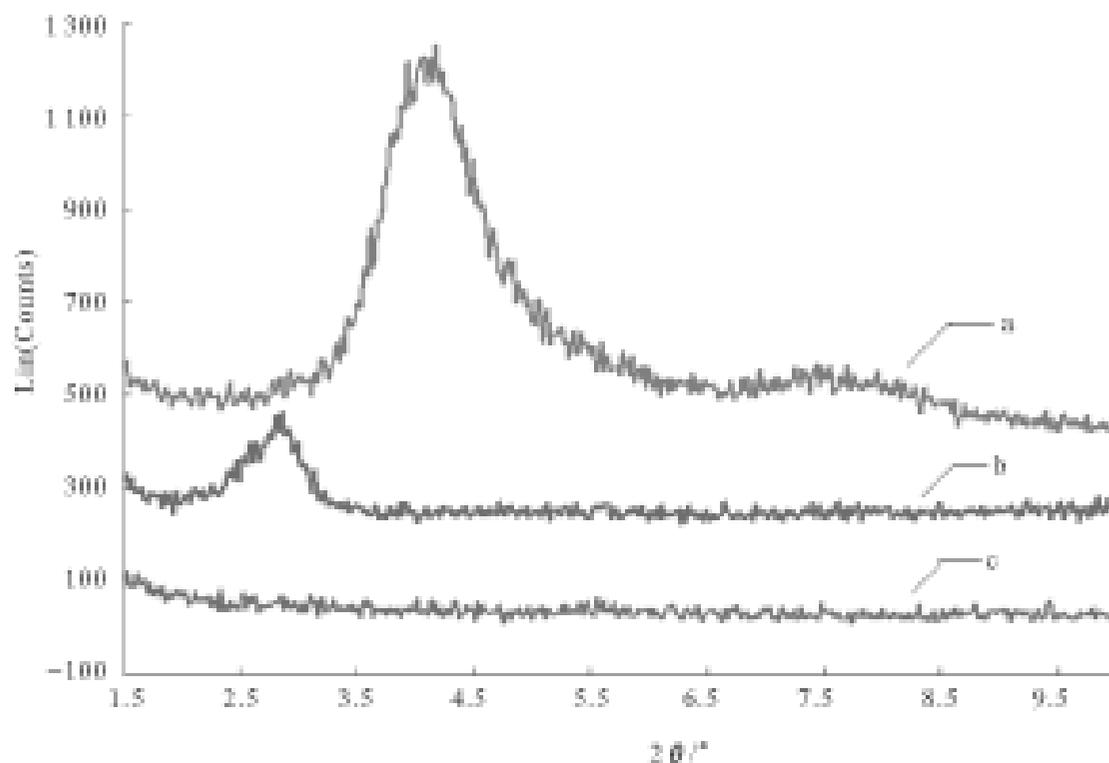


图 8-7 ZJ-MMT(a)、浸润后的 ZJ-MMT(b)及复合材料中的 ZJ-MMT(c)的 XRD 图谱

蒙脱石/环氧树脂(E-44)纳米复合材料的 TEM 照片看出(王莹等,2003),有机蒙脱石在环氧树脂基体中都有不同程度的层离,晶层间距有了很大扩展,一般在 $5 \sim 30\text{nm}$ 范围内。这进一步说明该复合材料属于插层型纳米复合材料。研究表明:

(1)用双酚 A 型环氧树脂 E-44,以酸酐 MeTHPA 为固化剂,有机蒙脱石为填料制得了蒙脱石/环氧树脂(E-44)纳米复合材料,有机蒙脱石层离且以纳米尺度分散于环氧树脂基体中。通过 XRD、TEM 分析可知浙江有机蒙脱石浸润后,层间距从 2.14nm 增加至 3.098nm ,环氧树脂固化后,层间距进一步增大至 $5 \sim 30\text{nm}$ 。

(2)加入自制有机蒙脱石的最佳含量为 3% ,环氧树脂的冲击强度提高了 22% 、断裂弯曲韧性提高 22% 、热变形温度提高 10% ,弹性模量变化不大。

8.3.3 蒙脱石/环氧树脂(E-12)纳米复合材料的制备

环氧树脂 E-12 的预聚体为固态,而 E-44 为液态,因此制备工艺与上述有所不同,但基本原理相同。我们在这里采用了层间合成单体——原位聚合法(简称为单体合成法)。

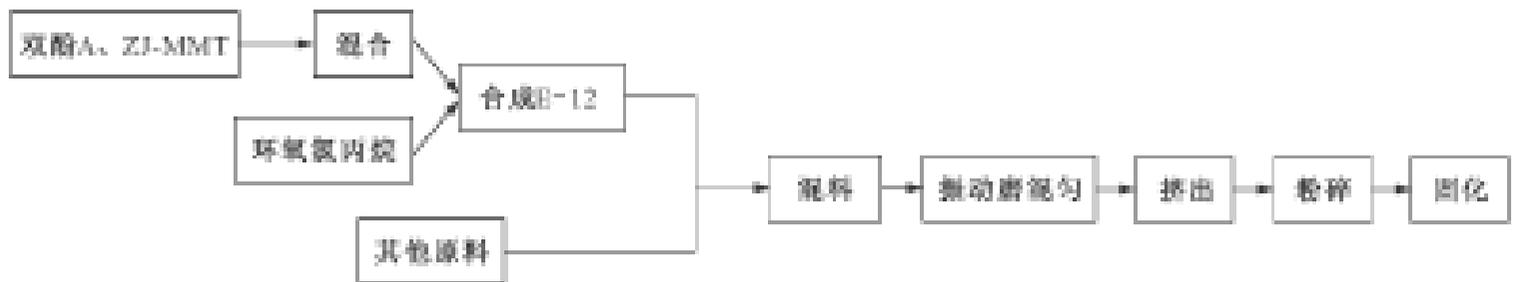
1. 配方

双酚 A	90g
环氧氯丙烷	45g
聚酯树脂	119g
填料、助剂	135.2g

2. 制备方法

将浙江有机蒙脱石加入双酚 A 溶液,使其插层,然后加入环氧氯丙烷合成环氧树脂。90g 双酚 A 和 45g 环氧氯丙烷可以生成约 100g 环氧树脂 E-12,实验中我们是以最终生成的 E-12 的质量为比例基准加入 ZJ-MMT。环氧树脂合成后(含有 ZJ-MMT)加入其他填料、助剂、聚酯(固化剂)用振动磨混匀,然后双螺杆挤出,固化。

具体工艺流程为:



3. 单体合成法制备复合材料的性能

(1)复合材料的 XRD 分析。图 8-8 是单体合成法制备的纯 E-12(未固化)和含 3% ZJ-MMT 的 E-12(未固化)的 XRD 图谱。从图中可以看出,浙江有机蒙脱石的层间距本来为 2.14nm,加入双酚 A 合成环氧树脂 E-12 后,层间距增加为 3.39nm,说明在环氧树脂合成过程中,E-12 已经插入有机蒙脱石层间。

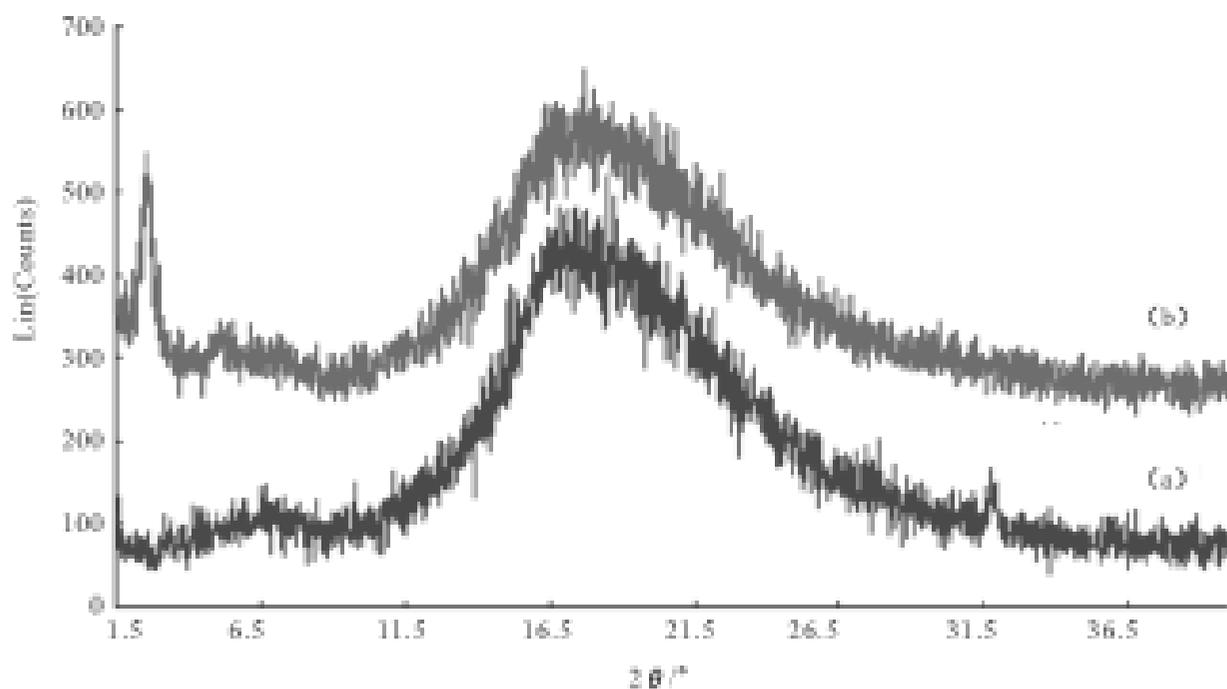


图 8-8 单体合成法制备的 E-12(a)和含 3% ZJ-MMT 的 E-12(b)的 XRD 图谱

(2)复合材料的性能。表 8-7 是采用单体合成法制得的不同浙江有机蒙脱石含量的复合材料的配方和性能。

单体合成法制备的蒙脱石/环氧树脂(E-12)纳米复合材料性能优异,提高了环氧树脂作为基体的复合材料的拉伸强度、冲击强度、断裂弯曲韧性、热变形温度。当有机蒙脱石含量为 3% 时,性能提高幅度最大,拉伸强度提高了 122.5%,断裂弯曲韧性提高了 51.2%,冲击强度提高了 108.6%,热变形温度提高了 7.3%。

表 8-7 单体合成法制备的复合材料的配方和性能测试

配 方	E12	100	100	100	100
	聚酯树脂	119	119	119	119
	填料、助剂	135.2	135.2	135.2	135.2
	浙江有机蒙脱石	0	1	2	3
性 能	(MPa)	13.4	25.32	28.2	29.82
	$E(\text{GPa})$	124.88	134.3	119.9	131.35
	$K_{IC}(\text{N} \cdot \text{mm}^{-3/2})$	10.7	14.32	15.21	16.18
	$An(\text{Kgcm}^2/\text{cm}^2)$	1.16	1.48	1.85	2.42
	$HDT()$	63.3	65.75	67.25	67.9

8.4 蒙脱石 /聚丙烯酸钠吸水功能复合材料

超强吸水性树脂是带有许多亲水基团的低交联度或者部分结晶性的高分子聚合物,具有极高的吸水和保水功能,属于功能高分子化合物,英文全称 Super Absorbent Polymers(简称 SAP)。传统的 SAP 按原料来源分为三大类:合成单一聚合物系、淀粉接枝聚合系和纤维素接枝聚合系,这些 SAP 由于综合性能较差,在应用上受到了很大的限制。针对传统 SAP 存在的明显缺陷,人们正致力于 SAP 的复合化功能化研究,其中具有典型代表意义的超强吸水性矿物-高分子复合材料,凭借其成本低、强度高、抗盐性较好等特点越来越得到人们的广泛关注。

8.4.1 超强吸水性复合材料的制备与表征

采用溶液聚合法进行聚合。称取氢氧化钠,配成 25% 的溶液,将氢氧化钠溶液在冷却的条件下逐滴加入到经减压蒸馏过的丙烯酸中,并且用冰水冷却,中和度控制在 60% ~ 80%。加入一定量的预处理过的蒙脱石矿物,充分搅拌,加入交联剂 N,N-亚甲基双丙烯酰胺,混匀。用超声波细胞破碎仪分散一段时间。将引发剂过硫酸钾加入蒸馏水中溶解,加入分散后的混合液中,充分搅拌,使其充分混合。将混匀后的溶液放入 60 的干燥箱中反应,当溶液全部转变成凝胶,且闻不到丙烯酸的气味时,将其取出。然后将凝胶切碎,置于干燥箱中。在保温 80 的情况下,抽真空脱水,样品装袋保存。

1. 吸水倍率的测定

吸水倍率的测定采用自然过滤法。准确称取 0.50g 制备样品,放入烧杯中,加入一定体积的蒸馏水(自来水和 0.9% 的盐水),静置待复合材料吸水饱和后,用网筛将游离的水滤去,并使凝胶在网筛上静置 15min,然后称出凝胶重量,按下式计算吸水率:

$$\text{吸水倍率}(g/g) = (\text{吸水后材料的质量} - \text{干燥材料的质量}) / \text{干燥材料的质量}$$

采用正交实验法进行实验。正交实验结果,如表 8-8 所示。

根据表 8-8 作极差分析得:吸盐水时,蒙脱石添加量对复合材料的吸盐水倍率的影响最大,其次是交联剂用量,然后是引发剂用量,中和度的影响最小;吸自来水时,交联剂用量对复合材料的吸自来水倍率的影响最大,其次是加入蒙脱石添加量,然后是引发剂用量,中和度的影响最小;吸蒸馏水时,交联剂用量对复合材料的吸蒸馏水倍率的影响最大,其次是蒙脱石添

加量,然后是引发剂用量,中和度的影响最小。如果要考虑产品的抗盐性并用于自然界(天然水),那么首先必须深入研究蒙脱石与交联剂的添加量。

表 8-8 实验结果

	蒙脱石添加量 (%)	中和度 (%)	引发剂用量 (%)	交联剂用量 (%)	吸盐水倍率 (g/g)	吸自来水倍率 (g/g)	吸蒸馏水倍率 (g/g)
1	30	65	0.10	0.10	50.8	214	289.2
2	30	70	0.15	0.15	47.8	220	255
3	30	75	0.20	0.20	40	183	232
4	30	80	0.25	0.25	45.2	154	192
5	40	65	0.15	0.20	36.4	120	164.6
6	40	70	0.10	0.25	34.2	144	143.4
7	40	75	0.20	0.10	48.4	182.4	211.4
8	40	80	0.25	0.15	35.6	163.4	232
9	50	65	0.20	0.25	30	139.4	139.6
10	50	70	0.25	0.20	29.4	144.6	156.2
11	50	75	0.10	0.15	34	145.4	216
12	50	80	0.15	0.10	35.6	209.8	313.2
13	60	65	0.25	0.15	30.2	176	201.2
14	60	70	0.20	0.10	31.8	204.2	280.2
15	60	75	0.15	0.25	28.8	103.2	200
16	60	80	0.10	0.20	27.2	115.4	171

2. 各因素对吸自来水倍率的影响

以吸自来水倍率为考察指标,分别讨论蒙脱石添加量、中和度、交联剂用量、引发剂用量对其吸水性能的影响。

(1)蒙脱石添加量对吸自来水倍率的影响。蒙脱石为亲水性无机矿物材料,具有一定的吸水能力,但其吸水能力相对于有机树脂来说,仍然是非常低的,所以,在实验考察的添加量中,蒙脱石含量在 30% ~ 60% 的范围内,其规律如图 8-9 所示,吸水倍率随着蒙脱石添加量的增加而总体下降。为了保证一定的吸水倍率,同时要降低成本,因此蒙脱石添加量取 30% 为宜。

(2)中和度对吸自来水倍率的影响。图 8-10 是超强吸水性蒙脱石/聚丙烯酸钠复合材料合成中中和度对吸水倍率的影响。当中和度在 65% ~ 80% 时,吸水率先是随中和度的增加而提高,在 70% 时出现最大值,随后,吸水率随着中和度的升高而缓慢下降。所以,中和度选 70% 为宜。

(3)交联剂用量对吸自来水倍率的影响。超强吸水性树脂的交联方式有物理交联、化学交联和离子结合等方式,最常用的是化学交联法。树脂的性能与交联剂的结构和用量有较密切的关系。在实验中,交联剂用量对吸水倍率的影响如图 8-11 所示。为了保证复合材料有较高的吸水倍率,交联剂用量取 0.1% 最好。

(4)引发剂用量对吸自来水倍率的影响。引发剂用量对吸水倍率的影响关系如图 8-12 所示。由图可知,引发剂用量 0.15% 使吸水率最高,小于 0.15% 时,蒙脱石超细粉与单体无法

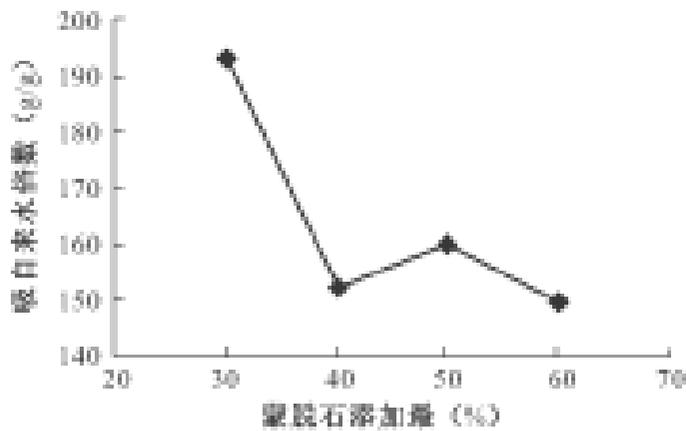


图 8-9 蒙脱石添加量对吸自来水倍率的影响

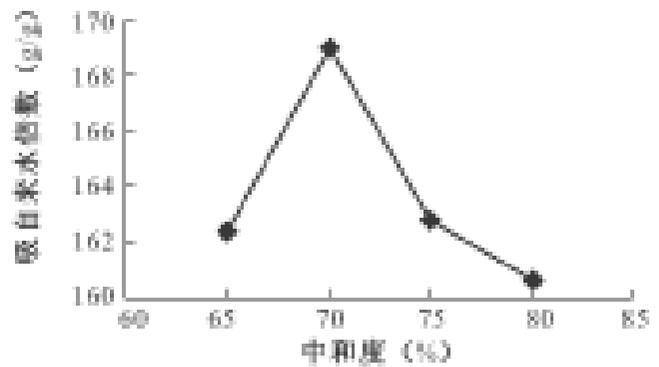


图 8-10 中和度对吸自来水倍率的影响

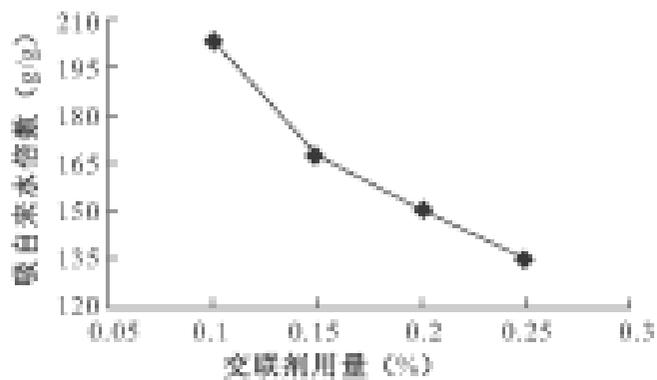


图 8-11 交联剂用量对吸自来水倍率的影响

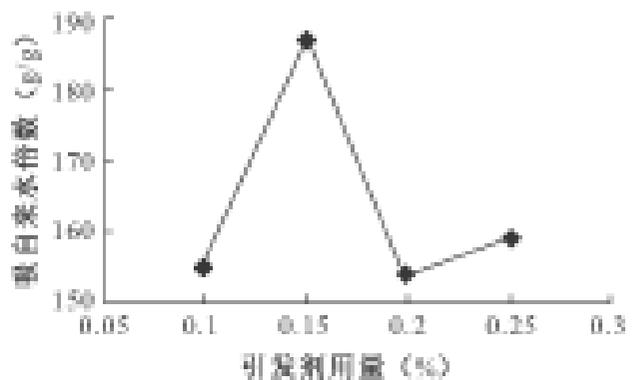


图 8-12 引发剂用量对吸自来水倍率的影响

有效的形成三维大分子网络,吸水率下降。但当引发剂量大于 0.15% 时,聚合物分子量小,接枝点间的分子链短,交联密度增加,所以吸水率也下降。因此,控制适当的引发剂量,有利于提高吸水率。

根据正交实验结果,在优化条件下进行实验:单体的中和度为 70%,交联剂用量为 0.10%,引发剂用量为 0.15%,蒙脱石加入量为 30% 时,制备出的蒙脱石/聚丙烯酸钠复合材料,其吸蒸馏水倍率为 420g/g,吸自来水倍率为 220g/g,吸盐水倍率为 55g/g。

3. 复合材料吸水后凝胶强度

取表面积为 S 、高度在 0.9~1.1(cm)、呈长方体的凝胶样品置于电子天平上,其上表面放置合适的载玻片,均匀施压直至破裂,记录样品破裂时的压力 P ,按 $E = P/S$ 计算凝胶强度,单位为 g/cm^2 。 E 值越大凝胶强度越大。所研究的复合材料 E 为 100~250 g/cm^2 。比不添加矿物的吸水树脂有极大的提高。

另外,在传统高分子吸水树脂的制备中,合成工艺复杂,聚合速率过快,聚合热不易去除,副反应较多;而在本实验过程中,反应平稳易于控制,且不粘容器。研究表明:

(1)从极差分析得知:加入蒙脱石的量对复合材料的吸盐水倍率的影响最大,其次是交联剂用量,然后是引发剂用量,中和度的影响最小;加入交联剂的量对复合材料的吸自来水、蒸馏水倍率的影响最大,其次是加入蒙脱石的量,然后是引发剂用量,中和度的影响最小。

(2)当蒙脱石添加量为 30%,单体的中和度为 70%,交联剂用量为 0.10%,引发剂用量为 0.15% 时,蒙脱石/聚丙烯酸钠复合材料吸自来水效果最好,在此条件下,吸蒸馏水倍率为 420g/g,吸自来水倍率为 220g/g,吸生理盐水倍率为 55g/g。该成果达到并超过了国家“863”项目(2002AA2Z4171)要求指标。

(3)与传统高分子吸水树脂比较,该吸水保水功能材料具有以下优点:反应便于控制,且不粘容器;抗盐性能好;凝胶强度提高;成本大幅降低。

8.4.2 矿物/聚合物吸水材料的发展趋势

研制的产品:要有一定的保水性,成本低,抗盐性好,强度大,兼顾保肥及改良土壤等;要达到上述目标,形成保水的主体是丙烯酸、丙烯酰胺,同时应添加其他的成分。

从上述实验结果分析:为考察各因素(矿物添加量-A、交联剂-B、引发剂-C、中和度-D等)对保水复合材料的影响,进行了多次正交实验。极差分析表明:对吸自来水,影响因素大小为 $A > B > C > D$;对吸生理盐水而言,影响因素大小为 $B > A > C > D$ 。实验资料作图表明:对引发剂、中和度而言,吸水倍率与其含量均有一个拐点(即最佳值);而矿物添加量、交联剂与吸水倍率(吸自来水、盐水)即为负斜率的曲线。因此,可根据需要天然吸水倍率及吸盐水倍率的多少来确定矿物添加量与交联剂用量。

从矿物结构及成分分析:从矿物结构看:目前添加的矿物,主要为具有层状及层链状的粘土矿物。从成分看:

蒙脱石: Al、Si、Na 等;

高岭石: Al、Si 等;

累托石: Al、Si 等; $\text{Na}_2\text{O} < 3\%$, $\text{K}_2\text{O} < 1\%$;

海泡石 - 坡缕石: Mg、Si 等;

伊利石: K、Al、Si 等; $\text{K}_2\text{O} \quad 9.6\%$;

绢云母: K、Al、Si 等; $\text{K}_2\text{O} \quad 11.8\%$ 。

考虑抗盐 - 抗 Na、Ca、Mg 的能力,防止土壤板结,增加 K 肥效,添加伊利石、绢云母较好。

从其他方面分析:从矿物性能、改良土壤、变废为宝、就地取材及循环经济的角度来看:煅烧高岭土(煤矸石燃烧所得),粉煤灰(煤发电厂废物),它们两者都具有颗粒细、疏松多孔、表面积大与活性高等优点,可作为添加原料。

综合方案:最终制备伊利石(绢云母)-煅烧高岭土(粉煤灰)复(多元)矿物 丙烯酰胺-聚丙烯酸钠(钾)多功能(保水、保肥、保土)复合材料。用于农林、园林等作保水剂。

第九章 石墨的深加工及硅化石墨的研制

我国天然鳞片石墨的产量和储量均居世界首位。山东青岛南墅石墨矿、黑龙江鸡西的柳毛石墨矿、内蒙古深和石墨矿,其出口量直接影响着国际市场的价格。由于石墨主要用于钢铁冶炼中的耐火材料,但近年来,国际市场钢铁不景气,所以我国天然石墨的生产和出口均受到限制。因此,我们必须搞深加工,提高附加值高的技术产品。

石墨是我国的优势非金属矿种,对其进行研究开发有极其重要的意义。

9.1 石墨的矿石类型

石墨矿物主要分为晶质(鳞片状)石墨和隐晶质(土状)石墨两大类。

鳞片状石墨矿石结晶较好,晶体粒径大于 $1\mu\text{m}$,一般为 $0.05 \sim 1.5\text{mm}$,大的可达 $5 \sim 10\text{mm}$,多呈集合体,矿石品位较低,一般为 $3\% \sim 13.5\%$ 。伴生矿物有云母、长石、石英、透闪石、透辉石、石榴石和少量硫铁矿、方解石等,有时还伴生有金红石、钒云母等成分。通常使用泡沫浮选法提高精矿品位。

隐晶质石墨矿石晶体粒径小于 $1\mu\text{m}$,一般呈微晶集合体,具有致密块状、土状及层状、页片状构造,矿石品位一般都较高,但可选性差。矿物成分以石墨为主,伴生有红柱石、水云母、绢云母及少量黄铁矿、电气石、褐铁矿、方解石等。品位一般为 $60\% \sim 80\%$,灰分为 $15\% \sim 22\%$,挥发分为 $1\% \sim 2\%$,水分为 $2\% \sim 7\%$ 。隐晶质石墨矿石的工艺性能不如鳞片状石墨,中国石墨矿石以鳞片状晶质类型为主,其次为土状隐晶质类型。另外有致密块状晶质石墨,其工业价值不大,而且产量也很少。

9.2 石墨的结构及物性

9.2.1 石墨的结构

石墨晶体是由大量碳原子组成的六角形网格层面规则堆积而成。在同一六角形网格层面中 $\text{C}-\text{C}$ 键长为 $1.42 \times 10^{-10}\text{m}$,相邻的层间距离为 $3.354 \times 10^{-10}\text{m}$,所以层与层之间的结合力比同一层内碳原子间结合力小得多。在同一网格层面中 $\text{C}-\text{C}$ 共价键的碳原子结合力可达 502.416kJ/mol ,而层与层间的结合力只有 83.736kJ/mol 。

9.2.2 石墨的物性

1. 物理性

天然石墨外观呈黑色或钢灰色,手摸有滑腻感,并易染深灰色痕迹。矿石中石墨鳞片一般为 $(1.0 \sim 2.0)\text{mm} \times (0.5 \sim 1.0)\text{mm}$,片厚 $0.02 \sim 0.05\text{mm}$,最大鳞片可达 $4 \sim 5\text{mm}$ (长径),以大鳞片质量性能为好。

鳞片石墨的物理性质见表 9-1。

表 9-1 鳞片石墨的物理性能

化学成分	密度(g/cm ³)	莫氏硬度	形状	晶系	颜色	光泽	条痕
C	2.1~2.3	1~2	六角板状、鳞片形	六方	铁黑、钢灰	金属光泽	光亮黑色

2. 耐高温性

石墨熔点 3850 ± 50 。经超高温电弧灼烧(制品),重量损失很小,热膨胀系数也很小。在高温 2000 时强度可提高一倍。

3. 导电性与导热性

石墨导电性比一般非金属矿物高一百倍,是良导体。导热性超过一般金属材料。导热系数随温度的升高而降低,在极高温下呈绝热体。

4. 润滑性

石墨润滑性取决于石墨鳞片的大小,鳞片越大摩擦系数越小,是良好的减磨材料。

5. 化学稳定性

石墨有良好的化学稳定性,耐酸、碱及有机溶剂性能均好。

6. 可塑性

石墨具有良好的可塑性,在高浓度条件下也易于塑性成型,并且有良好的韧性及可加工性。

7. 易剥离性

鳞片石墨易于沿结合力弱的晶层面剥离,这是制备膨胀石墨、胶体石墨等及提纯的基础。

8. 疏水性

与绝大多数矿物不同,石墨具有天然的疏水性能。

9. 抗热震性

石墨在高温下能经受温度的剧烈变化而不被破坏,且体积变化很小。

9.3 人造石墨

除上述天然石墨外,工业上还大量生产人造石墨制品。人造石墨制品是以沥青(煤沥青或石油沥青)、焦炭、无烟煤为碳源,经粉碎、筛分、成型、煅烧等工艺而制成的成型体材料,称为炭素制品。炭素制品中有时也可添加部分天然石墨。但炭素制品大都未达到石墨化程度(为无定形非晶质材料),即使经石墨化处理,一般仍含有 10% 的碳,故也称炭—石墨材料。其品种类型有:

1. 石墨化制品

即人造石墨制品,包括石墨化电极、石墨化阳极、石墨化块,以及国防工业、电子工业所用的高纯、高强、高密度石墨等。这类制品是成型固化后,再经过 2800 以上高温(惰性气氛)处理,使无定形碳转化为石墨。含碳量 99% 以上,具有良好的导电性及耐热性,氧化开始温度较高,耐腐蚀性良好,但生产工艺复杂,生产周期长,成本高。炭石墨材料的生产工艺已十分完善,它的一般生产工艺流程如图 9-1。

2. 炭素制品

是由沥青、焦炭、无烟煤等为原料,按前述工艺制备成型坯体,经 1300 左右焙烧后所得



图 9-1 炭石墨基本材料的生产工艺流程图

的制品,其含碳量为 90% ~ 99%。包括电解铝用预焙烧阳极、炭素电板、冶金用的炭素砖、电石炉用电炉炭块等。

3. 商品糊

这一类制品是以破碎后的无烟煤或焦炭为原料,与粘结剂在加热条件下混合后,不经成型及热加工,而只把加热混合后糊状物料在常压条件下简单铸成块状,或装入容器中,即为可供使用的制品。在铁合金、电石、黄磷、电解铝生产中用作导电材料,在衬砌炭块时用作粘结剂和填缝材料。

9.4 石墨的深加工

石墨的提纯:鳞片石墨经选矿精选后,其品位可达到 90% ~ 94%,很难再提高。若需要高纯石墨时,必须使用化学方法提纯。化学提纯方法有苛性钠熔融法、氢氟酸法、活性气体法等,此外还有高温气化提纯法。

石墨层间化合物(GIC):是晶体石墨之间插入异类原子、分子和离子而形成,随插入的成分不同而具有高导电性、红外消光性及电磁屏蔽性等。

膨胀石墨:是由天然的鳞片石墨经化学或电化学插层处理、水洗和干燥、高温膨化后制得;可作环保材料,吸浮油,1克可吸附 86 克,还可再生。

由原料开发成膨胀石墨,价值由 0.5 万元/t 增加到 1.2 万元/t。

高碳石墨、浓硝酸 混合搅拌 水洗 脱水 干燥 高温膨化 产品。

主要设备:储酸罐、反应釜、高压射流冲洗槽、集料机、脱水机、烘干机、膨化炉、包装机等。

电化学法:原料 阳极氧化 水洗 干燥 膨化 产品。

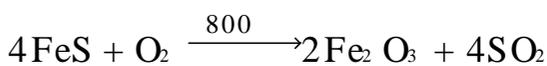
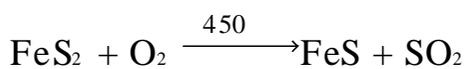
要点:不使用其他氧化剂,把天然鳞片石墨和辅助阳极一起构成阳极室浸泡在浓硝酸电解液中,通直流或脉冲电流,经过一定的时间后取出,水洗干燥后膨化即得产品。

优点:设备简单,合成量大(连续式电解池与化学氧化法比较);通过调节电化学参数来控制合成物的结构和性能,是一种低成本、少污染和高效率的插层方式(图 9-2)。

最终产品一般含硫 500~800ppm;膨胀倍数 > 200。插层后的石墨层间物为 $C_8O_2(OH)_2$,层间距 $3.35 \times 10^{-10} m$ (6~11) $\times 10^{-10} m$;膨化后:层间距(若扩大 200 倍)即 $3.35 \times 10^{-10} m \times 200 = 670 \times 10^{-10} m = 67nm$,通常称蠕虫石墨,具有纳米结构。

关键问题: 要求原料鳞片结晶好,粒径大(50 目),硫含量低(硫对其他材料或设备腐蚀大,越低越好); 电解液最好不要含硫,使用硝酸、过氯酸,使得产品不污染; 控制好电化学参数酸液浓度、电流密度、氧化时间; 膨化温度以及保温时间要选择适当。

(800 脱硫化物中的硫;1 200 脱 H_2SO_4 中的硫。)



柔性石墨:以膨胀石墨为原料,经加压成型(不需加任何粘结剂,不再烧结,就可压缩成型),克服了天然石墨硬而脆的缺点,具有新的柔韧性,而保留了石墨原有的特点。作特殊环境条件下的密封材料;用于核能及航天工业领域等。

一般柔性石墨硫 < 500ppm 为 4 万元/ t;优质的低硫 < 100ppm 为 10~12 万元/ t。

有关胶体石墨、石墨酸、氟化石墨、石墨坩埚等产品的工艺技术,请参考有关专门著作与文献。

9.5 硅化石墨的研制

碳元素有金刚石、石墨、 C_{60} (富氏体)、无定形碳四种同素异构体。以石墨或无定形炭为主要固体原料,辅以其他原料,经特定生产工艺制得的无机非金属材料即为炭石墨材料。它是一类品种相当繁多,应用领域十分广泛的无机材料,也是一类很重要的矿物材料,已在电工、冶金、机械、石油、化工、轻纺等工业领域得到了极普遍的应用,特别是在航天与核工业部门已成为不可缺少的工程结构材料、高温材料、导电材料和功能材料。从研究历史和应用范围的角度讲,炭石墨材料是一类古老的材料,但从其近年发展和品种迅速衍生的角度讲,它又是一种很

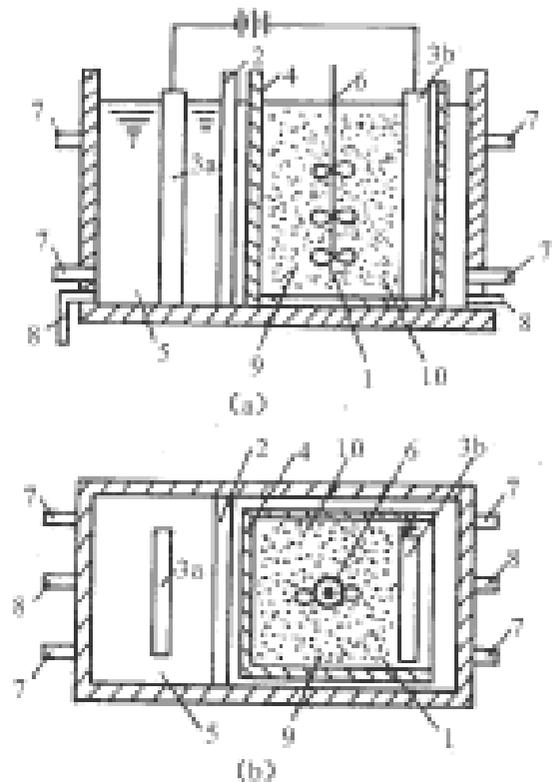


图 9-2 连续工作的电解塔炉示意图

(a)为剖面图;(b)为平面图

1. 槽体 2. 隔板 3. 阳极 4. 阴极 5. 过滤膜
6. 反应室 7. 搅拌器 8. 电解液给入管
9. 电解液排出管 10. 石墨悬浮液 11. 阳极室

年轻的新型材料。传统炭石墨材料在许多条件苛刻的应用领域中(如恶劣条件下的机械端面密封),表面抗氧化能力差、整体强度低,这是其不可避免的弱点,也是限制它被广泛应用的主要因素。于是用涂层或表面改性等方法来提高它的机械强度和抗氧化能力的研究就成了各国炭材料研究的热门课题。美国国家材料咨询委员会下属涂层委员会,在系统研究了可用于石墨的各种碳化物、硼化物、硅化物等难熔抗氧化涂层的制造方法和性能之后,指出“碳化硅涂层及硼化钆结合的碳化硅涂层是石墨最有效的防氧化涂层系统”。

硅化石墨(Silicon Carbide/ Graphite Composite Material,以下简称 SCGC)又称为渗硅石墨或碳化硅涂层石墨,是一种近年在国外迅速发展起来的新型碳化硅/石墨复合材料,是由炭石墨基体材料和碳化硅(SiC)或碳化硅含量很高的抗氧化涂层复合而成。它集合了各组成相的优点,具有如下特点。

9.5.1 硅化石墨的特性

1. 高硬度耐磨损

众所周知, SiC 具有非常高的硬度,其摩氏硬度为 9.5,努氏硬度为 $29\ 400\text{N/mm}^2$,是一种硬度仅次于金刚石、氮化硼等极少数物质,而高于碳化钨、氧化铝的超硬质材料。SiC 的耐磨性也是不言而喻的,目前工业上最常用的磨料—金刚砂就是 SiC 颗粒。因此,硅化石墨也具有高硬度、超耐磨的特性。前苏联新齐略宾斯克电极厂生产的 C - 牌号的硅化石墨,制成密封环后在染料反应釜上使用 4 000h 后,仍无法测出它的磨损量,其耐磨性由此可见一斑。

2. 高温强度高

据报道, SiC 在 1 400 以下的空气环境中都具有与室温条件下相当的强度,而且在 800 ~ 1 200 范围内强度还略有提高。在缺氧环境中,石墨也具有强度随温度升高而增大的特点。因此,硅化石墨也具有高温强度高的特性。

3. 较好的抗氧化性

硅化石墨具有较基体石墨好得多的抗氧化能力。在氧化气氛中,美国 Union Carbide Co 硅化石墨产品的极限使用温度为 1 650 , Pure Carbon Co 的为 1 725 。法国罗兰炭素公司生产的硅化石墨在 700 时的氧化重量损失率仅为 0.04%。中国东新电炭公司的硅化石墨 M456 暴露在天然气燃烧产物中灼烧 12 天(其中 1 200 以上 40h)冷却出炉后,仍完好无损,可刻划玻璃。而传统的炭石墨材料在空气中的使用温度一般不超过 400 。

4. 较好的抗热震性

由于硅化石墨具有较高的热导率($70 \sim 175\text{W/m}\cdot\text{k}$)和较低的热膨胀系数($(3.8 \sim 4.6) \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$),加之炭石墨有较低的纵弹性模量,能产生较大的弹性变形以缓和热应力的作用,因此硅化石墨具有较好的抗震性能。如前苏联 C - 牌号的硅化石墨产品,它出现裂纹时的热冷循环(加热到 1 800 ,然后急冷到室温)次数可高达 50 次以上。L .A .Robert 将 Pure Carbon 公司 PE - 6707 牌号的硅化石墨置于 1 450K 的铜液中,10 秒后取出,立即投入 300K 的水中急冷,结果发现试样既未破裂,也未出现剥层,反复试验的结果仍是如此。中山宪一将日立制成的 HSC 硅化石墨加热至 1 400 ,然后立即投入冷水中亦未出现裂纹。

5. 优异的耐腐蚀性

极耐腐蚀是硅化石墨的最典型特点之一,工程材料中耐腐蚀性能与之媲美的寥寥无几。碳化硅是较典型的共价键化合物,化学性质极为稳定。除了在高温下与强氧化气体(如 Cl_2)和熔融氢氧化物反应外,对各种酸、碱都具有耐腐蚀性。美、苏、日等对硅化石墨耐腐蚀作用的

研究表明,除了游离硅含量较多时不耐苛性钠腐蚀外,它在室温到 360 ℃ 范围的各种腐蚀介质中都有极好的耐腐蚀性。

6. 自润滑性

石墨由于其特殊的结构,碳网沿 C 轴方向为范德华力联结,极易沿(0001)方向滑移,因而具有较好的自润滑性。硅化石墨中总是或多或少的有未反应完全的石墨,所以,也具有一定的自润滑性能。

鉴于硅化石墨优异的性能,在国外作为一类新型工程材料已将其广泛用于各个领域。

9.5.2 硅化石墨的应用

1. 滑动摩擦材料

用作滑动摩擦材料是硅化石墨用量最大的应用领域。机械密封是通过摩擦副的相对滑动来密封流动的,在滑动过程中会产生摩擦热,有时局部温度可达数百度。因此,用作摩擦副的材料必须耐各种介质的腐蚀,且本身能耐热、抗热震、有高的热导系数和低的热膨胀系数,以使摩擦热能及时散发,此外还要求它有低的摩擦系数和高的耐磨性。所有这些都正是硅化石墨的优良特性,所以硅化石墨作为密封材料是其他材料无法比拟的。PV 值是评价摩擦副材料的一项重要指标,它是材料各项性能的综合表现。在相同实验条件下,司太立合金的 PV 值不足 $50\text{kgf/cm}^2 \cdot \text{m/s}$,氧化铝陶瓷约为 $100\text{kgf/cm}^2 \cdot \text{m/s}$,硬质合金约 $150\text{kgf/cm}^2 \cdot \text{m/s}$,而硅化石墨则高达 $320\text{kgf/cm}^2 \cdot \text{m/s}$ 。此外,硅化石墨的耐磨性更是其他材料无法相比的,前苏联安装在深井潜水泵上的硅化石墨止推轴承,在压力 5MPa 速度 20m/s 的工况下使用 8761h 后磨损只有 4 μm 。所有这些都说明,硅化石墨是用于高温、高速、高压、超低温、强腐蚀和含硬质颗粒介质等恶劣工况的最佳密封材料,它的使用可提高机械密封的工作参数,延长使用寿命,扩大应用范围。

2. 用于电子工业领域

在电子工业中硅化石墨主要用作热处理夹具和金属硅晶片外延生长感受器。电子器件的热处理夹具要求具有导热性好、抗热震性强,高温下不变形,尺寸变化小,易加工且不为熔融金属所侵蚀等特点。用硅化石墨替代传统的高纯石墨充分保证了这些条件的实现,大大提高了夹具的使用寿命和产品质量。在日本已得到广泛使用,而且是各厂家市场竞争的焦点。我国上海有色金属研究所也做了一些工作。

3. 生物材料

作为人工心脏瓣膜是硅化石墨用作生物材料最成功的例子。人工心脏瓣膜每年开闭达四千万次。因此,制作人工心脏瓣膜的材料不仅要有抗血栓性,还必须有优异的耐磨性。1969年,美国 Bookros 等人研制成功了 LTI 炭人工心脏瓣膜并用于临床。LTI 系以各向同性高密度石墨为基体材料,用碳氢化合物和硅化物为热解气体,在 1000~1500 ℃ 下热解沉积在基体石墨上形成碳化硅涂层而制得。它的硬度极高,抗折强度达 630MPa,磨损速度低于 $1\mu\text{m/y}$ 。目前 LTI 炭人工心脏瓣膜累计产量在 50 万个以上,占美国人工心脏瓣膜的 3/4。另外,用 LTI 炭制作的宽关节及其他人工关节在美国也已实现商品化生产。德国 Bruckman 和 Hutting 等研究的硅化石墨宽关节已进入动物实验阶段。最近日本大谷杉郎将硅化石墨用作牙根材料已取得突破,已由三菱化成工业公司进行工业化研究。

4. 高温材料

在德国,硅化石墨在要求高强度,强抗热震的连续铸模、拉伸模嘴和热压模具方面已获得

部分应用。前苏联硅化石墨作为热电偶保护管材料已在铁水和熔渣的测温装置上使用,并准备在化学工业、玻璃工业和有色冶金等部门推广使用。此外,他们还进行了用硅化石墨制作熔融铝液搅拌叶片的试验。

5. 其他应用

日本东洋炭素公司根据 CVD—SiC 耐高温、耐磨损、热膨胀系数小的特点,已制成高温热体炉的空腔,并正在着手进行核聚变反应堆用内壁材料和火箭发动机喷嘴喉衬材料的开发研究。

综上所述,硅化石墨具有无可比拟的优越性能和极其广泛的应用前景,因而世界各国都投入了大量的人力、物力、财力进行这方面的研究。

9.5.3 硅化石墨的制造方法

硅化石墨的制造方法主要有三种:化学气相沉积法(CVD法)、化学气相反应法(CVR法)和液硅渗透法(LSP法)。

1. 化学气相沉积法(Chemical Vapor Deposition,简称 CVD)

CVD法是一种使含硅和碳的气体通过高温分解从而在炭石墨基体材料表面沉积一层SiC薄膜的方法。该法常采用的气体有四氯化硅的丙酮、四氯化硅苯和氢气、四氯甲基硅烷和氢气等。分解温度一般在1175~1775之间,最常用的温度为1400。

CVD法的优点是SiC涂层极为致密且厚度均一,适用于制造尺寸小、形状复杂的制品。但由于其SiC涂层与基体材料间有明显的界面,为纯粹的机械结合,结合力较弱,因而在温度急剧变化的使用条件下,因内外材料的热膨胀系数差异,SiC涂层容易龟裂乃至剥落。此外,因SiC涂层的厚度受气体浓度、流速、反应温度、反应时间等诸多因素的影响,难以准确控制,加之涂层较薄,不宜再作机械加工,所以制品的尺寸不易达到很高的精度。CVD法主要用于非承重炭石墨制品的抗氧化涂层及电子元器件处理夹具的防污染涂层的制备。

2. 化学气相反应法(Chemical Vapor Reaction简称 CVR)

CVR法是一种SiO₂气体或硅蒸汽同加热到高温的炭石墨基体材料发生化学反应,而使其表面一定深度范围转化为SiC的方法。其反应温度一般在1800~2200之间,在此温度范围内含硅的气体与炭石墨将发生如下反应:



这就是所谓的硅化反应。

CVR法生成的碳化硅涂层厚度取决于基体材料的渗透性和反应条件。对于渗透性好的炭石墨材料,硅化反应可以深入到基体内部,乃至贯穿整个断面。因此其SiC涂层的厚度一般大于CVD法,通常在0.5~1.5mm之间。又因CVR法生成的SiC涂层是由基体中的碳直接反应形成,故它与基体之间不会有明显的界面,也不是纯粹的机械结合,而是机械——化学结合,结合力远较CVD法制备的牢固,因而CVR法制备的硅化石墨可作为超高负荷机械用滑动材料使用。此外,与CVD法类似,CVR法也适合于制造规格细小且形状复杂的制品。CVR法的不足之处是SiC涂层的开口孔隙率较高,因而密封性能也相对欠佳。

3. 液硅渗透法(Liquid Silicon Penetration简称 LSP)

LSP又称渗硅法,是一种用加热至熔融的液硅与浸泡在其中的炭石墨基体材料反应,而使其表层的一定深度范围部分或全部转化成SiC涂层的方法。显然,它与CVR法有相似之

处,都是通过硅化反应使基体自身的一部分转化为 SiC 涂层。但二者也有明显的不同,首先 LSP 法用液态硅替代了 CVR 法使用的 SiC 蒸汽或 SiO 气体;第二,由于是用液硅进行硅化反应,所以在反应结束后,必然会有较多的游离硅残留在材料孔隙中,从而使它的开口孔隙率低于 CVR 法。相应地,密封性能和机械强度也都高于 CVR 法。但较多含量游离硅的存在又必然会使其抗腐蚀性和高温机械强度有所下降;第三,LSP 法采用的反应温度多在 1 800 ~ 2 000 之间,很少超过 2 100 。最常采用的温度为 1 800 ~ 1 850 。

上述三种制备方法中 CVD 法和 CVR 法为大多数硅化石墨材料的研究者和生产者所采用。如美国 Pure Carbon Co 即用 CVD 法和 CVR 法,其产品牌号分别为 PE - 6707 和 PE - 6924;日本日立化成工业株式会社和东芝陶瓷株式会社则主要用 CVR 法,皮拉公司则用 CVD 法。除采用纯粹的 CVD 或 CVR 法外,某些厂家也将二者结合使用,如日本东洋株式会社及日立化成工业株式会社的部分产品都是先用 CVR 法使用基体材料表面转化为 SiC 涂层,再用 CVD 法在其上沉积一层致密的 SiC,从而既克服了密封性不理想的缺点,又避免了 SiC 涂层与基体为纯机械结合的弱点,使得其综合性能十分良好。LSP 法主要为前苏联、德国和中国所采用,尤其是前苏联其制备工艺及产品性能都是世界一流水平,为世界所推崇。除以上三国外,美国 Union Carbide Co 的生产工艺也应归于 LSP 法的范畴,它是用硅和呈液态的硅有机物混合来浸渍炭石墨基体。

表 9 - 2 总结了以上制备方法代表性厂家产品的各项性能指标。

表 9 - 2 世界主要品牌硅化石墨性能一览表

生产国家及厂家 性能指标	中 国	美 国		日 本		前 苏 联			德 国
	东新电碳厂	Pure Carbon Co .		日立	皮拉	新齐略宾斯克电极厂			S - E 公司
	M345	PE - 6707	PE - 6923	HSC	P1	C - T	C -	- -0.5	U8019
视比重(g/ cm ³)	1.84	2.2	2.15	2.25	1.84	2.5~2.7	2.4~2.6	2.5	2.65
抗压强度(MPa)	118	345	1.38	-	117.9	294~296	412~441	235.4	-
抗折强度(MPa)	58.2	138	55	127	53.9	88.3~108	98~118	76.6	190
抗拉强度(MPa)	-	55	34	-	38.3	39~49	49~59	39	-
弹性模量(GPa)	35	69	28	-	117.6	9.3	12.4	5.9	140
显微硬度	2 500(HV)	100(HR)	93(HR)	3 000(HV)	3 500(HV)	-	-	-	-
热膨胀系数(×10 ⁻⁶ /)	3.7	4.4	4.4	3.1	5	4.6	4.2	3.8~4.0	405
空气中极限使用温度()	-	1 275	260	-	400	-	-	-	-
开孔率(体积%)	0.8	0.0	0.8	-	-	-	-	-	-
制备方法	LSP	CVD	CVR	VCR	CVD	LSP	LSP	LSP	LSP

注:HV 为 Viker 显微硬度;HR 为洛氏硬度

9.5.4 硅化石墨的制备工艺

1. 炭石墨基体材料的制备

炭石墨基体材料,研究者可根据生产需要直接从四川东新电碳厂和黑龙江哈尔滨电碳厂

等购买。

2. 液硅渗透法的工艺流程

实验用的硅原料为上海第二化学试剂厂生产的 200 目硅含量大于 99.999% 试剂硅粉。使用的设备为锦州真空设备厂生产的 ZGJ-50-80X 型真空中频感应烧结炉,其工艺流程如图 9-3。

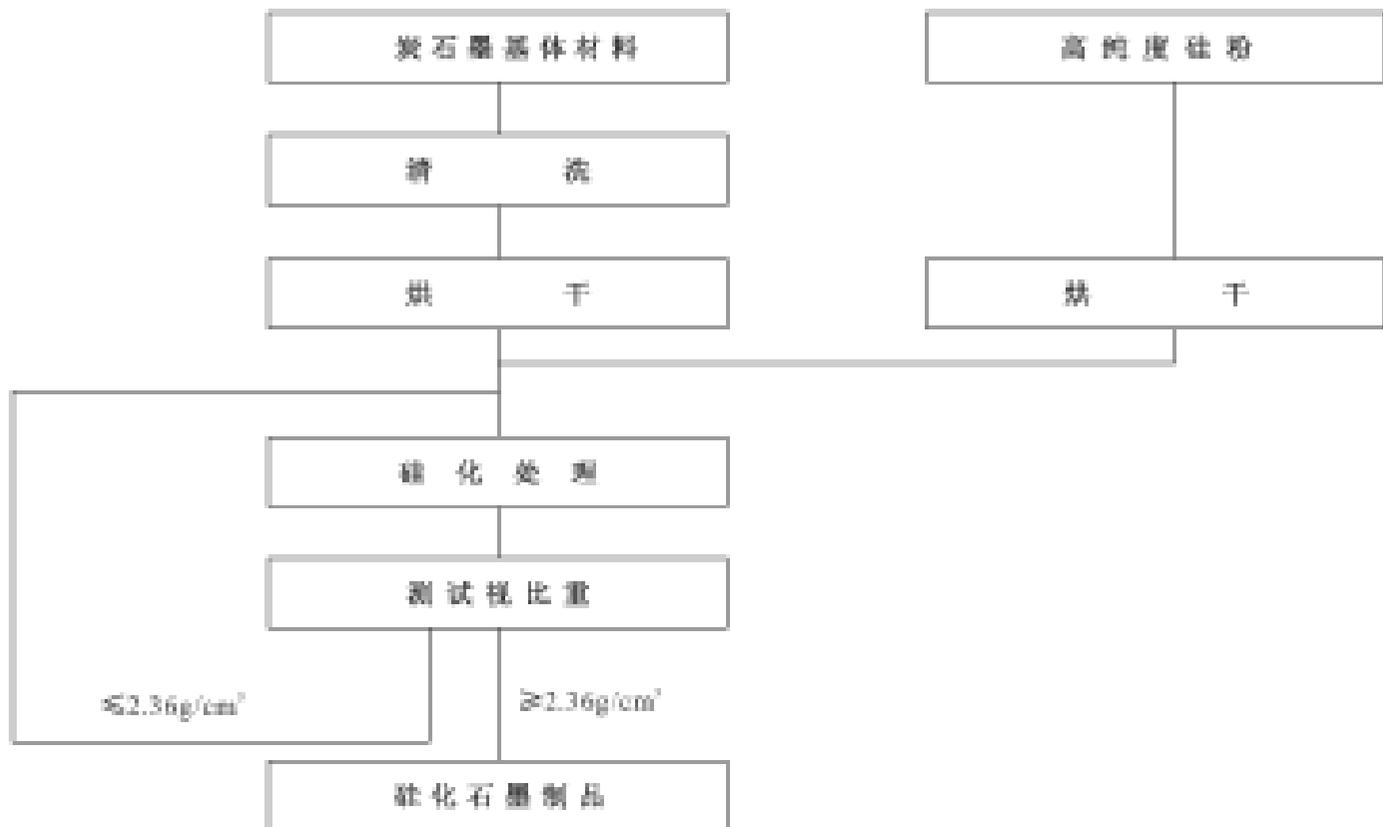


图 9-3 液硅渗透法工艺流程图

3. 硅化石墨制品的质量

最终研制出了与国际先进水平(American Pure Carbon Co .STD)性能指标相当的硅化石墨材料。

力学性能: 抗压强度 319Mpa 抗折强度 151Mpa
 抗拉强度 60Mpa 压缩弹性模量 22Gpa

热学性能: 热膨胀系数(1 000) $4.409 \times 10^{-6}/$
 耐火度 1 500 最高抗热震温度 1 170

耐腐蚀性: 常温下耐各种酸、碱、有机溶剂的腐蚀

密封性: 开口孔孔隙率为 0.0%

4. 最佳基料与最佳硅化处理工艺的选择

炭石墨材料硅化处理结果的好坏取决于两个方面的因素: 基体材料的物理性能和处理工艺参数的选择。

(1)最佳基料的物性特性。

热膨胀系数在 $3.7 \times 10^{-6}/$ ~ $5.3 \times 10^{-6}/$ 之间,且基本各向同性;

必须经石墨化处理,但石墨化程度不宜太高;

孔隙率在 50% 左右,开口孔隙不少于总孔隙的一半。只要保证是开孔,孔径越小越好;

比表面积(包括孔隙表面积和外表面积比表面积)越大越好。

(2)最佳工艺参数。

硅化处理温度:2 000 ；

硅化处理时间:1h;

硅化处理次数:2 次以上;

真空度: 10^{-3} Pa。

为了提高产品质量,节约成本,不少研究者选择一些元素(Nb、Ta、Wo、Mo、Ti 等)作为掺杂对硅化石墨材料进行深入研究。

第十章 铸石材料

铸石是利用天然的岩石—玄武岩、辉绿岩或某些工业废渣为主要原料,经配料、熔化、浇铸、成型、结晶、退火而成的一种新型工业材料。它具有一般金属材料所达不到的耐磨性能和耐化学腐蚀性。其耐磨性比合金钢材、铸铁高几倍、几十倍。除氢氟酸和过磷酸外,其耐酸碱度几乎接近百分之百。此外铸石还有良好的介电性和较高的机械强度。实践证明,铸石是一种钢铁、有色金属、合金材料、橡胶、耐酸搪瓷较为理想的代用材料。铸石制品的应用,使很多工业部门在耐磨、耐化学腐蚀方面长期未能解决的一些关键问题得到解决,而且从中为国家节省了大批金属、橡胶材料。此外铸石材料还可以延长设备的使用寿命,增加生产,降低成本。

10.1 铸石的原料

目前国内外用于生产铸石的主要原料为玄武岩、辉绿岩、安山玄武岩,也有用角闪岩及角闪片岩的。

近年来,出于综合利用,化害为利的目的。利用工业废渣作为生产铸石的原料。在这方面的原料有火力发电厂的煤灰渣、冶金炉渣,某些矿山的围岩等。在实际生产铸石中,除了主要原料以外,还要附加若干附加料,如石灰岩、菱镁矿、白云岩、菱铁矿、石英砂、角闪岩、蛇纹岩及工业废料(如电厂烟灰)等。在生产过程中由于工艺的要求,在炉料中需要加入一定量的助熔剂(萤石)和结晶促进剂(铬铁矿或铬渣)。下面将用于生产铸石的主要原料和附加料予以介绍。

10.1.1 主要原料

1. 玄武岩

玄武岩,是目前生产铸石最理想的原料,它结构细密,并含有玻璃,因此熔点较低,在1 200 左右就可以熔化,1 350~1 400 就可以得到合乎浇铸质量的岩浆。玄武岩一般其硅铝比辉绿岩低,岩浆粘度小,适合浇铸,并具有较强的结晶能力。因此,采用玄武岩生产铸石可以节省燃料,降低生产成本。因为它具有较强的结晶能力,所以适合用离心法浇铸管材,也便于用砂模和泥模结晶。

玄武岩是一种基性火山喷出岩,它是所有喷出岩中分布最广的岩石,它常形成巨大厚的岩流和岩被,颜色一般为灰黑色,也有的呈灰色、棕黑色,结构从粗粒结构到玻璃质结构,最常见为斑状结构,常见的有气孔状构造或者杏仁状构造。

玄武岩的主要矿物成分是基性斜长石和单斜辉石,有时有橄榄石,除结晶矿物外,尚有不少玻璃质。

从铸石生产工艺要求来说,玄武岩可分为三种类型:

玻基橄榄玄武岩—似碧玄武岩型 $40\% < \text{SiO}_2 < 44\%$;

橄榄玄武岩—粗面玄武岩型 $44\% < \text{SiO}_2 < 49\%$;

安山玄武岩型 $49\% < \text{SiO}_2 < 55\%$ 。

在铸石生产中,这三种玄武岩各具不同的工艺特征。

(1)玻基橄榄玄武岩—似碧玄武岩型的玄武岩具有以下特征：此种玄武岩 Al_2O_3 、 SiO_2 较低,因此具有较低的熔点。在 1 200 可以熔化,1 300 ~ 1 350 就可以得到符合浇铸质量要求的岩浆；此种玄武岩浆粘度低,适合浇铸各种类型产品；这种岩石具有很高的结晶能力,可以不加任何附加料,有时甚至可以不加结晶促进剂,而自行结晶。因此,这种岩石是用离心法浇铸管材料最理想的原料；这种岩石含碱量较高,这样就加大了浇铸温度区间,降低了浇铸温度,同时结晶温度也降低到 800 ~ 850 ,因此为使用砂模泥模结晶或膨胀珍珠岩保温结晶提供了有利条件。

总之,这种玄武岩是目前生产铸石中最优质的原料,故在原料选择时,此类玄武岩就是主要的寻找目标。

我国目前已发现的这类玄武岩的产地有:黑龙江嫩江附近和陵林一带,吉林双辽七星山,河北张家口地区万全县汉诺—膳房堡一带,内蒙古达里诺尔,山东泰安,河北唐山,海南岛永兴,台湾新竹等地。

2. 橄榄玄武岩—粗面玄武岩型玄武岩的特征

(1)岩石熔化后,粘度较大,结晶缓慢,往往需要加附加料和铬、铁矿作结晶促进剂。

(2)此种岩石生产的铸石,有较高的化学稳定性和热稳定性。结晶较细,不易老化。

(3)此类岩石和辉绿岩成分相近,但它的结构较细,熔化温度较低,所以仍比辉绿岩作铸石原料优越。

(4)此类岩石分布广,储量大。

此种岩石在我国分布较广,黑龙江的穆陵一带,吉林的长白山、双辽,辽宁的清宁英额门,河北的围场一带,内蒙古的集宁一带,山西的大同,山东的潍坊、昌乐一带,安徽的嘉山,江苏的南京方山、盱眙、镇浦地区,浙江的嵊县江山地区,福建的厦门永定地区,广东的雷州半岛和海南岛北部皆有出露。在四川、云南、贵州有分布极广的下二叠纪的峨嵋玄武岩。

安山玄武岩,从工艺角度看,用它来生产铸石是不理想的,因为它熔化后粘度大,结晶力低,化学成分 Al_2O_3 和 SiO_2 较高。因此利用安山玄武岩生产铸石时必须添加较多的附加料。

安山玄武岩主要分布在我国东北的北部和台湾省。

2. 辉绿岩

辉绿岩作为生产铸石的原料不亚于玄武岩,辉绿岩和玄武岩均为基性岩浆岩。辉绿岩的化学成分和玄武岩相近。但由于形成条件不一致,而导致结构的不同,辉绿岩结构比玄武岩粗,残存的玻璃相比玄武岩少,所以熔化比玄武岩困难一些,岩浆的均化也不如玄武岩。辉绿岩是具有不同大小颗粒的粒状岩石,辉绿岩是一种浅成的基性侵入岩,可形成岩床、岩墙等,颜色为暗绿或黑色,具典型的辉绿结构,辉绿结构是斜长石和辉石颗粒大小相差不多,单个辉石颗粒填充于较自形的斜长石板状晶体所组成的近三角形的空隙中。辉绿岩的主要矿物为基性斜长石、普通辉石,通常含有绿泥石和橄榄石,次要矿物有磁铁矿和钛铁矿,辉绿岩形成时代较一般玄武岩为早,故辉绿岩常发生蚀变,如绿泥石化,促使岩石呈灰绿色。我国辉绿岩的分布比较普遍,不过分布面积比玄武岩小得多。如北京西山、辽宁等地。

3. 工业废料

(1)铬渣。铬渣是化工、冶金部门利用天然铬铁矿生产金属和重铬酸盐排出的废渣,由于废渣中含有残存的铬。这是生产铸石的良好结晶促进剂,加上废渣中有一定量的硅、钙、铝、镁、铁等铸石所需的元素,所以具有变废为宝的转化条件。如沈阳某化工厂,经过反复试验,利用该厂的铬渣配入一定量天然石英砂和烟灰(即电厂炉渣)在喷油池窑试制了一批性能良好的

铬渣铸石。几个厂渣的成分如表 10-1。

表 10-1 国内几个厂渣的化学成分(%)

厂名	化学成分					
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃
沈阳某化工厂	9.47	4.32	29.24	30.19	8.46	34.1
天津某化工厂	7.29	8.41	30.92	33.51	7.10	4.0
内蒙某化工厂	31.77	9.34	43.81	9.36	2.64	0.65
浙江某冶金厂	25~30	5~6	42~44	10~15	2~4	5~8

(2)火力发电厂炉渣。火力发电厂的炉渣主要指烟灰或液态炉渣。一个大型的火力发电厂每天排渣量在数十万吨以上,造成大量占地。因此如何有效地处理这些炉渣即成了当务之急。北京建材局建材所已利用火力发电厂的烟灰,加入一定量的其他配料,试制成功了烟灰铸石。火力发电厂炉渣化学组成见表 10-2。

表 10-2 国内几个热电厂炉渣化学成分(%)

厂名	炉渣类型	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃ + FeO	烧失量
北京某热电厂	湿排粉炉渣	45.20	34.10	6.5	1.55	0.61	6
北京某热电厂	液态炉渣	55.85	34.58	7.5	1.87	4.72	
北京某热电厂	干态烟灰	49.07	39.40	1.31	0.80	2.10	7.70
陕西某热电厂	液态炉渣	48.80	30.92	0.14	0.82	10.71	

烟灰和液态炉渣可以作为提高铸石铬量的附加料。烟灰的矿物相主要是莫来石(3Al₂O₃ · 2SiO₂),其次是石英。

10.1.2 附加料

1. 石灰岩和白云岩

当主要原料中 CaO 的含量不足或同时缺少 CaO 和 MgO 的,则石灰岩和白云岩是较为理想的附加料。石灰岩和白云岩也是生产白色铸石的主要原料之一。

2. 菱镁矿

化学分子式为 MgCO₃,其中 MgO 47.82%,CO₂ 52.18%。

当炉料中缺乏 MgO 时,则菱镁矿是理想的附加料。

我国是世界上菱镁矿储量最多的国家,辽宁大石桥菱镁矿是世界上最大的菱镁矿之一,山东掖县粉子山的菱镁矿也比较大。此外,内蒙古、山西、河北各地在古老结晶岩的分布区,同时有火成岩存在的地方也有菱镁矿产出。

3. 石英砂

天然石英砂的主要化学成分是 SiO₂,含量一般在 80%~90%,它是生产白色铸石和铬铸石的主要原料和重要的附加料,制造白色铸石所需要的天然石英砂质量要求比较广泛,要尽量少含铁质混入物。作为生产铬铸石所用的天然石英砂附加料,对其质量要求不必太高,含有较

多的长石和铁质混入物,对调整炉料的化学组成倒有一定好处,可利用就近的河成砂。

4. 蛇纹岩

如果在所用的原料中,若 Al_2O_3 或 CaO 的含量超过铸石要求含量而 MgO 不足时,用蛇纹岩作附加料,既可提高 MgO 的含量,而又相应降低了 Al_2O_3 或 CaO 的含量,从而获得满意的配方。

5. 萤石

萤石(CaF_2)是工业上常用的助熔剂,在铸石生产中,加入少量的萤石,其目的是降低炉料的熔点和增加岩浆的流动性,由于萤石对炉渣的耐火材料有强烈的腐蚀作用,故在炉料中萤石的加入量控制在 1% ~ 2% 之内。

6. 铬铁矿

在铸石生产中,在炉料加入铬铁矿,是作为岩浆的结晶促进剂,铬铁矿的主要成分是 FeO 、 Cr_2O_3 ,但常含有蛇纹石,偶尔有未受蛇纹石化的橄榄石和辉石。铬铁矿的矿石有两种类型,致密状的和浸染状的。铬铁矿的化学成分变化如下:

Cr_2O_3	13.91% ~ 61%	MgO	10.44% ~ 32.46%
Al_2O_3	3.98% ~ 25.2%	SiO_2	20.4% ~ 26.94%
FeO	7.13% ~ 24.40%		

绝大多数的铬铁矿工业矿床皆产于超基性岩—橄榄岩和纯橄榄岩及这些岩石的原生蚀变产物中,分布于西藏、内蒙古、新疆等地。

10.2 铸石的制备及合理的生产工艺

10.2.1 铸石的制备

铸石生产,一般采用十分丰富的本地廉价原料。原料经过破碎后,适当加入(或不加)辅料进行配料,然后投入温度为 1400 ~ 1500 炉中熔化。熔化设备主要有两种类型。一种是冲天炉(图 10-1),以焦炭为燃料,配料与焦炭按 1 : 2 比例分层投入熔炉;另一种为池窑(图 10-2)燃料为重油、天然气、煤气等,配料在高温中熔化,熔出的岩浆熔体经过澄清均化,在

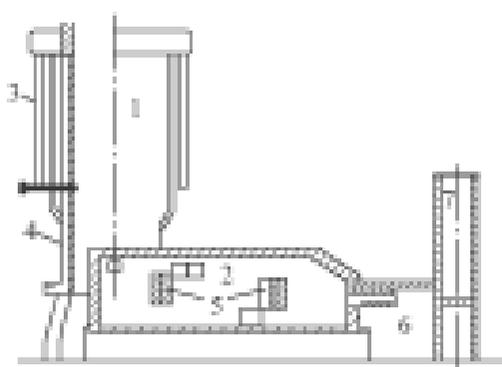


图 10-1 冲天炉结构示意图

1. 炉体 2. 前炉 3. 供风系统 4. 水冷系统
5. 挡板 6. 浇铸口 7. 小烟囱

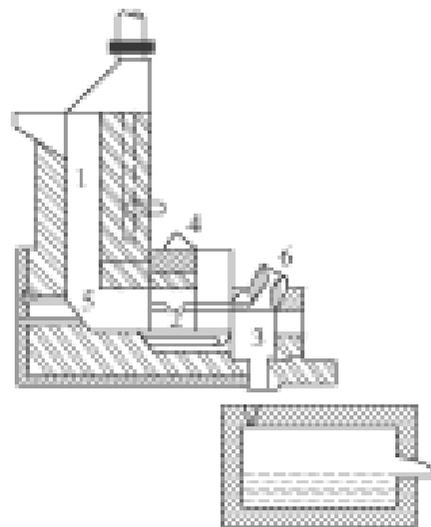


图 10-2 池窑结构示意图

1. 井炉体 2. 窑池 3. 过渡槽 4. 喷嘴 5. 炉台
6. 排气管 7. 前炉 8. 浇铸口

1300 左右即可用重力浇铸生产板材,也可离心浇铸生产管材,成型后经过严格控制结晶,最后退火而成产品,其工艺流程如图 10-3。

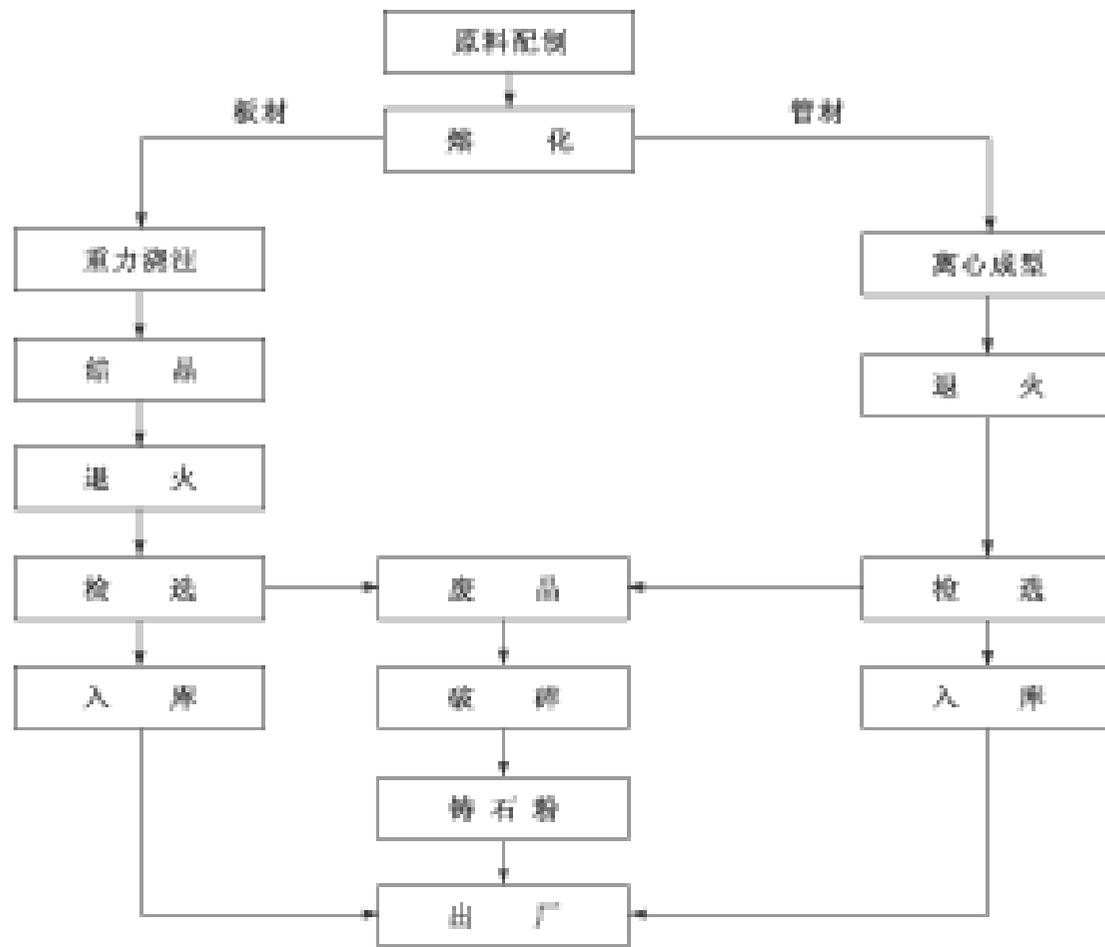


图 10-3 铸石制品生产工艺流程图

10.2.2 合理的生产工艺

对南京铸石厂的研究后,有下列二点体会:

1. 熔化窑炉与选料

工艺与原料的合理匹配是铸石生产正常运行的前提保证。生产厂家不能脱离自身的设备条件而任意选料或制定工艺。冲天炉熔化设备具有结构简单、使用方便、投资小,收效快等优点。冲天炉所用燃料是焦炭,它是与已制备好的炉料分层投入的,焦炭比一般为 1-2。熔化机理与炼铁工艺有相似之处。由于这种熔化机理,冲天炉内的熔化气氛是强还原性的,使炉料中 Fe_2O_3 部分还原成 FeO ,使熔化岩浆中 FeO 含量增多,部分 FeO 又进一步可还原成金属铁 (Fe),结果在前炉底部沉淀着铁水。还原作用使得岩浆中 Fe_2O_3 与 FeO 比例明显降低,严重偏离了磁铁矿中两种氧化物的比例。磁铁矿很难结晶出来,起不到岩浆中辉石结晶时的异核结晶中心作用。因此,在用冲天炉熔化生产铸石的工艺中,一般是不能采用单一原料生产的,往往要添加附加料的混合料。在混合料中尤其要适当加入铬铁矿作为晶核剂。同时要尽量选用含有较高的 Fe_2O_3 的原料,或适当补充些铁矿。这样才能得到较大浇铸间隔的岩浆,并会使岩浆结晶能力提高,形成致密而均匀结构的铸石制品。

池窑熔化设备,其燃料可用重油、煤气、天然气等。具有熔化温度高,生产效率高,炉子使用寿命长,操作简便等优点。生产铸石用的池窑与玻璃池窑有相似之处。由于池窑采用燃烧油气的方式,窑内的氧化还原气氛可以适度控制调节,以弱还原-中性-弱氧化状态变化。这种熔化条件,对岩浆中的 Fe_2O_3 和 FeO 含量不会引起较大的改变。它们在岩浆中的比例较为

接近磁铁矿中的值,能使磁铁矿较早地成核结晶出来,成为辉石的异核结晶中心。因此,这种生产工艺,可以不必引入晶核剂,实现了单一原料生产铸石的目标。用池窑熔化生产铸石,只要选料与工艺匹配恰当,则产量大,成本低,劳动强度小,是今后发展的方向。

2. 生产中值得注意的关键问题

现在仍然有许多生产厂家,采用冲天炉熔化混合料的方式。混合料中晶核剂的费用占了成本的很大部分,故人们总想减小其用量以降低成本。有一生产实例,板材的结晶不好,易炸裂,导致成品率较低,不但不敢减少晶核剂用量,甚至加大用量,效果也无改善或更差。经过显微镜检查,铸石中晶核剂颗粒粗大,粒径变化也较大,没有起到有效的结晶中心作用,结构不均匀。加大晶核剂用量,还使得大颗粒磁铁矿增多,出现内部应力,致使产品易炸裂。性能好的铸石制品,一般结构细密均匀,玻璃相少,物相单一。要达到这一点,结晶中心即晶核的作用十分重要。我们知道 1mm 的颗粒,粉碎到 $1\mu\text{m}$ 时,颗粒数增多到 109 倍,因此在同样用量晶核剂条件下,越细越好。晶核剂的作用有两种方式,一是在岩浆熔解后再次结晶出来成为晶核;二是直接作为固相异质晶核。不管什么方式,颗粒越细,越容易分散均匀和充分有效成核。细的晶核剂不但可减少用量,而且铸石制品性能也好。不过在生产过程中,要防止细粉的晶核剂粉尘散失,采用湿法混料与主要原料搅拌充分均匀。

在单一原料生产中,人们可能认为岩浆的结晶能力越强越好。当然,岩浆结晶能力很低,肯定是不行的。有一生产实例,使用的原料为单一玄武岩,该料结晶能力强,结晶时间短,但结晶粗糙,极易炸裂,成品率只能达到 40%。采用另一种玄武岩,原料中 SiO_2 含量较高,制管还可以,不过需要添加附加料。制板时结晶时间过长,满足不了引进的生产线设备要求。事实说明,原料的选用要综合考虑,既要考虑结晶能力大小,又要考虑工艺所能承受的限度。要选择到理想的单一原料,即单种玄武岩,可能在当地比较困难。如果把单一原料的概念拓宽些,不论是一种玄武岩,还是两种以上玄武岩、辉绿岩的混合,只要不需加入高成本的晶核剂,就可以认为是单一原料生产铸石,即只有天然岩石作原料。那么原料选择与生产工艺的匹配就会容易很多。针对生产工艺特点,调配合适的结晶能力的原料,并且有利于原料本地化。单一原料中,多种玄武岩配料在熔化阶段,要加强岩浆对流混合,前炉的澄清均一化要求一般会更高些,这是生产中应该注意的。

铸石的内部结构决定着产品性能和最终成品率。在浇铸成型的早期结晶阶段,成核过程又决定了内部结构的形成。要获得理想的结构,主要环节是通过控制过冷度,获得极大成核密度,同时又要防止玻璃相过多。因此,适度的过冷度较难掌握。关键是板材在浇铸后要控制好“凉板”时间;而管材在离心浇铸时,要掌握好离心时间和模具的温度,防止分层结构出现。早期阶段的铸石结构雏形影响极大,在后期阶段的晶体生长或补结晶过程很难消除。有一实例,采用同样的原料来试制管材,有时成品率达到 70% ~ 80%,而有时为零。可见要想提高成品率,严格工艺制度,注意关键环节是至关重要的。

10.3 铸石的物质成分

10.3.1 铸石的化学成分

铸石制品主要是由 SiO_2 (47% ~ 49%)、 Al_2O_3 (14% ~ 17%)、 CaO (8% ~ 11%)、 MgO (6% ~ 8%)、 $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO}$ (10% ~ 15%) 几种组分组成,并含有少量的 $\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$ (2% ~ 4%)、

MnO、Cr₂O₃ 等。

国内外各铸石制品的平均化学组成,如表 10-3。

表 10-3 国内外各厂铸石化学成分(%)

化学组成 铸石厂名	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃ + FeO	K ₂ O + Na ₂ O	铸石类型
国内 A 厂	49.98	16.22	8.10	8.88	10.58	4.35	辉绿岩铸石
国内 B 厂	47~49	16~21	8~11	6~8	14~17	2~4	辉绿岩铸石
国内 C 厂	51.71	16.98	10.16	7.66	8.97	4.21	玄武岩铸石
国内 D 厂	47.5	14~19	11~13	11~14	48~8	—	渣铸石
捷克	35.47	11~15	10~1	8~11	9~15	3~5.5	玄武岩铸石
前苏联莫斯科 铸石厂	46.4~49	14~16	6.4~9.5	8.9~10.5	15.6~16	1.25~2.9	辉绿岩铸石

铸石制品的化学成分变化范围是铸石生产进行原料配方的主要依据,是每个生产人员必须熟记的。

10.3.2 铸石的矿物成分

铸石成品的矿物主要由辉石(普通辉石、透辉石)组成,磁铁矿、铬铁矿的量很少,玻璃相约 10%,只有在个别情况下有少量的橄榄石(镁铁橄榄石、钙镁橄榄石),偶见个别斜长石(拉长石、中长石为主)和黄长石(镁黄长石、钙镁黄长石)、钙钛矿、硅灰石等。

此外,铸石中的矿物相首先给人的感觉是晶体形态特殊,与天然岩浆岩中矿物截然不同。所谓形态特征是指它们往往以点残骸晶存在,雏晶是晶体生长的第一阶段,而骸晶又是雏晶的特殊情况。

骸晶是一种晶体的骨架,它是在结晶物质供应不充分的条件下形成的。这些物质先供应晶体的顶点或晶棱,这些方向就迅速生长,而其他部位生长缓慢,于是就形成骨架。

骸晶有以下特征:

- (1) 由于内部原子结构的连续性,在偏光镜下各部分消光一致。
- (2) 骸晶各部分之间有严格的几何关系,如角度恒定,这是内部构造对称性的反映。
- (3) 骸晶可以进一步发育成为完整的晶体。

一般认为骸晶在铸石中的形成,是由于温度降低,熔浆粘度加大,离子扩散困难,结晶物质供应紧张的缘故。掌握了骸晶的三大特征,对于了解铸石结晶过程和鉴定矿物都有重要的意义。

10.4 铸石的显微结构及构造

10.4.1 铸石的显微结构

铸石的显微结构对其机械性质有很大的影响,因此,显微结构的观察是必不可少的。下面

叙述几种铸石中常见的显微结构。

1. 羽毛状雏晶交织结构

普通铸石羽毛状雏晶相互紊乱地交织在一起,雏晶大小在 $0.05 \sim 0.1\text{mm}$,羽毛的羽轴常常是弯曲的(图 10-4)。

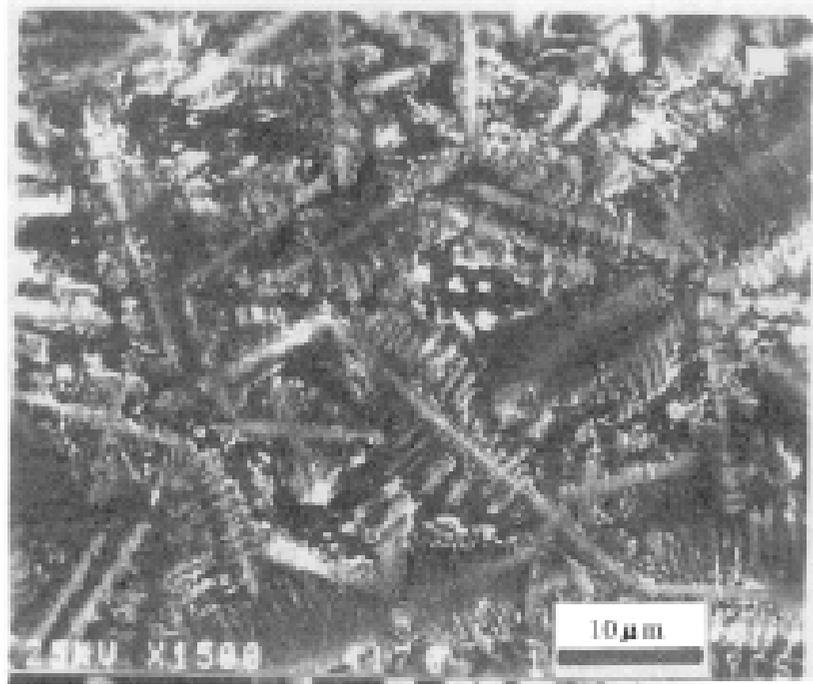


图 10-4 铸石羽状交织结构(照片)

2. 星状结构

普通辉石微晶,环绕铬铁矿晶体,放射状生长,辉石微晶彼此分开,5~7个组成一个小星星(图 10-5)。

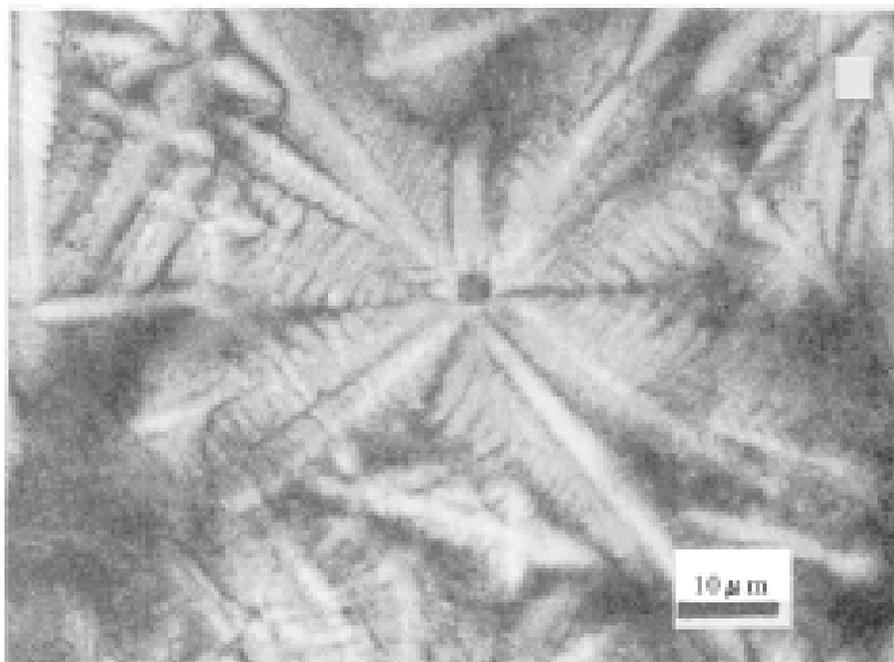


图 10-5 铸石星状结构(照片)

3. 球粒结构

球粒由纤维状普通辉石组成,球粒中心是铬铁矿和磁铁矿。以球径大小分为球状结构

(0.01~0.05mm)、球粒结构(0.05~0.1mm)、粗球结构(0.1mm以上)。

以上为铸石的理想结构,它具有在配方合适,工艺条件合理的条件下才能形成,这种结构的铸件具瓷状断口。

4. 玻璃质结构

全部由玻璃组成,镜下没有偏光效应,隐晶质结构全部由隐晶质辉石组成的。

5. 玻基球斑结构和球斑结构

这两者都是球斑状结构,前者基质为玻璃质,而后者基质为隐晶质辉石。有明显的偏光效应。

6. 似斑状结构

斑晶为透辉石和橄榄石,基质是普通辉石的羽状微晶。

7. 十字架结构

十字架骸晶是钙钛矿,十字架上连生针状和柱状钛普通辉石微晶。十字架最大有0.1~0.2mm。这种结构只有在含钛量高的时候出现。

10.4.2 铸石的构造

铸石的常见构造有以下几种。

1. 分层构造

分层构造是在配方不正确的情况下产生的,如辉绿岩铸石中因加入过多的角闪岩,使镁铁含量过高,则产生分层构造。外层是致密的普通辉石、瓷状断口,内部由橄榄石和普通辉石组成,断口具油脂光泽。

2. 晶洞构造

晶洞中常生长肉眼可以看见的巨大晶簇,黄长石晶簇长在晶洞壁上。黄长石的大小为 2×2 mm,晶洞构造与分层同时存在,晶洞在最内层。

3. 斜长石黑球构造

斜长石黑球构造,是铸石生产中经常遇到的一个严重的问题。我国有几个铸石厂因铸件中出现斜长石黑球而造成大量废品。斜长石黑球构造很复杂。发育完整的小黑球。可分为4层,核心部分是针状斜长石(一般为拉长石),第二层是粒状透辉石层,第三层是隐晶质斜长石和羽状雏晶普通辉石,第四层老化的普通辉石。斜长石黑球的形成过程是:岩浆在火炉里温度偏低,因而浇铸温度也就低,正好在 $1100 \sim 1200$ 之间有较长时间的停留,这个温度有利于透辉石和斜长石的结晶,这样在浇铸前或同时就形成了核心部分,以后在结晶时,甚至在退火时,又形成了黑球的外层。要避免斜长石黑球必须提高炉温,使浇铸温度保持在 1300 左右。

4. 铸石外表的皱纹状构造

辉绿岩、玄武岩铸石外表常具皱纹构造。其产生原因是由于铸件结晶前岩浆状态到结晶状态,密度发生了变化(结晶后收缩12%)而引起的,而并不是由于斜长石的析出引起的,因为斜长石的密度和岩浆密度的差值比普通辉石和岩浆密度差值小。岩浆结晶成斜长石体积收缩50%,而结晶辉石收缩12%。

10 5 铸石的物性及应用

10 5 .1 铸石的物性

1. 热稳定性

铸石的化学稳定性,主要取决于它的结晶程度和矿物相。根据国内外研究认为,铸石要有良好的热稳定性,应尽可能使铸石由单矿物组成,结晶矿物之间残留的玻璃相越少越好。经验证明:铸石中的橄榄石、磁铁矿、透辉石的形成将大大降低铸石的稳定性。因为这些矿物的膨胀系数都大大超过普通辉石。在温度变化时,矿物相之间膨胀系数的差别产生内应力,以致容易发生炸裂现象。要提高铸石的稳定性,应使玻璃的膨胀系数适当增加并接近普通辉石,要达到这个目的,要适当增加碱的含量。

2. 力学性质

铸石的抗压、抗拉、抗剪、抗冲击等性能都密切地与铸石结构有关系。一般认为细密均匀的铸件比粗粒结构的强度大得多。力学性优质的铸件,应该是细粒结构、星状结构、羽状雏晶交织结构。晶粒大小一般为 0 .05mm 最好,力学性质中最重要的抗冲击强度(韧性)研究得最差,有人建议铸石加入 FeO 可以提高韧性,也有人建议在配料中加入大量磁铁矿,这些都停留在试验阶段,需进一步研究。

3. 耐磨性

铸石的耐磨性很大程度上取决于结构,细粒结构的铸件比粗粒结构的耐磨性要高得多。根据某些铸石厂研究表明,耐磨最好的粒度为 0 .03 ~ 0 .05mm,结晶致密的铸件,过粗和过细的铸件,都不具很好的耐磨性,见表 10 - 4。

表 10 - 4 铸石物性与结构关系对比表

结 构	组成矿物	粒度 (mm)	耐磨率 g/ mm
细粒结构、星状结构	由普通辉石组成	0 .01 ~ 0 .05	0 .30 ~ 0 .47
星状结构	由普通辉石组成,但有较多的磁铁矿	0 .05	0 .40 ~ 0 .62
霏细结构	由普通辉石组成	< 0 .01	0 .50 ~ 0 .64
假结晶结构、玻璃结构			0 .49 ~ 0 .60
爪状结构、蕉叶状结构	由普通辉石组成	0 .1 ~ 0 .15	0 .60 ~ 0 .67
橄辉结构	由橄榄石和普通辉石组成	0 .5	0 .77
羽状十字架结构	由钛普通辉石和钙钛矿组成	0 .2 ~ 0 .5	0 .74

从表 10 - 4 可以看出,由普通辉石组成的细粒结构,星状结构耐磨性最好。粒度过粗或过小的耐磨性均不好,如橄辉结构(0 .5mm)和霏细结构(< 0 .01mm)。

10 5 2 铸石的应用

由于铸石具有独特的耐磨性和抗腐蚀性,并具有良好的绝缘性和较高的抗压强度。所以已广泛用于国民经济各部门(如冶金、采矿、电力、煤炭、化工、机械、建筑、轻工等),并取得了显

著的效果。实践证明,铸石是钢铁、有色金属、合金材料和橡胶较为理想的代用材料。铸石制品种类很多,有板材、管材、耐酸粉、铸石球以及各种异形产品等。

1. 利用铸石的抗腐蚀性,广泛用于化学工业中,例如生产氨基乙酸的稀释锅,原衬 4mm,厚铅板,使用 3~5 个月就腐蚀漏酸,每年需大修一次,重新衬铅,后改用辉绿岩做衬里,已经用 10 年还完好无缺。在给水排水工程中,可使用长的铸石管代替钢管,它的优点是:耐腐蚀性很高,抗土壤荷重能力很强。在排水工程中用铸石作下水道的衬里,既防腐蚀,使用寿命也很长。

2. 利用铸石的耐磨性,广泛用于冶金、煤炭等工业中,如某焦化厂,二炼焦炉部分系统采用铸石作耐磨衬板,其耐磨性能比钢板提高 23~35 倍。又如某厂的 500mm 水力旋流器的衬里改用铸石作衬里,比橡胶内衬寿命高 3 倍,比钢板寿命提高 15 倍。前苏联卡里友斯中心造煤厂用铸石衬里的浮选机工作 36 年,而不用铸石衬里只能工作两年。又如热电厂的水力除渣沟衬板,用铸铁材料一般用 4~5 年,就被磨穿,改用铸石后,使用寿命大大延长。根据最近我国数十个电厂的应用结果表明,铸石产品使用六七年一般磨损甚微。

3. 铸石在建筑工业中,使用的范围也很可观,它可以代替花岗岩大理石建筑房屋的柱脚,凳板、大门板、台阶及其他建筑部件等等。用浅色铸石可制成公共建筑的内外饰面板。在建筑艺术方面,如用铸造塑像、纪念碑等,比采用花岗岩和大理石方便。另外铸石还可以砌造桥墩及其护石,制造隧道及地下铁道的衬板,信号支架,里程碑等等。

4. 含钡的辉绿岩铸石能代替 X 射线用的铅玻璃,隔绝 X 射线穿射,在铸石中加入适当的重晶石(BaSO₄)可以用作原子能电站核子反应堆外层的保护壳,防止放射性元素对人体的危害。

10.6 几种特种铸石

1. 炉渣铸石

炉渣铸石对炉渣化学成分的要求、生产工艺、产品的矿物相和性能来看,都基本上和玄武岩、辉绿岩铸石相似,但为了区别于用天然岩石作原料生产的铸石,故称“炉渣铸石”比较合适。炉渣铸石的生产目前还处于实验阶段,其生产工艺大体上与铸石相似。当炉渣的化学成分接近铸石时,就直接从高温熔融状态浇铸成型,生产出炉渣铸石;当炉渣的化学成分不符合要求时,应添加附加料,一般可采用池窑重新熔化,获得优质岩浆,再浇铸成型。

炉渣铸石的物相,仍然和天然的玄武岩,辉绿岩铸石一样,属于单矿物相的普通辉石类型,也有的接近天然普通辉石,矿物微细,结构致密。目前仍以生产单矿物的炉渣铸石质量最好,各种性能达到了玄武岩、辉绿岩铸石的先进指标。下面将炉渣铸石和辉绿岩铸石部分性能进行对比,如表 10-5。

表 10-5 炉渣铸石与辉绿岩铸石性能对比表

对比项目 类型	磨损率	抗冲击强度 (kg/cm ²)	抗压强度 (kg/cm ²)	耐酸碱度浓度 (浓度 20%)
二号炉渣铸石	0.26	246	5 285	99% 以上
辉绿岩铸石	0.45	105	5 000	—

由于炉渣铸石质量已达到和超过辉绿岩铸石的先进水平,加上它具有产量大、成本低的特点

点,所以炉渣铸石是一种很有远景的矿物岩石材料。

2. 浅色铸石

浅色铸石多用于建筑物的板面装置,油漆工业及搪瓷工业粉碎材料的球磨机的球和衬板。浅色铸石的化学成分与天然的矿物透辉石相似, SiO_2 61%, CaO 30%, MgO 9%,所用原料石英砂 45%,白云石 34%,白垩及大理石碎块 21%,外加总量 3% 的萤石作助熔剂,与 0.1% ~ 0.3% ZnO 作为除碳漂白剂。炉料在电弧炉内熔化,熔化温度为 1 500 ,浇注温度为 1 300 ~ 1 500 ,结晶温度为 950 ~ 1 000 ,退火温度为 800 。

3. 耐火铸石

电熔锆刚玉砖,电熔莫来石砖,电熔 $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ 都为耐火铸石,这些材料结构致密,孔隙率低,抗腐蚀性好,作为玻璃熔窑的炉衬材料,可提高玻璃窑炉的寿命。

4. 烧结铸石

烧结玄武岩或烧结辉绿岩制品,其原料使用玄武岩或辉绿岩铸石玻璃粉,这是因为玄武岩或辉绿岩铸石玻璃在 800 ~ 900 时就可以局部软化,这样在预先熔烧过程中,即可初步烧结。经差热分析,X 衍射鉴定表明,玄武岩铸石玻璃在 800 ~ 900 时,可以再结晶为辉石矿物,这是保证烧结玄武岩具有良好的机械性能和化学稳定性的必要条件。因此经过 800 ~ 900 长时间预烧,使坯半瓷化,再经过 1 100 左右进一步焙烧,使坯体中粉末局部熔化,使其物相得到完全的转变。若使用天然玄武岩或辉绿岩粉末为原料,经 1 100 温度下烧结后,制品的物相主要仍由斜长石组成,这种制品的化学稳定性和机械强度就将大大降低。对于烧结制品的原料还可以用工业废渣,加入适量的高铝矾土和粘土,经破碎、磨细,加工成型后,在 1 250 ~ 1 280 温度范围内烧结成强度与铸石相似,热稳定性较铸石较高的烧结制品。

10.7 铸石废品的种类、原因及防止方法

各种铸石废品生产的原因,因每个铸石工厂所采用原料不同,炉料配制不一样,要求其工艺条件也有一定的特殊性。

一般认为,凡是主原料熔化温度要求高一些,则其浇铸、结晶、退火的温度也相应高一些,熔化温度、浇铸温度、结晶温度相差的梯度在 300 左右。至于退火温度,不管玄武岩或辉绿岩为主原料,配制出的炉料,结晶后的铸件,在 500 ~ 600 时需要缓退火,因此产生开始退火的温度,不低于 600 ,当温度降至 500 以下,则降温速度可以稍快一些,不会影响产品的质量。

第十一章 耐火材料侵蚀机理研究

11.1 耐火材料的概念

耐火材料到目前为止还没有一个严格的定义。但是,人们一般认为耐火材料应具备以下特点和性能: 高耐火度(>1580); 较高的荷重变形温度; 耐急冷急热; 较好的抗渣性; 较小的气孔率和较大的体积密度。

11.2 耐火材料的分类

耐火材料的分类方法有以下几种:

1. 根据耐火材料的成分分类(表 11-1)

表 11-1 耐火材料分类表

耐火材料分类		耐火度	主要原料
类	种		
酸性耐火材料	硅石质	1 690 ~ 1 730	炉材硅石
	蜡石质	1 630 ~ 1 750	蜡石
	粘土质(熟耐火土质)	1 580 ~ 1 750	耐火粘土、熟耐火土
弱酸性耐火材料	高铝质	1 770 ~ 1 850	焦宝石、矾土、矽线石类
中性耐火材料	铬质	1 730 ~ 1 790	铬铁矿、鳞片石墨
	石墨质	1 650 ~ 1 730	
碱性耐火材料	白云石质	1 750	煅烧白云石
	镁质	1 920 ~ 1 960	重烧镁
	铬镁质	1 790 ~ 1 920	重烧镁、铬铁矿
	镁橄榄石质	1 825 ~ 1 850	镁橄榄石
特殊耐火材料	锆质	$> 1 710$	锆砂
	碳化硅质		碳化硅

按成分可将耐火材料分为硅质耐火材料、白云石质耐火材料、镁质耐火材料、碳质耐火材料、粘土质耐火材料、锆质和碳化硅耐火材料等。

2. 根据耐火材料在冶金中的耐渣性质分类

可分为酸性耐火材料、碱性耐火材料、中性耐火材料等。

酸性耐火材料,易与碱性炉渣反应,形成低熔的物相,它能对抗酸性渣的侵蚀。

碱性耐火材料,它与酸性炉渣易反应,对碱性渣稳定,如镁砖、白云石质砖等。

中性耐火材料,介于前者之间,对酸性炉渣和碱性炉渣都有相对的情性。如石墨砖、铬质砖。

3. 根据耐火材料的制备方法分类

烧成耐火材料:是把耐火原料粉碎、配料、成型煅烧到一定温度,具有必要强度和性质的制品,称之为烧成耐火材料。

非烧成耐火材料:即将耐火原料粉碎、配料、成型达到一定的强度和性质的制品,称为非烧成耐火材料。

电熔耐火材料:即将耐火原料粉碎、配料放在电炉内熔化、浇铸成型的制品,称为电熔耐火材料。

4. 根据耐火材料的形态分类

定型耐火材料:如砖形等。

不定型耐火材料:指不具有耐火砖的固定形态的耐火材料,例如浇灌耐火材料、耐火补炉料、耐火灰浆、塑性耐火材料等。

11.3 耐火材料的损坏原因及预防措施

耐火材料的损坏类型有:熔失(熔液侵蚀)、气损、磨损、机械剥裂、热剥裂、结构剥裂、永久收缩、软化损伤、可逆膨胀等。其损坏原因及预防措施列于表 11-2 中。

表 11-2 耐火材料的损坏类型、原因及预防措施

类型	原因	预防措施	备注
熔失 (熔液 侵蚀)	液态金属、熔渣、熔灰等与耐火材料反应生成低熔物,当这些低熔物熔融流失时,易使耐火材料熔失	采用气孔率低、透气性小、烧成良好的耐火材料;采用对熔融物的溶解度低、溶解生成物粘度高的耐火材料;尽可能采用不易被熔融物浸润的耐火材料;冷却耐火材料表面,使其温度保持在熔液的熔点以上 50 范围之内	造成耐火材料损坏的原因较多;部分熔渣向耐火材料渗透扩散,可在表面生成一些共熔变质层。这些变质层多数情况下在熔渣中溶解,因而它们的粘性溶解度很重要;认为耐火材料的熔失速度是以化学因素为主,物理因素居次的看法是不妥的,当接触耐火材料的熔渣粘度较小时,物理因素的作用会增加;耐火材料的耐蚀性不一定取决于它们的酸碱度;熔态金属对耐火材料的侵蚀,除了磨损之外,尚有化学反应(氧化、还原)、熔融金属蒸汽的浸透等;另外,有时碳质耐火材料会同金属熔融而生成合金
气 损	与耐火材料接触的气体引起化学变化,造成耐火材料的侵蚀和破坏	采用与接触的气体或气体的凝结物反应速度慢的耐火材料;采用透气小,强度高的耐火材料;砌缝应密封	多数情况下,是在特殊的温度区域产生气损,气体深入耐火材料内部而引起膨胀、崩坏等;最常见的是,因为 CO 的接触分解使碳素损坏,这种损坏多发生在高炉炉壁;Cl ₂ 、SO ₂ 等气体也会造成耐火材料损坏;碱蒸汽、锌蒸汽等也会损坏耐火材料;镁质、铬镁质耐火材料和白云石质耐火材料,在低温下吸收水蒸汽会崩坏;还原气流和水蒸汽会降低耐火材料熔点,有时还会使耐火材料变质;碳质、碳化硅质耐火材料,因受碱蒸汽作用而损伤,受氧气作用而燃烧(碳化硅耐火材料会因此而崩坏);这一种损坏也属气损
磨 损	因与装入的物料、气流、装料设备发生机械摩擦而使耐火材料磨损	选用使用温度下耐磨性强的耐火材料;应注意装料方法、装料设备的设计等问题	多数情况下,是因固态或融液态装入物摩擦耐火材料,造成耐火材料的磨损;多数情况下,磨损和侵蚀是在一起发生的;耐火材料的耐磨性与其物理性质有关
热 剥 裂	耐火材料受到急冷急热时,由于表面和内部的膨胀差产生的应变,造成耐火材料表面剥裂	注意不要急冷急热;使用抗热冲击性强的耐火材料	已有很多理论公式,但总的来讲,导热系数越小,受剪切作用弯曲程度越小的耐火材料,则越容易裂;铬砖、镁砖等是容易产生热剥裂的耐火材料。但是,即使是同一化学组成的耐火材料,因所有原料及制造方法的不同,其抗裂性往往也有显著差异;耐火材料在使用中因变质而易于剥裂;硅砖在低温时容易剥裂,而在高温时不易剥裂;因耐火材料种类不同,在特定温度范围容易引起热剥裂

续表 11-2

类型	原因	预防措施	备注
机械剥裂	随着温度的升高,由于热膨胀等原因,耐火材料结构体局部受到大的压力,这种压力会造成耐火材料剥裂	充分留出耐火材料的膨胀缝;对圆形炉顶,随着加热温度的升高,要放松拉杆,调节压力;缓慢进行加热;使用热膨胀小的耐火材料;对冷面应进行隔热,减小温度变化	圆形炉顶一面受热时,砖的内部温度发生变化而使受热面附近的热膨胀比外面大,受热面附近受到大的压力,有时甚至会压坏耐火砖,这种破坏称为“挤裂”;混铁炉的镁砖内衬是挤裂的明显例子;有时机械剥裂被误认为热剥裂,这一点应予以注意
结构剥裂	与加热面接触的熔渣、粉尘、气体等侵入耐火材料,由于这些熔媒以及热的作用,这种变质部分因液相多和收缩而剥落,或者由于变质部分与未变质部分的膨胀不同而剥落	采用不易产生结构剥裂的耐火材料(与原料和制法有关),同一系统的耐火材料,荷重软化点高的制品,其抗剥裂性要好些;对高温炉墙、炉顶等的外侧进行冷却,这对减小变质层的厚度是有效的;对碱性耐火砖,应加上金属套或镶铁板;减轻耐火材料上承受的应力(吊顶结构等)	结构剥裂是耐火材料最普通损坏原因之一;在高温炉中使用中性、碱性耐火材料,常产生这种剥裂;变质部分厚度在20~50mm时,一般是一层一层地剥落下来;硅质、半硅质耐火材料很容易产生结构剥裂;粘土质、高铝质耐火材料产生结构剥裂的速度,因所用原料和制法的不同而有显著差异;铬质、铬镁质等含铬矿的耐火材料,在高温下,因吸收氧化铁显著膨胀而剥裂,这种现象称为“爆裂性膨胀”;镁砖吸收硅酸而变质,造成脱皮,这种现象称为“鳞剥”。粘土砖、高铝砖如果吸收碱性成分,也会产生“鳞剥”
永久收缩	耐火材料因长时间受热而收缩,使砖缝裂开,引起砖脱落	采用永久性收缩小的耐火材料;对外部进行冷却	除硅质和电熔铸耐火材料外,其他耐火材料一般都多少具有永久性收缩;即使是同一品种的耐火材料,由于所用原料和制造方法不同,永久收缩也有很大差异,因此,不可把选择的重点放在耐火度和化学成分上;通常,短时间残余收缩的试验结果,不一定和长时间的加热残余收缩成比例
软化损伤	因受热使耐火材料的压缩强度降低,耐火砖被压坏,造成炉壁倒塌	采用荷重软化点高的耐火材料;改进炉体结构(采用悬吊式结构,增厚炉墙,改变顶形式等)	耐火材料的压缩强度在800~1000℃时急剧减小而显出软化倾向;采用非悬吊结构时,炉墙的中心如果达到其软化温度,因长时间加热,炉墙的受热面一侧被压垮,炉墙向内倒;砖的砌法和灰浆的好坏,也关系到软化损坏
可逆膨胀	由于耐火材料发生可逆热膨胀,使结构体龟裂、凸出或破坏	采用适当的结构,留出较宽的膨胀缝(空砌缝);防止夹杂物进入膨胀缝内;加热、冷却窑炉时,根据砖的膨胀收缩情况调节紧固件;采用膨胀系数小的耐火材料	冷却时产生的砖缝如被夹杂物堵塞,并经反复加热冷却时,往往会致窑炉破损;耐火材料在1000℃之下弹性模数高,如果强力阻止热膨胀,就会产生大的压应力,由于耐火材料经受不了这样大的压力,如膨胀缝留的不够,耐火材料的损坏是不可避免的;为了使膨胀缝有良好效果,在砖的摩擦滑动面上,不得使用常温凝固的灰浆

11.4 粘土砖、高铝砖侵蚀机理

近几年来,我们先后到江西南昌钢厂、江西新余钢厂、湖南湘潭钢厂、武汉钢铁公司、太原钢铁公司调查转炉盛钢桶衬砖使用情况,并对其侵蚀机理、进一步改进材质、提高经济效益等问题进行了探讨。调查中发现有些单位仍使用传统的粘土砖作转炉盛钢桶衬砖,无论是理论上还是经济效益上,亦不如一等高铝砖、镁砖和镁碳砖。

11.4.1 粘土衬砖侵蚀机理

1. 盛钢桶的结构及使用条件

(1)盛钢桶的结构。太钢五十 t 转炉盛钢桶内衬由粘土砖砌成,共有 32~33 环,每环 30 个,用粘土火泥砌筑,钢容量平均 58.16t。

(2)盛钢桶的使用条件。根据实际统计,使用温度为 1591.8~1643.9℃,使用时间 43.45

~47.13min, 所盛特种钢占 37.7%。不同阶段钢渣的化学成分及性质列表 11-3。

表 11-3 太钢不同阶段钢渣化学成分表

成分(%) 渣别	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	FeO	MnO	TiO ₂	P ₂ O ₅	K ₂ O	Na ₂ O	F	烧失量	碱度
终渣	16.08	0.80	7.19	48.73	7.83	13.36	1.97	0.71	1.28	—	—	3.14	0.23	3.32
镇静后钢渣	17.28	6.89	4.05	49.35	7.11	10.15	1.58	0.72	0.95	0.80	0.20	1.88	0.16	2.86
浇注后钢渣	18.96	7.60	2.71	52.53	8.36	4.45	2.63	0.76	0.78	—	—	2.29	0.07	2.83

从表 11-3 看出, 由早阶段到晚阶段, 渣中 FeO、Fe₂O₃ 明显减少, SiO₂、Al₂O₃ 增加, 表明钢渣中的 FeO、Fe₂O₃ 侵入到衬砖中, 而衬砖中的 Al₂O₃、SiO₂ 被熔蚀到钢渣中。

2. 粘土砖及粘土火泥性能

(1) 粘土砖。

太钢粘土砖由 70% 的粘土熟料和 30% 软质粘土构成。熟料理化性能为: SiO₂ 35.40%、Al₂O₃ 45.42%、Fe₂O₃ 1.20%、CaO 0.16%、MgO 0.17%、TiO₂ 2.0%、烧失量 14.59%、耐火度 1770。软质粘土理化性能为: SiO₂ 52.50%、Al₂O₃ 31.50%、Fe₂O₃ 1.68%、CaO 0.48%、MgO 0.12%、TiO₂ 0.81%、烧失量 11.58%、耐火度 1670。粘土砖的性能为: 耐压强度 67.7MPa、耐火度 1750、荷重软化点 1400、线膨胀收缩(1400 下) - 0.3 ~ +0.04mm、显气孔率 18%、体积密度 2.2、SiO₂ 45.81%、Al₂O₃ 48.27%、Fe₂O₃ 2.47%、CaO 0.19%、MgO 0.36%、TiO₂ 1.99%。

(2) 粘土火泥的性能。

砌筑的粘土火泥理化性能如下: SiO₂ 45.40%、Al₂O₃ 34.80%、CaO 2.49%、MgO 0.65%、MnO 0.05%、Fe₂O₃ 2.56%、TiO₂ 2.02%、K₂O 0.70%、Na₂O 0.10%、P₂O₅ 0.73%、F < 0.1%、烧失量 13.60%、耐火度低于或接近于出钢温度(1643.9), 因而造成衬砖沿缝处首先侵蚀, 此种火泥不适合做盛钢桶衬砖砌筑材料。

3. 粘土砖的侵蚀机理

(1) 用后粘土砖的分带性。

对三个用后盛钢桶进行观察、测量、统计。残砖由冷端到热端按其颜色及结构, 明显地分为三带。原砖带: 浅黄褐色, 原砖结构, 其宽度在不同部位均不一样。渐变带: 浅褐色到灰紫色, 局部地方有裂隙分布, 并有钢渣侵入, 具有明显的原砖结构; 但基质呈褐紫色或灰紫色, 厚 50 ~ 55mm。完全反应带: 带黑绿色的深褐色, 致密, 未见残余熟料颗粒, 厚 2mm, 个别 4mm; 局部地方有极薄的暗褐绿色挂渣层。

(2) 粘土砖及火泥的侵蚀情况。

据历年来统计, 盛钢桶使用寿命平均为 18 次。对三个盛钢桶不同部位的侵蚀情况进行测量、统计、计算, 求出其侵蚀速度, 列表 11-4。

从表 11-4 看出: 火泥比衬砖侵蚀厉害, 渣线比桶壁侵蚀厉害。

(3) 粘土残砖各带化学成分特征。

对残砖各带进行化学分析, 结果列表 11-5。

表 11-4 盛钢桶侵蚀速度(mm/次)对比表

材 质	部 位	桶 号			平 均
		2#	5#	9#	
衬 砖	渣 线	3.84	3.89	>7.96	>5.11
	桶 壁	2.72	3.81	4.79	3.74
火 泥	渣 线	4.67	4.68	>8.33	>5.79
	桶 壁	3.44	4.53	>5.90	>4.58

表 11-5 太钢粘土残砖各带化学成分表

成分 (%)	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	FeO	MnO	P ₂ O ₅	K ₂ O	Na ₂ O	F	烧 失 量
原 砖 带	44.44	3.62	48.20	2.56	0.91	0.81	-	0.08	0.121	0.53	0.093	<0.10	0.28
渐 变 带	43.28	3.62	48.20	2.87	1.59	0.65	-	0.19	0.119	0.53	0.100	<0.01	0.03
完 全 反 应 带	21.83	2.34	13.80	2.09	39.81	6.35	7.04	2.03	0.981	0.23	0.07	2.16	0.37

分析者:太钢钢研所化分室

从表 11-5 看出:渐变带与原砖带基本一致,由原砖带 完全反应带 Al₂O₃、SiO₂ 明显减少,其中 Al₂O₃ 减少量厉害,而 CaO、FeO、MgO 则明显增加,其中 CaO 增加最多。

(4)粘土残砖各带矿物成分特点。

对残砖各带分别进行岩相、矿相、X 射线分析、扫描电镜分析及电子探针验证,各带矿物成分分述如下:

原砖带:光、薄中除见有大量的粘土熟料颗粒和基质(隐晶质矿物),尚有极少量的石英碎屑和较多的裂缝,角砾状构造。X 衍射分析,主要有莫来石、方英石、刚玉和微量石英。扫描电镜分析,可见莫来石、方石英、刚玉的标准晶形,呈网络结构。

渐变带:基本特征同原砖带,只是基质中有铁、锰、钛等元素浸染而呈褐色或紫色,并有含钛莫来石出现,电子探针分析结果为:Al₂O₃ 27.35%、SiO₂ 21.99%、TiO₂ 12.77%、MgO 7.58%、Fe₂O₃ 12.99%、MnO 8.70%、CaO 9.20%。

完全反应带:通过光、薄片观察及 X 衍射分析、扫描电镜分析、电子探针分析;钙长石(55%~60%)、钙铝黄长石(10%~15%)和少量的镁铝尖晶石(5%~10%)、玻璃相(8%~10%)、气孔(<5%)、RO 等,偶见六铝酸钙、硅酸三钙、铁酸一钙。钙长石电子探针分析结果, CaO 15.69%、Al₂O₃ 44.63%、SiO₂ 39.67%;含铁镁铝尖晶石电子探针分析结果, MgO 12.79%、Al₂O₃ 80.33%、FeO 3.09%、MnO 3.79%,换算成化学式为 (Mg_{0.46} Mn_{0.08} Fe_{0.06} Al_{0.30})₁ Al₂O₄; RO 相电子探针分析结果 FeO 93.69%、MnO 3.23%、CaO 3.08%,换算成化学式为 (Fe_{0.86} Ca_{0.09} Mn_{0.05})₁ O。

(5)粘土衬砖的侵蚀机理。

盛钢桶的使用温度为 1591.8~1643.9,当高温钢液、钢渣与衬砖接触时,衬砖将出现液相,将原砖的化学成分投入 Al₂O₃-SiO₂-CaO 三元系相图中(图 11-1),起始熔点为 1345,液相量高达 58.53%。

衬砖在使用温度范围内,基质部分首先熔融,由于钢渣的成分与衬砖已熔融的液相成分上的差异,熔渣的成分一方面与未熔化的衬砖反应;另一方面向衬砖内部渗透并与衬砖反应。原砖的主要矿物是莫来石、方英石、少量的刚玉、玻璃,钢渣的主要成分是 CaO、FeO、MgO(在浇

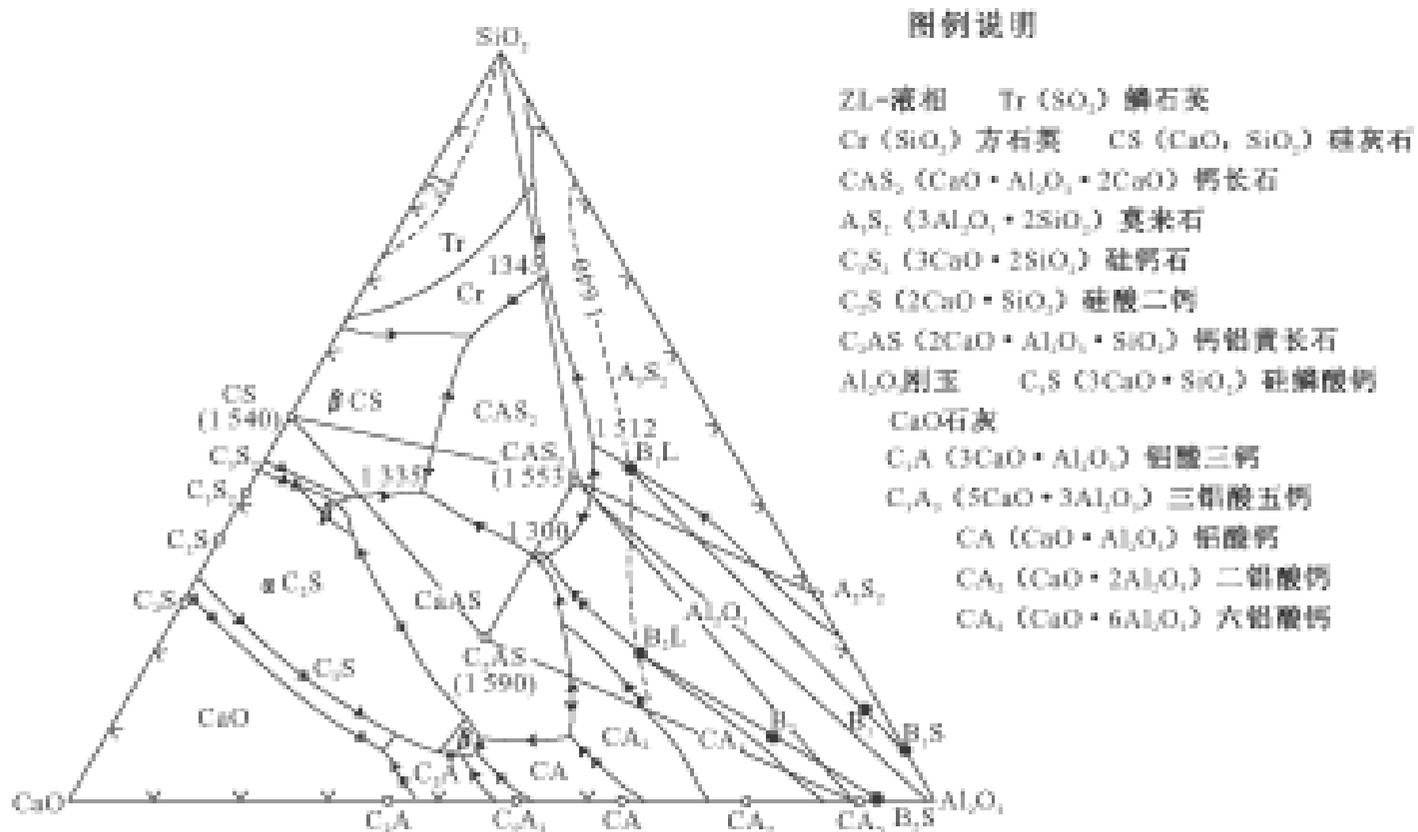
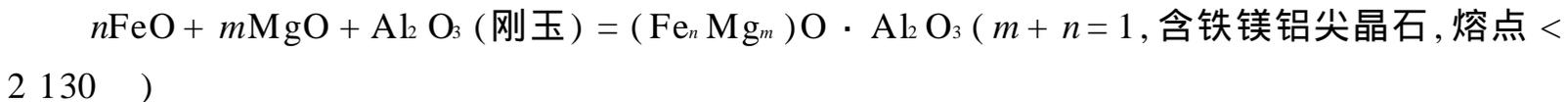
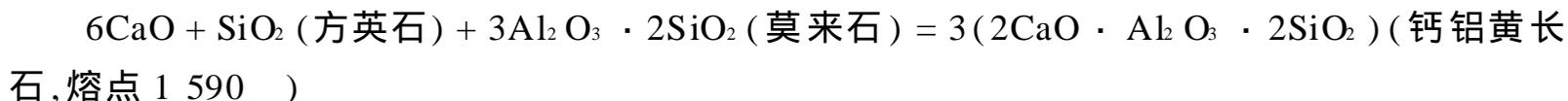
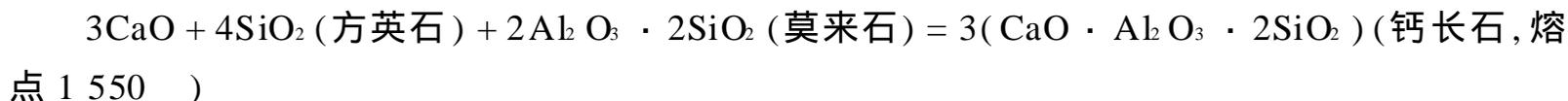


图 11-1 CaO - Al₂O₃ - SiO₂ 三元系相图(Gentile .,1963)

注过程中,熔融了衬砖中的 Al₂O₃、SiO₂)等,它们的相互作用过程,可用下列反应式表示:



所形成的这些矿物,除含镁铝尖晶石熔点较高外,其余矿物的熔点均低于使用温度。

将完全反应带的化学成分投入 Al₂O₃ - SiO₂ - CaO 三元图中(图 11-1),此点落在相三角形 CS - CAS₂ - C₂AS 之中,其最低熔点为 1335 ;在使用温度下呈液相状态,加上钢水、钢渣的机械冲刷,完全反应带直接被侵蚀掉。

冷却时形成的完全反应带,按 T.F.W 巴尔特算法进行计算,单位晶胞元素含量与原砖相比急增 40.4%,引起衬砖收缩,造成衬砖张裂而呈层带剥落。

总之,粘土衬砖的腐蚀:一是钢液、钢渣的高温使其过早地出现大量的液相;二是衬砖中的主要矿物莫来石、方英石与熔渣中的 CaO、FeO 生成大量的低熔相钙长石、钙铝黄长石、RO 相被钢液、钢渣冲刷剥蚀;三是新形成的完全反应带单位晶胞元素的含量与原砖相比急增,即物性上密度的差异呈层带剥落,加速了衬砖的侵蚀。

研究表明,粘土砖在理论上分析,不适合现代转炉盛钢桶衬砖。

11.4.2 一等高铝砖侵蚀机理

太钢五十 t 转炉盛钢桶最初使用粘土砖,年平均寿命仅 18 次。后来改用一等高铝砖平均

寿命 64.3 次,提高 3.57 倍,是目前国内盛钢桶衬砖使用寿命最高的。近期已采用高铝碳砖,效果十分理想。

1. 一等高铝砖的性能

一等高铝砖由阳泉熟料及 8% 的东山粘土组成,成型后在 1400~1500 烧成,砖的理化性能如表 11-6。

表 11-6 太钢一等高铝砖理化性能表(引自太钢耐火厂)

耐火度	荷重软化点	残余胀缩 (mm) 1500	显气孔率 %	常温下耐压强度 kg/cm ²	体积密度	SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	Fe ₂ O ₃ %	CaO %	MgO %	TiO ₂ %
> 1790	1580	-0.1~0.1 -0.1~0.1	19.27	657	2.85	10.22	82.90	2.26	0.27	0.47	3.51

衬砖为长 270mm,宽 150mm,高 90mm 万能弧形砖。

2. 一等高铝砖的腐蚀情况

(1) 腐蚀速度:经统计计算,渣线的腐蚀速度为 1.91mm/次,桶壁的腐蚀速度为 0.92mm/次。

(2) 一等高铝砖的分带性:用后残砖由冷端到热端分为四带:原砖带、渐变带、不完全反应带、完全反应带。颜色明显地由淡的肉红色 淡的褐黄色 褐色 绿色。

(3) 一等高铝残砖各带的化学成分特点:

残砖各带化学全分析列表 11-7。

表 11-7 一等高铝残砖各带的化学成分

分析号	成分含量 (%) 位置	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	MnO	TiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	F	合计
		A-4	原砖带	11.71	81.26	2.43	0.55	0.45	0.08	3.01	0.17	0.061	0.17
A-3	渐变带	11.15	81.34	2.64	0.73	0.57	0.11	2.85	0.19	0.057	0.16	—	99.80
A-2	不完全反应带	11.84	69.80	6.00	7.76	1.19	0.70	2.49	0.19	0.051	0.38	—	100.40
A-1	完全反应带	9.16	62.20	6.87	15.90	1.85	1.51	1.72	0.15	0.05	0.156	1.02	100.59

将残砖各带的化学成分做图 11-2。

从表 11-7 及图 11-2 中看出:由原砖带到完全反应带,带出的主要是 Al₂O₃、TiO₂,带入的主要是 CaO、SiO₂、FeO。

(4) 一等高铝残砖各带的矿物成分特点:一等高铝残砖各带经光薄片鉴定、扫描电镜分析、X 射线分析、电子探针分析,各带矿物成分特点如下,原砖带:主要为刚玉和莫来石,微量的钛酸铝。渐变带:同原砖带。不完全反应带:重结晶刚玉(65%)、含钛莫来石(10%)、不透明钛酸铝(微)、新形成的矿物(10%)钙长石、RO、含铁镁铝尖晶石和气孔(10%)。完全反应带:六铝酸钙(70%)、钙铝黄长石(20%)、RO(微)、残留状刚玉(10%)、含铁镁铝尖晶石(微)。此带中的六铝酸钙矿物特征如下:多色性明显, No - 绿色, Ne - 无色,略带黄褐色。形态多为柱状及放射状,或呈架状分布,构成了网络结构(图 11-3)。正高突起,实测折光率 No = 1.758, Ne =

1.751。负延长,平行消光。干涉色一级黄。一轴晶负光性。电子探针分析成分为: Al 78.917%、Ca 12.02%、Mg 3.318%、Mn 0.744%、Fe 0.270%、Si 3.072%、Ti 1.056%, 换算成结构式为 $\text{Ca}_{1.0}(\text{Al}_{10.83}\text{Si}_{0.40}\text{Mg}_{0.51}\text{Ti}_{0.13}\text{Mn}_{0.05}\text{Fe}_{0.02})_{12.05}\text{O}_{19}$ 。矿物的颜色主要是成分中含 Ti 所引起,也是此带呈绿色原因之所在。

3. 太钢一等高铝砖的腐蚀机理

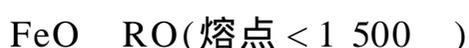
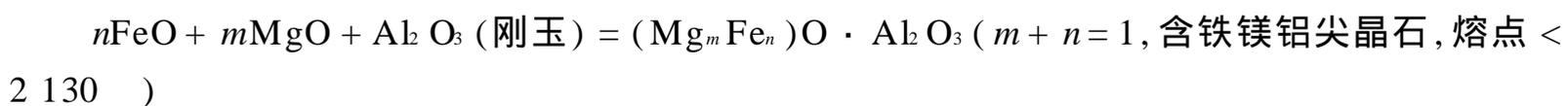
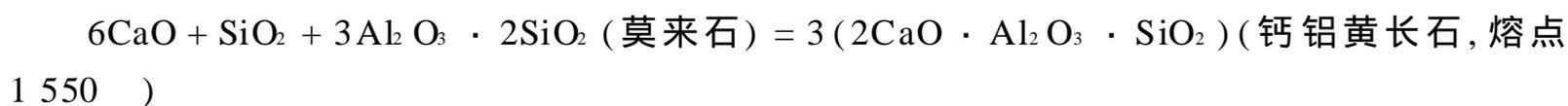
衬砖与高温钢液、钢渣接触时,可出现下列情况:

(1)在高温下,衬砖基质中首先出现液相。将原砖的化学成分投入图 $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ 系中(图 11-1, B₁ 点), 投影点落在相 $\text{CAS}_2 - \text{A}_3\text{S}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 之中, 其起始熔点为 1512, 在使用温度 1591~1643.5 下, 其液相量最高为 9.5%, 液相的出现, 影响砖的性能。

(2)在高温下, 衬砖中刚玉重结晶, 增强了抗渣性, 但刚玉的膨胀系数为 $8 \times 10^{-3}/^\circ\text{C}$, 由此产生的应力引起衬砖中极细裂缝的产生, 后期的低熔相 RO-钙铝黄长石(1263) 充填于其中。

(3)由于衬砖的化学成分与钢渣中化学成分的差异以及衬砖中气孔、孔隙、裂缝的存在, 钢渣中的 CaO 、 SiO_2 、 FeO 、 MgO 必然地向衬砖中渗透并与衬砖中的莫来石、钛酸铝、刚玉发生类质同象置换及化学反应, 形成含钛莫来石、不透明钛酸铝、钙长石、含铁镁铝尖晶石、RO。其中钙长石熔点为 1550, RO 熔点 < 1500 , 即为低熔相, 引起了衬砖腐蚀。但薄片矿物定量测定, 所形成低熔相矿物含量 $< 6\%$, 因而未造成层带剥落, 这是一等高铝砖的特点之一。

(4)钢渣直接与衬砖反应:



在这一系列反应中, 形成了完全反应带。其中六铝酸钙含量为 70%, 高熔点(1850 分解), 呈架状分布(图 11-3), 其反应生成自由能方程, 根据热力学计算为 $G_r^\circ = -72927 - 155.65T$ (T 为绝对温度), 随着温度的升高, 反应生成自由能负值越大, 六铝酸钙矿物越易形成。由于这些原因, 构成了一等高铝砖抗腐蚀的主要原因。

事物总是一分为二的: 将完全反应带的化学成分投入 $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ 三元相图中(图 11-1, B₂ 点), 投影点落于相 $\text{CA}_6 - \text{C}_2\text{AS} - \text{CAS}_2$ 中, 起始熔点为 1380, 在使用温度下计算出其液相量为 46.5%~50%, 过高的液相量, 易使完全反应带逐渐地被腐蚀。同时, 薄片观察到六铝酸钙与钢渣接触处, 见有混浊边, 形成了钙铝黄长石—含铁镁铝尖晶石—RO 的组合, 其反应式如下:

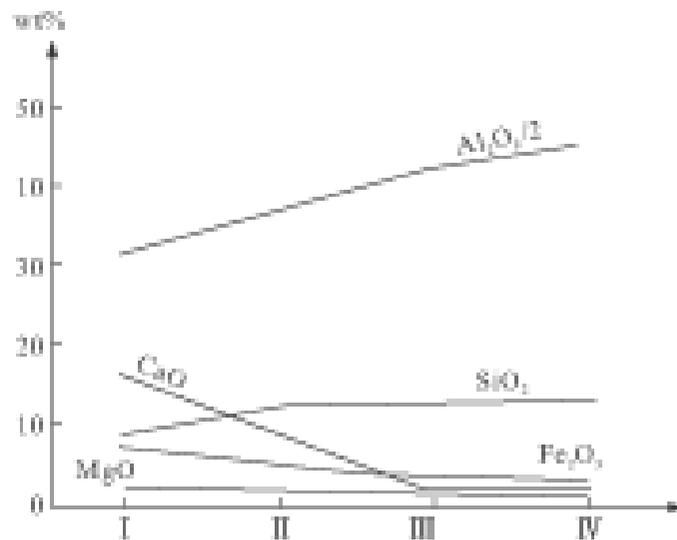


图 11-2 一等高铝砖残砖各带化学成分变化图
完全反应带 不完全反应带 渐变带 原砖带

$$= m\text{MgO} \cdot (1 - m)\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + 5(2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2) + 5\text{RO} (m < 1)$$

上式形成的产物(把含铁的镁铝尖晶石近似看成镁铝尖晶石)与 $\text{CaO} - \text{CaSiO}_3 - \text{FeO}$ 相图相对照,其起始熔点 1263℃,在使用温度下全为液相。

从上述多方面的分析看,一等高铝砖在使用温度下原砖液相量少(耐高温),不呈层带剥落(耐崩裂),六铝酸钙层有一定的抗渣性,桶壁的腐蚀速度低(仅 0.92mm/次),因而是一种优质桶壁材质。但形成的完全反应带在使用温度下液相量高达 46.5% ~ 50%,六铝酸钙受渣中 SiO_2 、 FeO 、 CaO 作用形成低熔相矿物而逐渐地损坏(抗渣性能差),使用在渣线部位腐蚀速度较高(1.91mm/次),因而作为渣线材质不够理想。

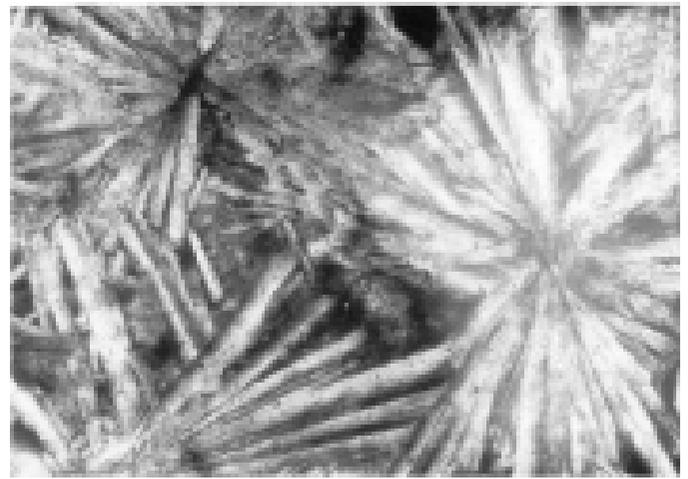


图 11-3 CA6 网络结构图

针对上面腐蚀原因,提出五点改进意见:

即在吹炼后出钢前加入废高铝砖粉,协调衬砖与渣的性质。

减少衬砖中的 SiO_2 ,增加 Al_2O_3 的含量,以减少衬砖中莫来石的生成量,从而减少在使用温度下的液相量。

在结合剂中加入一定量的 MgO ,制成高铝镁砖,即基质中形成的镁铝尖晶石熔点高,抗渣性好。

在结合剂中加入一定量的石墨,制成高铝碳砖,既发挥高铝的耐高温、抗腐蚀的特点,又发挥碳的不浸润性、抗渣性强、热稳定性好、不崩裂等独特之点,制成一种不可多得的盛钢桶渣衬砖。

根据桶壁和渣线的腐蚀速度不一样,应采用平衡砌筑(加厚渣线衬砖及减薄桶壁衬砖)或综合砌筑(在渣线采用更优于一等高铝砖的材质—高铝镁砖、高铝碳砖、高强度镁碳砖等)使桶腐蚀速度与渣线的腐蚀速度相匹配,延长寿命,提高经济效益。

11.5 镁砖、镁碳砖侵蚀机理

武钢耐火材料厂生产的镁砖,使用于武钢 50t 转炉盛钢桶渣线部位,明显地优于二等高铝砖。几年来使用寿命一直保持 40 炉次左右水平,是全国大中型钢厂盛钢桶衬砖使用寿命较高的厂家之一,但使用寿命明显的低于镁碳砖。因此,搞清楚镁砖在渣线部位的侵蚀机理,以便进一步改进材质,提高经济效益,是十分必要的。

11.5.1 盛钢桶的结构与使用条件

1. 盛钢桶结构

武钢 50t 转炉盛钢桶桶壁 1 ~ 22 环砖由二等高铝砖砌成,渣线部位 23 ~ 32 环由镁砖砌成,每环用砖 30 块左右,用高铝火泥砌筑,钢水容量平均 60.84t。

2. 盛钢桶使用条件

盛钢桶使用温度为 1576 ~ 1694℃;使用时间 60 ~ 68min;特种钢占 30%;不同阶段钢渣的化学成分及性能如表 11-8。

从表 11-8 看出,由早阶段到晚阶段,FeO、Fe₂O₃、CaO、MgO 减少,而 Al₂O₃、MnO、SiO₂ 增加。

表 11-8 武钢不同炼钢阶段钢渣化学成分(wt%)

项 目	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	FeO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MnO	碱 度
终渣	49.02	6.37	7.84	16.21	12.40	2.50	1.14	3.95
镇静后钢渣	44.48	6.77	3.30	8.76	15.09	14.57	2.58	2.95
浇注后钢渣	45.24	4.11	2.50	5.17	16.25	22.51	7.06	2.78

11.5.2 武钢镁砖的特性

武钢镁砖是采用海城二级镁砂熟料及筒磨细粉制成。海城二级镁砂的化学成分(wt%)为:SiO₂ 1.23~3.89, Fe₂O₃ ~0.90, Al₂O₃ 0.20~0.25, CaO 1.38~2.21, MgO 91.52~95.28, 灼减 0.38%~0.60%, 比重 3.46~3.59g/cm³。

镁砖为万能弧形砖,长 270mm,宽 150mm,高 90mm。镁砖的化学成分(wt%):SiO₂ 3.63, Fe₂O₃ 1.26, Al₂O₃ 1.59, CaO 1.38, MgO 91.63, 灼减 0.51。物理性能为:耐压强度 400~500kg/cm², 荷重软化温度 1580~1600, 显气孔率 17%~18%, 体积密度 2.89~2.83g/cm³。

11.5.3 镁砖侵蚀机理剖析

1. 镁砖的侵蚀情况

(1) 残砖的分带

衬砖用后,由冷端到热端可明显地分为四带。

镁砖残砖各带特征为:

原砖带:厚度 20mm,呈灰紫色,为原砖碎屑结构。

渐变带:厚度 55mm,带肉红的紫色,为原砖碎屑结构。

不完全反应带:厚度 19.67mm,呈褐绿色,是脉状构造,结构内有气孔、裂隙发育,有熟料颗粒残留。

完全反应带:厚度 2mm,呈鸭蛋青色,致密状结构。

(2) 镁砖的侵蚀情况

分别对所选择的四个盛钢桶在不同部位(不同环数)的侵蚀情况进行了测量,结果表明,镁砖的平均侵蚀速度为 1.76mm/次,盛钢桶最上面三环没有侵蚀,而侵蚀最严重的 23、24 环,其中倒渣面比钢水面更严重。

(3) 镁砖残砖各带化学成分

残砖各带化学成分列于表 11-9。各带主要化学成分变化情况如图 11-4 所示。

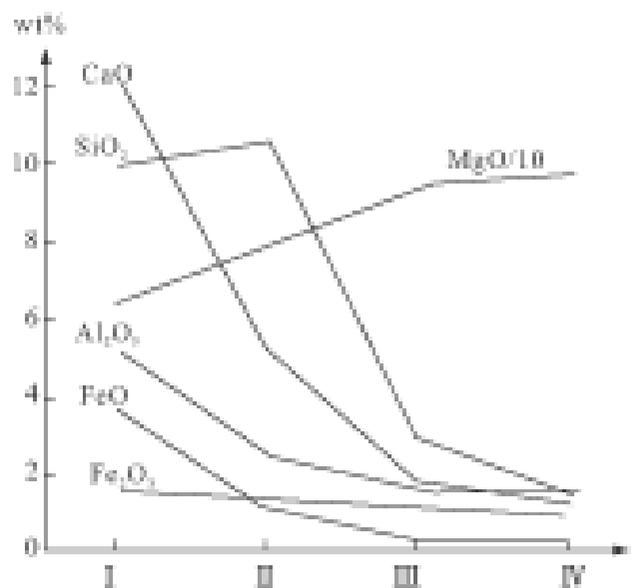


图 11-4 镁砖残砖各带化学成分变化图
完全反应带 不完全反应带 渐变带 原砖带

表 11-9 镁砖残砖各带化学成分(wt%)

项目	SiO ₂	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	灼减
原砖带	1.55	0.31	0.97	1.28	0.21	0.04	94.04	1.41	—	0.10	0.18	0.13
渐变带	2.42	0.12	1.07	1.28	0.16	0.04	93.35	1.59	0.03	0.06	0.23	0.26
不完全反应带	10.28	0.28	1.33	2.14	1.14	0.22	78.66	5.32	0.06	0.03	0.21	0.03
完全反应带	9.96	0.24	1.50	4.71	3.65	0.80	65.69	12.23	0.10	—	0.24	—

从表 11-9 与图 11-4 看出:

渐变带除有少量的 SiO₂ 带入外,基本无变化;反应带 MgO 明显地带出;带入的成分主要为 SiO₂、CaO、FeO、Al₂O₃、Fe₂O₃。各带带入量列表 11-10。

表 11-10 镁砖残砖各带带入的成分(wt%)

项目	SiO ₂	CaO	FeO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	带入总量
渐变带	+0.87	+0.18	-0.05	0	+0.1	-1.49	+1.15
不完全反应带	+8.71	+3.90	+0.93	+0.86	+0.36	-15.38	+14.76
完全反应带	+8.41	+10.90	+3.44	+3.43	+0.58	-28.35	+26.76
带入总量	+17.99	+14.98	+4.37	+4.29	+1.04	-45.22	+42.67

注:表内 + 号代表带入的量, - 号代表带出的量

由表 11-10 看出: 带入总量对各带来说,由渐变带 完全反应带不断增加,越往热端含量越高; 从不同的氧化物的带入总量来看, SiO₂、CaO 带入最多,其次是 FeO、Al₂O₃; 从带入的深度看, SiO₂ 带入的最深,与其他的氧化物相比,在渐变带与不完全反应带带入的量最高,对衬砖的危害最大; 带出总量大于带入总量(45.22% - 42.67% = 2.55%),表明镁砖在侵蚀过程中变得疏松(发生了裂缝或气孔)。

(4) 镁砖残砖各带矿物成分。

对残砖各带进行了岩相鉴定, X 光衍射分析和探针分析,其鉴定结果如下:

原砖带:岩相鉴定为:方镁石 > 90%, 镁橄榄石—钙镁橄榄石 < 10%, 微量气孔及裂缝, 呈不完全接触结构。X 光衍射分析为:方镁石为主,少量镁橄榄石和钙镁橄榄石。

渐变带:基本同原砖带。钙镁橄榄石—镁橄榄石有时呈脉状分布,裂隙中有黄色玻璃质充填。局部呈分离结构。X 光衍射为:方镁石为主,少量镁橄榄石和钙镁橄榄石。

不完全反应带:岩相鉴定为方镁石 50% ~ 55%, 钙镁橄榄石—镁橄榄石 20% ~ 25%, 尖晶石 < 5%, 镁富氏体 5%, 少量气孔和玻璃质 < 10%, 微量镁硅钙石及铁酸镁。重结晶、交代、反应边结构;脉状、穿插及气孔状构造。X 光衍射分析为:主要矿物方镁石,少量镁橄榄石、钙镁橄榄石、尖晶石、镁富氏体。探针分析后计算矿物为:镁富氏体 (Mg_{0.8}, Fe_{0.10}, Mn_{0.01})_{1.0}O, 含铁镁铝尖晶石 (Mg_{0.73}, Fe_{0.07}, Al_{0.20})_{1.0}Al₂O₄。

完全反应带:岩相鉴定为:方镁石 10% ~ 15%, 镁铝尖晶石 30% ~ 35%, 含镁钙铝黄长石 40% ~ 45%, 隐晶状镁硅钙石 < 10%, 金属铁 1% ~ 2% 分离结构,局部为交代残留,反应边、环带及编织结构。X 光衍射分析为:主要矿物镁铝尖晶石、含镁钙铝黄长石,少量镁硅钙石及方镁石。探针分析后计算为镁铝尖晶石: (Mg_{0.57}, Al_{0.43})_{1.0}Al₂O₄, 含镁钙铝黄长石: (Ca_{1.43},

$Mg_{0.37}, Mn_{0.06})_{1.86}, (Al_{2.69}, Si_{0.54})_{3.23}O_7$ 。

由残砖各带矿物成分分析看出:渐变带基本同原砖带;而不完全反应带及完全反应带出现了大量的新矿物,且原砖结构和构造亦发生了很大的变化。

2. 镁砖侵蚀机理剖析

镁砖在使用过程中,遭受高温钢液、钢渣的热冲击和强烈的化学侵蚀。下面分别进行论述。

(1)衬砖受高温钢液、钢渣的影响。将原砖成分投入 $MgO - CaO - SiO_2$ 三元系相图中(图 11-5, D_1 点),其起始熔点为 1502 ,当使用最高温度 1690 时,出现的最高液相量为 5.51%。

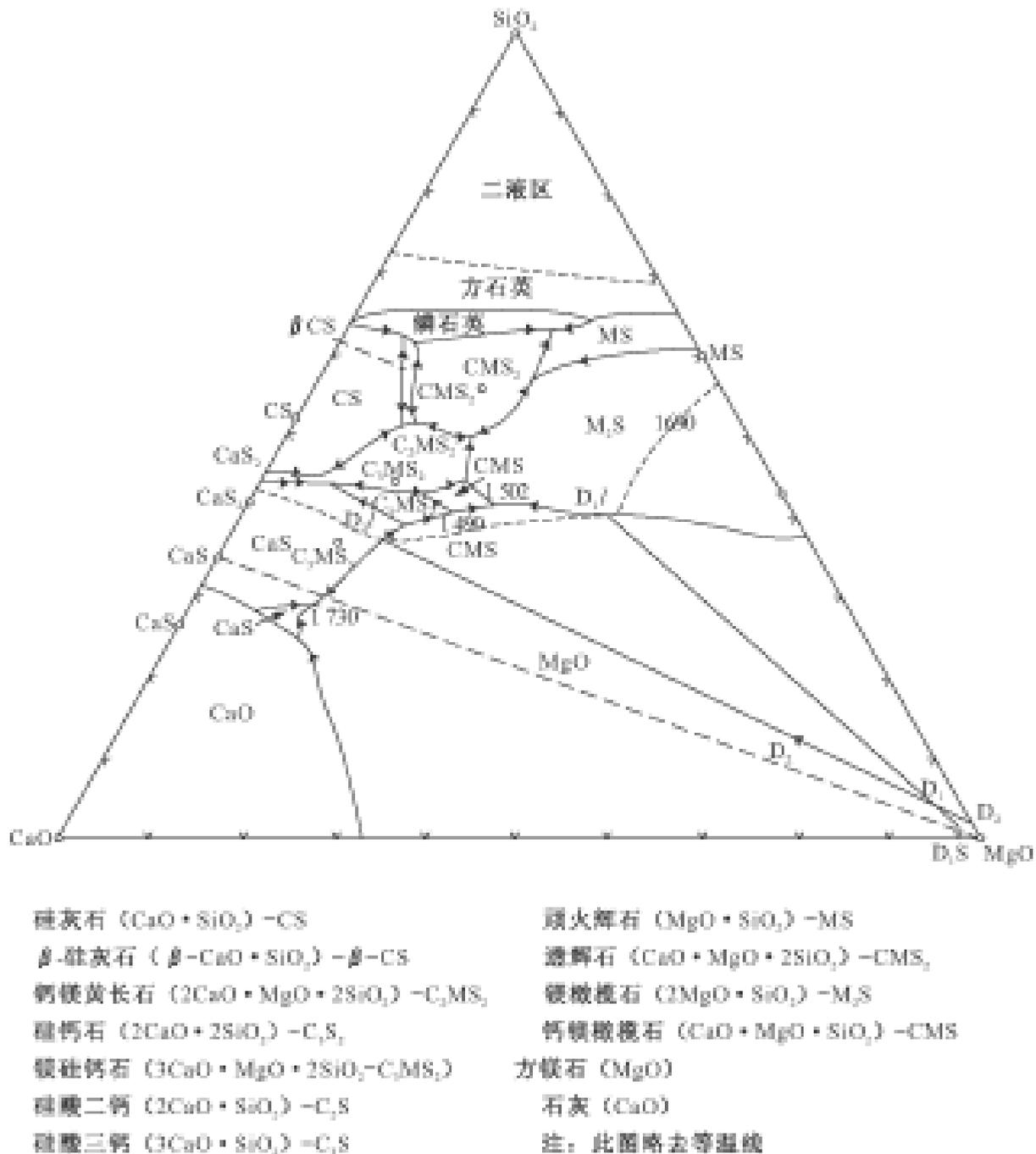
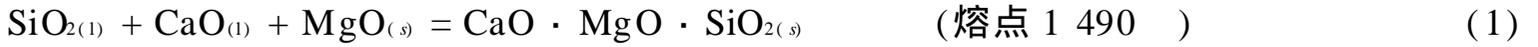


图 11-5 $CaO - MgO - SiO_2$ 系相图(Gentile .,1963)

(2)衬砖受高温影响,基质中硅酸盐矿物部分变成液相,靠近热面的方镁石明显地出现重结晶变得非常自形及致密而形成薄层,但由于方镁石的膨胀系数大(15.89×10^{-6}),使得热端与冷端之间产生应力而出现裂缝。同时,此薄层重结晶带也有缓冲钢渣渗透作用。

(3)由于衬砖中存在着孔隙、气孔及受热膨胀产生的裂隙等,钢渣即渗透到衬砖中;由于钢渣中氧化物的渗透力及含量浓度不一样,渗透到衬砖中的深度也不一样,渗入到衬砖中的氧化

物与衬砖中的主要矿物方镁石反应,形成新矿物。从表 11 - 10 可知,其带入量的多少次序为 SiO_2 、 CaO 、 FeO 、 Al_2O_3 ,发生的反应如下:



各反应式的生成自由能计算,其方程为:

$$G_T^\circ = -26900 + 0.57T(1000 - 1700\text{K}) \quad (1)$$

$$G_T^\circ = -15120(298 - 1700\text{K}) \quad (2)$$

$$G_T^\circ = -15000(< 2400\text{K}) \quad (3)$$

$$G_T^\circ = 8500 - 0.5T(298 - 1700\text{K}) \quad (4)$$

其中 3 式根据 FeO 与 MgO 两个端点成分转熔热,转熔温度从已知探针分析 FeO 占 29.30% 用内插法求得;4 式近似地看成镁铝尖晶石。

将新形成的矿物生成自由能方程作图 11 - 6。

从图 11 - 6 看出,其中钙镁橄榄石 ($\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$) 生成自由能负值最大,因而最容易生成。按反应式(1),根据不完全反应带中 CaO 、 SiO_2 的含量(因方镁石大量存在),计算出钙镁橄榄石的量为 14.9%,其余的 SiO_2 即形成镁橄榄石 ($2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$)。在此带形成的四种矿物中,除钙镁橄榄石熔点低之外,其余都为高熔点矿物。但钙镁橄榄石在此带的含量高,有局部集中之现象,其膨胀系数又较大 (13.6×10^{-6}),而且因方向而异,既增加了此带机械剥落的物理原因,又形成低熔相造成化学侵蚀。因此,钙镁橄榄石的形成是造成镁砖层带剥落的最主要原因。同时 FeO 对方镁石逐渐变成镁富氏体,造成成分不均一性,亦增加了物理性能的差异。

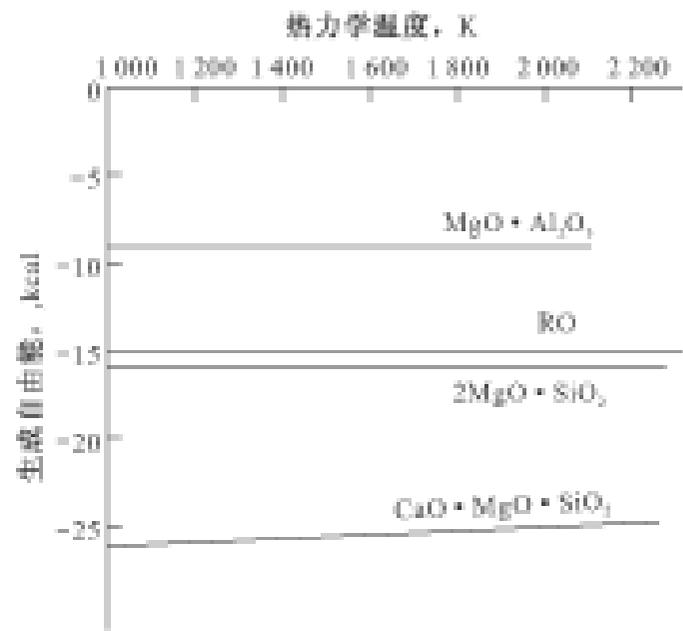


图 11 - 6 镁砖不完全反应带新矿物生成自由能对比

(4) 钢渣不断与桶壁的二等高铝砖作用,渣中 Al_2O_3 增高(见表 11 - 8),钢渣中 CaO 、 SiO_2 、 Al_2O_3 即直接在热面与方镁石反应,形成镁铝尖晶石、含镁钙铝黄长石及镁硅钙石。这三种矿物中,除镁铝尖晶石为高熔相外(熔点 2130),其余二者均为低熔相(含镁钙铝黄长石熔点 < 1590 ,镁硅钙石熔点 1580),且镁铝尖晶石呈分离结构分布在含镁钙铝黄长石和镁硅钙石之中而孤立存在。因而完全反应带是不稳定的。将此带的化学成分投入 $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{SiO}_2$ 三元系相图中(图 11 - 5, D_2 点),其最低熔点 1575,在使用温度 1576 ~ 1694 条件下,出现的液相量为 30.68% ~ 31.81%,因而当受钢液及钢渣的冲刷时,就逐渐地被侵蚀掉。

从上面的剖析看,镁砖在使用温度下,出现较少的液相量(5.51%);热端方镁石重结晶形成薄层($< 1\text{mm}$),使衬砖变得致密,缓冲了钢渣的侵蚀; FeO 与方镁石形成类质同象,其熔点为 2180,这是此砖的优点。但由于方镁石的热膨胀系数大,产生应力,使衬砖易出现裂缝,

因而钢渣中的 CaO、SiO₂、Al₂O₃ 逐渐渗入衬砖,与衬砖中方镁石反应,形成一系列新矿物。根据计算,其中形成的钙镁橄榄石含量达 14.9%,而且该矿物熔点低,具有较大的异向膨胀系数,造成了普通镁砖沿不完全反应带呈层带剥落,即我们所称的物理化学层带剥落。

克服这种材质弊病的方法是增加添加剂 C(碳)或 Al₂O₃(刚玉),制成镁碳砖或镁铝砖。

11.5.4 镁碳砖的侵蚀机理

武钢镁碳砖首次用于武钢 50t 转炉盛钢桶渣线部位,具有不挂渣、寿命长(50 次)等特点。明显地优于易崩裂、寿命短(38 次)镁砖,因而探讨其特性及其侵蚀机理,具有重要的意义。

1. 镁碳砖的使用条件

镁碳砖砌筑在 50t 转炉盛钢桶渣线 23~32 环部位,1~22 环桶壁由二等高铝砖砌成,用高铝火泥砌筑。钢容量平均 60.84t。作用条件,据实际统计,使用温度 1576.2~1694.4,浇注一次的时间为 60.1~68.6min,特种钢占 38%,不同阶段钢渣的化学成分及性质见表 11-8。

2. 镁碳砖的特点

武钢镁碳砖用 80% 辽宁营口一级镁砂和 20% 山东鳞片状石墨构成,用 6% 的 665 树脂胶结压成型;衬砖为长 270mm,宽 150mm,高 90mm 的万能弧形砖,其理化性能为:耐压强度 297.6kg/cm²,显气孔率 5%~10%,体积密度 2.70, MgO 70.90%, 固定 C 18.07%, SiO₂ 4.59%, Fe₂O₃ 1.45%, Al₂O₃ 1.375%, CaO 1.27%, 灼减 20.34%。

3. 镁碳砖的侵蚀情况

衬砖使用 50 次后,由于底座砖出现了问题,未能继续使用下去;经测量统计,残砖厚 70~75mm,侵蚀速度 1.7mm/次,并具有明显的分带性,其特征分述于下。

(1) 镁碳残砖的分带。

用后残砖,由冷端到热端,明显地分为原砖带和完全反应带,二带之间大约有 10cm 厚的渐变带(基本同原砖带)。原砖带呈黑色,角砾状构造。完全反应带可见二个亚带;靠近渐变带为一白色薄层镁铝尖晶石致密带(厚 1mm),靠近热端为薄层淡褐色疏松带(1~2mm),二亚带之间气孔较为发育。

(2) 镁碳残砖各带化学成分变化。

表 11-11 武钢镁碳砖各带化学成分表

分析号	位置	成分(%)												合计
		MgO	固定 C	灼减	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	FeO	MnO	P ₂ O ₅	K ₂ O	Na ₂ O	
f化-11	原砖带	66.93	21.09	22.41	3.94	1.51	0.10	1.70	0.94	0.04	0.09	1.08	0.22	99.39
f化-12	渐变带	71.97	18.56	18.69	4.60	1.18	0.11	1.35	1.12	0.03	0.08	1.00	0.22	100.56
f化-13	完全反应带	45.70	1.71	1.63	11.11	13.26	0.42	21.15	2.98	0.46	0.12	1.45	0.21	98.85

从表 11-11 看出:由原砖带到完全反应带, MgO、C 被带出,而 CaO、Al₂O₃、SiO₂、FeO 被带入,完全反应带与原砖带相比,碳发生突变,基本消失。

(3) 镁碳残砖各带矿物成分特点

经光、薄片鉴定、X 射线衍射及电子探针分析,原砖带:方镁石(70%~75%)、石墨(20%)、

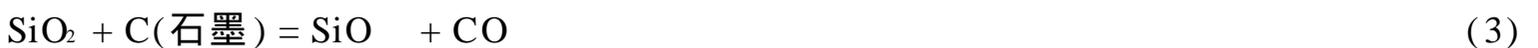
钙镁橄榄石—镁橄榄石(5% ~ 7%)。完全反应带:方镁石(5% ~ 10%)、含镁钙铝黄长石(55% ~ 60%)、镁铝尖晶石(15% ~ 20%)、金属铁(< 5%)、富镁方铁矿(微)、硅酸二钙(微)、气孔(10%)。其中镁铝尖晶石为无色,半自形—自形,粒径0.05 ~ 0.15mm,正高突起,均质性,晶体中有黑色金属包体;探针分析其成分(%)为:Mg 24.899, Mn 3.061, Al 72.035, 计算成结构式:(Mg_{0.81} Al_{10.10} Mn_{0.07})_{0.98} Al₂ O₄, 镁铝尖晶石往往靠近完全反应带的内亚带分布,集中构成了极薄的白色致密层。

4. 镁碳砖的侵蚀机理及改进措施

从镁碳砖各带的化学成分变化看,完全反应带形成表现为脱碳和钢渣侵蚀反应两个过程。

(1)关于脱碳层及镁铝尖晶石层的形成。

钢渣与碳可能发生的反应:



其相应各反应生成自由能方程及平衡温度计算为:

$$G_T^0 = 159\,700 - 65.87T \quad \text{平衡温度 } 2\,424\text{K}(2\,151 \text{ } ^\circ\text{C}) \quad (1)$$

$$G_T^0 = 146\,550 - 99.23T \quad \text{平衡温度 } 2\,116\text{K}(1\,843 \text{ } ^\circ\text{C}) \quad (2)$$

$$G_T^0 = 162\,300 - 79.36T \quad \text{平衡温度 } 2\,045\text{K}(1\,772 \text{ } ^\circ\text{C}) \quad (3)$$

$$G_T^0 = 59\,332 - 57.36T \quad \text{平衡温度 } 1\,038\text{K}(766 \text{ } ^\circ\text{C}) \quad (4)$$

$$G_T^0 = 39\,330 - 42.52T \quad \text{平衡温度 } 925\text{K}(652 \text{ } ^\circ\text{C}) \quad (5)$$

当反应中 Ca, Mg, SiO 逸出时,形成 CaO, MgO, SiO₂ 固体,其压强很小,设其为 1mm 汞柱,按公式 $G_{T,p} = -RT \ln K_p + RT \ln p$ 计算出反应生成自由能方程和平衡温度如下:

$$G_{T,p} = 159\,700 - 65.87T - 13.18T \quad \text{平衡温度 } 2\,020\text{K}(1\,747 \text{ } ^\circ\text{C}) \quad (1)$$

$$G_{T,p} = 146\,550 - 69.23T - 13.18T \quad \text{平衡温度 } 1\,773\text{K}(1\,505 \text{ } ^\circ\text{C}) \quad (2)$$

$$G_{T,p} = 162\,300 - 79.38T - 13.18T \quad \text{平衡温度 } 1\,753\text{K}(1\,480 \text{ } ^\circ\text{C}) \quad (3)$$

从(1)~(5), (1)~(5), (1)~(3) 反应生成自由能计算出来的平衡温度看,除(1)在使用温度下(1 576.2 ~ 1 694.4 °C)不能进行外,其余几种氧化物均可与碳反应,其氧化强度由大到小依次为 Fe₂O₃ > FeO > SiO₂ > MgO。而钢渣中 Fe₂O₃ 含量少,主要是 FeO,因而对碳的氧化作用最主要的是 FeO,而且 FeO 本身被还原为金属铁,其熔点是 1 535 °C,在使用温度下被熔蚀掉,造成镁碳残砖形成较多的气孔而变得疏松。

在高温作用下镁碳砖内部可能发生的反应:



按公式 $\ln K_p = \frac{T}{4.575} = \frac{H^0}{4.575T}$ 分别求出不同温度下 $K_{P(6)} = P_{\text{Mg}} \cdot P_{\text{O}_2}^{0.5}$, $K_{P(7)} = P_{\text{CO}}/P_{\text{O}_2}^{0.5}$, $K_{P(8)} = P_{\text{Mg}} \cdot P_{\text{CO}}$ 列于表 11-12。

表 11-12 镁碳砖内部反应平衡常数及分压计算表

K_{pt} 及 P_t T (K)	$K_{P(6)}$	$K_{P(7)}$	$K_{P(8)}$	P_{O_2}	P_{Mg}	P_{CO}
1 800	2.92×10^{-10}	6.42×10^7	1.88×10^{-2}	4.56×10^{-19}	4.30×10^{-2}	4.30×10^{-2}
1 900	3.81×10^{-10}	4.22×10^7	1.00×10^{-2}	5.58×10^{-18}	1.00×10^{-1}	1.00×10^{-1}
2 000	3.00×10^{-9}	2.91×10^7	1.28×10^{-1}	1.49×10^{-17}	3.50×10^{-1}	3.50×10^{-1}

而反应(6)、(7)、(8)是一组同时平衡反应,因而得联立方程如下:

$$\begin{cases} K_{P(7)} = P_{CO} / P_{O_2}^{0.5} \\ K_{P(8)} = P_{Mg} \cdot P_{CO} \\ P_{CO} = P_{Mg} \end{cases}$$

解方程组得

$$P_{CO} = P_{Mg} = \sqrt{K_{P(8)}}$$

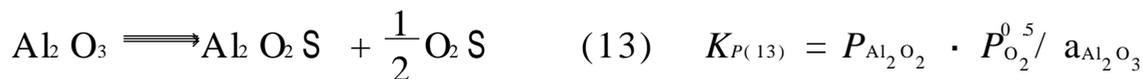
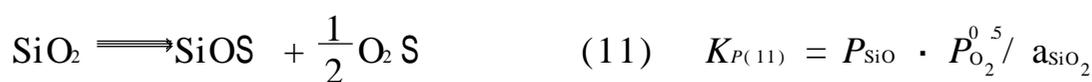
$$P_{O_2} = P_{P(8)} / K_{P(7)}^2$$

再分别求得不同温度下的分压列于表 11-12。

以平衡常数作为反应可能进行判别的依据。(6)反应生成物数量与(7)、(8)反应相比微乎其微,但(7)反应受(6)、(8)反应的控制,所以(6)反应是这组同时平衡反应的控制反应。反应表明碳被氧化形成一氧化碳,而且随着温度的升高而加快。表 11-12 中 $P_{O_2} \ll P_{CO}$,说明镁碳砖本身的反应是在还原条件下进行。Yosinonaluo(吉野成雄,1981)实验证明:把镁碳砖埋入碳粉中加热保温 2h,1 700 时,重量损失 4% ~ 8%。理论计算和实验证明镁碳砖在高温下其内部反应是一个重要因素。

钢渣中氧分压的计算

对钢渣来说,可能发生的反应:



(式中 a_{CaO} , a_{MgO} , a_{SiO_2} , a_{FeO} , $a_{Al_2 O_3}$ 分别代表了它们在钢渣中的活度)

仿照前面的计算方法,求出不同温度下的平衡常数列于表 11-13。

从表 11-13 看出,反应(12)是控制反应。根据武钢 44 个钢渣的平均成分,按魏寿昆(1964)求出的活度值 $a_{FeO} = 0.35$,求出 1 900K(相当于使用温度范围)钢渣的 $P_{O_2} = 4.70 \times 10^{-10}$ 。与同一温度下衬砖中氧分压 5.58×10^{-18} (表 11-12)相比,大大高于它,再次说明钢渣(主要是 FeO)可以氧化衬砖中的碳。

表 11-13 钢渣中不同温度下各反应的平衡常数计算表

$T(K)$	$K_{p(9)}$	$K_{p(10)}$	$K_{p(11)}$	$K_{p(12)}$	$K_{p(13)}$
1 900	2.23×10^{-12}	3.81×10^{-10}	1.00×10^{-9}	6.19×10^{-5}	1.30×10^{-20}
2 000	2.85×10^{-11}	3.00×10^{-9}	2.10×10^{-8}	1.40×10^{-4}	6.30×10^{-19}

镁铝尖晶石层的形成

由于镁碳砖中主要成分为 MgO(方镁石), 又钢渣与镁碳砖的接触处(热面处)可形成方镁石层, 由钢渣中又存在 Al_2O_3 , 于是可发生下列反应:



$$\text{其反应生成自由能方程计算为 } G_r^\circ = -8500 - 0.5T; \quad (14)$$

在 1900K(使用温度范围内), $G_r^\circ = -9450$, 表明镁铝尖晶石可形成。镁铝尖晶石为高熔点(2135), 被钢渣中 FeO 侵蚀后, 即使全部形成铁铝尖晶石, 仍为高熔点(1750), 因而有延缓钢渣衬砖的侵蚀作用。

从上面脱碳层形成的剖析来看, 钢渣中 FeO 对镁碳砖中碳的氧化及镁碳砖本身在高温下反应, 形成一氧化碳, 使镁碳砖逐渐地形成脱碳层, 是镁碳砖侵蚀的主要原因。同时, 形成了一薄层镁铝尖晶石层, 有延缓钢渣对衬砖的侵蚀作用。

(2) 钢渣对脱碳层的侵蚀

当衬砖脱碳后, 残砖变得疏松多孔, 钢渣与衬砖中残留的方镁石反应形成大量低熔相的含镁钙铝黄长石(熔点 < 1590)。虽有镁铝尖晶石层的阻挡, 但镁铝尖晶石往往是接触分离结构, 容易被钢渣、钢液冲刷所侵蚀。

(3) 改进措施

针对镁碳砖侵蚀的原因, 提出如下改进措施:

在衬砖中适当增加抗氧化剂, 减少碳含量, 使脱碳后的残砖不至于解体; 提高衬砖的密度、强度, 制成高强度的镁碳砖; 发挥镁碳砖的不浸润性、热稳定性、不膨胀、不挂渣等优点。

在尽可能的条件下减少钢渣中 FeO 的含量, 以减少对碳的氧化; 增加钢渣(终渣)中 Al_2O_3 含量, 以促进残砖镁铝尖晶石的形成。

5. 结 论

(1) 镁碳砖首次使用于转炉盛钢渣线部位, 明显地优于镁砖, 既发挥了砖中方镁石抗高温、抗碱性的特征; 同时又发挥了砖中石墨不浸润性、热稳定性、不挂渣的优点。高强度镁碳砖无疑是一种盛钢桶渣线处的优质材质。

(2) 首次在镁碳砖渐变带与完全反应带之间发现一薄层白色致密镁铝尖晶石, 有延缓残砖对钢渣的侵蚀作用。

(3) 镁碳砖的侵蚀, 主要是钢渣中 FeO 氧化镁碳砖中的碳以及镁碳砖本身, 在高温下发生反应形成一氧化碳逐渐地形成脱碳层, 使衬砖变得松散, 而后逐渐地被钢渣所侵蚀。

(4) 武钢的镁碳砖适当减少少量的碳, 适当增加少量的抗氧化剂, 提高砖的密度, 降低气孔率, 加大耐压强度, 制成高强度的镁碳砖, 在可能的条件下, 适当减少钢渣(终渣)中的 FeO, 增加少量的 Al_2O_3 , 这将大大提高镁碳砖在盛钢桶渣线部位的寿命。

第十二章 环境材料的研制

资源、环境、人口是人类社会可持续发展的三大主题。全球性的环境污染和生态破坏,对人类的生存和发展构成了严重的威胁。尤其是大量使用化学物质,燃烧煤、石油、天然气等,引起全球性气候变化,包括气温变暖、酸雨增加及大气臭氧层被严重破坏,并带来了不可逆转的恶性循环。而大量的固体及液体污染物,包括工业和生活废弃物含有大量的有毒有害物质,造成土壤、水体和大气污染,严重影响着生态系统的安全性。加强环境保护、改善生态平衡已是当务之急。

12.1 环境污染的分类及控制

环境受污染的方式有化学性、物理性和生物性三大类。污染物一般来自 6 个方面:即空气污染、水污染、固体废物污染、放射性污染、噪声污染和热污染等(表 12-1)。

表 12-1 主要环境污染物的类别和来源

类 别	主要污染物	主要来源
1	气溶胶: 粉尘、飞灰、黑烟、烟、雾 有害气体: 硫氧化物、氮氧化物、碳氢化合物: 一氧化碳、二氧化碳、氟化氢、氯化氢等	燃料燃烧过程、各种工业生产过程、交通运输、废物处理
2	无机悬浮物: 砂粒、炉渣、铁屑 营养性污染物: 蛋白质、氨基酸、洗涤剂、硝酸盐、亚硝酸盐、碳水化合物、铵盐及磷酸盐 病原微生物: 细菌、寄生虫卵、病毒 有毒污染物: 汞、镉、铅、铬、砷、酚、氰等 酸碱污染物: 酸或碱 油: 油、脂	生活污水、选矿、建材、轧钢、冶炼 生活污水、食品、化肥、造纸、化工、纺织等工业 医院、屠宰、制革、洗毛、生物制品等工业、饲养场 电镀、化学、化工、冶金、煤气和炼焦、电气、涂料、制革等工业 化工、印染、造纸、制碱、金属加工、冶炼等工业 炼油(石油)、机械(机油)、选矿、屠宰、食品(油脂)等工业
3	生活垃圾: 灰渣、蔬菜、金属、纸、玻璃、塑料等 工业废渣: 粉煤灰 冶金渣: 高炉渣、钢渣、有色金属渣、尾矿与废石、铁合金渣 建筑废料: 砂、石、砖 其他: 污泥、金属屑、木屑、塑料、玻璃、陶瓷、纸屑等	居民生活 电厂和工业炉窑 钢铁、有色金属冶炼、采矿、选矿建筑 建材工业 废水处理和除尘、金属、木材、塑料等的加工
4	噪声与振动	交通运输、工厂、建筑施工、社会活动
5	放射性与非电离电磁波	核燃料的开采、冶炼和加工过程、核爆炸、核反应堆等; 雷达、激光器、微波加热器等电子装置
6	热水、高温废气	电厂和工业冷却水、各种工业炉窑废气

环境污染将对人体健康、生物、器物及生态造成影响。危害的性质和程度取决于污染物剂量、作用时间、多种污染物的联合作用和个体敏感性。这种影响是缓慢的、长期的、潜在的,但却是严重的。随着现代工业的大规模发展,大量排放各种有害物质,造成空气、水、土壤等严重污染,公害事件连锦不断,威胁着人类健康。环境污染问题已成为工业发达国家严重的社会问题,成为经济可持续发展的严重障碍,迫使各国政府出面干预环境的保护问题。

控制污染,保护环境,必须采取立法、经济、教育、行政、技术等相结合的手段。从技术方面讲,在进行基本建设时,要贯彻执行环境保护设施与主体工程同时设计、同时施工、同时投产的“三同时”原则;在老企业的技术改造中,把消除污染作为技改的内容之一;发展无污染或少污染的生产工艺;减少燃料用量,改变能源结构,发展太阳能、风能、地热等清洁能源;充分利用废物;安装净化装置等。

不同的环境污染源或污染物,采取不同的治理措施。传统的污染物处理方法分为化学处理法、物理处理法和生物处理法。其中,生物处理法对治理有机物污染较为有效;对于无机污染物则主要用化学方法处理,常用的方法有还原法、中和法、凝聚法、离子交换法、螯性树脂交换法等。虽然这些工艺方法在环境治理中收到了较好的效果,但总的来说,其处理工艺复杂,设备成本高,且所用试剂还易造成二次污染。

12 2 矿物环境材料的基本性能和应用领域

“环境材料”(Ecomaterials)的概念。是日本东京大学教授山本良一(Yamamoto)于1992年首先提出。

环境材料是指那些对资源和能源消耗最少,对生态环境影响最小,再生循环利用率最高或可分解使用的,具有优异使用性能和特别优异的环境协调性的材料,以及那些直接具有净化环境、修复环境能力的材料。

12 2.1 矿物环境材料的基本性能

天然矿物是一类资源丰富、价格低廉、对能源消耗最少、与环境协调性最佳的材料。一些天然矿物还具有净化环境和修复环境的功能,是理想的环境材料。

类似于有机界生物处理方法,利用无机界天然矿物治理污染物的方法是建立在充分利用自然规律的基础之上的,体现了天然自净化作用的特色。更为有利的是,要采用的部分天然矿物往往来源于矿山废弃物,以废治废、污染控制与废弃物资源化并行,具有“零排放”、兼有“零废料”的环保意义。显然,矿物处理方法具有处理设备简单、成本低、效果好且不出现二次污染等优势,理应成为发展中国家为寻求成本低廉的环保技术、实现环保与生产的协调发展以及确保社会与经济的持续发展而要优先开展的重点研究方向之一。

环境矿物材料的诞生,在很大程度上得益于天然矿物所具有的良好基本性能。环境矿物材料的基本性能是其特有的成分及结构特征,即具有中和、吸附、过滤、分离、离子交换、隔音等优异的物理化学性能(表12-2),对环境污染物的治理具有独特的功效。同时,它的储量丰富,加工处理工艺相对简单,价格低廉。

表 12-2 部分环境矿物物理化学性能

功能	环境矿物及其作用	治理范围
中和	石灰石、菱镁矿、水镁石等碱性矿物用于中和可溶于水的气体,这些有害气体多为酸酐	大气污染
吸附	沸石、坡缕石、海泡石、蒙脱石、高岭石、白云石、硅藻土等多孔物质制作吸附剂吸附如 NO_x 、 SO_x 、 H_2S 等有毒有害气体	
过滤	石英、尖晶石、石榴石、海泡石、坡缕石、膨胀珍珠岩、硅藻土及多孔 SiO_2 、膨胀蛭石、麦饭石等用于化工和生活用水过滤	水污染
控制 pH 值	白云石、石灰石、方镁石、水镁石、蛇纹石、钾长石、石英等用于清除水中过多的 H^+ 或 OH^-	
净化	明矾石、三水铝石、高岭石、蒙脱石、沸石、电气石等用于清除废水中的 MH_3 N、 H_2PO_4^- 、 HPO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 和重金属离子 Hg^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cr^{3+} 、 As^{3+} 、 Ni^{2+} 等	
过滤	石棉用作过滤清除放射性气体及尘埃	放射性污染
离子交换	沸石、坡缕石、海泡石、蒙脱石等用作阳离子交换剂净化被放射性污染的水体	
吸附固化	沸石、坡缕石、海泡石、蒙脱石、硼砂、磷灰石等对放射性物质永久性吸附固化	
隔音	沸石、浮石、蛭石、珍珠岩等轻质多孔非金属矿产可生产用于保温隔热、隔音的建筑材料	噪声

12.2.2 环保材料的应用领域

1. 不定形污染物的治理

沸石、蒙脱石、坡缕石、海泡石、硅藻土、高岭石、石墨、石英、石灰石、石棉等,用于不定形污染物(有毒有害气体、液体、放射性、噪声等)的处理特别有效。如沸石,因其晶体中存在着特殊的孔道结构而具有良好的吸附、离子交换等性能,在污水及废气治理、改良水质、净化空气等方面效果显著。

改造水质:用天然斜发沸石作离子交换吸附剂,经硫酸钾铝再生处理,可降低高氟水中的氟含量,使其达到饮用标准。

废水、污水处理:用丝光沸石或斜发沸石对污水中的氨态氮(NH_3-N)进行选择性的吸附。氨态氮饱和后的沸石,可在 0.1%~0.2% $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液中处理 20~30 min,然后加热到 80 可使其再生,重复使用。

废气处理:丝光沸石、斜发沸石除具有良好的吸附性能,还有较强的耐酸、耐高温性能,可用其除去工业废气中的 H_2S 、 SO_2 等。

回收废水中的有用物质:天然沸石经改性为 Na 型或氨型后,对 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 等的交换能力提高。对于矿山、冶炼、化工等行业的含重金属阳离子的废水,可在治理的同时回收金属。国外早已有此项专利(J52034549)。

清洁空气、除臭:用沸石制取空气净化剂、冰箱除臭剂,以及养殖场里用于排除动物排泄物所产生的氨、 NO_2 、 SO_2 、 CH_4 等有害气体。

2. 固体污染物的治理

固体污染物主要是指工业生产和城市居民日常生活排放的废弃物,包括各类炉渣、煤矸石、粉煤灰、赤泥、尾矿,以及生活垃圾等(表 12-1)。这些废弃物的矿物组成绝大部分是非金属矿物,对于此类污染物的治理主要是使其二次资源化。

例如煤矸石,其成分与粘土相似,可用以生产砖瓦、水泥、轻骨料、砌筑砂浆;含碳量很低的煤矸石可用于生产陶瓷、耐火材料等。近期的研究表明,用煤矸石、高岭石、膨润土等为主要原料,可人工合成沸石,代替传统洗涤剂中的三聚磷酸钠,可大大减少洗涤废水中残余磷对环境造成的污染,这将是洗涤产业发展的趋势。

开采温石棉排放的大量尾矿,矿物成分主要是蛇纹石,可用以提取轻质氧化镁、多孔二氧化硅以及制作镁质农肥等等。杨赞中等曾用其作主要原料进行烧制镁质陶瓷的实验研究:对尾矿作必要的提纯并煅烧除去其中的纤维物质,按尾矿 57%、长石 7%、石英 20%、结合土 6% 比例制坯,1 250~1 260 温度下烧成。实验成品质量可与滑石瓷媲美。

矽卡岩型铁矿尾矿富含辉石族矿物及石英、斜长石等,经简单的分离处理可作为优质的建筑陶瓷原料,使其最大限度地资源化。更为可取的是,有些“废物”还可直接用于治理其他污染物。如铬渣中含有的六价铬被称为五大剧毒之一,极易造成环境污染,用煤矸石可对其进行还原治理。煤矸石中的固定碳可作为六价铬的还原剂,而其中所含的硫和挥发分可形成良好的还原环境,铝、硅、铁等酸性氧化物又能在熔烧过程中作燃料,为解毒后的三价铬创造了生成稳定矿物的条件,遏制六价铬的形成。解毒后的煤矸石铬渣可制成煤矸石铬砖、轻质骨料,还可制作水泥的混合料等。

近年来,非金属矿物材料在环境保护方面的应用相当广泛,除了在污水处理、大气吸附、过滤脱色等方面的应用水平不断提高外,在生态建材(如具有保温、隔热、吸音、调光等功能的建材)、杀菌、消毒剂、矿山尾矿综合利用等方面都有新的应用技术和产品。总之,“二次资源”的再利用已受到普遍重视,成功的例子也很多,在此不一一赘述。将这些非传统资源变成可利用资源,既可以减少污染,保护生态环境,又可以获得显著的经济效益,实为一举多得。

12.3 矿物环境材料的研制

12.3.1 根据不同目的选择不同环境矿物材料

(1)不同环境矿物材料对同一物质的吸收能力不同,因此必须根据处理的对象、目的选择环境矿物材料。例如,对废水中 Cs^+ 的吸收量,以蛭石、土状坡缕石和沸石最高;其次为膨润土、硅藻土;而高岭土、迪开石、白云母则很低,见表 12-3。

表 12-3 一些非金属矿的吸附性能

吸附剂 吸附率(%)	蛭石	沸石	坡缕石粘土	钙基膨润土	硅藻土	高岭土	迪开石	白云母
Cs^+	91~96.8	90~97	90.4~93.2	80~87	77	33~47	34~30	29
Rb^+	66~72	—	—	—	63	23~36	17~18	28
Na^+	3.4~4.6	19~24	0~15	3~23.9	2.8	—	—	0

注:母液浓度 Cs^+ 为 25×10^{-6} , Rb^+ 为 27.4×10^{-6} ,母液量为 50ml,吸附剂加入量为 5.0g。

(2)同一环境矿物材料对不同的物质其吸附能力是不一样的(表 12-4);对不同离子的交换能力也不一样。例如,丝光沸石的阳离子交换能力顺序: $Cs^+ > Rb^+ > K^+ > Na^+ > Li^+$,因此,对其在环保应用中,要注意研究吸附与离子交换的选择性问题。

表 12-4 沸石、坡缕石、海泡石对不同物质的吸附量(mg/g)

吸附剂	吸附质	吸附量
沸石	SO ₂	200
	空气	80.95
	CO ₂	91.3
	N ₂	26.76
	H ₂	0
坡缕石(改性)	乙二胺	78.5
	二乙基胺	156.8
	H ₂ S	153.7
	吡啶	42.9
	NH ₃	122.8
	CS ₂	25.8
海泡石	乙烷苯	11.0 ~ 45.6
	蒸气	40.4 ~ 60.7
	甲醇	16.4 ~ 45.2

注:在 25℃ 常压条件下,吸附时间为 24 h,吸附质为气态。

12.3.2 环境矿物材料吸附性同阳离子交换性的关系

环保用矿物材料,特别是沸石及粘土类矿物,对无机物(或无机离子)的吸附能力与其阳离子交换能力原则上呈正相关,因此它们的阳离子交换总量是衡量其吸附能力的主要指标之一。对有机物,特别是对高分子有机物的吸附,则不服从阳离子交换规律。如膨润土,经酸活化后,对有机色素的吸附能力(脱色力)大大提高,但阳离子交换能力则降低,对无机离子的吸附则随着阳离子交换能力的降低而降低,见表 12-5。因此,若用膨润土对无机“三废”进行处理,以提纯的原土为好;若对有机“三废”处理,则以酸活化土为好。

表 12-5 膨润土阳离子交换总量(CEC)与吸附性

	CEC(g/100g)	脱色力(%)	对 Cs ⁺ 吸附率(%)
原土	1.18	40 ~ 60	88
酸活化土	0.94 ~ 1.05	140 ~ 170	81 ~ 84

12.3.3 吸附的可逆性研究

研究吸附剂的吸附和脱附的难易程度和条件,对吸附剂的再生利用和固化某些有害物质具有重要意义。例如,对于环境除臭剂,如冰箱除臭剂,则要求吸附和脱附都较易发生,以便重复利用,降低处理成本。同时可逆性吸附对富集回收“三废”中的有用组分存在重要意义,如对某些选矿废水和含重金属离子的工业废水的处理,可以富集回收一些重金属。不可逆吸附对处理放射性物质和核废料则是必要的条件。例如蛭石对 Rb⁺、Cs⁺ 的吸附是不可逆的,因

此用蛭石处理放射性物质和核废料,则可避免放射性废料扩散污染。

12.3.4 环保用矿物材料的选矿提纯、改型、改性及复合研究

很多矿物材料具有吸附性和阳离子交换性,但自然产出者由于多种因素的影响,其上述性能并不十分优异。因此,在实际使用中应重视对其使用目的、对象进行选矿提纯、改型、改性、复合等深加工,重点研究它们在上述过程中吸附性和阳离子交换性的变化,这对于有效开发、拓宽非金属矿产在环保方面的应用,提高效益具有重要意义。

例如:坡缕石粘土原矿对 NH_3 的吸附量为 $20.5\text{mg/g} \pm$,对乙二胺的吸附量为 $29.3\text{mg/g} \pm$;当在坡缕石粘土中加入一定量的磷酸、硫酸铝、硫酸锌等对其改性后制成的吸附剂对 NH_3 、乙二胺等的吸附量则大大增加,见表 12-4。膨润土通过酸活化处理后,对有机色素的吸附能力(脱色力)则大大提高,见表 12-5。膨润土与十六烷基溴化胺,或与硫酸铝制成的复合吸附剂对煤气洗涤废水的吸附处理效果较之单独用膨润土好得多;天然丝光沸石用稀无机酸改型为 H 型丝光沸石后,对气体的吸附速度则变得很快,用过量钠盐溶液浸渍天然沸石使之成为 Na 型沸石,对气体的吸附容量则会增大。

利用不同特点的矿物材料制成的复合净化剂,对各种污水均有很好的净化效果。例如,鞍钢研制的一种以皂石、蒙脱石、沸石、高岭石为主的多物相非金属矿净化剂,对多种污水均有很好的净化效果,净化时间短,效率高,沉降物亦可再利用,见表 12-6。

表 12-6 多种矿物材料复合净化剂的净化效果

污水种类	透光率(%)		颜色		悬浮物含量(%)		pH		沉降物用途
	净化前	净化后	净化前	净化后	净化前	净化后	净化前	净化后	
鞍山洗煤污水	15.6	84.7	黑		95.4	15.9	7.4	7.0	燃料
大庆含浮油污水	50.1	88.4	乳白		95.4	3.0	7.8	7.2	混合燃料
鞍钢选矿	42.4	86.1	灰	无色透明	94.6	7.2	7.2	7.0	砖原料
黑山造纸厂污水	45.0	89.1	黄		96.4	13.2	7.8	7.2	加工纸制品
黑山编织厂漂洗污水	50.0	89.6	乳白		95.9	8.0	8.6	7.8	中短纤维再利用
医院含菌废水	76.0	97.0	白						烧掉
浴池污水	78.0	98.0	白		96.0	3.0	7.1	7.1	农肥
西湖周边污水	74.0	98.0	浅灰		98.1	7.4	7.0	7.0	农肥

12.3.5 环保用矿物材料的性能稳定性

环保用矿物材料的性能稳定性主要指其耐酸碱蚀性、热稳定性。这对其在环保中的适应条件、处理效果有重要影响。

例如,温石棉(常作吸附过滤材料)耐碱而不耐酸,其酸蚀量为 50% ~ 67%,碱蚀量仅为 0.2% ~ 7.89%。而蓝石棉(常用于放射性尘埃的吸附过滤)既耐酸又耐碱。坡缕石、海泡石耐酸碱性能均差。而膨胀珍珠岩耐酸性极强而耐碱性极差。斜发沸石晶体结构完全破坏时, HCl 浓度为 2 ~ 4mol/L, NaOH 浓度为 5% ~ 15%。因为耐酸碱性能差者在一定的酸碱条件下晶体结构极易破坏,从而失去吸附性和离子交换性。有的矿物在一定的温度条件下晶体结构易破

坏,孔隙减小而失去吸附性。因此,注意其稳定条件研究,有利于充分发挥其作用。

12.3.6 “生态建筑材料”的研制

21世纪,人们的居室将向更加合适、安全、节能、有益健康等多功能的“生态建材”方向发展。例如,德国有一种房子,颜色会随天气的变化而改变,它由一种混有 TiO_2 的变色水泥砌成;国外还将透明玻璃,改用通电后可发光的彩色玻璃,在夜间使建筑物显得光彩夺目;石膏墙体材料和墙面装饰材料,能适当地调节室内的温度和湿度;重晶石粉做成的涂料,具有防辐射功能;海泡石、凹凸棒石、硅藻土、膨润土、蛭石等做成的墙体材料和建筑涂料,具有保健、抗菌、除臭、调节空气等功能;用超细硅灰石粉制成的无机涂料,具有无污染、发荧光、抗静电、除臭、绝缘等优异特性等。

因而,我们要加速“生态建筑材料”的研制,具体考虑下列有关方面:

(1)自洁玻璃的研究。在玻璃表面涂覆光催化薄膜,使其表面永久性地保持超亲水性,达到不易沾污和易于冲洗的目的,使玻璃保持较长时期的洁净明亮。

(2)功能玻璃的合成与机理研究。重点研究具有能量转换功能的薄膜玻璃材料及薄膜涂覆工艺,使玻璃具有电—热、电—色、电—光、光—色等多种功能,满足人们对生活空间实现自动调湿、调光、调色等的渴望。

(3)抗生物发霉玻璃的研究。重点研究玻璃表面主要霉菌生存与繁殖的机理,并找到掩盖或消除霉菌的工艺方法。

(4)常温远红外陶瓷粉料的研究。这种具有较高的远红外发射率的粉料可破坏细菌分体的毒素,达到抑菌和保健的效果,是一种用途广泛的建筑内墙材料(如涂料、石膏板等)的掺和料。由于它具有很低的热传导系数,因而也能起到保温隔热的作用。

(5)除臭、去污和抗菌建筑陶瓷的研究。重点研究这类陶瓷釉料的抗菌机理和制备技术。这种特别适用于住宅、公共厕所及医院的新型生态建筑陶瓷,对保护人类身体健康将起重要的作用。

(6)采用工业废料替代生产原料,通过减少碳酸盐钙质原料及粘土矿物用量,达到减少不可再生之矿产资源、能源及土壤资源的消耗,减少温室气体排放的目的。

(7)以工业废料作为混合料,采用活化技术生产性能合格的水泥,减少单位重量水泥的能耗、料耗及环境污染物的排放量。

(8)在保证混凝土性能的前提下,以石灰石和工业废渣为集料生产可循环回收的混凝土,实现水泥生产的自闭合回路循环,解决水泥生产的原料消耗问题和建筑废料的堆放和污染问题。

(9)运用水化物设计理论,从生态环境的角度出发重新设计水泥或胶凝材料制品的组成,改变传统的水泥或胶凝材料制品的生产方法,使之与环境更加协调。

(10)以废弃硅酸盐制品为对象,研究回收和再制品化技术,达到资源的有效利用和减少环境污染。可将废弃硅酸盐制品作为水泥混合材料生产水泥,或者作为水泥生料的一个组分减少资源的消耗,还可将其脱水并利用脱水相再水化技术生产新型胶凝材料。

(11)开发集轻质、保温、防火、易装配于一体的多功能复合墙板的全套生产技术,以满足21世纪建筑体系保护环境、降低能耗、安装便利、安全舒适的多方面要求。

在环境意识指导下,开发新型材料,改进、改造传统材料是未来材料科学与工程发展的必然趋势。一方面,天然矿物具有良好的环境属性;另一方面,天然矿物还可用于环境治理。因

此利用非金属矿开发环境材料具有广阔的前景。根据非金属矿物的特点,可用于开发环境相容材料(如石材、装饰材料等)及环境工程材料,而主要是环境工程材料,即具有环境修复、环境净化和环境替代等功能材料。

参考文献

- 白立章. 石英玻璃的生产[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 1985
- 蔡宏图. 现代塑料加工应用[M], 1993(5)
- 陈明亮. 高吸水性聚丙烯酸钠树脂[J]. 化工新型材料, 2001(5)
- 程寿森等. 交联蒙脱石催化剂载体的研制[J]. 地质实验室, 1998, 4(2)
- 程丝. 高吸水性材料的复合化及进展[J]. 合成技术及应用, 2002(3)
- 程先忠, 沈上越, 冉松林等. 煅烧高岭土在药用橡胶瓶塞中的应用[J]. 特种橡胶制品, 2003, 24, (5)
- 程先忠, 沈上越, 徐德明等. 硬质高岭土在药用橡胶中的应用研究[J]. 非金属矿, 2003, 26(3)
- 池波, 沈上越, 李珍. 硅灰石机械化学改性实验研究[J]. 岩矿测试, 2001, 20(1)
- 戴长禄. 硅灰石[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 1986
- 戴超勋, 赵玉涛等. 材料科学研究方法[M]. 北京: 国防工业出版社, 2004
- 丁浩、卢寿慈等. 矿物表面改性研究的现状与前景展望—改性效果的预先评价[J]. 矿产保护利用, 1997(1)
- 非金属矿工业手册编辑委员会. 非金属矿工业手册(下册)[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1992
- 樊素兰, 程泰森. 非金属矿产品质量标准手册[M]. 北京: 地质出版社, 1993
- 高德政, 冯启明, 周开灿等. 加强非金属矿产在环境保护中的应用研究[J]. 成都理工学院学报, 2000
- 高振晰, 平增福, 张战营等. 耐火材料显微结构[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2002
- 戈明亮, 徐卫兵. 聚合物蒙脱石纳米复合材料的制备与结晶性能[J]. 化工新型材料, 2002(30)
- 葛学贵等. 天然沸石在环保材料方面的意义. 全国工业矿物开发应用交流会论文, 1995
- 葛学贵等. 液硅渗透法制备硅化石墨工艺及性能初探[J]. 华南地质与矿床, 1997
- 郭景坤. 从复合材料到多相材料[J]. 材料研究学报, 2000(14)
- 韩敏芝. 非金属矿物材料制备与工艺[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004
- 郝玉芝等. 交联粘土催化剂的结构、酸性和反应性能[J]. 石油化工, 1992(21)
- 洪彦若, 孙加林等. 非氧化物复合耐火材料[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2003
- 胡庆福. 纳米级碳酸钙生产与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004
- 胡珊, 沈上越, 范力仁等. 硅灰石在不饱和聚酯树脂中的应用[J]. 中国塑料, 2002, 16(5)
- 胡珊, 沈上越, 李珍. 两种纤维非金属矿物在汽车制动摩擦片中的应用[J]. 汽车技术, 2003(10)
- 胡珊, 沈上越, 李珍. 两种纤维状非金属矿物对摩擦材料性能的影响[J]. 材料保护, 2002, 35(11)
- 胡珊, 沈上越, 李珍. 两种纤维状非金属矿物在汽车刹车片中的应用[J]. 摩擦密封材料, 2002(3)
- 胡珊, 沈上越, 张正堂. 硅灰石-不饱和聚酯树脂复合材料应用[J]. 地质科技情报, 2003, 22(2)
- 胡为柏. 浮选[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1986
- 黄卫东, 丁国陆等. 非稳态过程与凝固形态选择[J]. 材料研究学报, 1995(9)
- 康文韬, 武龙, 沈宁祥. 环氧树脂/凹凸棒土复合材料的分散和力学性能研究[J]. 中国塑料, 2002, 16(10)

- 柯杨船, [美]皮特·斯壮. 聚合物—无机纳米复合材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003
- 邝生鲁. 现代精细化工高新技术与产品合成工艺[M]. 北京: 科学技术文献出版社, 1997
- 雷新荣等. 羟基铝柱撑粘土矿物研究[J]. 建材地质, 1997(增刊)
- 李博文, 李洪志. 无机非金属材料概论[M]. 北京: 地质出版社, 1997
- 李博文. 对岩石学、矿物学与材料科学关系的思考[J]. 地质科技情报, 1995(3)
- 李桂英, 张其震, 王大庆. 聚酯亚胺/蒙脱石纳米复合材料研究进展[J]. 化学通报, 2002(11)
- 李国清, 林建明, 林松柏, 吴季怀. 聚丙烯酸系高吸水材料羧基的性能测定[J]. 华侨大学学报(自然科学版), 2000(10)
- 李华建等. 高纯超细球形化石英粉的研究[J]. 化工矿物与加工, 2002(9)
- 李岩. 硅化石墨的显微结构分析[J]. 碳素技术, 1992(2)
- 李月珠. 快速凝固和材料[M]. 北京: 国防工业出版社, 1993
- 李珍, 陈克勤. 大箕铺硅灰石酸法制备白炭黑工艺研究[J]. 矿产保护与利用, 1999(1)
- 李珍, 彭继荣, 沈上越等. 机械力化学改性硅灰石/性能/聚丙烯性能的研究[J]. 塑料工业, 2003(9)
- 李珍, 沈上越, 王文起等. 鄂西超细重质碳酸钙表面改性及在聚丙烯塑料中的应用[J]. 岩石学矿物杂志, 1999(2)
- 李珍, 沈上越, 杨友生等. 针状硅灰石超细粉碎与晶形保护研究[J]. 非金属矿, 2002, 25(1)
- 李珍, 杨春蓉, 沈上越等. 机械力化学法超细改性硅灰石实验研究[J]. 矿产综合利用, 2002(2)
- 李珍, 姚书振, 沈上越. 硅灰石-环氧树脂增强体系性能研究[J]. 合成树脂与塑料, 2004, 21(1)
- 李珍, 张德, 沈上越等. 鄂西超细重碳酸钙产品开发及造纸涂料中的应用[J]. 非金属矿, 1998(6)
- 林建明, 林松柏, 吴季怀, 魏月琳. 聚丙烯酸盐/绢云母超吸水性复合材料的表征[J]. 矿物学报, 2003(3)
- 林建明, 杨正方, 普敏莉, 吴季怀. 膨润土/聚丙烯酸钠盐高吸水性复合材料研究[J]. 矿物学报, 2001(9)
- 林松柏, 林建明, 施荣玺. 聚丙烯酸-高岭土杂化高吸水材料的合成与性能[J]. 华侨大学学报(自然科学版), 2000(7)
- 林松柏, 林建明, 吴季怀, 魏月琳. 聚丙烯酸/绢云母超吸水性复合材料的合成与性能研究[J]. 矿物学报, 2003(3)
- 刘岚, 罗远芳, 贾德民. 聚合物/高岭石嵌入纳米复合材料研究进展[J]. 合成橡胶工业, 2002(25)
- 刘新海, 沈上越, 李一波. 沉积型煅烧高岭土表面改性与应用研究[J]. 非金属矿, 2004(2)
- 刘新海, 沈上越, 李一波. 沉积型高岭土的表面改性与应用研究[J]. 中国非金属矿工业导刊, 2003(4)
- 刘新海, 沈上越, 李一波. 硅灰石粉体特性对增强尼龙6的影响研究[J]. 化工矿物与加工, 2004
- 刘新海, 杨友生, 沈上越等. 硅灰石深加工及其在工程塑料中的应用[J]. 中国非金属矿工业导刊, 2003(35)
- 刘新海, 杨友生, 沈上越等. 表面改性硅灰石性能研究[J]. 中国非金属矿工业导刊, 2003(4)
- 刘英俊, 刘伯元. 塑料填充改性[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1998
- 刘英俊. 非金属矿粉体材料在塑料中的应用前景[J]. 中国非金属矿工业导刊, 2004(增刊)

龙明策,王鹏,郑彤.高吸水树脂的合成及其应用[J].高分子材料科学与工程,2002(9)

鲁安怀等.环境矿物材料研究方向探讨[J].岩石矿物学杂志,1997

鲁安怀等.环境矿物材料在土壤、水体、大气污染治理中的利用[J].岩石矿物学杂志,1999

马鸿文.工业矿物和岩石[M].北京:地质出版社,2000

漆宗能,尚文宇.聚合物层状硅酸盐纳米复合材料理论与实践[M].北京:化学工业出版社,2002

邱海霞,于九皋,林通.高吸水性树脂[J].化学通报,2003(9)

邱克辉.材料科学概论[M].北京:电子科技大学出版社,1996

曲成东,田明,冯予星等.凹凸棒土/聚合物复合材料研究进展[J].合成橡胶工业,2003,26(1)

阙焯兰,徐星佩等.国内外碳酸钙的生产应用及发展趋势[J].非金属矿,1997(增刊)

冉松林,沈上越,程先忠等.宜昌煤系煅烧高岭土表面改性及在丁苯橡胶中的应用[J].矿产综合利用,2004(2)

冉松林,沈上越,宋旭波.绢云母的超细粉碎与表面改性及其应用研究[J].化工矿物与加工,2003,32(9)

饶东升.硅酸盐物理化学[M].北京:冶金工业出版社,1981

任皞,张书香,解竹柏.聚合物蒙脱石纳米复合材料的研究进展[J].中国粉体技术,2002(8)

荣宝星等.包SiC的硅外延基座材料[M].上海金属(有色分册),1985(4)

荣葵一,宋秀敏.非金属矿物与岩石材料工艺学[M].武汉:武汉理工大学出版社,1996

山西化工研究所.塑料橡胶加工助剂[M].北京:化学工业出版社,1983

沈上越,池波,李珍.硅灰石表面改性及效果评价[J].矿产保护与利用,2000(6)

沈上越,池波.非金属矿开发利用新技术等若干问题.国土资源与环境,2000,24(4)

沈上越,李珍,刘新海.针状硅灰石和纤维状海泡石在摩擦材料中的应用研究[J].矿产综合利用,2002(3)

沈上越,李珍,杨眉等.鄂西超细重碳酸钙产品开发及其在造纸涂料、塑料、橡胶中的应用.全国非金属矿深加工专委会论文集,1999(9)

沈上越,李珍,杨眉等.鄂西方解石系列产品开发应用研究[J].地质科技情报,1999(3)

沈上越,李珍,张德等.硅灰石表面改性及其在丁苯橡胶中的应用[J].合成橡胶工业,2003,26(1)

沈上越,潘铁虹,张德等.鄂西超细重碳酸钙产品开发应用研究[J].矿物岩石地球化学通报,1998(3)

沈上越,宋旭波,李珍.三种优势白色非金属矿新产品开发利用[J].矿物学报,2001,31(3)

沈上越,宋旭波,李珍等.两种纤维状工业矿物在摩擦材料中的试验研究[J].摩擦学学报,2003,23(3)

沈上越,苏良赫,翁润生等.武钢镁碳砖首次用于盛钢桶衬砖侵蚀机理研究[J].现代地质,1991(3)

沈上越,张德,李珍等.论我省方解石矿资源开发应用可持续发展.中国中部资源环境与可持续发展对策[M].武汉:中国地质大学出版社,1999(4)

沈上越.50吨盛钢桶渣线部位镁砖侵蚀机理研究[J].耐火材料,1987(3)

沈上越.太钢一等高铝砖和武钢镁碳砖的腐蚀机理研究[J].地球科学,1984(1)

沈上越.太钢一等高铝砖用于盛钢桶衬砖侵蚀机理研究[J].硅酸盐通报,1992(4)

- 沈上越. 太钢粘土砖改一等高铝砖试验研究[J]. 硅酸盐通报, 1993(5)
- 沈上越. 武钢二等高铝砖在转炉盛钢桶使用特性探讨[J]. 耐火材料, 1988(2)
- 沈上越. 用 T. F. W 巴尔特计算法探讨盛钢桶衬侵蚀机理[J]. 耐火材料, 1986(4)
- 沈上越. 转炉钢渣中 RO 相对耐火材料的侵蚀研究. 矿物岩石学论丛. 北京: 地质出版社, 1992
(7)
- 盛淼, 杜中杰, 荣峻峰等. 原位聚合法制备新型有机/无机聚烯烃纳米复合材料[J]. 高分子材料科学与工程, 2003, 19(1)
- 师昌绪主编. 材料大辞典[M]. 北京: 化学工业出版社, 1994
- 宋宝祥. 研磨天然碳酸钙在造纸工业中的应用及开发前景[J]. 非金属矿, 1996(5)
- 宋仁峰, 杨利营, 盛京. 纳米凹凸棒土的表面修饰及表征[J]. 硅酸盐通报, 2003(3)
- 宋旭波, 沈上越, 李珍. 海泡石摩擦材料的研制[J]. 非金属矿, 2002, 25(6)
- 宋正芳. 碳石墨制品的性能及其应用[M]. 北京: 机械工业出版社, 1987
- 孙宝岐, 吴一善等. 非金属矿深加工[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1995
- 孙成林, 伍膺洁. 石英深加工生产高纯石英粉[J]. 有色金属, 1995
- 谭劲, 沈上越等. 铸石显微结构与原料及工艺的关系[J]. 中国建材科技, 1997(6)
- 谭劲, 沈上越等. 铸石原料选择与生产工艺的合理匹配[J]. 建材地质, 1997(4)
- 谭劲, 沈上越等. 铸石中辉石枝晶生长分形研究[J]. 矿物岩石, 1998(18)
- 汤庆国, 沈上越, 周咸立等. 板桥坡缕石的提纯及性能研究[J]. 非金属矿, 2003(26)
- 陶维屏. 中国工业矿物和岩石(上册)[M]. 北京: 地质出版社, 1997
- 滕立东, 陈晓峰等. 炉渣微晶玻璃核化机理研究[J]. 硅酸盐通报, 1995(14)
- 万涛, 何文琼等. 反相悬浮聚合膨润土复合聚丙烯酸钠-丙烯酰胺高吸水性树脂的研究[J]. 弹性体, 2003(4)
- 万涛, 朱忠伟, 蒯全寿, 杨凯, 许晓东. 水溶液聚合高岭土复合聚丙烯酸钠-丙烯酰胺高吸水性树脂的研究[J]. 现代化工, 2003(4)
- 王辉, 高晋生. 碳素材料[M]. 上海: 华东工学院出版社, 1991
- 王珂, 张琴, 傅强等. 聚丙烯/有机蒙脱石纳米复合材料的制备及性能研究[J]. 绝缘材料, 2002
(3)
- 王立新, 张福强, 王新等. 环氧树脂-粘土纳米复合材料的合成与表征[J]. 河北工业大学学报, 1999(28)
- 王立新, 张楷亮, 袁金凤等. 环氧树脂对脂肪胺阳离子交换蒙脱石浸润行为的研究[J]. 河北工业大学学报, 2000(29)
- 王平华, 徐国永. 聚丙烯/凹凸棒土纳米复合材料力学性能的研究[J]. 塑料工业, 2003(31)
- 王维邦主编. 耐火材料工艺学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1984
- 王一中, 董华, 余鼎声. 尼龙 6/凹凸棒土纳米复合材料的合成[J]. 合成树脂及塑料, 1997, 14
(2)
- 王益庆, 张立群, 张慧峰等. 凹凸棒土/橡胶纳米复合材料结构和性能研究[J]. 北京化工大学学报, 1999, 26(3)
- 王莹, 沈上越, 盖国胜. 聚合物/蒙脱石原位生成纳米复合材料的研究[J]. 化工矿物与加工, 2003(32)
- 魏寿昆. 活度在冶金物理化学中的应用[M]. 北京: 中国工业出版社, 1964

- 魏月琳,吴季怀,林建明.粘土/聚丙烯酰胺系高吸水性复合材料的研究[J].化工新型材料,2002(6)
- 魏月琳,吴季怀.高岭土-丙烯酰胺系超吸水性复合材料表征[J].华侨大学学报(自然科学版),2002(10)
- 文虎.硅化石墨在机械密封中的应用[J].流体工程,1988(7)
- 翁端.关于生态环境材料研究的一些基本思考[J].材料导报,1999(13)
- 翁润生.工业岩石学[M].武汉:中国地质大学出版社,1990
- 吴文浩(主编).复合材料[M].天津:天津大学出版社,2000
- 吴友平,刘力,余鼎声等.层状硅酸盐/聚合物纳米复合材料的研究现状与前景[J].合成橡胶工业,2002(25)
- 西北建筑设计院主编.铸石在建材工业中的应用[M].北京:建筑工业出版社,1982
- 夏开胜,沈上越,宋旭波.一种新型沉积微晶白云母的超细粉碎研究[J].化工矿物与加工,2003,32(9)
- 谢先德等.环境矿物学-矿物学发展的新趋势.全国第四届矿物岩石地球化学学会论文摘要汇编[M].北京:地震出版社,1992
- 谢有赞.碳石墨材料工艺[M].长沙:湖南大学出版社,1988
- 薛群虎,王宏联.耐火材料工艺设计概论[M].北京:冶金工业出版社,2002
- 杨德安,梁辉,贾静等.纳米凹凸棒土对碳纤维/BMI树脂复合材料的增强与增韧[J].天津大学学报,2000,33(4)
- 杨利营,盛京,王雪梅等.离子体引发原位聚合制备凹凸棒土/聚苯乙烯纳米复合物[J].功能高分子学报,2002,15(3)
- 杨利营,宋仁峰,盛京.在位分散聚合制备聚苯乙烯/凹凸棒土复合材料[J].中国塑料,2002,16(7)
- 杨眉,沈上越,谭晓军等.方解石型重质碳酸钙的表面改性及其在橡胶中的应用研究[J].岩石学矿物学杂志,1999(2)
- 杨眉,沈上越,杨晓光.轻质碳酸钙表面改性及充填丁苯橡胶[J].合成橡胶工业,2001,24(5)
- 杨眉,沈上越等.重质碳酸钙表面改性及充填丁苯橡胶研究[J].矿物岩石,2001,21(4)
- 杨赞中,廖立兵,杜洪兵等.非金属矿物在环境治理中的应用[J].矿物岩石地球化学通报,1999
- 叶大伦.实用无机物热力学数据手册[M].北京:冶金工业出版社,1981
- 叶乃青,穆措峰,沈上越等. $t\text{-ZrO}_2/\text{-Al}_2\text{O}_3$ 超细晶复合粉体的低温燃烧合成[J].化学通报,2003(66)
- 余克勤.国外新型密封材料-硅化石墨[J].密封与防腐,1984(1)
- 张德,李珍,沈上越等.湖北松宜地区煤系高岭岩矿石特征及锻烧增白实验研究[J].非金属矿(增刊),1998(6)
- 张德,杨海涛,沈上越.重质碳酸钙和轻质碳酸钙比较[J].非金属矿,2001(增刊)
- 张军等.高纯超细电子级球形石英粉研究[J].电子元件与材料,2004,23(1)
- 张立群,吴友平,王益庆等.橡胶的纳米增强及纳米复合技术[J].合成橡胶工业,2000(23)
- 张师.工业岩石光性矿物学[M].武汉:中国地质大学出版社,1987
- 张小红,崔笔江,崔英德.改善高吸水性树脂性能的方法[J].广州化工,2002(4)
- 张小红,崔笔江,崔英德.聚丙烯酸钠/高岭土复合高吸水性树脂的制备、结构与性能[J].精细

- 化工, 2003(10)
- 张小红, 崔笔江, 崔英德 聚丙烯酸钠 高岭土复合高吸水性树脂的制备及性能研究[J] .化工进展, 2003(6)
- 张英武, 吴季怀, 胡东红, 张丁阳 .高岭土-聚乙烯醇高吸水性复合树脂的合成及性能研究[J] .泉州师范学院学报(自然科学), 2003(3)
- 赵东源等 铁铝复合柱撑粘土的制备、酸性与表征() [J] 物理化学学报, 1993(3)
- 赵丽等 单分散二氧化硅球形颗粒的制备与形成机理[J] .化学学报, 2003(61)
- 赵宇龙, 盖国胜, 沈上越 硅灰石粉体改性及其表征研究[J] .中国粉体技术(专辑), 2002(4)
- 赵宇龙, 沈上越, 苏芳 硬脂酸改性硅灰石红外光谱研究[J] .矿产保护与利用, 2003, (2)
- 赵宇龙, 沈上越 .我国硅灰石产业现状及表面改性及表征[J] .化工矿物与加工, 2003, 32(5)
- 郑水林, 祖占良 .超细粉体的应用与加工技术[J] .中国非金属矿工业导刊, 2004(增刊)
- 郑水林 超细粉碎原理、工艺设备及应用[M] .北京:中国建材工业出版社, 1993
- 郑水林 粉体表面改性[M] 北京:中国建材工业出版社, 1993
- 郑水林 我国重质碳酸钙生产与应用现状[J] .非金属矿, 1997
- 郑水林等 非金属矿加工技术与设备[M] 北京:中国建材工业出版社, 1998
- 中国建筑工业、中国硅酸盐学会编 .硅酸盐辞典[M] .北京:中国建筑工业出版社, 1984
- 中国科学院地质研究所编 .铸石[M] 北京:科学出版社, 1972
- 中国科学院地质研究所铸石研究组编 铸石研究(论文集) .北京:科学出版社, 1978
- 周锰, 林建明, 许承晃, 吴季怀 .粘土/有机树脂超吸水复合材料的制备及性能研究[J] .矿物岩石地球化学通报, 1999(10)
- 邹新禧 超强吸水剂(第二版)[M] 北京:化学工业出版社, 2001
- A .Gil Analysis of the Microporosity in Pillared Clays Lang, 1994(10)
- A .Schutz preparation and characterization of bidimensional Zeilitic structures obtained from synthetic beidellite and hydrixy quminum soluions Clays and clay minerals, 1987(35)
- Barin I ., Knacke O ., Thermochemical poperties of inorganic substances, 1977
- C .Pesquera, Synthesis and characterization of pillared montmorillonite catalysts .Applied Catalysis, 1991(69)
- Calcium Carbonalos-Origin, nature .Extraction, Processing and uses English China Group, 1993
- Cars well G .P and Crosby M .P Development of hight performenle ladle linings .Refact Journal, 1980(1)
- D .J Suh, Y .T .Lim, O .O .Park . The property and formation mechanism of unsaturated polyester - layered silicate nanocomposite depending on the fabrication methods ,(41)
- D .plee, pillaring processes of smectites with and without tetrahedral substitution Clays and clay Minerals, Col, 1987(35)
- D .T .B .tennakoon, characterization of clay and pillared clay catalysis Solid state Ionics, 1987(24)
- Erenenst M .L .et al phase diaganst for cermists, 1956
- Ernest G . Ehlers .The interpretation of geological phase diagrams, 1972
- F .Figueras, Pillared Ciays as Catalysts Catal .Rev .- Sci .Eng, 1988(30)

- J. M. Trillo Alumina pillared montmorillonite: effect of thermal and hydrothermal treatment on the accessible micropore volume *Journal of Materials Science*, 1993(28)
- J. T. Kloprogge the effect of thermal treatment on the properties of hydroxy-Al and hydroxy-Ga pillared montmorillonite and beidellite *Clay Minerals* .1994(29)
- Jacob K. T. Mass Spectrometric and electrochemical studies of thermodynamic properties of liquid and solid phase in the system $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$, *Journal of the American Ceramic Society*, 1982(64)
- Lahodny-Sarc, H. Khalaf Some considerations of the influence of source clay material and synthesis conditions on the properties of Al-pillared clays *Applied Clay Science*, 1994(8)
- Li Zhen, Shen Shangyue, Chi Bo, Research into Exploitation and Application of Three Sorts of Unconventional Nonmetal Resources, *Journal of China University of Geosciences*, 2000, 11(2)
- Li Zhen, Shen Shangyue, Peng Jirong et al Mechanochemical modification of wollastonite and its application to Polypropylene, *Key Engineering Materials* , 2003 (249)
- Liqun Zhang, Yizhong Wang, Yiqing Wang, et al . Morphology and Mechanical properties of clay-rubber nanocomposite *Journal of Applied Polymer Science*, 2000, 78(11)
- Liu Xinhai, Shen Shangyue, Li Yangbo et al/ Preparation and Application of Wollastonite Powder, EUROFILLERS03 Alicante(Spain)-September, 8-1, 2003, 59 - 62
- Pilaqing of saponite in concentrated medium *Clay minerals*, 1992(27), 249 - 252
- preparation and characterization of hydroxy FeAl pillared clays *Clays and Clay Minerals*, 1993 (41)
- Robert A. Schoonheydt, The Al pillaring of clays . Part II. Pillaring with $[\text{Al}_3\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]_7^+$ *Clays and Clay Minerals*, 1994(42)
- Rong · J, Li · H, Jing et al .Novel organic/inorganic nanocomposite of polyethylene . I . Preparation via in situ polymerization approach [J] .*Journal of Applied Polymer Science*, 2001, 82(8)
- Shen Shangyue, Hu shan, Li Zhen, et al Preparation and Properties of Friction Materials by Using two kinds Fibrous Industrial Minerals *Journal of Wuhan University of Technology (Material Science Edition)*, 2003, 18 (2)
- Shen Shangyue, Li Zhen, Liu Xinhai et al The Test of Friction Materials with two kinds of Fibrous Industrial Minerals, *Key Engineering Materials* , 2003, 249: 405 - 408
- Shen shangyue, Su Lianghe, Weng Runsheng .The study of erosion mechanism of the first application of magnesoum-carbon bricks in the steel tub lining in Wuhan Iron and Steel Company and World Congress On Non-metallic Minerals .International Academic Publishers, Beijing, China, 1989
- Treffner W S .Refractories technology .*American Ceramic Society Bulletin*, 1979(58)
- W .特别夫耐尔著 高振晰译 .耐火材料显微结构分析[M] .北京:冶金工业出版社, 1980
- Wang Ying, Shen Shangyue, Gai Guosheng, et al Preparation and Major Properties of Montmorillonite/Epoxy Nanocomposites, *Key Engineering Materials* , 2003(249)