

高性能镁尖晶石质浇注料的研制

方斌祥 沈明科 高雄 吴斌 杜博

浙江自立股份有限公司 浙江上虞 312300

摘要: 以不同粒度的电熔镁砂 (≤ 8 、 ≤ 0.088 mm) 和铝镁尖晶石细粉 (≤ 0.088 mm) 为主要原料,经振动成型制备了一系列镁尖晶石质浇注料试样,探讨了镁质结合剂和活性氧化铝微粉加入量 (w) 分别为 1%、2%、3%、4% 和 5% 时对浇注料试样分别经 110、1 000 和 1 600 °C 热处理后物理性能的影响,并将优选的合适配方试样与 RH 炉用烧成镁尖晶石砖进行了常规物理性能、抗热震性能和抗渣性能比较。结果表明:当镁质结合剂加入量 (w) 由 1% 增至 2% 时,试样经不同温度处理后的强度显著增加;但当其加入量超过 2% (w) 后,试样经不同温度处理后的强度尤其是在 1 450 °C 的高温抗折强度逐渐向相反的方向变化;当活性氧化铝微粉加入量 (w) 由 1% 增至 3%,试样经 110 °C 热处理后的强度下降较快,但经 1 000 和 1 600 °C 热处理后的强度和线膨胀率及高温抗折强度却呈现增加的趋势;当加入量超过 3% (w) 后,试样的高温抗折强度开始下降。研制的镁尖晶石质浇注料经 1 600 °C 处理后具有较高的致密度及骨料和基质间存在微细裂纹的特征,与烧成镁尖晶石砖相比,具有较好的抗热震性能、抗渣性能和较低的高温强度。

关键词: 镁质结合剂; 活性氧化铝微粉; 抗热震性能; 抗渣性能; 浇注料

中图分类号: TQ175

文献标识码: A

文章编号: 1001-1935(2013)05-0370-04

DOI: 10.3969/j.issn.1001-1935.2013.05.013

近年来,镁尖晶石质系列机压砖替代镁铬砖在水泥窑和 RH 炉上得到了成功应用并被迅速推广。截至目前,国内外大型干法水泥窑的烧成带几乎已全部由镁铁铝尖晶石砖替代镁铬砖^[1-2],宝钢 RH 炉目前也正在稳步推进镁尖晶石砖对镁铬砖的替代^[3]。然而,属于同材质体系的镁尖晶石质系列浇注料却还处于研发阶段^[4-6],国内外尚未见到相关应用报道。分析认为,以往的镁尖晶石质浇注料多采用二氧化硅微粉作结合剂^[7-8],与高纯机压砖相比,其高温强度、抗热震性能及抗渣性能较差,满足不了使用要求。

本工作中,改用自制镁质结合剂作为结合体系,并引进活性氧化铝微粉,探讨了这两因素对镁尖晶石质浇注料试样物理性能的影响。在此基础上,筛选出合适配方,与 RH 炉用优质烧成镁尖晶石砖进行了物理性能、抗热震性能和抗渣性能比较。

1 试验

1.1 原料

试验原料有电熔镁砂骨料和细粉 (w (MgO) $\geq 97.00\%$, 粒度 ≤ 8 、 ≤ 0.088 mm)、铝镁尖晶石细粉 (w (MgO) $\geq 25.00\%$, w (Al_2O_3) $\geq 70.00\%$, 粒度

≤ 0.088 mm)、活性氧化铝微粉 (w (Al_2O_3) $\geq 99.00\%$) 和镁质结合剂 (w (MgO) $\geq 80.00\%$, 灼减 (w) $\leq 15\%$)。镁质结合剂为公司自产,是活性氧化镁微粉和适量外加剂按一定比例配制而成,主要组成为活性氧化镁微粉,平均粒径为 1 μm ,极易水解生成 $Mg(OH)_2$ 溶胶,其均匀分散在浇注料的基质中,并在之后的养护和烘干过程中向凝胶转化,实现对浇注料的凝结和硬化。

1.2 试验过程

固定骨料和细粉的质量比为 70:30,试验分三步进行:首先以质量分数为 1%、2%、3%、4%、5% 的镁质结合剂等量替代镁砂细粉,原料配比如表 1 所示,通过试验确定镁质结合剂的合适加入量;在此基础上以质量分数 2%、3%、4%、5% 的活性氧化铝微粉等量替代镁砂细粉,试样编号分别为 F、G、H 和 I,通过试验确定活性氧化铝微粉的合适加入量。然后筛选出综合物理性能最好的试样,与 RH 炉用优质镁尖晶石砖进行比较。

* 方斌祥:男,1982 年生,博士。
E-mail: bxfang@ziliref.com
收稿日期:2012-12-23

编辑:周丽红

表 1 试样配比
Table 1 Formulations of specimens

原料	w / %				
	A	B	C	D	E
镁砂骨料(≤8 mm)	70	70	70	70	70
镁砂细粉(≤0.088 mm)	13	12	11	10	9
铝镁尖晶石(≤0.045 mm)	15	15	15	15	15
活性氧化铝微粉($d_{50} = 0.7 \mu\text{m}$)	1	1	1	1	1
镁质结合剂($d_{50} = 1 \mu\text{m}$)	1	2	3	4	5
分散剂(外加)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3

试样的制备:将准确称量的物料在搅拌锅中加适量水搅拌后,分别振动成型为 40 mm × 40 mm × 160 mm 的长条试样和 70 mm × 70 mm × 70 mm、内孔 $\phi 42$ mm × 40 mm 的坩埚试样。自然条件下放置 24 h 后脱模,再在自然条件下养护 24 h,然后经烘箱于 110 °C 保温 24 h,并于 1 000 °C 3 h 和 1 600 °C 3 h 热处理。镁尖晶石砖也制备成与浇注料试样同尺寸的长条样和坩埚样,编号为 N。

1.3 性能检测

按相关标准测试试样经 110 °C 24 h、1 000 °C 3 h 和 1 600 °C 3 h 处理后的体积密度、显气孔率、耐压强度、抗折强度、线变化率及高温抗折强度(1 450 °C 1 h)。采用水冷法对 1 600 °C 3 h 处理后的试样进行抗热震性能测试(1 100 ~ 20 °C);采用静态坩埚法测试 1 600 °C 3 h 处理后试样的抗渣性能。抗渣试验装渣量为 60 g,粒径 < 0.5 mm,化学组成(w) 为: SiO₂ 17.90%, Al₂O₃ 21.43%, Fe₂O₃ 12.34%, CaO 26.36%, MgO 8.59%, TiO₂ 1.71%, Cr₂O₃ 0.28%, MnO 9.76%。

2 结果与讨论

2.1 镁质结合剂加入量对试样物理性能的影响

表 2 示出了镁质结合剂加入量对试样物理性能的影响。可知,当镁质结合剂加入量(w) 从 1% 增加至 2% 时,试样经不同温度处理后的强度显著增加;当镁质结合剂加入量增加至 3% (w) 时,试样经不同温度处理后的物理性能差异不大,但高温抗折强度开始下降;当镁质结合剂加入量超过 3% (w) 时,试样经不同温度处理后的常温强度也表现出下降的趋势。此外还发现,镁质结合剂的加入量对试样经中温和高温处理后的线变化不产生影响,几乎都表现为零膨胀。考虑到镁尖晶石质浇注料在高温下使用的整体性,有必要适当增加其在高温下的体积膨胀。

2.2 活性氧化铝微粉加入量对试样物理性能的影响

确定镁质结合剂加入量为 2% (w),测试试样经不同温度处理后的物理性能见表 3。由表 3 可知,当活性氧化铝微粉加入量(w) 由 1% 增至 3% 时,试样

表 2 不同镁质结合剂加入量的试样的物理性能
Table 2 Physical properties of specimens with different magnesia containing binder additions

项目	A	B	C	D	E	
体积密度 / (g · cm ⁻³)	110 °C 24 h	3.07	3.08	3.10	3.07	3.06
	1 000 °C 3 h	3.03	3.03	3.02	3.00	3.01
	1 600 °C 3 h	3.06	3.06	3.06	3.03	3.02
显气孔率 / %	110 °C 24 h	11.5	11.2	10.2	10.6	10.1
	1 000 °C 3 h	15.1	15.2	15.3	15.8	15.6
	1 600 °C 3 h	14.3	14.1	14.0	14.9	15.1
线变化率 / %	1 000 °C 3 h	0	0	+0.02	0	+0.03
	1 600 °C 3 h	+0.03	+0.02	+0.04	+0.02	+0.03
常温耐压强度 / MPa	110 °C 24 h	90.1	122.0	124.0	126.0	118.0
	1 000 °C 3 h	22.9	28.8	30.8	32.8	30.6
	1 600 °C 3 h	49.4	53.2	53.0	47.7	38.1
常温抗折强度 / MPa	110 °C 24 h	11.9	13.5	13.7	12.8	12.5
	1 000 °C 3 h	2.4	2.4	2.4	2.5	2.8
	1 600 °C 3 h	3.1	3.5	3.6	3.5	3.2
高温抗折强度 / MPa	1 450 °C 1 h	4.8	5.1	4.6	4.5	4.2

表 3 活性氧化铝微粉不同加入量的试样的物理性能
Table 3 Physical properties of specimens with different active alumina micropowder additions

项目	B	F	G	H	I	
体积密度 / (g · cm ⁻³)	110 °C 24 h	3.08	3.09	3.08	3.08	3.08
	1 000 °C 3 h	3.03	3.03	3.02	3.02	3.01
	1 600 °C 3 h	3.06	3.05	3.04	3.05	3.02
显气孔率 / %	110 °C 24 h	11.2	10.6	10.3	10.6	12.3
	1 000 °C 3 h	15.2	15.0	15.5	15.2	15.8
	1 600 °C 3 h	14.1	15.1	15.0	14.7	15.4
线变化率 / %	1 000 °C 3 h	0	+0.19	+0.33	+0.47	+0.44
	1 600 °C 3 h	+0.02	+0.10	+0.22	+0.39	+0.56
常温耐压强度 / MPa	110 °C 24 h	122.0	115.0	102.4	82.2	70.3
	1 000 °C 3 h	28.8	29.2	34.8	37.9	39.2
	1 600 °C 3 h	53.2	45.8	55.0	57.0	53.9
常温抗折强度 / MPa	110 °C 24 h	13.5	15.4	14.0	13.4	11.8
	1 000 °C 3 h	2.4	2.6	2.0	2.0	2.1
	1 600 °C 3 h	3.5	4.0	4.9	5.0	4.2
高温抗折强度 / MPa	1 450 °C 1 h	5.1	5.4	6.4	4.8	4.9

的常温强度下降很快,但其经 1 000 和 1 600 °C 处理后的强度及 1 450 °C 时的高温抗折强度却表现为增加的趋势;当活性氧化铝微粉加入量(w) 增至 4% 时,试样高温处理后的强度变化趋于平缓,而高温抗折强度开始下降;此外还发现随活性氧化铝微粉加入量的增加,试样经 1 000 和 1 600 °C 处理后的线膨胀率也随之增加。

对 1 000 和 1 600 °C 处理后的试样 I(活性氧化铝微粉加入质量分数为 5%) 进行 XRD 分析的图谱见图 1。从图 1 发现:试样的物相只有方镁石和镁铝尖晶石,无刚玉相,这表明试样升温至 1 000 °C 时,基质

中的活性氧化铝微粉即已与活性氧化镁微粉发生显著烧结反应,并完全转化为镁铝尖晶石。镁铝尖晶石形成的陶瓷结合有利于试样强度的提高,同时也使试样的线膨胀率增大。综合比较各试样的物理性能,活性氧化铝微粉的合适加入量应为 3% (w)。

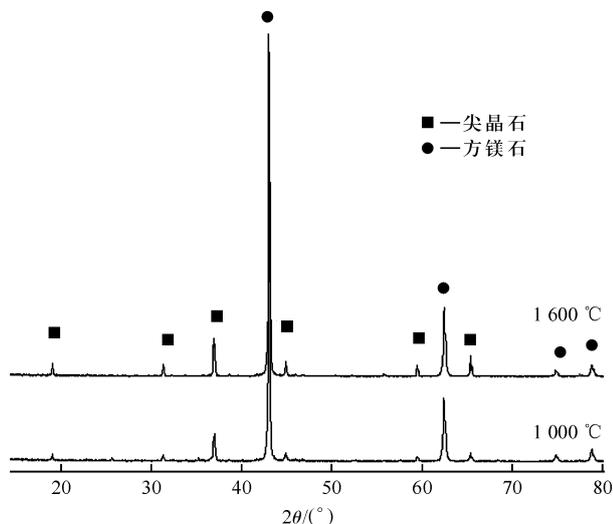


图 1 试样 I 分别经 1 000 和 1 600 °C 处理后的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD patterns of specimen I fired at 1 000 and 1 600 °C, respectively

试样 G 经 1 600 °C 处理后的显微结构见图 2。从图 2 可以发现,基质中的镁砂细粉和尖晶石结合紧密,但它们与镁砂骨料之间大多存在约 10 μm 的裂纹,这应是骨料和基质的热膨胀系数失配所致,这在一定程度上减弱了材料的机械强度;但另一方面却能使其在经受剧烈热冲击时有效的释放热应力,大大改善其抗热震性能。

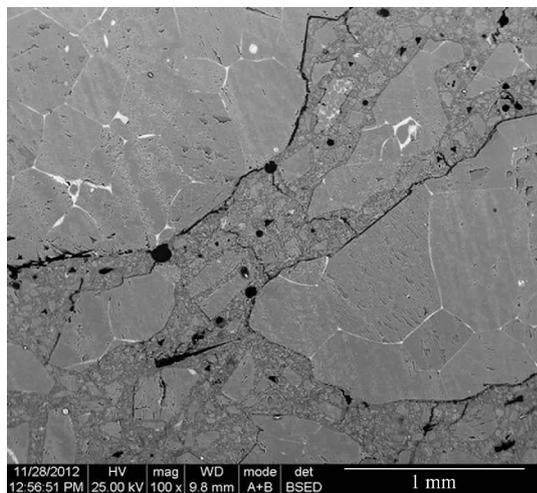


图 2 试样 G 经 1 600 °C 处理后的显微结构
Fig. 2 Microstructure of specimen G fired at 1 600 °C

2.3 与烧成镁尖晶石砖性能的比较

确定试样 G 为镁尖晶石质浇注料的合适配方,将其与优质烧成镁尖晶石砖 N 的物理性能比较。优质烧成镁尖晶石砖以电熔镁砂、烧结镁砂和镁铝尖晶石

为主要原料,高压成型后经高温烧成制备,使用于 RH 炉的上部槽,其物理性能见表 4。对比表 3 和表 4 可知:试样 G 经烘烤和 1 600 °C 处理后的致密度比试样 N 的大,线膨胀率与试样 N 的相近,但高温处理后的耐压强度和抗折强度则比试样 N 的小。

表 4 烧成镁尖晶石砖的物理性能
Table 4 Physical properties of fired magnesia-spinel brick

热处理条件	110 °C 24 h	1 600 °C 3 h
体积密度/(g·cm ⁻³)	3.00	2.96
显气孔率/%	14.6	16.8
耐压强度/MPa	68.0	66.9
抗折强度/MPa	10.3	9.1
线变化率/%		+0.24
高温抗折强度/MPa(1 450 °C 1 h)	8.0	8.0

试样 G、N 经 1 100 °C 水冷抗热震试验循环 7 次后的外观形貌见图 3。可以发现试样 G 表面虽有裂纹,但仍保持完整形状,而试样 N 则已完全崩裂。试样 G 具有更好的抗热震性能,应归因于其特殊的骨料和基质间的微细裂纹结构(见图 2)。

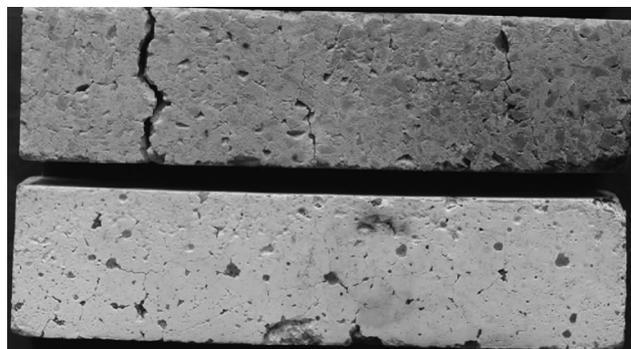


图 3 试样 G、N 抗热震试验后的形貌(上为 N,下为 G)
Fig. 3 Photograph of specimens G (lower one) and N (upper one) after thermal shock resistance test

试样 G、试样 N 经 1 600 °C 静态坩埚法抗渣试验后的剖面照片见图 4。可见两试样均表现出很好的抗渣侵蚀性能和较差的抗渣渗透性能。比较两试样的抗渗透性能发现:试样 G 被渣渗透的面积大于试样 N 的,但其坩埚中的残渣量也多于试样 N 的,因渗透面积仅展示剖面的渗透情况,故从残渣量来评判两试

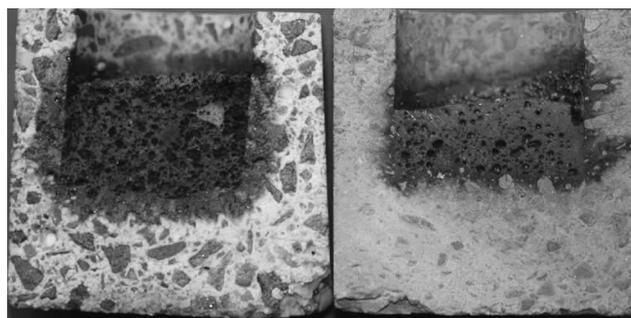


图 4 试样于 1 600 °C 抗渣试验后的剖面照片(左为 G,右为 N)
Fig. 4 Section photos of specimen G (left) and N (right) after slag resistance test at 1 600 °C

样的抗渗透性能更具代表性。因此,试样G的抗渣渗透性能比试样N的好,这应与试样G具有更高的致密度和全电熔镁砂配料有关(试样N中含有烧结镁砂)。

3 结论

(1) 镁质结合剂的合适加入量为2% (w),它的水化和凝聚作用能明显提高试样的结合强度,并使试样经高温处理后保持良好的体积稳定性;活性氧化铝微粉的合适加入量为3% (w),它的加入促进了试样的烧结,并能提高试样的高温抗折强度。

(2) 所研制的镁尖晶石质浇注料与RH炉上部槽用烧成镁尖晶石砖相比,高温强度较低,抗渣侵蚀性能和线膨胀率相当,抗渣渗透性能和抗热震性能更好。

参考文献

[1] 陈俊红,封立杰,封吉胜,等. 镁铁铝尖晶石砖的应用进展[J]. 中

国水泥,2011(8):64-66.

- [2] Rodríguez E, Castillo G A, Contreras J *et al.* Hercynite and magnesium aluminate spinels acting as a ceramic bonding in an electrofused MgO-CaZrO₃ refractory brick for the cement industry [J]. *Ceram Int* 2012, 38(8):6769-6775.
- [3] 郑贻裕,牟济宁,沈钟铭. 加强耐火材料研发技术应用,适应宝钢炼钢技术发展[J]. *耐火材料* 2011, 45(5):345-349.
- [4] 李友胜,李楠. α -Al₂O₃ 微粉对镁质浇注料性能的影响[J]. *武汉科技大学学报* 2007, 30(1):23-25.
- [5] 吴椿烽,高里存. 镁铝尖晶石细粉对镁质浇注料物理性能的影响[J]. *工业炉* 2008, 30(3):34-37.
- [6] Salomão R, Pandolfelli V C. Citric acid as anti-hydration additive for magnesia containing refractory castables [J]. *Ceram Int*, 2011, 37(6):1839-1842.
- [7] 魏耀武,李楠,杨熹文. SiO₂ 微粉结合镁质浇注料的基质组成与抗渣性能[J]. *耐火材料* 2001, 35(2):69-71.
- [8] Sako E Y, Braulio M A L, Pandolfelli V C. Microstructural evolution of magnesia-based castables containing microsilica [J]. *Ceram Int*, 2012, 38(7):6027-6033.

Development of high performance magnesia-spinel based castable/Fang Binxiang, Shen Mingke, Gao Xiong, Wu Bin, Du Bo//*Naihuo Cailiao*. -2013, 47(5):370

Abstract: A series of magnesia-spinel based castable specimens were prepared by vibration method using fused magnesite (≤ 8 and ≤ 0.088 mm) and spinel powder (≤ 0.088 mm) as main starting materials. Influences of magnesia-containing binder and active alumina micropowder additions (both were 1%, 2%, 3%, 4% and 5% in mass, respectively) on physical properties of castable specimens treated at 110, 1 000 and 1 600 °C, respectively, were discussed, and the castable specimen based on the appropriate formulation was compared with fired magnesia-spinel based brick for RH degasser on physical properties, thermal shock resistance and slag resistance. The results show that when the magnesia binder addition increases from 1% to 2%, the strengths of the specimens fired at different temperatures increase obviously, but when it exceeds 2%, the strengths of the specimens fired at different temperatures, especially hot modulus of rupture at 1 450 °C, decrease gradually; when active alumina micropowder addition increases from 1% to 3%, the strength of the specimens treated at 110 °C decreases quickly, but the strength and linear expansion rate of the specimens fired at 1 000 and 1 600 °C as well as hot modulus of rupture increase significantly; however, when active alumina micropowder addition exceeds 3%, hot modulus of rupture begins to decrease; compared with fired magnesia-spinel based brick, the designed castable specimen fired at 1 600 °C has the characteristics of high density and micro-cracks existence between the aggregates and the matrix, so it has better thermal shock resistance and slag resistance but lower strength at high temperatures.

Key words: magnesia-containing binder; active alumina micropowder; thermal shock resistance; slag resistance; castable

First author's address: Zhejiang Zili Co., Ltd., Shangyu 312300 Zhejiang, China