

高炉热风炉用低蠕变耐火材料的开发

□ 董红芹 尤伟 袁松高 于丽萍 李俊华

洛阳耐火材料集团有限责任公司 洛阳 471039

摘要 研究了矾土类型、刚玉种类、莫来石类型以及烧成气氛对 $Al_2O_3 - SiO_2$ 材料蠕变性能的影响,并借助 SEM 分析了烧后试样的显微结构。结果发现:采用杂质含量高的矾土做原料,试样中产生的玻璃相多,且随杂质含量的增多,玻璃相粘度下降,导致试样的抗蠕变性变差;材料的蠕变性能受显微结构影响,牢固的莫来石网络骨架是制备低蠕变耐火材料的关键;氧化气氛适于 $Al_2O_3 - SiO_2$ 制品的烧结。

关键词 低蠕变耐火材料,蠕变性能,热风炉,高炉,矾土,刚玉,莫来石,烧成气氛

高炉和热风炉是炼铁工业中最重要的设备。我国现有高炉 200 余座,其中 2000 m³ 以上的高炉有 18 座,1000 m³ 以上的高炉有 43 座,500 m³ 以上的高炉有 73 座,其余为 300 m³ 左右的小高炉。按每座高炉配 3 座热风炉计,我国约有 600 座热风炉。要实现其长寿化,耐火材料是关键因素之一。目前,先进国家的高炉、热风炉寿命为 15 ~ 20 年,我国仅为 8 年左右。这就要求开发出性能优良的低蠕变耐火材料。

1 实验

选用原料的化学组成见表 1。

实验设计了三个系列配方:第一系列为矾土基

成分	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O
孝义矾土	3.64	90.87	1.83	微	0.29	0.11	0.02
阳泉矾土	3.30	90.93	1.42	微	0.16	0.086	0.015
棕刚玉	-	95.51	1.25	0.4	0.21	0.025	0.10
白刚玉	-	98.05	0.45	微	0.21	微	0.05
$\alpha-Al_2O_3$ 微粉	-	99.79	-	-	-	0.01	0.045
莫来石(A)	-	74.50	0.73	微	0.71	0.25	0.07
莫来石(B)	-	71.44	0.69	微	0.83	0.075	0.08
莫来石(C)	-	72.51	0.81	微	0.18	0.275	0.08
硅线石	-	58.82	1.52	微	0.15	0.36	0.031

配方,原料采用矾土、硅线石和 $\alpha-Al_2O_3$ 微粉,主要研究不同类型的矾土也即杂质含量对蠕变性能的影响;第二系列采用矾土、硅线石和不同性能的刚玉为原料,研究不同刚玉原料对蠕变性能的影响;第三系列采用莫来石、硅线石和 $\alpha-Al_2O_3$ 微粉,研究不同莫来石原料和烧成气氛对蠕变性能的影响。

三个系列的配方如表 2、表 3、表 4 所示。

试样	B ₁	B ₂	B ₃	B ₄	B ₅
阳泉矾土 (3~0 mm)	60	-	55 (3~0.5 mm)	-	55 (3~0.5 mm)
孝义矾土 (3~0 mm)	-	60	-	55 (3~0.5 mm)	-
硅线石 (<0.2 mm)	30	30	30 (3~0.5 mm)	30	25
$\alpha-Al_2O_3$ (<5 μ m)	10	10	15	15	20

试样	B ₆	B ₇	B ₈	B ₉
阳泉矾土 (3~0 mm)	55	55	55	55
棕刚玉 (<0.044 mm)	18	-	-	-
亚白刚玉 (<0.044 mm)	-	18	-	-
白刚玉 (<0.044 mm)	-	-	18	-
$\alpha-Al_2O_3$ 微粉	-	-	-	18
硅线石 (<0.2 mm)	25	25	25	25
粘土 (<0.044 mm)	2	2	2	2

试样	M ₁	M ₂	M ₃
莫来石 A	60	-	-
莫来石 B	-	60	-
莫来石 C	-	-	60
硅线石	30	30	30
$\alpha-Al_2O_3$ 微粉	10	10	10

试样按照一般高铝砖的生产工艺制样,在 400 t 摩擦压砖机上成型,干燥后在适宜温度下烧成。

2 结果与讨论

按表 2、表 3 和表 4 的配方制备的烧成试样的理化性能指标如表 5 所示。

* 董红芹,女,1972 年生,工程师。

收稿日期:2002-10-08

编辑:李光辉

表5 制备试样的性能

项目	荷重软化温度/℃	重烧线变化率/% (1500℃ 2 h)	蠕变率/% (1450℃ 50 h)
B ₃	>1700	+0.2	0.512
B ₄	1670	+0.1	1.037
B ₅	>1700	+0.2	0.537
B ₆	>1700	+0.1	-0.714
B ₇	>1700	+0.1	-0.613
B ₈	>1700	+0.1	-0.588
B ₉	>1700	+0.2	0.496
M ₁	1700	+0.08	0.92
M ₂	1710	+0.08	1.56
M ₃	1650	+0.04	0.919

注: B₁、B₂ 配方由于膨胀量过大, 未检测指标; M₁、M₂、M₃ 所对应的蠕变率检测温度为 1500℃。

2.1 杂质含量对蠕变性能的影响

第一系列配方中, 孝义矾土的杂质含量比阳泉矾土的高。测试发现, 用孝义矾土所制备的样块的线膨胀率大, 且其荷重软化温度低, 蠕变率大(见表5)。耐火材料的蠕变性能取决于连续的玻璃相, 而玻璃相主要是由 K₂O、Na₂O、CaO、MgO、Fe₂O₃ 等杂质形成的, 对于烧结矾土, 每增加 0.1% K₂O, 玻璃相增加 0.7%, 莫来石相减少 1.5%~2%^[1]。因此, 孝义矾土的杂质含量高, 试样中产生的玻璃相就多, 且随杂质含量的增多, 玻璃相粘度下降, 势必降低抗蠕变性能。

2.2 不同刚玉原料对蠕变性能的影响

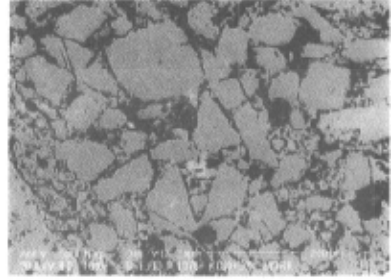
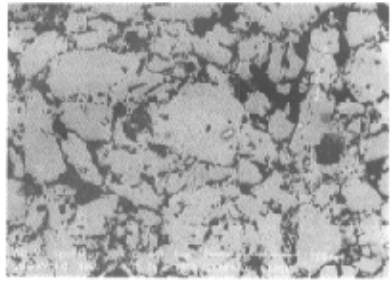
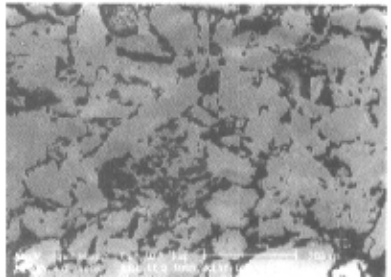
第二系列配方中, 保持矾土和硅线石含量不变, 选用杂质含量不同、活性不同的几种刚玉原料, 在 1520℃ 烧成。由表 5 可见, 含活性 α-Al₂O₃ 微粉试样的各项指标优良。这是因为 α-Al₂O₃ 微粉活性高, 在较低温度下就可以与硅线石分解形成的 SiO₂ 发生二次莫来石化反应, 使组成中莫来石含量增加, 莫来石网络更趋完善, 因此, 抗蠕变性能较好。而就电熔材料而言, 其晶体发育相对完善, 活性较 α-Al₂O₃ 微粉差, 只能在晶粒中有缺陷的部位发生少量的二次莫来石化反应, 而未反应的刚玉由于杂质含量高, 晶界边缘产生较多的玻璃相, 容易造成晶界滑移或位错攀移。因此, 其抗蠕变性能较差。

2.3 不同莫来石原料对蠕变性能的影响

第三系列配方分别采用 A、B、C 三种烧结莫来石, 三种莫来石的刚玉和玻璃相含量见表 6。三种试样都在 1520℃ 烧成, 并用 SEM 观察烧后试样的显微结构(图 1、图 2、图 3)。

表6 三种莫来石的矿相组成(w) %

原料	A	B	C
刚玉相	10.74	12.53	24.26
玻璃相	0.41	0.68	7.32

图1 M₁ 的显微结构照片(SEM)图2 M₂ 的显微结构照片(SEM)图3 M₃ 的显微结构照片(SEM)

结果发现: M₁ 试样中莫来石网络较好, 颗粒与基质间大部分结合较好, 少量颗粒与基质间有收缩裂纹存在。基质中大部分硅线石未分解而孤立存在, 只有局部区域的细粉被反应生成的二次莫来石所连结。M₃ 试样中主晶相莫来石构成网状, 有少量刚玉相填充其间, 莫来石颗粒与基质结合良好, 基质中细粉间连结形成较好的网络状结构, 硅线石边缘部位发生分解反应并与其他细粉结合良好。M₂ 试样介于 M₁ 试样与 M₃ 试样之间, 莫来石和玻璃相较少, 大部分硅线石未分解。

由以上观察可知, 材料的蠕变率不是单一因素可以决定的。如对于 M₂ 试样来讲, 莫来石 B 的玻

璃相含量很少,在 1520 °C 下没有达到良好的烧结,虽然其荷重软化温度较高,大于 1700 °C,但蠕变率较大(见表 5)。而对 M_3 来讲,莫来石 C 中玻璃相含量较多,在 1520 °C 达到了充分烧结,由于原料带人的杂质使硅线石周边大部分反应,使基质间结合良好,由于骨料中富 Al_2O_3 ,使骨料与基质也结合良好,从整体上形成了牢固的莫来石框架,即使有相对较多的玻璃相,其蠕变率也相对较好。

试验还分别采用了烧结莫来石和电熔莫来石为原料,配方一致,在相同工艺下烧后试样的检测结果见表 7。

表 7 烧后试样的性能指标

指标	显气孔率 / %	体积密度 / (g·cm ⁻³)	耐压强度 / MPa	荷重软化温度 / °C	蠕变率 / % (1500 °C, 30 h)
烧结莫来石	21	2.63	93	>1650	>1.5
电熔莫来石	20	2.65	74	>1780	0.508

由表 7 可知,除荷重软化温度有差别外,蠕变率变化亦很明显,加电熔莫来石的配方,其蠕变率明显偏低,这是因为电熔莫来石晶体发育良好,有较少的晶界及晶界缺陷,减少了晶界滑移和由于晶界缺陷引起的蠕变。

2.4 烧成气氛对蠕变性能的影响

采用莫来石 C、硅线石和 $\alpha-Al_2O_3$ 微粉为原料,采用相同的烧结温度在不同的气氛下烧成。结果

发现,在还原气氛和氧化气氛下烧成的试样的荷重软化温度分别为 1600 °C 和 1650 °C,还原气氛下烧成的试样的荷重软化温度偏低,由此可知其抗蠕变性相对较差。硅砖在氧化气氛下即使含有 30% 的液相,在荷重情况下仍旧保持刚性,而在还原气氛下开始蠕变的温度要比氧化气氛下低得多^[2]。其实各种含有 SiO_2 的耐火材料都有这种现象,这主要是由于还原气氛下 SiO_2 被还原的缘故。莫来石在还原气氛下分解温度降低,大大影响 $Al_2O_3-SiO_2$ 系耐火材料的抗蠕变性。

3 结论

(1) 原料的杂质含量对材料的蠕变率有较大的影响,因此,要选择杂质含量低的原料,最好选择电熔原料。

(2) 材料的蠕变性能受显微结构影响。牢固的莫来石网络骨架是制备低蠕变耐火材料的关键。

(3) 氧化气氛适于 $Al_2O_3-SiO_2$ 制品的烧结。

参考文献

- 1 钟香崇. 矾土基耐火材料的研究与发展. 耐火材料, 1997, 31(3): 125-130, 146
- 2 李楠, 王登堂, 尹进鸣. 低蠕变莫来石-刚玉制品的研制. 耐火材料, 1990, 24(5): 15-18

Development and application of low creep rate refractories for hot blast stove of blast furnace/Dong Hongqin, You Wei, Yuan Songgao, et al//Naihuo Cailiao. -2003, 37(5): 288

Effects of bauxite type, varieties of corundum and mullite and firing atmosphere on creep property of refractories were studied, and the microstructures of the fired specimens were examined by SEM. The results are as follows: (1) The refractories prepared with high impurity raw materials have poor creep resistance because of the high glass phase content and its low viscosity; (2) The creep resistance of a material is affected by its microstructure, and a strong mullite network skeleton is beneficial to the low creep rate of refractories; and (3) The oxidizing atmosphere is appropriate for the sintering of $Al_2O_3-SiO_2$ products.

Key words: Low creep rate refractories, Creep property, Hot blast stove, Blast furnace, Bauxite, Corundum, Mullite, Firing atmosphere
Author's address: Luoyang Refractory (Group) Co., Ltd, Luoyang 471039, China

· 启事 ·

欢迎订阅《工业加热》杂志(双月刊)

《工业加热》是纵观电炉、工业炉设备的杂志,是中国核心期刊,全国电炉行业会刊,全国工业炉学会会刊。邮发代号: 52-41, 大 16 开, 单价 6.00 元, 全年定价 36.00 元。国际标准刊号 ISSN 1002-1639, 国内统一刊号 CN61-1208/TM, 国外发行代号: 4633BM。欢迎订阅! 欢迎刊登广告!

读者对象: 从事电炉、工业炉、燃料炉设计、制造、运行、热处理和热加工及冶炼产业的工程技术人员和有丰富经验的工人及大专院校师生。

主要栏目: 热能工程, 加热设备, 综述, 行业动态, 技术交流, 讲座, 市场信息, 标准化。

地址: 西安市朱雀大街南段 222 号(西安电炉研究所内) 邮编: 710061 电话: (029) 5271255

传真: (029) 5265538 E-mail: gyjr@chinajournal.net.cn, gyjr@pub.xaonline.com 网址: http://www.gyjr.com

高炉热风炉用低蠕变耐火材料的开发

作者: [董红芹](#), [尤伟](#), [袁松高](#), [于丽萍](#), [李俊华](#)
作者单位: [洛阳耐火材料集团有限责任公司](#), 洛阳, 471039
刊名: [耐火材料](#) ISTIC PKU
英文刊名: [REFRATORIES](#)
年, 卷(期): 2003, 37 (5)
被引用次数: 2次

参考文献(2条)

1. [钟香崇](#) [矾土基耐火材料的研究与发展](#) 1997 (03)
2. [李楠](#); [王玺堂](#); [尹进鸣](#) [低蠕变莫来石-刚玉制品的研制](#) 1990 (05)

本文读者也读过(10条)

1. [孙利民](#), [王旭艳](#), [郑珠](#) [低蠕变热风炉用砖的研制](#)[期刊论文]-[耐火材料](#)2001, 35 (4)
2. [邵红州](#) [热风炉用低蠕变耐火材料现状与思考](#)[会议论文]-2002
3. [孟卫松](#), [朱伯铨](#) [Al2O3-SiO2系低蠕变耐火材料的研究现状和进展](#)[期刊论文]-[耐火材料](#)2004, 38 (2)
4. [董红芹](#) [高炉、热风炉长寿命用系列耐火材料的研发、应用](#)[会议论文]-2002
5. [吕建江](#) [低蠕变硅线石制品的开发](#)[期刊论文]-[耐火材料](#)2003, 37 (4)
6. [高树森](#), [王虹](#), [卢爱民](#) [矾土基低蠕变莫来石制品的研究与开发](#)[会议论文]-2001
7. [吕建江](#) [低蠕变硅线石制品的开发](#)[会议论文]-2004
8. [孙庚辰](#), [李福朝](#) [高炉热风炉用耐火材料的选择](#)[会议论文]-2005
9. [刘成强](#), [刘伟](#), [蔡国庆](#), [李文亮](#) [热风炉用系列低蠕变耐火材料的研制与生产](#)[会议论文]-2002
10. [游杰刚](#), [张国栋](#), [刘海啸](#), [罗旭东](#), [袁政禾](#) [添加剂对高炉热风炉用镁质材料抗蠕变性能的影响](#)[期刊论文]-[耐火材料](#)2009, 43 (1)

引证文献(2条)

1. [KANG Huarong](#), [LI Xianming](#), [DONG Shengying](#), [XUE Wendong](#), [LI Yong](#), [SONG Wen](#) [Development of Andalusite Bricks for Hot Blast Stove](#)[期刊论文]-[中国耐火材料\(英文版\)](#) 2008 (2)
2. [王立旺](#) [刚玉-莫来石复相陶瓷推板的研制与应用](#)[学位论文]硕士 2005

本文链接: http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical_nhcl200305012.aspx