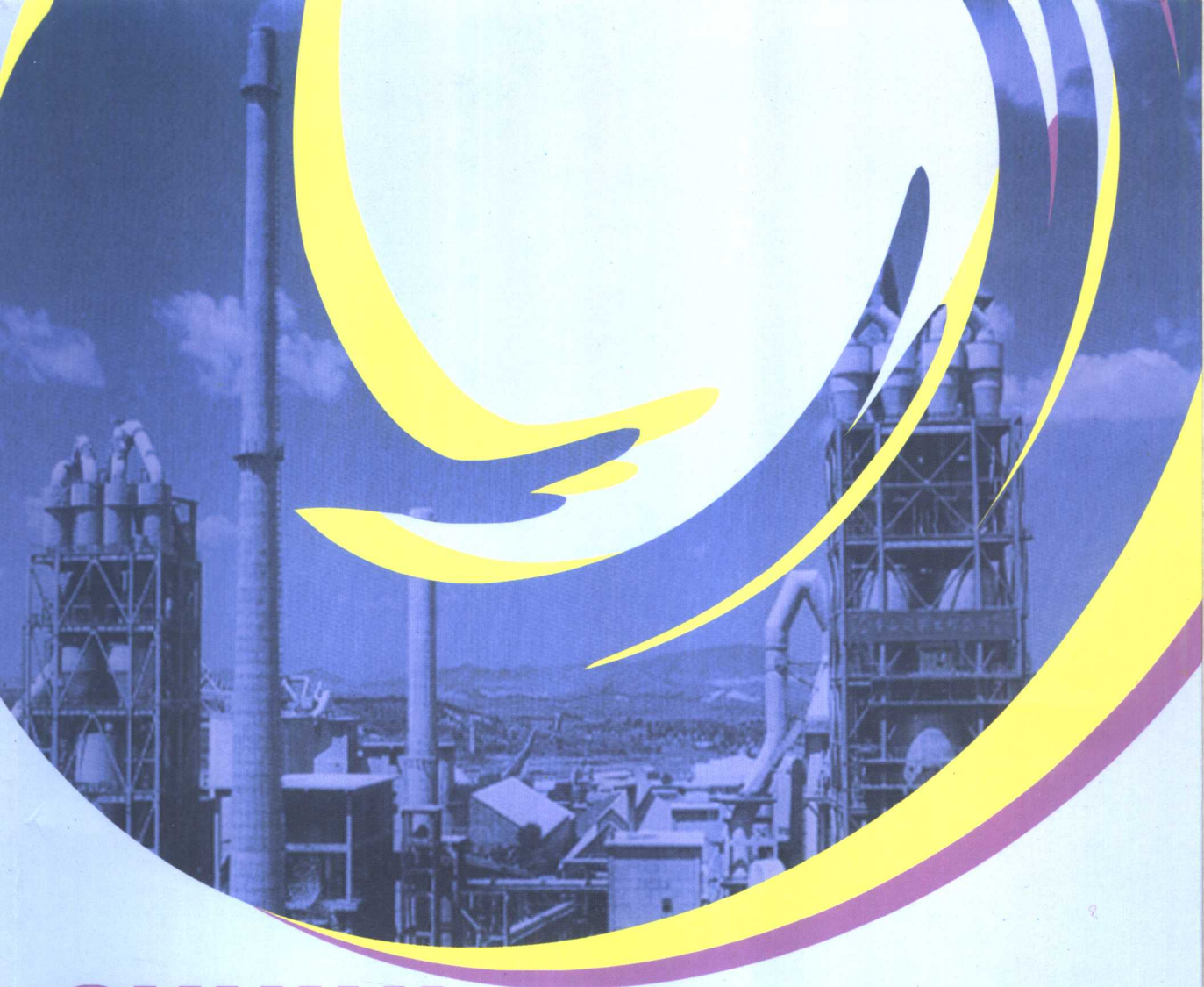




SHUINI
YAoyong NAIHUO CAILIAO
SHIYONG JISHU

鲁 有 何宪超 编著

水泥窑用耐火材料 适用技术

中国建材工业出版社

水泥窑用耐火材料适用技术

鲁 有 何宪超 编著

中国建材工业出版社

图书在版编目(CIP)数据

水泥窑用耐火材料适用技术/鲁有,何宪超编著.

北京:中国建材工业出版社,2007.1

ISBN 978-7-80227-169-2

I. 水… II. ①鲁…②何… III. 水泥—干法—回转窑—耐火材料 IV. TQ172.6

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2006)第 130583 号

内 容 简 介

本书介绍了新型干法水泥窑所需耐火材料的有关品种和技术,将基础研究、生产和使用融为一体,对水泥窑用耐火材料未来技术发展提出了具体意见。

本书对耐火材料企业、水泥企业中的工程技术人员有实用和参考价值,也可供高等院校无机非金属材料专业师生参考。

水泥窑用耐火材料适用技术

鲁有 何宪超 编著

出版发行:中国建材工业出版社

地 址:北京市西城区车公庄大街6号

邮 编:100044

经 销:全国各地新华书店

印 刷:北京鑫正大印刷有限公司

开 本:787mm×1092mm 1/16

印 张:12.5

字 数:301千字

版 次:2007年1月第1版

印 次:2007年1月第1次

定 价:25.00元

网上书店:www. ecool100. com

本书如出现印装质量问题,由我社发行部负责调换。联系电话:(010)88386906

序

——水泥窑用耐火材料发展概况

陆纯煊教授在“水泥的发展和耐火材料要求的演变”(未发表)中,给出了水泥窑技术发展历程中的一组划时代时间表:

1885 年英国出现回转窑,并获专利;

1929 年德国建了世界第一台立波尔窑;

1951 年德国建了世界第一台旋风预热器(SF)窑;

1971 年日本建了世界第一台预分解(PC,共 2 台)窑;

我国预分解技术起步虽不算很晚,1974 年在四平石岭建了第一条 300t/d PC 窑(燃油 $\phi 2.4\text{m} \times 40\text{m}$,四级旋风,RS 型分解炉),但此后十年才在本溪水泥厂建成第二条 PC 窑($\phi 3.7\text{m} \times 53\text{m}$,1000t/d,燃煤)。在日本已经淘汰立窑的时候,我国为缓解水泥紧张的局面正大力发展(机械化)立窑,1988 年机械化立窑达到 3000 座,到 2000 年立窑总数增至 8356 座(普通立窑 347 座),立窑水泥产量占总产量的 73%。几乎每个县都有自己的立窑厂,个别地区一个县竟多达百座立窑。

水泥生产方法的落后,使耐火材料的发展缺乏动力。早在 1940 年德国水泥窑烧成带已采用镁铬砖并分带配砖,我国在 1977 年以前绝大多数水泥厂只能使用黏土砖,甚至用水泥砖,烧成带冷却带的寿命只有 2~4 个月。造成这种局面的另一个原因是计划经济条件下行业壁垒的制约,有规模的耐火材料厂几乎全都归属冶金行业,水泥厂很难在各级计委、经委那里得到镁质、高铝质产品分配指标。

为解决本地区回转窑、玻璃窑用砖问题,1964 年将(沈阳)东北耐火材料厂划入建材行业。在哈尔滨水泥厂和中国建筑材料科学研究总院耐火材料研究所的帮助下,东北耐火材料厂于 1972 年开始生产磷酸砖和耐磨砖,1979~1983 年先后生产水玻璃结合镁砖和聚磷酸钠结合镁铬砖。为适应引进新型干法窑的需要,冀东、珠江、宁国等水泥厂 1986 年在东北耐火材料厂建高温隧道窑,1987 年 6 月投产,生产普通镁铬砖、半直接结合镁铬砖、直接结合镁铬砖,这就是当年我国回转窑烧成带、前后过渡带配砖时间表。这个时间表和德国、日本相比滞后至少 30 年。“六五”期间引进六条大型新型干法窑所需耐火材料品种,国内 60% 缺门,不得不花巨额外汇配套引进,每条窑支付 125 万至 225 万美元,再支付 50 万美元购备用耐火材料。中国水泥窑用耐火材料落后之状难以言表。

为了扭转水泥窑用耐火材料的落后状态,早在“六五”以前中国建筑材料科学研究总院耐火材料研究所就开始了攻关工作,在“六五”、“七五”期间,在原国家建材局领导下,中国建筑材料科学研究总院耐火材料研究所、耐火材料厂、水泥厂取得了重大技术进步,完成了新型干法水泥窑预热系统耐碱系列产品、耐碱浇注料系列产品、回转窑用直接结合镁铬砖及方镁石尖晶石系列产品、刚玉质和高铝质低水泥耐火浇注料系列产品、硅酸钙板及硅藻土系列隔热材料研

制及生产转化工作,建立了十余条生产线,初步形成了水泥窑用耐火材料的生产供应体系。

进入“八五”,国家计委第一次将“优质耐火材料生产技术的研究”列入国家“八五”攻关计划(题号 85-503),第一次打破部门框框,由冶金部、国家建材局、中国轻工总会共同组织攻关,针对三大行业引进窑炉设备急需的耐火材料配套品种和技术,从原料到设备展开了全面的攻关工作。在建材耐火材料领域确立了 7 个攻关课题,原料攻关三题,新产品攻关三题(其中水泥窑和玻璃窑用耐火材料新品种研究共占一题)、设备攻关一题。在“六五”、“七五”已取得成果的基础上,“八五”期间开发的主要品种有,为降低六价铬公害开发了 Cr_2O_3 4% 的低铬镁铬砖、稳定白云石砖,为降低烧成带散热损失开发了镁铬-镁硅质耐火隔热复合砖,用于过渡带的高铝抗剥落砖。

“八五”期间也是我国企业转轨变型提速时期,“六五”、“七五”期间攻关成果的转化和普及效应极大,原料情况出现了极大的改观,中档镁砂、高纯镁砂、优质矾土熟料、矾土基电熔刚玉、天然原料合成尖晶石、高纯烧结尖晶石等,均已市场化,大吨位摩擦压砖机 630 吨、1000 吨、1500 吨开始装备耐火材料厂,普及了高温隧道窑(至 1993 年全国大约有 18~20 条,其中为建材服务的 4 条),大中型耐火材料企业都组建了研究所或研究室,使耐火材料生产技术得以在更高的水平上展开。由于原料条件、设备条件的改善,镁质产品水平都有新的提高(见第六章镁铬系耐火材料),1992 年吉林亚泰双阳水泥厂的建设集中体现了自“六五”以来的攻关成果。

双阳水泥厂 2000t/d 预分解窑是在消化引进技术和自行开发成果的基础上,自行设计、自行配套的一条窑。无论从新型干法窑技术角度,还是从耐火材料发展水平角度看都应认定为一座里程碑。在它之前,是引进六条大型预分解窑显现出中国耐火材料的落后程度,在它之后,它将是 中国新型干法窑用耐火材料品种、技术再发展的又一新的起点。

作为一个时代的技术、经济特征,“九五”期间耐火材料行业发生了巨大的历史性变化。“九五”期间,国民经济的深化改革,使开始于“六五”期间的乡镇企业发展更加迅速,国有企业越来越窘困,越来越多的科技人员带着他们的技术、经验、市场关系流向乡镇企业,多数国有企业或者重组或者破产。冶金系统号称“大哥大”的辽宁镁矿公司于 1998 年底宣布破产,东北耐火材料厂八个分厂停产七个,于 1997 年退出了建材行业老大的地位。与此相反,1983 年建厂的海城市后英集团、1984 年建厂的营口市青花集团则以惊人的速度发展成巨型企业。到 2003 年,后英集团煅烧镁砂的机械化竖窑共有 55 座,年产各种档次($\text{MS90\%}\sim 97.5\%$)镁砂、尖晶石砂 80 万吨,占全国总产量的 40% 以上。后英、青花两大集团拥有高温隧道窑($T\geq 1800^\circ\text{C}$)14 条,生产能力 20 万~25 万吨(至 2004 年全国高温窑大约 32 条,其中 12 条约有一半停产或者半停产),每个集团的规模和能力都超出了原来的辽镁公司。“八五”以前,国有耐火材料厂是主力军,“九五”以后国有企业只占一隅,中国耐火材料工业进入了民营时代。

“九五”期间,新型干法窑用耐火材料又有新的技术进步,最为瞩目的是宜兴市兴达节能耐火材料厂(民营企业)于 1995 年推出的硅莫砖(AMS1680, AMS1650),在新型干法窑上过渡带使用寿命达 7~12 个月,后英集团特新耐火材料厂 1997 年推出的方镁石复合尖晶石砖(LYA-a、LYA-b、LYB 等五种型号),在 2500t/d 窑烧成带(LYB)最长运行 18.5 个月,山西阳泉市郊区三和耐火材料厂(民营)1999 年推出的抗剥落耐磨砖(KBN-1, KBN-11),在 2000t/d 窑上过渡带(KBN-11)使用寿命一年有余(残砖 160mm 以上),在 2500t/d 窑距离窑口 30m 的下过渡带(KBK-1)使用寿命在两年半以上(残砖 120mm 以上),而方镁石尖晶石砖在上过渡带很少有用到八个月以上的。

到“九五”末,中国新型干法窑用耐火材料技术品种彻底甩掉了“六五”以前落后的帽子,彻底扭转了 60% 缺门的窘境,我们有理由认为,今日中国新型干法窑用耐火材料已经接近了世界先进水平。例证之一,到 2004 年中国自行设计建成的大型分解窑(4000 ~ 10000t/d)已有 161 条,正在建设的 37 条(改革开放以前我国普通干法窑总数约 70 条左右),新投产的 4000 ~ 5000t/d 级窑,约有 1/3 国内完全配套,两大带一直用国外耐火材料的冀东水泥厂自 2003 年开始寻求国内订货。例证二,中国新型干法窑用耐火材料自“八五”时起已走出国门,在东南亚、南亚、北亚、中东等地区与工业发达国家进行竞争,力度不断加强。

发展虽然很快,但产品质量不稳定,这是一个老毛病,也是一个老大难问题。造成产品质量不稳定的原因,主要是原材料质量不稳定,工艺加工过程存在粗制滥造,出厂产品质量检查不严格。它的诱发因素,是企业经营者脱离质量要求,不适度地追求降低采购成本,不适度地追求产量;为争市场竞相压价,直接结合镁铬砖的价格降到“八五”末“九五”初半直接结合镁铬砖水平(出厂价 2400 ~ 2600 元/t),产品质量随之下落;产权意识缺乏,一项产品走红,众多厂家纷纷上马,照猫画虎,靠打价格战争市场,同名不同质、鱼目混珠,使本来技术含量很高的产品面貌全非。这些导致产品质量不稳定的诱发因素,超出了技术范围,问题的解决将是一个历史的发展过程,仰仗于国民科技意识的不断升华,仰仗于商务理念的不断科学化、理性化,仰仗于市场经济规则的规范化和成熟。凡此种种,都是推动下一个时期技术再发展的客观要素,改变这个客观存在要比完成一项技术攻关困难得多,我们的新型干法窑用耐火材料质量要达到世界先进水平,还有很长的路要走。

前 言

早在公元前的夏商时代我国已出现青铜器,到了春秋战国时代,冶铁煅(钢)造之宝剑长眠地下近三千年仍能闪着寒光重现于世,这说明我们是最早使用耐火材料的民族。然而我国耐火材料真正成为工业门类是在新中国成立以后,钟香崇院士诸多文章反映了新中国成立初期耐火材料工业情况。而耐火材料的快速发展当属“六五”计划以后,宝钢工程、武钢 1.7m 轧机和 6 条大型新型干法窑的引进拉动了耐火材料的发展,使耐火材料在品种、技术两大方面都出现异常迅速的发展,乡镇企业的兴起又为耐火材料技术辐射提供了市场。到了今天,我国耐火材料的技术水平、生产能力均非往昔可比。在这个发展中,凡本文涉及的那些踏荒拾贝人,作者都为他们点名亮绩,他们为奠定今天的局面有功。

水泥窑用耐火材料已成独立的一支,在我国至少有 7~10 家大型耐火材料公司将水泥窑用耐火材料纳入本企业发展规划,有的是专业型供应商,每年涌入水泥市场(三大带用砖)的量约 20 万~25 万吨,而生产能力每年都有新的增加,每上一条 100m 隧道窑须新建 8 条 5000t/dPC 窑才能平衡,可见,水泥市场的竞争将日趋激烈。

五年前,有一位水泥公司的厂长希望我能为他推荐一本耐火材料方面的书,和许多工程一样,他希望能有一条捷径了解耐火材料,这样的书以前还没有。

俗话说,隔行如隔山。所谓隔行,是工艺不通,了解了工艺,就了解了对方,作者希望这本书能成为一座桥,使水泥厂的工程师们通过这座桥能了解耐火材料,耐火材料厂工程师则能通过这座桥了解水泥窑。

作者以适用技术为出发点,用中国人的技术编著这本书,力图将基础研究、生产、使用统为一体,并尽量交待某些技术的发展史况。

本书在写作过程中得到海城后英集团领导的大力支持,在出版过程中得到中国水泥杂志社张健新总编辑、李彤编审等同志的关心,一并表示感谢。

由于作者的学识有限,阅读的资料有限,文中难免有取材不秀之处,评述有不当之处,甚至难免有谬误之处,请读者斧正。

目 录

第一章 耐火材料学科特点	1
1.1 影响工艺的因素多、变化大	1
1.2 检验方法的局限性	3
1.3 产品质量差异评估	9
第二章 耐火材料分类	13
2.1 按主晶相酸、碱性质分类	13
2.2 按组成耐火材料主要成分分类	14
2.3 按耐火度高低分类	14
2.4 按是否定型分类	15
第三章 解析耐火材料指标	16
3.1 化学成分	16
3.2 表示组织结构的物理项目	17
3.3 表示力学性质的物理项目	19
3.4 表示热学性质的指标项	22
3.5 高温作业性质	24
第四章 耐火材料工艺要点	29
4.1 原料	29
4.2 配料	32
4.3 多相材料配料	37
4.4 关于耐火材料的增韧	38
4.5 烧成	43
第五章 硅铝系制品	52
5.1 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相图	52
5.2 半硅砖和黏土砖	54
5.3 高铝砖	55
5.4 磷酸砖和耐磨砖	56
5.5 抗剥落砖	60
5.6 用于上过渡带多项材料配料产品	63

第六章 镁铬系耐火材料产品	65
6.1 镁铬砖技术发展史回顾	65
6.2 铬矿煅烧时的变化	66
6.3 镁铬砖中 Al_2O_3 功能分析	70
6.4 镁铬砖中 Fe_2O_3 和高温体积稳定性	72
6.5 关于镁铬砖中六价铬盐	74
6.6 关于直接结合和直接结合镁铬砖	76
6.7 方镁石复合尖晶石砖	80
第七章 镁铝系列制品	84
7.1 我国镁铝系制品发展概况	84
7.2 镁铝尖晶石的技术特征	85
7.3 SiO_2 、 TiO_2 、 Fe_2O_3 对配料的影响	86
7.4 配料计算公式	88
7.5 镁铝尖晶石砂的生产	92
7.6 镁铝系定型产品	99
第八章 镁-钙系产品	104
8.1 CaO-MgO 系白云石砖史况	104
8.2 稳定白云石的基本知识	105
8.3 我国三次冲锋稳定白云石技术	106
8.4 稳定白云石的配料计算公式推导	108
8.5 高硅镁砂的改造	112
8.6 关于水泥窑用稳定白云石砖工艺方向问题	114
第九章 不定型耐火材料	116
9.1 不定型耐火材料发展概况	116
9.2 低水泥结合浇注料	117
9.3 无水泥结合浇注料	126
9.4 磷酸及磷酸盐结合浇注料	128
9.5 火泥(接缝材料)	129
第十章 轻质隔热制品和保温绝热制品	132
10.1 换热方式和传热基本计算方程式	133
10.2 轻质隔热制品	137
10.3 纤维及其制品	142
第十一章 耐火材料的使用和损坏	149
11.1 预分解窑和传统干法窑的比较	149

11.2	化学侵蚀	150
11.3	热应力损伤	155
11.4	机械应力损伤	159
11.5	筑炉和烘窑要点	163
11.6	普通干法窑用砖	164
第十二章	水泥窑用砖型	165
12.1	我国水泥窑用砖型标准的发展	165
12.2	双楔型砖偶配用砖量计算	166
12.3	双楔型单一配砖砖型尺寸计算和配砖	169
附表		172
参考文献		184

第一章 耐火材料学科特点

除了建筑砂石,没有哪一种产品像耐火材料这样广泛使用自然状态的原料,黏土、高铝矾土、普通镁砂(中档以上镁砂采用均化煅烧)、铬矿等原料,它们带着造物主留下的胎记进入耐火材料生产线,生产了绝大部分耐火材料产品,这些原料生产的耐火材料占1990年807万吨总产量的84%,这个百分比说明耐火材料生产线最先上岗的是半农半工的人群。这个人群不懂耐火材料,也不关心耐火材料的基础性质和使用性质,但耐火材料产品微观矿物结构的基础,气孔结构的40%~50%,产品密度的70%~80%是由他们打造完成的。

原料的生产方式和加工参数的不稳定,决定了耐火材料微观矿物结构和物理结构的不均匀性,它的变化是非线性的、不连续的,使理论的预计往往不能在实践中再现,数学对耐火材料有距离,图、表成了耐火材料最基本的技术语言,这门与陶瓷、冶铁一样古老的学科至今仍在经验中杖路。一方面,是现代高温窑炉技术的发展离不开耐火材料技术进步的支撑,另一方面,耐火材料自身却在落后于时代的管理、设备、工艺中爬行。在我国,耐火材料是一个劳动密集型企业,一个看中体力和经验的行业。

它有标准,但没有世界统一的产品标准;它的技术指标还不能用数学说明依存关系;同一种产品往往要应付多种不同的使用要求,这使它的基础性质在预报使用效果方面有局限性。

一个对产品不能建立统一标准的行业,足以说明它的工艺变化之大、控制之难。笔者从工艺因素变化、检验方法、质量检查和质量评估三个方面说明耐火材料学科特点,同时介绍必要的处理方法。

1.1 影响工艺的因素多、变化大

工艺因素包括原料和半成品加工过程两大方面。

1.1.1 原料化学成分不稳定,杂质分布不均匀

我国耐火材料绝大部分是天然原料直接煅烧而成,不同矿区的同一种原料化学成分有区别,同一矿点的不同批次其化学成分也有区别;由于多为土法煅烧,熟料的致密化程度、主晶相结晶状态都有显著差异。耐火材料产品的晶相结构主要由原料的纯度、杂质分布的均匀性决定,产品的封闭气孔绝大部分来自于原料,原料质量是产品基础性质的基础,原料质量波动频繁,产品基础性质就不稳定。

1.1.2 加工参数变化频繁,工艺过程极不稳定

加工参数主要有颗粒形状、颗粒尺寸、组分(单一粒度)的粒度分布、配合料(泥料)的粒度分布、混料程序和时间、半成品致密化程度、煅烧时升降温制度、高温温度和保温时间等,共11项,它们直接影响耐火材料的基础性质。如果将原料的影响因素(化学成分、气孔率、体积密度、混级率、等外率等)和加工参数归纳在一起,约有20余种可变因素,影响19种基础性质和使用性质(水泥窑用耐火材料标准中纳入7~8种)。

假如经过逐步回归分析以后,在20余种可变因素中确定7种是显著的,这7种因素总体上(经过严格控制)一次同时出现变化的不超过三种(C_3^7),仍有210种变化方式,已是人力不可为,如

果 7 种因素都在变(C_7^7),将出现 5040 种变化方式。事实上工艺参数的变化远不止这么简单,在工艺的各个阶段会出现不同的影响因素及它们的交互作用,而有些因素除影响某一道工序外,还能跨越工序对下道工序产生影响,如颗粒组成,不仅影响半成品成型效果,也影响烧成效果。

表 1-1 和表 1-2 是某厂 2004 年 8、9 月高纯镁砂 4~2mm、1~10mm 颗粒的粒度组成变化统计。 σ_n 是样本总体标准差, S_{n-1} 是抽样样本标准差,它表示精度(围绕 $\bar{X}$ 的离散度),越小越好。可以看出,9 月份的粒度组成变化明显大于 8 月份。表 1-3 是对 8、9 月的泥料粒度做的统计分析,尽管 9 月份原料粒度组成波动大于 8 月份,但 9 月份泥料粒度组成波动却明显小于 8 月份,说明 9 月份对配料工艺的控制是成功的。但是泥料粒度组成存在的明显差异必将使 8、9 月的产品质量也有所不同。

表 1-1 4~2mm 颗粒自然粒度组成分析 (%)

统计	8 月					9 月				
	>4mm	4~3mm	3~2mm	2~1mm	1~0.5mm	>4mm	4~3mm	3~2mm	2~1mm	1~0.5mm
$\bar{X}$	5.1	52.1	31.4	10.7	0.8	4.8	52.2	30.4	11.8	0.8
σ_n	0.8	3.5	2.6	2.0	0.3	1.3	8.0	5.5	4.3	0.6
S_{n-1}	0.8	3.7	2.7	2.0	0.3	1.3	8.1	5.5	4.4	0.6
ΣS_{n-1}	9.5					19.9				

表 1-2 <1.0mm 颗粒自然粒度组成分析 (%)

统计	8 月				9 月			
	>1.0mm	1.0~0.5mm	0.5~0mm	<0mm	>1.0mm	1.0~0.5mm	0.5~0.088mm	<0.088mm
$\bar{X}$	2.2	38.7	44.4	15.1	2.8	40.1	43.4	13.8
σ_n	0.9	7.3	5.1	4.4	1.0	11.6	8.9	4.1
S_{n-1}	0.9	7.5	5.3	4.6	1.0	11.8	9.0	4.2
ΣS_{n-1}	18.3				19.9			

表 1-3 泥料粒度组成分析 (%)

统 计		>4mm	4~3mm	3~2mm	2~1mm	1~0.5mm	0.5~0.0088mm	<0.088mm
8 月	$\bar{X}$	1.31	13.5	10.9	21.6	7.4	10.8	34.5
	σ_n	0.5	3.1	1.7	4.3	1.6	3.3	3.8
	S_{n-1}	0.5	3.2	1.7	4.4	1.6	3.4	3.9
	ΣS_{n-1}	18.7						
9 月	$\bar{X}$	1.7	14.9	11.5	19.0	6.3	10.9	35.5
	σ_n	0.5	2.4	1.2	1.8	1.0	2.1	1.9
	S_{n-1}	0.5	2.5	1.3	1.8	1.0	2.2	2.0
	ΣS_{n-1}	11.3						

影响因素多,变化频繁,是耐火材料工艺工作的特殊性,工艺工作的困难在于:

- (1)对于一个确定的用料方案,很难获得完全相同的原料。
- (2)对于一个确定的配料方案,不能获得完全相同的粒度组成。

这说明耐火材料产品是在不同的工艺条件下完成生产过程的。

工艺参数对耐火材料的基础性质影响很大,工艺参数发生变化导致基础性质随之而变,这说明耐火材料的基础性质和工艺参数之间存在着因果关系,由于这种关系是非线性的,不连续的,由数理统计方法求解,首先要收集数据,从原料开始,对整个工艺过程做准确跟踪,记录的各种数据最好能对应基础性质的各项指标,如此下去积累半年,一年,形成几十套、上百套数据,用逐步回归的方法找出显著因子(工艺参数),将这些显著因子对基础性质的某一指标做散点图,据图形形态拟定数学模型、试算,由回归平方和判断数学模型的拟合程度。这种分析可以将某段工艺(如半成品指标和工艺参数的关系,烧成因素和某些指标间的关系)作为统计范围,也可以将整条生产线作为统计范围,定能发现显著影响因子,建立有效的数学模型。这项工作虽然烦琐浩大,但能大大减少工艺工作的盲目性,提高工艺控制水平。

1.2 检验方法的局限性

通常情况下,产品的检验方法应能使产品的技术特性尽可能地反映使用效果,检验方法模拟使用条件的程度决定了产品指标对使用效果的预报能力,检验方法越接近使用条件,产品指标的直观性越好。然而耐火材料均为高温使用,并与介质(如钢渣、水泥、玻璃等)发生复杂的物理化学反应,介质不同,反应也不同,使用条件千差万别,无法逐项针对。耐火材料工作者不得不在反复研究作业要求各不相同的热工窑炉炉衬损坏特征的基础上,分析原因,归纳共性,设计检验项目和检验方法,历经百年的发展,形成了目前的指标体系。这个体系将指标分为基础性质和使用性质,基础性质包括化学成分、矿物成分和物理指标项。物理指标项中有显气孔率、真气孔率、显密度(不特别指明时为“体积密度”)、真密度、常温耐压强度、高温耐压强度、常温抗折强度、高温抗折强度、耐火度、荷重软化开始变形温度(简称荷软或软化点)、压蠕变、扭蠕变、抗温度骤变能力(热震)、导热系数、膨胀率和膨胀系数、重烧线变化、弹性模量等项。耐火材料的使用性质,除抗渣、耐碱、耐磨外,余者没有统一的检验方法。挂窑皮性能试验和水泥反应相变试验,均由试验者自行确定方法。只有对基础性质的检验方法才有标准,而且逐渐形成了国际标准。没有统一的检验方法就没有指标的可比性,故耐火材料产品质量是指基础性质。

通常情况下,基础性质好的产品也会有好的使用效果,但由于常规指标(纳入到标准中的项目)只是基础性质中的一小部分,加之窑炉对基础性质的要求各有侧重,如冶金炉衬对弹性模量没有特殊要求,但希望显气孔率越小越好;水泥窑用耐火材料则相反,弹性模量不能太大,气孔率不能太小。故不能用同一标准评价基础性质,这个区别对使用者和生产者都是重要的。

耐火材料产品的热处理条件(温度、气氛因素)完全不同于使用条件,(高温项)检验条件既不同于生产也不同于使用,这和金属、水泥、玻璃、高分子产品完全不一样,这些行业产品化学成分均匀,微观结构一致,使用温度低,使用时无显著的物理化学变化,产品的性质可以准确预报使用效果,拟定的检验方法可以在相当大程度上模拟使用条件,这使试验、生产、使用三个环节具有很好的相关性,耐火材料则因模拟程度的局限性,使试验、生产、使用三个环节的关系变得异常复杂。

1.2.1 随机取样,有偶然性

如果说每一块砖都代表了一个独立的工艺过程,也许有些过分(但对于管理混乱的企业不算太过分),然而一个组批(50~200t)则肯定是由完全不同的工艺参数生产的,它们的基础性质会有显著区别,这之中含有不合格项。我们无法将这些废品挑出来,根据国家标准规定对组批产品进行的随机取样,有可能抽到废品,也有可能抽不到废品,废品出现的机会服从概率。假设组批(同一品种、同一工艺、同一规格)产品6200块(约50t),真实废品310块(5%),每次随

机抽取 6 块,一块废品出现的概率 $P_{\text{废}}$ 为:

$$P_{\text{废}} = \frac{C_{310}^1 \cdot C_{5890}^5}{C_{6200}^6} = 23\%$$

真实废品率 5% 已是很大的废品率了,但计算结果表明一次抽样不一定就能发现废品,有的用户对到厂产品进行二次抽检,在本例中发现不合格项的可能性较大,但也未必就能发现。质量检查是保证产品质量稳定的最后一道关口,这道关口的关键是检验的程序和取样的方法(即是否是随机取样)。

1.2.2 产品的质量认定基于数理统计

产品出厂前的质量认定,分为外观检查(又叫计数检验)和理化指标检验(又叫计量检验)。正确的质量检查程序应符合图 1-1 规定。首先由落地检人员在卸车时一块一块进行外观检查和测尺,分出外观合格品和不合格品。合格品运到组批现场(库房),将同一品种、同一型号的产品码放在一起,质检部门根据品种、生产工艺及合同量等情况对砖垛分批(即组批),按表 1-4 规定对组批产品进行外观抽检,如外观抽检不合格,允许重选。合格按表 1-5 规定取样做理化指标检验,理化指标检验中有一项不合格,允许对不合格品加倍取样重检,仍不合格,整批产品判废。如复验合格,整批产品可以出厂。

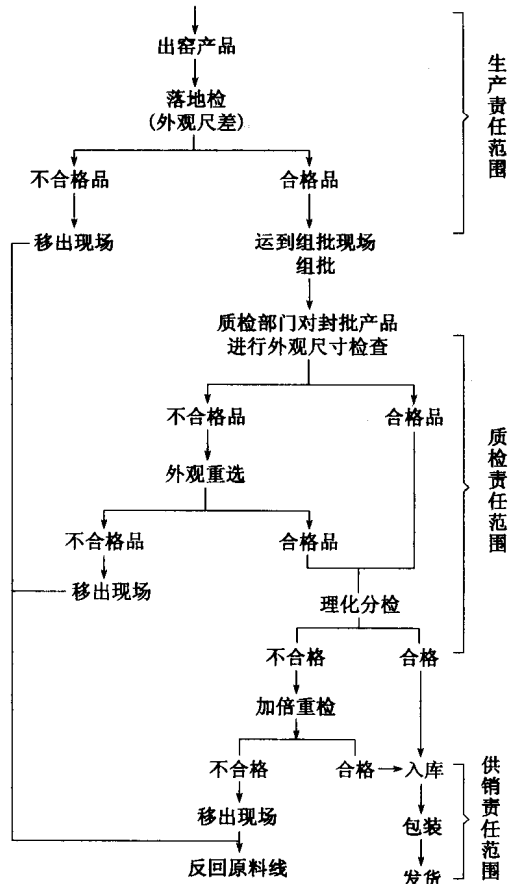


图 1-1 窑后产品质检程序

表 1-4 外观抽样方案

组批量 N	样本量 n	接受数 C	组批量 N	样本量 n	接受数 C
51 ~ 90	5	1	501 ~ 1200	32	5
91 ~ 150	8	1	1201 ~ 3200	50	7
151 ~ 280	13	2	> 3200	80	10
281 ~ 500	20	3			

表 1-5 破坏性检验样本量

检 验 项 目	接受数 C	检 验 项 目	接受数 C
结构性能(断面)	3	高温抗折强度	3 ~ 6
化学分析	1	重烧线变化	3
耐 火 度	1	热震稳定性	3
常温耐压强度	3	显气孔率	3
常温抗折强度	3		

关于质量检查工作,我国一直存在两大问题:

其一,质检程序不严格,图 1-1 规定的程序原则非常重要,如果质检在窑后取样,不仅做不到随机,质检和包装将各自独立进行,由于质量检查对产品出厂失去监督和控制作用,质检报告不能说明出厂产品质量状况,我国产品质量不稳定,与此种检验方法关系甚大。

在企业里,不按程序抽检,除有追求虚假合格率因素外,也和按程序抽检增加了搬运工作量并增加破损有关,可以求索既符合抽检原则又减少工序的科学方法,然而,质量抽检既然为产品生产过程中必要的工序,就不能随意改变抽检原则。

其二,我国耐火材料企业对工艺参数、半成品和成品质检数据不做均值和均方差统计,不管历史多么久的企业,均无系统的均值和均方差资料。对检验结果的判定原则简单化,高于或等于规定者为合格,否则即为不合格。不做均值检验,不使用均值和均方差资料,增加了工艺工作和质量认定的盲目性,是我国产品质量不稳定的另一个原因。

统计的思想承认有不合格品,但不合格品要控制在允许的范围内。在取样中抽检的项目越多,越能说明产品性能状况,但判废的概率也大。表 1-6 说明使用厂家的风险随抽检项目增加以 10^{-1} 减少,水泥窑用耐火材料抽检项目至少 7 项,国家标准 GB/T 10325—2001 引用了 ISO5022:1979《定型耐火制品抽样验收规则》,它所确定的抽样方法是在真实废品率 2% ~ 3%,而整批被判废的风险 5%(使用风险 10%)的前提下制定的,分为非破坏性检验和破坏性检验。非破坏性检验按表 1-7 规定取样,表中 AQL%是可接受的不合格品比例,水泥窑用耐火材料可取 AQL = 4%,砖型复杂的制品(如多孔、多角、多勾槽等)可取 AQL = 1.5%。

表 1-6 独立的检验性质增加时风险的变化

性质的数量 J	每个性质的生产风险 α 升到 5% 时, 总的生产风险(%)	每个性质的使用风险 β 升到 10% 时, 总的使用风险(%)
1	$\alpha_1 = 5.0$	$\beta_1 = 10$ 10^{-1}
2	$\alpha_2 = 9.75$	$\beta_2 = 1$ 10^{-2}
3	$\alpha_3 = 14.26$	$\beta_3 = 0.1$ 10^{-3}

续表

性质的数量 J	每个性质的生产风险 α 升到 5% 时, 总的生产风险 (%)	每个性质的使用风险 β 升到 10% 时, 总的使用风险 (%)
4	$\alpha_4 = 18.55$	$\beta_4 = 0.01$ 10^{-4}
5	$\alpha_5 = 22.62$	$\beta_5 = 0.001$ 10^{-5}
6	$\alpha_6 = 26.49$	$\beta_6 = 0.0001$ 10^{-6}
7	$\alpha_7 = 30.17$	$\beta_7 = 0.00001$ 10^{-7}

表 1-7 计数检查的抽样方案

AQL (%)	批量 N	样本 n	可接受数 C	接受概率 P		
				0.99	0.95	0.90
				批中不合格率 P		
1.5	2 ~ 90	N 或 8	0	0.13	0.64	1.3
	91 ~ 280	32	1	0.48	1.13	1.67
	281 ~ 500	50	2	0.89	1.66	2.23
	501 ~ 1200	80	3	1.05	1.73	2.20
	1201 ~ 3200	125	5	1.43	2.09	2.52
	3201 ~ 10000	200	7	1.45	1.99	2.33
	10001 ~ 35000	315	10	1.51	1.96	2.23
	35001 ~ 150000	500	14	1.50	1.85	2.06
	> 150000	800	21	1.57	1.86	2.03
4.0	2 ~ 25	N 或 3	0	0.33	1.70	3.45
	26 ~ 90	13	1	1.19	2.81	4.16
	91 ~ 150	20	2	2.25	4.22	5.64
	151 ~ 280	32	3	2.63	4.39	5.56
	181 ~ 500	50	5	3.66	5.34	6.42
	501 ~ 1200	80	7	3.72	5.06	5.91
	1201 ~ 3200	125	10	3.82	4.94	5.62
	3201 ~ 10000	200	14	3.74	4.62	5.15
	> 10000	315	21	3.99	4.73	5.16

对破坏性检验,采用平均值 μ_G 和均分差 σ 平判法,分两种情形选择抽样方案,一种是规定抽检产品的平均值 μ_G ,另一种是规定抽检项目的上限或下限指标界(耐火材料没有上下限都做界定的质量要求),这两种方案中又分为已知标准差(σ)和未知标准差两种情形。

表 1-8 是规定平均值 μ_G 情况下的抽样方案,根据封批产品的重量选择样本量(已知标准差和未知标准差选择样本量不同),对抽检结果计算单值的平均值 $\bar{X}$,如果 $\bar{X} > \mu_G$,计算 $\mu_G + K_{PRE} \cdot \sigma$,判定原则是:

$$\bar{X} \leq \mu_G + K_{PRE} \cdot \sigma$$
$$\bar{X} > \mu_G + K_{PRE} \cdot \sigma$$

整批产品合格;
整批产品不合格。

如果 $\bar{X} < \mu_G$, 计算 $\mu_G - K_{PRE} \cdot \sigma$, 判定原则是:

$\bar{X} \geq \mu_G - K_{PRE} \cdot \sigma$ 整批产品合格;

$\bar{X} < \mu_G - K_{PRE} \cdot \sigma$ 整批产品不合格。

表 1-8 在规定平均值 μ_G 情况下的抽样方案

已知标准差 σ 样本量 n	$\alpha = 5\%$ K_{PRE}	$\left(\frac{\Delta\mu}{\sigma}\right)\beta = 10\%$	未知标准差 σ 样本量 n	封批产品重量(t)
4	0.82	1.46	6	1
6	0.67	1.20	8	10
10	0.52	0.93	12	100
14	0.44	0.78	16	200
18	0.39	0.69	20	300
22	0.35	0.62	24	400
26	0.32	0.58	28	500

表中 K_{PRE} 是生产产品 $\bar{X}$ 等于保证值 μ_G 时而被判废的风险 5% 时的接受率。 $\left(\frac{\Delta\mu}{\sigma}\right)$ 是平均值 $\bar{X}$ 和保证值 μ_G 的相关量, $\left(\frac{\Delta\mu}{\sigma}\right)\beta$ 是 $\bar{X} \pm \Delta\mu$ 风险 10% 时被错误接受的概率。

例 1 封批产品 200t, 合同规定耐压强度 (μ_G) 23MPa/cm², 给定标准差 $\sigma = 7$ MPa/cm², 由表 1-8 查得抽样样本量为 $n = 14$, $K_{PRE} = 0.44$, 对 14 块砖强度检验结果 $\bar{X} = 19$ MPa/cm², 问该批产品是否合格。

因 $\bar{X} < \mu_G$ (19MPa < 23MPa), 故计算:

$$\mu_G - K_{PRE} \cdot \sigma = 23.0 - 0.44 \times 7.0 = 19.9(\text{MPa})$$

因为 $\bar{X} < \mu_G - K_{PRE} \cdot \sigma$ (19.0 < 19.9MPa), 按 $\bar{X} < \mu_G$ 的判定原则, 判 200t 产品不合格, 在本批产品中, 用户可能接受的最低强度为:

$$\mu_G - \left(\frac{\Delta\mu}{\sigma}\right) \cdot \sigma = 23.0 - 0.78 \times 7.0 = 17.5(\text{MPa})$$

水泥厂的使用经验表明, 衬砖的强度过高, 砖脆, 使用中易剥落, 但目前我们还不能从使用和技术两个方面对强度作出上限界定, 但按表 1-8 给出的统计参数, 我国水泥窑用砖强度高不适宜者很多。

例 2 封批产品 100 吨, 合同规定耐压强度大于 (μ_G) 60MPa, 生产厂对 60 吨产品取样 22 块, 平均强度 78.8MPa/cm², 均方差为 15.5MPa, 问该批产品是否合格。

本例中没有给出均方差, 采用厂方提供的数据, 厂方抽样数远远大于表 1-8 规定 ($n = 12$), 因而 $\sigma_{n-1} = 15.5$ MPa 可信。

因 $\bar{X} > \mu_G$ (78.8 > 60MPa)

故计算 $\mu_G + K_{PRE} \cdot \sigma = 60 + 0.35 \times 15.5 = 65.4(\text{MPa})$

$\bar{X} > \mu_G + K_{PRE} \cdot \sigma = 78.8 > 65.4(\text{MPa})$

按 $\bar{X} > \mu_G$ 的判定原则, 60 吨产品不合格。

对例 1 的判定, 人们能够理解, 对例 2 的判定, 会有人反对, 不接受。但我们必须从中想到