

# Impact of PVA on the Heat-Insulation Performance of Anorthite-Alumina Porous Insulation Materials

Furong Feng<sup>1</sup>, Yuesheng Chai<sup>1</sup>, Yuming Tian<sup>2\*</sup>, Zhengguan Liu<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Mg&Mg-Alloy Engineering Technology Research Center, Taiyuan University of Science and Technology, Taiyuan

<sup>2</sup>Materials Science and Engineering College, Taiyuan University of Science and Technology, Taiyuan

Email: \*tianyming@163.com

Received: Mar. 16th, 2012; revised: Apr. 3rd, 2012; accepted: Apr. 12th, 2012

**Abstract:** Polyvinyl alcohol (PVA) solution as binder, study the influence of the anorthite-alumina insulation material properties and microstructure, and to determine the appropriate content of polyvinyl alcohol (PVA) solution. The results show that: with the increase in the amount of binder PVA, anorthite-alumina insulation material bulk density of 1.52 g/cm<sup>3</sup>, 1.54 g/cm<sup>3</sup> linear shrinkage of 2.25% to 2.50%, the apparent porosity decreased from 66.55% to 58.51%; SEM observation shows that, with the increase in the amount of binder PVA, the enhanced role of the inter-granular bonding while enhancing the role of bonding between the aggregates and aggregates between the neck increases aggregates increases gradually clear pores and homogenization, but the grain size and shape has not changed; anorthite-alumina thermal shock analysis shows that the material with PVA have well thermal shock resistance, due to lower temperature gradient improving the thermal shock.

**Keywords:** PVA; Anorthite-Alumina; Microstructure

## PVA 对钙长石 - 氧化铝多孔隔热材料的影响

冯芙蓉<sup>1</sup>, 柴跃生<sup>1</sup>, 田玉明<sup>2\*</sup>, 刘征官<sup>1</sup>

<sup>1</sup>太原科技大学, 山西省镁及镁合金工程中心, 太原

<sup>2</sup>太原科技大学, 材料科学与工程学院, 太原

Email: \*tianyming@163.com

收稿日期: 2012年3月16日; 修回日期: 2012年4月3日; 录用日期: 2012年4月12日

**摘 要:** 本文以聚乙烯醇(PVA)溶液作为粘结剂, 研究其对钙长石 - 氧化铝多孔隔热材料性能及显微结构的影响, 并确定聚乙烯醇(PVA)溶液的适宜掺量。研究表明: 随着 PVA 量的增加, 钙长石 - 氧化铝多孔隔热材料的体积密度在 1.52 g/cm<sup>3</sup>~1.54 g/cm<sup>3</sup>, 线收缩率在 2.25%~2.50%, 显气孔率由 66.55%下降到 58.51%; 由显微结构 SEM 观察可知, 随着 PVA 量的增加, 晶粒间粘结作用增强, 聚集体相互间粘结的颈部增大, 聚集体有增大趋势, 气孔逐渐清晰且均匀, 但是晶粒的大小和形状并未发生明显变化; 由材料的热震分析可知, 加入 PVA 后, 由于材料温度梯度的减小而使抗热震性次数有所提高, 材料的热震性能良好。

**关键词:** PVA; 钙长石 - 氧化铝; 显微结构

### 1. 引言

钙长石的熔点为 1550℃, 密度为 2.75 g/cm<sup>3</sup>, 热导率为 3.67 W/(m·K), 热膨胀系数为 4.82 × 10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup>,

最高使用温度为 1260℃<sup>[1,2]</sup>, 钙长石具有的体积密度小, 热导率低, 抗热震性能好, 抗还原性气氛等特点, 引起学者的极大关注, 使其在隔热保温材料方面具有广泛的应用, 它的抗压强度较低, 一般轻质钙长石耐火砖的抗压强度只有 2 MPa 左右<sup>[3]</sup>。氧化铝的熔点为

\*通讯作者。

2050℃, 密度为 3.96 g/cm<sup>3</sup>~4.01 g/cm<sup>3</sup>, 热导率为 33 W/(m·K), 热膨胀系数为 8.9 × 10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup>, 使用温度可高达 1900℃, 抗压强度可达 280~350 MPa, 高强度的氧化铝的加入可提高钙长石的性能<sup>[4]</sup>。在钙长石 - 氧化铝粉料制作过程中流动性越差, 因此在粉料成型前通常要加入粘结剂造粒从而改善其流动性, 使其具有可塑性, 提高成型性<sup>[5,6]</sup>, 高分子有机化合物聚乙烯醇(PVA)具有原料来源丰富、无毒、无味、对环境污染小等优点<sup>[7]</sup>, 因此本实验选取聚乙烯醇作为粉料造粒时的粘结剂。在研究工作烧结制度对用镁渣制备的钙长石隔热耐火材料的影响<sup>[8]</sup>的实验基础上, 本文进一步研究粘结剂 PVA 的加入量对用镁渣制备的钙长石 - 氧化铝隔热材料性能的影响, 为用镁渣制备钙长石材料的研究提供依据。

## 2. 实验

实验所用原料为山西某厂的镁渣, 阳泉高岭土和工业氧化铝粉料, 粘结剂聚乙烯醇(PVA)。粉料和粘结剂的具体配比见表 1。

按照上述粉料质量比称量物料, 将配制好的物料混合放入 XQM-2 球磨机中, 加入适量的水球磨均匀, 干燥混料后按上述配比量加入 PVA 进行造粒, 陈化一定时间后在 20 MPa 下模压成型, 成型后的坯体置于 KBF-1700 型数控箱式电阻炉中 1370℃ × 2 h 烧结, 之后随炉冷却得到钙长石 - 氧化铝样品。

性能测试: 根据国标 GB/T 2997-2000 测定体积密度和显气孔率; 根据国标 QB/T1548-1992 测定线收缩率; 利用日本理学 D/max-2500 型 X 射线衍射仪(Cu-Kα 线)表征样品的物相组成; 利用日本日立(HITACHIS-

4800)型扫描电子显微镜(SEM, Scanning Electron Microscopy)观察试样显微结构; 按照国标 YB/T376. 3-2004 测试抗热震性。

## 3. 结果和讨论

### 3.1. PVA 含量对钙长石 - 氧化铝材料常温物理性能的影响

由实验工作烧结制度对钙长石隔热耐火材料的影响可知, 该钙长石 - 氧化铝隔热材料适宜的烧结制度为 1370℃ × 2 h × 10℃/min。表 2 是不同 PVA 加入量的钙长石 - 氧化铝隔热材料烧结后的常温物理性能, 制作成曲线如图 1 所示。可以看出, 与未加粘结剂 PVA 的空白试样 A0 相比较, 随着粘结剂量的增加, 试样的线收缩率由 A0 时的 2.25% 逐渐增大到 A3 时的

Table 1. Raw material ratio for anorthite/alumina  
表 1. 钙长石/氧化铝材料的原料配比

Formulas	A0	A1	A2	A3
Magnesium slag [%]	20	20	20	20
Kaolin [%]	47	47	47	47
Alumina [%]	33	33	33	33
PVA [%]	0	4	8	12

Table 2. The affections of PVA to the properties of anorthite/alumina material  
表 2. PVA 对钙长石 - 氧化铝材料物理性能的影响

PVA	A0	A1	A2	A3
Bulk density [g/cm <sup>3</sup> ]	1.520	1.532	1.545	1.545
Linear shrinkage [%]	2.25	2.30	2.53	2.56
Apparent porosity [%]	66.55	61.13	61.00	58.51

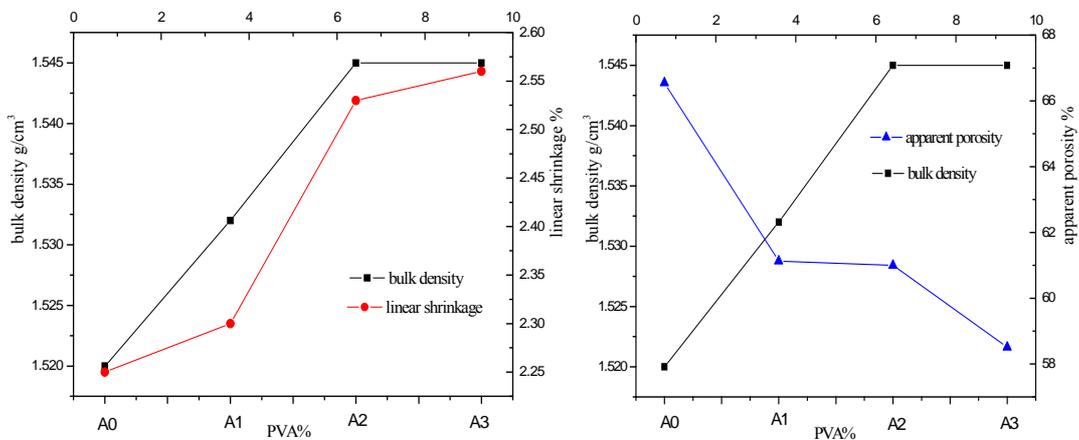


Figure 1. The curves of bulk density, apparent porosity and linear shrinkage with PVA  
图 1. 体积密度, 显气孔率及线收缩率随 PVA 的变化曲线

2.56%，相对变化不大，体积密度与线收缩率变化一致由 A0 时的  $1.520 \text{ g/cm}^3$  逐渐增加到 A3 时的  $1.545 \text{ g/cm}^3$ ，同时显气孔率由 A0 时的 66.55% 逐渐减小到 A3 时的 58.51%。PVA 对隔热材料物理性能的影响首先表现在对材料坯体的增强，具体表现为下述两个方面：1) 有机高分子链增强。在没有添加 PVA 粘结剂时，坯体颗粒之间的结合力纯粹是颗粒与颗粒之间的结合；当加入了 PVA 粘结剂后，吸附在颗粒表面上的有机物 PVA 在颗粒表面形成一层均匀的高分子薄膜，这种薄膜在压制过程中起润滑作用，减少了粉料颗粒之间以及粉料与模壁之间的摩擦，增加了颗粒之间的粘结作用，提高了压坯的致密度和强度。同时 PVA 通常为链状结构，具有足够长的高分子聚合物可以在粉末颗粒之间产生交联作用，形成不规则网状结构，将粉末颗粒紧紧包裹，阻止颗粒在受力条件下产生位移，起到了类似纤维增强坯体的作用，从而对坯体产生增强作用。2) 氢键增强。不添加 PVA 粘结剂时，粉末颗粒间的结合力有范德华力和毛细管力，毛细管力的存在使得颗粒扩散层之间产生张紧力将颗粒拉近，颗粒之间的距离越近，毛细管力越大，则颗粒间结合力越强，坯体致密度越大，强度越大；当有机物 PVA 粘结剂存在时，颗粒表面被 PVA 高分子材料包裹，使颗粒之间借助于 PVA 而产生氢键的作用，氢键

的存在会进一步增加颗粒间结合力，对坯体产生增强作用<sup>[9]</sup>。添加 PVA 的坯体中由于粉体颗粒之间接触紧密，有利于后续烧结过程的完成，获得晶粒大小均匀、晶粒间颈部连接紧密的显微结构，从而获得较高的线收缩和较低的气孔率。

### 3.2. PVA 含量对钙长石 - 氧化铝材料显微结构的影响

不同粘结剂 PVA 含量对钙长石 - 氧化铝材料微观结构的影响如图 2 所示。

图 2(a)中可看到未加粘结剂 PVA 时，晶粒间相互粘结形成的聚集体大小不均，且相互间较零散，气孔未孤立且不均匀；图 2(b)中可以看到粘结剂 PVA 加入后，晶粒间粘结作用明显增强，晶粒粘结形成的聚集体相对均匀化，相互间以颈相连成网状，气孔孤立且清晰；图 2(c)中可以看到随着粘结剂 PVA 量的增加，晶粒间粘结进一步增强，晶粒间粘结形成的聚集体较小而且均匀，且聚集体间接触面积增大，颈部增大，粘结更加紧密，气孔随之减小而且均匀；图 2(d)中可知粘结剂 PVA 进一步增加时，随着晶粒间粘结作用的增大，晶粒粘结形成的聚集体间接触的颈部的进一步扩大，部分较小的聚集体间相互粘结形成较大的聚集体，因此聚集体有增大趋势。

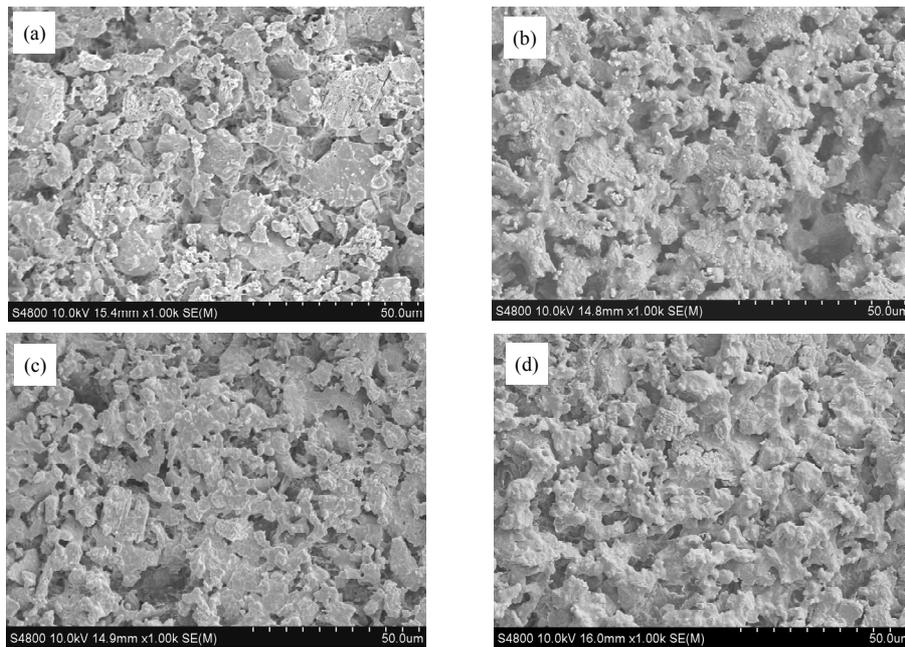


Figure 2. The SEM images of (a) A0; (b) A1; (c) A2; (d) A3  
图 2. (a) A0; (b) A1; (c) A2; (d) A3 的 SEM 图

一定范围内随着粘结剂 PVA 量的增加, 晶粒间粘结作用的增大, 线收缩率增大, 聚集体间的粘结作用同时增强, 致密度增加, 聚集体相互间颈部增大, 使部分开气孔成为闭气孔, 利于抗压强度的增大, 气孔孤立而均匀化, 利于热导率降低。

钙长石 - 氧化铝材料的 XRD 物相分析如图 3 所示, 分析表明, 该材料的主晶相为钙长石  $CAS_2$ , 次晶相为氧化铝  $Al_2O_3$ 。

### 3.3. 不同 PVA 含量钙长石 - 氧化铝材料热震后显微结构的变化

材料的热应力来自两方面, 一是在加热与冷却过程中材料表面至内部存在的温度梯度; 另一方面来源于材料的组成与显微结构的不均匀性, 材料中各相的线膨胀系数不同, 各相膨胀或收缩相互牵制而产生应力<sup>[10]</sup>。

未加入 PVA 粘结剂的钙长石 - 氧化铝材料 A0 热震次数仅为 5 次, 而加入 PVA 粘结剂后的试样 A1, A2, A3 热震循环 20 次后均无裂纹。在热震实验中试样循环的温度差值虽然一样均为  $500^{\circ}C$ ~流动自来水, 但由表面至内部的温度梯度有所减小。热传递有热传导、对流和辐射三种方式, 多孔材料的热传导以固体热传导为主, 靠晶格热震动来实现, 复杂的晶体结构、缺陷的存在及高的表面粗糙度均有利于降低热导率;

对流是孔隙中气体热传递的主要方式, 但孔径尺寸小于  $4\text{ mm}$  时, 对流导热可以忽略; 热辐射的阻隔依靠固体界面实现, 高气孔率材料中交错的孔壁使热辐射因经过反射、散射和吸收而降低。同时材料中的钙长石和氧化铝的膨胀和收缩系数不同产生热应力。由上述试样性能和显微结构分析可知, 加入粘结剂后, 体积密度增大, 显气孔率降低, 晶粒间粘结度增大, 聚集接触颈部增大, 气孔孤立且均匀, 因此材料的温度梯度减小而使热应力减小, 使材料的热震性能提高。

图 4 为不同 PVA 含量钙长石 - 氧化铝材料经过  $500^{\circ}C$ ~流动自来水冷热循环冲击后的断面 SEM 图。观

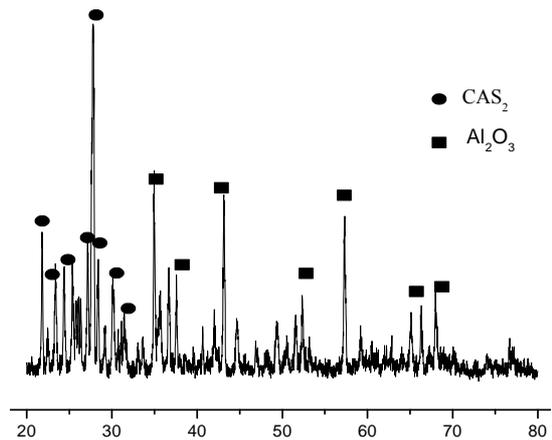


Figure 3. The XRD images of  $1370^{\circ}C$ , 4% PVA  
图 3.  $1370^{\circ}C$ , 4%PVA 试样的 XRD 图

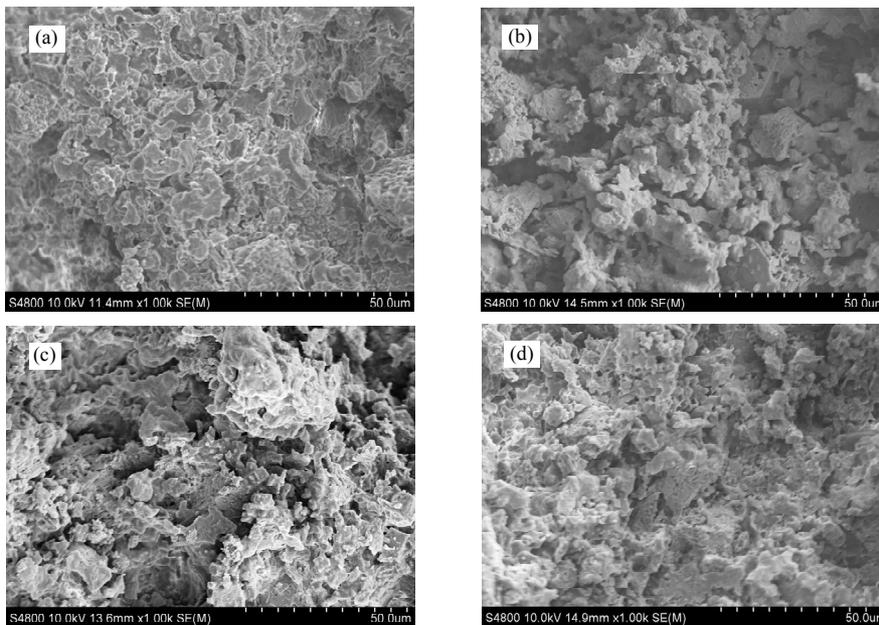


Figure 4. The samples SEM images of (a) A0; (b) A1; (c) A2; (d) A3 with  $500^{\circ}C$  thermal shock  
图 4. (a) A0; (b) A1; (c) A2; (d) A3 试样  $500^{\circ}C$ ~流动水热震后断面的 SEM

察比较图 2 和图 4 可知, 晶粒的大小和形状并为发生很大变化, 随着 PVA 量的增加, 晶粒粘结的逐渐紧密, 聚集体逐渐增大, 气孔率减小, 并未在热震后试样的微观结构中看到裂纹的存在, 热震后试样内部结构变化不是很大, 试样的热震性能良好。

#### 4. 结论

1) 钙长石 - 氧化铝材料的物理性能分析可知, 随着粘结剂 PVA 量的增加, 体积密度基本稳定在  $1.52\sim 1.54\text{ g/cm}^3$ ; 线收缩率变化不大在  $2.25\%\sim 2.5\%$ ; 显气孔率由  $66.55\%$  下降到  $58.51\%$ 。

2) 钙长石 - 氧化铝材料的微观结构分析可知, 随着粘结剂 PVA 量的增加, 晶粒间粘结作用的增大, 聚集体间的粘结作用同时增强, 且聚集体相互间颈部增大, 聚集体有增大趋势, 气孔逐渐清晰且均匀化, 但是晶粒的大小和形状并未发生变化。

3) 钙长石 - 氧化铝材料的热震分析可知, 加入粘结剂 PVA 后的材料, 可能由于温度梯度的减小而使抗热震性次数有所提高, 材料的热震性能良好。

#### 5. 致谢

感谢山西省科技厅攻关项目(20091048)、太原科

技局大学生创新创业计划项目(20111068)和太原科技大学 UIT 项目(XJ2010027)的资助。感谢老师的辛勤指导和实验老师的大力支持。

#### 参考文献 (References)

- [1] R. A. Gdula. Anorthite ceramics dielectrics. American Ceramic Society Bulletin, 1971, 50(6): 555.
- [2] S. Kavalci, E. Yalamaç and S. Akkurt. Effects of boron addition and intensive grinding on synthesis of anorthite. Ceramics International, 2008, 34(7): 1629-1635.
- [3] 黄朝晖, 黄赛芳, 冷先锋. 钙长石/莫来石复相耐高温材料的物相设计[J]. 稀有金属材料与工程, 2009, 38: 1252-1254.
- [4] 李楠, 顾华志, 赵惠忠编著. 耐火材料学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2010.
- [5] H. S. Huang, Y. C. Lin and K. S. Hwang. Effect of lubricant addition on the power properties and compacting performance of spray-dried molybdenum powders. International Journal of Refractory Metals & Hard Materials, 2002, 20(3): 175-180.
- [6] A. Meurk, J. Yanez and L. Bergstrom. Silicon nitride granule friction measurements with an atomic force microscope: Effect of humidity and binder concentration. Powder Technology, 2001, 119(2): 241-249.
- [7] 孙奎洲. 绿色铸造粘结剂 - 聚乙烯醇(PVA)的研究[J]. 江苏技术师范学院学报, 2002, 8: 88-92.
- [8] 冯芙蓉, 柴跃生, 田玉明. 烧结制度对钙长石轻质隔热耐火材料显微结构的影响[J]. 材料科学, 2012, in press.
- [9] 刘小瀛, 范尚武. 水分和粘结剂含量对坯体冷等静压成型和性能的影响[J]. 陶瓷学报, 2006, 27(2): 181-186.
- [10] 李楠, 顾华志, 赵惠忠等. 耐火材料学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2010.