

Al₂O₃-MgAl₂O₄-C 耐火材料的 尖晶石化与性能

摘要: 研究了 MgO 和 Al₂O₃ 的粒度对 Al₂O₃-MgAl₂O₄-C 耐火材料中的尖晶石形成及其伴随的重烧永久线变化和显微结构的影响, 每次循环加热时, 在 1 600℃保温 2h 的条件下进行。结果发现, 尖晶石的形成率及其伴随的体积膨胀非常依赖反应物的活性和粒度。当反应物很细以及活性大时, 有大量的尖晶石形成; 反之, 反应物较粗且活性低时, 尖晶石形成及其伴随的膨胀可以忽略不计。具有中等活性的氧化镁和氧化铝可形成具有最佳永久线变化率的耐火材料, 且永久线变化率随着加热次数的增加不断增大。SEM 照片显示, 在 Al₂O₃-MgAl₂O₄-C 耐火材料中, 尖晶石相在氧化铝晶粒之间形成, EDX 分析表明, 形成的尖晶石相基本上为化学计量比组成。

关键词: 烧结; 热膨胀; 耐火材料; 尖晶石

中图分类号: TQ175.71

文献标识码: B

文章编号: 1673-7792 (2011) 03-0028-03

1 前言

含碳耐火材料如 MgO-C 和 Al₂O₃-C 已经广泛用于钢包内衬上。由于高铝砖的结构剥落使得钢包寿命降低。MgO-C 砖和 Al₂O₃-C 砖的残余膨胀为负值或残余膨胀小, 造成内衬连接处磨损。这些耐火材料通常由大于 80% 的 MgO (或 Al₂O₃)、10%~15% 的石墨以及少量的树脂和抗氧化剂构成。由于炼钢工艺的快速发展, 需要耐火材料与炼钢工艺条件有一个更精确的匹配, 因而 Al₂O₃-MgAl₂O₄-C 砖变得非常重要。在钢包中, Al₂O₃-MgAl₂O₄-C 砖比普通高铝砖和白云石砖具有更优异的性能。

有研究发现, 当不烧 Al₂O₃-MgAl₂O₄-C 耐火材料在高于 1 000℃受热时, 通过固相反应途径形成镁铝尖晶石。尖晶石的形成 (利用其构成氧化物, 例如 MgO 和 Al₂O₃) 伴随有 5% 的体积膨胀, 使得砖中的气孔体积显著减小。由于这个体积膨胀, Al₂O₃-MgAl₂O₄-C 砖在使用期间产生残余膨胀, 即永久线变化率为正值。耐火材料的膨胀使耐火内衬成为一个整体, 这意味着金属/渣通过砖缝渗透和侵蚀的可能性降低。镁铝尖晶石具有优异的物理和化学性能。已有报道称, 原位尖晶石的存在对耐火材料产生积极的影响, 使其具有较好的抗侵蚀性和抗热震性。

有报道称, 有永久膨胀的尖晶石的形成反应非常依赖反应氧化物的种类和粒度。本工作的目

的是研究形成尖晶石的氧化物的粒度和反应性对尖晶石化及其伴随的永久线变化 (反复几次热循环后) 的影响。为了开发出显微结构和性能改进的 Al₂O₃-MgAl₂O₄-C (AMC) 耐火材料, 在 Al₂O₃-C 组成中选择和使用具有最佳尖晶石形成的试样。

2 试验过程

为了开发尖晶石, 本试验所使用的主要原料有: 烧结镁砂、电熔镁砂、板状氧化铝和煅烧氧化铝。将电熔镁砂和板状氧化铝破碎、研磨过 20 目 (BS) 筛。所有原料都进行化学和矿物分析。对于使用不同氧化镁和氧化铝的试样组成 (如表 1 所示), 根据 MgO:Al₂O₃ 之比, 选择最终试样中含有 Al₂O₃72% 的组成。将所有原料与 5% 聚乙烯醇 (PVA) 溶液 (结合剂) 均匀混合后, 在 100MPa 压力下单轴加压成 0.6cm×0.6cm×0.6cm 的棒状试样。生坯试样在 (110±5)℃干燥后, 在 1 600℃下热处理保温 2h, 冷却到室温, 连续循环 3 次。热处理在程序控制的氧化气氛炉中进行, 以 5℃·min⁻¹ 的加热速率加热到 1 000℃, 接着以 3℃·min⁻¹ 加热到最终烧成温度。每次热处理后, 测量试样的尺寸变化, 并利用 XRD 技术分析相组成。磨细的粉末试样的 XRD 图谱使用 Philips X-射线衍射仪检测, 该衍射仪采用镍过滤的 CuKα 射线, 布拉格角范围为 15~65°。根据分析结果, 选择最佳的尖晶石试样组成, 并在开发 Al₂O₃-MgAl₂O₄-C 耐火材料试验中使用。

利用各种粒度的煅烧矾土、煅烧氧化铝、电熔镁砂、石墨、抗氧化剂以及树脂结合剂，开发 Al_2O_3 - $MgAl_2O_4$ -C (AMC) 耐火材料，试样组成如表 2 所示。石墨含量为 8%，使用 Al 粉作抗氧化剂，加入量为 2%。在 180MPa 的压力下单轴加压成型尺寸为 75mm×75mm×75mm 的耐火砖，并在 180℃ 热处理 24h。检测热处理后砖的体积密度、显气孔率、常温耐压强度以及 1 600℃ 时的永久线变化率。利用扫描电镜 (SEM) 分析显微结构特征，利用 EDX 进行元素分析。显气孔率和体积密度根据阿基米德原理采用传统的排液法进行测定。将 1 600℃ 炭化后的 AMC 砖表面抛光后进行 SEM 研究。AMC 砖的炭化是将试样放入氧化铝坩埚中埋石墨粉，保持还原气氛，在 1 600℃ 热处理 2h。

表 1 合成尖晶石的试样组成

试样编号	MgO 源	Al ₂ O ₃ 源
FMTA	电熔镁砂	板状氧化铝
CMTA	烧结镁砂	板状氧化铝
FMCA	电熔镁砂	煅烧氧化铝
CMCA	烧结镁砂	煅烧氧化铝

表 2 Al_2O_3 - $MgAl_2O_4$ -C 耐火材料试样的组成

成分	含量/%
煅烧矾土	
2~6mm	20.0
0.5~2mm	40.0
0~0.5mm	20.0
煅烧氧化铝	10.0
电熔镁砂	10.0
石墨	8.0
Al粉	2.0
树脂结合剂	4.0

3 结果和讨论

用来合成尖晶石的氧化铝和氧化镁的化学分析见表 3。所有原料的纯度超过 97%。氧化铝和氧化镁的晶相分别为刚玉和方镁石。煅烧和电熔氧化镁含有杂质 CaO 量相同。含有不同 MgO 和 Al_2O_3 反应物的试样组成如表 1 所示。这些试样经 1 600℃、2h 热处理后，永久线变化率值随加热循环次数的变化状况如图 1 所示。图 1 显示，当两种反应物都是粗颗粒时，如电熔镁砂和板状氧化铝 (FMTA)，随着循环次数的增加，膨胀率一直很低，当反应物较细和高活性时，由于形成的尖晶石量较多，在第 1 次加热时的膨胀就非常

大。膨胀率在随后的热循环中缓慢降低。这些试样第 1 次循环后的 XRD 图谱如图 2 所示。在 FMTA 试样中，尖晶石几乎不存在，并且看到大量 MgO 和 Al_2O_3 衍射峰。在 CMCA 试样中，几乎完全形成尖晶石，未反应的 Al_2O_3 和 MgO 很少。其他两种组成尖晶石形成反应程度中等。因此，从膨胀率稳定的角度来看，板状氧化铝和煅烧氧化镁 (CMCA) 以及电熔镁砂和煅烧氧化铝 (FMCA) 的联合使用是最合适的。由于高比表面积和小晶粒尺寸的煅烧氧化镁有水化的倾向，因此，使用电熔氧化镁和煅烧氧化铝 (FMCA) 作为合成尖晶石的组成来开发 Al_2O_3 - $MgAl_2O_4$ -C 耐火材料。

表 3 合成尖晶石的氧化物的化学分析/%

组成	板状氧化铝	煅烧氧化铝	电熔镁砂	煅烧氧化镁
Al ₂ O ₃	99.5	99.3	0.2	0.3
Fe ₂ O ₃	-	-	0.05	0.5
MgO	-	-	98.9	97.1
CaO	-	-	0.8	1.7
Na ₂ O	-	0.3	-	0.04

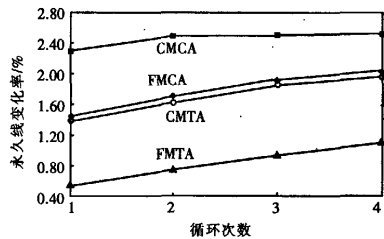


图 1 加热 (1 600℃) 循环次数与不同尖晶石组成的试样永久线变化率之间的关系

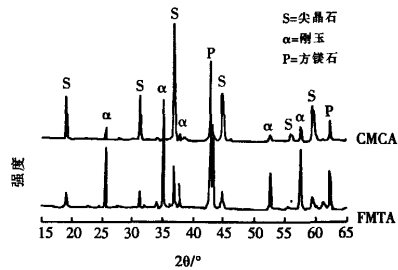


图 2 第 1 次加热后尖晶石组成的试样 XRD 图谱 (CMCA 和 FMTA)

FMCA 的中等活性将会控制循环加热时尖晶石的形成及其带来的正永久线变化率。图 3 显示了 FMCA 试样在 1 600℃ 多次加热后的相变化。从

图3中可以观察到尖晶石的形成量随着加热次数的增加逐渐增多,甚至在第3次之后,尖晶石形成反应仍然没有完成,仍有一些未反应的氧化镁和氧化铝相,这是FMCA试样膨胀可控的主要原因。

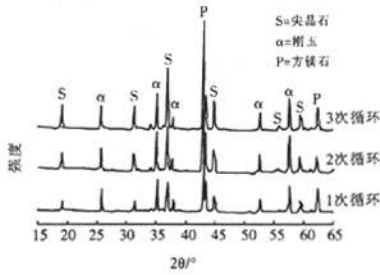


图3 FMCA尖晶石试样的相组成随着加热循环次数的变化

采用FMCA尖晶石组成并经180℃热处理后的 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgAl}_2\text{O}_4\text{-C}$ 耐火砖的物理性能如表4所示。试样炭化前后的体积密度和显气孔率结果非常好,常温耐压强度高达50MPa。加热3次后的永久线变化率分别为+1.50%、+1.70%和+1.95%,表明耐火材料中的尖晶石形成可以控制。

表4 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgAl}_2\text{O}_4\text{-C}$ 耐火材料试样的性能

性能指标	数值
体积密度/($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	3.09
显气孔率/%	3.5
炭化后体积密度/($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	3.01
炭化后显气孔率/%	11.5
常温耐压强度/MPa	50
永久线变化率(1600℃, 2h) /%	
第1次加热后	+1.50
第2次加热后	+1.70
第3次加热后	+1.95

开发的耐火砖炭化后的SEM照片如图4所示,从中可以看到不同粒度的煅烧矾土,也观察到镁铝尖晶石相(白色的相)分布在氧化铝晶粒之间。晶粒之间的原位尖晶石起着陶瓷结合的作用,同时控制着耐火材料的永久线变化率。白色晶界相的EDX光谱(图5)表明在晶界处形成了尖晶石。定量分析表明形成的尖晶石基本上属于化学计量比组成。

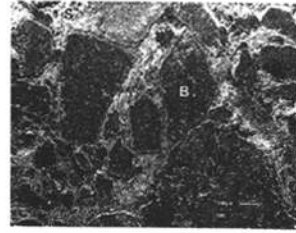


图4 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgAl}_2\text{O}_4\text{-C}$ 耐火砖的SEM显微结构照片

B—煅烧矾土颗粒; S—晶界尖晶石相

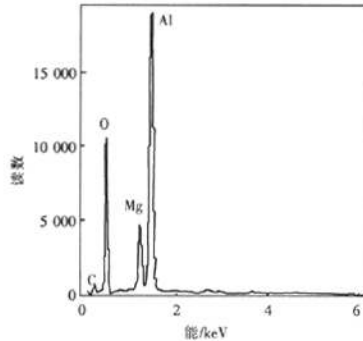


图5 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgAl}_2\text{O}_4\text{-C}$ 耐火材料中白色晶界相的EDX光谱

4 结论

尖晶石形成非常依赖于原料氧化镁和氧化铝的粒度和活性。使用具有中等活性的尖晶石反应物合成的尖晶石,其永久线变化率可得到最佳值且为正值。开发的 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgAl}_2\text{O}_4\text{-C}$ 耐火砖在连续加热几次后的永久线变化率最佳,强度增大,炭化气孔率降低。尖晶石化及其伴随的膨胀可通过优化氧化铝及氧化镁的粒度和活性来控制。使用电熔氧化镁和煅烧氧化铝合成尖晶石,效果最佳。显微结构和EDX分析显示,尖晶石形成于氧化铝晶粒之间,尖晶石作为晶粒之间的结合相,保持耐火材料的强度和永久线变化率,而且基本上属于化学计量比组成。

赵瑞 编译自《Ceramics International》, 2010,

Vol.36: 1189-1192

杨杨 校

收稿日期: 2010-09-18

作者: [赵瑞](#)
作者单位:
刊名: [耐火与石灰](#)
英文刊名: [REFRACTORIES & LIME](#)
年, 卷(期): 2011, 36(3)

本文读者也读过(10条)

1. [全荣](#) [超高温施工型碳结合喷补料](#) [期刊论文]-[耐火与石灰](#)2011, 36(3)
2. [张玲利](#). [罗旭东](#). [张国栋](#). [刘海啸](#). [Zhang Lingli](#). [Luo Xudong](#). [Zhang Guodong](#). [Liu Haixiao](#) [尖晶石对凝胶结合氧化铝空心球浇注料性能的影响](#) [期刊论文]-[耐火与石灰](#)2011, 36(3)
3. [刘国齐](#). [李红霞](#). [杨彬](#). [杨金松](#) [层次分析法及其在耐火材料中的应用](#) [期刊论文]-[耐火材料](#)2001, 35(6)
4. [王振良](#) [出铁沟用高碳含量浇注料](#) [期刊论文]-[耐火与石灰](#)2011, 36(3)
5. [王少立](#) (编译). [李连洲](#) (校) [添加ZrO₂对镁尖晶石耐火材料的性能及微观结构的影响](#) [期刊论文]-[耐火与石灰](#)2011, 36(4)
6. [霍素真](#). [李连洲](#) [玻璃熔窑蓄热室用镁尖晶石耐火材料](#) [期刊论文]-[国外耐火材料](#)2004, 29(4)
7. [孙来胜](#). [SUN Lai-sheng](#) [Ausmelt炉耐火材料的改进](#) [期刊论文]-[中国有色冶金](#)2008(3)
8. [刘开琪](#). [宋慎泰](#). [洪彦若](#). [孙加林](#) [凝胶注模成型制备刚玉-尖晶石耐火材料](#) [期刊论文]-[耐火材料](#)2004, 38(5)
9. [刘英军](#). [LIU Ying-jun](#) [改性沥青与基质沥青的不同性状表现](#) [期刊论文]-[北方交通](#)2008(10)
10. [张国富](#) [由尖晶石凝胶体形成的纳米级显微结构](#) [期刊论文]-[耐火与石灰](#)2010, 35(5)

本文链接: http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical_gwnhcl201103011.aspx