

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02106242.0

[51] Int. Cl.

C04B 35/44 (2006.01)
C04B 35/443 (2006.01)
C04B 35/66 (2006.01)
C04B 35/10 (2006.01)
C04B 35/26 (2006.01)
C04B 35/04 (2006.01)

[45] 授权公告日 2007 年 3 月 14 日

[11] 授权公告号 CN 1304325C

[22] 申请日 2002.4.5 [21] 申请号 02106242.0

[30] 优先权

[32] 2001.4.5 [33] DE [31] 10117029.7

[73] 专利权人 耐火技术控股股份有限公司

地址 联邦德国伊斯马宁

[72] 发明人 彼德·巴尔他 霍尔格·维尔兴

汉斯·于尔根·克里察特

古多·魏伯尔

[56] 参考文献

DE 4403869C2 1995.8.10

US 4485085 1984.11.27

US 4233186 1980.11.11

审查员 苗 强

[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责
任公司

代理人 郭国清 樊卫民

权利要求书 5 页 说明书 10 页 附图 1 页

[54] 发明名称

用于耐火成型体和复合物的材料、由其得到的耐火产品及耐火产品的生产方法

[57] 摘要

本发明涉及一种用于耐火成型体或复合物的材料，这里该材料是一种镁铁尖晶石和/或一种镁铁尖晶石型的尖晶石，其除含有 FeO_x 和 Al_2O_3 外还含有 MgO ，这里铁的比例按 $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{Al}_2\text{O}_3$ 为计为 30 : 70 至 60 : 40，并含有以 $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ 为计的 20 至 60M - % 的 MgO 。

1. 一种材料在作为耐火成型体或复合物中的弹性增进剂的应用，该材料是一镁铁尖晶石和/或镁铁尖晶石型的尖晶石，其除含有 FeO_x 和 Al_2O_3 外还含有 MgO ，这里铁的重量比例按 $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{Al}_2\text{O}_3$ 为 30:70 至 60:40，并含有基于 $\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{Al}_2\text{O}_3+\text{MgO}$ 的 20 至 60 重量%的 MgO 。

2. 根据权利要求 1 所述的应用，其特征在于，采用了一种由原料氧化镁，矾土和铁化合物熔融得到的合成的镁铁尖晶石型的尖晶石。

3. 根据权利要求 2 所述的应用，其特征在于，所述铁化合物为氧化铁。

4. 根据权利要求 3 所述的应用，其特征在于，所述铁化合物为磁铁矿。

5. 根据权利要求 1 所述的应用，其特征在于，采用了一种得自原料氧化镁，矾土和磁铁矿的烧结的合成的镁铁尖晶石型的尖晶石。

6. 根据上述权利要求中 1-5 任一项所述的应用，其特征在于，采用了一种材料来控制耐火成型体或复合物的侵蚀温度，所述材料中的 MgO 含量在上述给定范围内升高，而 Fe_2O_3 和 Al_2O_3 的含量降低。

7. 根据上述权利要求中 1-5 任一项所述的应用，其特征在于，所述材料以与其它已知弹性增进剂的混合物的形式作为弹性增进剂使用。

8. 根据权利要求 7 的应用，其特征在于，所述弹性增进剂为镁铝型尖晶石。

9. 耐火产品，其包括提供耐火性能的热阻体和提高温度变化耐受能力的弹性增进剂，其特征在于所述产品包括具有权利要求 1-8 中之一的特征的材料作为弹性增进剂。

10. 根据权利要求 9 所述的产品，所述产品为成型体或复合物。

11. 根据权利要求 9 或 10 所述的产品，其特征在于所述产品含有称为热阻体的耐火的、矿物的、金属氧化物材料主成分。

12. 根据权利要求 11 所述的产品，其特征在于，热阻体含有 MgO 。

13. 根据权利要求 11 所述的产品，其特征在于，热阻体含有 Al_2O_3 或白云石。

14. 根据权利要求 11 所述的产品，其特征在于，热阻体是熔融氧化镁和/或烧结氧化镁。

15. 根据权利要求 9 所述的产品，其特征在于，所述产品含有镁铁尖晶石和/或镁铁尖晶石型的尖晶石与其它已知弹性增进剂的混合物。

16. 根据权利要求 15 所述的产品，其特征在于，所述弹性增进剂为镁铝型尖晶石。

17. 根据权利要求 9 所述的产品，其特征在于，该产品含有临时粘合剂。

18. 根据权利要求 17 所述的产品，其特征在于，所述粘合剂含有木质素磺酸盐。

19. 根据权利要求 9 所述的产品，其特征在于，所述产品在大于 1000℃的烧结温度下进行煅烧。

20. 根据权利要求 19 所述的产品，其特征在于，所述产品在 1200 至 1700℃的烧结温度下进行煅烧。

21. 根据权利要求 19 所述的产品，其特征在于，所述产品在 1350 至 1600℃的烧结温度下进行煅烧。

22. 一种使用含有根据权利要求 1 至 8 中任一项所述特征的材料来制备权利要求 9-21 中任一项的耐火产品的生产方法，其特征在于，该材料可被相应地粉碎和相应的颗粒分级作为凝固的熔融产品或烧结产品，这里该材料与一称为热阻体的耐火的，矿物的，金属氧化物主成分混合。

23. 根据权利要求 22 所述的方法，其特征在于所述材料与其它已知弹性增进剂以混合物的形式混合。

24. 根据权利要求 23 所述的方法，其特征在于该弹性增进剂为镁铝型尖晶石。

25. 根据权利要求 22 所述的方法，其特征在于，所使用的主成分为含有 MgO 的热阻体。

26. 根据权利要求 22 所述的方法，其特征在于，使用了含有 Al_2O_3 或白云石的热阻体。

27. 根据权利要求 22 所述的方法，其特征在于，所使用的热阻体是熔融氧化镁和/或烧结氧化镁。

28. 根据权利要求 22 所述的方法, 其特征在于, 所述热阻体具有的最大颗粒为 4mm, 并且其颗粒分布对应一颗粒累积曲线, 其与 3 至 50 重%的所述材料混合。

29. 根据权利要求 28 所述的方法, 其特征在于, 所述热阻体与 5-20 重%的所述材料混合。

30. 根据权利要求 28 的方法, 其特征在于, 所述热阻体与 8-16 重%的材料混合。

31. 根据权利要求 28 的方法, 其特征在于, 所述热阻体与临时粘合剂混合。

32. 根据权利要求 31 的方法, 其特征在于, 所述临时粘合剂为木质素磺酸盐。

33. 根据权利要求 28 所述的方法, 其特征在于, 含有热阻体和弹性增进剂的配料在大于 50Mpa 的比压力下压缩。

34. 根据权利要求 33 所述的方法, 其特征在于, 所述比压力为 100 至 200Mpa。

35. 根据权利要求 33 所述的方法, 其特征在于, 所述配料进一步含有临时粘合剂。

36. 根据权利要求 33 所述的方法, 其特征在于, 所述成型体被干燥。

37. 根据权利要求 36 所述的方法, 其特征在于, 所述成型体在

大于 1000℃的烧结温度下进行煅烧。

38. 根据权利要求 37 所述的方法，其特征在于，所述成型体在大于 1200 至 1700℃的烧结温度下进行煅烧。

39. 根据权利要求 37 所述的方法，其特征在于，所述成型体在大于 1350 至 1600℃的烧结温度下进行煅烧。

用于耐火成型体和复合物的材料、由其得到的耐火产品及耐火产品的生产方法

本发明涉及一种用于耐火成型体和复合物的材料、由其得到的耐火产品及耐火产品的生产方法。

在下文中，术语热阻体可描述为一种耐火产品中主要成分的材料。该热阻体一般来说可为金属氧化物，矿物类的耐火材料，如 MgO 、 Al_2O_3 、白云石（dolomite）、尖晶石或类似物。

作为弹性增进剂可将其叙述为矿物类的、弹性的材料，该材料表现出一相对高的耐火性，具有与热阻体不同的温度膨胀性，会由此产生组织缺陷，如微裂纹，特别是沿颗粒边缘的微裂纹，进一步的影响是可提高热阻体和弹性增进剂的混合物的热稳定性-该性质与纯的热阻体刚好相反。

耐火产品，特别是基于氧化镁，白云石，铬铁矿和/或尖晶石（ MgAl_2O_4 ）的碱性耐火产品可广泛地应用于各种带有碱性熔渣侵蚀的高温过程中，如在水泥，石灰，白云石工业，炼铁和炼钢，以及在非金属的冶炼和玻璃工业中作为炉体、容器和处理设备的内衬材料。在较高的耐火性和良好的化学稳定性上这类材料以及成型体表现为一高的脆性，即一高的弹性模量，它对使用寿命鉴于热膨胀，应力，力学负荷和热稳定性（TWB）而产生负面影响。

除此之外，众所周知耐火的成型体一般是基于 Al_2O_3 来生产的，在这里作为原料还特别使用了铝土矿，片状白矾或熔融氧化铝。该类矿石的主要应用领域是在钢铁工业中的电炉、水泥炉和玻璃工业中熔烧炉的炉顶和钢包。

众所周知，碱性耐火材料和成型体的高热膨胀应力可通过在耐火砖中间布有灰浆缝，金属衬垫，如铁皮，有孔铁皮或丝网来加以减少。

另外为改善热稳定性，特别是在过去对碱性的耐火材料采取过大量的措施。在文献，《耐火科学，耐火材料的生产，特性和应用》，作者 Harders/Kienow，出版商 Springer Verlag 1960，中的第 5.5 章，754 和 755 页中已指出，通过添加铬矿（铬铁矿）和通过一所谓的混合间隙法，即降低中等颗粒的比例（0.2-0.6mm）可使热稳定性明显的改善。但该混合间隙法的明显缺点是，一方面该作用只有在热稳定性-成分中的化合物，如在氧化镁铬铁矿中氧化镁铬矿石中铬矿才足够高，另一方面在应用该混合间隙法时无法使其达到最佳的颗粒排列密度，使其达到高的抗炉渣渗透阻力。最后与铬的添加有关（例如 Harders/Kienow，第 754 页），铬矿的量和铬矿的最佳颗粒分级已经明确。为达到一足够的热稳定性，已知需要使铬矿的量保持在 15 和 30 重量%。而此时铬矿在氧化镁基质成型体中的弹性作用迄今为止还是达不到。使用铬矿作为弹性增进剂（热稳定性-成分）的最决定性的缺点是，当炉内气氛变化时材料会发生疲劳，通过碱性作用下的氧化将使原来在铬矿中的氧化铬的三价铬变成有毒的六价铬，这将使所有相关的劳动卫生和有关应用的技术产生问题。

AT-PS 158208 公开了，为了改善热稳定性，在氧化镁矿石中加入矾土粉，刚玉和铝粉，使其在尖晶石（ $MgO-Al_2O_3$ ）的矿石烧结中被结合。该结合的尖晶石在环绕有热阻体颗粒的母体材料中被富集，并有部分未完全发生反应，因此在通过熔渣侵蚀这类矿石时，对强度起决定作用的母体会被优先破坏。另外由于对改良起决定性作用的 Al_2O_3 部分必须远高于 8 重量%，使得所获得的热稳定性的改善被限制。此外由于尺寸精确性和力学强度太低，孔隙率太高，由于在母体中体积增大，使矿石过于强烈的变化，这样使热稳定性不可能改善。

无论对氧化镁矿石的热稳定性或是化学稳定性较大的改善均可通过添加烧结块状或熔融状的预合成的镁-铝尖晶石来达到，这里一般的添加量在 15 和 25 重量%之间。

此外专利 DE 44 03 869 C1 公开了，一种耐火陶瓷的充填料，该作为耐火的载体中主要含有 MgO-烧结块，而作为弹性增进剂加入了铁尖晶石型的尖晶石。它对碱性炉渣只有一较低的耐受力。

本发明的目的是为耐火产品制得一种合成的耐火材料，该材料与特别是碱性的化合物相比，应具有一定的弹性和提高耐侵蚀的稳定性。

该目的通过根据本发明的材料来实现解决。

该材料是作为耐火成型体或复合物中的弹性增进剂应用的，该材料是一镁铁尖晶石和/或镁铁尖晶石型的尖晶石，其除含有 FeO_x 和 Al_2O_3 外还含有 MgO，这里铁的重量比例按 Fe_2O_3 : Al_2O_3 为 30: 70 至 60: 40，并含有基于 $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MgO}$ 的 20 至 60 重量%的 MgO。

采用了一种由原料氧化镁，矾土和铁化合物熔融得到的合成的镁铁尖晶石型的尖晶石。

所述铁化合物为氧化铁。

所述铁化合物为磁铁矿。

采用了一种得自原料氧化镁，矾土和磁铁矿的烧结的合成的镁铁尖晶石型的尖晶石。

采用了一种材料来控制耐火成型体或复合物的侵蚀温度，所述材料中的 MgO 含量在上述给定范围内升高，而 Fe_2O_3 和 Al_2O_3 的含量降

低。

所述材料以与其它已知弹性增进剂的混合物的形式作为弹性增进剂使用。

所述弹性增进剂为镁铝型尖晶石。

本发明的另一个目的是提供具有所述材料的耐火产品。该目的是通过具有本发明特征的产品实现的。

该耐火产品包括提供耐火性能的热阻体和提高温度变化耐受能力的弹性增进剂，其特征在于所述产品包括具有本发明上述特征的材料作为弹性增进剂。

所述产品为成型体或复合物。

所述产品含有称为热阻体的耐火的、矿物的、金属氧化物材料主成分。

热阻体含有 MgO 。

热阻体含有 Al_2O_3 或白云石。

热阻体是熔融氧化镁和/或烧结氧化镁。

所述产品含有镁铁尖晶石和/或镁铁尖晶石型的尖晶石与其它已知弹性增进剂的混合物。

所述弹性增进剂为镁铝型尖晶石。

该产品含有临时粘合剂。

所述粘合剂含有木质素磺酸盐。

所述产品在大于 1000℃ 的烧结温度下进行煅烧。

所述产品在 1200 至 1700℃ 的烧结温度下进行煅烧。

所述产品在 1350 至 1600℃ 的烧结温度下进行煅烧。

本发明的另一目的是提供一种应用该材料生产一种产品的生产方法。

该生产方法是一种使用含有根据本发明所述特征的材料来制备本发明的耐火产品的生产方法，其特征在于，该材料可被相应地粉碎和相应的颗粒分级作为凝固的熔融产品或烧结产品，这里该材料与一称为热阻体的耐火的，矿物的，金属氧化物主成分混合。

所述材料与其它已知弹性增进剂以混合物的形式混合。

该弹性增进剂为镁铝型尖晶石。

所使用的主成分为含有 MgO 的热阻体。

使用了含有 Al₂O₃ 或白云石的热阻体。

所使用的热阻体是熔融氧化镁和/或烧结氧化镁。

所述热阻体具有的最大颗粒为 4mm，并且其颗粒分布对应一颗粒累积曲线，其与 3 至 50 重%的所述材料混合。

所述热阻体与 5-20 重%的所述材料混合。

所述热阻体与 8-16 重%的材料混合。

所述热阻体与临时粘合剂混合。

所述临时粘合剂为木质素磺酸盐。

含有热阻体和弹性增进剂的配料在大于 50Mpa 的比压力下压缩。

所述比压力为 100 至 200Mpa。

所述配料进一步含有临时粘合剂。

所述成型体被干燥。

该目的通过根据本发明的一种方法来实现。

该发明借助一简图作为举例，在其中标出了 FeOx ， Al_2O_3 ， MgO 的三体系图形，这里在组成区域 1 的三元体系中，用阴影线划出了本发明的镁铁尖晶石型材料。

本发明的镁铁尖晶石型的材料显示含有 20 至 60 重%的 MgO ， Al_2O_3 - FeOx -比例为 70: 30 至 40: 60。本发明的材料特别使用了镁铁尖晶石本身。按照 Matthes,S.的《矿物学》，出版商 Springer Verlag，柏林，海德堡，纽约，东京 1983，第 68 页，镁铁尖晶石是一种组分 $(\text{Mg,Fe}^{2+})(\text{Al,Fe}^{3+})_2\text{O}_4$ 的固溶体。

还惊奇地发现，所发明的镁铁尖晶石材料或镁铁尖晶石型的材料，

特别是镁铁尖晶石本身和特别是在耐火成型体中，含有作为热阻体的 MgO，虽然 MgO 有高弹性，但一得自 MgO 和镁铁尖晶石的产品侵蚀性能却发生了显著的改善。当镁铁尖晶石中的 MgO 含量由 20% 上升为 60% 的 MgO 时，镁铁尖晶石的化学和矿物学特性会与热阻体 MgO 接近。令人吃惊的是作为弹性化效用的材料和热阻体间的该矿物学和化学的接近会造成弹性化的降低，这是因为这时热阻体和弹性增进剂的热膨胀性能更相适应。在发明的材料中，镁铁尖晶石或镁铁尖晶石型的材料与纯的 FeOx/ Al₂O₃-尖晶石相比，令人惊讶的是材料的弹性作用并未降低。它相对于不含 MgO 的材料可得到非常高的抗腐蚀性，特别是与碱性，特别是硅酸钙的化合物相比具有高的浸润稳定性，而这对于可比的 FeOx/ Al₂O₃-尖晶石来说是无法达到的。

该提高的热化学稳定性可通过一加热显微镜来证实。为获得具有实际意义的浸润稳定性的结果，用铁尖晶石 (FeAl₂O₄) 以及含 MgO 20, 35 和 50 重%的镁铁尖晶石型的材料生产基质材料。该镁铁尖晶石材料的生产是通过在一约 2000°C 的电弧炉内熔融来进行的，这里该镁铁尖晶石型的材料是由各种氧化物原料，氧化铝，氧化铁和氧化镁来制成的。作为原料还特别使用了矾土，磁铁矿和苛性的氧化镁。在冷却后将所得到的镁铁尖晶石材料的基质材料切成 10×10×3mm，并将其与硅酸钙的化合物对比研究。作为参照物的硅酸钙的化合物，其通常在钢铁工业中被用作熔渣，或用作不同的水泥砖，即硅酸盐水泥砖，白水泥砖和含硫酸盐的水泥砖。

在该基质材料上放置有一定形状的 3mm 高和 3mm 直径的样品圆柱体，分别由硅酸盐水泥砖，白水泥砖和含硫水泥砖制成，并将其放入一加热显微镜中。进行加热直至基质材料通过水泥砖发生侵蚀。该侵蚀温度即为在三角形构件中基质材料和水泥砖的反应或熔融的起始发生温度。在下表中列出了相应的数值：

表 1 铁尖晶石和不同 MgO 含量的镁铁尖晶石间侵蚀温度的关系

	含硫酸盐的水泥	硅酸盐水泥	白水泥
--	---------	-------	-----

铁尖晶石(0重%的MgO)	1370°C	1305°C	1360°C
镁铁尖晶石(20重%的MgO)	1405°C	1350°C	1400°C
镁铁尖晶石(35重%的MgO)	1420°C	1380°C	1415°C
镁铁尖晶石(50重%的MgO)	1470°C	1400°C	1450°C

由该表可看出,随着MgO在镁铁尖晶石中含量的提高,侵蚀温度会升高,该值对铁尖晶石的侵蚀温度来说可上升100°C。由于镁铁尖晶石材料的侵蚀温度随着MgO含量的上升而升高,因此含有该类物质的成型体,其侵蚀稳定性会明显的高于含有铁尖晶石的成型体。

本发明的侵蚀稳定材料的弹性化效果将按下述的例子来阐明:

最大颗粒径为4mm并颗粒分布具有一典型颗粒累积曲线的氧化镁和15重%的镁铁尖晶石混合,并加入所需量的木质磺酸盐作为临时的粘合剂。然后将该获得的填充料以130Mpa的比压力压缩。在干燥后将该成型体在1450°C烧结温度下煅烧。

所得到的结果在表2中列出。

表 2

	氧化镁矿石	氧化镁铬铁矿石	氧化镁尖晶石矿石	氧化镁镁铁尖晶石(在镁铁尖晶石中含20重%的MgO)	氧化镁镁铁尖晶石(在镁铁尖晶石中含35重%的MgO)	氧化镁镁铁尖晶石(在镁铁尖晶石中含50重%的MgO)
容积密度/g/cm ³	2.33	2.94	2.92	2.93	2.91	2.92
气孔率/%	16.7	16.8	16.6	17.1	17.4	16.9
弹性模数/GPa	81.6	27.4	25.3	25.1	26.8	28.6
冷压强度/MPa	83.0	72.3	68.1	69.5	60.6	75.4
热稳定性(TWB)	8	>100	>100	>100	>100	>100
DE: T ₀ /°C	1600	1550	1504	1504	1610	1551

在表中有一不含有本发明材料的氧化镁作为比较矿石，一含有作为弹性增进剂的含铬矿的氧化镁铬铁矿石，以及含有一作为弹性增进剂的镁铝尖晶石的氧化镁尖晶石矿石，而将本发明的氧化镁镁铁尖晶石成型体作为对比物，这里本发明的镁铁尖晶石材料含有 20,35 和 50% 的 MgO。T₀-值按照 DIN 51 053，第 1 页来确定，其为在该温度时出现最大的膨胀 D_{max} 值。它涉及到在 DIN 51 053 图 1 中高度变化-温度-曲线的最大高度变化时的温度值。

相对于氧化镁矿石可以知道，弹性模量可通过添加本发明的材料在一定范围内有效地降低，其可与氧化镁铬铁矿石相当。该值对一含 20 重%MgO 成份的镁铁尖晶石来说甚至好于氧化镁尖晶石矿石。应注意的是一在镁铁尖晶石中含有 50 重%MgO 的氧化镁镁铁尖晶石来说，在一很高的达 75Mpa 的冷压强度下，虽然弹性模量较低，但仍可达到一高的热稳定性。另外采用这种类型的氧化镁镁铁尖晶石，在压力软化试验中可达到一好的 T₀-值，这里同时还可达到已在表 1 中给出的，高的侵蚀强度。

当然该成型体的弹性模量，可在不同的，当时所需要的相应范围内通过对本发明的镁铁尖晶石材料和镁铁尖晶石的材料的添加变换来改变。另外添加到氧化镁烧结块中的镁铁尖晶石可为不同来源的。最后熔融氧化镁或带其它各种热阻体的成型体用本发明的弹性增进剂镁

铁尖晶石进行弹性化。

此外该材料可用作为在由镁铁尖晶石材料和其它已知的弹性化的，特别是镁-铝-尖晶石的混合物形式中作为弹性增进剂。

对本发明的材料和由此生产的产品来说，优点是在与传统弹性增进剂同样的弹性化效率下，可达到更强的抗侵蚀强度，特别是相对于碱性熔渣而言。该优点还有，基于本发明镁铁尖晶石材料的在方镁石（MgO）基础上的热阻体，不会像在铁尖晶石的应用例子中那样，通过扩散途径掺入微组织中而被侵蚀。

MgO-FeO_x-Al₂O₃ 体系

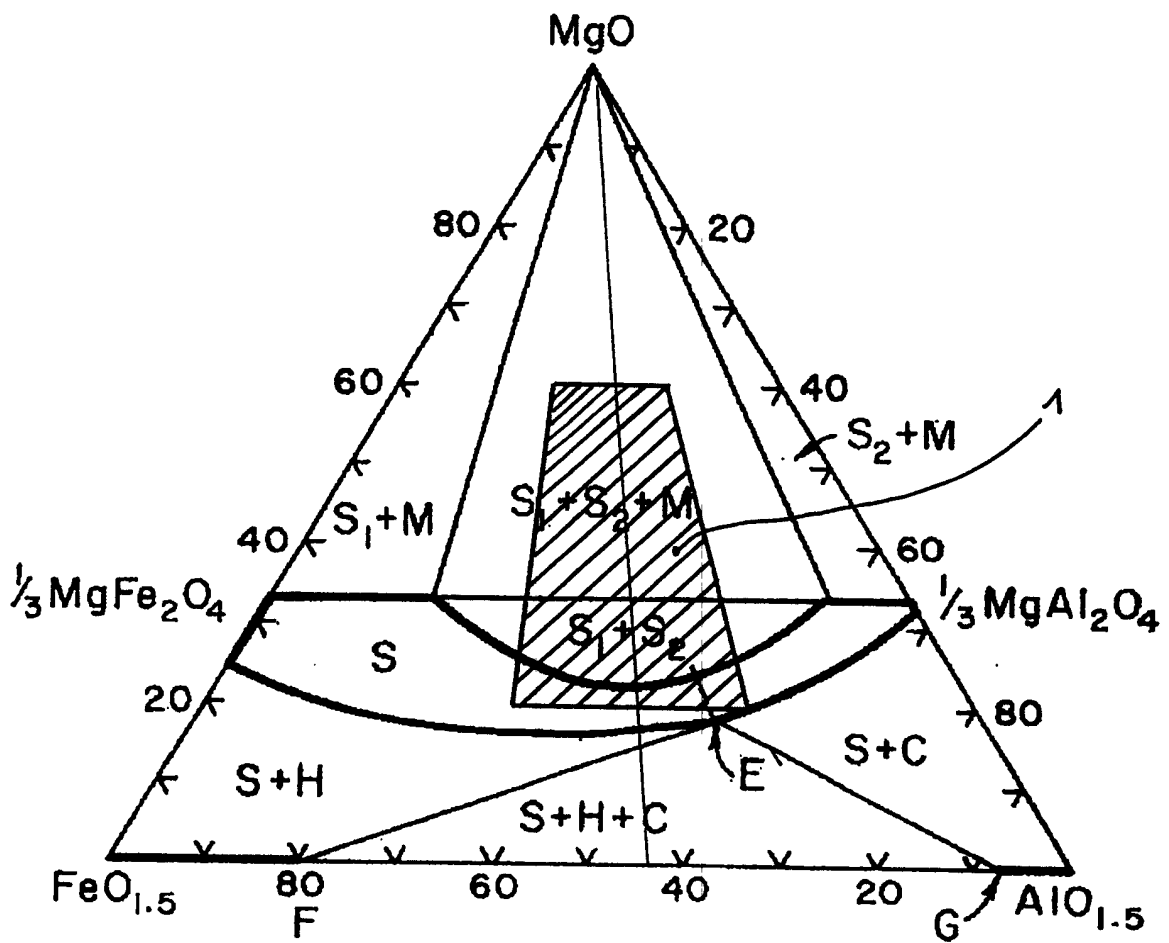


图 1