



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101555153 B

(45) 授权公告日 2012.06.27

(21) 申请号 200910136836.3

CN 101066855 A, 2007.11.07, 实施例.

(22) 申请日 2009.04.18

CN 101397212 A, 2009.04.01, 实施例.

(73) 专利权人 高树森

审查员 魏静

地址 030006 山西省太原市高新区长治路
280 号太原高科耐火材料有限公司

(72) 发明人 高树森

(51) Int. Cl.

C04B 35/66 (2006.01)

C04B 41/85 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 101407425 A, 2009.04.15, 实施例.

CN 101028980 A, 2007.09.05, 说明书第 2-3
页.

权利要求书 1 页 说明书 11 页

(54) 发明名称

纳米 Al_2O_3 、 MgO 薄膜包裹的碳 - 尖晶石镁质
耐火浇注料及其制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种用纳米 Al_2O_3 、 MgO 薄膜包裹的碳 - 尖晶石镁质耐火浇注料及其制备方法, 此含碳浇注料是以 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 溶胶悬浮液作为碳粉的涂覆材料, 通过高速冲击搅拌装置进行涂覆工艺加工处理, 使 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 被强烈地吸附在碳的表面, 实现了用氢氧化铝溶胶液涂覆碳的制作工艺, 再将这种含碳的溶胶液直接加入到混合料中, 与基质粉料中反应性氧化镁粉和混合水发生水化反应, 制成 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 复合溶胶悬浮液, 使其既作为碳的涂覆材料, 又是本含碳浇注料的纳米复合氧化物的陶瓷结合剂, 通过控制氢氧化物溶胶向凝胶的转化过程来制取氧化铝和氧化镁凝胶涂层, 经原位合成反应, 形成含碳的纳米二次尖晶石和氧化镁的纳米结构基质, 制成了碳 - 尖晶石镁质耐火浇注料。

1. 一种纳米 Al_2O_3 和 MgO 薄膜包裹的碳 - 尖晶石镁质耐火浇注料, 其特征在于耐火浇注料配料组成的质量百分比是由 67-73% 的骨料和 27-33% 基质粉料及结合剂系统组成, 以 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 复合溶胶悬浮液作为纳米陶瓷结合剂, 其中

骨料配料组成: 富镁或富铝合成尖晶石: 67-73%, 其中 10-25mm 大颗粒料为 30-40%; 5-10mm 颗粒料为 5-15%; 3-5mm 颗粒料为 0-10%; 1-3mm 颗粒料为 0-10%; 0.1-1mm 细颗粒料为 5-15%; 烧结镁石或电熔镁石颗粒料: 0.1-5mm, 0-30%, 其中 3-5mm 颗粒料为 0-15%, 1-3mm 颗粒料为 0-10%, 0.1-1mm 细颗粒料为 0-5%; 其中, 骨料中各组分含量之和为 100%;

基质粉料和结合剂系统配料组成: 反应性活性 MgO : $\leq 44 \mu\text{m}$, 0-4%; 烧结镁石: $\leq 44 \mu\text{m}$, 4-8%; 电熔镁石: $\leq 44 \mu\text{m}$, 0-4%; 铝镁合成尖晶石粉: $\leq 10 \mu\text{m}$, 0-8%; 白刚玉或板状刚玉粉: $\leq 44 \mu\text{m}$, 4-8%; 工业 α - Al_2O_3 超细粉: $\leq 4 \mu\text{m}$, 0-4%; 活性 Al_2O_3 超细粉: $\leq 4 \mu\text{m}$, 0-4%; 碳粉: 3-5%; SiC 粉: 2-4%; 金属铝粉: 0-0.5%; 金属硅粉: 0.5-2.5%; $\text{Al}(\text{OH})_3$ 溶胶悬浮液, 以干料量计: 2-5%; 各种外加剂: 稀释剂和分散剂, 外加: 0.1-0.4%; 水, 外加: 0-1%。

2. 一种权利要求 1 所述的纳米 Al_2O_3 和 MgO 薄膜包裹的碳 - 尖晶石镁质耐火浇注料制备方法, 其特征在于耐火浇注料的制备工艺是将干式混合浇注料加入到强制式搅拌机中干混 1-2 分钟, 然后将已制成的 58-61% 的碳 - 氢氧化铝溶胶悬浮液加入到干混合料中再湿混 5 分钟, 在混合过程中, 根据混合料实际需水情况补加 0-1% 的水, 湿混合后的浇注料经过自动加料装置加入到钢包内衬模型中, 采用震动棒震动成型后, 经空气自然养护 24 小时后移至烤包器中进行烘烤, 烘烤是在煤气加热烤包器中按规定制度和升温曲线进行, 烘烤至 1000°C 保温 24 小时后浇注的整体钢包即可投入使用。

3. 根据权利要求 2 所述的一种纳米 Al_2O_3 和 MgO 薄膜包裹的碳 - 尖晶石镁质耐火浇注料制备方法, 其特征在于以 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 复合溶胶悬浮液作为本含碳浇注料的涂覆碳粉的涂覆材料, 是在高速冲击旋转搅拌机中进行涂覆加工处理, 其中该搅拌机转速为 1500-2000 转 / 分钟, 具体实施步骤是首先将制成的浓度为 46-49% 的氢氧化铝溶胶液与定量的碳粉同时放入到高速冲击搅拌机中, 高速旋转 4-12 小时, 通过溶胶化和分散处理, 在加入分散剂的情况下, 制成浓度为 58-61% 的碳 - 氢氧化铝溶胶悬浮液并将这种溶胶液直接加入到混合料中, 在没有析晶、团聚、沉降造成分散不均的因素存在的情况下, 将制得的含碳的溶胶悬浮液直接加入到混合料中, 在混合过程中, 配料中的高活性 MgO 部分, 与混合水发生水化反应, 生成 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 溶胶, 并与氢氧化铝溶胶液一起在溶胶向凝胶的转化过程中, 形成纳米 Al_2O_3 和 MgO 凝胶粒子, 牢固地粘附于碳粉表面, 形成了以纳米复合氧化物包裹碳粉的包裹层, 经过高速冲击处理使碳粉进一步得到细化和球形化, 并使碳在溶胶液中达到充分分散目的, 通过溶胶的结合作用和吸附作用, 使复合溶胶液被强烈地吸附在碳粉的表面上, 形成了全覆盖、无裂纹、致密的碳粉的包裹层。

纳米 Al_2O_3 、 MgO 薄膜包裹的碳 - 尖晶石镁质耐火浇注料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于耐火材料技术领域,尤其涉及一种炼钢二次精炼整体浇注钢包用纳米 Al_2O_3 、 MgO 薄膜包裹的碳 - 尖晶石镁质耐火浇注料及其制备方法。

背景技术

[0002] 随着洁净钢产量的剧增,二次精炼技术的应用也越来越普遍,为了跟上洁净钢需求步伐,二次精炼技术得到了快速发展,耐火材料紧跟钢铁工业的技术进步,为钢铁工业提供最佳服务,满足精炼工艺设备的高效运转也取得了很大进步。近年来,耐火材料的技术发展主要趋势是不断增加整体耐火材料或不定形耐火材料,特别是耐火浇注料的使用,其在许多国家浇注料的产量已超过耐火材料总产量的一半以上,特别是在日本钢铁工业中浇注料的使用已达 70% [Mitsuo Sugawara. 日本浇注料技术的最新进展. 第九届联合国国际耐火材料学术会议 (UNITECR' 05) 论文选译. P303-309]。与以往采用定型制品砌筑相比,实现了省时、省工、省力、节约能源、改善操作环境、快速施工的目的,从安全生产和提高钢的质量方面考虑,与具有大量砖缝内衬相比,无砖缝的整体内衬具有显著的优点,因为这些砖缝常常是造成跑钢或漏钢事故的主要原因,另外大量的砌缝火泥的存在往往是造成钢中非金属夹杂的直接原因,对钢的生产采用二次精炼技术,生产超洁净钢、减少夹杂、提高钢的质量,才是实施浇注整体钢包的根本目的。应当指出,实施整体钢包一个最大特点是可以采用“套修补”施工作业,即浇注整体钢包使用损坏到一定程度时,无须全部拆除所剩包衬,而是将包衬表面钢渣清理后,重新支模续浇后进行简单烘烤并投入使用,即实现所谓“永久包衬”的目的。这一措施是降低材料消耗与成本最有效措施,同时也是提高资源利用率,减少环境污染最有效措施,由此可见,发展整体精炼钢包具有重要的社会和经济意义,也是二次精炼技术发展的重要方向。

[0003] 关于二次精炼整体钢包内衬用浇注料的材质选择,目前在国内外广泛地使用铝 - 镁浇注料和铝 - 尖晶石浇注料,其特征是它具有较好的抗渣侵蚀性和抗渣渗透性以及高温体积稳定性、抗热震性、高温蠕变等特点,但是,随着二次精炼比率的提高,钢包内衬的负荷比以往增大,目前的状况是随着处理时间和处理温度的提高,以及处理渣的高碱度化等,使铝 - 尖晶石浇注料、铝 - 镁浇注料这类材质使用寿命明显降低,为二次精炼技术实施与发展带来了一定的困难。另外,这类铝 - 尖晶石浇注料自身在性能方面存在一些问题,主要反映在抗渣侵蚀性和抗渣渗透性方面相对较差,因此在二次精炼实际使用中由于抗渣侵蚀性和抗渣渗透性差,化学侵蚀严重,因而导致裂纹和剥落的发生,进一步降低了使用寿命,出现了与二次精炼使用要求不相适应的局面,所以二次精炼整体钢包内衬越来越要求采用耐用性高的新型浇注料。本发明人在深入研究二次精炼整体钢包用铝 - 尖晶石浇注料的基础上,引用了纳米技术和纳米材料在铝 - 尖晶石耐火浇注料中进行了应用,制成了一种纳米复合氧化物陶瓷结合铝 - 尖晶石耐火浇注料 [发明人:高树森;发明名称:纳米复合氧化物陶瓷结合铝 - 尖晶石耐火浇注料及其制备方法;发明专利公开号 CN 101397212A]。

它的制备和在精炼钢包中包底、侧墙、冲击区等接触钢水部位的使用成功,为炼钢二次精炼技术的发展和精炼整体钢包中的应用起到了重要的推动作用。

[0004] 在推进二次精炼钢包整体化进程中,整体精炼钢包渣线部位使用耐火浇注料的材质选择问题就成为阻碍二次精炼技术应用与发展的关键问题。目前的实际情况是在精炼整体钢包渣线部位在国内和国外仍然广泛地采用传统的树脂结合的镁碳砖砌筑渣线,这是由于二次精炼渣线部位使用条件十分苛刻,现有浇注料的品种和质量都不能满足渣线部位使用要求,使之成为二次精炼钢包整体浇注的关键环节。目前精炼钢包采用有机树脂结合的镁碳砖砌筑渣线存在着一系列严重问题:一是渣线部位使用镁碳砖砌筑不能实施整体浇注,致使整体钢包所具有的优点得不到充分发挥;二是渣线部位使用镁碳砖的使用寿命低,实际使用寿命介于 25-40 炉次之间,而与钢水直接接触的整体包底、包身、冲击区等使用寿命均在 100-120 炉次以上,所以造成渣线部位频繁地停炉更换内衬,严重的影响了浇钢的生产进行;三是钢包渣线用树脂结合镁碳砖与包底、包身、冲击区用水基结合的浇注料之间存在着严重的不相容性,主要反应在镁碳砖的水化问题,使其在钢包烘烤过程中不能同时进行,而实际操作常常是先浇注包底和包身,然后进行浇注料的养护和烘烤之后砌筑渣线,再次进行烘烤,才能投入使用,为实际生产操作带来了相当大的困难,所以研究开发精炼钢包渣线采用适应与满足二次精炼要求的新材质是个关键问题。

[0005] 在 70 年代,通过往氧化物定形制品配方中添加碳,使氧化物碳的研制获得成功,这说明将碳加入到目前的氧化物浇注料中同样可以改善其性能和提高其使用寿命。碳具有不易被钢水和熔渣所湿润、低的热膨胀和高的导热率,以及在高温下长期使用不会发生软化等优点,但是,碳在水基结合的浇注料中仍存在着一系列问题,诸如:碳的湿润性和分散性差的问题;高温下的氧化问题;氧化物与碳之间在热力学上是不稳定的产生氧化还原反应而导致组织结构劣化问题,碳的亲水性、流变性、用水量问题都已成为制约含碳浇注料进一步发展和应用的重大难题。直至目前含碳浇注料未能得到大批工业生产和在炼钢中实际使用,所以含碳浇注料的研究与开发已成为国内外耐火材料行业中一个十分关注的热点课题。本发明的含碳浇注料首先在碳源选择方面,是采用焦粉为碳源,它的最大特点是解决了使用片状石墨为碳源所存在的润湿性、分散性、流动性差和用水量多的难题。此外,对碳粉采用纳米氧化物进行了涂覆处理,使其含碳浇注料的润湿性和分散性得到改善。所以如何解决这些问题,开发出用纳米 Al_2O_3 和 MgO 薄膜包裹的碳-尖晶石镁质耐火浇注料,并满足二次精炼整体钢包渣线部位使用要求是炼钢二次精炼技术发展的关键问题。

发明内容

[0006] 本发明目的是为解决目前精炼钢包渣线部位还在使用树脂结合的镁碳砖砌筑,尚不能实施整体浇注的局面,而提供一种具有特殊的抗渣侵蚀性和抗渣渗透性,在整体精炼钢包中,特别是在精炼钢包渣线部位使用,满足二次精炼技术发展要求的碳-尖晶石镁质耐火浇注料。为了实现这一目的,本发明所采用的技术方案包括以下主要技术内容:一是引用了纳米 Al_2O_3 和 MgO 复合氧化物作为纳米陶瓷结合剂,通过原位合成反应,使之形成纳米二次尖晶石和氧化镁为主晶相的纳米结构基质,制成了纳米含碳耐火浇注料;二是以 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 复合溶胶悬浮液作为碳的涂覆材料,采用高速冲击搅拌工艺技术,完成了复合溶胶液涂覆碳的制作工艺技术,在溶胶向凝胶转化过程中,实现了用纳米 Al_2O_3 和

MgO 凝胶薄膜包裹碳的包裹层,使之形成全覆盖、无裂纹、高致密的纳米 Al_2O_3 和 MgO 凝胶涂层,解决了含碳耐火浇注料在生产和使用中存在的各种难题,制成了纳米含碳浇注料;三是碳-尖晶石氧化镁纳米结构基质的形成过程,这一过程实质上是纳米耐火浇注料的制备过程,它是在浇注料混合和搅拌过程中,基质粉料中的氧化镁粉和混合水发生反应,生成氢氧化镁溶胶,它与氢氧化铝溶胶悬浮液通过原位合成反应,形成了碳-尖晶石氧化镁的纳米结构基质,制成了本发明的碳-尖晶石镁质耐火浇注料。四是精炼钢包用浇注料的材质选择是本发明浇注料的一个重要问题,为了适应整体精炼钢包特别是渣线部位使用要求,在本技术方案中采用了尖晶石-镁质耐火浇注料,代替以往采用铝-尖晶石耐火浇注料在抗渣侵蚀性和抗渣渗透性方面存在的问题;另一方面在尖晶石-镁质浇注料配料中引用了碳,制成了碳-尖晶石镁质耐火浇注料,但是无论是尖晶石-镁质浇注料或是含碳-尖晶石镁质浇注料都不是一件直截了当的事,它们在生产与使用中都存在着一系列的难题,本发明是在解决这些难题的基础上独立自主地开发了碳-尖晶石镁质耐火浇注料。

[0007] 通过采用上述技术方案和技术措施,实现了本发明的目的,制成了本发明纳米复合氧化物陶瓷结合以及用纳米复合氧化物包裹的碳-尖晶石镁质耐火浇注料,它的最大特点是抗侵蚀性和抗渣渗透性同时得到显著提高,满足了二次精炼整体钢包特别是渣线部位使用需求,为精炼整体钢包渣线部位提供了含碳浇注料的新品种,为二次精炼整体钢包实施整体浇注创造了可行的条件。

[0008] 本发明的纳米 Al_2O_3 和 MgO 薄膜包裹的碳-尖晶石镁质耐火浇注料是采用以下配方和生产工艺制成的。配料的质量百分比是由骨料、基质粉料和结合剂系统组成。其中骨料部分配料为 67-73%;基质粉料和结合剂系统配料为 27-33%。

[0009] 骨料配料组成:

[0010] 富镁或富铝合成尖晶石:67-73%,其中 10-25mm 大颗粒料为 30-40%;5-10mm 颗粒料为 5-15%;3-5mm 颗粒料为 0-10%;1-3mm 颗粒料为 0-10%;0.1-1mm 细颗粒料为 5-15%;

[0011] 烧结镁石或电熔镁石颗粒料:0.1-5mm,0-30%,其中 3-5mm 颗粒料为 0-15%,1-3mm 颗粒料为 0-10%,0.1-1mm 细颗粒料为 0-5%。

[0012] 基质粉料和结合剂系统配料组成:

[0013] 反应性活性 MgO : $\leq 44 \mu\text{m}$,0-4%

[0014] 烧结镁石 : $\leq 44 \mu\text{m}$,4-8%

[0015] 电熔镁石 : $\leq 44 \mu\text{m}$,0-4% ;

[0016] 铝镁合成尖晶石粉 : $\leq 10 \mu\text{m}$,0-8%

[0017] 白刚玉或板状刚玉粉 : $\leq 44 \mu\text{m}$,4-8%

[0018] 工业 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 超细粉 : $\leq 4 \mu\text{m}$,0-4% ;

[0019] 活性 Al_2O_3 超细粉 : $\leq 4 \mu\text{m}$,0-4% ;

[0020] 碳粉 :3-5% ;

[0021] SiC 粉 :2-4% ;

[0022] 金属铝粉 :0-0.5% ;

[0023] 金属硅粉 :0.5-2.5% ;

[0024] $\text{Al}(\text{OH})_3$ 溶胶悬浮液,以干料量计 :2-5% ;

[0025] 各种外加剂 :

- [0026] 稀释剂和分散剂,外加,0.1-0.4% ;
[0027] 六偏磷酸钠,三聚磷酸钠,外加 :0-0.35% ;
[0028] 有机乙二醇、丁醇类分散剂外加 :0-0.35% ;
[0029] 水,外加 :0-1%。

[0030] 配料中所述的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 复合溶胶悬浮液的制备是以水合氧化铝和反应性氧化镁或煅烧氧化镁超细粉体作为起始原料,采用溶胶-凝胶工艺方法,使之在常温下与水发生水化反应,生成 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 复合溶胶悬浮液作为本发明含碳浇注料,使用的纳米复合氧化物陶瓷结合剂,经分散和溶胶化处理后直接加入到干混合料中,通过原位合成反应,形成以纳米二次尖晶石和氧化镁为主晶相的纳米结构基质的碳-尖晶石镁质耐火浇注料。另一方面,这种 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 复合溶胶悬浮液,在本含碳浇注料中还作为包裹碳粉的涂覆材料,其制备工艺方法是将一定浓度的溶胶悬浮液和碳粉投入高速冲击搅拌机中进行涂覆处理,并使溶胶液被强烈地吸附在碳的表面上,通过控制溶胶向凝胶的转化过程,来制取 Al_2O_3 和 MgO 凝胶涂层,从而形成了全覆盖、无裂纹、致密的 Al_2O_3 和 MgO 碳的包裹层,制成了本发明用纳米 Al_2O_3 和 MgO 包裹的碳-尖晶石镁质耐火浇注料。

[0031] 在含碳浇注料中使用碳的形式包括焦碳、碳黑,从沥青和树脂中得到的碳、石墨颗粒和片状石墨,所以在含碳浇注料中碳源的选择是个首要问题,过去普遍认为片状石墨是未来含碳浇注料使用的主要碳种,因为它具有高的抗氧化性,但是将石墨加入到浇注料中会产生分散性和流动性差,同时需水量高的问题。此外,石墨和耐火氧化物间的结合能力很弱,且气孔率高,这将导致产品强度进一步降低,并在升温时增大石墨被氧化的趋势,在进行不同碳种(加入量 $\leq 5\%$ 的情况下)对含碳浇注料制备工艺和性能影响试验时,显示出片状石墨需水量高达 16%以上;使用石墨颗粒需 10%的水;当使用焦粉时需水量仅需大约 5%左右的水,与不加碳粉的铝-尖晶石浇注料达到相似的水分。此外,这种含碳浇注料的湿润性、分散性、流动性得到明显改善。本发明含碳浇注料是采用碳粉(冶金焦或石油焦)为碳源,它的最大特点是解决了使用片状石墨为碳源所存在的稀释性、润湿性、分散性、流动性差和用水量多的难题,碳粉与片状石墨相比,在高温下抗氧化性相对较差,这个问题可通过加入抗氧化剂和用纳米氧化物薄膜包裹碳粉技术加以解决。

[0032] 配料中所述的碳化硅、金属硅粉、金属铝粉都是为了防止碳在高温下的氧化作为抗氧化剂而加入的,它对含碳浇注料高温下防氧化起到了重要作用。 SiC 在含碳材料中氧化时产生 SiO 气体,而 SiO 与 C 氧化生成的 CO 反应生成 SiO_2 ,并把 $\text{CO}(\text{g})$ 还原成 $\text{C}(\text{s})$ 。基质中 SiO_2 的析出起到了抑制材料中 C 氧化的作用,同时反应生成的 C 又补充了部分损耗的 SiC 。在含碳浇注料中添加的金属 Al 粉和 Si 粉也是一种抗氧化剂,其防氧化作用一方面是 Al 、 Si 在热处理过程中发生的物相变化降低了浇注料的气孔率,使材料结构致密化,从而降低了氧化性气体与材料的有效接触面积;另一方面, Al 、 Si 反应释放的 Al_2O 、 SiO 气体遇 O_2 或 CO_2 气体反应生成固态的 Al_2O_3 和 SiO_2 ,沉积在气孔内的固体表面上,阻塞气孔,抑制了气体的扩散,从而起到防氧化作用。但是金属 Al 在 1000°C 以上温度会与 C 反应生成 Al_4C_3 ,它会与来自环境中的蒸气发生反应,生成 CH_4 和 $\text{Al}(\text{OH})_3$,并伴随产生较大的体积膨胀,从而对材料产生潜在的破坏作用,而金属 Si 粉在含碳浇注料中有着较好的抗氧化作用。此外,这类抗氧化剂除了防止碳的氧化作用外,还有影响浇注料性质方面的重要作用,即提高高温强度和二次碳的形成,尤其重要的是其二次碳形成和沉积过程中的作用,生成的二次碳与

加入的碳相比,更加细小,并且能沉积在浇注料基质气孔的表面上,它对提高含碳浇注料的抗渣侵蚀性,特别是提高抗渣渗透性发挥了特殊的重要作用。

[0033] 作为钢包内衬材料主要使用铝-镁浇注料或铝-尖晶石浇注料,在这种类型的浇注料中骨料部分是用特级高铝矾土、亚白刚玉、棕刚玉、电熔白刚玉等 Al_2O_3 质材料作为骨料,它在抗渣侵蚀性方面,特别是在高碱度渣的情况下,抗侵蚀性差,因而导致了使用寿命的降低。随着二次精炼比率增加,出钢温度的提高等使用条件的恶化,强烈要求改善浇注料的抗渣侵蚀性和抗渣渗透性。因此,在尖晶石镁质浇注料中,通过在骨料部分使用富镁或富铝合成尖晶石或在尖晶石骨料中加入一定数量小于 5mm 的烧结镁石,其目的都是为了提高浇注料整体 MgO 含量,以使浇注料的抗渣侵蚀性和抗渣渗透性同时得到提高。此外,在尖晶石镁质耐火浇注料中,采用尖晶石作骨料,还具有优异的抗热震性、高温体积稳定性以及良好的烧结性能,经高温煅烧后,可得到组织结构致密、低气孔、高强度的耐火浇注料,更好地适应了二次精炼整体钢包的使用要求。

[0034] 基质配料主要技术特征在于:一是采用纳米复合氧化物 Al_2O_3 和 MgO 作为陶瓷结合剂,通过原位合成反应形成以纳米二次尖晶石为主要成分的纳米结构基质的碳-尖晶石镁质耐火浇注料;二是在本浇注料基质结构中的尖晶石相不是采用已合成的尖晶石,而是加入不同品种和特性的 Al_2O_3 和 MgO 为原始组分,通过原位合成反应和高温结构反应的二次合成尖晶石,即在生产和使用过程中发生反应形成的二次尖晶石,它与预先合成的尖晶石相比有其本质区别,当比较这两种不同形式的尖晶石配制的浇注料时发现,在加热过程中由氧化铝和氧化镁发生合成反应生成的纳米二次尖晶石,用它配制的浇注料使组织结构发生根本改变,耐用性显著提高,二次合成尖晶石不仅由于比机械粉碎预合成尖晶石细的多,而且可以得到均匀分散,所以它的耐浸润性十分优良,另外由于在生成二次尖晶石时伴随着膨胀,所以在约束下发生致密化,可使浇注料的抗渣侵蚀性和抗渣渗透性进一步同时显著提高,三是要确保基质粉料中的 MgO 含量,在保证性能基础上尽量提高 MgO 的加入量,严格控制 Al_2O_3 的加入数量,保证在基质结构中尖晶石相和方镁石相两者同时存在,以形成碳-尖晶石方镁石纳米结构基质的耐火浇注料;四是基质粉料的品种多、粒级细、化学反应活性高,这就为高分散的纳米粒子与微米和亚微米粒级的基质粉料之间的复合条件下所发生原位合成反应和高温结构反应以及纳米结构基质的形成提供了保证。从基质复合粉体的粒度角度出发,它是由纳米氧化物陶瓷粉体、微米和亚微米粒级的各种基质粉料,按基质与分散相粒径大小划分,纳米复相陶瓷包括微米、亚微米级晶粒构成的基质粉料与纳米粒级分散相的复合;基质粉料在材质方面是采用多组分复合配料,而且各种不同的粉料都具有各自不同的特点,例如在氧化镁组分中,分别采用反应性氧化镁,煅烧镁石和电熔镁石,以实现其原位合成反应和控制尖晶石的反应进程,在氧化铝系中包括工业 $\alpha-Al_2O_3$ 超细粉、活性 Al_2O_3 超细粉、电熔白刚玉粉、板状氧化铝粉等,所以在基质粉料中尽可能采用多组分复合配料是现代浇注料发展的重要趋势之一。因此,以上所述的基质相的组分中采用的不同品种、加入数量及不同粒度要求,都是本发明碳-尖晶石镁质耐火浇注料的重要保证条件,同时也是本发明耐火浇注料重要技术内容之一。

[0035] 二次精炼整体钢包的施工作业是在钢厂现场进行的,主要包括:模型的安装、浇注料的混合与搅拌、浇注施工、震动成型、养护与烘烤等工序。

[0036] 按照本发明的配料要求将干式混合浇注料加入到强制式搅拌机中干混 1-2 分钟,

然后将已制成的含有碳粉浓度为 58-61% 的纳米氢氧化物溶胶悬浮液加入到干混合料中再湿混 5 分钟,在混合过程中,根据混合料实际需水情况补加 0-1% 的水,湿混合后的浇注料经过自动加料装置加入到钢包内衬模型中,采用震动棒震动成型后,经空气自然养护 24 小时后移至烤包器中进行烘烤,烘烤是在煤气加热烤包器中按规定制度和升温曲线进行,烘烤至 1000℃ 左右保温 24 小时后浇注的整体钢包即可投入使用。

[0037] 本发明纳米 Al_2O_3 和 MgO 薄膜包裹的碳-尖晶石镁质耐火浇注料生产工艺中,用复合氧化物对碳粉进行涂覆的制作工艺是生产工艺中一个关键环节,它对涂覆质量具有绝对性的影响。它是以 $Al(OH)_3$ 和 $Mg(OH)_2$ 复合溶胶悬浮液作为涂覆材料,是在高速冲击搅拌机(1500-2000 转/分钟)中进行涂覆加工处理,具体实施步骤是首先将制成的浓度为 46-49% 的氢氧化铝溶胶液与定量的碳粉同时放入到高速冲击搅拌机中,高速旋转 4-12 小时,通过溶胶化和分散处理,在加入分散剂的情况下,制成浓度为 58-61% 的碳-氢氧化铝复合溶胶悬浮液并将这种复合溶胶液直接加入到混合料中。在没有析晶、团聚、沉降等造成分散不均的因素存在的情况下,将制得的含碳的溶胶悬浮液直接加入到混合料中,在混合过程中,配料中的高活性 MgO 部分,与混合水发生水化反应,生成 $Mg(OH)_2$ 溶胶,并与氢氧化铝溶胶液一起在溶胶向凝胶的转化过程中,形成纳米 Al_2O_3 和 MgO 凝胶粒子,牢固地粘附于碳粉表面,形成了以纳米复合氧化物包裹碳粉的包裹层。经过高速冲击处理使碳粉进一步得到细化和球形化,并使碳在溶胶液中达到充分分散目的,通过溶胶的结合作用和吸附作用,使复合溶胶液被强烈地吸附在碳的表面上,形成了全覆盖、无裂纹、致密的碳的包裹层。在烘干和加热过程中,实现了由溶胶向凝胶的转化过程,同时也实现了浇注料的凝结与硬化,并且还通过原位合成反应形成以纳米二次合成尖晶石和氧化镁为主晶相的纳米结构基质,制成了用纳米复合氧化物包裹的碳-尖晶石镁质耐火浇注料。

[0038] 涂覆材料和涂覆技术在含碳耐火浇注料中成功地应用,不仅解决了碳的润湿性、分散性、流变性、用水量等难题,还提高了抗氧化能力,而且最重要的是解决了应用纳米材料中的纳米粒子的团聚和分散问题。纳米复合氢氧化物溶胶悬浮液的制备及使用是本生产工艺中一个重要环节,这是因为制备纳米陶瓷复合粉体的关键是使纳米粒子均匀地分散在陶瓷基质结构中,制取混合均匀、团聚少的复合粉体是获得性能优异和显微结构均匀的纳米复相陶瓷的前提。本工艺是采用原位生成法,将基质粉体分散于含可生成纳米相组分的前驱体的氢氧化物复合溶胶悬浮液中,在烘干和加热过程中实现了由溶胶向凝胶的转化过程,使生成的纳米 Al_2O_3 和 MgO 凝胶粒子,通过原位合成反应形成了纳米二次尖晶石和氧化镁粉体,最后得到尖晶石 (MgO 、 Al_2O_3) 和方镁石纳米复相陶瓷;另一方面,在高温下将发生一系列高温结构反应,主要体现在纳米陶瓷粉体与亚微米、微米级基质粉料的复合情况下的高温结构反应,其主要反应还是生成的二次尖晶石,这是研发纳米 MgO 、 Al_2O_3 合成反应耐火材料的基本内容,也是导致纳米结构基质的形成和浇注料在二次精炼钢包渣线部位中成功使用,都是非常关键的。

[0039] 本发明纳米 Al_2O_3 和 MgO 薄膜包裹的碳-尖晶石镁质耐火浇注料,根据在精炼钢包中实际使用部位和使用条件及损毁机理的不同,对含碳浇注料的特性要求也不相同,因此,通过改变配料组成和生产工艺条件成功地开发出了具有不同特性的两种类型的纳米碳-尖晶石镁质耐火浇注料,即全反应合成碳-尖晶石镁质浇注料和非全反应合成(加入部分已合成尖晶石)碳-尖晶石镁质浇注料。两种类型含碳浇注料的各自特点是,前者具

有很高的力学性能以及十分优异的抗渣侵蚀性和抗渣渗透性,但是高温膨胀性较大,结构稳定性差;后者具有高温热膨胀性小以及良好的结构稳定性,在实际使用中不易产生裂纹和剥落损毁,因此,全反应合成纳米碳-尖晶石镁质浇注料是精炼整体钢包渣线部位使用最为理想的纳米含碳浇注料,而非全反应合成碳-尖晶石镁质浇注料适合于精炼钢包包底和包壁等部位使用,两种具有不同特性碳-尖晶石镁质耐火浇注料研发成功和在二次精炼钢包中成功地使用有利地推动了炼钢二次精炼技术的发展和运用,同时也为精炼钢包整体化(包括渣线在内)创造了良好地可行条件。

[0040] 本发明纳米 Al_2O_3 和 MgO 薄膜包裹的碳-尖晶石镁质耐火浇注料的制备与使用的成功完全证实纳米技术和纳米材料所具有的功能和特性在纳米含碳浇注料中得到充分证实,这就为纳米技术在碳-氧化物耐火浇注料领域中应用成为现实与可能,同时也为二次精炼用含碳耐火浇注料的发展指明了方向。本发明用纳米复合氧化物作纳米陶瓷结合剂和薄膜包裹的碳-尖晶石镁质耐火浇注料最突出的特点主要体现在以下三个方面:一是组织结构致密,显微结构明显改善,纳米结构基质得以形成,经 SEM 和 XRD 显微结构检验表明,在 $1100^\circ C$ 、 $1550^\circ C$ 烧后,以及在使用后的样品中,都发现了纳米二次尖晶石和方镁石晶粒的存在和纳米结构基质的形成,并且均匀地分散在基质粉料中,而且这种纳米结构基质有效地控制了纳米晶粒进一步长大,充分发挥了纳米耐火材料的功能和特点,制成了本发明碳-尖晶石镁质耐火浇注料;二是各项性能指标全面得到显著提高, $110^\circ C$ 烘干后气孔率为 14%,耐压强度为 70mpa; $1550^\circ C$ 煅烧后,气孔率为 14%,耐压强度达 100mpa 以上,烧后线变化率为 $\pm 0.20\%$ 之间,最突出的是抗渣渗透性和抗渣侵蚀性得到同时显著提高,此外在抗热震性、高温体积稳定性、高温蠕变性等方面也显示出优良的性能;三是在整体二次精炼钢包实际使用中也取得了成功的经验,它在 80t 钢包渣线部位使用,采用 RH 进行精炼处理,渣线使用寿命达 90 炉次以上;在 195tLF 精炼炉上部包壁中使用也取得了优异的使用效果;采用本发明的碳-尖晶石镁质耐火浇注料制成大型预制构件,在 195t 精炼钢包最苛刻的冲击区部位也显示出较高的耐用性,这就为二次精炼整体钢包应用与发展提供了方向,也为二次精炼钢包整体化奠定了良好的基础。

[0041] 本发明纳米复合氧化物包裹的碳-尖晶石镁质耐火浇注料的主要创新点在于以下方面:

[0042] 1、采用纳米 $Al(OH)_3$ 和 $Mg(OH)_2$ 复合溶胶悬浮液作为本发明含碳浇注料的纳米复合氧化物陶瓷结合剂,在溶胶向凝胶转化过程中,生成了纳米 Al_2O_3 和 MgO 凝胶颗粒,通过原位合成反应形成纳米二次尖晶石和方镁石为主晶相的纳米结构基质的碳-尖晶石镁质耐火浇注料。

[0043] 2、本发明含碳耐火浇注料是以 $Al(OH)_3$ 和 $Mg(OH)_2$ 复合溶胶悬浮液作为包裹碳粉的涂覆材料,是采用高速冲击搅拌技术进行涂覆加工处理,并使复合溶胶悬浮液强烈地吸附在碳的表面上,通过控制溶胶向凝胶的转化过程,来制取 Al_2O_3 和 MgO 凝胶涂层,从而形成了全覆盖、无裂纹、致密的 Al_2O_3 和 MgO 的包裹层,制成了本发明的含碳的耐火浇注料。

[0044] 3、目前以铝酸钙水泥结合的耐火浇注料是被广泛使用的整体材料,由于它们主要由氧化物构成,因而这种浇注料与氧化物耐火砖有同样缺陷。例如, Al_2O_3 质浇注料抗侵蚀性差,新型 MgO 质浇注料虽然有较好的抗渣侵蚀性,但抗渣渗透性和抗热震性差,这些问题导致炉衬寿命的缩短,同时也妨碍了氧化物浇注料在许多领域中包括钢包渣线的应

用。然而将碳加入到目前的氧化物浇注料中可以大大改善其结构、性能和耐用性,但是直至目前为止,在含碳浇注料的生产与使用中仍存在一系列难题,例如:润湿性和分散性问题、流变性用水量及高温下的氧化、氧化物与碳的结合等诸多难题,使其在实际生产中未能得到应用,本发明的含碳浇注料通过引用纳米技术和纳米材料、引用新碳种、改变配料与工艺方法等技术方案措施,制成了含碳耐火浇注料,并且在精炼钢包中,特别是渣线部位使用成功,这是本发明在浇注料品种方面主要创新内容之一。

[0045] 4、整体精炼钢包内衬主要使用铝-尖晶石浇注料,其特征是具有耐侵蚀性和抗渣渗透性优良特点,随着钢包各种二次精炼比率的提高,精炼处理温度提高和处理时间的加长以及处理渣的高碱度化,越来越需求高耐用性新材料,为此本发明与以往铝-尖晶石浇注料相比,耐侵蚀性和耐浸润性更加突出的尖晶石镁质浇注料。这种新型浇注料配料是以尖晶石和氧化镁为主要原料,骨料部分是采用尖晶石或在尖晶石中加入部分镁砂颗粒代替氧化铝质骨料;而在基质粉料中的尖晶石相是采用具有不同特性的少量的氧化铝和氧化镁粉,经原位合成反应形成的纳米二次尖晶石和方镁石为主晶相的纳米结构基质,制成了本发明的碳-尖晶石镁质耐火浇注料,它的制备和在精炼钢包中使用成功,是在浇注料材质方面的重要创新内容之一。

具体实施方式

[0046] 实施例 1

[0047] 按照本发明列于表 1 实施例 1 的全反应合成用纳米 Al_2O_3 和 MgO 薄膜包裹碳粉的碳-尖晶石镁质耐火浇注料配方,将混合料加入到强制式搅拌机中干混合 1-2 分钟,然后将经过高速冲击搅拌进行处理的浓度为 58-61% 的碳-氢氧化铝混合溶胶悬浮液直接加入到该混合料中,再湿混 5 分钟,在湿混过程中,根据混合料实际需水情况补加 0-1% 水,并使混合料中的活性氧化镁粉与混合水在常温下发生水化反应,生成氢氧化镁溶胶液,这两种复合溶胶悬浮液,通过溶胶的结合和吸附作用,被强烈地吸附在碳粉的表面上,形成了全覆盖、无裂纹、致密的碳的包裹层,在溶胶向凝胶的转化过程中,形成了纳米 Al_2O_3 和 MgO 凝胶颗粒,在养护和加热过程中,通过原位合成反应生成了纳米二次尖晶石的纳米结构基质,制成了本发明的碳-尖晶石镁质耐火浇注料。

[0048] 本实施例浇注料最突出特点是,它具有优良的抗渣侵蚀性和抗渣渗透性,因此它最适合整体精炼钢包渣线部位、上部包壁等部位使用,并且满足了精炼钢包的使用要求,本实施例碳-尖晶石镁质耐火浇注料的主要技术性能指标列于表 2。

[0049] 实施例 2

[0050] 按照本发明列于表 1 的实施例 2 非全反应合成(即在配料中加入部分预合成尖晶石)碳-尖晶石镁质浇注料配方,将混合料加入到强制式搅拌机中干混合 1-2 分钟,然后将经过高速冲击搅拌进行处理的浓度为 58-61% 的碳-氢氧化铝复合溶胶悬浮液直接加入到该混合料中,再湿混 5 分钟,在湿混过程中,根据混合料实际需水情况补加 0-1% 水,并使混合料中的活性氧化镁粉与混合水在常温下发生水化反应,生成氢氧化镁溶胶液,这种复合溶胶悬浮液,通过溶胶的结合和吸附作用,被强烈地吸附在碳的表面上,形成了全覆盖、无裂纹、致密的碳的包裹层,在溶胶向凝胶的转化过程中,形成了纳米 Al_2O_3 和 MgO 凝胶颗粒,在养护和加热过程中,通过原位合成反应生成了纳米二次尖晶石的纳米结构基质,制成了

本发明的碳 - 尖晶石镁质耐火浇注料。

[0051] 本实施例浇注料最大特点是抗热震性和高温结构稳定性优良,在实际使用中不易发生裂纹和剥落损毁,更适合于精炼炉炉底、包壁等部位使用。本实施例碳 - 尖晶石镁质浇注料的主要技术性能指标列于表 2。

[0052] 实施例 3

[0053] 按照本发明列于表 1 的实施例 3 用纳米 Al_2O_3 和 MgO 薄膜包裹的碳 - 尖晶石镁质耐火浇注料配方,经强制式搅拌机混合搅拌,采用震动台或震动棒震动成型,根据实际情况制成一定尺寸和单重的预制构件,经空气养护 24 小时后,放在电加热烘烤炉中烘烤,烘烤温度 $280^{\circ}C$,烘烤时间 80-120 小时,然后将预制构件采用组装的形式安装在使用部位上(例如渣线部位)。这种预制结构与现场直接浇注相比,具有以下特点:一是可以更好地保证浇注料施工质量,二是经过预先烘烤处理使整体钢包在烘烤过程中不易发生裂纹和炸裂提供了有利条件;三是采用这种预制结构有利于在预制构件的外表面层设置防氧化层的制作工作。本实施例大型预制构件主要技术性能指标列于表 2。

[0054] 表 1 本发明实施例 1、实施例 2 和实施例 3 耐火浇注料的配方

[0055]

配 方			实施例 1	实施例 2	实施例 3	
配 料 组 成 (%)	富铝或富镁合成尖晶石	10~25mm	34	30	34	
		5~10mm	8	11	10	
		3~5mm	7	9	—	
		1~3mm	8	9	—	
		0.1~1mm	12	10	5	
	烧结镁石	3~5mm	—	—	10	
		1~3mm	—	—	5	
		0.1~1mm	—	—	5	
	纳米氢氧化物复合溶胶悬浮液（以干料量计）		4	4	3	
	纯铝酸钙水泥		3	3	3	
	硅灰（95 [#] ）		0.5	0.5	0.5	
	白刚玉或板状刚玉		4	3.5	4	
	工业 α -Al ₂ O ₃ 超细粉		≤4 μ m	2	2	—
	反应性活性 Al ₂ O ₃ 超细粉		≤2 μ m	1	1	2
	活性氧化镁		≤44 μ m	2	—	2
	煅烧氧化镁		≤44 μ m	3	4	4
	电熔氧化镁		≤44 μ m	3	—	—
	铝镁尖晶石		≤44 μ m	—	4	4
	碳粉		D ₅₀ =5 μ m	3.5	4	4
	碳化硅		D ₅₀ =10 μ m	3	3	3
	金属硅粉		D ₅₀ =2 μ m	2	2	1.5
	稀释和分散剂（外加）			0.1-0.4	0.1-0.4	0.1-0.4
	外加剂 （外加）%	六偏磷酸钠		0-0.35	0-0.35	0-0.35
三聚磷酸钠		0-0.35	0-0.35	0-0.35		
乙二醇		0-0.2	0-0.2	0-0.2		
丁醇		0-0.2	0-0.2	0-0.2		
水分%（外加）			0-1	0-1	0-1	

[0056] 表 2 本发明实施例 1、实施例 2 和实施例 3 尖晶石-镁质浇注料主要性能

[0057]

指 标	实施例	实施例 1	实施例 2	实施例 3					
耐压强度, MPa	110℃-24h	71.0	62.8	73.0					
	1100℃-3h	41.4	39.9	50.0					
	1550℃-3h	108.7	89.0	102					
抗折强度, MPa	110℃-24h	7.80	6.80	7.2					
	1100℃-3h	6.0	4.6	6.1					
	1550℃-3h	28.0	21.8	27.0					
体积密度, g/cm ³	110℃-24h	2.80	2.69	2.78					
	1100℃-3h	2.70	2.60	2.67					
	1550℃-3h	2.90	2.69	2.83					
显气孔率, %	110℃-24h	14	15	14					
	1100℃-3h	17	18	17					
	1550℃-3h	14	16	15					
烧后线变化率, %	1100℃-3h	-0.06	+0.03	+0.06					
	1550℃-3h	-0.13	+0.06	+0.25					
荷重软化温度(4%变形), °C		>1650	>1650	>1650					
抗渣侵蚀性	1550-3h	抗渣侵蚀性强, 坍塌底部和侧壁均无侵蚀现象	抗渣侵蚀性强, 坍塌底部和侧壁均无侵蚀现象	抗渣侵蚀性强, 坍塌底部和侧壁均无侵蚀现象					
抗渣渗透性	1550-3h	抗渣渗透性极佳, 熔渣和浇注料界线清晰, 无渣渗透现象	抗渣渗透性极佳, 熔渣和浇注料界线清晰, 无渣渗透现象	抗渣渗透性极佳, 熔渣和浇注料界线清晰, 无渣渗透现象					
备注	※ 1、抗渣实验采用静态坩埚法 2、钢种 34CrMo4 3、实验用精炼炉渣成分为：								
成分:	TFe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	P ₂ O ₅	S	MnO	CaO	R
含量:	13.33	18.18	2.74	14.49	0.812	0.001	0.98	43.96	2.42