

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C04B 35/66 (2006.01)

C04B 35/10 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200910180707.4

[43] 公开日 2010年3月10日

[11] 公开号 CN 101665367A

[22] 申请日 2009.10.20

[21] 申请号 200910180707.4

[71] 申请人 瑞泰科技股份有限公司

地址 100024 北京市朝阳区管庄东里1号

[72] 发明人 袁林 赵洪亮 王俊涛 王杰曾

权利要求书1页 说明书3页

[54] 发明名称

抗热震刚玉-镁铝尖晶石浇注料

[57] 摘要

本发明涉及一种刚玉-镁铝尖晶石耐火浇注料，常温依靠聚丙烯酸和可水化氧化铝及含氧化镁的物质反应形成结合，高温依靠少量硅酸盐的助烧结作用产生结合。所述的浇注料配方为：5-1mm 刚玉 50-60%、1-0.088mm 刚玉或镁铝尖晶石 8-16%、<0.7mm 脱硅锆 0-8%、 $d_{90} < 0.088\text{mm}$ 刚玉或镁铝尖晶石 16-25%、 $d_{90} < 0.010\text{mm}$ 镁铝尖晶石或 α 氧化铝 3-8%、可水化氧化铝 2-6%、镁质助剂 1-5%、硅灰 0-1.5%、外加高效减水剂(聚羧酸+磺化萘甲醛聚合物+磺化三聚氰胺聚合物) 0.05-0.4%、外加聚丙烯酸系乳液 0.5-4%、水 1-6%。该材料具有良好的耐高温性能、很强的抗侵蚀能力、可控的烧后性能和较高的热震稳定性，适用于钢铁、水泥的高温窑炉作为高级耐火材料。

1. 一种抗热振刚玉-镁铝尖晶石浇注料，其特征在于：所述的浇注料配方为：

5-1mm 刚玉	50-60%
1-0.088mm 刚玉或镁铝尖晶石	8-16%
<0.7mm 脱硅锆	0-8%
d_{90} <0.088mm 刚玉或镁铝尖晶石	16-25%
d_{90} <0.010mm 镁铝尖晶石或 α 氧化铝	3-8%
可水化氧化铝	2-6%
镁质助剂	1-5%
硅灰	0.1-1.5%
外加：	
外加高效减水剂（聚羧酸+磺化萘甲醛聚合物+磺化三聚氰胺聚合物）	0.05-0.4%
外加聚丙烯酸系乳液	0.5-4%
水	1-6%

所述镁铝尖晶石为市售耐火原料，包括各种电熔和烧结原料；所述刚玉为市售耐火原料，包括各种电熔和烧结原料；所述刚玉或镁铝尖晶石为刚玉和镁铝尖晶石任意比例的混合物；所述脱硅锆为市售脱硅二氧化锆或市售脱硅稳定二氧化锆，系由锆英石还原脱硅熔融制得；所述粒径 d_{90} 为粉体中占总量 90% 小颗粒和占总量 10% 大颗粒的分界尺寸；所述可水化氧化铝为市售产品，其主要成分为 ρ - Al_2O_3 的介稳氧化铝晶体的混合物；所述镁质助剂可以是镁砂细粉 (<0.088mm 含量>90% 或镁砂微粉 (<0.020mm 含量>95%)，活性镁铝尖晶石 (<0.020mm 含量>95%) 的任意混合物，其中活性镁铝尖晶石可以采用中国发明专利 CN 01118014.5 的“超低温制备活性合成耐火原料的工艺”制造；所述高效减水剂为市售混凝土减水剂，包括磺化萘甲醛聚合物高效减水剂，和磺化三聚氰胺聚合物高效减水剂，以及聚羧酸系高效减水剂的任意配合；所述聚丙烯酸系乳液系市售建筑聚丙烯酸乳液，包括建筑聚丙烯酸乳液、建筑丙烯酸及丙烯酸酯共聚乳液、以及丙烯酸-丙烯酸酯-苯乙烯三元共聚非离子型水溶性乳液，乳液的固体含量 40-60%，典型粒径 0.1-0.3 μm ，PH 值 6-9。

抗热震刚玉-镁铝尖晶石浇注料

技术领域

本发明涉及一种刚玉-镁铝尖晶石耐火浇注料。该材料具有良好的耐高温性能、很强的抗侵蚀能力、较高的热震稳定性等优点，用于钢铁、水泥行业的高温窑炉可提高衬体寿命，取得良好的节能减排的效果。

背景技术

刚玉-镁铝尖晶石为一种广泛使用的耐火浇注料。使用在钢包时，镁铝尖晶石浇注料吸收熔渣中的FeO，形成铁铝尖晶石固熔体，通过降低渣中的熔剂物质含量，减缓渣对耐火材料的侵蚀速率，提高衬体的使用寿命。使用在水泥窑中，刚玉浇注料的基质掺加镁铝尖晶石后，可大幅提高抵抗碱性物质化学侵蚀的能力。

通常，刚玉-镁铝尖晶石耐火浇注料采用MgO-SiO₂-H₂O结合：常温依靠MgO的水化产生凝聚结合；高温依靠MgO和SiO₂的化学反应形成M₂S，继而M₂S等低熔物质产生助烧结作用，致使MgO和Al₂O₃发生反应烧结形成陶瓷结合。但是，受热后镁铝尖晶石浇注料强度增长过快，十分容易出现过致密化，从而影响材料的热震稳定性。第四抗热震因子的表达式为：

$$R^{IV} = \frac{\gamma E}{\sigma^2(1-\nu)} \quad 1)$$

式中， σ —强度， ν —泊松比， E —弹性模量， γ —扩展时产生单位新表面所消耗的能量。由于 $E/(\sigma^2(1-\nu))$ 是破坏时材料单位体积中含有的弹性变形能，实际上式1)是材料断裂消耗的能量与断裂前材料存储的弹性能的比值。 R^{IV} 越高，裂纹扩展需要的能量越多，材料能够提供的能量越少，裂纹就越难扩展，也就越不容易产生灾难性破坏。

刚玉-镁铝尖晶石浇注料需要使用大量微粉（硅灰、超细氧化铝、超细镁砂等）以获得良好的施工性能（流动、凝结、硬化），和足够的脱模及干燥强度。但是，热处理时这些微粉又会产生强烈的烧结作用，致使材料过度致密化，或具有很高的强度，大幅度地降低了第四抗热震因子的数值，从而显著地影响了热震稳定性。

发明内容

本发明的目的在于研究一种抗热震刚玉-镁铝尖晶石浇注料，通过提出一种新的结合方式：常温下，依靠聚丙烯酸与可水化氧化铝、含氧化镁物质的反应，生成聚丙烯酸铝(镁)高分子产生结合；高温下，聚

丙烯酸盐中的有机组分烧失，无机组分变成活性氧化铝、活性氧化镁。然后，在少量硅酸盐相的协助下产生陶瓷结合，形成以刚玉—镁铝尖晶石为主晶相的材料。硅灰的主要用来提供助烧结作用。所以，便于调整硅灰的掺量来控制烧后强度，使刚玉—镁铝尖晶石浇注料具有较好的热震稳定性。其二，再添加二氧化锆，可以进一步提高材料的热震稳定性。在 900—1000℃， ZrO_2 发生相变 $t-ZrO_2 \rightarrow m-ZrO_2$ 。这一转变伴随着 3—5% 的体积膨胀和 7—8% 的剪切变形。一般，耐火材料含有较多孔隙，其基质的束缚力不强， ZrO_2 的粒径也较大。如果控制了材料强度， ZrO_2 就可以转变成单斜相，且在相变完成后会在产生适度的微裂纹增韧，从而显著提高热震稳定性。

根据以上设计，提出下述方案：

5—1mm 刚玉	50-60%
1-0.088mm 刚玉或镁铝尖晶石	8-16%
<0.7mm 脱硅锆	0-8%
$d_{90} < 0.088mm$ 刚玉或镁铝尖晶石	16-25%
$d_{90} < 0.010mm$ 镁铝尖晶石或 α 氧化铝	3-8%
可水化氧化铝或纯铝酸钙水泥	2-6%
镁质助剂	1-5%
硅灰	0.1-1.5%
外加：	
外加高效减水剂（聚羧酸+磺化萘甲醛聚合物+磺化三聚氰胺聚合物）	0.05-0.4%
外加聚丙烯酸系乳液	0.5-4%
水	1-6%

所述镁铝尖晶石为市售耐火原料，包括各种电熔和烧结镁铝尖晶石原料。

所述刚玉或镁铝尖晶石为刚玉和镁铝尖晶石任意比例的混合物。

所述脱硅锆为市售脱硅二氧化锆或市售脱硅稳定二氧化锆，系由锆英石还原脱硅熔融制得的原料。

所述粒径 d_{90} 为粉体中占总量 90% 小颗粒和占总量 10% 大颗粒的分界尺寸。

所述镁铝尖晶石或 α 氧化铝为镁铝尖晶石和 α 氧化铝任意比例的混合物。

所述可水化氧化铝为市售产品，其主成分为 $\rho-Al_2O_3$ 的介稳氧化铝晶体的混合物。

所述镁质助剂可以是镁砂细粉 (<0.088mm 含量>90% 或镁砂微粉 (<0.020mm 含量>95%)，活性镁铝尖晶石 (<0.020mm 含量>95%) 的任意混合物。其中活性镁铝尖晶石可以采用申请人提出的“超低温制备活性合成耐火原料的工艺” (中国发明专利 CN 01118014.5) 制造。

所述高效减水剂为市售混凝土减水剂，包括磺化萘甲醛聚合物高效减水剂，和磺化三聚氰胺聚合物高效减水剂，以及聚羧酸系高效减水剂的任意配合。

所述聚丙烯酸系乳液系市售建筑聚丙烯酸乳液，包括建筑聚丙烯酸乳液、建筑丙烯酸及丙烯酸酯共聚乳液、以及丙烯酸-丙烯酸酯-苯乙烯三元共聚非离子型水溶性乳液。乳液的固体含量 40-60%，典型粒径 0.1-0.3 μm ，PH 值 6-9。

具体实施方式

实施例一

采用 5-1mm 烧结板状刚玉 55%，1-0.088mm 烧结板状刚玉 12%， $d_{90} < 0.088\text{mm}$ 电熔镁铝尖晶石 20%， $d_{90} < 0.010\text{mm}$ 烧结镁铝尖晶石 6%，活性镁铝尖晶石微粉 3%，可水化氧化铝 3.5%，硅灰 0.5%，外加聚羧酸减水剂 0.1%，聚丙烯酸乳液 2%，水 3% 后伴和。成形后，经养护、干燥、热处理测得下述性能指标：110 $^{\circ}\text{C} \times 24\text{h}$ 热处理：抗折 7.8Mpa，耐压 64.5Mpa。1100 $^{\circ}\text{C} \times 3\text{h}$ 热处理抗折 12.8Mpa，耐压 120Mpa，线变化-0.1%。1500 $^{\circ}\text{C} \times 3\text{h}$ 热处理：抗折 15.6Mpa，耐压 150Mpa，线变化+0.1%，1100 $^{\circ}\text{C}$ 风冷 7 次弹性模量保持率 68%。其中，弹性模量保持率的绝对值比原有的刚玉-镁铝尖晶石浇注料提高了近 25%。

实施例二

采用 5-1mm 烧结板状刚玉 58%，1-0.088mm 烧结板状刚玉 8%， $< 0.5\text{mm}$ 脱硅锆 4%， $d_{90} < 0.088\text{mm}$ 电熔镁铝尖晶石 17%， $d_{90} < 0.010\text{mm}$ 烧结镁铝尖晶石 6%，活性镁铝尖晶石微粉 3%，可水化氧化铝 3.5%，硅灰 0.5%，外加聚羧酸减水剂 0.1%，聚丙烯酸乳液 2%，水 3% 后伴和。成形后，经养护、干燥、热处理测得下述性能指标：110 $^{\circ}\text{C} \times 24\text{h}$ 热处理：抗折 8.1Mpa，耐压 60.1Mpa。1100 $^{\circ}\text{C} \times 3\text{h}$ 热处理抗折 10.0Mpa，耐压 92Mpa，线变化 0.0%。1500 $^{\circ}\text{C} \times 3\text{h}$ 热处理：抗折 12.1Mpa，耐压 120Mpa，线变化+0.2%，1100 $^{\circ}\text{C}$ 风冷 7 次弹性模量保持率 81%。其中，弹性模量保持率的绝对值比原有的刚玉-镁铝尖晶石浇注料提高了近 38%。

本发明具有良好的耐高温性能、很强的抗侵蚀能力、可控的烧后性能和较高的热震稳定性，适用于钢铁、水泥的高温窑炉作为高级耐火材料。