

# 硅线石的综合利用进展

张巍

(派力固(大连)工业有限公司, 辽宁 大连 116600)

**摘要:** 硅线石是一种高铝矿物原料,在高温下分解产生莫来石和二氧化硅,同时伴随一定的体积膨胀,因此以硅线石为主要原料的制品或将硅线石添加到其他制品中,利用其体积膨胀效应可以有效抵消制品在高温烧成过程中产生的体积收缩,限制了局部应力,阻止和钝化了裂纹的产生,提高了制品的抗热震性,减小了机械剥落,从而提高了制品的性能,延长了制品的使用寿命. 硅线石还具有化学性质稳定、抗热震性好、耐火度高、机械强度高等特点. 硅线石可作为陶瓷、耐火材料、合成莫来石、焊接材料、摩擦材料等的原料使用. 硅线石被广泛应用于冶金、化工、陶瓷、玻璃等领域. 本文根据硅线石在陶瓷、定形耐火材料、不定形耐火材料以及其他一些领域应用的相关报道文献加以汇总,系统地介绍了硅线石的综合利用进展情况.

**关键词:** 硅线石; 矿物; 耐火材料; 陶瓷; 莫来石

**中图分类号:** TD985      **文献标志码:** A      **文章编号:** 1672-9102(2015)02-0055-15

## Progress on utilization of sillimanite

ZHANG Wei

(Plibrico (Dalian) Industries Co. Ltd, Dalian 116600, China)

**Abstract:** Sillimanite is a high alumina mineral raw material. It can decompose mullite and  $\text{SiO}_2$  at high temperature, and has a certain volume expansion. Sillimanite is usually as a main raw material or as a raw material added into products to offset the shrink caused by matrix or sintering, so local stress is limited, crack is prevented and blunted, thermal shock resistance of products is improved, mechanical spalling is reduced, performance of products is improved, and service life of products is extended. Sillimanite has the characteristics of stably chemical properties, good thermal shock resistance, high refractoriness, and good mechanical strength, etc. Sillimanite can be used as raw materials for ceramics, refractory, synthesis of mullite, welding materials, friction materials, and is widely used in the field of metallurgy, chemical industry, ceramics, glass, etc. According to the investigated results of sillimanite used in ceramics, shaped refractories, monolithic refractories, and other used fields, the progress on utilization of sillimanite has been systematically introduced in this paper.

**Key words:** sillimanite; mineral; refractory; ceramics; mullite

硅线石分子式为  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ , 其理论组成为  $w(\text{Al}_2\text{O}_3) = 63.1\%$ ,  $w(\text{SiO}_2) = 36.9\%$ , 与蓝晶石和红柱石具有相同的化学成分而晶体结构相异, 属同质异相变体, 合称为“三石”. 硅线石是一种高温变质矿物, 常见于火成岩与泥质岩石接触带, 晶体呈针状或柱状, 集合体呈放射状或纤维状, 属斜方晶系, 颜色一般呈灰绿色、浅绿色、灰黄色、浅黄色、褐色、浅褐色、白色或无色, 有韧性. 硅线石熔点为  $1\ 850\ ^\circ\text{C}$ , 密度  $3.23 \sim 3.27\ \text{g}/\text{cm}^3$ , 硬度  $6.5 \sim 7.5$ , 热膨胀系数较低, 化学成分较纯, 杂质含量很少, 化学性质非常稳定, 不溶于水和酸, 对金属及玻璃熔体熔渣的抗侵蚀性能好, 具有良好的抗热震性、抗渣侵蚀性、机械强度、耐磨性、抗化学腐蚀性和较高的耐火度<sup>[1,2]</sup>. 我国广泛地分布有硅线石矿床, 已查明的有福建莆田、内蒙古土贵乌拉、河

北平山、河南叶县及黑龙江鸡西等。硅线石加热到 1 400 °C 时,解理裂纹中出现玻璃态物质,某些颗粒在周边上生成被玻璃态物质窄边分开的微细粒区域(尺寸约 3 μm)。在 1 545 °C 时,硅线石分解为莫来石和二氧化硅,所形成的莫来石与原来硅线石的排列方向相同。硅线石的一部分具有微黄色,微黄色及部分无色硅线石的折射率大大低于未变化的硅线石,同时双折射率降低。在 1 600 °C 时,还观察到有标准光学常数的硅线石。在 1 700 °C 时,所有的硅线石转化为莫来石和玻璃相。进一步加热到 1 810 °C,则分解为刚玉和玻璃<sup>[3,4]</sup>。“三石”矿物在莫来石化过程中均伴随有不同程度的体积膨胀,蓝晶石的体积膨胀率为 16% ~ 18%,红柱石的体积膨胀率为 3% ~ 4%,硅线石的体积膨胀率为 7% ~ 8%。由于使用过程中产生不可逆的体积膨胀,以硅线石为主要原料的制品或将硅线石添加到其他制品中,可以有效抵消制品在高温烧成过程中产生的体积收缩,限制了局部应力,阻止和钝化了裂纹的产生,提高了制品的抗热震性,减小了机械剥落,从而提高了制品的性能,延长了制品的使用寿命。硅线石的致密烧结体实质上为一种莫来石硅质瓷(莫来石瓷),考虑到硅线石内部铝硅分布的均匀性,硅线石烧成后可望得到成份均匀、组织致密、强度较高的莫来石瓷。硅线石在 1 150 °C 以前几乎没有体积变化,而莫来石化后产生的莫来石在制品中交织成网,从而使制品具有较好的抗裂纹增长、较强的抗热震动和抗热冲击的能力。因此,硅线石是一种具有多用途的非金属矿物原料,被广泛应用于冶金、化工、玻璃、陶瓷、水泥等领域<sup>[5-10]</sup>。本文根据硅线石在陶瓷、定形耐火材料、不定形耐火材料以及其他一些领域应用的相关报道文献加以汇总,系统地介绍了硅线石材料的综合利用进展情况。

## 1 硅线石在陶瓷领域的应用进展

### 1.1 蜂窝陶瓷

蜂窝陶瓷是一种结构似蜂窝形状的新型陶瓷产品,按用途可以分为催化剂载体、蓄热体、填料和过滤材料 4 大类,广泛应用于冶金、石化、汽车尾气净化、机械等工业中。

我国高温工业(冶金、水泥、石化、玻璃、电力等)用窑炉或锅炉存在能量利用率低,污染物排放量超标的问题。20 世纪 90 年代,日本成功研制出“余热极限回收和低 NO<sub>x</sub> 燃烧”的蓄热式燃烧系统<sup>[11]</sup>。目前,该技术核心之一的蓄热式换热器普遍采用蜂窝陶瓷作为换热介质,其优点是同时具备大的换热面积和小的阻力损失。日本、美国等国家的蜂窝陶瓷的壁厚仅为 0.2 ~ 0.5 mm,蜂窝单元间距为 1 ~ 3 mm,其换热面积可以达到 1 000 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup> 以上。但我国工业窑炉所用燃料在燃烧过程中会产生大量的粉尘颗粒和焦油,易造成陶瓷孔的堵塞,导致换热器不能正常工作,因此,限制了该种蜂窝陶瓷组装的换热器在我国的使用。对此,宋希文等<sup>[12]</sup>和胡定军等<sup>[13]</sup>均以莫来石、矾土、耐火粘土、硅线石、红柱石、蓝晶石为原料,采用挤压成型,研发出一种适合于我国国情的蓄热式换热器用蜂窝陶瓷。该换热器采用六边形结构,与传统的三角形和四边形结构相比,应力分布均匀,结构稳定。由于硅线石在烧结过程中不被莫来石化,硅线石颗粒和莫来石颗粒相互掺杂,因此起到了异相颗粒增韧的作用。制备的该蜂窝陶瓷经 1 100 °C 至水冷热震循环次数可达 13 次,常温耐压强度为 61 MPa,荷重软化开始温度为 1 540 °C,耐火度为 1 790 °C,已满足蓄热式换热器的要求。

汽车尾气净化催化系统主要由载体骨架、活性载体涂层以及催化剂活性组分 3 部分组成的三效催化剂<sup>[14]</sup>,通常采用堇青石蜂窝陶瓷体作为载体骨架。由于汽车尾气催化净化时,载体存在着较大的温度剧变,因此要求载体的热膨胀系数尽量小,以便在长期使用过程中,陶瓷载体不开裂。沈琴娟等<sup>[15]</sup>以顽火辉石、硅线石、石英、高岭土和绿泥石为原料,利用原位反应制备出 600 孔/英寸<sup>2</sup> 堇青石蜂窝陶瓷载体。研制的蜂窝陶瓷以及国外同类产品的物理性能见表 1。该蜂窝陶瓷载体涂催化剂后,应用于长城皮卡、北汽福田、吉利美日等车型,均通过了欧 III 试验。

表 1 研制的蜂窝陶瓷载体与国外同类产品的物理性能<sup>[15]</sup>

技术指标	热膨胀系数/(10 <sup>-6</sup> /°C)	孔隙率/%	耐压强度/MPa	孔数/(孔/英寸 <sup>2</sup> )	壁厚/mm
研制的蜂窝陶瓷	1.0 ~ 1.1	31.2	24.7	600	0.10 ~ 0.11
美国 Corning 公司	0.6 ~ 1.2	21.2	25.1	600	0.08

## 1.2 莫来石瓷

莫来石陶瓷具有熔点高、热膨胀系数低和抗蠕变性好、抗热震性好、抗腐蚀性好等特点<sup>[16]</sup>,已在工业中获得广泛应用.

莫来石陶瓷主要是以人工合成的莫来石为原料,预先制备的莫来石熟料是采用烧结法生产的,因而采用预先制备的莫来石熟料生产莫来石陶瓷的工序复杂、能耗高(制品烧成温度为1 550~1 600 ℃).对此,蒋鹏<sup>[17]</sup>以硅线石精矿为原料,通过烧结试验探讨了用硅线石精矿制造莫来石瓷的可能性,并研究了2种粒度的硅线石对制备莫来石瓷性能的影响.结果表明:烧结体会因烧结作用导致坯体收缩,同时含有的硅线石发生莫来石化时产生约7%~8%的体积膨胀,因此烧结体最终是收缩还是膨胀是上述二者综合的作用.在该试验中,以纯硅线石为原料在适当的高温下烧结后可制得气孔率较低、强度良好的莫来石瓷.由细粒度硅线石制备的莫来石瓷的线收缩率大于由粗粒度硅线石制备的,由细粒度硅线石制备的莫来石瓷的力学性能优于由粗粒度硅线石制备的.蒋鹏等<sup>[18,19]</sup>还研究了添加氧化铝对以硅线石为原料制备莫来石瓷性能的影响.结果表明:在硅线石粉料中加入 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,利用二次莫来石化,增加了莫来石含量,减少了玻璃相,提高了莫来石瓷1 000 ℃以上的高温强度.同时由于 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的引入,提高了材料的烧结温度.

## 1.3 其他应用

陶瓷棚板广泛应用于建卫陶瓷、日用陶瓷、电工陶瓷、多孔陶瓷等的烧成,现用材质主要是堇青石、莫来石、氧化铝.这类材质的棚板在高温下反复使用后,易发生变形,产生裂纹等不良情况,同时还会出现粘附现象,降低了产品质量.对此,日本的科研工作者<sup>[20]</sup>以硅线石和莫来石为原料,研制出1种高性能陶瓷棚板.该陶瓷棚板高温下结晶形态变化小,反复加热后不变形,不产生裂纹,可直接接触各类材质的陶瓷坯体,无不良反应及粘附现象,提高了制品的质量与生产效率.该陶瓷棚板还具有优良的抗剥落性和抗热震性,使用寿命大大提高.

黑色金属液态模锻过程中,模具需承受高温、高压,普通热作模具钢制造的模具在使用过程中因高温易产生严重的氧化、浸蚀、熔蚀和热疲劳裂纹等.为此,罗守靖等<sup>[21]</sup>以天然硅线石为原料,研制出1种用于黑色金属液态模锻的陶瓷模具,并在钢平法兰液态模锻工艺过程中进行了应用.结果表明:由于钢水和陶瓷材料基本上不浸润,确保了制件具有良好的表面质量.但该模具抗热震性较差,在使用中容易损坏,其性能和工艺条件有待进一步提高.

# 2 硅线石在定形耐火材料领域的应用进展

## 2.1 莫来石-刚玉制品

窑具是一种在陶瓷产品和磁性材料的烧成工序中支撑或保护被烧成对象的耐火材料.被广泛用作窑具的莫来石-刚玉质耐火材料具有化学稳定性好、高温强度高、与承烧制品的化学相容性好等特点,特别适用于承烧软磁体(铁氧体)材料和电绝缘陶瓷.国内的莫来石-刚玉质窑具与国外同类产品相比,存在抗热震性差、强度低、使用过程中易断裂等不足.陈桂华等<sup>[22]</sup>以莫来石、刚玉、硅线石、粘土、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 微粉、 $\text{SiO}_2$ 微粉为原料,以 $\text{AlF}_3$ 为添加剂,研究了 $\text{AlF}_3$ 对莫来石-刚玉质窑具性能的影响.结果表明:随着 $\text{AlF}_3$ 含量的增加,材料的常温抗折强度和耐压强度均先增大后减小,抗热震性也先升高后下降.当加入量 $w(\text{AlF}_3)=9\%$ 时,制品的综合性能最佳.寿科迪等<sup>[23]</sup>以电熔莫来石、板状刚玉、硅线石、氧化铝粉、粘土和锆英石为原料,以白糊精为结合剂,制备出莫来石-刚玉高温窑具.结果表明:硅线石的加入使材料具有较大的常温抗折强度;锆英石的加入使材料具有较好的抗热震性.郑飞跃等<sup>[24]</sup>以莫来石、刚玉、焦宝石、硅线石、粘土为原料,研制出莫来石-刚玉高温推板.结果表明:增大刚玉含量能提高材料的荷重软化点,而在刚玉含量不变的情况下,含有硅线石材料的荷重软化点显著提高.研制的莫来石-刚玉推板具有强度高,高温体积稳定性好,耐磨耐烧蚀等优点,性能指标和日本产品相近,但价格只有日本产品的1/3,适于推广应用.杜皎等<sup>[25]</sup>以莫来石、工业氧化铝、板状刚玉、硅线石、苏州土为原料,制备出莫来石-刚玉窑具,并研究了基质相对其性能的影响.结果表明:硅线石可以提高窑具的常温强度和高温强度,莫来石可以提高窑具的抗热震性,这是由于硅线石在烧结过程中发生的莫来石化可提高材料的强度,且硅线石试样由于基质

中气孔率低、常温强度高,所以高温强度值较高,但其杂质含量较高,玻璃相较多,因而在高温下强度的保留较差.而莫来石生粉试样基质中气孔率较高,常温强度偏低,所以高温强度值偏低,但莫来石化较好,玻璃相含量少,因而在高温下强度的保留较好.叶叔方等<sup>[26]</sup>以莫来石、刚玉、硅线石、粘土和硅粉为原料,制备出低蠕变莫来石-刚玉质组合砖.将该低蠕变组合砖应用于马鞍山钢铁公司高炉热风出口和热风管道的叉口部位,实际使用效果良好.郭敬娜<sup>[27]</sup>以莫来石、电熔白刚玉、硅线石、硅微粉、苏州土为原料,研究了硅线石的加入量和粒度对莫来石-刚玉材料性能的影响.结果表明:硅线石的分解温度随着其粒度的增大而升高.随着硅线石粒度的增大,莫来石-刚玉材料的线变化率增大,耐压强度减小.随着硅线石加入量的增大,材料的线变化率增大,显气孔率增大,体积密度减小.综合各项性能,硅线石的适宜加入量为 20% ( $w$ ) 左右,粒度应大于 0.088 mm.

## 2.2 碳化硅-硅线石制品

碳化硅具有熔点高、高温强度高、耐磨、耐腐蚀、热导率高、电导率高等一系列优异性能<sup>[28-31]</sup>,作为窑具材料,现已生产出氧化物结合碳化硅、氮化物结合碳化硅和重结晶碳化硅三类制品,但由于后二者价格昂贵,限制了推广应用.在氧化物结合碳化硅材料中,碳化硅-莫来石得以广泛应用,但天然莫来石原料较少,需人工合成,且合成莫来石的工艺复杂,能源消耗大,成本较高.因此寻找一种能代替莫来石的材料具有重要意义.硅线石的热膨胀系数小于莫来石和碳化硅的,性能与莫来石相近,价格约为莫来石的 1/4,且硅线石精矿属原矿,无需煅烧可直接使用,既节能减排,又节约成本.此外,陶瓷窑炉烧成温度一般不超过 1 350 °C,而硅线石于 1 450 °C 以上才有少量分解为莫来石,硅线石在此烧成温度范围内是稳定的,尚未开始转化为莫来石,所以不会引起体积膨胀.因此,从理论上讲,制备硅线石结合碳化硅窑具材料是可行的.董良军<sup>[32]</sup>以碳化硅、硅线石和广东泥为原料,经 1 370 ~ 1 420 °C 经 8 h 烧成后,制备出硅线石结合碳化硅节能窑具.该窑具有强度大,荷重软化温度高,耐火度高,抗热震性能好等优点,可代替堇青石质、高铝质、莫来石质等材料,满足陶瓷生产用棚板、立柱、推板等材料的需要,节约能源,提高效益.咸阳陶瓷研究院<sup>[33]</sup>也以硅线石和碳化硅为原料,研制出匣钵、棚板、支柱等制品,使用效果较好.

作为循环流化床锅炉关键部件之一的气固分离器,原由高温合金钢以“百叶窗”叶片形式构成,但因工作环境恶劣,长期使用后,材料发生严重弯曲、磨损,无法正常使用.因此,以非金属材料来取代昂贵的合金钢十分必要.杨庆伟等<sup>[34]</sup>以 SiC 和硅线石为主要原料,研制出一种抗氧化、耐磨蚀分离器叶片材料.结果表明:随着硅线石加入量的增大,材料的常温抗折强度增加,强度保持率呈“正弦波”变化,热膨胀系数先减小后增大,当加入量  $w$ (硅线石) = 10% 时,材料的强度保持率最高,热膨胀系数最低.因此,适量硅线石的引入能明显改善材料的抗热震性.将研制的 SiC-硅线石叶片安装在浙江火力发电厂 75 t/h 循环流化床锅炉的循环分离器上,使用了 2 年多,完好无损,说明该材料能满足循环流化床锅炉分离器叶片在恶劣环境中的使用要求.

## 2.3 硅线石-堇青石质窑具

碳化硅质窑具具有抗热震性优良,多次使用后仍能保持很好的规整度、无裂纹无损坏等诸多优点,但仅适用于还原焰烧成气氛.而对于我国北方的氧化焰烧成气氛,碳化硅质窑具则易被氧化,影响使用寿命;同时析出的游离碳会造成制品局部烟熏,影响制品质量.为适应北方氧化焰烧成需要,王文奇等<sup>[35]</sup>以硅线石、矾土、粘土、滑石为原料,利用原位反应制备出硅线石-堇青石窑具.将该窑具应用于邯郸春蕾瓷厂 1 300 °C 氧化焰的隧道窑中,平均可使用 78 次,大大提高了制品的合格率,降低了生产成本,增加了效益.

## 2.4 莫来石-硅线石质窑具

国内外陶瓷工业用窑具砖多采用粘土堇青石质、高铝堇青石质或莫来石堇青石质耐火材料,也部分采用一些碳化硅制品.但堇青石制品荷重软化点较低,碳化硅系列窑具砖易被氧化且成本高.为了开发一种成本较低、高温性能优异的窑具材质,史国林等<sup>[36]</sup>以焦宝石、高铝粉、硅线石、粘土为原料,利用原位反应合成出莫来石-硅线石质窑具砖.结果表明:该砖生产工艺简单,成本较低.当加入量  $w$ (硅线石) = 10%,烧成温度为 1 370 °C 时,材料具有最佳的性能,显气孔率为 23%,体积密度为 2.27 g/cm<sup>3</sup>,荷重软化点为 1 520 °C.将该窑具砖用于唐山市工艺美术厂 16 m 推板窑中作为推板砖使用,实际使用结果表明:该砖的

高温强度、耐磨性及抗热震性均优于堇青石砖。

## 2.5 高铝砖

热风炉是高炉的主要附属设备,随着冶炼技术的不断提高,热风炉的风温也随之提高,出现了格子砖下沉、变形,炉墙不均匀下沉和开裂等问题。为此,王新权等<sup>[37]</sup>以矾土、高铝刚玉、棕刚玉、莫来石、硅线石、红柱石、粘土为原料,制备出一种热风炉用低成本、烧成温度低的低蠕变高铝砖。结果表明:高铝砖中添加硅线石和红柱石后,制品具有良好的体积稳定性。当低蠕变高铝砖中  $w(\text{Al}_2\text{O}_3) = 75\% \sim 80\%$  时,高铝砖具有最佳的结构和性能。董红芹等<sup>[38]</sup>也以莫来石、硅线石和  $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$  微粉等为原料,研制出热风炉用低蠕变高铝砖。结果表明:原料的杂质含量对材料的蠕变率有较大的影响,杂质含量越多,玻璃相也越多,导致材料的抗蠕变性能下降,因此制备低蠕变材料应选择杂质含量低的原料,最好选择电熔原料,本试验中选用的电熔莫来石因晶体发育良好,有较少的晶界及晶界缺陷,因此减少了晶界滑移和由于晶界缺陷引起的蠕变。高铝砖在氧化气氛下烧成比在还原气氛下烧成具有更高的荷重软化温度和更好的抗蠕变性能。李红央等<sup>[39]</sup>以矾土、矾土刚玉、硅线石、粘土为原料,研制出热风炉用高抗蠕变高铝砖。结果表明:制品达到日本黑崎同类产品实物水平。将该高铝砖应用于首钢、马钢、太钢等大型钢铁公司,使用结果表明:热风炉中采用该低蠕变高铝砖后,可加大风量,提高风温,达到降低焦比、节约能源、提高高炉利用系数、多产生铁的效果。陈世伦等<sup>[40]</sup>以矾土、硅线石、 $\text{SiO}_2$  微粉、刚玉、粘土为原料,经  $1\ 500 \pm 10\ ^\circ\text{C}$  烧成后,制备出高炉热风炉用低蠕变高铝砖。谢长清<sup>[41]</sup>以矾土、棕刚玉、电熔莫来石、白刚玉、硅线石、红柱石、广西维罗白泥为原料,以木质素磺酸钙溶液为结合剂,经  $1\ 490 \sim 1\ 500\ ^\circ\text{C}$  烧成后,研制出热风炉用低蠕变高铝砖。吕建江<sup>[42]</sup>以矾土、硅线石和电熔白刚玉为原料,研究了硅线石加入量对高铝砖性能的影响。结果表明:随着硅线石加入量的增大,材料的烧后线变化率、显气孔率、重烧线变化率逐渐增大,荷重软化温度先增大后减小,在本试验中,当加入量  $w(\text{硅线石}) = 15\%$  时,荷重软化温度最高,为  $1\ 650\ ^\circ\text{C}$ 。李冬梅<sup>[43]</sup>分别以电熔刚玉、棕刚玉、硅线石、 $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$  微粉、白泥为原料和以矾土、莫来石、板状刚玉、硅线石、白泥为原料,分别经  $1\ 530\ ^\circ\text{C}$  经  $10\ \text{h}$  和  $1\ 500\ ^\circ\text{C}$  经  $8\ \text{h}$  烧成后,制备出牌号分别为 DRL-145 和 DRL-130 的热风炉用低蠕变高铝砖。结果表明:随着硅线石加入量的增加,材料的耐压强度、荷重软化温度和抗蠕变性能均提高。将研制的 2 种牌号的高铝砖应用于攀钢 4# 高炉热风炉,实际使用效果良好。

为了满足高温窑烧成带及加热炉炉衬蠕变要求,唐秋夏等<sup>[44]</sup>以莫来石、电熔刚玉、硅线石和软质粘土为原料,研制出蠕变率为  $-0.22\%$  (在  $1\ 550\ ^\circ\text{C}$ ,  $0.2\ \text{MPa}$ ,  $50\ \text{h}$  下) 的低蠕变高铝砖。结果表明:硅线石作为膨胀剂加入到基质中,烧成后的制品形状规则、无裂纹和扭曲等现象,外形尺寸变化率几乎为零,同时利用硅线石的莫来石化反应还增加了基质相中莫来石的含量,提高了材料的常温性能和高温性能。将该高铝砖应用于上海耐火材料厂  $143\ \text{m}$  高温隧道窑的烧成带吊挂式窑顶,由于砖外形质量良好,尺寸公差较小,又采用同材质的耐火泥浆,因此确保了窑顶整体气密性。

为了解决用于电炉顶、高炉内衬、铁水罐的高铝砖因承受高温、热冲击、机械磨损等造成的使用寿命低的问题,谢祖培<sup>[45]</sup>以高铝矾石、硅线石和粘土为原料,研制出一种改性高铝砖。该高铝砖与原用高铝砖的性能对比见表 2。从表 2 中看出,该高铝砖的耐压强度、荷重软化温度和抗热震性均有一定程度的提高。将该高铝砖应用于  $120\ \text{t}$  鱼雷式铁水罐,实际使用结果表明:该砖侵蚀速度低,抗热震性好,剥落、崩裂等现象减少,使用寿命远远超过原高铝砖的。吉飞等<sup>[46]</sup>针对宝钢钢包内衬在二期连铸生产后出现的高铝砖连铸包包壁粘渣、结壳、鼓突严重等降低钢包使用寿命的现象,研制出含硅线石的微膨胀高铝砖。该砖利用其微膨胀特性,提高了砌体的整体性和安全性,熔损速率也有所降低,在全连铸下包龄可达到 50 次。

表 2 高铝砖性能对比<sup>[45]</sup>

高铝砖	耐火度/ $^\circ\text{C}$	显气孔率/%	体积密度 /( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	耐压强度 /MPa	荷重软化 温度(0.6%)/ $^\circ\text{C}$	抗热震性 ( $1\ 100 \sim 25\ ^\circ\text{C}$ )/次	化学成分/%	
							$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$
改性高铝砖	$>1\ 790$	16.34	2.58	75.7	1 550	18	61.30	1.53
原用高铝砖	$>1\ 790$	18.00	2.60	55.0	1 500	12	65.00	1.65

不烧砖制备过程中因无需高温烧成,故具有工艺简单,能耗低,抗热震性和抗侵蚀性良好等特点,用量逐年增加.其中,电炉炼钢炉顶普遍采用这种不烧高铝砖.但随着超高功率电炉的发展,炉顶材料的使用条件日趋苛刻,现用不烧高铝砖难以满足使用条件,降低了炉顶的使用寿命.为此,成斌等<sup>[47]</sup>以矾土、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉、硅线石和苏州土为原料,制备出抗侵蚀、高荷软、抗剥落性优良的不烧电炉顶砖,并研究了其耐剥落性提高的机理.研究指出:在不烧电炉顶砖中引入粘土和硅线石,通过在不同温度下发生的4次莫来石化反应,产生膨胀效应,从而抵消材料的高温收缩.4次莫来石化反应分别是<sup>[47]</sup>:

第一次是结合粘土中的高岭石在1200℃左右时的莫来石化反应.



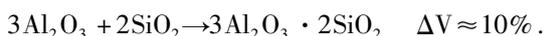
第二次是高岭石中分解出的 $\text{SiO}_2$ 在1200~1400℃范围内与制品中的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 反应.



第三次是硅线石在>1545℃时的莫来石化反应.



第四次是硅线石转化时过剩的 $\text{SiO}_2$ 与制品中的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 反应.



4次莫来石化反应产生的体积膨胀抵消了制品在高温时产生的收缩,提高了材料的体积稳定性,反应生成的莫来石的热膨胀系数低于刚玉的,因此改善了材料的抗热震性能.将研制的该不烧砖应用于某特钢厂30t电炉上,使用结果表明:该砖的平均寿命为145次,最高炉役寿命可达210次,每吨钢炉顶砖消耗量只有3.5kg,经济效益十分显著.陈秀江<sup>[48]</sup>以矾土、莫来石、蓝晶石、硅线石、锆刚玉粉为原料,以工业磷酸为结合剂,也制备出不烧高铝砖.结果表明:当加入量 $w(\text{蓝晶石} + \text{硅线石}) = 6\% \sim 9\%$ 时,高铝砖经过1100℃至水冷条件下的热震循环次数超过20次,抗渣性能不降低.配料经混炼、困料、成型、110℃干燥、 $580 \pm 20$ ℃热处理后,无需烧成,即为成品.将该不烧高铝砖用于大连钢厂10t冶炼普碳钢电炉的电炉顶,平均使用寿命超过160次,而普通电炉顶砖的使用寿命为80~90次.将该不烧高铝砖用于哈尔滨电机厂5,8t轴承钢、不锈钢冶炼电炉上,使用寿命不低于80次,而使用DL-80砖寿命仅为30次左右.实际使用结果表明:该不烧高铝砖具有性能好、使用寿命长等特点,并且该砖无需烧成,降低了能耗.

通过以上作者的研究表明,在高铝砖中添加硅线石,起到了提高材料的荷重软化温度,降低蠕变率,改善抗热震性能的作用,其机理是硅线石在高温下发生莫来石化,产生体积膨胀,烧成过程中的相变在颗粒周围产生很多微裂纹,通过微裂纹增韧机理提高了材料的抗热震性能和抗蠕变性能.同时,硅线石的莫来石化增加了高铝砖的有益矿物相含量,改善了高铝砖的组织结构,相变后形成的莫来石其结晶方向平行于原晶相界面,保持了原有的排列方式,在高温荷载下能够有效的抑制晶界滑移,有利于提高高铝砖的抗蠕变性能.此外,硅线石在烧成过程中,仅是部分转化为莫来石,未转化的硅线石在高温作用下还可持续发生一次和二次莫来石化反应,产生体积的持续膨胀,能够补偿因晶界滑移、粘滞流动引起的收缩,进一步提高高铝砖的抗蠕变性能.最后,以矾土为主要原料制备的高铝砖,添加硅线石后,由于硅线石精矿比矾土熟料的杂质含量低,可降低低熔点物质的含量,也起到提高高铝砖抗蠕变性能的作用.

## 2.6 粘土砖

为了降低热风炉用高铝砖的生产成本,任永增等<sup>[49]</sup>以焦宝石、硅线石、复合软质粘土等为原料,经 $1340 \pm 10$ ℃经7h烧成后,制备出性能优异的热风炉粘土砖.该砖的物理性能如下:耐火度>1750℃,显气孔率为13.5%,体积密度为 $2.40 \text{ g/cm}^3$ ,耐压强度为76.1MPa,荷重软化温度(0.2MPa)为1470℃,重烧线变化(1400℃经2h)为-0.02%,蠕变率(0.2MPa,125℃经50h)为0.4%,抗热震性(1100℃,水冷)为>20次.结果表明:该粘土砖的理化指标达到国外同类产品水平,并且对比表2中高铝砖的性能可知,该粘土砖的部分性能接近或超出高铝砖的性能.杜先奎等<sup>[50]</sup>也以焦宝石、红柱石、硅线石、粘土等为原料,研制出大高炉热风炉用低蠕变粘土砖.结果表明:“三石”以复合配方较优,其原理是“三石”在不同温度下线变化率不同,形成温度梯度,可使材料具有较好的蠕变指标.

## 2.7 氧化铝-硅线石制品

氧化铝空心球砖具有优良的耐高温性能及隔热保温性能,可直接用于高温窑炉的工作衬.某钢铁公司从国外引进了全套硅钢片加热炉,其中氧化铝空心球砖质量较好,与国内产品相比,抗热震性好,耐冲刷性好,高温下长期使用变形较小,但引进的氧化铝空心球砖价格非常昂贵.为了研制出性能优良、成本低于引进产品的氧化铝空心球砖,李德树等<sup>[51]</sup>以氧化铝空心球、 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 微粉、硅线石和粘土为原料,经 $1\ 620\ ^\circ\text{C}$ 经 $8\ \text{h}$ 烧成后,制备出抗热震性优良、重烧线变化率小的氧化铝空心球砖,并进行了工业化生产.结果表明:该产品可直接用作间歇式操作的高温窑内衬,使用性能良好,可替代进口产品.

为了解决普通氧化铝空心球砖由于呈球面的氧化铝空心球颗粒之间点结合导致的结合力差,以及抗热震性和抗剥落性较差的问题,李隽锁等<sup>[52]</sup>以氧化铝空心球、电熔刚玉粉、 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 微粉、 $\text{SiO}_2$ 微粉、硅线石和粘土为原料,经 $1\ 600\ ^\circ\text{C}$ 经 $4\ \text{h}$ 烧成后,制备出氧化铝空心球砖.结果表明:硅线石的引入,导致材料的体积密度略有下降,常温耐压强度和荷重软化温度略有提高,抗热震性能明显提高.在本试验中,硅线石最佳加入量为 $w(\text{硅线石})=10\%$ .将研制的该氧化铝空心球砖分别应用于某陶瓷辊棒厂的辊棒梭式窑的窑墙及窑顶作工作衬和某陶瓷厂的 $62\ \text{m}$ 高温隧道窑的窑车,工作温度分别为 $1\ 500\sim 1\ 550\ ^\circ\text{C}$ 和 $1\ 500\sim 1\ 720\ ^\circ\text{C}$ ,通过 $2\sim 3\ \text{a}$ 的实际使用,结果表明:该砖可直接用作间歇式操作的高温窑炉内衬,使用过程中不剥落掉块、不变形、强度高、耐高温性能好,提高了窑炉的保温性能,节约了能源,降低了能耗.

多孔耐火材料具有较低的热容量、较低的密度和较低的热传导率,对工业窑炉的节能起到重要的作用.普通的多孔材料由于多孔结构使材料的强度较低,而在体积密度相同的情况下,较小的平均气孔尺寸可提高强度,因此在基质中分布均匀的微气孔可使机械强度相应提高,且热传导率较低.国外有研究表明<sup>[53]</sup>:以氧化铝、硅线石、粘土为原料,制备出微孔耐火材料.该微孔耐火材料内部含有贯穿整个基质的非常细小的孔,气孔率的波动范围保持在 $55\%\sim 75\%$ .材料经过 $1\ 600\ ^\circ\text{C}$ 烧成后,耐压强度可达 $33\ \text{MPa}$ ,此时材料的气孔率为 $55\%$ .该微孔耐火材料不仅可应用于节能领域,还可制备成微孔耐火材料管用于高纯气体的过滤系统以及制成套管用于热动力站的锅炉入口处,用于环境保护的固体颗粒收集器.

## 2.8 硅线石-蓝晶石制品

利用硅线石、蓝晶石和红柱石制造耐火隔热制品具有以下优点:(1)可直接用生料制砖,无需预先烧成熟料;(2)高温下产生体积膨胀,有利于制造其他耐火原料难于制造的超轻质制品;(3)使用温度可达 $1\ 550\ ^\circ\text{C}$ 左右;(4)制品具有较好的抗热震性;(5)可直接用于工作衬,有利于节能,减轻窑体重量,降低窑炉造价.黄万钦等<sup>[54]</sup>以硅线石、蓝晶石、高岭土和松香皂泡沫剂为原料,用泡沫法制备出硅线石-蓝晶石隔热制品.结果表明:用泡沫法制备的硅线石-蓝晶石隔热制品结构均匀,体积密度低,耐压强度高,隔热性能好.制品呈多孔结构,孔为圆形、椭圆形,孔径大小不等,范围在 $50\sim 1\ 000\ \mu\text{m}$ ,孔壁较薄,一般 $< 50\ \mu\text{m}$ ,有的可达 $400\ \mu\text{m}$ .主晶相硅线石多已分解,生成尺寸为 $7\ \mu\text{m}\times 1\ \mu\text{m}$ 的微晶莫来石,残留的硅线石和蓝晶石呈柱粒状分散在孔壁中.俄罗斯的一项研究表明<sup>[55]</sup>:以细粉碎的和天然粒度的蓝晶石硅线石精矿、德鲁什柯夫斯克的耐火粘土、聚苯乙烯为原料,制备出轻质隔热制品.结果表明:使用天然粒度的蓝晶石硅线石砂代替 $30\%\sim 40\%$ 的细粉,制品的性能不降低,有利于降低制品的成本,提高材料的抗热震性.

## 2.9 硅线石质制品

硅线石质耐火材料是由硅线石烧结骨料和相应基质的粉料制造的,具有抗氧化铁及碱侵蚀性好,抗热震性强,使用温度高等特点.而硅线石骨料的烧结温度高达 $1\ 750\ ^\circ\text{C}$ ,即硅线石在此温度下完成分解反应后才能获得充分烧结,同时由于硅线石在转化过程中伴随的体积膨胀,构成其反致密化机理,因此硅线石质制品的烧结比较困难.对此,王志发等<sup>[56]</sup>和卜景龙等<sup>[57]</sup>分别研究了添加剂粘土和添加剂 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{MgO}$ 和 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 对硅线石烧结性能的影响.结果表明:各种添加剂的引入均改善了硅线石的烧结性能,降低了硅线石的烧结温度.三节粘土的引入,使硅线石的烧结由固相烧结为主转变为以液相烧结为主,当添加量 $w(\text{三节粘土})=5\%\sim 25\%$ 时,硅线石骨料的烧结温度可降低 $100\sim 150\ ^\circ\text{C}$ ,并且对硅线石骨料的耐火性能没有明显影响.硅线石中引入添加剂 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{MgO}$ 和 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 后,最佳烧结温度为 $1\ 500\ ^\circ\text{C}$ 左右.在相同的烧成条件下,添加 $\text{MgO}$ 试样的烧结最好,其次是 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .各添加剂的最佳添加量分别为: $w(\text{MgO})=2\%$ ,

$w(\text{TiO}_2) = 2\%$ ,  $w(\text{Cr}_2\text{O}_3) = 3\%$ .

太阳能作为一种清洁的可再生能源,得到了广泛的关注和重视,其中,光伏产业是太阳能利用最重要的领域之一. 太阳能玻璃是用于太阳能光伏发电和太阳能光热组件的封装或盖板的超白压延玻璃,而唇砖是太阳能超白压延玻璃生产中的关键设备之一,当唇砖出现问题时,导致玻璃出现隐线、气泡、流筋等缺陷,因此唇砖决定了太阳能超白玻璃的良品率以及产品质量. 蔡志端<sup>[58]</sup>以硅线石为主要原料,研制出硅线石唇砖. 结果表明:使用硅线石为材质的唇砖,使用寿命由原来的 60 d 提高到 180 d 以上,综合良品率由原来的 50% 左右提高到 70% 以上.

## 2.10 硅线石-碳砖

钢包内衬广泛使用的耐火材料是铝镁浇注料和铝镁碳砖,而铝镁浇注料存在粘渣、拆包和施工困难等缺点,铝镁碳砖虽然克服了铝镁浇注料的上述缺点,但在使用过程中易出现砖缝大、局部脱落等现象. 为此,姜云等<sup>[59]</sup>以硅线石、矾土、石墨、水玻璃为原料,制备出硅线石-碳砖. 盛钢桶是间歇操作,因此所用耐火材料需承受温度的急剧变化,当材料经受的热应力超过所能承受的极限值时,会发生开裂、剥落等现象. 石墨具有导热系数高、热膨胀率小、弹性模量低等特点,引入后可提高制品的抗热震性、抗侵蚀性和耐高温性. 硅线石具有较高的熔点,可确保材料具有较高的耐火度. 硅线石还具有较稳定的化学性质,可降低与熔融物反应的几率,同时硅线石在高温下的体积膨胀,抵消了出现液相时产生的体积收缩,一方面限制了局部应力,阻止和钝化了裂纹的产生,提高了材料的高温体积稳定性,一方面避免了砖与砖之间产生缝隙,提高了制品的整体性能,当熔渣与其表面接触时,不能渗入到内部,从而提高了材料的抗渣性. 此外,相变产生长柱状和针状的莫来石,这些莫来石互相穿插,构成坚固的骨架网络,提高了材料的荷重软化温度、高温机械强度、抗热震性. 将研制的硅线石-碳砖应用于钢水温度为 1 690 ~ 1 720 °C 的盛钢桶,使用结果表明:材料表面光滑,不挂渣,无灰缝和脱落等不良现象,一次性平均包龄为 38 次,使用寿命比高铝砖提高 1 倍以上,比粘土砖提高 4 倍以上.

## 2.11 硅线石-纤维制品

窑车工作时,受到四周严重的磨损和热冲击,采用强度高的耐火砖时,耐火砖会吸收大量的热能;采用热效率高的耐火陶瓷纤维时,纤维的强度较低,难以承重,同时也产生大量的纤维粉尘,对制品造成污染. 对此,国外某公司以耐磨性好的硅线石作为外套,以纤维作为内部填充物,研制出一种应用于窑车四周的超轻质“n”形砖<sup>[60]</sup>,成功解决了上述问题. 将这种“n”形砖应用于烧成陶瓷卫生洁具和餐具的窑车上,实际应用结果表明:该砖抗热震性优良,机械强度高,同时可使窑车的质量减少 65% 以上,还能增加窑的有效容积,缩短窑的运行周期,节能效果显著.

# 3 硅线石在不定形耐火材料领域的应用进展

## 3.1 浇注料

浇注料是一种由耐火原料加入一定量结合剂制成的粒状和粉状的不定形耐火材料,加水搅拌后具有良好的流动性能,广泛应用于冶金、水泥、石化等行业<sup>[61]</sup>. 浇注料是不定形耐火材料中应用最为广泛的材料<sup>[62]</sup>.

矾土基浇注料具有耐火度高、强度好和耐磨性能优良等性能,适用于许多工业窑炉内衬<sup>[63]</sup>. 在矾土基浇注料中添加硅线石族矿物,可以进一步提高材料的性能. 高树森等<sup>[64]</sup>通过在矾土基浇注料中添加硅线石族矿物,制备出矾土基低蠕变莫来石制品,该制品已在玻璃熔窑和其他窑炉中进行了应用,取得了良好的使用效果. 李培佳等<sup>[65]</sup>以矾土、硅线石、 $\text{SiO}_2$  微粉、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  微粉和 CA75 水泥为原料,研究了硅线石加入量对矾土基浇注料性能的影响. 结果表明:随着硅线石加入量的增加,矾土基浇注料的抗渣侵蚀性能先增大后减小. 根据蒋泽<sup>[66]</sup>的研究,熔渣对耐火材料的侵蚀实际上是耐火材料向熔渣中溶解和熔渣向耐火材料内部渗透的过程,因此在本试验中,电炉渣对矾土基浇注料的侵蚀,主要是熔渣向浇注料内部渗透,伴随着浇注料中低熔点成分向熔渣中的溶解过程. 浇注料中含有大量的气孔,熔融的熔渣通过气孔侵入试样内部. 同时原料中含有的  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  以及渣中含有的  $\text{FeO}$  在热处理时易形成低共熔化合物,从而降低浇注

料的抗渣侵蚀性. 在本试验条件下, 矾土基浇注料中硅线石最佳加入量为  $w(\text{硅线石}) = 4\% \sim 8\%$ , 此时试样内生成较多的莫来石相和刚玉相, 两相紧密结合, 提高了基体的强度, 同时提高了材料的抗渣侵蚀性能. 当硅线石加入量超过 8% 时, 材料的体积密度减小, 显气孔率增大, 抗渣侵蚀性能下降, 常温强度降低. 夏昌勇等<sup>[67]</sup>以矾土、莫来石、 $\text{SiO}_2$  微粉、活性  $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$  微粉、纯铝酸钙水泥和硅线石为原料, 研究了硅线石对矾土基浇注料荷重软化温度的影响. 结果表明: 当硅线石加入量为  $w(\text{硅线石}) = 5\%$  时, 浇注料具有最高的荷重软化开始温度 1 600  $^{\circ}\text{C}$ . 李晓明等<sup>[68]</sup>以矾土、 $\text{SiO}_2$  微粉和硅线石为原料, 研究了硅线石对矾土基无水水泥浇注料性能的影响. 结果表明: 引入硅线石后的无水水泥浇注料经过 1 000  $^{\circ}\text{C}$  和 1 300  $^{\circ}\text{C}$  热处理后, 常温耐压强度和线变化率均无明显变化; 而经过 1 500  $^{\circ}\text{C}$  热处理后, 耐压强度下降, 线膨胀率增大, 这是由于硅线石分解为莫来石产生的体积膨胀和结构疏松造成的. 但材料的常温抗折强度经过 1 000, 1 300, 1 500  $^{\circ}\text{C}$  热处理后, 均无明显变化.

陶瓷隧道窑窑车车面材料多为粘土、高铝质耐火砖或用矾土水泥、高铝质熟料、废匣钵料制备的浇注料, 前者使用寿命仅为 30 ~ 60 d, 后者使用寿命最长为 210 ~ 240 d. 由于窑车车面材料质量差、寿命短、易崩落等原因, 导致倒窑事故的发生. 对此, 刘文<sup>[69]</sup>以高铝矾土、广西泥、棕刚玉和硅线石为原料, 研制出一种适用于陶瓷隧道窑窑车面的粘土结合浇注料. 结果表明: 硅线石的引入能够抵消结合粘土烧结产生的收缩, 分解产生的莫来石对基质中莫来石的生成、发育起“晶核”作用, 增加了柱状、针状莫来石的量, 有利于提高材料的抗热震性和高温强度. 将研制的该浇注料应用于小断面燃油隧道窑和中断面燃煤隧道窑, 实际使用结果表明: 窑车表面平整、无疏松、无凹陷、无炸裂等不良现象, 使用寿命长达 26 个月, 减少了倒窑事故, 提高了窑车周转率.

冶金行业为提高连铸中间包永久衬的性能及使用寿命, 多采用高档原料和高品位结合剂制备浇注料. 但浇注料的成本较高, 综合性能并未明显提高. 李如椿<sup>[70]</sup>以矾土为原料, 以蓝晶石和硅线石为膨胀剂, 以紫木节为烧结剂和塑化剂, 以水玻璃、高铝水泥和硅灰作为复合结合剂, 研制出一种成本低、寿命长的优质中间包永久衬浇注料. 结果表明: 该浇注料综合性能良好, 满足中间包永久衬浇注料的使用要求, 性能远超同类产品.

加热炉、均热炉是轧钢或锻钢时用于加热和均热钢坯或钢锭的热工设备. 攀钢热轧、轨梁等厂的加热炉烧嘴砖原先是以矾土水泥结合高铝质耐火浇注料制成, 但使用效果差, 具体表现为: 烧嘴砖严重变形, 导致炉内温度场改变, 影响钢坯的加热质量; 浇注料抗热震性差, 耐剥落性差, 引起烧嘴砖的剥落损毁, 使用寿命一般为 90 ~ 180 d. 刘云等<sup>[71]</sup>以矾土、硅线石、蓝晶石为原料, 以硅微粉和  $\rho - \text{Al}_2\text{O}_3$  为结合剂, 研制出 1 种高温性能优良、抗高温气流冲刷与烟尘侵蚀能力强、抗热震性能好的无水水泥高铝质浇注料. “三石”矿物以复合的形式加入浇注料性能更优, 在本试验中, 当硅线石: 蓝晶石 = 1 : 2 时, 浇注料的强度最大, 烧后线变化率最小. 硅线石和蓝晶石的引入, 明显改善了材料的抗热震性能, 提高了材料的使用寿命.

Kumar 等<sup>[72]</sup>以生产稀土化合物的副产物硅线石和工业氧化铝为原料, 预先合成出莫来石, 再以预合成的莫来石、铝酸钙水泥、硅灰、活性氧化铝为原料, 制备出低水泥浇注料. 结果表明: 硅线石中的杂质  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  和  $\text{TiO}_2$  等能降低合成莫来石的温度, 这与 Tripathy 等<sup>[73]</sup>的报道相符合. 由 SEM 图片看出, 每个硅线石晶体都转变为莫来石, 但仍保持着初始硅线石晶粒的形状. 合成莫来石的热膨胀系数为  $5.2 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ , 与商业莫来石的接近. 研制的浇注料性能良好, 具有较高的常温耐压强度和高温抗折强度, 因此以价格低廉的副产物硅线石合成的莫来石能够作为制备不定形耐火材料的原料使用, 一方面降低了制备浇注料的成本, 一方面将工业固体废弃物进行了再生利用, 起到了保护环境的作用, 既具有经济效益, 又具有社会效益.

### 3.2 可塑料

可塑料是由一定级配的耐火骨料、粘土细粉、水及化学结合剂按照一定比例经过充分混炼而成的泥坯状或泥团状的具有一定粘性和可塑性的不定形耐火材料, 主要作为冶金工业中的各种加热炉、烧嘴炉、退火炉、均热炉、电炉顶等的衬体材料使用<sup>[74]</sup>.

传统的普通高铝质可塑料高温体积稳定性差, 易剥落, 因而造成炉衬整体结构破坏. 而硅线石质可塑

料具有高温强度大、抗热震性好、不易剥落等特点,可大大延长窑炉的使用寿命.王日东<sup>[75]</sup>以矾土、硅线石和粘土为原料,以磷酸为结合剂,以草酸为隐蔽剂,研制出一种高温强度大、抗热震性好的磷酸盐结合硅线石质高级耐火可塑料.结果表明:在高温下,可塑料中硅线石产生的膨胀抵消了粘土等原料产生的收缩,提高了材料的体积稳定性.此外,可塑料中引入硅线石后,还提高了材料的抗渣性和抗热震性.随着硅线石加入量的增大,可塑料的荷重软化温度提高,抗热震性提高,烧后线变化由收缩转变为膨胀,且膨胀越来越大,但气孔率、体积密度、常温耐压强度变化不明显.将研制的该硅线石质可塑料应用于黑龙江省鸡西煤矿厂的 1 t 钢水包,该可塑料的使用寿命比原来的粘土衬砖提高 6 倍以上;应用于第一汽车集团公司铸造厂的铁水包,该可塑料的使用寿命比原来可塑料的提高 50 次;应用于大连铸钢厂 5 t 炼铁工频炉,该可塑料可以承受严重的铁水渣浸蚀和剧烈的高温铁水冲刷,使用寿命比原先的高铝砖提高了 4 倍.

钢包常常用于炼钢厂、铸造厂,在平炉、电炉或转炉前承接钢水、进行浇注作业,影响其使用寿命的关键因素是包衬砌筑所用耐火材料的体积稳定性.俄罗斯的马格尼托哥尔斯克钢铁股份有限公司及亚速钢铁厂采用高铝捣打料作为钢包内衬,但在第 2 次及第 3 次浇钢时,内衬上出现收缩性裂纹,导致其使用寿命降低.为此,俄罗斯的科研工作者<sup>[76]</sup>以烧结铝土矿、粘土和硅线石等为原料,研究了硅线石对可塑料性能的影响.结果表明:烧成温度由 1 560 °C 提高至 1 680 °C,随着硅线石含量的增加,可塑料的膨胀率先增大后减小,当硅线石加入量  $w$ (硅线石) > 8% 时,可塑料的体积密度明显下降.在高铝捣打料中引入适量的硅线石可增加材料的体积稳定性,有利于提高钢包内衬的使用寿命.对于钢水炉外精炼所用钢包内衬耐火材料通常是用乌克兰耐火材料研究院早些研制的用天然原料蓝晶石和中国矾土熟料制备的高铝可塑料.就俄罗斯而言,高铝原料缺乏,因此采用不很缺乏的蓝晶石-硅线石精矿代替中国矾土熟料具有现实意义.维尔赫聂德涅普罗夫斯克矿山机械公司<sup>[77]</sup>生产出蓝晶石-硅线石精矿,并以此精矿部分替代中国铝矾土,制备出高铝可塑料.结果表明:用粉状蓝晶石-硅线石精矿取代可塑料中的中国矾土熟料(25% 以下)时,试样的耐压强度提高 0.5 ~ 1.0 倍,这是由于蓝晶石-硅线石精矿中存在有烧结活性较大的小颗粒,以及在蓝晶石-硅线石精矿含量较高的烧成试样内存在有大量的玻璃相.因此,用颗粒状和粉状蓝晶石-硅线石精矿可以部分替代中国矾土熟料制备可塑料.维里柯阿纳多利斯克耐火材料公司生产上述组成的可塑料(约 15 000 t)时,可每年节约 4 000 t 中国矾土熟料;谢米鲁基耐火材料厂生产可塑料(约 55 000 t)时,可每年节约 14 000 t 中国矾土熟料.

### 3.3 喷涂料

喷涂料是一种利用气动工具以机械喷射方法施工的不定形耐火材料,可作为冶金、水泥、石化等工业窑炉的内衬材料<sup>[78]</sup>.

钢水模铸过程中,锭模消耗介于每吨钢 13 ~ 40 kg,在底盘-锭模系统中,底盘是最易损坏的,在铸钢时,钢锭易与底盘、锭模出现粘焊现象,导致损耗增大,钢锭装炉温度下降.为了防护锭模和底盘工作面的损坏,曾采用大直径钢塞、金属板石墨垫方法,但效果并不佳.为此,前苏联科研人员<sup>[79]</sup>以蓝晶石、硅线石、硅胶等为原料,在每次浇钢前,向 100 ~ 320 °C 的底盘工作面喷涂一层耐火材料.结果表明:采用耐火材料涂层防护的锭模的平均使用寿命为 60.7 次,底盘寿命延长 2 ~ 3 倍.在底盘和锭模工作面喷涂硅胶为基的蓝晶石-硅线石精矿涂层后,不增大非金属夹杂对钢的污染度,此外还可改善车间的劳动条件,提高热送温度,减少粘钉数量.

## 4 硅线石在其他领域的应用进展

硅线石除了在陶瓷和耐火材料领域有着重要的应用外,还可作为合成莫来石、焊接材料、摩擦材料等的原料使用.

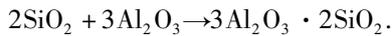
### 4.1 作为合成莫来石原料

自然界中天然的莫来石比较罕见,因此常常采用人工合成的方法制备莫来石.硅线石具有来源广、成本低的特点,硅线石转化为莫来石的理论转化率为 86.0%,同时析出 14.0% 的熔融二氧化硅,因此利用其高温下的莫来石化反应可以制备出莫来石.李九鸣等<sup>[80]</sup>以硅线石精矿和工业氧化铝粉为原料,经过

1 730 °C 烧成后,合成出粒径为 5 ~ 20 μm,含莫来石 93.5% 以上、刚玉 5%、玻璃相微量的高纯莫来石. 硅线石在高温下不可逆地转化为莫来石,反应式为<sup>[80]</sup>



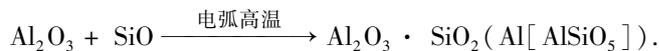
析出的游离 SiO<sub>2</sub> 可与 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 反应生成莫来石,即二次莫来石化过程,反应式为<sup>[80]</sup>



反应产物可通过控制原料中 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量来决定. 当原料中 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量为 72% 左右时,可生产出纯莫来石; 当 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量为 72% ~ 76% 时,可生产出莫来石含量高且有少量刚玉固溶体的产品; 当 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量大于 80% 时,可生产出莫来石刚玉产品. 合成的莫来石晶界分明,呈致密集合体状,玻璃相填充在莫来石和刚玉的间隙中. Raterron 等<sup>[81]</sup>, 沈毅<sup>[82]</sup>, Rüscher<sup>[83]</sup>, Rahman 等<sup>[84]</sup>, Ganesh 等<sup>[85]</sup>, Vijay 等<sup>[86]</sup> 也分别以硅线石为原料,合成出莫来石. 王志发<sup>[87]</sup>以硅线石精矿为主要原料,并对硅线石进行细磨及化学反应提纯工艺的预处理后,合成出莫来石. 结果表明:试样经过 1 500 °C 烧成后,部分硅线石已转化为莫来石,但主晶相仍为硅线石; 当温度大于 1 545 °C 时,硅线石向莫来石的转化速率加大; 当温度为 1 750 °C 时,转化过程基本完成,产物为 3/2 型莫来石,并未出现 2/1 型莫来石. 硅线石经 1 750 °C 经 2 h 的烧成后,可获得气孔率 < 3% 的烧成熟料,其相组成为莫来石含量 > 83.96%, 硅酸盐玻璃相含量 < 16.04%.

#### 4.2 作为焊接材料原料

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 与 SiO<sub>2</sub> 是制造电焊条、熔炼焊剂、烧结焊剂必不可少的原材料,传统上采用刚玉作为原材料,但刚玉价格昂贵,使得成本增加. 硅线石精矿中含有 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 与 SiO<sub>2</sub>, 结晶水很少,同时 S, P 等杂质元素含量极低,并且硅线石很小的热膨胀系数有利于改善焊条、焊剂的脱渣性,因此以硅线石作为上述焊接材料的原料理论上是可行的. 薛松柏<sup>[88,89]</sup> 等以电焊条和烧结焊剂为研究对象,进行了硅线石替代电焊条和烧结焊剂中 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 SiO<sub>2</sub> 的研究. 结果表明: 当在焊条药皮中硅线石加入量为  $w(\text{硅线石}) = 8\% \sim 10\%$  时,效果最佳,不仅脱渣、成型较原配方有较大改进,而且抗气孔性能明显提高,焊条无发红开裂现象. 当在烧结焊剂中硅线石加入量为  $w(\text{硅线石}) = 45\% \sim 50\%$  时,效果最佳,焊后熔渣在红热状态就可自动脱落,特别是在窄坡口内焊接时,熔渣呈非常美观的凹形半圆,无需人工帮助即可自动脱落. 因此,硅线石是一种优良的造渣剂,而且不影响焊条的涂敷性能或焊剂的造粒、球化性能. 焊剂中以硅线石取代刚玉后,延伸率、收缩率及 -20 °C 的低温冲击功均比原焊剂略有提高. 硅线石可替代 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 是基于如下反应<sup>[88]</sup>:



生成的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · SiO<sub>2</sub> 还会与焊接熔渣中的其它氧化物反应,生成均匀的熔体,在焊后快速冷却过程中生成玻璃体(或类似玻璃体)焊渣. 电焊条熔渣(焊渣)的化学成分较复杂,焊后渣壳不是均匀的玻璃体状态,因此加入硅线石前后的对比结果不明显. 而烧结焊剂由于渣壳生成非常均匀的玻璃体,加入硅线石后的渣壳与未加硅线石的渣壳玻璃体完全一样,这也说明硅线石可以替代 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 SiO<sub>2</sub>. 将采用硅线石替代刚玉生产的烧结焊剂用于“小浪底”电站导流管的制造,结果表明:该烧结焊剂与原先采用刚玉生产的烧结焊剂没有明显差别,效果良好. 以硅线石替代刚玉可降低生产成本,有着显著的经济效益.

#### 4.3 作为摩擦材料填料

双马来酰亚胺是一种耐热级热固性树脂,可在 200 °C 左右连续使用,比酚醛树脂具有更高的耐热性. 双马来酰亚胺树脂可作为有机摩擦材料的主要原料,但存在的不足是其聚合物摩擦系数不稳定、随时间下降. 硅线石具有硬度较高、耐磨性好、价格低等优点,已在粉末冶金摩擦材料中获得了较好的应用. 徐晓希等<sup>[90]</sup>以硅线石作为摩擦调节剂,研究了硅线石填料对聚双马来酰亚胺摩擦学性能的影响. 结果表明:(1)随着硅线石加入量的增加,复合体系的摩擦系数增大;随着硅线石粒径的增大,复合体系的摩擦系数相应增加. 纯双马来酰亚胺的摩擦系数随着摩擦时间的延长先增大后减小,不能稳定. 而加入硅线石填料后,复合体系的摩擦系数先是随时间延长而增大,而后约在 10 ~ 15 min 后,稳定在一个高值而几乎不再下降.(2)随着硅线石加入量的增多和粒径的增大,复合体系的磨损率降低,耐磨性能提高. 硅线石的加入量不易过多,粒径不易过大,否则对对偶铝环的磨损十分严重. 从制备与铝环对磨的摩擦材料考虑,最佳加入量为不超过 10% (Vol), 粒径选择 200 目较合适.(3)虽然硅线石的硬度较高(莫氏硬度 6.5),但将其加入到

双马来酰亚胺中,并没有提高复合体系的硬度,当加入量为10% (Vol)时,硬度只增加1.2%,这正是摩擦材料用理想填料的性能。

为了解决在双马来酰亚胺中单纯引入硅线石会在对偶件上造成划伤的问题,曲建俊等<sup>[91]</sup>将硅线石和聚四氟乙烯共同作为填料引入到双马来酰亚胺中。结果表明:硅线石和聚四氟乙烯共同作为填料,不仅可以进一步提高复合材料的耐磨性能,而且可有效地抑制对偶件上的划伤。由于硅线石的引入,复合体系对磨时其表面较高的粗糙度和硅线石硬粒子支撑载荷是降低摩擦系数和磨损量的主要原因,硅线石和聚四氟乙烯共同填充于双马来酰亚胺,由于聚四氟乙烯对硅线石硬粒子的屏蔽作用,从而减少了对偶件上的划伤。姜国栋<sup>[92]</sup>则将硅线石和稀土共同作为填料引入到双马来酰亚胺中。结果表明:适量的稀土元素可使复合体系的摩擦系数和磨损量减小。由于稀土元素的金属活泼性使其具有屏蔽作用和细化晶粒作用,因此可在对磨时减少对偶件上的划伤。虽然将硅线石加入到双马来酰亚胺中,改善了复合体系的摩擦性和耐磨性,但却影响了双马来酰亚胺的机械性能,降低了材料的冲击强度。为此,罗云霞等<sup>[93]</sup>以乙烯基三乙氧基硅烷作为偶联剂对硅线石进行了表面改性,通过改变硅线石和双马来酰亚胺界面层的特征,研制出1种力学性能优异、耐热性能好的有机摩擦材料。当偶联剂加入量为硅线石填料用量的2% (*w*)时,复合体系与未经酸洗处理的硅线石制成的试样相比,冲击强度提高45%,摩擦系数和硬度略有下降,磨损量明显减小。

目前,作为铝基复合材料的增强相,大多采用SiC<sub>p</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等由化学方法制得的颗粒或短纤维,虽然性能较好,但成本较高,限制了推广使用。对此,陈威等<sup>[94,95]</sup>以LY12铝合金为基体材料,以硅线石作为增强颗粒,采用液锻连挤成形新工艺,研究了硅线石增强的铝基复合材料的摩擦磨损性能。结果表明:硅线石颗粒增强铝基复合材料具有优良的摩擦磨损性能,随着硅线石含量的增加,材料的磨损减轻。材料采用液锻连挤成形后,硅线石粒子在强大三向压应力作用下嵌镶于基体内,粒子很难拉脱,承受摩擦力的作用时,硅线石粒子起支撑作用,粒子硬度高,因此复合材料整体耐磨性能提高。Singh等<sup>[96-98]</sup>研究了硅线石增强铝合金复合材料在低应力条件下的摩擦磨损性能。由SEM看出,硅线石粒子在基体中分布均匀,粒径为50~150 μm,并且硅线石与基体合金有着良好的界面结合。由于硅线石的引入,在磨损表面增加了硬度和粗糙度,在受到磨损时,随着基体合金材料的磨蚀,更多的硅线石粒子裸露出来,阻止了研磨颗粒的研磨,因此加入硅线石的铝合金复合材料比基体合金有更佳的硬度和耐磨性能。

#### 4.4 作为合成原料添加剂

堇青石具有热膨胀系数低、抗热震性能好、热导率低、介电常数低、介电损耗小、化学稳定性好等诸多优良性能,被广泛应用于冶金、电子、汽车、化工、环境保护等领域<sup>[99-101]</sup>,但天然的堇青石大矿床至今还未被发现,工业上用的堇青石大都是人工合成出来的<sup>[102,103]</sup>。曾国辉<sup>[104]</sup>以矾土、苏州土、滑石为原料,以硅线石作为添加剂,研究了硅线石对合成堇青石的影响。结果表明:硅线石的掺杂虽然会引入杂质,但提高了合成堇青石相的含量,减少了杂相,主晶相为堇青石,次晶相α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和莫来石含量较少。当掺杂量*w*(硅线石)=2%时,合成的堇青石含量最多。

#### 4.5 其他

硅线石还可应用在医学领域,用来制造假牙、骨头移植物和碎骨连接板。色泽艳丽的硅线石还可作宝石。

## 5 结语

硅线石是一种高铝硅酸盐矿物,具有化学性质稳定、抗热震性好、抗渣侵蚀性好、机械强度高、耐磨性好、耐火度高等一系列优异性能,已在陶瓷、定形耐火材料、不定形耐火材料、合成莫来石、焊接材料、摩擦材料等领域有着重要的应用。我国硅线石储量丰富,广泛分布于福建、内蒙古、河北、河南、黑龙江等地,矿物含量居世界第二,亚洲第一,约占世界总储量的1/3。世界上对硅线石矿物资源的开发已有近100年的历史,而我国对其进行开发利用的时间较短,应用的范围尚窄。硅线石对提高陶瓷、耐火材料等制品性能上起到了一定的作用,通过改善制品的体积稳定性等指标,延长了制品的使用寿命,从而节约了成本。如果能将硅线石颗粒进行纳米化,研制出纳米硅线石,使纳米技术与陶瓷、耐火材料等材料领域相结合,少量的纳

米粉体就会从根本上改变材料的组织结构,进而改变材料的性能,最终使添加纳米硅线石的材料的应用领域拓展到一个全新的方向。

### 参考文献:

- [1] 蔡作乾,王琰,杨根. 陶瓷材料词典[M]. 北京:化学工业出版社,2002.
- [2] Kim H S, Bell T H. Multiple foliations defined by different sillimanite crystal habits, partial melting and the late metamorphic development of the cannington Ag - Pb - Zn deposit, northeast Australia[J]. *Gondwana Research*, 2005, 8(4): 493 - 509.
- [3] Wilson H H. Mullite formation from sillimanite group of minerals[J]. *American Ceramic Society Bulletin*, 1969; 48(6): 796 - 802.
- [4] 叶先贤,刘平,陈敬中. 矽线石研究及应用综述[J]. *地质科技情报*, 1998, 17(1): 26 - 32.
- [5] Banerjee G. Beach sand minerals: a new material resource for glass and ceramics[J]. *Bulletin of Materials Science*, 1998, 21(4): 349 - 354.
- [6] Tripathi H S, Das S K, Mukherjee B, et al. Synthesis and thermo - mechanical properties of mullite - alumina composite derived from sillimanite beach sand; effect of  $ZrO_2$  [J]. *Ceramics International*, 2001, 27(8): 833 - 837.
- [7] Kumar T V V, Prabhakar S, Raju G B. Adsorption of oleic acid at sillimanite/water interface[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2002, 247(2): 275 - 281.
- [8] Tripathi H S, Mukherjee B, Das S K, et al. Effect of sillimanite beach sand composition on mullitization and properties of  $Al_2O_3 - SiO_2$  system[J]. *Bulletin of Materials Science*, 2003, 26(2): 217 - 220.
- [9] Goergen E T, Whitney D L, Zimmerman M E, et al. Deformation - induced polymorphic transformation; experimental deformation of kyanite, andalusite, and sillimanite[J]. *Tectonophysics*, 2008, 454(1): 23 - 35.
- [10] Gaft M, Streck W, Nagli L, et al. Laser - induced time - resolved luminescence of natural sillimanite  $Al_2SiO_5$  and synthetic  $Al_2SiO_5$  activated by chromium[J]. *Journal of Luminescence*, 2012, 132: 2855 - 2862.
- [11] Flamme M. Low NOx combustion technology for high temperature application[J]. *Energy Conversion and Management*, 2001, 42(15): 1919 - 1935.
- [12] 宋希文,胡定军,陈义胜,等. 工业窑炉蓄热式换热器用莫来石质蜂窝陶瓷的研制[J]. *耐火材料*, 2003, 37(4): 203 - 204.
- [13] 胡定军,石红梅. 新型蜂窝陶瓷的研制[J]. *山东陶瓷*, 2004, 27(3): 5 - 8.
- [14] Sharma S, Hegde M S, Das R N, et al. Hydrocarbon oxidation and three - way catalytic activity on a single step directly coated cordierite monolith high catalytic activity of  $Ce_{0.98}Pd_{0.02}O_{2-8}$  [J]. *Applied Catalysis A - general*, 2008, 337(2): 130 - 137.
- [15] 沈琴娟,乔新民. 600孔/英寸<sup>2</sup> 堇青石蜂窝陶瓷载体的研究[J]. *江苏陶瓷*, 2005, 38(6): 19, 23.
- [16] 韩亚苓,张巍,于祥鹤,等. 氧化铝 - 钛酸铝 - 莫来石复相陶瓷抗热震性研究[J]. *沈阳工业大学学报*, 2007, 29(5): 501 - 506.
- [17] 蒋鹏. 用不同粒度硅线石粉料制造莫来石瓷[J]. *河北陶瓷*, 1993(5): 33 - 35.
- [18] 蒋鹏,罗守靖,胡连喜. 用硅线石制造莫来石瓷的试验研究[J]. *陶瓷研究*, 1993, 8(3): 123 - 126.
- [19] 蒋鹏,罗守靖,霍文灿. 硅线石 - 氧化铝混合物烧结体高温强度曲线的两种模式[J]. *硅酸盐通报*, 1996, 15(3): 52 - 55.
- [20] 日本开发出反复使用不变形陶瓷棚板[J]. *陶瓷科学与艺术*, 2009(1): 74.
- [21] 罗守靖,蒋鹏. 硅线石陶瓷用于钢平法兰液态模锻模具的试验研究[J]. *热加工工艺*, 1992(4): 6 - 8.
- [22] 陈桂华,杨辉,程本军,等.  $AlF_3$  对莫来石 - 刚玉质窑具性能与显微结构的影响[J]. *耐火材料*, 2006, 40(1): 34 - 36.
- [23] 寿科迪,尹洪峰,任耘,等. 锆英石加入量对莫来石 - 刚玉材料性能的影响[J]. *硅酸盐通报*, 2009, 28(3): 459 - 463.
- [24] 郑飞跃,葛凡,杨永德. 新型莫来石质高温推板的研制[J]. *杭州电子工业学院学报*, 1995, 15(3): 61 - 65.
- [25] 杜皎,李萍. 基质相对莫来石 - 刚玉窑具性能的影响[J]. *广州化工*, 2009, 37(2): 137 - 139.
- [26] 叶叔方,刘程. 低蠕变莫来石 - 刚玉质组合砖的试制[J]. *耐火材料*, 1994, 28(1): 57 - 58.
- [27] 郭敬娜. 红柱石、蓝晶石、硅线石对莫来石 - 刚玉材料性能的影响[D]. 武汉:武汉科技大学, 2004.
- [28] 张巍,戴文勇,千代田修明. 不同粒度碳化硅对莫来石基浇注料性能的影响[J]. *现代技术陶瓷*, 2009(3): 10 - 13.
- [29] 张巍,戴文勇,千代田修明. 碳化硅对莫来石 - 铝矾土浇注料力学性能的影响[J]. *热处理技术与装备*, 2010, 31(1):

32 - 35.

- [30] Zhang W, Dai W Y, Nobuaki C. Research on thermal shock resistance of mullite - bauxite - silicon carbide castable refractory[J]. Chinese Journal of Geochemistry, 2012, 31(2): 204 - 208.
- [31] 张巍, 韩亚苓. 氧化铝 - 堇青石复合陶瓷抗热震性研究[J]. 现代技术陶瓷, 2008(3): 12 - 15.
- [32] 董良军. 硅线石结合碳化硅质节能窑具的研制[J]. 河北陶瓷, 1992(4): 23 - 24.
- [33] 赵正民. 我国陶瓷工业用耐火材料的现状、差距与发展方向[J]. 中国建材科技, 1993, 2(5): 29 - 36.
- [34] 杨庆伟, 孟兆锁, 张金泉, 等. 抗氧化耐磨蚀复合 SiC 材料的研究及应用[J]. 山东陶瓷, 1994, 17(2): 3 - 9.
- [35] 王文奇, 赵明. 硅线石、堇青石质匣钵的研究[J]. 陶瓷工程, 1994, 27(5): 8 - 10.
- [36] 史国林, 李冬艳, 王淑英, 等. 莫来石 - 硅线石质窑具砖的研制与应用[J]. 中国陶瓷, 1989, 25(2): 18 - 23.
- [37] 王新权, 严迎春, 张黎明. 低蠕变热风炉高铝砖的研究和生产[J]. 山西建材, 2000(2): 10 - 11.
- [38] 董红芹, 尤伟, 袁松高, 等. 高炉热风炉用低蠕变耐火材料的开发[J]. 耐火材料, 2003, 37(5): 288 - 290.
- [39] 李红央, 房建林, 石干, 等. 热风炉用高抗蠕变高铝砖的研制及应用[J]. 炼铁, 1993(3): 40 - 43.
- [40] 陈世伦, 张道兰, 张道成. 高炉热风炉用低蠕变砖的研制与生产[J]. 中国搪瓷, 1996, 17(6): 26 - 29.
- [41] 谢长清. 热风炉用低蠕变高铝砖的研制与应用[J]. 四川冶金, 2007, 29(5): 22 - 24, 13.
- [42] 吕建江. 低蠕变硅线石制品的开发[J]. 耐火材料, 2003, 37(4): 248.
- [43] 李冬梅. 铝硅质低蠕变砖的研制与生产[J]. 四川冶金, 2007, 29(5): 17 - 21, 41.
- [44] 唐秋夏, 孙爱珍. 低蠕变优质高铝砖的研制及应用[J]. 耐火材料, 1994, 28(3): 177 - 178.
- [45] 谢祖培. 改性高铝砖的研制与应用[J]. 鸡西大学学报, 2003, 3(2): 39.
- [46] 吉飞, 王士松. 宝钢 300t 钢包内衬的探索与实践[J]. 炼钢, 1992(2): 12 - 15.
- [47] 成斌, 范汇超, 严小鸿. 优质不烧电炉顶砖的试制及使用[J]. 山东冶金, 1994, 16(5): 36 - 39.
- [48] 陈秀江. 不烧高铝砖在电炉顶上的使用[J]. 耐火材料, 1999, 33(1): 59.
- [49] 任永增, 姜杰, 宋作利. 优质热风炉粘土砖的研制[J]. 山东冶金, 1995, 17(2): 37 - 39.
- [50] 杜先奎, 卢永明, 张松林. 低蠕变制品试制与生产[J]. 江苏冶金, 2002, 30(5): 25 - 27.
- [51] 李德树, 卢中强, 赵继增. 高抗热震性氧化铝空心球砖的研制[J]. 耐火材料, 1997, 31(5): 284 - 285.
- [52] 李隽锁, 宋晓军, 李颖, 等. 优质抗剥落氧化铝空心球砖的研制及使用[J]. 耐火材料, 2002, 36(5): 304 - 305.
- [53] 用于高温的微孔耐火材料[J]. 于萍霞, 译. 国外耐火材料, 1997, 22(3): 34 - 36.
- [54] 黄万钦, 孙瑞昌, 常维援, 等. 硅线石 - 蓝晶石隔热耐火制品的研制[J]. 耐火材料, 1998, 32(2): 74 - 76.
- [55] 高铝轻质耐火材料的生产工艺[J]. 汪培初, 译. 国外耐火材料, 1996, 21(3): 24 - 27.
- [56] 王志发, 陈加庚. 粘土对硅线石烧结性能的影响[J]. 河北陶瓷, 1995, 23(4): 3 - 6.
- [57] 卜景龙, 梁波. 添加物对硅线石烧结性能的影响[J]. 耐火材料, 2001, 35(3): 147 - 148.
- [58] 蔡志端. 超白玻璃唇砖更换工艺以及材质的研究[J]. 安阳师范学院学报, 2011, 13(2): 13 - 16.
- [59] 姜云, 杨秀红, 张俊才, 等. 用鸡西硅线石研制高铝硅线石 - 碳砖[J]. 黑龙江矿业学院学报, 1999, 9(2): 46 - 49.
- [60] 李光辉. 窑车底部用新型超轻质节能砖[J]. 耐火材料, 2002, 36(6): 317.
- [61] 张巍. 不定形耐火材料之浇注料的研究进展[J]. 材料导报, 2012, 26(8): 93 - 97, 101.
- [62] 张巍. 不定形耐火材料的施工技术研究进展[J]. 山东建筑大学学报, 2013, 28(6): 557 - 563, 574.
- [63] 张巍, 戴文勇. 水泥窑用低水泥浇注料性能的研究[J]. 陶瓷学报, 2011, 32(3): 465 - 469.
- [64] 高树森, 王虹, 高峰. 矾土基低蠕变莫来石制品的研究与开发[C]//2006 年全国玻璃工业节能新技术交流大会, 太原: 2006: 64 - 70.
- [65] 李培佳, 李林, 贺智勇, 等. 硅线石对矾土基浇注料性能的影响[J]. 耐火材料, 2011, 45(3): 166 - 169.
- [66] 蒋泽. 浅析影响耐火制品抗渣性的因素[J]. 江苏陶瓷, 2000, 33(2): 18 - 20.
- [67] 夏昌勇, 谢大勇, 邓承继, 等. 烧结点火炉用莫来石质浇注料的研制与应用[J]. 耐火材料, 2009, 43(3): 211 - 213.
- [68] 李晓明, 朱华. 硅线石对无水水泥浇注料性能的影响[J]. 耐火材料, 1994, 28(6): 321 - 324.
- [69] 刘文. 粘土结合浇注料的试制与应用[J]. 陶瓷研究, 2002, 17(2): 1 - 3.
- [70] 李如椿. 中间包永久衬浇注料用结合剂[J]. 河北理工学院学报, 2005, 27(4): 88 - 91.
- [71] 刘云, 李贵华, 李冬梅, 等. 加热炉、均热炉用烧嘴砖的研制[J]. 四川冶金, 2001(5): 36 - 38.
- [72] Kumar S, Das S K, Daspoddar P K. Thermo - mechanical behaviour of low cement castables derived from mullite aggregates synthesised from beach sand sillimanite[J]. Ceramics International, 2003, 29(2): 139 - 144.

- [73] Tripathy H S, Banerjee G. Synthesis and mechanical properties of mullite from beach sand sillimanite; effect of  $TiO_2$  [J]. *Journal of The European Ceramic Society*, 1998, 18(14): 2081 – 2087.
- [74] 张巍. 不定形耐火材料之可塑料的研究进展[J]. *硅酸盐通报*, 2012, 31(2): 316 – 321.
- [75] 王日东. 磷酸盐结合硅线石质高级耐火可塑料的研制及应用[J]. *国外建材科技*, 2003, 24(1): 21 – 24.
- [76] 钢包内衬用无收缩性莫来石刚玉捣打料的开发[J]. 刘景林, 译. *耐火与石灰*, 2010, 35(3): 13 – 16, 23.
- [77] 含蓝晶石 – 硅线石精矿的高铝捣打料[J]. 崔素芬, 译. *国外耐火材料*, 1998, 23(4): 54 – 55.
- [78] 张巍. 耐火喷涂料的研究进展[J]. *耐火材料*, 2012, 46(4): 303 – 308.
- [79] 钢锭模和底盘采用耐火涂层的效果[J]. 李学仁, 译. *钢铁研究情报*, 1982(1 – 2): 189 – 191.
- [80] 李九鸣, 谭玉芝. 硅线石合成莫来石研究[J]. *非金属矿*, 1994, 17(4): 38 – 41, 59.
- [81] Raterron P, Carpenter M, Doukhan J C. Sillimanite mullitization; ATEM investigation and point defect model [J]. *Phase Transitions: A Multinational Journal*, 1999, 68(3): 481 – 500.
- [82] 沈毅. 高温烧结条件下硅线石的莫来石化[J]. *耐火材料*, 1999, 33(2): 74 – 75, 81.
- [83] Rüscher C H. Thermic transformation of sillimanite single crystals to 3:2 mullite plus melt; investigations by polarized IR – reflection micro spectroscopy [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2001, 21(14): 2463 – 2469.
- [84] Rahman S, Feustel U, Freimann S. Structure description of the thermic phase transformation sillimanite – mullite [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2001, 21(14): 2471 – 2478.
- [85] Ganesh I, Ferreira J M F. Influence of raw material type and of the overall chemical composition on phase formation and sintered microstructure of mullite aggregates [J]. *Ceramics International*, 2009, 35(5): 2007 – 2015.
- [86] Vijay M, Ananthapadmanabhan P V, Ramachandran K, et al. Carbothermal reduction of sillimanite in a transferred arc thermal plasma reactor [J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2013, 36: 174 – 178.
- [87] 王志发. 硅线石高温莫来石化及烧结试验研究[J]. *非金属矿*, 2003, 26(1): 16 – 18.
- [88] 薛松柏, 张成城, 李春范. 一种质优价廉的焊接材料原料 – 硅线石 [J]. *焊接*, 1999(1): 10 – 12.
- [89] 薛松柏, 张成城. 硅线石在烧结焊剂中的应用 [J]. *焊接技术*, 1999(1): 23 – 24.
- [90] 徐晓希, 张云志, 曲建俊, 等. 硅线石填料对聚双马来酞亚胺摩擦学性能影响 [J]. *机械工程师*, 1997(2): 9 – 10.
- [91] 曲建俊, 李晓光, 张志谦, 等. 硅线石填充双马来酞亚胺摩擦学性能的研究 [J]. *材料科学与工艺*, 1998, 6(2): 65 – 68.
- [92] 姜国栋. 用稀土硅线石填充双马来酞亚胺摩擦磨损特性的研究 [J]. *佳木斯大学学报(自然科学版)*, 1999, 17(3): 285 – 287.
- [93] 罗云霞, 曲建俊, 张志谦. 改性硅线石填充双马来酞亚胺的摩擦学性能研究 [J]. *润滑与密封*, 2001(4): 46 – 47.
- [94] 陈威, 陈维民, 罗守靖, 等. 铝/硅线石复合材料液锻连挤工艺研究 [J]. *锻压技术*, 1997(3): 38 – 42.
- [95] 陈威, 罗守靖. 液锻连挤硅线石粒子/铝复合材料的摩擦磨损行为 [J]. *中国有色金属学报*, 2004, 14(2): 238 – 243.
- [96] Singh M, Mondal D P, Das S. Abrasive wear response of aluminium alloy – sillimanite particle reinforced composite under low stress condition [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2006, 419(1): 59 – 68.
- [97] Singh M, Mondal D P, Modi O P, et al. Two – body abrasive wear behaviour of aluminium alloy – sillimanite particle reinforced composite [J]. *Wear*, 2002, 253(3): 357 – 368.
- [98] Singh M, Mondal D P, Jha A K, et al. High stress abrasive wear behavior of sillimanite – reinforced Al – alloy matrix composite: a factorial design approach [J]. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2003, 12(3): 331 – 338.
- [99] Efremov A M, Bruno G, Wheaton B R. Texture coefficients for the simulation of cordierite thermal expansion: A comparison of different approaches [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2011, 31(3): 281 – 290.
- [100] Zhang W, Dai W Y, Nobuaki Chiyoda. Research on application of different particle sizes of cordierite on castable refractory [J]. *Engineering Science*, 2011, 10(1): 72 – 75.
- [101] 张巍, 戴文勇, 千代田修明. 堇青石对莫来石 – 铝矾土浇注料性能的影响 [J]. *硅酸盐通报*, 2009, 28(6): 1286 – 1290.
- [102] 张巍, 韩亚苓, 潘斌斌. 堇青石的合成工艺研究及结构特征 [J]. *陶瓷学报*, 2008, 29(1): 19 – 23.
- [103] 张巍. 堇青石合成的研究进展 [J]. *岩石矿物学杂志*, 2014, 33(4): 747 – 762.
- [104] 曾国辉. 添加剂对合成堇青石的影响 [J]. *佛山陶瓷*, 2006(4): 9 – 11.