

辽沪赣晋太行第五届耐火材料论文、信息发布会

论 文 集

阳泉市太行电熔镁总厂印制

一九九七年十月

辽 沪 赣 晋 太 行 第 五 届
耐火材料论文、信息发布会

论 文 集

阳泉市太行电熔镁总厂印制

一九九七年十月

前 言

根据辽沪赣晋太行第五届耐火材料论文、信息发布会筹备组安排和要求，得到了辽宁、上海、江西、山西、太行等省市有关单位及专家学者的大力支持，本届共收到论文六十一篇，为此，特表示感谢。根据论文的内容用途分为耐火原料与结合剂、耐火制品、耐火窑炉设备与自动化、综述、其它五大类，编印成册，供学习借鉴。

辽宁省金属学会耐火材料学术委员会
辽宁省硅酸盐学会耐火材料专业委员会
上海市金属学会耐火材料专业委员会
江西省金属学会耐火材料学术委员会
山西省金属学会耐火材料学术委员会
山西省硅酸盐学会耐火材料专业委员会
阳泉市太行电熔镁总厂

一九九七年七月

目 录

· 耐火原料与结合剂 ·

铝镁碳砖中玻璃防氧化剂的研制	李志坚 黄锦亮 (3)
焦炉硅砖非铁质矿化剂作用机制 (续篇)	田凤仁 陆平鹤 (8)
新型转炉补炉料的研制与使用	张家茂 (12)
刚玉质捣打料研制生产技术报告	房秀岚 张永禄 (14)
高强度刚玉浇注料的研制	芦淑梅 (18)
镁铝尖晶石的合成与应用	孟广洲 张兴业 王 盛 (27)

· 耐火制品 ·

EBT 电弧炉出钢口用优质镁碳砖的生产	谢广志 王乃武 郑德生 孙 华 (33)
不烧含碳质包衬砖的损毁机理分析	李凤兰 (39)
AOD 炉渣对镁铬砖的侵蚀	赛叔菊 于燕文 (44)
GNB 砖的研究与应用	崔仁义 马曼玲 (48)
热风炉低蠕变砖的开发研究	冯笑梅 (56)
LF-VD 精炼炉用不烧镁钙碳砖抗渣侵蚀性的研究	王庆贤 郭清勋 (59)
钢包用铝——尖晶石浇注料的研制	徐国令 (63)
带标准气氧化锆氧传感器的研制	邱梅萍 (77)
钢包底吹用直通孔型透气砖的研制与应用	施 雄 (83)
“M-P” 镁质热喷补料的生产与应用	杨复茂 (96)
中频感应熔炼炉用耐火材料	殷经星 卓龙妙 (99)
滑动水口增强型水泥的生产与使用	龚惠生 (109)
盛钢桶内衬整体综合浇注的试验应用	吴可成 (111)
转炉炉衬综合补炉技术总结	上海五厂转炉厂技术科 (114)
连铸定径水口的发展与应用	陈炳铨 (118)
超高功率直流电弧炉渣线镁碳砖试验研制总结	蔡天真 朱一欣 (121)
70t 电炉钢包整体浇注座砖的研制及使用	王 斌 (125)
中间包复合水口砖的研制	冯 峰 (129)
高纯镁砖的研制及生产	孙海宁 (136)
对直流电弧炉底电极用镁炭捣打料的研究	田守信 (143)
电炉钢包喷补技术工艺研究	徐国华 鲁长贵 张敬恒 (150)
镁铝尖晶石碳砖的研制及应用	戴长年 (155)
AMG-Ⅱ型浇注料在钢包上的应用	丁建华 (162)
梭式窑用莫来石质隔热耐火砖的研制与应用	唐 毅 (168)

G 型系列硅质泥浆的研制与应用	朱相吟 (172)
高强度磷酸盐泥浆的试制与使用	张帮绪 罗荣方 (177)
反射炉用不烧砖的研究	朱俊梅 梁森莲 姚雅丽 (181)
高强粘土结合浇注料的研制	张邦绪 罗荣方 (185)
废滑板料在无水炮泥中的再利用研究	高世民 (188)
利用阳泉倒焰窑矾土熟料生产优质 DL-80、DL-75 电炉顶用高铝砖	史金瑞 郭志晓 (192)
主铁沟浇注料添加剂的改进及效果	岳高原 (197)
太钢 18 吨 AOD 炉用镁白云石砖损毁机理研究	宫波 于燕文 (207)
补加添加剂, 降低电熔镁中的杂质含量	马云普 范素珍 (216)

· 耐火窑炉、设备与自动化 ·

我国耐火材料工业热工窑炉技术进步	孙树棠 李鑫 (221)
石墨粉拆包贮存和气力输送的应用	郑振辉 殷文义 范根源 张宝功 金志宏 仇心宽 (227)
650 开坯加热炉全轻质浇注料炉顶的结构设计与应用	庄惟琦 (231)
以液化石油气为燃料的不定形耐火制品热处理炉	陆家全 (239)
157.5 米隧道窑技术改造调整产品结构	汪玉 (248)

· 综 述 ·

我国镁碳砖的生产与许可证发放情况简介	王乃武 李素春 (255)
国产熔铸锆刚玉砖的合理选用及质量判定	李铁 (270)
鞍钢第一炼钢厂钢包包底损毁原因分析及其改善措施	胡春斌 (276)
提高铝镁碳砖质量途径的探讨	张汉立 (281)
我国应加快发展重结晶碳化硅窑具速度	吴运广 (287)
超高功率电炉最佳炉体寿命的优化	张永禄 房秀岚 (297)
镁铬质耐火材料的使用概述	荣子锦 (304)
大连地区盛钢桶用耐材发展趋势	孔祥禄 (316)
炼钢转炉的综合砌筑模型与评估	张宝功 (319)
宝钢和中钢、浦项的耐材使用状况对比	吴金源 (335)
世界转炉溅渣护炉技术的现状	王 钧 (339)
太钢对耐火材料的要求与发展	梁义兵 (344)

· 其 它 ·

玻璃窑用耐火材料若干新技术的简介	徐慕瑞 (353)
用粉煤灰矿渣轻质砼构件修建隧道窑的探讨	陈宝荣 宁志善 (358)
石灰耐火材料的生产与应用	刘彦海 (360)
磨细粉煤灰刚柔防水材料应用	宁志善 (367)
中国耐火材料的出口情况	中国钢铁工贸集团公司 (370)

耐火原料与结合剂

铝镁碳砖中玻璃防氧化剂的研制

李志坚 鞍山钢铁学院

黄绵亮 鞍山钢铁学院

摘 要

研究了硼酸盐和磷酸盐两个系列七种配方的玻璃,七种玻璃均可提高铝镁碳砖的抗氧化能力及烧后的耐压强度,但却在一定程度上降低了材料的荷重软化温度,其中磷酸盐玻璃优于硼酸盐玻璃,其荷重软化温度可达到1600℃以上,仍是可取的防氧化添加剂。

1. 前言:

随着现代冶炼技术的不断发展,对耐火材料提出了更新更高的要求。为了提高炼钢炉的效率,将部分精炼过程从炼钢炉内转移到钢包中进行,使钢包不仅作为贮运钢液的高温容器,而且又成为进行钢液精炼的冶金设备,从而使钢包内衬的使用条件恶化,为此开发出新的包衬材料,铝镁碳质钢包衬砖就是其中之一,砖中由于石墨的引入提高了耐火材料的抗渣性和热震稳定性,但却存在着石墨易氧化的自身弱点而使其使用效果的提高受到限制。本论文集研究了用以提高铝镁碳质钢包衬砖的玻璃防氧化剂。

为了提高含碳耐火材料的抗氧化性,常常加入少量的添加剂,其作用原理一般认为:一方面是在工作温度下添加物或者添加物和碳反应的生成物与氧的亲合力比碳和氧的亲合力大,优先于碳被氧化,从而起到保护碳的作用,另一方面通过添加剂与氧、一氧化碳或碳反应生成化合物改变含碳耐火材料的显微结构,如增加密度、堵塞气孔、包裹在石墨表面,阻止氧反应产物的扩散来抑制碳的氧化。本研究想利用玻璃添加剂在钢包烘烤温度下出现少量液相封闭表面气孔阻止氧气向内部扩散,起到阻止石墨氧化的作用。

2. 实验:

2.1 玻璃的熔制及试样制备:

2.1.1 玻璃的溶制

根据形成玻璃的组成范围及熔制温度,选择研制两类玻璃,即硼酸盐玻璃和磷酸盐玻璃,其主要化学成分见表1和表2。

磷酸盐玻璃的主要化学成分, mol%

表 1

成分 编号	Na ₂ O	CaO	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃
1	20	20	20	40
2	25	15	20	40
3	30	10	20	40

磷酸盐玻璃的主要化学成分, mol%

表 2

成分 编号	CaO	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅
4	10	20	70
5	23	15	62
6	38	7	55
7	41	5	54

将各种原料细粉按表中成分比例混匀之后,放入坩锅中加热,直至形成透明熔体,在水中急冷成玻璃,玻璃在制样机中磨成 $<0.088\text{mm}$ 的细粉备用。

2.1.2 制样

在制样过程中先将玻璃细粉与共磨粉混匀按照矾土颗粒—酚醛树脂—石墨—共磨粉的顺序在小型混练机上混练 20 分钟。

将混好的泥料在 200 吨油压机上压制成 $\Phi 50 \times 50\text{mm}$ 的试样,共压制出 0~7[#] 八个配方的试样,其中 0[#] 为没有玻璃添加剂的铝镁碳质试样,1~7[#] 分别加入相同数量的 7 种玻璃添加剂的试样(编号与玻璃编号对应)。然后按 $200^\circ\text{C} \times 5\text{h}$ 预定的制度进行热处理。

2.2 抗氧化性试验及结果分析

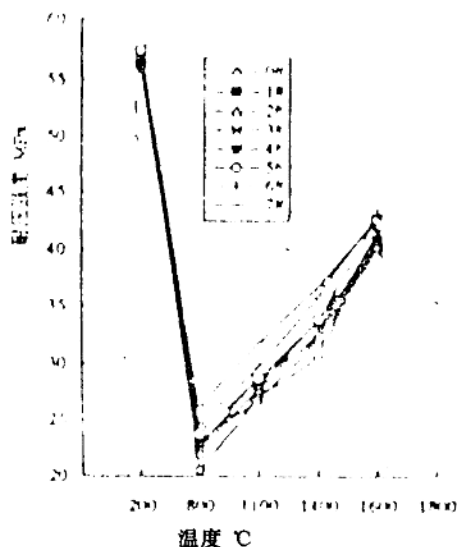
热处理后的试样,在高温炉内大气气氛下分别于 $800^\circ\text{C} \times 2\text{h}$, $1100^\circ\text{C} \times 2\text{h}$, $1400^\circ\text{C} \times 2\text{h}$, $1600^\circ\text{C} \times 2\text{h}$, 条件下做氧化试验,将试样从高温炉中取出后在空气中自然冷却,然后进行物理性能检测,结果列于表 3. 中。

试样的物理性能

表 3

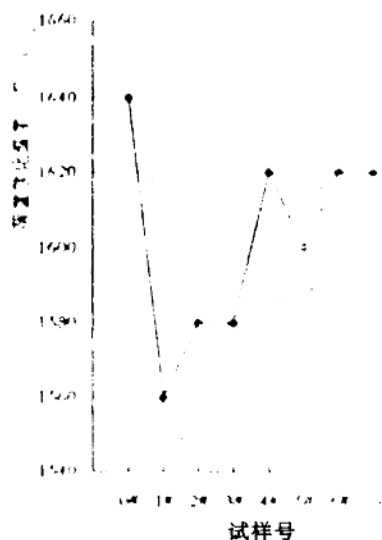
性能	试样号 氧化条件	0	1	2	3	4	5	6	7
显气孔率 %	200℃×5h	10.1	10.2	10.3	10.5	10.4	10.2	10.3	10.2
	800℃×2h	12.3	11.5	11.8	11.7	11.4	11.5	11.3	11.1
	1100℃×2h	12.1	11.9	12.0	12.0	11.8	11.7	11.5	11.3
	1400℃×2h	11.3	10.9	11.2	11.5	11.0	11.1	10.8	10.6
	1600℃×2h	10.5	9.5	9.8	9.9	9.4	9.6	9.3	9.1
体积密度 g/cm ³	200℃×5h	2.80	2.83	2.82	2.84	2.83	2.84	2.83	2.82
	800℃×2h	2.68	2.70	2.69	2.67	2.70	2.71	2.75	2.75
	1100℃×2h	2.65	2.71	2.73	2.70	2.71	2.71	2.74	2.73
	1400℃×2h	2.67	2.70	2.72	2.71	2.73	2.72	2.74	2.75
	1600℃×2h	2.69	2.72	2.73	2.72	2.73	2.74	2.75	2.76
残余线变化 %	800℃×2h	0.03	0.03	0.02	0.04	0.03	0.02	0.03	0.04
	1100℃×2h	0.15	0.16	0.20	0.19	0.21	0.18	0.19	0.23
	1400℃×2h	0.31	0.34	0.38	0.35	0.37	0.29	0.28	0.32
	1600℃×2h	0.40	0.43	0.39	0.41	0.45	0.38	0.44	0.46
常温耐压强度 MPa	200℃×5h	57	56	56	57	55	57	56	57
	800℃×2h	20	22	22	22	23	23	24	26
	1100℃×2h	26	30	31	32	34	33	32	35
	1400℃×2h	30	32	33	35	37	38	36	39
	1600℃×2h	40	40	40	39	41	42	43	42
失重百分率 %	200℃×5h	2.51	3.08	3.15	2.39	2.26	3.16	3.06	2.49
	800℃×2h	4.15	3.85	3.90	3.87	3.15	3.91	3.85	3.64
	1100℃×2h	5.38	5.24	5.36	5.29	5.60	5.24	5.13	5.08
	1400℃×2h	3.28	3.12	3.09	3.16	3.18	3.15	3.17	3.08
	1600℃×2h	6.57	6.18	6.25	6.09	6.05	6.03	6.05	5.89

从氧化试验后的试样的断面看出, 0#试样的脱碳层明显厚于其它试样, 其中又以 7#试样的氧化层最薄。这说明无论添加何种玻璃都能增强耐火材料的抗氧化能力。从表 3. 中数据看出, 除 200℃×5h 的试样因玻璃尚未熔化而未能发挥作用外, 其余各温度下各种玻璃的加入几乎均能降低气孔率, 提高密度, 降低失重百分率, 也证明了玻璃添加剂的抗氧化效果。但不能仅从脱碳层厚度的单一结果来确定玻璃是否能入选抗氧化剂, 还应综合考虑试样的其它物理性能, 如烧后耐压强度, 荷重软化温度等, 其分析结果见图 1., 图 2. 所示。



添加玻璃后试样的耐压强度

图 1.



试样的荷重软化强度

图 2.

图 1. 表明添加玻璃的试样比不添加玻璃的试样的耐压强度高,这是因为这两类玻璃都能在较低的温度下生成液相,即可弥补因树脂挥发导致的强度的急剧下降,又能促进试样在较低温度下烧结,填充气孔,阻止氧气的进入,起到防氧化的目的,使制品的强度提高。从耐压强度曲线上还可以看出添加磷酸盐玻璃的试样普遍比添加硼酸盐玻璃的试样的强度高,因为磷酸盐本身就是一种很好的结合剂,因而能增加试样的高温强度。

图 2. 表明加入玻璃添加剂的试样其荷重软化温度均有不同程度的下降,这当然是玻璃在较低温度下生成液相所致,而添加磷酸盐玻璃的试样均比加入硼酸盐玻璃试样的荷重软化温度高,因为硼酸盐玻璃的熔融温度比磷酸盐玻璃低。降低耐火材料的荷重软化温度是玻璃添加剂的不利方面,但如选取合理组成的磷酸盐玻璃添加剂,其荷重软化温度仍可达到 1600°C 以上,加之抗氧化性能的增强,仍是可取的防氧化剂。七种配方的玻璃中 7#磷酸盐玻璃添加剂在提高试样密度、强度、减少失重百分率等方面均优于其它配方的玻璃添加剂,而且荷重软化温度也较高。因此可以考虑选择 7#磷酸盐玻璃作为防氧化剂,来考查对材料抗渣性能的影响。

2.3 渣浸实验及结果分析

2.3.1 渣浸实验:

制取三种配方的铝镁碳试样,其中 8#试样无任何添加剂,9#试样加入 Al, Si, SiC 三种防氧化剂,10#试样在 9#试样组成的基础上加入 7#磷酸盐玻璃。采用与前述相同的工艺制成中间带有 $\Phi 20 \times 20\text{mm}$ 凹槽的 $\Phi 50 \times 50\text{mm}$ 的试样。把钢渣研磨成 $< 0.125\text{mm}$ 的细粉,钢渣的化学成分见表 4。

钢渣的化学成分, %

表 4

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO
13.85	24.28	8.36	8.19	9.38	28.74

在每个试样的凹槽中装入 4.5g 钢渣, 在高温炉中升温到 1600℃ 保温 2 小时, 自然冷却后从炉中取出, 将试样从中间切开观察渣浸情况。

2.3.2 渣浸后试样的岩相分析

渣浸后试样的岩相分析表明, 无添加剂的 8# 试样渣浸带基质中的石墨丧失殆尽, 矾土熟料颗粒呈孤岛状存在, 在其周围有少量的镁铝尖晶石和针状 CA₂。而加有添加剂的 9# 试样表面粘附渣少, 渣呈蜂窝状结构, 基质中有石墨存在, 在大颗粒矾土熟料边沿出现许多镁铝尖晶石, 钢渣与基质反应微弱, 反应生成少量的针状 CA₂。而 10# 添加玻璃的试样则介于二者之间, 只是基质中硅酸盐相较多。

通过以上分析可知, 试样抗侵蚀能力的强弱, 主要取决于基质中的石墨是否被氧化。氧化得愈多, 则侵蚀得愈严重, 这与含碳耐火材料中石墨的作用是一致的。此外也与基质的组成有关, 加入玻璃添加剂后虽能因较低温度下出现液相封闭气孔而提高材料的抗氧化能力, 减少石墨氧化而提高抗侵蚀能力, 但不能忽视在低温下出现液相的本身也降低其抗侵蚀能力, 二者综合作用造成 10# 试样介于 8# 试样和 9# 试样之间的结果。

3. 结论

添加玻璃抗氧化剂能增加铝镁碳质耐火材料的抗氧化性能, 提高烧后耐压强度, 但却在一定程度上降低材料的荷重软化温度和抗侵蚀能力。磷酸盐玻璃在抗氧化性能和对材料性能的影响方面均优于硼酸盐玻璃, 其中以 7# 磷酸盐玻璃最好。因此, 若选用适当种类的玻璃, 适当的加入量和加入方式将会获得提高铝镁碳砖抗氧化性能, 又不明显降低高温性能的理想效果。

焦炉硅砖非铁质矿化剂作用机制（续篇）

田凤仁 陆平鸽 鞍山钢铁学院化工系

摘 要

分析了焦炉硅砖非铁质矿化剂“自身固化”效应对硅砖性能的影响，论述了非铁质矿化剂中 R^+ 、 R^{2+} 和 Al^{3+} 离子组合物的原料源及其比例。

关键词 焦炉硅砖，矿化剂

1. 前言：

《焦炉硅砖非铁质矿化剂作用机制初探》（以下简称“初探”）一文^[1]，论证了作为石英向鳞石英晶型转化的非铁质矿化剂，应是一个含有 R^+ 、 R^{2+} （非 Fe^{2+} ）和 Al^{3+} 离子的优化组合物，为当时宝钢二期工程用焦炉硅砖的国产化提供了理论依据，有关生产厂家采用非铁质矿化剂制造出了符合宝钢二期工程所需要的优质焦炉硅砖。但实践中，就如何实施非铁质矿化剂的优化离子组合物，如何选择这些离子的原料源，各厂家在生产中遇到一些实际问题，希望能作进一步探讨。当然，作为矿化剂原料源的选择，首先要考虑所选择的硅石原料，本文在抛开这一具体问题的前提下，就“初探”一文中尚未涉及的某些实际问题，论述如下，与同仁共探讨。

2. 关于“自身固化”效应的利弊

“初探”一文中提到，非铁质矿化剂的合理组合设计，要考虑这种矿化剂的“自身固化”作用，即作为矿化剂而引入的含 R^+ 和 Al^{3+} 离子的组合物，在硅砖的烧成过程中，随着石英向鳞石英的晶型转化过程，由于 $R^+ + Al^{3+} \rightarrow Si^{4+}$ 的取代反应， $R^+ + Al^{3+}$ 离子进入了鳞石英的结构形成固溶体，由液相转变为固相，这就是所谓的“自身固化”效应。这一效应，增加了鳞石英的析晶机遇，同时也正是微量 R^+ 离子和 Al^{3+} 离子不会对 SiO_2 构成强熔剂作用的重要原因，这是“自身固化”效应对焦炉硅砖性能影响的有利方面；但同时必须注意到“自身固化”效应必然会造成在硅砖烧成过程中，作为鳞石英析晶的媒介物——由矿化剂和 SiO_2 形成的共熔液相的数量会逐步减少，造成矿化作用不足而出现所谓的“干转化”现象，这一效应随着烧成时间的推移而加剧，结果造成了烧制硅砖显微结构的脆弱化，表现在制得的硅砖“发脆”，在搬运过程中非常容易碰掉边角，这在我们研究非铁质矿化剂初期，开始在某厂所进行的半工业试验中就已有发现，经深入研究对这类试样进行 X 射线定量分析，试样中的玻璃相量只有 2% 左右证实了这种判断，这就是“自身固化”效应的弊端。那么，如何充分利用“自身固化”效应对鳞石英极晶有益的方面，又尽可能克服它使硅砖组织结构脆弱化的不利方

面,显然,实施非铁质矿化剂的原料组合方案,应既要考虑可能进入到磷石英结构中的部分,又要注意在磷石英析晶过程中,一定要有足够数量相对稳定的液相量作为媒介,方能制得性能优良的焦炉硅砖。

3. 各种离子的原料源及其比例

按现行 GB-2605-87 焦炉用硅砖 SiO_2 不小于 94% 的标准,如果选用 SiO_2 大于 98% 的硅石为原料制造硅砖,由矿化剂引入的杂离子氧化物总量应不大于 4%,考虑到生产中的波动因素,杂离子总量最好控制在 3.0~3.5% 内。

3.1 关于 R^+ 离子

R^+ 离子传统上作为硅砖生产用矿化剂是绝对禁止的,理由之一它是 SiO_2 的强熔剂,这一点我们在“初探”一文中已做了否定的论证,并为实践所证实;理由之二是溶于水,干燥过程中会向坯体表现迁移而造成矿化作用不均。众所周知,矿化剂的矿化作用是以其与 SiO_2 形成的高温含硅溶液为媒介,通过对 SiO_2 的溶解——析晶反应完成的,这样,只要选择低温不溶于水,高温通过熔融或共熔而形成液相的含 R^+ 离子的盐类就不难解决了。因此,选择含 R^+ 离子的硅酸盐类作为硅砖生产的矿化剂实际中是可行的。

关于 R^+ 离子对 SiO_2 晶型转化的影响效果,前人做了许多工作,其规律为 $\text{Li}^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+$,如每 1% 矿化剂于 1300℃ 烧成 1 小时, LiCO_3 、 K_2CO_3 和 NaCO_3 促进 SiO_2 的晶型转化量分别为 98%、92% 和 85%,又如同一条件, LiSiF_6 和 Na_2SiF_6 分别为 82% 和 63%⁽²⁾。基于上述,又考虑到原料来源的经济与方便,应以长石类矿物,特别是钾长石作为 R^+ 离子的原料源为宜。钾长石化学式 $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$,其理论组成为 16.9% K_2O , 18.4% Al_2O_3 , 64.7% SiO_2 , 1150℃ 分解熔融, $\text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=1$ (分子比),与 SiO_2 同属架状硅酸盐结构,这些特征决定了钾长石是非铁矿化剂中 R^+ 离子来源的理想原料源。不但熔融温度适当,钾铝比合适,结构与 SiO_2 相当,而且每 1% 降低至成分 SiO_2 含量不到 0.5%。由 $\text{R}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 二元富 SiO_2 相图可知⁽¹⁾,若把长石控制在 0.8% 以内,将不会对硅砖带来明显的副作用,实验表明这样的硅砖试样,0.2MPa 下的荷重开始软化温度都在 1660℃ 以上,耐火度也不低于 1690℃,完全满足焦炉硅砖的指标要求。

3.2 关于 R^{2+} 离子

R^{2+} 离子的传统组合为 $\text{Ca}^{2+} + \text{Fe}^{2+}$ 复合,作为非铁矿化剂取消了 Fe^{2+} ,曾试途用 Mn^{2+} 代替,但 Mn^{2+} 对硅砖的染色作用很重,加之资源关系,放弃了 Mn^{2+} 作为矿化剂的可能性,那么二价阳离子既经济又有效的只有 Ca^{2+} 离子了。

Ca^{2+} 离子的传统引入方式为生石灰制成石灰乳,它既是矿化剂又是结合剂。为探讨 Ca^{2+} 离子的最佳引入方式,并弥补取消 Fe^{2+} 离子的“损失”,我们研究了各种含钙盐类对 SiO_2 晶型转化的影响效果,结果列于表 1。由表可知,在诸我含钙盐类中以萤石效果为最好,试样真比重在 2.32 以下,岩相分析也证实以萤石为矿化剂的试样磷石英含量最高,晶体发育最好,外观色泽也最“漂亮”。在同时考虑到 CaO 的结合剂作用,我们设计了 $\text{CaO} + \text{CaF}_2$ 复合的 R^{2+} 离子原料源的方案,取得了理想效果。

表 1 各种钙盐对硅砖试样真比重的影响*

原料	石灰	石灰石	石膏	萤石	水渣
真比重	2.332	2.328	2.325	2.318	2.336

※ 钙盐引入数量折合成 CaO 为 2%。

那么为什么钙盐以 $\text{CaO} + \text{CaF}_2$ 复合效果为最好呢? 图 1 为 $\text{CaO}-\text{CaF}_2$ 二元系相图。由图可知, CaO 熔点 2570°C , CaF_2 熔点 1390°C , 复合后的最低共熔温度为 1360°C , 从矿化剂的作用机理来讲这显然是有益的。另外, 从该图 CaO 初晶范围的液化线走向可知, CaO 与 CaF_2 的复合物在摩尔组成为 $60\%\text{CaO}$ 、 $40\%\text{CaF}_2$ 至共熔组成 $23.5\%\text{CaO}$ 、 $76.5\%\text{CaF}_2$ (约相当于重量组成 $52\%\text{CaO}$ 、 $48\%\text{CaF}_2$ 至 $18\%\text{CaO}$ 、 $82\%\text{CaF}_2$) 较宽的组成范围, 均有较低的完全液化温度, 加之其它离子化合物的影响, 会使体系出现液相温度进一步降低, 无疑有利于石英的磷石英化过程。

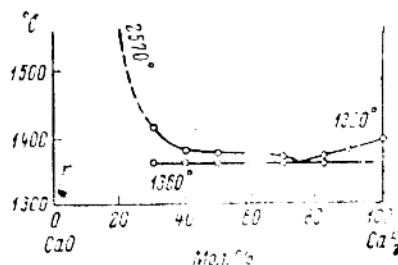
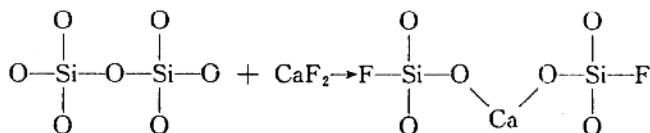


图 1 $\text{CaO}-\text{CaF}_2$ 二元系相图

另外, 这个复合物不但共熔和完全液化温度较低, 而且形成的融体中有 F^- 离子存在。 F^- 与 O^{2-} 离子半径极为相近, 分别为 0.133nm 和 0.132nm , 二者可互相置换, 所以含有 CaF_2 的硅酸盐熔体中, 伴有 $[\text{SiO}_4]$ 四面体中桥式 O^{2-} 离子为 F^- 离子所取代, 而 Ca^{2+} 大体按下式分布在相邻 $[\text{SiO}_4]$ 四面体间。这样 F^- 离子取代 O^{2-} 离子的过程, 伴有 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键的断裂, 硅氧离子团尺寸减小, 熔体粘度降低, 这无疑也有助于石英的溶解—析晶反应过程, 因此, 以萤石为矿化剂的影响效果, 还有阴离子参与的作用, 这大概就是同样数量 Ca^{2+} 离子, 而以萤石的形式引入的硅砖试样中磷石英含量最高, 晶体发育为好的原因吧。



综上所述, 作为 Ca^{2+} 离子的原料源, 单独 CaO 或单独 CaF_2 都不如二者复合。实验表明, 复合物折合成 CaO 的量在 $2.0 \sim 2.5\%$ 之间, 二者分子比大约在 1 左右, 是一个较为理想的状态。

3.3 关于 Al^{3+} 离子

Al^{3+} 离子在非铁质矿化剂中的效应, “初探”一文中论述了它的 $\text{Al}^{3+} + \text{R}^+ \rightarrow \text{Si}^{4+}$ 的替代作

用,这增加了磷石英的析晶机遇,同时削弱了 R^+ 离子对 SiO_2 的熔剂作用,若仅从这一点出发,以长石的形式引入 R^+ 离子的同时也代入了 Al^{3+} 离子,且二者分子比为 1,这应该是一箭双雕的理想状态。但我们认为作为非铁质矿化剂原料组合中的 R_2O/Al_2O_3 比应小于 1,即 Al_2O_3 过剩为宜。

前文关于非铁质矿化剂“自身固化”效应已论述了 $R_2O/Al_2O_3=1$ 时复合物在热处理过程中易进入 SiO_2 结构形成磷石英固溶体,从而造成硅砖中起矿化作用的矿化剂在烧成过程中会逐步“减少”而出现“干转化”现象。那么如何来稳定烧成过程中矿化剂的量,由于可选的二价 Ca^{2+} 离子有阻碍碱金属对磷石英形成的促进作用^[3],其量不易过多,就只有求助于 Al^{3+} 离子了。

$Al_2O_3-SiO_2$ 二元系开始出现液相温度为 $1595^\circ C$, Al_2O_3 单独存在时矿化作用很弱,但如果系统中有 CaO 存在, $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ 三元系富 SiO_2 部分开始出现液相温度只有 $1170^\circ C$, Al_2O_3 就有较强的矿化作用。但 Al^{3+} 离子电荷高,离子半径小 ($0.057nm$),配位数易变,当 $R_2O/Al_2O_3 \geq 1$ 时,易呈四配位,形成 $[AlO_4]$ 四面体,进入 SiO_2 结构,而当 $R_2O/Al_2O_3 < 1$ 时,少量过剩的 Al^{3+} 离子将呈六配位,易进入液相中,这就保证硅砖烧成中高温液相量的相对稳定,则可避免“自身固化”效应所造成的硅砖结构脆弱化现象,实践也完全证实了这一点。对于“过剩” Al^{3+} 离子的原料源,也如考虑其它矿化剂成分一样,单纯 Al_2O_3 不如使用 $Al_2O_3+SiO_2$ 复合物更好。那么如何选择铝硅复合物,从矿化作用出发,自然希望其分散性好,能在较低温度下出现液相,并具有一定结合力,且对主成分“污染”小,这样在诸多铝硅酸盐中,以双 $[SiO_4]$ 四面体层状硅酸盐为好,如膨润土之类就具这些特性。一般膨润土约含 $12\sim 20\% Al_2O_3$, $60\sim 75\% SiO_2$,少量碱,遇水分散性好,结合性和烧结性都很强,实践表明,膨润土或类似的层状硅酸盐是较为理想的 Al^{3+} 离子原料源,且 Al_2O_3 的总量一般以不超过 1.2% 为宜。

4. 结论

在焦炉硅砖非铁质矿化剂的组成设计中,一定要考虑“自身固化”效应的影响。作为矿化剂中 R^+ 、 R^{2+} 和 Al^{3+} 离子组合物的原料源,宜是由长石(钾长石)、 $CaO+CaF_2$ 和膨润土之类层状硅酸盐组成的复合物,且其中 R_2O/Al_2O_3 比应小于 1。

参考文献:

1. 田凤仁等,耐火材料,1990,24(3) 11—12.
2. 素木洋一著,刘达权等译,硅酸盐手册,轻工业出版社,1982,287,402.
3. H. 舒尔兹编,黄照柏译,陶瓷物理及化学原理,中国建筑工业出版社,1975,170.

新型转炉补炉料的研制与使用

张家茂 鞍钢耐火材料公司

摘 要

本文主要介绍了一种新型转炉用补炉料,由于采用了新型复合结合剂、流动剂与特殊的生产工艺,此产品具有良好的热态流动性、烧结时间短、与炉壁结合强度高、使用寿命长等特点。此项技术达到国际一流水平,作为替代进口产品,完全能够满足转炉炼钢生产。

关键词:热态流动性、快速烧结、补炉料

1. 前言

转炉补炉料是当今具有国际一流水平的高技术含量、高附加值产品,由于鞍钢自己不能生产,每年需花大量外汇从日本进口。而国内同类产品的使用性能和使用寿命远不能满足炼钢生产需要,而转炉装料侧壁及耳轴渣线的修补,是提高转炉寿命不可缺少的技术,目前是烧结料、喷补料等与炉渣挂层并用。这次开发出了新型补炉料,并在转炉上进行了实际生产使用,将其结果报告如下。

2. 快速烧结及其高温性能的研究

补炉料应具有的特性有:(1)热态流动性;(2)快速烧结;(3)与炉壁粘结性;(4)硬化体质量等。沥青结合的补炉料因烧结时间长所以修补次数受到限制。反之烧结时间短则耐用性不够。而且在作业环境方面,存在冒烟等问题。树脂结合补炉料烧结时间短,但抗冲刷能力差,吨钢成本较高。以磷酸盐为结合剂的高温喷补料,能通过调节水份量给予流动性,但高温强度及粘结性差。将过去这三种补炉料与新开发的补炉料作了比较研究。

2.1 流动性

将 1kg 试样静置于加热到 1000℃~1200℃的铺有终渣的镁碳砖上,测定了流动扩大后直径及试样上面达到平滑的时间。水系磷酸盐结合的高温喷补料,因其水份多,显示出良好的流动性。其次为树脂结合的补炉料和新型补炉料。它们以沥青结合的补炉料的 1/4 以下短时间就达到了流动、平滑。

2.2 烧结时间

将 500kg 试样置于加热至 1000℃~1200℃的铺有终渣的镁碳砖上,测定烧结时间,树脂结合补炉料以沥青结合补炉料的 1/3~1/2 的时间硬化,新型补炉料烧结时间比树脂结合补炉料稍长。

2.3 质量特性