

碱性不定形 耐火材料

王诚训 张义先 编著

JIANXING
BUDINGXING
NAIHUO
CAILIAO

冶金工业出版社

碱性不定形耐火材料

王诚训 张义先 编著

北 京
冶 金 工 业 出 版 社
2001

内 容 提 要

本书比较全面地阐述了碱性不定形耐火材料,其中包括碱性耐火喷补料、碱性投入型热态修补料、电炉熔池用碱性混合料和中间包用碱性耐火喷涂料的基本理论、材料设计、选料原则、结合方式和生产工艺,以及这些碱性不定形耐火材料的基本性能和应用理论。同时,对碱性耐火浇注料的最新研究成果也作了介绍。

本书可供从事碱性不定形耐火材料科研、产品开发、生产与应用的技术人员阅读,也可供大专院校有关专业的师生参考。

图书在版编目(CIP)数据

碱性不定形耐火材料/王诚训,张义先编著. —北京:
冶金工业出版社,2001.1

ISBN 7-5024-2662-0

I.碱… II.①王…②张… III.碱性耐火材料:
不定形耐火材料 IV.TQ175.73

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2000)第 48945 号

出版人 卿启云(北京沙滩嵩祝院北巷 39 号,邮编 100009)

责任编辑 章秀珍 美术编辑 李 心 责任校对 卿文春 责任印制 李玉山

北京梨园彩印厂印刷;冶金工业出版社发行;各地新华书店经销

2001 年 1 月第 1 版,2001 年 1 月第 1 次印刷

850mm×1168mm1/32;4.875 印张;130 千字;148 页;1—3000 册

9.80 元

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(100711) 电话:(010)65289081

(本社图书如有印装质量问题,本社发行部负责退换)

前 言

不定形耐火材料具有生产工艺简单、施工效率高、适用范围广泛、系统节约能源、材料性能优良、能够任意造型、可机械化施工作业、施工体综合性能良好、使用效果好、消耗低等许多优点,因而其发展速度非常快,新品种不断出现,产量逐年增加。例如,工业先进国家不定形耐火材料的比例已经接近、甚至超过了定型耐火材料。

在不定形耐火材料的发展过程中,以性能优良而且易于自动化操作的浇注料和喷补料的发展最快。

不定形耐火材料的主要技术路线是精料精配,超微粉和添加剂的有效利用。其发展方向则是不断地向高纯度、低水化或无水化、多功能、高密度和高强度的方向发展。随之则推进了不定形耐火材料的质量不断提高,品种不断更新,应用范围不断扩大。

不定形耐火材料的材质和品种的发展,与定型耐火材料相似,也是按中性、酸性氧化物(硅质、半硅质、硅酸铝质和锆英石质)→碱性氧化物(镁质、镁钙质、镁铝质和镁铬质)→氧化物与非氧化物(碳、碳化物、氮化物和耐火钢纤维等)复合材料的路线发展的。与此相对应,不定形耐火材料的应用领域也是由低、中温气氛炉向高温熔炼炉扩展;导致工业窑炉,特别是在冶金工业熔炼炉中的日常消耗性耐火材料中的大部分定型耐火材料被不定形耐火材料所取代。

然而,不定形耐火材料中的碱性不定形耐火材料,除了碱性耐火喷补料和电炉熔池用碱性耐火混合料的开发时间较早、发展较快之外,其他的碱性不定形耐火材料起步时间却较晚,发展的历史较短,即处在研制和开发阶段之中。

为了推动碱性不定形耐火材料的快速发展,作者以近年来所

进行的碱性不定形耐火材料研究工作的成果为重点,汇集了近十年来国内学者所进行碱性不定形耐火材料研究的科研成果;集碱性不定形耐火材料的品种研制、材料设计、施工方法和实际应用的实践经验;同时,也参考了许多国外资料编写了本书。

本书主要阐述碱性不定形耐火材料中的碱性耐火喷补料、碱性投入型热态修补料、电炉熔池用碱性耐火混合料(包括直流电炉熔池用导电型碱性耐火混合料)、中间包用碱性耐火喷涂料的生产工艺、凝聚结合机理、高温物理化学变化、材料的基本性能和应用技术的最新研究成果。同时,也介绍了碱性耐火浇注料和碱性含碳浇注修补料的技术路线、选料依据、配制原则、超微粉的有效利用、外加剂的应用技术等。虽然,碱性捣打料及其预制件和高温碱性压注料等也属于碱性不定形耐火材料的范畴,但限于它们的性能和应用空间,本书没有涉及。

本书的出版,如果能对碱性不定形耐火材料的进步有所帮助,对从事碱性不定形耐火材料的科研人员有所参考,对广大读者有所裨益,将是作者的最大欣慰。

作 者

2000年5月18日

目 录

1 碱性耐火喷补料	1
1.1 施工装置	2
1.2 碱性耐火喷补料及其优化	5
1.2.1 喷补料的流变学	6
1.2.2 喷补料的损毁	11
1.2.3 喷补料的主要原料	13
1.2.4 颗粒大小及其分布	15
1.2.5 结合剂及其组合	17
1.2.6 优化配方举例	28
1.3 火焰喷补料	30
1.3.1 火焰喷补设备与施工技术	32
1.3.2 火焰喷补料应具备的条件	33
1.3.3 火焰喷补料的性能	36
1.3.4 火焰喷补料的应用	39
2 投入型热态修补料	41
2.1 投入型热态修补料的由来及其发展	41
2.2 投入型热态修补料的特征	43
2.3 典型投入型热态修补料	44
2.3.1 磷酸盐结合的投入型热态修补料	45
2.3.2 沥青结合的投入型热态修补料	45
2.3.3 树脂结合的投入型热态修补料	52
2.3.4 沥青/树脂结合的投入型热态修补料	53
2.4 碳结合热态修补料的硬化机理	54
2.5 硬化时间的确定	56
3 电炉熔池用碱性耐火混合料	59
3.1 MgO-CaO-FeO _n 质混合料	59
3.1.1 化学成分控制	60

3.1.2	化学-矿物组成和相变化	64
3.1.3	生产工艺	74
3.1.4	筑衬施工	76
3.1.5	热态修补	77
3.1.6	使用效果	78
3.2	MgO 质混合料	79
3.3	导电型耐火混合料	80
3.3.1	MgO-C 质混合料	80
3.3.2	MgO-Fe 质混合料	84
4	中间包用碱性耐火喷涂料	88
4.1	碱性耐火喷涂料应具备的条件	88
4.2	碱性耐火喷涂料的设计	90
4.2.1	材质选择	90
4.2.2	成分控制	92
4.2.3	结合剂和添加剂	98
4.2.4	颗粒级配	100
4.3	MgO/MgO-CaO 质耐火喷涂料的性能	101
4.4	喷涂施工	105
4.5	喷涂层的烘烤	107
4.6	结合机理	108
4.7	冶金效果	109
4.7.1	二次氧化	109
4.7.2	吸氢	111
4.7.3	减少钢中夹杂	112
5	碱性耐火浇注料的研究	114
5.1	MgO-复合尖晶石质浇注料	114
5.1.1	抗水化开裂	114
5.1.2	抗侵蚀性与抗渗透性	116
5.1.3	粒状 Al_2O_3 对抗蚀性能的影响	117
5.1.4	Cr_2O_3 成分对抗渣性能的影响	119
5.1.5	典型 MgO-复合尖晶石质浇注料的设计	120
5.2	MgO-CaO 质耐火浇注料	123

5 2 1 提高 MgO-CaO 砂的抗水化能力 ·····	123
5 2 2 耐侵蚀性和抗渗透性 ·····	128
5 2 3 抗剥落试验 ·····	130
5 2 4 典型 MgO-CaO 质浇注料的设计 ·····	132
5.3 ufSiO_2 结合的 MgO-C 质浇注料 ·····	133
5 3 1 碳源的选择 ·····	138
5 3.2 MgO-C 质浇注料的性能 ·····	139
5.4 树脂结合的 MgO-C 质浇注料 ·····	142
参考文献 ·····	147

1 碱性耐火喷补料

喷补施工是 1960 年日本钢铁公司针对转炉开发的。后来逐步应用于高炉炉身、鱼雷罐车、电炉、钢包、真空脱气装置等。

早期,喷补方法有干法和湿法。其中具有优势的干式喷补一直应用较为广泛。但是,干法喷补存在粉尘以及回弹量较多、施工体性能较差等缺点,于是便开发了半干法(也称为半湿法)喷补技术,从而获得了低水分和高充填性的施工体,并且具有施工时无粉尘、喷补料附着率高等优点,因此被迅速推广应用。另外,还开发了高耐蚀性及高粘着强度的碳结合喷补料,将来也会得到广泛应用。

目前,喷补料是最一般的修补料,今后,这种情况也可能不会改变。大量使用喷补料的原因是它能够在常温、高温的任何温度下施工,操作也很简便。

喷补施工方法按照其材料的运送方式可分为干法、半干法和湿法。

干法是运送不含水分的干粉,在喷嘴部位添加水分的方法。

半干法是运送含部分水分的粉体,在喷嘴部位添加剩余水分的方法。

湿法是运送加入水分的泥浆的方法。

虽然,对于干法的技术兴趣在逐年降低,但它仍然是各厂广泛使用的施工方法。由于干法修补面的温度与添加水分具有相关性,因而开发了自动喷补装置,如图 1-1 所示。自动喷补系统能在自动测定炉衬表面温度后确定修补工作量。该系统不仅使修补工作机械化,而且使修补工作的控制也实现了机械化,从而改进了喷补操作的质量和施工体的性能。

开发半干法喷补的目的之一是避免湿法繁杂的预混合作业。由于采用湿法的优点比较明显,现在的技术兴趣又转向湿式喷补法。

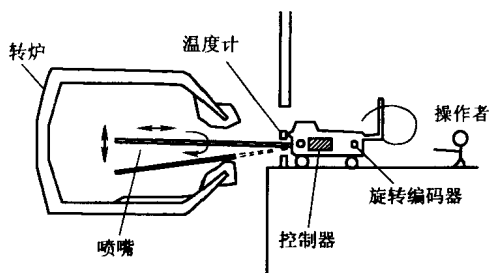


图 1-1 自动喷补系统示意图

半干法和湿法在十多年前就开始应用,半干法和湿法之间的比较,如图 1-2 所示。它们与干法的差别是在喷嘴部位添加硬化剂,特别是湿法,以添加硬化剂的方式较多。

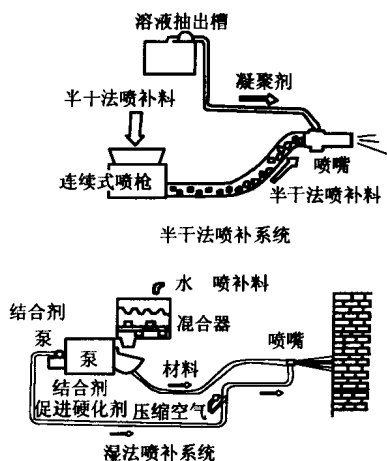


图 1-2 半干法和湿法之间的比较

现在,湿法喷补不仅作为修补料施工应用,而且也作为磨损内衬的施工应用。

1.1 施工装置

喷补技术的关键是要有一套能正常运行的喷射装置。喷射不同的材料,所用的装置不同,其性能和参数也不同。

喷射装置有双活塞泵和挤压泵,两者均为强制式供料泵。双活塞泵泵送过来的泥料由经压缩空气入口射入的高压空气输送,再与位于喷嘴后注入的快速促凝剂混合,然后通过喷嘴喷射出去。挤压泵是泥料不经压缩空气输送,直接在喷嘴后与注入的快速促凝剂混合。促凝剂是用干燥的高压空气定量注入,其目的在于防止促凝剂受潮而引起管道堵塞。

新湿式喷涂系统由材料混练机、压送材料的高压泵、液态促凝剂供给装置、配管(软管或导管)和特殊喷嘴组成。这种施工方法是将预先用混练机混练的泥料,用带有摆动球的双活塞泵高压压送,提供的压缩空气与在喷嘴前端添加的促凝剂一起喷涂,以形成耐火材料施工体。为减轻操作者的劳动负荷,配管采用内径为4cm的管和喷嘴。

在这种湿式喷涂方法中,关键的设备是高压压送泵。该泵是采用带有摆动球的出料口直径为7.5cm的双活塞泵。其中摆动球在可控制油压的两个汽缸间往复摆动,一个汽缸吸入材料,另一个汽缸通过摆动球连接到料的出口。这个摆动球与两个汽缸的一连串的操作能够产生稳定的材料流股。另外,直径为7.5cm的材料出口应缓慢地减小至4cm,在控制压送时使压力损失达到最小限度,并以每小时 $1.5 \sim 3.8\text{m}^3$ 的泵送速度高速喷出。压送泵与以前用泵的性能比较见表1-1。为稳定地压送低水分、高粘性低水泥喷补浇注料,用挤压式或螺旋式泵和空气压送喷涂机,压送压力不能太小。此外,即使是高压泵,在大出料口直径的场合(如出料口直径15cm),配管直径也要逐渐变化(15~4cm),因为在压送途中压力损失很大,容易引起材料堵塞,使操作不能顺利进行。

表 1-1 几种压送泵的性能比较

泵 类 型	挤压式	双活塞式		螺旋式	空气压 送式
出料口直径/cm	5 0	7 5	15	4 0	5
电机功率/kW	7 5	18 ~ 23	25	3 7	3 7

续表 1-1

泵 类 型	挤压式	双活塞式		螺旋式	空气压 送式
泵压力/MPa	3 0	14 6	14 0	2 5	0 5
泵送速度/ $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$	3 0	1 5 ~ 3 8	7 6 ~ 16	3 0	3 2
湿式喷涂性	不好	好	好	不好	
(低水泥浇注料)			不好(长距离)		
配管直径/cm	5 ~ 4	7 5 ~ 4	15 ~ 5	5 ~ 4	
优点	系统紧凑	稳定泵送	泵送速度高	系统紧凑	
缺点	不能泵送高 粘性材料	清除花 费时间	清除花 费时间	不能泵送高 粘性材料	

湿式喷补操作应把握以下几点:

(1)保证稳定的压送性能。低水泥喷补浇注料的粒度组成与压送特性密切相关。最大粒度为 5mm、1mm 的颗粒占 60% ~ 80% 的粒度组成,能保证稳定的压送性能。除此之外,随着添加水分的增加,压送过程中管内会产生堵塞的不利现象。因此,为达到稳定的压送性能,调整低水泥喷补浇注料最佳的粒度组成范围是十分必要的。

(2)硬化速度的调整。赋予硬化性能的促凝剂的种类及数量对施工体的强度有很大影响。对于铝酸系溶液(促凝剂 A),随其添加量的增加强度迅速增加。对于硅酸盐系溶液(促凝剂 B),在一定的添加量范围内强度随添加量增加而增大,但超过一定量后其强度则呈下降趋势。

在实际施工中,垂直的施工面施工体较厚的场合,施工体强度迅速提高是必要的;而喷涂后的施工体表面需加工时,以强度缓慢提高为好。因此,根据施工条件,选择适宜的促凝剂及添加量非常必要。

(3)致密质施工体的形成。对喷吹空气量及压力与施工体组织结构之间关系的分析表明,喷吹空气量较小时,施工体气孔率很高;喷吹空气量较大时,粗颗粒回弹,且气孔率也较高。因此,达到施工体致密化有一个最佳的喷吹空气量范围,但致密度与喷吹压

力无关。

以前通用的干式喷涂方法中,固体/气体(kg/m^3)比为 7 ~ 10,湿式喷补法的固体/气体(kg/m^3)比为 0.2 ~ 0.3,可见湿式喷补方法的气体比率较高。

1.2 碱性耐火喷补料及其优化

采用碱性耐火喷补料,在热态下对炼钢转炉和电炉以及钢包进行喷补维修,以延长其使用寿命已经成为世界范围的钢铁工业中普遍使用的方法。因为它是保护炉衬的一个十分有效的技术措施。而喷补料则是延长炉衬使用寿命的必要材料。

通常,喷补料应该具备如下的基本性能:

- (1)附着率大于 80%;
- (2)首次出钢后喷补面不爆裂;
- (3)使用 5 炉次以后,喷补面残留量大于 50%。

优质喷补料则须满足下面的要求:

- (1)通过喷补设备时,材料具有均匀的流动性能;
- (2)良好的粘附性、固化性和硬化性;
- (3)回弹量少;
- (4)喷补层具有良好的物理性能(体积密度大、气孔率较低、强度较高);
- (5)良好的烧结能力;
- (6)耐火性能好;
- (7)抗侵蚀性能好。

由此不难看出,喷补料的喷补性能(附着性、烧结性等)和抗侵蚀性能(抗渣性、耐磨性等)取决于原料的组成、粒度分布、结合剂的性能。而回弹率的大小则直接影响经济指标。

可见,要获得高性能的喷补料,对其性能进行调整一般采取以下 3 种基本方法:

- (1)仔细选择原料;
- (2)优化颗粒尺寸分布;

(3)选用适宜的结合系统。

1.2.1 喷补料的流变学

在碱性喷补混合料中不只含有流体(含水的 MgO 细料悬浮液),而且还含有颗粒($\geq 0.2\text{mm}$)料,即所谓“稀释系统”。喷补料的结构如图 1-3 所示,而湿微粉与颗粒在喷补层上的冲击情况如图 1-4 所示。

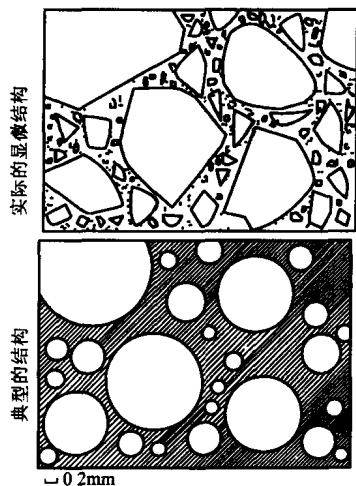


图 1-3 实际的和理想的喷补料结构

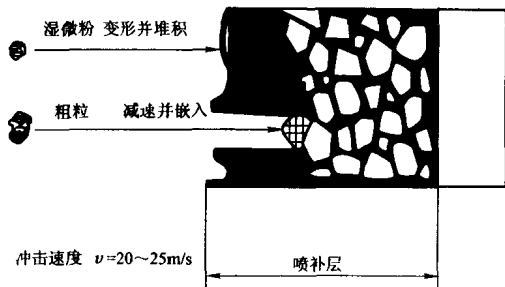


图 1-4 湿微粉与粗颗粒在喷补层上的冲击示意图

1.2.1.1 颗粒冲击时粘性的作用

在喷补的最初阶段,如图 1-5 所示,嵌入颗粒由于阻力而放慢速度,绝大部分减速距离均保持过渡区的条件。在过渡区内流体的阻力 F_m 可以采用以下通用方程式来计算:

$$F_m = Ar\pi v\eta/4 + Br^{2-c}\pi v^{2-c}\rho^{1-c}\eta^c/2^{c+1} + Dr^2\pi v^2\rho/2 \quad (1-1)$$

式中, r 为球形颗粒半径; v 为颗粒开始冲击的速度; ρ 为流体密度; η 为流体粘度; A 、 B 、 C 、 D 均为常数,其值分别为 $A = 21 \sim 24$, $B = 2 \sim 6$, $C = 0.25 \sim 0.537$, $D = 0 \sim 0.4$ 。

式 1-1 中第一项相当于 Stokes 阻力,第三项是牛顿阻力部分。

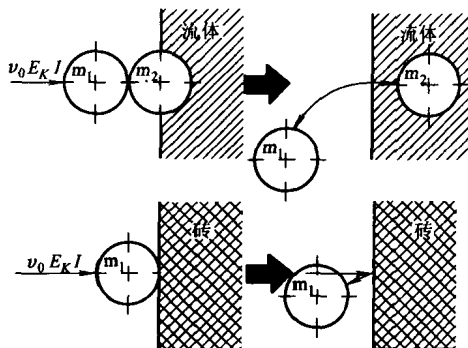


图 1-5 颗粒和颗粒弹性撞击

v_0 —撞击速度; E_K —动能; m_1 、 m_2 —物质; I —脉冲

通常,可取 $A = 24$, $B = 2$, $C = 0.5$, $D = 0.2$,因而式 1-1 即为:

$$\begin{aligned} F_m &= 6r\pi v\eta + \pi(2r^3 v^3 \eta \rho)^{1/2} + 0.2r^2\pi v^2\rho \\ &= \pi r v [6\eta + (2r v \eta \rho)^{1/2} + 0.2r v \rho] \end{aligned} \quad (1-2)$$

上式说明,喷补料中颗粒半径不能太大,否则,即会阻止颗粒的嵌入。

在嵌入的最后阶段中,在速度低的条件下,只有 Stokes 阻力 (F'_m) 才能起作用:

$$F'_m = 6r\pi v\eta \quad (1-3)$$

在这种条件下,颗粒嵌入的深度愈大(即在 r 、 ρ 、 v 一定时),则在紧靠运动中的颗粒周围的粘性调整的作用就变得愈小。

如图 1-6 所示,当质量为 m 颗粒嵌入流体内时,其深度为 X_e , 耗尽动能以克服流动阻力 F_m ,那么动能:

$$\frac{1}{2}mv^2 = \int_0^{X_e} F_m dx \quad (1-4)$$

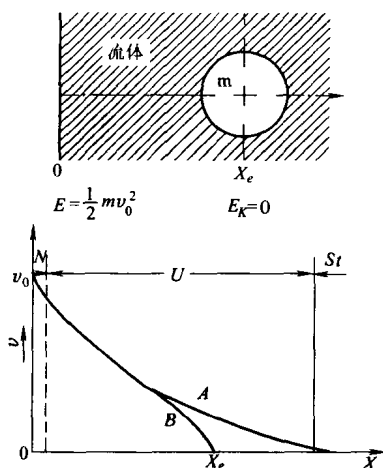


图 1-6 颗粒在流体介质内运动阻力

在牛顿区时,式 1-4 为:

$$\frac{1}{2}mv^2 = 0.2r^2\pi\rho\int_0^{X_e} v^2 dx \quad (1-5)$$

在过渡区时,式 1-4 为:

$$\frac{1}{2}mv^2 = 6\pi r\int_0^{X_e} \eta v dx + \sqrt{2r\rho}\int_0^{X_e} \sqrt{\eta v^3} dx + 0.2r\rho\int_0^{X_e} v^2 dx \quad (1-6)$$

在 Stokes 区时,式 1-4 则为:

$$\frac{1}{2}mv^2 = 6\pi r\int_0^{X_e} \eta v dx \quad (1-7)$$

在喷补时,如果在颗粒和底层之间不存在流体,则会发生弹性撞击,导致颗粒回弹如图 1-5 所示。其典型情况是在喷补开始阶

段,只要流体尚未达到所需要最小厚度(细料层),即会因弹性撞击而使回弹率上升。相反,如果在撞击的颗粒和硬底面之间有更多的流体,那么流体即会从窄缝中挤压出来(塑性撞击)。

这就说明,只有在混合料内有很多的细料小于 0.2mm 时,才能期望撞击的颗粒顺利嵌入。

假如颗粒不是球形,而是柱形,互相正面撞击(实际上,一般是平面平行接触,因为颗粒自身趋向于平行定向),如图 1-7 所示。那么在任意接触的既定时间内,法向力 F_n 则对缝内流体起作用:

$$F_n = 3r^4 v \pi \eta / 2x^3 \quad (1-8)$$

式中, η 为动态粘度, v 为速度, r 为圆形缝面积(S)的半径, x 为缝直径。

缝直径从 x_1 减小到 x_2 所需要改变和更换流体的能量为:

$$\frac{1}{2}mv^2 = \int_{x_1}^{x_2} F_n dx = 3\pi r^4 \eta \int_{x_1}^{x_2} vx^{-3} dx / 2 \quad (1-9)$$

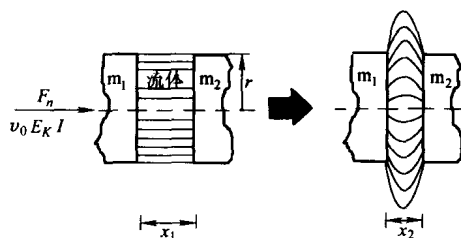


图 1-7 在粘性介质内颗粒和颗粒间撞击

F_n —法向力; v_0 —撞击速度; E_K —动能; I —动脉冲

不过,颗粒通常并不是球形,也不一定是柱形。所以,在应用上述各式计算能量时,应将实际颗粒转换为球形或柱形。同时还应当考虑转动颗粒的能量以及颗粒在流体中转动的阻力。也就是说,应将流体流动的阻力和颗粒与颗粒重叠撞击的阻力分别加起来。在流体的数量很少或者是边缘或角接触颇为特殊的情况下,剩余的能量(尽管有塑性变形)即会使颗粒回弹。所以,弹性或塑性撞击肯定是不能清楚地加以区别。