

# 耐火材料的发展回顾

**摘要:** 介绍了  $MgO-Cr_2O_3$  耐火材料、 $MgO-C$  耐火材料、高铝砖中的硅微粉、原料的改进、不定形耐火材料(浇注料)等的发展情况,以及与耐火材料相关技术的近年来的发展情况,包括蓝晶石的碾磨、纳米结合的  $MgO-C$  耐火材料、 $TiB_2$  水泥的开发、陶瓷发泡滤料的开发等等。论述了可能具有未来研究与发展价值的一些选择项目,包括骨料的开发、颗粒的筛分分析、骨料基质的界面、新的显微结构、使用过耐火材料的回收利用、新型原料、可挠曲的混凝土等。

**关键词:** 耐火材料工业;消耗量;原料;制品;不定形耐火材料;发展与回顾

**中图分类号:** TQ175.7      **文献标识码:** A      **文章编号:** 1673-7792 (2013) 01-0039-04

## 1 背景

从远古时代开始,耐火材料就对人类社会起到了关键性的作用。随着需求的不断变化,在下一世纪,耐火材料还会继续随着需求的变化而发展,取得显著的成功。从远古时代开始,耐火材料发生了重大变化,而当时仅采用简单的加工方法或使用开采出来的原料。现有各种各样的耐火材料,从简单的原料到非常复杂的、高级设计种类的耐火材料,如  $MgO-C$  砖(含有无机成分、有机成分和金属成分)、金属陶瓷、出铁口料(含有超过 15 种成分)、金属纤维增强的预浇注的浇注料大砖、高技术含量的浇注料(如低水泥浇注料、超低水泥浇注料和自流浇注料)。

关于耐火材料的发展,虽然有许多工业用途的耐火制品及其应用对于公众而言仍然相当不了解,但是耐火材料的经济杠杆作用和重要性已经在全世界都上升到了一个非常高的水平。到目前为止,炼钢工业是耐火材料的主要市场,在某些国家使用比例高达耐火材料年产量的 70%~80%。重要的是要认识到,全世界的钢产量(还有其他商品)都依赖于耐火材料。因此,炼钢工业和耐火材料工业之间到现在还保持着密切的相互关系,而且相互依赖。由于炼钢工业工艺和操作的变化,故耐火材料也一直在变化。这些变化需要不断努力使得使用寿命和成本效率最佳化,使停产和维护时间降至最短,使单位生产率最大化。考虑到美国炼钢工业的历史(见图 1),可以看到,主要炼钢法已经随着时间发生了变化,从坩埚发展到吹氧转炉和电弧炉。随着炼钢的变化,就有了数不清的耐火材料的变化和发展。

对于所有的用途而言,可以用各种方法来举例

说明正在进行的耐火材料的改进和发展。如图 2 所示,1950 年以来冶炼每吨钢所消耗的耐火材料量稳步下降,表明已经为炼钢的各种用途开发出了使用寿命长的耐火材料。同样,其他使用耐火材料的工业耐火材料消耗量也一直呈下降趋势。有数千个工业用途的例子,这些例子说明了在吹氧转炉、鱼雷式铁水罐车、盛钢桶、中间包、座砖、透气塞等耐火材料的使用寿命是如何随着时间而延长的。图 3 示出了一家公司的鱼雷式铁水罐车的炉衬使用寿命的提高,1984~2002 年由 604 炉次提高到 3 563 炉次(提高了 490%),相关的效果是耐火材料的成本和维修费用都大幅度降低。

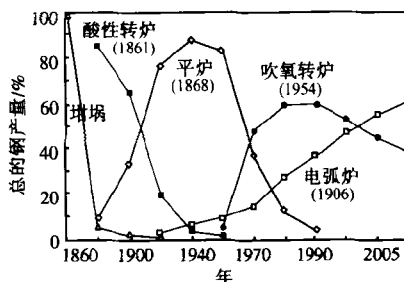


图 1 1860 ~ 2010 年间炼钢方法的变化

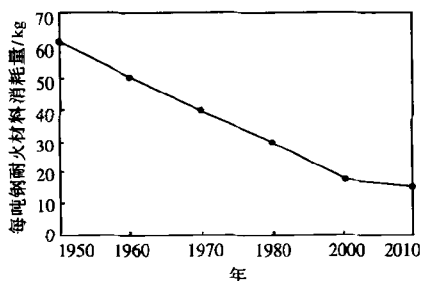


图 2 1950 ~ 2010 年间炼钢用耐火材料消耗量在世界范围的趋向图

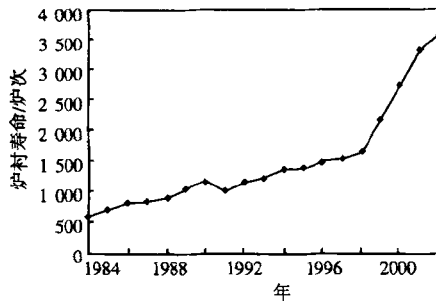


图3 1984~2002年鱼雷式铁水罐车炉衬使用寿命的变化

## 2 耐火材料的发展

### 2.1 直接结合镁铬砖

1959年, Laming对煅烧到1800℃的低二氧化硅的镁铬砖的研究发现,其显微结构变化很大,增加了铬镁颗粒的直接结合。性能改善明显,特别是高温强度,见表1中列出的数据。

表1 镁铬砖的性能比较

参数	硅酸盐结合 (60% MgO)	直接结合 (60% MgO)
气孔率/%	20	16
耐压强度/MPa	29	69
高温抗折强度/MPa	2.8	> 10.3
荷重软化温度/℃	没有变形, 1760	1704

Mikami称其为“近年来最重要的研发”之一。最初将这些砖用于平炉的炉顶和炉墙,在许多其他用途中,这些砖也是非常成功的。

### 2.2 高铝砖中的硅微粉

美国专利3067050(1962)说明通过控制颗粒粒度,包括耐火材料混合料中的所有材料,即粗颗粒、细颗粒和超细颗粒,使基质最佳化。在这种情况下,通过用燧石和硅微粉(超细粉料)替代黏土,大大地改善了90%高铝砖的性能。该混合料的变化使气孔率从21.1%下降到13.2%,强度从6.4MPa提高到28.3MPa。

### 2.3 原料的改善

在过去的数十年中,人们对于原料的纯度、质量以及显微结构的重要性了解一直不断增加。Laming了解到,较高纯度的原料与高温煅烧都是开发直接结合铬镁砖和镁铬砖的关键因素。由于较高纯度原料的有关性能的益处逐渐得到了认可,所以较高纯度原料的需求量开始增加。除了天然原料的纯度之外,合成原料的优点变得很明显,特别是当使用条件更为苛刻时,用户开始需求比较耐用的耐火材料。

由于大家都了解到原料的益处,所以需求量增加,有较多类型的合成材料可以使用(例如,烧结和熔融型合成材料),如高铝、莫来石、氧化锆、氧化锆-莫来石、碳化硅、 $Al_2O_3-Cr_2O_3$ 、 $MgO-Cr_2O_3$ 、 $MgO-CaO$ 、尖晶石等。人们已经了解到,可以控制原料的晶粒大小(从小到大)来获得预期的使用效果,如抗侵蚀性。

### 2.4 MgO-C耐火材料

开发MgO-C制品具有巨大市场。因此,有必要详细了解大范围的材料(例如,MgO、石墨、碳、金属添加物、结合剂等)与性能(例如,高温强度、抗氧化性、抗炉渣侵蚀性、抗热震性、导热率、弹性模量等)。可以将这些制品视为高度发展且设计复杂的复合材料,能够提供多功能的成分。这种广泛的技术了解能够开发出多种适用于不同用途的炉衬部位的砖种。

由于碳和石墨易于氧化,故需要进行研发以便将MgO-C耐火材料的有害反应减少到最小程度或消除有害反应,使之在空气中或大气中稳定和耐用。人们发现,往MgO-C成分中加入一种或多种金属粉(Al、Si、Mg、Al-Mg)能提供强有力的抗氧化功能,还有可使高温强度大幅度提高的矿物化作用。

可以认为,MgO-C、其他的含碳组成( $Al_2O_3-C$ 、 $ZrO_2-C$ 、镁砂-白云石-碳、 $Al_2O_3-SiC-C$ 等)是开发出的最成功且最重要等级的耐火材料。

### 2.5 不定形耐火材料(整体料、浇注料等)

1923年开发出了铝酸钙水泥(CAC),含15%~30%水泥的第1种CAC结合的浇注料于1924年得到应用。Clavaud报道过,自从1960年以来研究开发了较低水泥含量的浇注料(LCC)。因此,取得了较高的耐火度,性能大幅度提高,使用受限的情况减少。该发展的一个关键方面是浇注料的性能比同等砖的性能好。因此,具有良好性能,节省施工费用和时间,进一步开发出的超低水泥浇注料、不含水泥的浇注料以及含碳且可以采用若干种方法施工的自流浇注料,包括喷射(湿法喷射)以及使用预制异型块,不定形耐火材料的生产和使用一直呈现大幅度增长趋势。1993年日本不定形耐火材料的产量超过了耐火制品,而且到现在为止不定形耐火材料一直占主导地位,说明了不定形耐火材料在世界范围内的开发与技术的重要性。

表2列举由于耐火浇注料使用的逐渐增多,一家钢厂的盛钢桶衬使用寿命连续提高的例子。

表2 盛钢桶衬使用寿命的连续提高

种类	盛钢桶衬使用寿命/包次
锆英石浇注料	100
铝尖晶石浇注料	250
铝镁浇注料	370
铝镁浇注料(喷射)	500

表3 碾磨时间对膨胀的影响

碾磨时间/h	膨胀温度/℃	膨胀量 $\Delta V/\%$
-	1 410	~15
1	1 300	6.5
12	<1 300	2

## 2.6 其他重要的发展

(1) 设计的显微结构,包括骨料与基质的最佳化、粒度的严格控制、基质与骨料界面的了解、喷涂骨料可能的益处、在适当的时候有意产生的显微裂纹以及其他技术。

(2) 对于评价氧化物耐火材料和非氧化物耐火材料的成分而言,相平衡图和热动态软件都是很有价值的。然而还需要开发更多的非氧化物的相图。

(3) 在耐火材料中一次和二次尖晶石的使用量在大幅度的增加。尖晶石耐火材料的性能比氧化铝好,具有良好的抗侵蚀性和渗透性等使用性能。

(4) 根据矿物化、在原位形成相、形成显微结构特点,增加对一种和多种添加剂的了解,可以提高耐火材料的性能。

(5) 有较多较好的测试方法特别用来评价耐火材料高温性能。这些数据对于如下(6)项来说是重要的,有助于保证对于工程分析有效的输入和输出。

(6) 可以采用复杂的计算机技术来评价耐火材料与炉衬的设计、使用条件的影响、应力和热流的分析等。

(7) 在耐火材料生产中有许多改进,如高强度(而且加热的)混料机、高新技术计算机化的压砖机、机器人以及采用计算机控制的窑炉。

## 3 近年来的显著发展

下文提到了近年来有关耐火材料技术不断发展的一些研究,研究成果包含了大的或小的耐火材料改进,这些研究结果改变了我们关于材料基本特性的观点。其强调“材料是有限的,而创造是无限的”和“技术的持续发展存在无穷的机会”,该观点应该是新一代耐火材料技术的基本原则。

### 3.1 蓝晶石( $Al_2SiO_5$ )的碾磨

Bradt报道了蓝晶石经碾磨后大幅度地降低了热膨胀。膨胀量大是蓝晶石的基本性能,但碾磨(产生超细粉料和纳米级颗粒)可使膨胀量大幅度降低,相的分解温度列于表3。

蓝晶石的碾磨还会产生活性游离硅用于原位反应,在较低的温度下形成莫来石。

### 3.2 纳米结合 MgO-C 砖

Tamura报道了通过设计显微结构可以改变 MgO-C 砖的基本特性。大家可以接受的原则是在抗折强度和弹性模量之间存在一种直接(直线的)关系,即强度越高,弹性模量就越高。这就意味着,当弹性模量和抗折强度提高时,通常抗热震性下降。但是如图4所示,已经确定采用纳米技术设计 MgO-C 砖的显微结构,可以获得比预期的弹性模量和抗折强度值低的数据,说明在弹性模量和抗折强度之间与预期直线关系存在一定偏差。该研究证明,可以对基质进行设计来获得具有较高强度的 MgO-C 耐火材料(和其他种类耐火材料),这些材料可能具有比预期好的抗热震性。

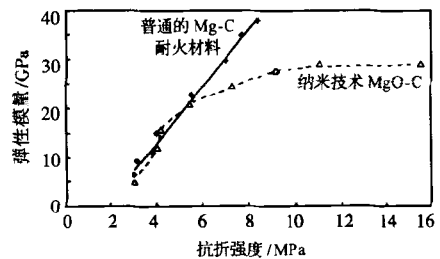


图4 纳米技术 MgO-C 耐火材料的弹性模量和抗折强度的直线关系

### 3.3 复合耐火材料的开发

Exxon Mobil 研究公司做了一个涉及到多个学科领域和模拟侵蚀及腐蚀试验的复杂设计工程,开发出了一种耐侵蚀和腐蚀的  $TiB_2$  水泥,代替了在石油工业中流化催化裂解装置用的 80% 高铝水泥。与 80% 的高铝水泥相比,  $TiB_2$  水泥将使用寿命提高了 5 倍(这意味着缩短了停产时间)。

### 3.4 陶瓷泡沫材料的开发

2010年, Selee 公司其标准产品之一(网状结构的陶瓷发泡材料)遇到了环保问题。该公司于 1974 年开发出的 Al 过滤用的磷酸盐结合的高铝产品,由于磷化物/碳酰氯形成,故某些使用过的滤料可以点燃。因此,急需用一种不含磷酸盐的发泡材料替换其标准的发泡材料成分。通过更换骨料(由氧化铝更换成硅酸铝)和结合剂(由磷酸盐更换成硼酸盐玻璃)生产了一种发泡材料。该材料具有同等或

更好的过滤能力,使用寿命延长 25%~50%,现在已经取代了其原发泡材料市场的大部分份额。

### 3.5 专利文献

每一年都会批准数千份专利,密切关注专利文献以便跟上最新技术的发展步伐。同样,每一年都有数千份专利过期,在进行研发前确保按照最新的知识和经验进行。

## 4 未来要考虑的问题

耐火材料工业将会继续进步,为满足市场的需求,要不断关注耐火原料和产品的应用。

(1) 骨料的开发。应对耐火材料的骨料给予更多的关注,包括新颖的种类、形状、晶粒大小的控制、晶粒界面的特性、熔融与烧结的比较、表面涂层等。

(2) 密切关注粒度分级、基质的最佳化,包括控制从粗颗粒到纳米级的材料。

(3) 关于上述两项,需要进一步研究基质与骨

料的特性。R 曲线和/或楔形劈裂试验可能有用。

(4) 使用光学显微镜,利用这些方法观察电子光学分析可能看不到的一些特性。

(5) Pandofelli 表明,应研究生物结构,其新颖和独特的显微结构可以使耐火材料获得高级性能。例如,鲍鱼壳结构由一薄层蛋白质结合的  $\text{CaCO}_3$  小板组成,该结构具有至少比最佳的耐火材料结构大 10 倍的断裂功。

(6) 耐火材料的回收利用技术大幅度增加,有关原料的利用和成本的问题日益增多,重要的是必须更多地使用回收的耐火材料。因为含有回收材料的耐火材料具有良好的质量,而且应用时会有良好的使用效果。

缪春波 徐 慧 编译  
王晓阳 校

收稿日期: 2012-02-20

(上接第 38 页)

化所有与玻璃膜相连接晶粒。在 1 000~1 050℃, TiN 的氧化速率比  $\text{Si}_3\text{N}_4$  高,因此,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  的氧化只产生一个薄的玻璃状的内部氧化层并且加宽了晶粒边界的玻璃膜。表面以下的  $\text{TiO}_2$  由于 TiN 溶于玻璃而生长。根据不同  $\text{Si}_3\text{N}_4$  陶瓷的氧化研究,它发生于上文所述的玻璃相中氧化化学电位梯度外。因而,玻璃中的阳离子反扩散到表面,增大了快速扩散物质的浓度。对于这些复合物, Ti 离子的扩散速度大于 Si、Al 或 Y 阳离子。表面的 Ti 阳离子从过饱和和玻璃相中溶脱形成的金红石覆盖层。微观结构检测发现,顶层的金红石晶体周围与玻璃相层连接并确保该溶解-沉淀过程。 $\text{TiO}_2$  表面氧化层的生长速率受到后期多个过程的控制。表面下氧化层的生长速率受制于氧的内扩散。另外在玻璃相的扩散中,气相在表面氧化层气孔中的传输有助于氧的传质。

根据氧化反应的进展,湿度似乎起到明显的作用。短时间,水在 1 000℃ 降低了氧化速率,而长时间它促使更多金红石致密覆盖层的形成。在氧化初期,中间玻璃相仅含有烧结剂。它含有较低或不含 Ti 的 Y-Al 硅酸盐,其传输性能主要受控于三价的 Y 和 Al 阳离子,它是玻璃的前身和调节剂。玻璃中水的存在涉及 Si-OH 键的形成,打破了 Si-O-Si

键,网络状的改进的阳离子将加强-OH 键群,因此它们将降低流动并且减缓扩散。在低浓度下, Ti 离子常常被视为网络形成体,它们是四价的并位于  $[\text{TiO}_4]$  四面体中,而且只有少量的自由 Ti 可以扩散。当玻璃中的 Ti 含量增加(溶解性可达 20%),  $\text{Ti}^{4+}$  离子通常被还原为  $\text{Ti}^{3+}$ , 这些三价离子通常位于  $[\text{Ti}^{\text{III}}\text{O}_6]$  八面体中。Ti 几乎不增强-OH 键群,因而流动性大于  $\text{Y}^{3+}$  和  $\text{Al}^{3+}$  离子。因而,水促进玻璃中 Ti 阳离子的外扩散。高温下  $\text{Si}_3\text{N}_4$  的氧化导致更高的玻璃含量,低水蒸汽压下的湿度并无大的影响。在高水蒸汽压下实验(40℃ 和 60℃ 水饱和的空气),有助于理解氧化气氛下湿度所起的作用。

结果表明,自 1 000℃ 玻璃在氧化机理中起到的重要作用,此温度与 Al 硅酸盐玻璃的玻璃传质温度相一致,它涉及了复合物氧化的所有步骤,提出复合物的氧化行为可通过设计中间玻璃相(化学成分和含量)来进行优化和控制。

薛海涛 编译  
王晓阳 校

收稿日期: 2012-04-23

## 耐火材料的发展回顾

作者: [缪春波](#), [徐慧](#)  
作者单位:  
刊名: [耐火与石灰](#)  
英文刊名: [Refractories & Lime](#)  
年, 卷(期): 2013, 38(1)

本文链接: [http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical\\_gwnhc1201301013.aspx](http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical_gwnhc1201301013.aspx)