第 48 卷第 9 期
2020 年 9 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 48，No. 9
September，2020

http://www.gxyb.cbpt.cnki.net

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20190733

压蠕变实验方法对硅砖蠕变结果的适应性探究

张秀华[1]，李 勇[1]，田志宏[2]，郑清瑶[1]，邢东明[1]，和 弦[1]，薄 钧[3]

(1. 北京科技大学材料科学与工程学院，北京 100083；2. 中冶建筑研究总院有限公司，北京 100088；
3. 中钢耐火材料有限公司，河南 洛阳 471039)

摘 要：以结晶硅石为原料、石灰乳及铁鳞为结合剂，成型后经隧道窑 1 450 ℃烧成制得硅砖。取残余石英含量(按 YB/T 172 测量)不同的烧后砖 7 块，按照 GB/T 5073—2005 进行压蠕变实验。结果表明：样品的蠕变特性按形变率变化可分为 3 个阶段：分别为室温至 900 ℃左右的明显膨胀，膨胀量与残余石英量呈正相关；900 ℃至 1 450 ℃的明显收缩，收缩量与残石英量呈负相关；1 450 ℃恒温期间趋于稳态蠕变状态，残余石英量低的样品蠕变曲线变化较平缓。按照 GB/T 5073 得到的蠕变曲线与硅砖在整个加热升温过程的膨胀或收缩不一致，因蠕变温度≤1 470 ℃，方石英最终将向鳞石英转变，低残余石英量的样品可能为负值(收缩)，高残余石英量的样品通常为正值(膨胀)。残余石英量对蠕变结果影响大，只是按 GB/T 5073—2005 压蠕变实验方法评述硅砖蠕变性能对准确评价硅砖的高温性能易产生歧义。

关键词：硅砖；高温蠕变；残余石英；鳞石英；方石英
中图分类号：TQ175　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2020)09–1505–06
网络出版时间：2020–07–13



Evaluation of Creep Results of Silica Brick by Creep Test Method

ZHANG Xiuhua[1], *LI Yong*[1], *Tian Zhihong*[2], *ZHENG Qingyao*[1], *XING Dongming*[1], *HE Xian*[1], *BO Jun*[3]
(1. School of Material Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;
2. China Metallurgical Research Institute Co., Ltd. Beijing 100088, China;
3. Sinosteel refractory Co., LTD, Luoyang, 471039, Henan, China)

Abstract: Industrial silica bricks were obtained in tunnel kiln by sintering at 1 450 ℃ with crystalline silica as a raw material, and lime milk and iron scale as binders. The creep in compression tests was carried out on 7 fired bricks with different residual quartz contents according to the standard GB/T 5073—2005. The results show that the test can be divided into three stages from room temperature to the end of creep according to the change of deformation rate. The distinct expansion stage occurs from room temperature to 900 ℃, and the expansion is positively correlated to the residual quartz content. The distinct shrinkage stage appears from 900 to 1 450 ℃, and the shrinkage is negatively correlated to the residual quartz content. The creep tends to be steady at 1 450 ℃, and the samples with a low residual quartz content show a better stability. The creep curve of silica brick obtained based on GB/T 5073 is not consistent with the expansion or contraction during the whole heating process. At the creep temperature (*i.e.*, ≤1 470 ℃), cristobalite will translate to tridymite, and the samples with a low residual quartz content tend to be negative (i.e., shrinkage), while those with a high residual quartz content are positive (*i.e.*, expansion). The residual quartz content has an influence on the creep process. It could be questionable to evaluate creep high-temperature performance of silica brick just according to GB/T 5073—2005 creep test method.

Keywords: silica bricks; creep; residual quartz; tridymite; cristobalite

硅砖广泛应用于玻璃窑、焦炉和热风炉等大型高温装备，由于硅砖性价比优，在大型热风炉应用的比例越来越高，随着热风炉风温的提高，热风炉用耐火材料的使用条件愈发苛刻，当风温高于

收稿日期：2019–11–08。　修订日期：2019–12–25。
基金项目：国家自然科学基金(51872023)。
第一作者：张秀华(1978—)，女，博士研究生。
通信作者：李 勇(1964—)，男，博士，教授。

Received date: 2019–11–08.　**Revised date:** 2019–12–25.
First author: ZHANG Xiuhua (1978–), famale, Ph.D..
E-mail: zhangxiuhuajj@163.com
Correspondent authors: LI Yong (1964–), male, Ph.D., Professor.
E-mail: lirefractory@vip.sina.com

1 250 ℃时，硅质耐火材料是大型热风炉球顶和蓄热室上部等理想材料[1–3]。硅砖的抗蠕变性能和残余石英含量都是评判硅砖性能的重要指标[4–5]。

按照 GB/T 2608—2012 硅砖标准规定，按 GB/T 5073—2005 压蠕变实验方法测量样品的抗蠕变性能，实验以样品达到指定蠕变温度时测量的尺寸开始计算形变量，但硅砖的形变从低温开始(117 ℃ γ-鳞石英向 α-鳞石英转变，180 ℃开始 β-方石英向 α-方石英)，并且伴以一定量的体积膨胀。蠕变测试以升温膨胀后的尺寸为原始尺寸开始计算形变率，其结果往往为负值(收缩)。高温蠕变的检测结果难以表达出硅砖高温的特性[6–8]。

按 YB/T 172 硅砖定量相分析测量样品的残余石英含量。即 X 射线衍射外标法，将待测样品的衍射峰与标准石英衍射峰对比，以峰强对比为依据，按照相应的公式计算出待测样品中的石英含量。无法实现标准中规定的“残余石英含量低于 0.5%”的精准度[9–10]。

因此实验以检测出不同残余石英量的工业生产硅砖为样品，进行 1 450 ℃×25 h 的压蠕变实验，以讨论现有的检测体系对评价这两个指标时存在的问题。本工作旨在探讨更全面有效的方式来评价硅砖的蠕变性能。

1 实验

1.1 样品制备

以天然石英为原料、适量石灰乳和铁鳞为结合剂，经混压成型后在 200 ℃烘干 48 h，将得到的生坯在经隧道窑 1 450 ℃烧成。取不同批次烧后砖 7 块，按照残余石英含量高低，分别编号为样品 A 至样品 G。表 1 为烧后样品的化学成分表。残余石英与鳞石英含量按 YB/T 172—2000 测量。

1.2 蠕变实验

对试样进行抗蠕变实验，对试样施加 0.2 Mpa 压力，升温至 1 450 ℃，升温速率约 5 ℃/min，升温时间 5 h，保温 25 h 后实验结束。在控温热电偶显示达到恒定温度(1 450 ℃)后，记录试样高度变化，每隔 30 min 记录 1 次，同时记录了试样从室温至指定温度试样的高度变化。

1.3 样品表征

分别取部分试样，经过玛瑙研钵磨成 8 μm 左右的细粉，用 D/max–A 型转靶 X 射线衍射仪(工作电压 40 kV，扫描角度 0~90°，扫描速率 5 °/min)表征试样的物相组成。将烧结后的样品切成样品尺寸为 2 mm×2 mm×1 mm 的块状，用 Quanta200 型扫描电子显微镜(工作电压 20 kV)观察样品的表观形貌。

表 1 烧后样品化学成分表

Table 1 Chemical composition of samples

Sample No	*w*/%					Residual quartz/%	Tridymite/ %
	SiO_2	CaO	Al_2O_3	Fe_2O_3	K_2O+Na_2O		
A	95.98	1.85	0.59	1.02	0.158	7.3	56
B	95.93	1.84	0.65	1.15	0.178	1.5	61
C	95.55	2.41	0.59	0.98	0.172	0.8	69
D	95.79	2.04	0.72	1.02	0.183	0.8	69
E	95.38	2.54	0.74	0.76	0.27	0.5	83
F	95.35	2.28	1.05	0.79	0.203	0.5	84
G	95.39	2.29	1.00	0.76	0.227	0.4	85

w—Mass fraction.

2 结果与讨论

2.1 物理性能与物相组成

显气孔率按 GB/T 2997—2015 测量；常温耐压强度按 GB/T 5072—2008 测量；真密度按 GB/T 5071—2013 测量；线膨胀率 GB/T 7320—2018 测量。试样的物理性能如表 2 所示，显气孔率为 22±1.8%，常温耐压强度为 53±16 MPa，线膨胀率为 1.25±0.6%。

图 1 为样品 A 至样品 G 的 XRD 谱。由图 1 可知，所有样品的主要矿物组成都为鳞石英、方石英以及不同量的残余石英。

图 1a 模拟了 YB/T 172 中规定的残余石英定量分析方法，将标准样品的 PDF 卡片与待测样品进行对比。可以看出样品 B 至样品 G 石英峰强度较低，检测值也较低(见表 1)。但衍射峰强度受样品晶粒级别，仪器精度等各种外界因素影响，其相对误差较大。

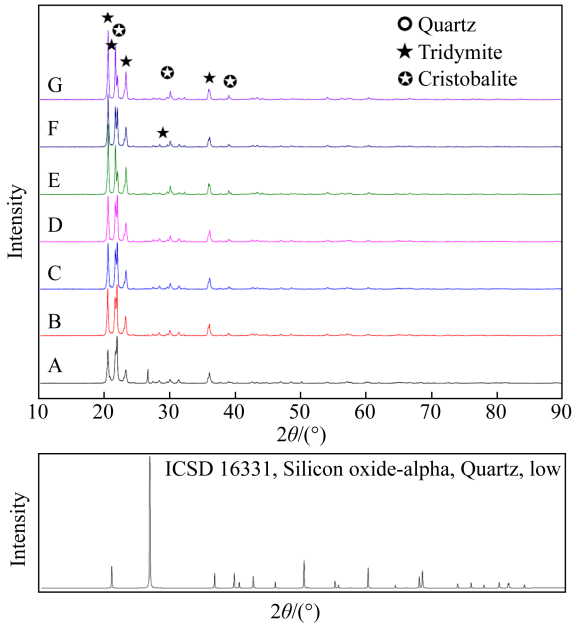
表 2 烧后样品的物理性能指标

Table 2 Physical properties of sample after sintered

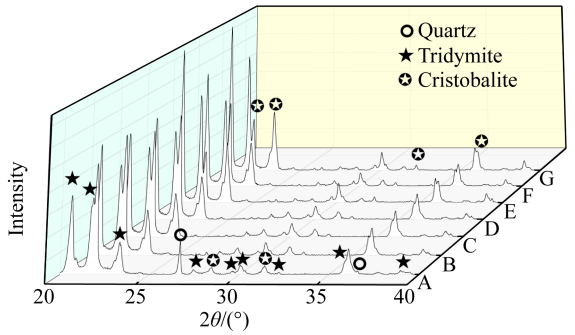
Sample No	Apparent porosity/%	Ture density/ ($g·cm^{-3}$)	Cold crushing/ strength/MPa	Linear expansion rate/%
A	21.9	2.33	50	1.24
B	23.8	2.33	37	1.31
C	21.9	2.33	55	1.27
D	22.9	2.33	46	1.28
E	20.6	2.33	62	1.21
F	21.6	2.32	50	1.23
G	20.7	2.33	63	1.23

2.2 蠕变特征

图 2 为试样的 1 450 ℃，恒温 25 h 蠕变曲线。材料的经典蠕变曲线分为 3 个阶段，即蠕变速率随



(a) 10°–90°



(b) 20°–40°

图 1　烧后样品 XRD 谱

Fig. 1　XRD patterns of samples after sintered

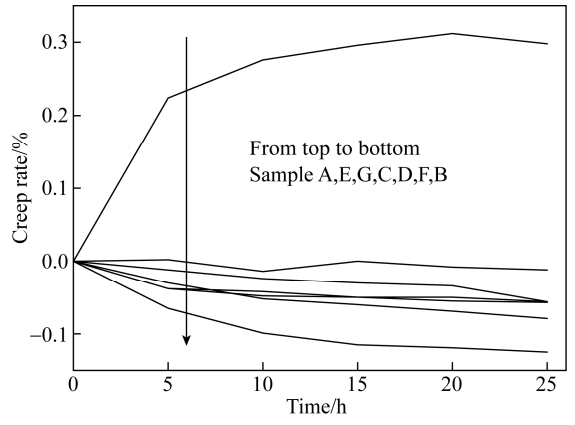


图 2　烧后样品 A 至样品 G 的 1 450 ℃蠕变曲线

Fig. 2　Creep rate of sample a to sample g at 1 450 ℃

时间而呈下降趋势、稳态蠕变、蠕变速率上升至断裂。但硅砖样品在该温度与时间范围内只表现为稳态蠕变(蠕变率在–0.2~0.3 之间)。其中样品 A 有较大的体积膨胀，其余样品表现为轻微收缩，其中样品 B 收缩率最大。样品 A 因残余石英量高达 7.3%，有较大的体积膨胀效应，其它样品的蠕变率与残余石英含量无明显关系。

图 3 为样品在蠕变实验中自升温到蠕变结束形变率随时间变化图，样品的形变分为 3 个阶段，不同样品的时间区间略有区别。

第 1 阶段为 0~150 min 左右(约 900 ℃)的明显膨胀阶段，样品快速膨胀并达到峰值，膨胀量与残余石英量成正比。该阶段从室温开始，在低温时是低温的晶型向高温晶型带来的体积膨胀导致，117 ℃ γ-鳞石英开始向 α-鳞石英转变，180 ℃ β-方石英开始向 α-方石英转变；随着温度的升高伴随着残余石英向 α-鳞石英的转变，该相变过程虽速率缓慢，但会带来较大的体积膨胀。

第 2 阶段为 150~300 min(900~1 450 ℃)的明显收缩阶段，样品以较快的速率收缩，收缩量与残余石英呈反比。该阶段主要为 α-方石英向 α-鳞石英的转变。鳞石英的形成与液相的分布有极大的关系，在硅砖的烧成过程中因液相分布的影响方石英集中在大颗粒区域，鳞石英集中在基质区域。在蠕变实验过程中，液相的迁移会促进方石英向鳞石英的转变。在蠕变实验的 0.2 MPa 的压力条件下，在 α-鳞石英稳定温度区间(870~1 470 ℃)的升温过程中，方石英向鳞石英的转变速率是相对较快的，即图 3 中所呈现的快速收缩。20%的 α-方石英转变为 α-鳞石英会带来 0.94%的体积收缩。

第 3 阶段为 300~1 800 min(1 450 ℃保温)的稳态蠕变阶段，样品膨胀/收缩趋于稳定，残余石英量低的样品呈现出较好的稳定性。在该阶段有方石英向

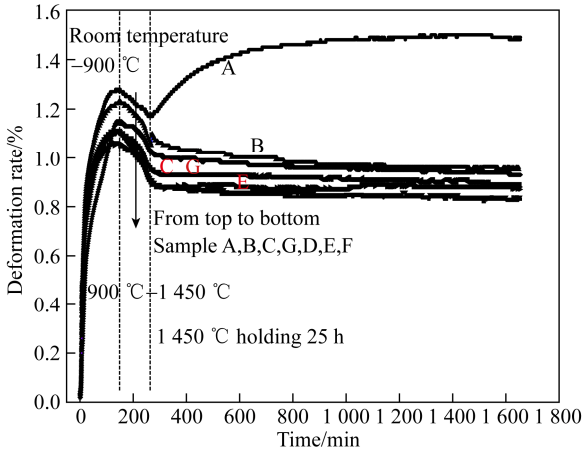


图 3　蠕变实验过程中形变率与时间关系曲线

Fig. 3　Relationship between deformation rate and time in creep experiment

鳞石英的缓慢转变，表现为体积收缩，残余石英的转变，表现为体积膨胀，样品最终的膨胀/收缩为两种反应之间竞争后的综合体现。该阶段形变量较小，即硅砖具有良好的高温抗蠕变性能。

按照 GB/T 5073 规定的蠕变测试方法，“在升温以及在控温热电偶显示达到恒温温度后的第一个小时，记录样品高度和温度的变化”。同时忽略了样品升温过程中的膨胀与收缩，在图 2 的蠕变曲线图中样品 B 收缩率最大，但在实际的升温过程中样品 B 的最终收缩量是所有样品中最小的。在 1 470 ℃(α-鳞石英与 α-方石英相互转换的温度)以下蠕变率多为负值(收缩)，这会对我们判断硅砖的高温性能带来歧义。

图 4 为部分样品在 1 550 ℃保温 50 h 的蠕变曲线图和形变率曲线图。由图 4 可见，其形变阶段与 25 h 的蠕变实验基本一致。

2.3 微观结构分析

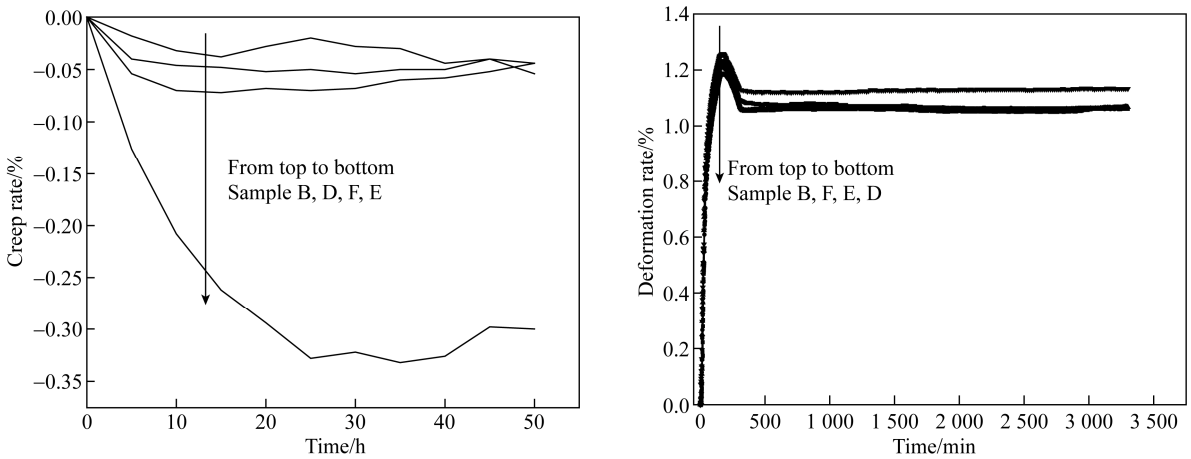
由于实验条件限制，观察的是样品自高温冷却体积收缩后的低温相[11–12]。

图 5 为样品 A 蠕变前 SEM 照片。图 6 为样品 A 蠕变后的 SEM 照片。由图 5 和图 6 可见，样品 A 蠕变后基质部分结合变差，是由于残余石英含量高导致。蠕变前样品大颗粒中的方石英多为大鳞片状并伴以大量的封闭气孔，蠕变后更多的是小鳞片状的更加致密的方石英。方石英自身的形貌变化也是样品蠕变期收缩的原因之一。

图 7 为样品 F 蠕变后的形貌 SEM 照片。由图 7 可见，大颗粒内部有亚稳态的方石英，液相主要分布在基质中。

2.4 讨论

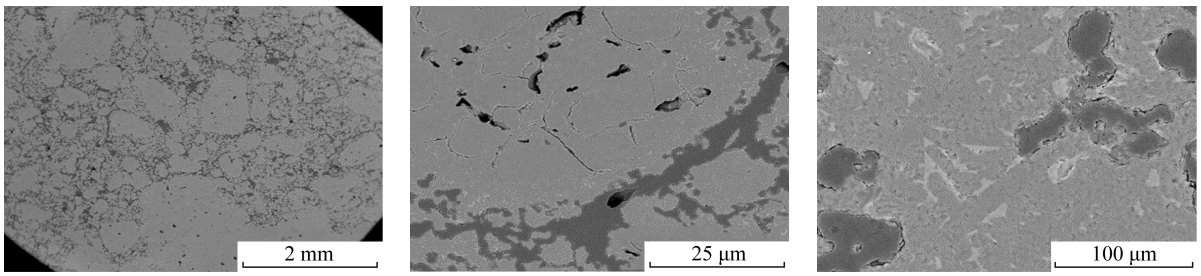
硅砖 1 450 ℃的蠕变过程是残余石英转变及方石英向鳞石英化等综合因素的结果。由于残余石英在转变过程中体积效应较大，样品形变的 3 个阶段均与残余石英含量有较大的关系。但残余石英转化的体积效应会使样品呈现出较好的抗蠕变性能，这会使我们在判断硅砖蠕变性能优劣时难以精准表述。



(a) Creep rate (b) Deformation rate

图 4 1 500 ℃保温 50 h 蠕变曲线与形变率曲线

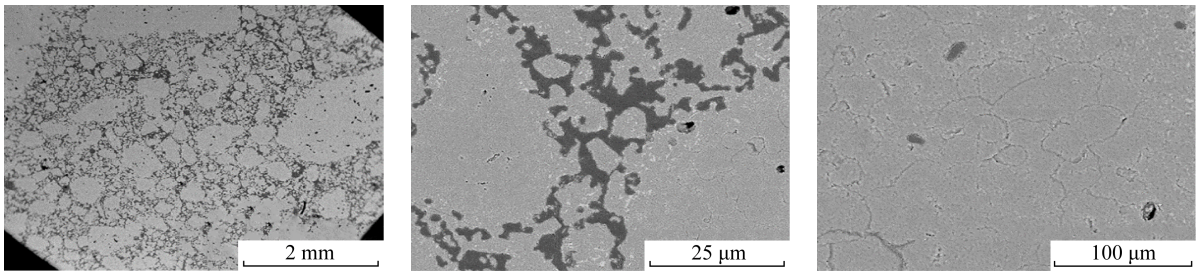
Fig. 4 1 500 ℃ holding 50 h creep rate and deformation rate of samples



(a) Overall morphology (b) Cristobalite (c) Tridymite

图 5 样品 A 蠕变前 SEM 照片

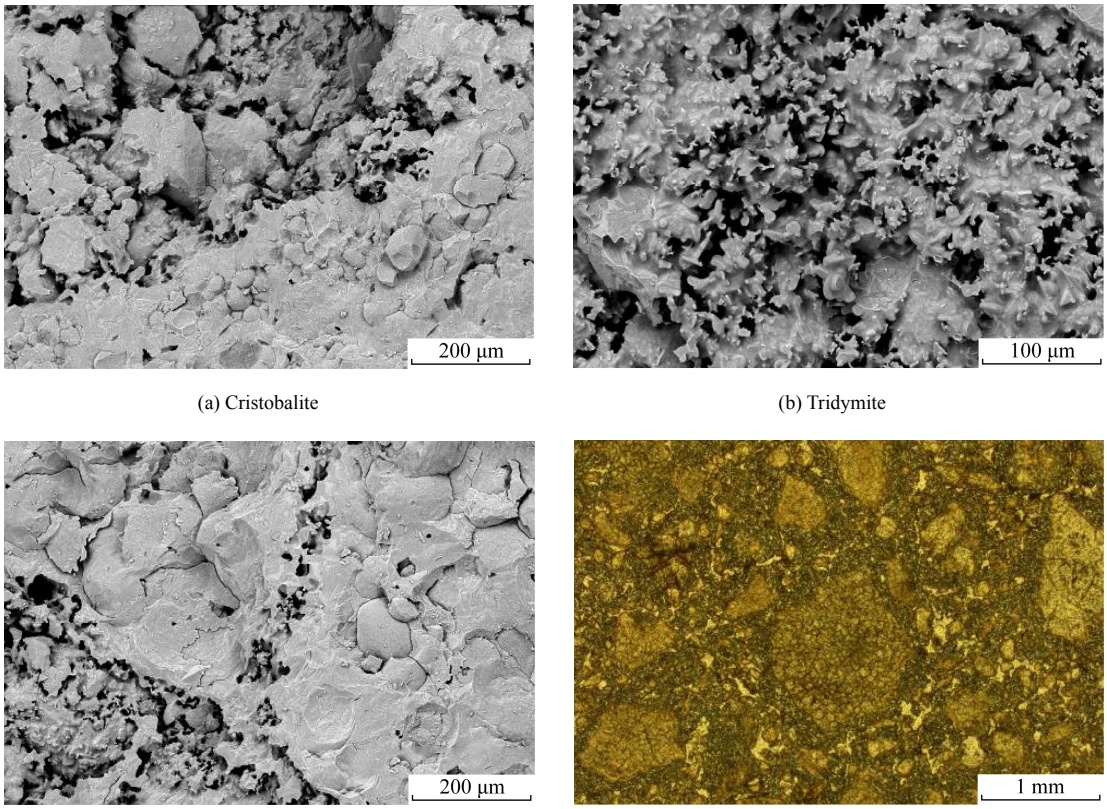
Fig. 5 SEM morphologys of of sample A before creep



(a) Overall morphology　　(b) Local morphology　　(c) Cristobalite

图 6　样品 A 蠕变后 SEM 照片

Fig. 6　SEM morphologys of of sample A after creep



(a) Cristobalite　　(b) Tridymite

(c) Tridymite with cristobalite　　(d) Polarizing microscope photo

图 7　样品 F 蠕变后断口形貌 SEM 照片

Fig. 7　SEM morphologys of fracture surface of sample F

残余石英含量受硅石原料和硅砖制备过程等多因素的影响，为了保证硅砖具有优良性能，工业生产一般要求其含量低于 3%。低残余石英含量的样品在使用过程中残余膨胀小，在烧制温度低于 1 470 ℃时，残余石英含量越低，样品中鳞石英含量越高(表 1)。基质中的鳞石英作为析出相，大多呈相互结合的弥散分布(图 7b)，这对改善硅砖的热震稳定性具有较大的意义。

文献[13]在 1 500 ℃通过改变硅石的加热速率得到不同残余石英含量的样品，并测量了其加热至保温过程中的体积变化(图 8)。硅石中残余石英含量为 0.5%的样品表现出了最好的体积稳定性。与本次的实验结果相符合。

蠕变实验后的硅砖相组成，其未达到平衡态，在焦炉或热风炉长期使用(如 10 年以上)，其会达到或趋于平衡态，最终其微观形貌将有典型耐火材料特征向结构均一的陶瓷结构转变；其 SiO_2 往往是鳞石英或方石英(取决于使用温度)单一相[8,13]。

由于硅砖与通常的氧化物相比在升温过程中会有较大的膨胀。在氧化物基体中，GB/T 5073—2005

仅对硅砖蠕变测试不够完善。建议在针对硅砖的蠕变测试时，把蠕变开始 0 之前 50%的膨胀量计算到蠕变率的考核体系中。

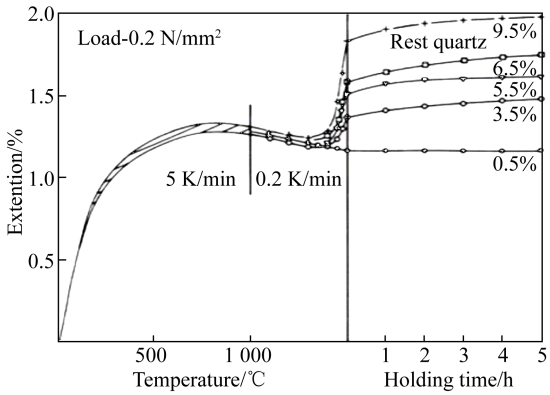


图 8 1 500 ℃加热速率导致不同残余石英含量的硅石的膨胀行为[13]

Fig. 8 Expansion behavior of silica with different residual quartz content caused by heating rate at 1 500 ℃[13]

3 结论

实验以检测出不同残余石英量的工业生产硅砖为样品，进行了 1 450 ℃×25 h 的压蠕变实验。

样品自升温至恒温结束形变率分为 3 个阶段，但蠕变结果只反应最后一个阶段的稳态蠕变过程。因在鳞石英稳定存在的区间 1 450 ℃进行的实验，低残余石英量的样品可能为负值(收缩)，而高残余石英量的样品往往为正值(膨胀)，对准确评价硅砖的高温性能产生歧义。残余石英对硅砖的蠕变过程影响很大，但其检测方法对于低含量相的精准度较低。

参考文献:

[1] BEERKENS R G C, VERHEIJRN O S. Reactions of alkali vapours with silica based refractory in glass furnaces, thermodynamics and mass transfer[J]. Glass Technol–Part A, 2005, 46: 371–382.

[2] 彭朝文. 热风炉用耐火材料的使用探讨[J]. 耐火材料, 2013(6): 473–475.
PENG Zhaowen. Refractories (in Chinese), 2013(6): 473–475.

[3] 董萌蕾, 徐恩霞, 李素平. 硅质耐火材料的发展与新产品开发[C]// 2015 耐火材料综合学术年会暨第十三届全国不定形耐火材料学术会议和 2015 耐火原料学术交流会, 青岛, 2015.
DONG Menglei, XU Enxia, LI Suping. 2015 Annual Conference on refractory materials and the 13th National Conference on amorphous refractories and 2015 Conference on refractory materials, Qingdao, 2015.

[4] CHOKSHI A H. Diffusion creep in oxide ceramics[J]. J Eur Ceram Soc, 2002, 22(14): 2469–2478.

[5] BAKUNOV V S, BELYAKOV A V. Creep in Ceramics and Refractories[J]. Glass Ceram, 2003, 60(9–10): 326–331.

[6] 肖伟, 曹梅, 陈艳. 热风炉用低蠕变硅砖的研制[J]. 耐火材料, 2012(5): 361–362.
WEI Xiao, CAO Mei, CHEN Yan. Refractories (in Chinese), 2012(5): 361–362.

[7] PAGLIARI L, DAPIAGGI M, PAVESE A, et al. A kinetic study of the quartz–cristobalite phase transition[J]. J Eur Ceram Soc, 2013, 33(15–16): 3403–3410.

[8] PILATE P, LARDOT V, CAMBIER F, et al. Contribution to the understanding of the high temperature behavior and of the compressive creep behavior of silica refractory materials[J]. J Eur Ceram Soc, 2015, 35(2): 813–822.

[9] 黄继武, 李周. 多晶材料 X 射线衍射[M]. 冶金工业出版社, 2012: 116–118.

[10] CHAKLADER A C D. X-Ray study of quartz-cristobalite transformation[J]. J Am Ceram Soc, 1963, 46(2): 66–71.

[11] 任刚伟, 常亮, 卫晓辉, 等. 硅砖中 α-方石英的晶体结构与形貌[J]. 硅酸盐学报, 2006(1): 123–126.
REN Gangwei, CHANG Liang, WEI Xiaohui, et al. [J]. J Chin Ceram Soc, 2006(1): 123–126.

[12] 高振昕, 任喜新, 赵孟喜, 等. α–方石英的结晶形貌[J]. 硅酸盐学报, 1992(1): 99–102.
GAO Zhenxin, REN Xixin, ZHAO Mengxi, et al. [J]. J Chin Ceram Soc, 1992(1): 99–102.

[13] MAJDI A, HAGEMANN L, MAERCKER G, OVERKOTT E, SUCKOW A. The thermal expansion of silicone stones for coke oven construction[J]. Ceram J, 1982, 34: 89–92.

[14] 邢东明, 李勇, 张秀华, 等. 热风炉高温区用硅砖中鳞石英的结构演变[J]. 硅酸盐学报, 2019(12): 1818–1824.
XING Dongming, LI Yong, ZHANG Xiuhua, et al. [J]. J Chin Ceram Soc, 2019(12): 1818–1824.