

纳米技术在浇注料中的应用

余亚锋 张志成 余凤娅

长兴明天炉料有限公司

[摘要]众所周知,纳米技术作为高新技术已成为各领域研发的热点课题,得到了迅速发展与广泛应用,对各国经济、政治、社会等产生了明显影响。纳米技术是利用纳米材料性能的独特性而使材料在力学、磁学、热学、催化等方面的性能发生明显改变。近年来,关于纳米技术在耐火材料中应用的研究逐年增加,研究主要集中在纳米粉体、溶胶和纳米前驱体对耐火材料显微结构和性能的影响。现有研究表明将纳米技术在耐火材料中应用,可降低烧结温度,使材料的结构微细化、致密化,进而提高耐火材料的强度、抗热震性和抗侵蚀性等。本文分析纳米技术在耐火浇注料中应用的最新研究进展以及当前纳米技术在耐火材料中应用时存在的问题及可能解决的方法。

[关键词]纳米技术;浇注料;应用

【DOI】10.12252/j.issn.2096-6261.2020.02.1211

纳米技术是20世纪80年代末期崛起并正在迅猛发展的新兴交叉学科,它的基本内涵是在纳米尺度上研究和利用物质的特性(包括原子、分子的操纵)、相互作用和纳米效应。纳米科技涉及诸多学科领域,包括物理、化学、生物学、医学、材料科学、信息科学、能源科学、先进制造科学等,是高度交叉的综合性学科,也体现了前沿科学和高技术的融合,对很多基础学科和应用领域都将产生重要的影响。纳米科技的发展加深了人们对物质构成和性能的认识,使人类的微观感知和操控能力达到了空前的水平。通过纳米科技,人们可以在分子、原子水平上设计并制造具有全新性质和功能材料及器件,将给材料、制造业、信息、生物和医学等领域带来革命性的变化。经过多年的发展,纳米科技已经对世界产生了深远影响,形成了大量的科技和产业成果,促使材料、能源、环境、微电子、生物和医药等产业领域发生了重大变革,推动了传统产业的升级换代和战略性新兴产业的建立。纳米技术在耐火浇注料中引入纳米相,可减少水泥和水加入量,降低有害组分,提高性能;在大幅降低碳含量的条件下,材料可保持优良的抗热震性和抗侵蚀性。

一、我国纳米技术发展现状

我国纳米科技的布局较早,在纳米科技发展的开始阶段就同国际发展保持同步,“八五”期间,“纳米材料科学”列入国家攀登计划项目。20世纪90年代以来,纳米材料的应用研究成果涌现,地方政府和企业的介入,使我国纳米材料的研究进入了以基础研究带动应用研究的崭新局面。2001年7月,科学技术部会同有关部委成立了“国家纳米科学技术指导协调委员会”,并与前国家发展计划委员会、中国科学院和国家自然科学基金委员会联合制定了《国家纳米科学技术发展纲要》。在《国家纳米科学技术发展纲要》框架指导下,各部门围绕纳米科学技术相关的材料、信息、能源、环境、医学及纳米安全等领域进一步强化了项目部署。2006年国务院发布《国家中长期科学和技术发展规划纲要(2006~2020年)》(以下简称《规划纲要》),指出“纳米科技是我国有望实现跨越式发展的领域之一”。为贯彻落实《规划纲要》,科学技术部于2006年启动实施了我国纳米科学技术的

旗帜性研究计划——纳米研究国家重大科学研究计划,连同国家高技术研究发展计划(863计划)、科技支撑计划,进一步强化了我国纳米科技的投入。国家自然科学基金委员会也启动了一系列纳米科技及纳米制造基础研究等重大研究计划。中国科学院组织了一批能充分发挥综合优势、多学科系统集成的大型纳米科技项目,2013年7月启动了“变革性纳米产业制造技术聚焦”的战略性先导科技专项,将在纳米绿色印刷、纳米动力锂电池、纳米医药、纳米催化以及能源环境相关的纳米技术等方面进行重点攻关,进一步推动纳米技术的产业化应用。

在应用技术方面,我国在纳米科技领域发明专利申请数量显著增长,跃居世界第2,部分成果已经走向产业化,取得了良好的社会效益。标志性的成果包括:中国科学院化学研究所宋延林团队发明了具有亲(疏)水、亲(疏)油特性的纳米材料绿色印刷制版技术,实现直接制版印刷,从根本上解决了印刷制版行业的环境污染问题并降低了生产成本,为印刷产业实现绿色化、数字化做出了重要贡献。富士康纳米科技中心研发的超顺排透明碳纳米管导电膜,可用于制造碳纳米管触摸屏手机,2012年实现了全球首个碳纳米管触摸屏的产业化,现拥有多个系列品牌,在产业领域产生重要影响,产品销售海内外。中国科学院福建物质结构研究所,通过纳米催化技术攻克了用煤代替石油生产乙二醇的难题,可缓解我国目前石油、乙烯和乙二醇供不应求的局面。已建立以煤为原料、采用纳米催化剂的万吨级乙二醇生产装置,相关产品更大规模的生产线在陆续建造中。我国微电子加工技术近年实现了质的飞跃,我国学者研制出阻变存储器(RRAM)/相变存储器(PCRAM)/纳米晶的存储单元器件,有效提升了我国在存储器领域的核心竞争力,继45 nm之后,22 nm尺度的集成电路芯片已开始生产,促进了我国半导体产业的发展。

二、纳米技术在耐火浇注料中的应用

近年来,耐火浇注料中引入纳米技术的研究主要集中在引入纳米粉、溶胶或凝胶以及纳米前驱体。利用纳米的小尺寸效应、表面和界面效应等来降低加水量、减少浇注料中

低熔物含量、提高组分间的反应活性、改善浇注料的显微结构,从而提高浇注料的性能。目前国内外有关在耐火浇注料中添加纳米粉体的研究报道较少。[1]在刚玉-尖晶石自流浇注料中引入纳米Al₂O₃粉,提高了浇注料在不同温度下的力学性能,主要原因在于引入的纳米Al₂O₃粉可促进烧结,同时使CA6大量生成的温度从1400℃降至1300℃。在刚玉-尖晶石浇注料中通过引入纳米技术来调控材料结构和性能,结果表明引入纳米粉可改善材料微观结构,明显提高材料某些性能。对比研究了纳米尺度与微米尺度的加入物对浇注料性能的影响,如:将纳米Al₂O₃粉和纳米MgO粉引入到刚玉-尖晶石浇注料中,可降低原位生成尖晶石所产生的膨胀,浇注料高温力学性能和抗侵蚀性提高,但与引入微米级Al₂O₃和MgO粉体的效果相差不大,由于纳米粉体价格昂贵,因此作者还提出应研究纳米粉体在浇注料中应用时的性价比。[2]将纳米Al₂O₃粉、纳米SiC粉引入到Al₂O₃-SiC-C浇注料中,发现浇注料强度和抗渗透性、抗侵蚀性有所提高,流变性有所降低。文献[13]研究了铝镁系及铝硅系纳米粉体的制备及应用,结果表明:加入铝镁系纳米粉或铝硅系纳米粉均能提高氧化铝基浇注料的中、高温强度,其中加入3%铝硅纳米粉时浇注料性能最佳。

综上所述,纳米粉可降低浇注料烧结温度、提高反应活性、使浇注料结构微细化、提高浇注料的力学性能以及抗侵蚀性等。由于制备浇注料所采用的原料一般价格较低,而纳米粉价格昂贵,这限制了其在浇注料中的应用,因此,应选取适合工业化大规模应用的纳米源来替代昂贵的纳米粉。溶胶、凝胶的价格与纳米粉相比,成倍、甚至数十倍降低,将溶胶作为结合剂取代水泥等传统结合剂,不仅制备成本大幅降低,溶胶在浇注料中所起作用与引入纳米粉相似,且溶胶在基体中更易分散,从而使纳米相比较易在材料中均匀分布,因此目前将溶胶作为浇注料结合剂的研究成为新热点,研究了溶胶作为结合剂对刚玉基浇注料高温性能的影响。结果表明:硅溶胶的引入可明显提高刚玉基浇注料中低温下的热态抗折强度、抗热震性和高温下的抗侵蚀性。在刚玉-尖晶石浇注料和Al₂O₃-SiC-C浇注料中,用铝、硅溶胶作为结合剂取代水泥,溶胶中的纳米粒子可促进烧结,使浇注料结构致密、气孔微细化,有利于提高浇注料的抗侵蚀性;且硅溶胶与二氧化硅微粉相比,其更易与基体中Al₂O₃细粉反应,在相对较低的温度下形成莫来石,因莫来石热膨胀系数比刚玉低,且其一般呈针状或柱状结构,因此浇注料中原位莫来石的生成可明显提高浇注料的高温强度和抗热震性。研究结果表明:将溶胶-凝胶法制得的纳米尖晶石粉引入到浇注料中,浇注料流动性比引入氧化镁细粉和引入共沉淀法制得的微米级尖晶石粉提高80%,引入纳米尖晶石粉的浇注料还具有优良的抗热震性和抗侵蚀性。[3]用铝硅凝胶粉取代Al₂O₃-SiC-C浇注料中的纯铝酸钙水泥,铝硅凝胶粉的引入降低了

β-SiAlON的生成温度,同时减少了材料中低熔物的含量,并且材料经中、高温烧后的常温抗折强度及耐压强度提高明显。可见,在浇注料中以溶胶或凝胶取代传统结合剂,可提高浇注料的纯净度、明显提高浇注料的性能,且溶胶或凝胶具有相对较高的性价比,因此其有望在耐火浇注料中规模化应用。在浇注料中引入纳米前驱体使其受热分解原位形成纳米相是较经济地在耐火材料中引入纳米技术的方法。在刚玉-尖晶石浇注料中引入纳米碳酸钙,纳米碳酸钙受热分解,碳酸钙分解产生的氧化钙在800℃左右即可与刚玉-尖晶石浇注料中的氧化铝反应原位生成铝酸钙;随温度升高,铝酸钙进一步与浇注料中的氧化铝反应生成板状六铝酸钙,使浇注料结构更致密,可明显提高了浇注料的热态抗折强度和抗侵蚀性。原位生成的板状六铝酸钙弥散在刚玉-尖晶石浇注料中,在热震过程中可缓冲热应力,使热震产生的裂纹偏转或终止,进而耗散更多的能量,因此,纳米碳酸钙的引入还可明显提高刚玉-尖晶石浇注料的抗热震性。在刚玉浇注料中引入亚微米MgCO₃,MgCO₃分解生成的MgO通过固溶而稳定刚玉原料中的β-Al₂O₃,并促进其生成板状晶体;与冷态抗折强度相比,MgCO₃对浇注料的热态抗折强度影响较显著;加入0.5%~1.0%的MgCO₃时,板状β-Al₂O₃的生成使试样的热态抗折强度提高;加入2.0%以上亚微米MgCO₃粉体时,液相数量的增加以及晶粒细化使热态抗折强度降低。用MgCl₂·6H₂O高温分解产生的纳米MgO来调控刚玉-尖晶石浇注料的膨胀性,为抑制水泥结合的刚玉-尖晶石浇注料因生成CA6产生较大体积膨胀提供了新思路。其原理在于:纳米MgO低温下与Al₂O₃反应,在Al₂O₃周围形成一尖晶石层,减缓或抑制了CaO与Al₂O₃的反应,且纳米粉促进固相烧结产生的收缩抵消了原位生成CA6的膨胀。

目前纳米技术在耐火材料中的初步应用取得了较好的效果,表明在耐火材料中引入纳米技术是制备优质高性能耐火材料的新途径。但纳米技术在耐火材料中应用尚处起步阶段,还存在较多挑战,如:纳米粉体和纳米纤维等纳米源的价格昂贵且难分散。应重视物美价廉、来源广泛、适合工业化应用的纳米源的选取和应用。

参考文献

- [1]计道珺,赵惠忠,李轩科.纳米技术在耐火材料中的应用[J].武钢技术,2017,41(03):1-2.
- [2]吴义权,张玉峰,郭景坤.高新技术在耐火材料领域中的应用[J].耐火材料,2018,34(5):292-294.
- [3]汪厚植,赵惠忠,顾华志.纳米技术在耐火材料中的应用研究[J].武汉科技大学学报(自然科学版),2018(2):130-133.
- [4]桂明奎,王守权.采用纳米技术开发耐火材料[J].国外耐火材料,2017,30(1):1-6.