



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102432315 A

(43) 申请公布日 2012. 05. 02

(21) 申请号 201110277146. 7

(22) 申请日 2011. 09. 19

(71) 申请人 武汉科技大学

地址 430081 湖北省武汉市青山区建设一路

(72) 发明人 袁文杰 邓承继 祝洪喜 李君  
吕治江 段红娟

(74) 专利代理机构 武汉开元知识产权代理有限公司 42104

代理人 樊戎

(51) Int. Cl.

C04B 35/66 (2006. 01)

C04B 35/622 (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 3 页

(54) 发明名称

高硅菱镁矿合成  $MgAl_2O_4/MgO-SiC-C$  质耐火材料及制备方法

(57) 摘要

本发明具体涉及一种高硅菱镁矿合成  $MgAl_2O_4/MgO-SiC-C$  质耐火材料及其制备方法。本发明采用的技术方案是：先以 50 ~ 60wt% 的高硅菱镁矿、5 ~ 15wt% 的碳黑粉和 30 ~ 40wt% 的矾土料为原料混合，再外加所述原料 1 ~ 10wt% 的结合剂，混合 5 ~ 60 分钟，压制成型，在 60 ~ 110℃ 的条件下干燥 12 ~ 36 小时；然后在保护性气氛和 1500 ~ 1800℃ × 2 ~ 8 小时的条件下烧结，自然冷却。本发明具有原料丰富、生产成本低和易于工业化生产的特点，所制备的高硅菱镁矿合成  $MgAl_2O_4/MgO-SiC-C$  质耐火材料性能优良和使用寿命长。本发明适用于有色金属和钢铁冶炼设备的新型炉衬材料，尤其适用于生产低碳钢和超低碳钢等洁净钢的钢包内衬与精炼炉衬，有利于钢铁质量的提高。

1. 一种高硅菱镁矿合成  $MgAl_2O_4/MgO-SiC-C$  质耐火材料的制备方法, 其特征在于先以 50 ~ 60wt% 的高硅菱镁矿、5 ~ 15wt% 的碳黑粉和 30 ~ 40wt% 的矾土料为原料混合, 再外加所述原料 1 ~ 10wt% 的结合剂, 混合 5 ~ 60 分钟, 压制成型, 在 60 ~ 110°C 的条件下干燥 12 ~ 36 小时; 然后在保护性气氛和 1500 ~ 1800°C × 2 ~ 8 小时的条件下烧结, 自然冷却。
2. 根据权利要求 1 所述的高硅菱镁矿合成  $MgAl_2O_4/MgO-SiC-C$  质耐火材料的制备方法, 其特征在于所述的高硅菱镁矿的 MgO 含量 ≥ 40wt%,  $SiO_2$  含量 ≥ 10wt%; 高硅菱镁矿的平均粒径小于 0.1mm。
3. 根据权利要求 1 所述的高硅菱镁矿合成  $MgAl_2O_4/MgO-SiC-C$  质耐火材料的制备方法, 其特征在于所述的碳黑的 C 含量 ≥ 90wt%, 粒径小于 0.1mm。
4. 根据权利要求 1 所述的高硅菱镁矿合成  $MgAl_2O_4/MgO-SiC-C$  质耐火材料的制备方法, 其特征在于所述的矾土料的  $Al_2O_3$  含量 ≥ 60wt%, 粒径小于 0.1mm。
5. 根据权利要求 1 所述的高硅菱镁矿合成  $MgAl_2O_4/MgO-SiC-C$  质耐火材料的制备方法, 其特征在于所述的结合剂为木质素磺酸钙、木质素磺酸钠、亚硫酸纸浆废液、工业糊精粉、聚乙烯醇、酚醛树脂中的一种。
6. 根据权利要求 1 所述的高硅菱镁矿合成  $MgAl_2O_4/MgO-SiC-C$  质耐火材料的制备方法, 其特征在于所述的保护性气氛为氩气气氛或氮气气氛。
7. 根据权利要求 1 ~ 6 项中任一项所述的高硅菱镁矿合成  $MgAl_2O_4/MgO-SiC-C$  质耐火材料的制备方法所制备的高硅菱镁矿合成  $MgAl_2O_4/MgO-SiC-C$  质耐火材料。

## 高硅菱镁矿合成 $MgAl_2O_4/MgO-SiC-C$ 质耐火材料及制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于耐火材料技术领域，具体涉及一种高硅菱镁矿合成  $MgAl_2O_4/MgO-SiC-C$  质耐火材料及制备方法。

### 背景技术

[0002] 近二十多年来，含碳耐火材料由于其优异的使用性能在高性能耐火材料中得到广泛使用。但这种材料在实际应用时出现了对钢水增碳和高温使用过程中强度不高等问题，影响了洁净钢的质量和炉衬材料的寿命，寻找新型替代的氧化物-非氧化物耐火材料是耐火材料及冶金行业关注的焦点。

[0003]  $MgO-C$  质耐火材料虽然有其特殊的优点如热震稳定性好、抗渣侵蚀能力强，但其对钢水的增碳行为以及抗氧化性差、高温强度不高及高温下氧化镁和碳反应生产镁蒸气和一氧化碳降低材料的性能的问题却不容忽视，因为 SiC 具有对熔融金属不润湿以及对钢水增碳作用小、高温氧化后促进材料反应烧结从而提高材料强度等特点，故选择将其加入镁碳砖使其成为  $MgO-SiC-C$  质复合耐火材料，从而解决上述问题。

[0004] 目前工业中只是采用镁砂作为骨料，然后再加入合成的 SiC 和 C 制备此复合耐火材料。 $MgAl_2O_4$  作为  $MgO-Al_2O_3$  体系中唯一的化合物，和氧化镁复合，形成  $MgAl_2O_4/MgO$ ，可以提高材料高温稳定性和物理性能，同时  $MgAl_2O_4/MgO$  具有高的熔点、较好的抗腐蚀性和抗热震性能， $MgAl_2O_4/MgO-Si-C$  材料具有好的耐火性能。本申请提高一种直接制备  $MgAl_2O_4/MgO-Si-C$  耐火材料的新方法。

### 发明内容

[0005] 本发明旨在克服现有技术缺陷，目的是提供一种原料丰富、生产成本低和易于工业化生产的  $MgAl_2O_4/MgO-SiC-C$  质复合耐火材料的制备方法。用该方法制备的高硅菱镁矿合成  $MgAl_2O_4/MgO-SiC-C$  质耐火材料的性能优良和使用寿命长。

[0006] 为实现上述目的，本发明采用的技术方案是：先以 50～60wt% 的高硅菱镁矿、5～15wt% 的碳黑粉和 30～40wt% 的矾土料为原料混合，再外加所述原料 1～10wt% 的结合剂，混合 5～60 分钟，压制成型，在 60～110℃ 的条件下干燥 12～36 小时；然后在保护性气氛和 1500～1800℃ × 2～8 小时的条件下烧结，自然冷却。

[0007] 上述技术方案中：高硅菱镁矿的 MgO 含量 ≥ 40wt%， $SiO_2$  含量 ≥ 10wt%，高硅菱镁矿的平均粒径小于 0.1mm；碳黑的 C 含量 ≥ 90wt%，粒径小于 0.1mm；矾土料的  $Al_2O_3$  含量 ≥ 60wt%，粒径小于 0.1mm；结合剂为木质素磺酸钙、木质素磺酸钠、亚硫酸纸浆废液、工业糊精粉、聚乙烯醇、酚醛树脂中的一种；保护性气氛为氩气气氛或氮气气氛。

[0008] 由于采用上述技术方案，本发明所采用的高硅菱镁矿、碳黑和矾土料来源广泛，在制备的材料中  $MgAl_2O_4$ 、MgO 和 SiC 等物相由原料中的  $MgCO_3$ 、 $SiO_2$ 、C 和  $Al_2O_3$  反应生成，结合良好，有利于提高材料的性能。高硅菱镁矿合成  $MgAl_2O_4/MgO-SiC-C$  质耐火材料不仅耐火度

高,而且具有优良的抗渣性和抗热震性,可以缓和在使用中由于反复加热冷却产生的应力,从而避免炉衬材料的开裂和剥落。另外,在高温下 SiC 氧化生成的  $\text{SiO}_2$  与 MgO 溶入渣中,使渣中的  $\text{SiO}_2$  与 MgO 含量增加,提高了渣的粘度,起到抑制渣渗透的作用。

[0009] 另外,本发明以高硅菱镁矿、碳黑和矾土料作为原料,在高温下烧成高硅菱镁矿合成  $\text{MgAl}_2\text{O}_4/\text{MgO-SiC-C}$  质耐火材料,此方法不仅充分利用了低品位菱镁矿,可解决镁砂资源短缺的问题;而且将大量废弃的高硅菱镁矿加以利用,有利于保护环境。高硅菱镁矿合成  $\text{MgAl}_2\text{O}_4/\text{MgO-SiC-C}$  质耐火材料代替  $\text{MgO-C}$  质材料,可以提高材料的抗热震性和抗侵蚀能力等性能。适用于有色金属和钢铁冶炼设备的新型炉衬材料,尤其适用于生产低碳钢和超低碳钢等洁净钢的钢包内衬与精炼炉衬,有利于钢质量的提高。

[0010] 因此,本发明具有原料丰富、生产成本低和易于工业化生产的特点,所制备的高硅菱镁矿合成  $\text{MgAl}_2\text{O}_4/\text{MgO-SiC-C}$  质耐火材料性能优良和使用寿命长久。

## 具体实施方式

[0011] 下面结合具体实施方式对本发明作进一步的描述,并非对保护范围的限制:

[0012] 为避免重复,先将本具体实施方式所涉及原料的技术参数统一描述如下,实施例中不再赘述:高硅菱镁矿的 MgO 含量  $\geq 40\text{wt\%}$ ,  $\text{SiO}_2$  含量  $\geq 10\text{wt\%}$ , 高硅菱镁矿的平均粒径小于 0.1mm; 碳黑的 C 含量  $\geq 90\text{wt\%}$ , 粒径小于 0.1mm; 矾土料的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量  $\geq 60\text{wt\%}$ , 粒径小于 0.1mm。

[0013] 实施例 1

[0014] 一种高硅菱镁矿合成  $\text{MgAl}_2\text{O}_4/\text{MgO-SiC-C}$  质耐火材料及其制备方法。其制备方法是:

[0015] 先以 50 ~ 55wt% 的高硅菱镁矿、5 ~ 10wt% 的碳黑粉和 35 ~ 40wt% 的矾土料为原料混合,再外加所述原料 1 ~ 5wt% 的结合剂,混合 5 ~ 15 分钟,压制成型,在 60 ~ 110°C 的条件下干燥 12 ~ 24 小时;然后在氩气气氛和 1700 ~ 1800°C × 2 ~ 5 小时的条件下烧结,自然冷却。

[0016] 本实施例中,结合剂为酚醛树脂。

[0017] 实施例 2

[0018] 一种高硅菱镁矿合成  $\text{MgAl}_2\text{O}_4/\text{MgO-SiC-C}$  质耐火材料及其制备方法。其制备方法是:

[0019] 先以 55 ~ 60wt% 的高硅菱镁矿、10 ~ 15wt% 的碳黑粉和 30 ~ 35wt% 的矾土料为原料混合,再外加所述原料 5 ~ 8wt% 的结合剂,混合 15 ~ 30 分钟,压制成型,在 60 ~ 110°C 的条件下干燥 24 ~ 36 小时;然后在氩气气氛和 1600 ~ 1700°C × 5 ~ 7 小时的条件下烧结,自然冷却。

[0020] 本实施例中,结合剂为聚乙烯醇。

[0021] 实施例 3

[0022] 一种高硅菱镁矿合成  $\text{MgAl}_2\text{O}_4/\text{MgO-SiC-C}$  质耐火材料及其制备方法。

[0023] 本实施例中,除结合剂为工业糊精粉外,其余同实例 2。

[0024] 实施例 4

[0025] 一种高硅菱镁矿合成  $\text{MgAl}_2\text{O}_4/\text{MgO-SiC-C}$  质耐火材料及其制备方法。其制备方法

是：

[0026] 先以 55 ~ 60wt% 的高硅菱镁矿、5 ~ 10wt% 的碳黑粉和 30 ~ 35wt% 的矾土料为原料混合，再外加所述原料 5 ~ 8wt% 的结合剂，混合 30 ~ 45 分钟，压制成型，在 60 ~ 110℃ 的条件下干燥 18 ~ 24 小时；然后在氮气气氛和 1500 ~ 1600℃ × 7 ~ 8 小时的条件下烧结，自然冷却。

[0027] 本实施例中，结合剂为木质素磺酸钙。

[0028] 实施例 5

[0029] 一种高硅菱镁矿合成  $MgAl_2O_4/MgO-SiC-C$  质耐火材料及其制备方法。其制备方法是：

[0030] 本实施例中，除结合剂为木质素磺酸钠外，其余同实例 2。

[0031] 实施例 6

[0032] 一种高硅菱镁矿合成  $MgAl_2O_4/MgO-SiC-C$  质耐火材料及其制备方法。其制备方法是：

[0033] 先以 50 ~ 55wt% 的高硅菱镁矿、10 ~ 15wt% 的碳黑粉和 30 ~ 35wt% 的矾土料为原料混合，再外加所述原料 8 ~ 10wt% 的结合剂，混合 45 ~ 60 分钟，压制成型，在 60 ~ 110℃ 的条件下干燥 24 ~ 36 小时；然后在氩气气氛和 1600 ~ 1700℃ × 5 ~ 7 小时的条件下烧结，自然冷却。

[0034] 本实施例中，结合剂为亚硫酸纸浆废液。

[0035] 本具体实施方式所采用的高硅菱镁矿、碳黑和矾土料来源广泛，在制备的材料中  $MgAl_2O_4$ 、 $MgO$  和  $SiC$  等物相由原料中的  $MgCO_3$ 、 $SiO_2$ 、 $C$  和  $Al_2O_3$  反应生成，结合良好，有利于提高材料的性能。高硅菱镁矿合成  $MgAl_2O_4/MgO-SiC-C$  质耐火材料不仅耐火度高，而且具有优良的抗渣性和抗热震性，可以缓和在使用中由于反复加热冷却产生的应力，从而避免炉衬材料的开裂和剥落。另外，在高温下  $SiC$  氧化生成的  $SiO_2$  与  $MgO$  溶入渣中，使渣中的  $SiO_2$  与  $MgO$  含量增加，提高了渣的粘度，起到抑制渣渗透的作用。

[0036] 另外，本具体实施方式以高硅菱镁矿、碳黑和矾土料作为原料，在高温下烧成高硅菱镁矿合成  $MgAl_2O_4/MgO-SiC-C$  质耐火材料，此方法不仅充分利用了低品位菱镁矿，可解决镁砂资源短缺的问题；而且将大量废弃的高硅菱镁矿加以利用，有利于保护环境。高硅菱镁矿合成  $MgAl_2O_4/MgO-SiC-C$  质耐火材料代替  $MgO-C$  质材料，可以提高材料的抗热震性和抗侵蚀能力等性能。适用于有色金属和钢铁冶炼设备的新型炉衬材料，尤其适用于生产低碳钢和超低碳钢等洁净钢的钢包内衬与精炼炉衬，有利于钢质量的提高。

[0037] 因此，本具体实施方式具有原料丰富、生产成本低和易于工业化生产的特点，所制备的高硅菱镁矿合成  $MgAl_2O_4/MgO-SiC-C$  质耐火材料性能优良和使用寿命长久。