

» 罗旭东 曲殿利 张国栋 编著

镁基 ($\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$)

合成耐火材料



冶金工业出版社
Metallurgical Industry Press

本书由辽宁科技大学学术专著出版基金资助

镁基($\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$) 合成耐火材料

罗旭东 曲殿利 张国栋 编著

北 京
冶金工业出版社
2014

内 容 提 要

本书在 $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO} - \text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ 等二元体系材料基础上, 提出以低品位菱镁矿为原料制备 $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ 三元体系耐火材料的研究方法, 通过固相反应合成 $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ 镁质三元体系, 研究了多种异类金属氧化物对合成 $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ 系材料组成、结构的影响, 还利用相对结晶度的研究方法分析了合成材料在高温固相反应烧结过程中液相性质的问题。本书还提出利用工业废弃物合成该类材料的方法, 并分阶段叙述。

本书可供从事耐火材料科研、设计、生产和应用的工程技术人员阅读, 也可供高等院校有关专业师生参考。

图书在版编目(CIP)数据

镁基 ($\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$) 合成耐火材料 / 罗旭东, 曲殿利, 张国栋编著. —北京: 冶金工业出版社, 2014. 5
ISBN 978-7-5024-6590-2

I. ①镁… II. ①罗… ②曲… ③张… III. ①镁质耐火材料—合成材料 IV. ①TQ175. 71

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2014)第 083157 号

出 版 人 谭学余

地 址 北京北河沿大街嵩祝院北巷 39 号, 邮编 100009

电 话 (010)64027926 电子信箱 yjchs@cnmip.com.cn

责任编辑 李 梅 贾怡雯 美术编辑 杨 帆 版式设计 孙晓红

责任校对 禹 蕊 责任印制 李玉山

ISBN 978-7-5024-6590-2

冶金工业出版社出版发行; 各地新华书店经销; 北京百善印刷厂印刷

2014 年 5 月第 1 版, 2014 年 5 月第 1 次印刷

148mm×210mm; 6.375 印张; 187 千字; 194 页

35.00 元

冶金工业出版社投稿电话: (010)64027932 投稿信箱: tougao@cnmip.com.cn

冶金工业出版社发行部 电话: (010)64044283 传真: (010)64027893

冶金书店 地址: 北京东四西大街 46 号(100010) 电话: (010)65289081(兼传真)

(本书如有印装质量问题, 本社发行部负责退换)



前 言

镁基 ($\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$) 合成耐火材料是钢铁、水泥、有色金属等工业领域应用较多的一类耐火材料。虽然我国具有丰富的耐火原料资源,菱镁矿、矾土、石墨等资源储量稳居世界首位,但多年来的无序开采以及采富弃贫的资源利用传统模式使得目前我国耐火原料尤其是镁基合成耐火材料正在面临严重的资源危机。低品位菱镁矿资源的研究与开发作为缓解我国镁基合成耐火材料资源危机的有效途径,得到了广大科研人员的关注。

本书是作者在围绕低品位菱镁矿合成镁基耐火材料开展研究工作的基础上编写的,并针对 $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ 三元系统合成材料的组成、结构和性质进行了分析和讨论;通过对作者博士论文和博士后的部分研究工作进行归纳和总结,系统全面地对 $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ 三元系统合成耐火材料进行了论述,探索了一些新的研究方法,希望能够对从事耐火材料合成等相关专业的科研和教学人员提供一定借鉴。

书中内容从绪论、 $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO} - \text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ 、 $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ 系合成材料的组成与结构及工业废弃物合成 $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ 系材料分析与探索几个方面进行编排。绪论部分包括 $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ 系合成耐火材料的研究方法以及对合成耐火材料的影响因素。合成耐火材料的组成、结构及性质部分重点研究了固相反应合成立方晶系的镁铝尖晶石、正交晶系的镁橄榄石和莫来石、六方晶系的堇青石,以及添加剂对固相反应合成耐火材料相组成、微观结构尤其是液相性质的影响。工业废弃

物合成 $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ 系材料部分包括利用低品位菱镁矿、用后镁碳砖、铁合金厂含铝废渣、铝型材厂铝泥、铝灰、天然硅石、硅灰等合成耐火材料。本书可供从事耐火材料研究、开发、设计、生产的工程技术人员阅读，也可供高等院校有关专业师生参考。

本书包括了罗旭东在导师曲殿利教授指导下的博士论文内容及其所做的补充，还包含了作者在清华大学材料学院新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室从事博士后期间的研究成果。感谢清华大学谢志鹏教授、北京科技大学孙加林教授对本书的审阅工作。在本书的编写过程中得到了辽宁科技大学无机非金属材料工程专业的老师和学生的大力支持和帮助，在此表示衷心的感谢。在博士课题研究期间，得到了辽宁科技大学高温材料与镁资源工程学院李志坚教授、陈树江教授、张玲教授和材料与冶金工程学院汪琦教授、刘海啸老师的无私帮助；在具体试验过程中得到了辽宁省镁质材料工程研究中心、辽宁科技大学无机材料工程中心及材料与冶金工程学院实验中心老师的热心帮助，在此深表感谢。限于作者水平，书中不足之处，敬请读者不吝赐教。

作 者
2014 年 2 月

目 录

1 绪论	1
1.1 镁基 ($\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$) 合成耐火材料原料现状	1
1.2 镁基 ($\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$) 合成耐火材料的研究方法	3
1.3 镁基 ($\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$) 合成耐火材料的影响因素 ..	11
2 $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ 系合成材料的组成、结构及性质	15
2.1 $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ 系二元系统相图	15
2.2 固相反应合成 $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ 系材料的基础研究	17
2.2.1 合成 $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ 系材料固相反应	17
2.2.2 $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ 系合成材料固相反应传质	17
2.2.3 $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ 系合成材料固相反应影响因素	19
2.3 添加剂对合成 $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ 系材料的影响	19
2.3.1 氧化钛对合成镁铝尖晶石材料组成结构的影响	29
2.3.2 氧化锆对合成镁铝尖晶石材料组成结构的影响	34
2.3.3 氧化镧对合成镁铝尖晶石材料组成结构的影响	38
2.3.4 氧化铈对合成镁铝尖晶石材料组成结构的影响	42
3 $\text{MgO} - \text{SiO}_2$ 系合成材料的组成、结构及性质	48
3.1 $\text{MgO} - \text{SiO}_2$ 系二元系统相图	48
3.2 固相反应合成 $\text{MgO} - \text{SiO}_2$ 系材料的基础研究	49
3.2.1 合成 $\text{MgO} - \text{SiO}_2$ 系材料固相反应	49
3.2.2 $\text{MgO} - \text{SiO}_2$ 系合成材料固相反应传质	50
3.2.3 $\text{MgO} - \text{SiO}_2$ 系合成材料固相反应影响因素	51
3.3 添加剂对合成 $\text{MgO} - \text{SiO}_2$ 系材料的影响	52
3.3.1 氧化铝对合成镁橄榄石材料组成结构的影响	54

3.3.2	氧化铬对合成镁橄榄石材料组成结构的影响	60
3.3.3	氧化镧对合成镁橄榄石材料组成结构的影响	65
3.3.4	氧化锆对合成镁橄榄石材料组成结构的影响	69
3.3.5	氧化铈对合成镁橄榄石材料组成结构的影响	73
4	$\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ 系合成材料的组成、结构及性质	78
4.1	$\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ 系二元系统相图	78
4.2	固相反应合成 $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ 系材料的基础研究	80
4.2.1	合成 $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ 系材料固相反应	80
4.2.2	$\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ 系合成材料固相反应传质	81
4.2.3	$\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ 系合成材料固相反应影响因素	82
4.3	添加剂对合成 $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ 系材料的影响	84
4.3.1	氧化钇对合成莫来石材料组成结构的影响	86
4.3.2	氧化锌对合成莫来石材料组成结构的影响	89
4.3.3	氧化钛对合成莫来石材料组成结构的影响	94
4.3.4	氧化镧对合成莫来石材料组成结构的影响	97
4.3.5	氧化铈对合成莫来石材料组成结构的影响	101
5	$\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ 系合成材料的组成、结构及性质	107
5.1	$\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ 系三元系统相图	107
5.2	固相反应合成 $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ 系材料的基础研究	108
5.2.1	合成 $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ 系材料固相反应	108
5.2.2	$\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ 系合成材料固相反应传质	109
5.2.3	$\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ 系合成材料固相反应影响因素	110
5.3	添加剂对合成 $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ 系材料的影响	111
5.3.1	氧化铬对合成堇青石材料组成结构的影响	114
5.3.2	氧化镧对合成堇青石材料组成结构的影响	118
5.3.3	氧化铈对合成堇青石材料组成结构的影响	122
5.3.4	氧化钕对合成堇青石材料组成结构的影响	126
5.3.5	氧化镨对合成堇青石材料组成结构的影响	130

5.3.6	氧化铈对合成堇青石材料组成结构的影响	133
5.3.7	氧化锆对合成堇青石材料组成结构的影响	137
6	工业废弃物合成 $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ 系材料分析与探索	143
6.1	菱镁矿风化石与含氧化铝废弃物合成镁铝尖晶石	143
6.1.1	菱镁矿风化石与铝钛渣合成镁铝尖晶石材料的研究	143
6.1.2	菱镁矿风化石与碱蚀渣合成镁铝尖晶石材料的研究	146
6.1.3	菱镁矿风化石与工业铝灰合成镁铝尖晶石材料的研究	152
6.2	用后镁碳砖与含氧化铝废弃材料合成镁铝尖晶石	160
6.2.1	用后镁碳砖与用后滑板合成镁铝尖晶石材料的研究	160
6.2.2	用后镁碳砖与用后滑板合成镁铝尖晶石 - 方镁石复相材料的研究	166
6.2.3	用后镁碳砖与用后滑板合成镁铝尖晶石 - 刚玉复相材料的研究	172
6.3	菱镁矿风化石与硅石合成镁橄榄石材料的研究	177
6.4	菱镁矿风化石与其他原料合成堇青石材料的研究	181
	参考文献	185

1 绪 论

1.1 镁基 ($\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$) 合成耐火材料原料现状

耐火材料作为钢铁冶金、水泥、玻璃等高温行业重要的基础材料,在高温技术持续发展的时代得到了快速进步。而镁基 ($\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$) 合成耐火材料作为耐火材料的重要组成部分,广泛应用于碱性转炉炼钢、钢水炉外精炼等钢铁冶金领域及陶瓷领域,其中洁净钢及炉外精炼技术的不断发展也促进了镁基合成耐火材料的研发与应用,如镁铝尖晶石材料在 LF 和 RH 精炼及炼钢工业中广泛应用。镁基合成耐火材料作为该领域应用的重要研究方向之一,具有良好的抗侵蚀性和热震稳定性^[1,2]。

我国具有丰富的耐火原料资源,菱镁矿、矾土、石墨等资源储量稳居世界首位,但多年来的无序开采以及采富弃贫的资源利用传统模式使得目前我国耐火原料面临严重的资源危机^[3]。镁基合成耐火材料的原料资源正在受到原料品位低、成本高等因素的影响。镁铝尖晶石、镁橄榄石及堇青石作为冶金、陶瓷等行业广泛使用的镁基合成耐火材料,每年消耗量巨大,其合成原料普遍采用高品位菱镁矿,而高品位菱镁矿资源匮乏,逐渐制约着镁铝尖晶石、镁橄榄石及堇青石材料的研究与应用。如何采用低品位菱镁矿,尤其是菱镁矿风化石合成制备冶金行业广泛使用的典型镁基合成耐火材料是本书探讨的重点和关键。

低品位菱镁矿资源的研究与开发作为缓解我国镁质耐火原料资源危机的有效途径,得到了广大科研人员的关注。菱镁矿风化石作为典型的低品位菱镁矿,具有强度低、储量大、分布广等特点,因此提高菱镁矿风化石利用率和利用价值一直是低品位矿物利用领域的重要课题^[4,5]。

菱镁矿是碳酸镁 (MgCO_3) 的矿物名称,工业矿物和岩石范畴

的菱镁矿主要是指由晶质及非晶质菱镁矿矿物组成,能为工业所利用的碳酸盐岩石。我国菱镁矿资源丰富,品位高,储量约为 31 亿吨,大约占世界菱镁矿总储量的 25% ~ 30%。辽宁地区储量 25.77 亿吨,约占全国总量的 85%^[6]。

菱镁矿矿床成因主要可分为三大类:沉积变质型、风化残积型和热液交代型矿床。沉积变质型矿床是我国菱镁矿成矿的主要矿床类型,分布于古老结晶片岩出露地区。国内生产利用的菱镁矿绝大部分采自此类型矿床的矿体(约占 99%)。矿床规模大,集中分布在辽宁省和山东省。该类矿床在成矿过程中,各处成矿环境的差异使菱镁矿矿体形成不同结构构造状态:薄层状、致密块状、放射状和条带状。薄层状矿体的特点是,菱镁矿结晶时受层理控制,沿层理发育,往往在层理上有滑石或碳质薄膜;致密块状矿体的特点是,菱镁矿结晶时在较大空间形成细、中粒结晶,致密坚硬,有时可见缝合线和叠层面;放射状矿体的特点是,菱镁矿结晶程度好,晶体粗大,晶面有条纹,晶体成放射状和菊花状,多为粗粒和巨粒菱镁矿,品位高;条带状矿体的特点是,成矿过程中受围岩和热液的影响生成条带状构造,条带黑白相间,品位较低。以晶质菱镁矿石为例,主要化学成分为 MgO ,次要成分为 CaO 、 SiO_2 、 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 。辽宁地区晶质菱镁矿的矿物组成中主要是菱镁矿,另外含有多种杂质,主要杂质为白云石和滑石,晶质菱镁矿矿物成分及性质见表 1-1。

表 1-1 晶质菱镁矿矿物成分及性质

矿 物	化 学 式	物 理 性 质	莫氏硬度	分解温度/℃
菱镁矿	MgCO_3	白色或浅黄白色、灰白色	4 ~ 4.5	640 (开始)
白云石	$\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$	白色、淡黄色、灰色	3.5 ~ 4	730 ~ 830
滑石	$3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	白色或浅色	1	1543 (熔融)
铁菱镁矿	$\text{MgCO}_3 \cdot \text{FeCO}_3$	灰白或黄白色,风化后呈褐色	4	400 ~ 620
绢云母	$\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	灰色、紫玫瑰色或白色	2 ~ 3	500 (脱水)
褐铁矿	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	褐黑色、黄褐色	1 ~ 4	—

根据原冶金工业部颁布标准 YB 321—81，适用于耐火材料、烧结熔剂及提炼金属镁用的菱镁矿，按化学组成为表 1-2 所示品级。

表 1-2 菱镁矿的分类

级 别	所含化学成分质量分数/%		
	MgO	CaO	SiO ₂
特级品	≥47	≤0.6	≤0.6
一级品	≥46	≤0.8	≤1.2
二级品	≥45	≤1.5	≤1.5
三级品	≥43	≤1.5	≤3.5
四级品	≥41	≤6	≤2
五级品	≥33	≤6	≤4

镁基合成耐火材料涉及经济发展和社会进步的多个工业和产品领域，目前菱镁矿开发过程中的问题，可通过对菱镁矿资源的分级开采、分别利用，在合理范围内有效地利用有限的资源等方式解决。其具体的解决途径应包括：（1）实现菱镁矿资源的优质优用，努力做到“物尽其用”，大大提高菱镁矿资源利用率，这样既能提高企业的经济效益，又可以有效地延长矿山的开采和使用年限；（2）在现有行业发展的基础上，加快设备的更新，提高行业装备水平，生产设备向大型化、自动化和低能耗的方向发展；（3）加强信息传递与交流，研究开发新产品，促进整个菱镁矿行业的健康可持续发展；（4）解决高品位菱镁矿资源短缺的问题，提高菱镁矿资源利用率，加强对中低品位菱镁矿的综合利用研究^[4,5]。

1.2 镁基 ($\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$) 合成耐火材料的研究方法

以菱镁矿为主要原料的镁质耐火原料一般包括轻烧氧化镁、烧结镁砂、电熔镁砂，镁质合成类耐火原料一般包括镁铝尖晶石、镁铬尖晶石、镁橄榄石砂、镁锆砂、合成镁钙砂、堇青石、镁钙锆砂等。

(1) 轻烧氧化镁。轻烧氧化镁是用菱镁矿焙烧加工后得到的产品，在矿业、冶金、化工、农业、轻工、环境保护等行业得到了广泛应用。菱镁矿焙烧设备一般为反射窑、沸腾窑、悬浮窑或回转窑。轻烧氧化镁质地疏松，化学活性大，具有较高的比表面积，易与水反应，其水化物易在空气中硬化。由于轻烧氧化镁中含杂质不同，其活性、比表面能等性质有所不同。表 1-3 为不同档次轻烧氧化镁粉的分类情况说明^[7]。

轻烧氧化镁的主晶相为方镁石，它以微晶形式存在。方镁石为等轴晶系，其结构属于 NaCl 型。方镁石晶体晶格常数为 0.42nm， Mg^{2+} 与 O^{2-} 以离子键结合，其静电强度相等，晶体结构稳定。方镁石常呈立方体、八面体或不规则粒状，立方体解理完全，密度 $3.56 \sim 3.65 g/cm^3$ ，莫氏硬度 5.5，熔点 $2800^{\circ}C$ ，在 $1800 \sim 2400^{\circ}C$ 显著挥发^[8]。

表 1-3 轻烧氧化镁的分类

牌号	级别	所含化学成分的质量分数/%			
		MgO	SiO ₂	CaO	IL
QM-96	—	≥96	≤0.5	≤1.0	≤2.0
QM-95	—	≥95	≤1.0	≤1.5	≤3.0
QM-94		≥94	≤2.0	≤2.0	≤4.0
QM-92		≥42	≤3.0	≤2.0	≤5.0
QM-90	a/b	≥90	≤4.0	≤2.0 / ≤2.5	≤6.0
QM-87	a/b	≥87	≤5.0	≤2.0 / ≤3.5	≤7.0
QM-85	a/b	≥85	≤6.0	≤2.0 / ≤4.0	≤8.0
QM-80	a/b	≥80	≤8.0	≤2.0 / ≤6.0	≤10.0
QM-75	a/b	≥75	≤10.0	≤2.0 / ≤8.0	≤12.0

(2) 烧结镁砂。将天然菱镁石或轻烧氧化镁在回转窑或竖窑中于 $1500 \sim 2300^{\circ}C$ 温度范围内煅烧，使氧化镁晶体长大和致密化，转变为几乎呈惰性的烧结镁砂，亦称为重烧镁砂。由于菱镁矿石在煅烧过程中存在母盐假象，即碳酸镁分解后形成方镁石的微晶聚合体，

这种仍残留着母体菱镁矿的结晶构造使氧化镁很难实现进一步致密化, 纯净的菱镁矿欲实现烧结, 煅烧温度应在 2000°C 以上。普通菱镁矿的最终烧结温度取决于原料的结晶特征及杂质的种类和数量, 一般在 $1450 \sim 1700^\circ\text{C}$ 可以达到烧结。

为了实现氧化镁的充分烧结, 目前普遍采用轻烧氧化镁细磨的方法, 来破坏轻烧氧化镁的假象晶格, 并采用高压成型和提高煅烧温度及引入微量添加物等工艺措施来消除母盐假象的影响, 促进煅烧产物致密化。表 1-4 为烧结镁砂理化指标。

表 1-4 烧结镁砂理化指标

指标型号	MgO 质量 分数/%	SiO ₂ 质量 分数/%	CaO 质量 分数/%	CaO 与 SiO ₂ 物质的量比	颗粒体积密度 / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$
MS98A	≥ 97.7	≤ 0.3		≥ 3	≥ 3.4
MS98B	≥ 97.7	≤ 0.4		≥ 2	≥ 3.35
MS98C	≥ 97.5	≤ 0.4		≥ 2	≥ 3.3
MS97A	≥ 97	≤ 0.5		≥ 2	≥ 3.4
MS97B	≥ 97	≤ 0.6		≥ 2	≥ 3.35
MS97C	≥ 97	≤ 0.8			≥ 3.3
MS96A	≥ 96	≤ 1			≥ 3.3
MS96B	≥ 96	≤ 1.5			≥ 3.25
MS95A	≥ 95	≤ 2	≤ 1.6		≥ 3.25
MS95B	≥ 95	≤ 2.2	≤ 1.6		≥ 3.2
MS93A	≥ 93	≤ 3	≤ 1.6		≥ 3.2
MS93B	≥ 93	≤ 3.5	≤ 1.6		≥ 3.18
NS90A	≥ 90	≤ 4	≤ 1.6		≥ 3.2
NS90B	≥ 90	≤ 4.8	≤ 2		≥ 3.18

(3) 电熔镁砂。电熔镁砂又称电熔氧化镁, 除作为耐火材料高技术产品的原料外, 还应用于电力工业, 航天工业和核工业等。与烧结镁砂相比, 电熔镁砂多选用高品位天然菱镁矿和轻烧氧化镁, 在高温电弧炉内加热熔融, 熔体自然冷却, 主晶相方镁石首先自熔

体中自由析晶，结晶长大，晶粒发育良好，晶体粗大，直接结合程度高，结构致密。这一结构特点使电熔镁砂比烧结镁砂更耐高温，氧化气氛中，能在 2300℃ 以下保持稳定，高温结构强度，抗渣性和常温下抗水化性均较烧结镁砂优越。表 1-5 为电熔镁砂理化指标。

表 1-5 电熔镁砂理化指标

牌 号	MgO 质量分数/%	SiO ₂ 质量分数/%	CaO 质量分数/%	颗粒体积密度/g · cm ⁻³
DMS-98	≥98	≤0.6	≤1.2	3.50
DMS-97.5	≥97.5	≤1.0	≤1.4	3.45
DMS-97	≥97	≤1.5	≤1.5	3.45
DMS-96	≥96	≤2.2	≤2.0	3.45

电熔镁砂和烧结镁砂主成分是 MgO，主要的杂质成分 CaO、SiO₂，次要杂质成分是 Fe₂O₃ 和 Al₂O₃。镁砂矿物组成随 $n(\text{CaO})/n(\text{SiO}_2)$ 比不同而改变，其变化规律如表 1-6 所示。

表 1-6 MgO-CaO-Fe₂O₃-Al₂O₃-SiO₂ 系与 MgO 共存的矿物

组合	$n(\text{CaO})/n(\text{SiO}_2)$	共存矿物	化学式	缩写	熔点或分解温度/℃
(1)	<1.0	方镁石	MgO	M	2800
		镁橄榄石	2MgO · SiO ₂	M ₂ S	1890
		钙镁橄榄石	CaO · MgO · SiO ₂	CMS	1498 (分解)
		铁酸镁	MgO · Fe ₂ O ₃	MF	1720 (分解)
		镁铝尖晶石	MgO · Al ₂ O ₃	MA	2135
(2)	1.0 ~ 1.5	方镁石	MgO	M	1575 (分解)
		钙镁橄榄石	CaO · MgO · SiO ₂	CMS	
		镁硅钙石	3CaO · MgO · 2SiO ₂	C ₃ MS ₂	
		铁酸镁	MgO · Fe ₂ O ₃	MF	
		镁铝尖晶石	MgO · Al ₂ O ₃	MA	
(3)	1.5 ~ 2.0	方镁石	MgO	M	2130
		镁硅钙石	3CaO · MgO · 2SiO ₂	C ₃ MS ₂	
		硅酸二钙	2CaO · SiO ₂	C ₂ S	
		铁酸镁	MgO · Fe ₂ O ₃	MF	
		镁铝尖晶石	MgO · Al ₂ O ₃	MA	

续表 1-6

组合	$n(\text{CaO})/n(\text{SiO}_2)$	共存矿物	化学式	缩写	熔点或分解温度/ $^{\circ}\text{C}$
(4)	2.0	方镁石	MgO	M	2800
		硅酸二钙	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	C_2S	2130
		铁酸镁	$\text{MgO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	MF	1720（分解）
		镁铝尖晶石	$\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	MA	2135

(4) 镁铝尖晶石。镁铝尖晶石砂具有良好的高温性能，但天然储量极少，工业用镁铝尖晶石砂多为人工合成法制取。用含 MgO 和 Al_2O_3 的原料合成镁铝尖晶石砂的方法有烧结法和电熔法，当尖晶石的质量分数在制品中不超过 15% 时，也可以按尖晶石的组成和在制品中的含量配料，在制品的烧成过程中直接形成尖晶石。

烧结法合成镁铝尖晶石砂：烧结法合成镁铝尖晶石砂的含 Al_2O_3 原料可以是氢氧化铝、烧结氧化铝、板状氧化铝和铝矾土等。含 MgO 原料则可以采用碳酸镁、氢氧化镁、轻烧镁粉和烧结氧化镁等。将原料按要求组成配料，共同细磨，压球（坯），于 1750°C 以上的回转窑或竖窑中高温煅烧，即得烧结合成镁铝尖晶石。烧结法合成镁铝尖晶石砂，由于合成原料总含量有 SiO_2 、 CaO 、 Fe_2O_3 等杂质，所以在合成砂中除主晶相 MgAl_2O_4 外，常含有 Mg_2SiO_4 、 CaMgSiO_4 等矿物和多余的 Al_2O_3 （富铝）或 MgO （富镁）。我国生产烧结镁铝尖晶石砂理化指标见表 1-7。

表 1-7 烧结镁铝尖晶石砂理化指标

牌 号	所含化学成分的质量分数/%			体积密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	粒度组成
	Al_2O_3	MgO	SiO_2		
HMAS-75	74~76	22~24	≤ 0.20	≥ 3.25	0~30mm，其中小于 1mm 者的质量分数不超过 5%
HMAS-65	64~66	32~34	≤ 0.25	≥ 3.20	
MAS-58	58~62	28~32	≤ 4.00	≥ 3.00	
MAS-54	54~56	34~36	≤ 3.50	≥ 3.15	
HMAS-50	49~51	47~49	≤ 0.35	≥ 3.25	

电熔镁铝尖晶石砂：电熔法合成尖晶石砂，可以选用各种纯度的含铝含镁原料。在合成尖晶石的配料中 MgO 的质量分数一般在 35% ~ 50% 范围内， MgO 含量过高或过低对合成砂的熔化都不利，由于黏度高，熔体难以浇注。而加入铬矿则对熔体的熔化和浇注都有益。配制的混合料可以在倾动式电炉或旋涡熔化炉中熔化。旋涡式熔化炉可以熔制各种配方的电熔尖晶石，它是将选定比例的混合料在该炉内加热到高于熔化温度 150 ~ 250℃（熔池内的极限温度为 2300℃），所以可熔炼熔点不高于 2100 ~ 2150℃ 的材料。电熔块的不同位置，其结构是不同的。一般在上部和周边的蜂窝形气孔数量多，其中符合尖晶石理论组成的熔块气孔率最大，但含有过量的 MgO 或 Cr_2O_3 （以铬矿形式加入）熔块的气孔率较低。因此，生产电熔尖晶石砂的工艺的关键是如何获得具有均匀结构的产品，同时适当排除气孔以减少产品的气孔率偏折。另外，加入 Cr_2O_3 还可以提高熔融材料的耐高温性能。

一般尖晶石熔块的尖晶石的质量分数在 80% ~ 90% 以上，其余为硅酸盐和玻璃状物质。尖晶石熔块中，高于最低共熔点温度下结晶的无杂质尖晶石称为一次尖晶石，而在低于最低共熔点温度下析出的尖晶石（有方镁石夹杂）固溶体称二次尖晶石。通常二次尖晶石在熔块上部结晶，而一次尖晶石则主要在熔块下部结晶。

无 Cr_2O_3 电熔尖晶石的晶格参数同正常尖晶石相近，加 Cr_2O_3 时则发现晶格明显畸变，表明 Cr_2O_3 按置换型固溶体溶于尖晶石晶格之中。通过控制出炉体的冷却速度，可以制得结晶程度不同的电熔尖晶石。用结构缺陷较高的尖晶石生产镁尖晶石制品时可以保证在烧成时具有所要求的烧结活性。

(5) 镁铬尖晶石。镁铬尖晶石指以天然含镁原料菱镁石、轻烧镁粉或烧结镁砂与铬铁矿为原料，按设计要求配比，经细磨，压球，高温煅烧或经电熔合成的镁铬尖晶石砂。耐火材料所用的铬矿属于铝铬铁矿 $(\text{MgFe})(\text{CrAl})_2\text{O}_4$ 型，一般 Cr_2O_3 质量分数为 30% ~ 60%，铁的氧化物（按 Fe_2O_3 计）质量分数要求小于 14%， SiO_2 、 CaO 等杂质含量应尽量少，以减少铁尖晶石类和铁铝酸四钙

($4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) 等低熔矿物的生成。人工合成的镁铬尖晶石砂一般通过烧结法和电熔法合成。

烧结法合成镁铬砂：制造合成镁铬砂的原料有菱镁石、海水镁砂或轻烧镁粉及铬精矿石。选择含镁原料要求 MgO 含量高， SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 等含量要低。铬矿应精选，使 SiO_2 含量降低到 2.5% 以下。合成镁铬砂的质量与选用的初始原料纯度、配比、细磨粒度、压球密度、煅烧温度 ($1700 \sim 1900^\circ\text{C}$) 等因素有关。

电熔法合成镁铬砂：电熔法合成镁铬砂是将含镁原料与铬铁矿按要求配料，在电弧炉内熔炼而成。生产中按原料的特点，其配料方式有三种，一是将菱镁石和铬铁矿块料直接混合入炉。二是轻烧镁粉、铬铁矿细粒，以卤水为结合剂，混合压制成球（坯），经干燥后入炉。三是轻烧镁粉与铬铁矿均匀混合后直接入炉。我国辽南、洛阳等地一些厂家有工业化生成电熔镁铬砂。表 1-8 为我国对电熔镁铬砂的技术要求。

表 1-8 我国电熔镁铬砂的行业标准（各牌号按 Fe_2O_3 含量分 a、b 两级）

指标 牌号	MgO 质量 分数/%	SiO ₂ 质量 分数/%	CaO 质量 分数/%	Fe ₂ O ₃ 质量 分数/%	Cr ₂ O ₃ 质量 分数/%	颗粒体积密度 /g · cm ⁻³
FMCS-15a/b	≥68	≤1.0	≤1.0	≤7/9	≥15	≥3.60
FMCS-18a/b	≥65	≤1.1	≤1.1	≤8/10	≥18	≥3.70
FMCS-20a/b	≥60	≤1.2	≤1.2	≤8/11	≥20	≥3.70
FMCS-25a/b	≥50	≤1.3	≤1.3	≤10/13	≥25	≥3.75
FMCS-30a/b	≥42	≤1.4	≤1.4	≤11/14	≥30	≥3.75

（6）镁橄榄石砂。镁橄榄石在自然界有天然矿床，自然界中的橄榄岩除主成分橄榄石外，有时还含有少量角闪石、尖晶石、磁铁矿、铬铁矿等。颜色为橄榄绿色、黄色，含铁愈多，颜色愈深，有时呈墨绿色、灰色、灰黑色。它是不含水硅酸盐，硬度 6~7，密度 $3.2 \sim 4.0\text{g}/\text{cm}^3$ 。橄榄岩受风化作用，转变成蛇纹岩及含蛇纹岩橄榄岩。表 1-9 为我国各地镁橄榄石矿原料性质。