

第八届联合国耐火材料学术会议述评

□ 杨彬 李红霞 王守业

洛阳耐火材料研究院 洛阳 471039

摘 要 综述了第八届联合国耐火材料学术会议报告和论文的部分内容。会议的主题是“生态耐火材料”。近两年耐火材料研究开发的趋势是适应相关行业技术进步,适应环保要求,继续发展高性能、低消耗、低污染耐火材料。

关键词 综述,生态耐火材料,联合国耐火材料会议

联合国耐火材料学术会议每两年举行一次,是国际耐火材料界最重要的学术会议。第八届会议于2003年10月19日~22日在日本大阪举行,来自38个国家的687位代表参加了此次会议。会议共提交报告176篇;特约报告6篇,技术报告170篇。其内容涉及基础研究42篇,原料研究24篇,钢铁工业用耐火材料47篇,其他工业(玻璃、水泥、陶瓷、有色金属、石油化工等)14篇,环境保护12篇,垃圾焚烧8篇,其他如先进陶瓷在耐火材料的应用、新材料开发、设备等23篇。此次会议的特点是:中心议题被确定为生态耐火材料(Eco Refractory for the Earth),提醒业界人士重视的课题是耐火材料的再利用(reuse)、再循环(recycle)和环境友好(environment friendship),会议论文比较多地报道了在环保型耐火材料——特别是含铬耐火材料的替代材料方面的最新研究;而碱性耐火材料,不定形耐火材料、含炭耐火材料仍是研究较多的课题,一些新材料的开发和研究,如氧化物-非氧化物复合材料、纳米技术耐火材料,高性能材料的研究和利用仍处于开发阶段。从会议可以看出的另一个明显的趋势是中国耐火材料在世界上的地位和作用正在得到提高,也正在渐渐走向世界。本文对会议反映的当前国际耐火材料的现状,生态耐火材料的发展以及在某些应用领域中耐火材料的新动向、新思路、新开发作了些介绍。鉴于会议中发表的论文涉及到耐火材料领域的诸多方面,在所难免会有不全、不新、不准确之处,可查阅会议论文集以释疑或知其详。

1 欧洲和日本耐火材料现状

欧洲和日本的耐火材料工业具有相类似的现状:消耗降低,总量减少,质量和使用寿命仍在提高。

日本钢铁工业是最主要的耐火材料用户,其用量占总量的近70%。受其近年来之重组,减员,加强高级钢和特种钢发展以提高国际竞争力等变革的影响,日本耐火材料工业也在适应要求,努力提高耐火材料使用的三性——耐用性、可靠性、施工性(Durability, Reliability, Workability),同时,承受降价和符合环境保护的要求。就钢铁工业用耐火材料而言,从上个世纪90年代以来,粗钢产量在1亿t上下波动,但耐火材料消耗逐

年下降。从1990年到2002年,钢铁工业耐火材料消耗量减少了近30%,其中对不定形耐火材料而言,总量变化不大,亦即使用比例逐年提高,2002年达到64.9%,定形耐火材料则下降了近50%,由1990年的61.9万t降至2002年的31万t。这两大类耐火材料在日本的生产量如图1和图2中曲线所示。定形产品粘土砖大幅度减少,高铝砖降了42%,镁炭砖降了26%,包括滑板和水口在内的 Al_2O_3-C 砖却维持在一个稳定的水平;不定形耐火材料仍以浇注料为主,产量始终在35万~40万t间,喷补料在1994~1996年间由于湿式喷射技术(Shotcreting)的使用和在高炉出铁沟和钢包中的应用而有明显的增长。

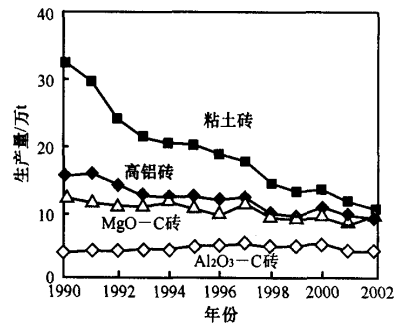


图1 日本定形耐火材料生产量

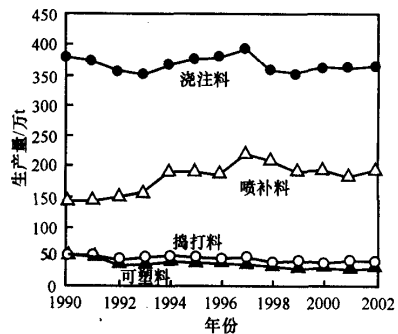


图2 日本不定形耐火材料生产量

欧洲耐火材料的生产量、出口量、进口量及消耗量如表1中所列,在各个工业领域定形和不定形耐火材料及不同材质耐火材料的消耗量如表2和表3中所列。这些统计数据表明欧洲定形产品生产和消耗所占比例仍高于不定形产品,钢铁工业

* 杨彬,男,1945年生,教授级高级工程师。

收稿日期:2003-12-20

编辑:柴剑玲

为耐火材料的主要应用领域。

表1 欧洲耐火材料的生产量、进出口量及消耗量(2002年)

	定形产品/ 万 t	不定形产品/ 万 t	总量/ 万 t	总比例/ %
生产量	280	210	490	100
出口总量	170	105	275	56
进口量(内部)	33	19	52	11
进口量(从欧洲外)	33	10	43	9
欧洲消耗量	176	134	310	
欧洲消耗比例/%	63	64	63	

表2 欧洲耐火材料在不同工业领域消耗量统计(2000年)

应用领域	定形产品/ 万 t	不定形产品/ 万 t	总量/ 万 t	总比例/ %
钢铁工业	105	101	206	66
水泥、石灰	16	8	24	8
化工、能源	9	9	18	6
玻璃	14	1	15	5
有色金属	8	3	11	4
陶瓷	6	6	12	4
其他工业	18	6	24	8
总量	176	134	310	
所占比例/%	57	43	100	

表3 欧洲不同类型耐火材料消耗量(2000年)

类型	定形产品/ 万 t	不定形产品/ 万 t	总量/ 万 t	总比例/ %
硅质	3	23	26	8
粘土质	33	10	43	14
高铝质	37	55	92	30
碱性耐火材料	93	30	123	40
特种耐火材料	10	12	22	7
预制件	0	4	4	1
总量	176	134	310	
所占比例/%	57	43	100	

2 生态耐火材料和发展前景

正如论文集前言中所提及的,耐火材料是支撑高温工业的基础材料,在相关行业技术进步的带动下已积累了很好的技术和产品,但当前面临的一个比较重要的问题是环境保护,所涉及的有矿产资源、能源消耗和消除有害物质的对策。欧洲在这方面不仅重视而且进行了大量的工作,也取得了很显著的效果和达到了很高的水平,特别在用后耐火材料的二次利用方面,已形成一较完善的运行体系。从节约资源和能源来说,最大的贡献首先来自耐火材料技术进步和耐火材料应用技术的进步,使各高温工业耐火材料单耗有了极大的降低:欧洲近50年来钢铁工业耐火材料单耗降低了80%,水泥工业降低了59%,玻璃工业降低了70%,炼铝工业降低了45%。而当前的潜力主要在耐火材料的再利用、再循环和环境友好。欧洲目前

人均用后废弃耐火材料为1.2 kg,其中18%不能再利用,要作为垃圾处理(landfilled),82%可通过多种途径获得再生利用,特别是高档合成原料,如化学处理耐火原料、烧结原料、电熔原料,用后未渗透残砖几乎100%被作为耐火原料再利用。再利用部分和渣蚀部分的剥离由专门的公司进行。具体各类耐火材料用后的再生利用情况有如下的统计数据:定形耐火材料的总消耗量176万t,净耗(使用过程中蚀损)60万t,剩余116万t中依应用不同而带有一定厚度的渣蚀层,可分离出的轻微污染和无污染的能作为二手耐火原料的有75万t,目前已达到55万t再循环应用,用户本身再利用部分有30万t,作为废物处理的仅有30万t。相对来说,用后不定形耐火材料的剥离难度较大,在134万t总量中,49万t在使用中消耗掉,25万t被用户再利用,25万t破碎后作为非耐火材料使用,仅10万t被加工后作为二手耐火原料使用,还有25万t作为垃圾处理。

在环保型耐火材料的开发和研究方面,对含铬耐火材料的替代产品的研究仍是工业化国家极为重视的课题,主要研究的替代材料为碱性耐火材料。目前在使用含铬耐火材料的领域,如水泥窑烧成带、不锈钢冶炼、有色金属冶炼等,不含铬耐火材料的利用已取得不同程度的进展,其中最为成功的是在水泥窑的应用。欧洲基本已在水泥窑烧成带全部采用不含铬耐火材料,日本也加速了水泥窑采用无铬砖的进程,现运行的水泥窑中,近80%在烧成带不同程度地采用了不含铬耐火材料,总的替代量已超过40%。表4中给出了日本Mino陶瓷株式会社所开发的水泥窑用几种尖晶石砖的性能和在水泥窑用作镁铬砖的替代砖的比例。其中:

1型:镁钙铬砖,具有极好的抗侵蚀性,适用于烧成带高热负荷区;

2型:镁尖晶石砖,采用一种方镁石晶粒中分布有细小尖晶石结晶的特种烧结镁砂,并加有少量ZrO₂,与普通镁尖晶石砖相比具有极好的渣膜覆盖特性和抗侵蚀性,适用于过渡带和冷却带;

3型:氧化铁尖晶石砖,有改善高温强度和渣膜稳定性之作用,可用于烧成带;

4型:镁尖晶石砖,与2型相同,也采用了方镁石晶粒中分布有细小尖晶石结晶的特种烧结镁砂,但杂质含量高,用途及特性同2型;

5型:加氧化铁尖晶石砖,类同3型。

能在水泥窑烧成带应用的不含铬耐火材料应满足的条件是具有和镁铬砖相似的使用性能:良好的渣膜覆盖性,抗侵蚀性,低的热导率,以及良好的抗水化性。无铬碱性砖与MgO-Cr₂O₃砖相比,后者由于杂质含量高,不存在水化问题,前者由

表4 水泥窑用无铬碱性砖性能

类 型	化学组成(w/%)					显气孔率/ %	体积密度/ (g·cm ⁻³)	耐压强度/ MPa	热膨胀率/ (1000℃)	高温抗折强度/MPa		应用比 例/%	
	MgO	Al ₂ O ₃	CaO	ZrO ₂	Fe ₂ O ₃					SiO ₂	1000℃		1400℃
1型	82.3		5.8	11.3	0.1	0.3	15.4	3.11	46	1.21	5.0	3.6	1
2型	85.8	11.9		0.5	0.1	0.2	16.7	3.0	62	1.18	6.5	4.0	37
3型	76.9	17.5			3.7	0.2	16.6	2.98	54	1.14	7.0	5.0	6
4型	86.5	10.2			0.5	0.7	16.3	2.98	51	1.18	6.0	4.0	21
5型	84.5	10.2			2.5	0.7	16.1	3.00	52	1.16	6.0	4.2	33

于使用高纯镁砂原料,长期放置会发生水化;碱性砖热导率高于镁铬砖,特别是在 500 ℃ 以下,明显高的热导率会导致窑皮过热。针对此两项影响无铬砖使用效果的性能,该公司又开发了高抗水化性无铬碱性砖,使用结果良好,低热导率无铬碱性砖也正在开发中。

日本朝日玻璃陶瓷株式会社在原开发的无铬 MgO - Al₂O₃ - ZrO₂ 碱性砖基础上进行了进一步提高抗剥落性和降低热导

率的改进:添加特种 ZrO₂,与水泥中的液相反应生成 CaZrO₃,具有较高的熔点,能抑制水泥中液相向砖中渗透;采用含一定 CaO、SiO₂ 杂质的电熔镁砂,提高窑衬挂渣能力和抗侵蚀性及抗热剥落性;采用特殊的烧结镁砂,使无铬砖具有足够的韧性和高的强度及低的热导率。此改进后的无铬砖与镁铬砖和镁尖晶石砖的性能比较见表 5,可见其具有与镁铬砖几乎相同的各项性能指标和使用效果。

表 5 无铬镁尖晶石砖的性能指标

项目	化学组成(w/%)					显气孔率/ %	体积密度/ (g · cm ⁻³)	耐压强度/ MPa	高温抗折/ MPa(1500 ℃)	弹性模量/ MPa	热导率/[W · (m · K) ⁻¹] (800 ℃)
	MgO	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	ZrO ₂	Fe ₂ O ₃						
无铬砖	84	13		added		16.8	2.93	46	2.4	15	3.7
镁铬砖	76	6	11		4	16.3	3.04	46	3.1	12	3.7
镁尖晶石	82	17				16.0	2.90	46	2.4	26	4.7

韩国 POSCO 耐火材料公司添加一定量的高 Fe₂O₃ (4.5%) 煅烧镁砂原料,所制备的含 1% Fe₂O₃ 的镁尖晶石砖明显改善了抗渗透性,提高了抗折强度和挂渣性。

可以看出,在水泥窑中,以无铬砖取代镁铬砖已是一必然的趋势。

在钢铁冶金领域,含铬耐火材料的替代研究也一直是被重视的项目。在荷兰,作为 ECSC 项目的一个子项目,研究开发 RH/DH 真空脱气装置所用镁铬砖的无铬替代产品或再循环利用。对于 RH 炉,其冶金条件与其他不同,研究了用于其苛刻条件下的耐火材料所具备的性能。比较了 6 种含铬和 6 种不含铬耐火材料,并根据性能作了综合排队。所测性能有抗热震性(TSR)、气孔尺寸分布(PSD)、荷重软化速度(RUL)、高温抗折强度(HMOR)和抗侵蚀性(CR),其比较结果如表 6 中所列。从其综合排序结果来看,加 Al₂O₃ 和 TiO₂ 的镁砖 9 与加电熔镁砂的镁铬砖 5 有着极其相近的综合性能指标,进一步将在现场实验中验证。

表 6 不同的镁铬砖和无铬砖之单项性能优劣比较

项目	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
TSR	5	6	11	4	2	3	10	8	1	7	12	9
PSD	3	5	7	10	1	9	4	11	2	8		6
RUL	5	2	1	9	3	7	8	11	6	4		10
HMOR	9	5	11	12	4	7	6	10	2	3	1	8
CR	3	5	5	5	1	4	5	5	2	3		6
排序	5.0	4.6	7.0	8.0	2.2	6.0	6.6	9.0	2.6	5.0	6.5	7.8

注:1—标准镁铬砖,2—镁-铁尖晶石砖,3—镁-铁尖晶石砖,4—加再生料之镁铬砖,5—加电熔镁砂之镁铬砖,6—标准镁铬砖,7—加再生料之镁铬砖,8—加再生料之镁铬砖,9—加 Al₂O₃ 和 TiO₂ 镁砖,10—加 Al₂O₃ 和 TiO₂ 镁砖,11—树脂结合镁砖,12—尖晶石砖。

日本 Kawasaki 耐火材料株式会社采用镁炭砖于 RH 真空室的下部,为适应 RH 装置的操作特点,对 MgO - C 砖的改进措施为低炭,~3% 的碳含量,添加抗氧化剂 Si,其与高温烧成镁铬砖的性能对比如表 7 中所列,现场使用效果比常规用的镁铬砖抗侵蚀性提高 15%。

表 7 RH 炉用改进 MgO - C 无铬砖与直接结合镁铬砖性能比较

项目	w/%			显气孔率/ %	体积密度/ (g · cm ⁻³)	耐压强度/ MPa	抗折强度/MPa		抗剥落 指数	抗渣 指数	氧化磨 损指数
	MgO	Cr ₂ O ₃	C				常温	1500 ℃			
改进 MgO - C 砖	92		3	3.4	3.15	51	25	24	72	68	52
直接结合镁铬砖	62	18		14.3	3.22	74	14	14	100	100	12

日本 Krosaki 株式会社研究了以开发的 MgO - Y₂O₃ 砖替代镁铬砖用作 RH 真空室下部炉衬,结果具有和镁铬砖同样的炉龄。为改善其抗剥落性,又开发了 MgO - 尖晶石 - Y₂O₃ 砖,虽还尚未在现场试用,但实验室性能测试抗热剥落性明显优于 MgO - Cr₂O₃ 和 MgO - Y₂O₃ 砖,预期有好处于 MgO - Cr₂O₃ 砖的使用效果。

生产不锈钢的精炼炉 VOD 工作衬无铬化趋于使用镁炭砖和白云石砖。比利时 U&A 公司在 VOD 炉的试验结果是:沥青结合的镁炭砖在 VOD 炉炉底钢液熔池有很好的使用效果,但由于碳的氧化,不适合用于渣线和渣线以上部位,镁白云石砖在不过热的情况下(<1750 ℃),可用于渣线部位。表 8 为建议的无铬优化 VOD 炉衬材料。

表 8 U&A 公司无铬化 VOD 炉衬耐火材料参考

钢包部位	耐火材料类型	
	1996 年	现行使用
底部(Bottom)	高档直接结合镁铬砖	沥青结合镁炭砖
金属熔池(Low metal bath)(1~17层)	中档直接结合镁铬砖	沥青结合镁炭砖
渣线部位(Slagline)(18~30层)	高档直接结合镁铬砖	陶瓷结合富镁白云石砖
自由包壁(Freeboard)(31~39层)	高档直接结合镁铬砖	陶瓷结合的白云石砖

在钢包衬用耐火材料方面,一种可称之谓系统工程的方法在国外钢厂颇受重视。许多钢厂为了降低消耗和降低成本,在提高钢包寿命上与耐火材料生产厂家密切结合,采取了从材质、维护到改善操作条件等多方面系统进行改进提高,取得了十分显著的效果。日本 Aichi 钢铁公司通过加厚钢包工作衬,改变透气砖座砖由预制块为铝炭砖等措施,使精炼钢包使用寿命

3 一些可供参考的耐火材料研究动向

3.1 钢包用耐火材料

消耗性耐火材料和功能耐火材料是被研究较多的对象。

命由 1996 年的 50 炉次提高到 2002 年的 110 次;日本住友金属的 Kashima 钢铁厂将包衬材质由铝尖晶石改为铝镁浇注料,使炉衬寿命提高了 17%,采用包壁换衬工艺(Relining of ladle sidewall: 渣渗透部分不去掉,浇注厚度由一自移动成型器(Self-moving former)控制),整个钢包可均匀烘烤,以及改变座砖材质由高铝质为 $Al_2O_3 - MgO - C$ 质,包底冲击区改用浇注料等多项措施,结果钢包耐火材料费用降低了 64%,包龄超过 400 次,一个炉役中修补炉时间减少了 18 天。加拿大的 Dofasco 公司采用经典的 TMC(Thermal/Mechanical/Chemical)分析法去诊断和解决钢包衬的蚀损,依据分析结果采取相应措施提高包龄。该公司 1996 年新建立的 EAF-LMF-单流板坯连铸机生产线,钢包寿命最初仅 6-10 炉,经几个阶段的改进,提高到当前的 160 炉以上,钢包耐火材料费用也降低了 40%。第一阶段以铝镁炭砖取代原高铝砖,以解决后者不耐高碱度 EAF 渣侵蚀(Chemical Attack),不耐高度脱硫和吹氩处理(Mechanical Attack),不耐高出钢温度(Thermal Attack)的问题,使包衬寿命提高到 50 炉;第二阶段比较了不同厂家的铝镁炭砖,发现耐火材料的原料品质和抗氧化剂加入量对应用结果有直接影响,故改用高质量铝镁炭砖,使炉龄提高到 108 炉;在铝镁炭包壁砖和渣线镁炭砖之间采用镁铝炭过渡层,以减少在膨胀系数上的差异和由此引发的渣线砖和包壁砖间分离的现象,炉龄也由 108 炉提高到 118 炉;进而在包壁其他薄弱区的改进,炼钢用熔剂的成分控制,优化钢包砖尺寸,适当加厚渣线和包底冲击区之厚度,稳定渣线位置,采用高质量渣线镁炭砖等,使炉龄达到 160 炉次以上。

钢包用不定形耐火材料的研究和开发仍集中在 $Al_2O_3 - MgO$ 体系。日本品川新开发了尖晶石-氧化镁浇注料,以适应精炼包处理时间长,处理温度高,渣碱度高的要求,当前广泛

表 10 改进的弥散型透气砖的性能

透气砖种类	w/%				体积密度/ ($g \cdot cm^{-3}$)	显气孔率/ %	耐压强度/ MPa	抗折强度/ MPa (1400 °C)	抗侵 蚀性	特 点	使用结果	
	Al_2O_3	SiO_2	ZrO_2	MgO							寿命	气体成泡百分比
改进弥散型 透气砖	91	3	3		3.05	21.2	180	8.0	100	球型颗粒,高强度, 抗 O_2 清扫	29	100
普通弥散型 透气砖	91	3	4		2.51	35.0	65	3.5	130	破碎颗粒, 合适的材质		
直通孔式 透气砖	94			3	3.22	15.3	150	20.1	150	浇注成型	26	62

日本 TYK 公司在钢包吹气装置方面做了改进,开发了一种在钢包底部或侧壁安装的气罐(Gas Holder System),对弥散型和直通孔式透气砖都能起到防止钢液向透气砖中渗透的作用,其效果是减少了由之引起的不完整的吹气过程,减少了吹氧清扫,使透气砖使用寿命提高了 1 倍。

北京科技大学开发的加有 Si_3N_4 和 Si 粉的透气砖,由于提高了渣液和钢液与耐火材料的润湿角,减少了渗透,较之铝镁尖晶石、刚玉莫来石、铬刚玉等材质的透气砖提高了使用寿命。

在连铸三大件的研究方面,为适应洁净钢和特种钢连铸及高效连铸之发展需要,提高抗侵蚀性和防止水口结瘤仍是研究的重点。

在水口防堵塞方面,引起水口堵塞的原因有多方面,尚无

使用的铝镁浇注料在钢包精炼增加的情况下,已显示出一定的不足。新开发的尖晶石-氧化镁浇注料已取得较好的实验室结果,与铝镁浇注料和铝尖晶石浇注料相比,前者具有更好的抗侵蚀性和抗渣渗透性,以及相同的热膨胀曲线和热应力松弛曲线。表 9 为 3 种浇注料的配料构成。

表 9 三种浇注料配料比较

	铝镁浇注料	铝尖晶石浇注料	尖晶石镁浇注料
颗粒料	氧化铝	氧化铝(+尖晶石)	尖晶石
粉料	氧化铝+氧化镁	尖晶石(+氧化铝)	氧化铝+氧化镁
烧后颗粒	氧化铝	氧化铝(+尖晶石)	尖晶石
烧后基质	氧化铝+尖晶石	尖晶石(+氧化铝)	氧化铝+尖晶石

为解决钢包粘渣问题,宝钢研究了低密度铝尖晶石骨料的钢包用铝镁浇注料,合理使用一定低密度的铝尖晶石骨料,可做到既不降低炉衬寿命,又能降低包衬的导热。

3.2 连铸用功能耐火材料

连铸用功能耐火材料仍是一研究较多的分支,不仅在材质上,而且在结构上进行优化,以进一步提高连铸用功能耐火材料的使用效果,提高铸坯质量。

在透气元件方面,其两个主要影响使用效果和使用寿命的因素是钢液静压力下的渗透和吹氧清扫透气砖时的烧失和剥落。对透气砖的改进和提高也主要是从此两方面入手。

日本由于法律的规定,吹气压力不能超过 1.0 MPa,95% 的厂家采用弥散型透气砖,其优点是成泡性好(Bubbling Reliability),但使用寿命短。日本 Krosaki Harima 公司通过改进粒度分布和气孔尺寸以减少钢液渗透;提高烧成温度以提高强度和抗吹氧能力;采用球型颗粒以稳定吹气过程,同时,对操作条件进行了改进。结果既保持了弥散型透气砖的成泡性好的特点,又使之寿命与直通孔式透气砖相同,表 10 给出了新开发的弥散型透气砖的性能和使用结果。

一种万能的措施去解决各类堵塞现象,结构防堵和材质防堵仍是两条可行的途径,虽不能全部但可有针对性地解决。日本为连铸生产高级钢,开发了多种具有特殊结构的浸入式水口,其结构如图 3 所示,有段差式(Annular Step)、Mogule 式和旋转流动式(Swirling Flow)。它们可起到减少气孔,避免卷渣,减小结晶器内钢液面波动,稳定钢水在水口内流动的作用。如品川公司开发的称为 Mogul 的浸入式水口,其内壁设计为有许多半球型的凸起,与直通式和段差式水口相比,其特点是有效地改变了钢液流出水口时的流动状态,由一固定方向的大的涡流化解为多个方向不定的小涡流,均衡了钢液在流出口处的速度,可有效消除钢液在水口和结晶器中的回流和偏流现象。无炭材料的浸入式水口已成为当前材质防堵水口的主导,除了那些被

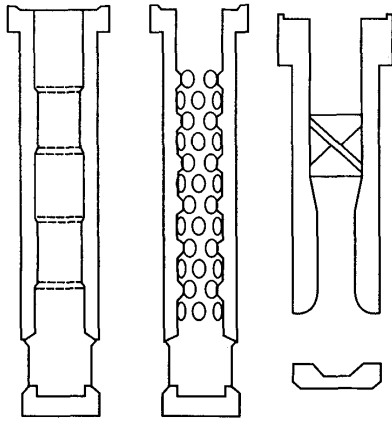


图3 改善钢液流动状态的新型结构水口

早已阐明的与碳、硅的反应有关的原因外,无炭内衬水口内表面光滑和热导率远低于含炭材料也是其抑制氧化铝沉积的重要原因或主要原因。日本 TYK 公司开发的无炭内衬水口组成为: Al_2O_3 65%, SiO_2 35%; 显气孔率 20.2%, 体积密度 $2.51 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 抗折强度 10.9 MPa。它不仅用于浸入式水口,也用于中间包上水口,及某些有堵塞问题的有色金属熔铸等。

表 11 适应不同钢种用的塞棒棒头和浸入式水口碗部材质性能

牌号	w/%							I. L.	显气孔率/ %	体积密度/ ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	真比重	应用 ¹⁾
	SiO_2	Al_2O_3	ZrO_2	MgO	CaO	B_2O_3	其他					
103	4.6	1.1	0.6	72	0.8	5.0		15.9	16.8	2.53	3.04	Ca
288	0.8	82.8	0.2	0.3	0.1	2.0	0.1	13.7	17.2	2.82	3.41	AK, Si, Semi
711	0.2	0.5	95.5	2.8	0.3		0.3	1.5	10.0	4.83	5.34	All
1011	2.5	5.8		82.5	0.7	3.2	0.1	3.8	6.5	2.73	2.95	Ca, Si, Semi
1033	1.4	4.9		75.0	0.6	2.1	0.3	15.6	17.0	2.55	3.07	Ca
1034	1.5	60.5		17.0	0.2	2.3	0.5	17.8	16.5	2.53	3.00	AK, Si, Semi

1) AK: 铝镇静钢; Si: 硅镇静钢; Ca: 钙处理钢; Semi: 半镇静钢; All: 各类钢, 仅用于水口碗部。

3.3 新材料、新技术和新思路

出于环保的日益被重视, 垃圾处理炉正在成为耐火材料一新的应用领域。不仅包括垃圾焚烧炉, 也包括焚烧灰熔化炉和汽化熔融炉。垃圾处理过程为: 依垃圾不同而采用经焚烧炉焚烧后转化为炉灰, 再经熔化炉熔化处理, 或直接经汽化熔融炉处理。垃圾焚烧炉操作温度在 1000°C 左右, 主要使用碳化硅和铝硅系耐火材料, 熔化炉和汽化熔融炉操作温度分别为 $1350 \sim 1500^\circ\text{C}$ 和 $1400 \sim 1600^\circ\text{C}$, 液态渣液具有粘度低的特点, 对炉衬耐火材料有强烈的熔蚀作用, 即使是刚玉浇注料也难以适应, 当前采用不同 Cr_2O_3 含量 (10% ~ 30%) 的 $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$ 浇注料, 提高了抗剥落性和抗渗透性, 采用水冷外壳和薄炉衬结构 ($< 100 \text{ mm}$), 降低其表面温度, 可减少渗透层厚度 (仅为 4 mm); 采用多锚固和特殊结合剂的自流浇注料保证其使用过程中的整体性, 炉衬寿命达 2 年。目前正在开发的是不含铬的 $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ 和 $\text{SiC} - \text{Al}_2\text{O}_3$ 浇注料。

在理论研究方面, 与耐火材料使用中因热震、剥落、蠕变等而失效或破坏密切相关的但也是很复杂的耐火材料的热机械性能, 是一个正在被重视的研究方向, 它关系到耐火材料使用过程中的可靠性和对耐火材料使用寿命的较正确的评估。法国有多家公司和多个公共实验室参与的为期 3 年半的国家项

该公司同时还开发了复合防堵机制的水口: 防止冷钢结瘤的无炭内衬 + 隔热狭缝水口, 无炭内衬 + 吹氩等, 以有针对性地解决不同原因造成的堵塞现象。此外, 在连铸超低碳钢时, 为避免增碳, 日本中间包较广泛采用了多层透气结构的上水口, 甚至有的采用浇注和复合有不含炭内衬的长水口。

在提高抗侵蚀性和提高使用寿命方面, Vesuvius 报道了在塞棒棒头和浸入式水口碗部所用材质的进展。抗侵蚀性和抗热震性是材质选择的关键性能, 不同钢种, 不同操作条件有着不同的选择, 如 $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{C}$ 棒头比 $\text{MgO} - \text{C}$ 棒头更适合于 Al 镇静钢, 而后者非常适合于钙处理钢, 浇钢时棒头表面形成的含 $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ 系化合物和 $\text{MA}、\text{M}_2\text{S}$ 之薄的渣膜能有效保护棒头不被钢水侵蚀。因此, 他们开发了系列棒头和水口碗部用材料, 详见表 11 所列。Hideaki 在其作的特邀报告中指出, 近十年来日本长水口的使用寿命有了很大的发展, 不少钢厂已达到能稳定在 30 ~ 40 浇次, 主要措施有: 操作技术的改进, 如良好的预热, 合适的吹氧清扫程序; 水口材料性能的提高改进, 包括有提高力学性能指标以承受水口振动应力, 内衬采用低碳材质, 减少了钢液冲刷; 开发出先进的水口表面防氧化涂料和使用无 SiO_2 材料, 以保证产品质量的高度稳定和一致性。

目 PROMETHEREF, 专项研究耐火材料的热机械性质, 其目标是通过对于耐火材料的力学性能的测试并结合对材料在加热过程中的相组成、结构等变化的测试, 建立实际应用过程中耐火材料热机械行为的数字化模拟, 以改进未来耐火材料应用结构设计和评估。对两种熔铸砖 (AZS 和 THTZ) 和两种高铝浇注料的蠕变、弹性模量及结构 (环境电子显微镜观测) 随加热温度的变化的测试结果, 很好地揭示了相互间的关系。

在新材料、新工艺的报道方面, 给人以较深印象的有纳米技术在耐火材料中的应用, 特别是在含炭耐火材料中的应用已显示出其显著的改性作用。日本 Krosaki Harima 公司开发了一种不含鳞片石墨的不烧镁砖, 其工艺特点是采用一种复合结合剂, 还原气氛热处理后会形成纳米尺度碳纤维, 其性能特点是具有高的耐高温强度, 不增碳, 与镁炭砖相同的抗侵蚀性和抗热冲击性, 也不存在镁铬砖、白云石烧成砖的粉化、剥落、抗渗透性差的缺点。该产品在 VOD 钢包使用, 寿命是直接结合镁铬砖的 2 倍。进一步将在 RH 炉试用。其性能指标及与其他产品的比较如表 12 中所列。日本一新成立的纳米技术耐火材料研究所开发的纳米技术 $\text{MgO} - \text{C}$ 砖, 采用石墨化的碳纳米粉和特制的结合剂, 制备的 $\text{MgO} - \text{C}$ 砖具有纳米基质结构, 其总的碳含量仅 3% ~ 5%, 与常规 $\text{MgO} - \text{C}$ 砖相比, 具有明显优异的抗

侵蚀性、抗氧化性、抗热震性和隔热性。此新产品已在 LD、RH 炉和 BOF 上试用,初步试验结果都明显优于现用 MgO-C 砖。

德国的 C. G. Aneziris 等报道了在耐火材料上加一电压,会改变熔渣或钢液与耐火材料的润湿角,进而影响其抗渗透性和抗侵蚀性。他们在一新的高温显微镜(Hot stage microscope)下观察

了不同外加电压下熔化的结晶器保护渣向镁碳砖中的渗透和表面致密氧化层的形成实验,认为外加电压可使晶界极化并进而极化熔体,从而使渗透深度减少。这种原理有可能用于特殊耐火材料制品,如滑板、浸入式水口、透气砖等,解决抗侵蚀、防堵塞问题。采用这种原理生产的透气砖已经出现(Saveway Ltd)。

表 12 纳米碳纤维结合镁质不烧砖与其他 VOD 炉用砖性能比较

试 样	不烧镁砖(复合结合剂)		镁碳砖(树脂结合)				直接结合镁铬砖		烧成白云石砖
	MC1	MC2	MC3	MC4	MR1	MR2	MD1		
MgO	95	93	91	81	61	67	62		
Cr ₂ O ₃					25	21			
Fe ₂ O ₃					7	5			
Al ₂ O ₃					6	5			
CaO							37		
F. C.	1	3	5	15					
体积密度/(g·cm ⁻³)	3.13	3.08	3.03	2.95	3.24	3.30	3.07		
显气孔率/%	4.6	6.1	5.6	4.5	15.7	12.8	10.3		
耐压强度/MPa	84	65	55	40	101	125	70		
高温抗弯强度/MPa(1400℃)	28	19	18	16	11(1480℃)	13(1480℃)	9		
蚀损指数	96	100	105	85	70	65	144		
抗剥落性(Crack)	no	no	no	no	small	large	no		
热导率/[W·(m·K) ⁻¹]	3.2	4.5	6.8	15.4	2.5	2.6	2.5		

4 结语

联合国国际耐火材料学术会议(UNITECR)之所以是耐火材料行业最有影响的国际会议,不仅仅是因为其参加人之数多面广和会议论文涉及面之广,更重要的是为国际耐火材料学术界提供了一个很好的信息交流、讨论、了解的机会,对耐火材料的发展提供了可资参考的方向。这次会议给我们的启示

一是发展环保型耐火材料已成为耐火材料领域的一项重要任务,它不仅包括一些有害、有毒污染环境的材料和结合剂的无害化替代,也包括更广义的用后废弃耐火材料的再生利用,这需要耐火材料生产企业和用户的通力合作去实现。另一点是耐火材料的开发、研究和提高应重视加强基础研究,借鉴和引进其他领域的一些新技术、新思路。

An Overview on the UNITECR 2003 Congress/Yang Bin, Li Hongxia, Wang Shouye//Naihuo Cailiao. -2004,38(2):124

An Overview on the UNITECR 2003 Congress was given in this article. Eco Refractory for the Earth was defined as the main topic of the congress. Some of the latest development and trend of refractory were set forth, such as chlorite-free refractory, refractory for steel ladle, functional refractory for continuous casting, and some basic researches.

Key words: Overview, ECO Refractory, UNITECR

Author's address: Luoyang Institute of Refractories Research, Luoyang 471039

(上接 123 页)

neutron and synchrotron X-ray powder diffractometry. J Am Ceram Soc, 2002, (12): 2925 ~ 2937

15 Kaneko K, Kato T, Kitayama M, et al. Precipitation of MgO · nAl₂O₃ in Mg-doped α-Al₂O₃ under electron irradiation. J Am Ceram Soc, 2003, (1): 161 ~ 168

16 Lee W E, Moore R E. The evolution of *In-Situ* refractories in the 20th century. J Am Ceram Soc, 1998, (6): 1385 ~ 1410

17 Белянкин Д.С., Егорова В.А. Печатается по тексту, опубликованному

в «Keram. Rundschau», 1932, No. 21, Академик Д. С. Белянкин Избранные Труды, Издательство Академии Наук, СССР, Москва, 1956

18 Moor R E, Karakus M. *In-Situ* refractories used in the containment of molten iron and Steel; Strategies for their development. Proc of the Fourth International Symposium on Refractories, March 24 ~ 28, Dalian, China, 2003, 134 ~ 143

Discrimination of the word " *In-Situ* " in refractories related literatures/Gao Zhenxin//Naihuo Cailiao. -2004,38(2):121

The word " *In-Situ* " has been frequently seen in refractories related publications. Examples of using " *In-Situ* " in literatures have been picked out to analyze and discriminate the relevant meanings under specific contexts. It, being devoid of strict definitions as a technical terminology, gives several meanings in different cases. How to correctly understand it and precisely translate into Chinese deserves a scrutiny to avoid using it indiscriminately or simply following the fashion.

Key words: *In-Situ*, Technical terminology, Word meaning, Refractories

Author's address: Luoyang Institute of Refractories Research, Luoyang 471039, China

第八届联合国耐火材料学术会议述评

作者: [杨彬](#), [李红霞](#), [王守业](#)
作者单位: [洛阳耐火材料研究院, 洛阳, 471039](#)
刊名: [耐火材料](#) [ISTIC](#) [PKU](#)
英文刊名: [REFRACTORIES](#)
年, 卷(期): 2004, 38 (2)
被引用次数: 7次

本文读者也读过(1条)

1. [陶若璋](#), [刘解华](#), [周宁生](#) [第二届世界耐火材料大会论文综述](#)[期刊论文]-[耐火材料](#)2004, 38(6)

引证文献(7条)

1. [张国栋](#), [游杰刚](#), [陈树江](#), [刘海啸](#), [杨强](#), [代小明](#), [陈晓林](#) [钢包渣线用后镁碳砖的回收再利用研究](#)[期刊论文]-[耐火材料](#) 2010(6)
2. [周斌](#) [攀钢全连铸钢包长寿化技术的实践](#)[期刊论文]-[耐火材料](#) 2007(4)
3. [康国柱](#), [蔚晓嘉](#) [矿热电弧炉中石墨炭砖炉衬的能耗研究](#)[期刊论文]-[铁合金](#) 2008(3)
4. [刘百臣](#) [废弃耐火材料资源化的研究与实践](#)[期刊论文]-[工业加热](#) 2007(6)
5. [刘伟](#) [钢包工作衬用无碳预制块的研制与应用](#)[学位论文]硕士 2004
6. [陈永强](#) [直接结合镁铝砖的研究](#)[学位论文]硕士 2005
7. [仇小猛](#) [锆英石对MgO-C质耐火材料性能的影响研究](#)[学位论文]硕士 2006

本文链接: http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical_nhc1200402021.aspx