

不同添加剂对镁质浇注料性能的影响

闵振兴¹⁾ 杨德凯²⁾ 罗旭东¹⁾ 张国栋¹⁾ 徐延浩³⁾

(1. 辽宁科技大学高温材料与镁资源学院, 鞍山 114051;

2. 中冶焦耐工程技术有限公司, 大连 116085; 3. 鞍钢集团股份公司炼钢总厂, 鞍山 114021)

摘要: 以电熔镁砂和高纯镁砂为主要原料制备了镁质浇注料, 研究了不同添加剂对镁质浇注料性能的影响。研究表明, 5种添加剂中, 加入氧化铝微粉的镁质浇注料经1100℃和1500℃烧后的体积密度最大, 浇注料基质中形成的方镁石/镁铝尖晶石复相结构有利于提高试样的抗热震性。加入氧化铬、铝铬渣和焦宝石的镁质浇注料, 其抗热震性均高于未加入添加剂的镁质浇注料的该项性能。

关键词: 镁质浇注料; 抗热震性; 添加剂

中图分类号: TQ175.12 **文献标识码:** A **文章编号:** 1673-7792 (2013) 03-0013-04

Effects of different additives on magnesia castables

Min Zhenxing¹⁾ Yang Dekai²⁾ Luo Xudong¹⁾ Zhang Guodong¹⁾ Xu Yanhao³⁾

(1. College of High-temperature Material and Magnesium Resource Engineering of Liaoning University of Science and Technology, Anshan 114051, China;

2. ACRE Coking & Refractory Engineering Consulting Corporation, MCC, Dalian 116085, China;

3. Steelmaking Plant of Anshan Iron and Steel Company, Anshan 114021, China)

Abstract: In this paper, we study the effect of different additives on magnesia castables made of fused magnesite and high purity magnesite as main raw materials. The result shows that compared with other five additives, magnesia castables added with alumina additive reaches maximum bulk density when burnt at 1100℃ and 1500℃; the complex structure of periclase and magnesium aluminate spinel formed in the castables matrix can improve the thermal shock resistance; the magnesia castables added with chromium oxide, alumina-chrome slag and flint clay has a better thermal shock resistance than the additive-free castables.

Key words: Magnesia castables; Thermal shock resistance; Additive

随着洁净钢及炉外精炼技术的发展, 冶炼条件愈来愈苛刻, 镁质浇注料因其良好的高温性能和抗金属和碱性渣侵蚀性等优点, 引起了国内外广大科研人员的普遍关注。二氧化硅微粉结合的镁质浇注料因具有良好的抗侵蚀性能和高耐火性能而被广泛使用。但镁质材料固有的热膨胀系数大, 抗热震性差, 易于剥落的缺点极大地降低了镁质浇注料的使用寿命。通过加入添加剂可以实现镁质浇注料在特殊环境下的使用, 改善镁质浇注料的常温性能、中温

性能、抗热震性等各项性能。本文选择5种不同种类的添加剂, 其中包括氧化物、碳化物、工业废渣以及天然矿物, 通过分析不同种类添加剂对镁质浇注料性能的影响, 研究出了不同种类添加剂对镁质浇注料的作用机理。

1 实验

1.1 原料

实验选用5~3mm、3~1mm、1~0mm电熔镁砂

收稿日期: 2012-12-26

作者简介: 闵振兴 (1989-), 男, 本科生

和 <0.074mm 的高纯镁砂作为主要原料,通过添加二氧化硅微粉制备凝胶结合镁质浇注料。添加剂包括氧化铝微粉、氧化铬微粉、铝铬渣、焦宝石和碳化硅细粉,试验原料及添加剂化学指标如表 1 所示。试验用碳化硅为工业用碳化硅细粉。

1.2 配方

试验基础配方中骨料和细粉含量分别为 62% 和 38%。试验浇注料骨料包括 5~3mm、3~1mm 和 1~0mm 电熔镁砂,基质为高纯镁砂细粉、二氧化硅微粉和添加剂。试验配方如表 2 所示。

表 1 试验原料化学组成 / %

原料	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	Fe ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃
5~3mm、3~1mm、1~0mm 电熔镁砂	0.63	0.13	98.25	0.42	0.44	-
<0.074mm 高纯镁砂	0.54	0.15	97.52	0.83	0.55	-
二氧化硅微粉	97.5	0.12	-	0.16	-	-
氧化铝微粉	0.15	99.10	-	-	-	-
氧化铬微粉	-	0.12	-	-	0.02	99.23
铝铬渣细粉	5.07	70.70	3.45	1.21	0.63	11.20
焦宝石细粉	52.17	44.32	-	0.34	1.34	-

表 2 试验配方 / %

原料	0#	1#	2#	3#	4#	5#
5~3mm、3~1mm 电熔镁砂	44	44	44	44	44	44
1~0mm 电熔镁砂	18	18	18	18	18	18
二氧化硅微粉	3	3	3	26	21	16
防爆剂(外加)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
减水剂(外加)	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
高纯镁砂细粉	35	30	30	30	30	30
氧化铝微粉	-	5	-	-	-	-
氧化铬微粉	-	-	5	-	-	-
铝铬渣细粉	-	-	-	5	-	-
焦宝石细粉	-	-	-	-	5	-
碳化硅细粉	-	-	-	-	-	5

1.3 制备与检测

将试验物料按表 2 配方置于搅拌桶中,对物料进行混炼,加水量为 5%~7%;混炼后物料振动成型,成型尺寸为 40mm×40mm×160mm;将试样于室温养护 24h 后,再于 110℃ 干燥 24h;干燥后试样分别在 1100℃ 和 1500℃ 条件下保温 2h 烧成,随后冷却至室温。

对热处理后镁质浇注料试样按不定形耐火材料检测标准进行体积密度、显气孔率、常温耐压强度、抗热震性检测。抗热震性检测通过计算热震前后试样常温耐压强度保持率来间接反映,试验对经过 1500℃ 保温 2h 烧后镁质浇注料试样进行 1 次 1100℃ 水冷热循环后,对试样常温耐压强度进行了检测。

2 结果与讨论

2.1 不同添加剂对镁质浇注料体积密度和显气孔率的影响

图 1 和图 2 分别显示了不同添加剂对镁质浇注

料试样体积密度和显气孔率的影响。从图中不同添加剂对经过 110℃ 保温 24h 干燥后浇注料试样体积密度影响可以看出,加入添加剂均不同程度地提高了镁质浇注料试样的体积密度。经过 1100℃ 和 1500℃ 烧后的镁质浇注料试样中,加入氧化铝微粉的镁质浇注料试样的体积密度最高;加入焦宝石细粉的镁质浇注料经 1500℃ 烧后试样体积密度最小;加入铝铬渣的镁质浇注料经 1100℃ 烧后试样体积密度最小。分析认为镁质浇注料中加入氧化铝微粉有利于原位镁铝尖晶石的生成,镁质浇注料基质中形成方镁石/镁铝尖晶石复相结构提高了烧后镁质浇注料基质的致密度。焦宝石作为一种经过高温煅烧后的天然矿物,反应活性相对较差,加入焦宝石的烧后镁质浇注料试样体积密度相对较小。而加入氧化铬微粉的镁质浇注料经 1100℃ 和 1500℃ 烧后试样体积密度明显增大,说明提高煅烧温度有利于浇注料试样致密性的增大。加入碳化硅的镁质浇注料随着煅烧温度升高,碳化硅材料的氧化作用以及氧化形成的二氧化硅均会促进镁质浇注料中高温相镁

橄榄石的生成,形成镁橄榄石/镁铝尖晶石复相结构。由于碳化硅材料的氧化作用,经1500℃烧后镁质浇注料较经1100℃烧后镁质浇注料试样体积密度增大趋势相对不明显。图2显示不同添加剂对镁质浇注料试样显气孔率的影响与不同添加剂对镁质浇注料试样体积密度的影响表现出相反的趋势。

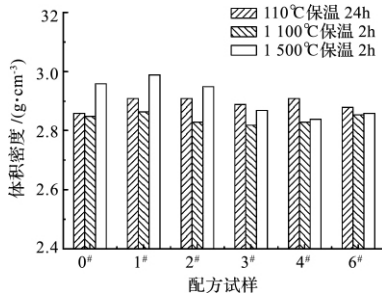


图1 不同添加剂对镁质浇注料试样体积密度的影响

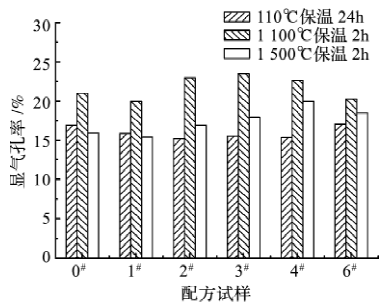


图2 不同添加剂对镁质浇注料试样显气孔率的影响

2.2 不同添加剂对镁质浇注料常温耐压强度的影响

图3显示不同添加剂对镁质浇注料常温耐压强度的影响。从图中经110℃干燥后镁质浇注料常温耐压强度的变化趋势可以看出,加入不同添加剂的镁质浇注料试样干燥后常温耐压强度变化不大。加入氧化铬微粉的镁质浇注料试样经1100℃和1500℃烧后常温耐压强度最大,氧化铬微粉与浇注料基质中高纯镁砂形成镁铬尖晶石增加了镁质浇注料的直接结合程度,有利于镁质浇注料常温耐压强度的增大;加入铝铬渣的镁质浇注料试样经1500℃烧后的常温耐压强度最小,加入焦宝石的镁质浇注料试样经1100℃烧后的常温耐压强度也较小。根据镁质浇注料试样烧后体积密度和显气孔率的分析结果可知,焦宝石熟料反应活性较弱,不利于镁质浇注料试样烧后常温耐压强度增大;加入碳化硅的镁质浇注料高温氧化形成的高活性二氧化硅与电熔镁砂形成稳定的镁橄榄石结合相,方镁石/镁橄榄石的复相结构提高了镁质浇注料试样烧后的常温耐压强度。

2.3 不同添加剂对镁质浇注料抗热震性的影响

图4显示不同添加剂对镁质浇注料试样热震前后常温耐压强度以及常温耐压强度保持率的影响趋势。从图中镁质浇注料热震前后常温耐压强度保持率的变化趋势可以看出,加入氧化铝微粉的镁质浇注料试样热震前后常温耐压强度保持率最大,试样的抗热震性最好。分析认为镁质浇注料中由于加入氧化铝,浇注料基质中形成方镁石/镁铝尖晶石复相结构。方镁石与镁铝尖晶石均为等轴晶系,方镁石的热膨胀系数约为镁铝尖晶石的热膨胀系数的2倍,二者差距较大,烧后浇注料试样结构中形成的微小裂纹组织可以分散烧后镁质浇注料试样由于温度变化所形成的热应力,阻止裂纹的扩展,提高浇注料试样的抗热震性。加入碳化硅的镁质浇注料经高温氧化以及形成镁橄榄石的过程中,虽然镁质浇注料中形成了镁橄榄石/方镁石复相结构,但由于镁橄榄石属于正交晶系,属于抗热震性差的矿物,并且二者热膨胀系数相差不大,因此结构中形成微小裂纹的可能相对较小或较少,不利于提高镁质浇注料的抗热震性,加入碳化硅的镁质浇注料的抗热震性最差。加入氧化铬、铝铬渣和焦宝石的镁质浇注料抗热震性均高于未加入添加剂的0#试样的抗热震性。分析认为加入氧化铬的镁质浇注料形成镁铬尖晶石或镁铝铬尖晶石固溶体可以提高镁质浇注料的抗热震性,而加入铝铬渣的镁质浇注料与加入氧化铬的试

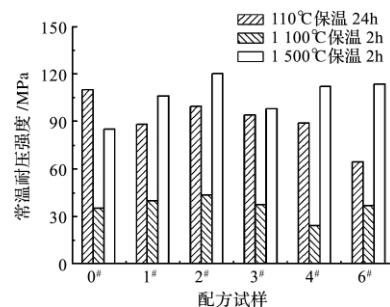


图3 不同添加剂对镁质浇注料试样常温耐压强度的影响

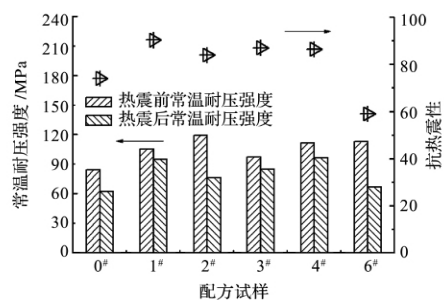


图4 不同添加剂对镁质浇注料试样抗热震性的影响

样相似,镁质浇注料中易形成镁铬尖晶石和镁铝铬尖晶石固溶体,加入焦宝石的镁质浇注料,高温条件下形成堇青石的可能性较大,形成的结构复相材料也有利于提高镁质浇注料的抗热震性。

3 结论

镁质浇注料中加入氧化铝微粉,经 1 100℃ 和 1 500℃ 烧后试样体积密度最大,显气孔率最小,镁质浇注料基质中形成的方镁石/镁铝尖晶石复相结构有利于提高试样热震前后常温耐压强度保持率,

试样的抗热震性相对较好。加入焦宝石细粉的镁质浇注料试样经 1 500℃ 烧后体积密度最小,加入铝铬渣的镁质浇注料试样经 1 100℃ 烧后体积密度最小。加入氧化铬微粉的镁质浇注料试样经 1 100℃ 和 1 500℃ 烧后体积密度明显增大,说明提高煅烧温度有利于浇注料试样致密性的增大。加入氧化铬、铝铬渣和焦宝石的镁质浇注料试样的抗热震性均高于未加入添加剂的镁质浇注料试样的该项指标。

李连洲 编辑

(上接第 12 页)

表 4 的统计结果表明,本方法具有良好的精密度。

2.4 准确度试验

为确保方法的准确度满足分析允许误差的要求,对各类生产试样,做了大量的对照试验,即用 X 射线荧光光谱法检测与化学法检测的数据对比,见表 5。从表中数据分析,证明本方法分析结果的准确度能满足分析要求。

表 5 方法准确度试验

样品编号	CaO	MgO	SiO ₂
1#石灰(荧光值)	90.13	-	0.58
1#石灰(化学值)	90.17	-	0.55
2#石灰(荧光值)	92.41	-	0.86
2#石灰(化学值)	92.41	-	0.89
3#生石灰(荧光值)	89.98	-	0.28
3#生石灰(化学值)	90.39	-	0.30
4#生石灰(荧光值)	89.74	-	0.58
4#生石灰(化学值)	89.27	-	0.60
5#石粉(荧光值)	54.85	-	0.68
5#石粉(化学值)	54.50	-	0.70
6#轻烧白云石(荧光值)	52.04	27.40	0.41
6#轻烧白云石(化学值)	52.44	27.12	0.40
7#白粉(荧光值)	32.97	21.38	0.65
7#白粉(化学值)	32.50	21.28	0.67
8#白云石(荧光值)	48.16	27.26	1.37
8#白云石(化学值)	47.83	26.92	1.41
9#轻烧白云石(荧光值)	46.86	25.99	1.33
9#轻烧白云石(化学值)	46.51	25.79	1.30
10#白云石(荧光值)	31.62	21.38	1.26
10#白云石(化学值)	31.40	21.28	1.29

2.5 分析时间的对比

采用传统的化学湿法分析各类溶剂,一个人独

立完成以上三项元素测定需用 3~4h 的时间,现在除了灼烧需要 0.5h 外,从压片到测定,只需 3min 就可完成几个元素的测定,工作效率大大提高。

3 结论

(1) 本方法灼烧减量测定结果的准确性很重要,由于样品含量是根据灼烧减量换算的,灼烧后样品一定要放在干燥器中冷却至室温再称重。

(2) 利用压片法测试溶剂,速度快,降低了分析一个试样的时间,而且不破坏试样,节约了大量的试剂及人力,满足了目前快节奏的生产要求。

参考文献

- [1] 袁秀茹,余宇,赵峰,等. X 射线荧光光谱法同时测定白云岩中氧化钙和氧化镁等主次量组分[J]. 岩矿测试, 2009, 28(4): 376-378.
- [2] 杨宗强. 荧光光谱法在分析冶金石灰中的应用[J]. 天津冶金, 2010(3): 69-72.
- [3] 刘凯,王明慧,马巧云. X 射线荧光光谱法分析石灰石、白云石类原料中成分[J]. 冶金分析, 2003, 23(6): 56-59.
- [4] 杜等福,肖洪训,刘青桥. 生石灰的 X 荧光光谱分析[J]. 冶金分析, 2002, 22(3): 64-66.
- [5] 张金山,袁奕秋. X 射线荧光光谱法测定轻烧白云石的主要成分[J]. 天津冶金, 2010(4): 41-42.
- [6] 李生英,范志辉,袁添翼,等. 石灰质量对炼钢的影响及其质量控制[J]. 冶金丛刊, 2010, 186(2): 42-44.

王晓阳 编辑