

耐火材料 性能测定与评价

于景坤 姜茂发 著

5.1

冶金工业出版社

耐火材料性能测定 与评价

于景坤 姜茂发 著

北 京

冶 金 工 业 出 版 社

2001

内 容 简 介

本书详细介绍了耐火材料性能测定与评价技术,并对耐火材料性能测定与评价过程中应注意的问题进行了分析。

全书共分七章,主要包括:耐火材料抗渣侵蚀性能、抗热冲击性能、抗氧化性能、抗水化性能以及不定形耐火材料的流动性能的测定与评价技术等。

本书可供从事耐火材料研究和开发的科技工作者阅读,也可供高等院校有关专业的师生参考。

图书在版编目(CIP)数据

耐火材料性能测定与评价/于景坤等著. —北京:冶金工业出版社,2001.11

ISBN 7-5024-2899-2

I. 耐… II. 于… III. ①耐火材料—性能—测试
②耐火材料—性能—评价 IV. TQ175.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2001)第 076944 号

出版人 曹胜利(北京沙滩嵩祝院北巷 39 号,邮编 100009)

责任编辑 章秀珍 美术编辑 王耀忠 责任校对 杨 力 责任印制 李玉山

北京兴华印刷厂印刷;冶金工业出版社发行;各地新华书店经销

2001 年 11 月第 1 版,2001 年 11 月第 1 次印刷

850mm×1168mm 1/32;4.125 印张;108 千字;123 页;1-2000 册

13.80 元

冶金工业出版社发行部 电话:(010)64044283 传真:(010)64027893

冶金书店 地址:北京东四西大街 46 号(100711) 电话:(010)65289081

(本社图书如有印装质量问题,本社发行部负责退换)

前 言

耐火材料是化工、冶金、水泥以及玻璃制造等行业中非常重要的辅助材料。耐火材料产品的质量和性能对耐火材料用户的产品质量、生产成本和经济效益具有重要影响。随着高温行业的发展和技术进步,近年来对耐火材料质量和性能的要求日趋严格,一些新型耐火材料产品也在不断地开发和研制中,对耐火材料产品进行评价显得尤为重要。对于耐火材料产品的评价,一般分为品质评价和性能评价两个方面。品质评价是通过测定耐火材料产品的相关理化指标,评价企业生产出的耐火材料是否已经达到了设定的质量标准或预定的品质指标。而性能评价则是对耐火材料在实际使用条件下的行为、特性以及使用寿命等进行测定和评价的。确立合理的测定方法,正确地评价耐火材料的性能特性是研究和开发优质耐火材料产品的基础和前提,对于确保耐火材料在使用过程中的安全性和有效性具有非常重要的意义。

本书是作者根据多年来在日本从事耐火材料研究工作的经验,并汇集有关研究资料编写而成的。全书共分七章,分别对耐火材料的抗渣侵蚀性能、抗热冲击性能、抗氧化性能、抗水化性能以及不定形耐火材料的流动性能的测定与评价技术等进行了详细的论述。希望该书能够对从事耐火材料研究、生产和应用的技术人员有所帮助。

在本书编写过程中,得到了东北大学炼钢研究所老师们的大力支持,施月循老师给予了热心帮助,在此表示衷心的感谢。

由于作者水平所限,书中错误和不妥之处在所难免,恳请读者批评指正。

作 者

2001年6月

CAAS 155

目 录

1 绪 论	1
2 耐火材料抗渣侵蚀性能的测定与评价	5
2.1 坩埚实验法	5
2.2 旋转坩埚实验法	8
2.3 X射线透视实验法	11
2.4 吸渣软化实验法	14
2.5 试样浸入旋转实验法	16
2.6 回转炉实验法	19
2.7 感应炉实验法	26
2.8 融渣喷射实验法	31
2.9 试样炉内投入实验法	34
2.10 耐火材料抗渣侵蚀性能测定与 评价过程中应注意的问题	35
3 耐火材料抗热冲击性能的测定与评价	46
3.1 电炉加热实验法	46
3.2 自动加热冷却式电炉实验法	50
3.3 气体冷却式电炉实验法	54
3.4 感应炉加热实验法	56
3.5 感应圈局部加热实验法	60
3.6 融渣喷射实验法	63
3.7 耐火材料抗热冲击性能的评价方法	63
3.8 耐火材料抗热冲击性能测定与评价	

过程中应注意的问题	68
4 耐火材料抗氧化性能的测定与评价	72
4.1 电炉加热实验法	72
4.2 炉床旋转式电炉加热实验法	75
4.3 热天平实验法	77
4.4 差热分析实验法	79
4.5 气体质量分析实验法	81
4.6 回转炉加热实验法	84
4.7 耐火材料抗氧化性能评价过程中 应注意的问题	87
5 耐火材料抗水化性能的测定与评价	92
5.1 热水实验法	92
5.2 恒温恒湿箱实验法	95
5.3 高压釜实验法	98
5.4 耐火材料抗水化性能评价过程中应 注意的问题	102
6 不定形耐火材料流动性能的测定与评价	104
6.1 台式振动实验法	104
6.2 圆台形套筒实验法	106
6.3 U形管实验法	109
6.4 漏斗实验法	111
6.5 二重圆筒形回转粘度计实验法	113
6.6 高温加热实验法	116
6.7 不定形耐火材料流动性能评价过程中 应注意的问题	119
7 结 语	122

1 绪 论

耐火材料是化工、冶金、水泥以及玻璃制造等行业中非常重要的辅助材料之一。耐火材料的质量和性能特性不但直接影响到耐火材料用户的产品质量、生产成本和经济效益,有时,还会影响到生产及人身安全。研究和开发一种性能优良的耐火材料产品,一般要经过多个步骤,如图 1-1 所示。

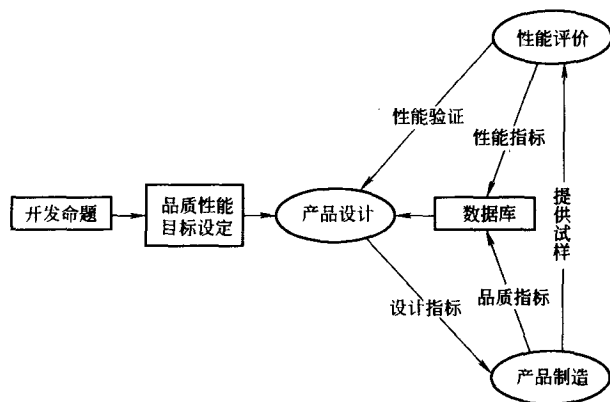


图 1-1 耐火材料产品的研究和开发过程

可见,精确地测定耐火材料的品质特性和正确地评价耐火材料的性能特性,对于准确地选定耐火材料的材质,研究和开发优质的耐火材料产品,充分把握耐火材料的综合性能,对确保耐火材料在使用过程中的安全性和有效性具有非常重要的意义。

耐火材料评价对象的涉及范围十分广泛,主要有:耐火材料散状料,耐火材料混练物,耐火材料成形体以及耐火材料烧结体等。评价的具体项目包括:耐火材料的化学性能、热性能、物理性能、机械性能以及耐火材料的微观组织结构等。耐火材料的综合性能,

即耐火材料的品质特性和性能特性,主要是由上述各基本性能决定的。因此,正确地评价耐火材料的各基本性能,是评价耐火材料品质特性和性能特性优劣的基础和前提。而对耐火材料各基本性能的评价主要是通过测定和分析与其相关的项目来实现的。具体包括以下内容。

(1)化学性能主要有:

- 1)化学组成;
- 2)矿相组成;
- 3)抗水化性;
- 4)抗氧化性;
- 5)抗侵蚀性(包括同气相、液相和固相侵蚀物的反应);
- 6)高温下的耐真空性。

(2)热性能主要有:

- 1)耐火度;
- 2)热传导,比热容;
- 3)热膨胀率;
- 4)抗热冲击性。

(3)物理性能主要有:

- 1)密度,气孔率;
- 2)通气率;
- 3)气孔径分布;
- 4)导电性。

(4)机械性能主要有:

- 1)弹性率,即杨氏模量(室温—高温);
- 2)抗压强度,抗弯强度(室温—高温);
- 3)荷重软化温度;
- 4)破坏能量;
- 5)耐磨损性。

对于上述的诸多评价项目,如果就耐火材料生产企业或耐火材料用户的观点而言,又可大致分为以下两个方面:

(1)耐火材料的品质评价:耐火材料生产企业生产出的耐火材料产品质量是否已经达到了设定的质量标准或预定的品质指标。

(2)耐火材料的性能评价:由耐火材料生产企业生产出的耐火材料产品在实际使用条件下的行为、寿命以及在某些特定使用条件下的安全性和有效性。

所谓耐火材料的品质评价主要是指基于耐火材料的基础物性对它们的品质特性所进行的评价。主要包括:化学组成、矿相组成、耐火度、热导率、比热容、密度、气孔率、通气率、气孔孔径分布、导电性、抗压强度、抗弯强度以及荷重软化温度等。这些基础物性的测定方法大多已经标准化,通常按国家标准(国标)、部标准(部标)或行业标准在规定的条件下进行测定和分析。对于耐火材料生产企业而言,他们较为重视的是品质评价。即,自己企业生产的耐火材料产品是否已经达到了质量要求(国家标准、部标准、行业标准或用户提出的品质指标)。

耐火材料的性能评价,则往往是在耐火材料已经通过了品质评价,即耐火材料已经达到了质量要求之后进行的。主要是根据要求对耐火材料在实际使用过程中的某些行为特征和性能特性进行测定、分析和评价。

对于某一种耐火材料来说,品质评价固然重要,因为这是决定耐火材料生产企业生产的耐火材料产品能否使用的前提条件,即决定了该耐火材料能否成为产品而进入市场。但是,对于质量检测合格的耐火材料,有时甚至是某些品质指标非常优良的耐火材料,在某一条件下能否安全有效地使用,以及实际使用条件对其使用寿命的影响等,即正确地评价和把握耐火材料在实际使用条件下的性能,对于耐火材料用户来说则显得更为重要。同时,这也是研究和开发性能优良的耐火材料产品的基础和前提条件。

耐火材料的性能评价,一般没有固定的标准,最理想的方法,当然是在实际运转的设备上进行,例如:评价某一耐火材料的抗渣侵蚀性能时,在砌筑了该耐火材料的高炉、转炉、水泥窑或玻璃窑上直接进行观察、测量和分析。但是,由于受现场生产条件和设备

条件的限制,以及出于人身安全上的考虑,对某些耐火材料的性能测定不能直接在实际运转的设备上进行,或者进行多次试验。因此,一般须在实验室进行,即通过实验室试验,评价耐火材料在实际使用条件下的性能。另外,在实验室条件下,还可对一些复杂的影响因素进行逐一简化,便于分析和明确影响耐火材料性能的主要因素。尤其是通过实验室试验,可以建立有关数学模型并对一些理论进行验证。

近年来,随着化工、冶金、水泥以及玻璃制造等产业的发展和科技进步,对高性能耐火材料的需求在日益增加。所以,有关耐火材料的性能测定和评价技术越来越受到重视,并得到了迅速发展。例如,以前对耐火材料的性能测定和评价只限于抗热冲击以及抗渣侵蚀等极少几个方面,而且,耐火材料性能的测定手段和评价技术也相对落后。但随着耐火材料生产技术的发展,耐火材料的产品种类不断增加,相应的一些新的耐火材料性能测定方法和评价技术也相继开发。例如:含非氧化物组分耐火材料的抗氧化性能,碱性耐火材料的抗水化性能以及不定形耐火材料的流动性能等。另外,随着相关技术的发展,耐火材料的性能测定手段和评价技术也得到了不断的发展和完善。

为此,本书介绍了近年来有关测定和评价耐火材料性能特性方面的一些实验方法、实验技巧和常用技术,并应用具体的实验例子对耐火材料性能在测定和评价实验过程中经常出现的一些问题进行了分析和探讨。

2

耐火材料抗渣侵蚀性能的测定与评价

耐火材料在使用过程中,其损耗主要源于3个部分。一部分是由耐火材料和炉渣的反应所引起的溶损;另一部分则是因热应力引起的龟裂和裂纹所导致的剥落损伤;再者就是因装入冶金用原材料所引起的机械碰撞以及熔融金属和炉渣等的剧烈运动所产生的机械冲刷而导致的磨擦损耗。耐火材料抗渣侵蚀性能的好坏是影响耐火材料使用寿命长短的一个重要因素,也是判断耐火材料性能优劣的一个主要指标。耐火材料在实际使用过程中的抗渣侵蚀性能受诸多因素的影响。其中包括耐火材料的种类和材质、耐火材料的化学性能和物理性能、耐火材料的微观组织结构以及耐火材料的使用温度、炉内气氛和融渣的化学性质等。评价耐火材料抗渣侵蚀性能的实验方法甚多,如何合理选择实验方法去正确地评价耐火材料的抗渣侵蚀性能,涉及到很多实验技巧和知识。本章对目前较为常用的耐火材料的抗渣侵蚀性能评价方法和抗渣侵蚀实验中所使用的实验装置及其特点做简明介绍。

2.1 坩埚实验法

2.1.1 坩埚实验法的实验装置和实验过程

坩埚实验法所用的加热装置一般以电阻炉为主。渣侵蚀实验用坩埚通常使用耐火砖切割加工而成,或由耐火原料直接压制成型。坩埚的标准尺寸如图2-1所示^[1]。

实验时,首先将侵蚀用渣剂装入坩埚,然后将坩埚放入电炉的恒温区内,加热至预定的实验温度并保温一定时间。降温后,将冷却到室温的坩埚从电炉中取出,并沿其中心面剖开,观察并测量其

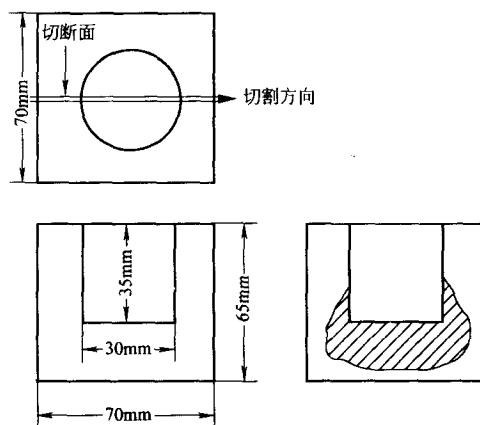


图 2-1 坩埚的标准尺寸

侵蚀情况。耐火材料的抗渣侵蚀性能,一般常用耐火材料试样的侵蚀量(或侵蚀深度)和炉渣在耐火材料试样中的渗透深度来分别表示。

图 2-1 所示的坩埚虽然为标准尺寸,但由于容积较小,侵蚀用渣剂的装入量有限。例如,炉渣的密度按 $3.0\text{g}/\text{cm}^3$ 计算,那么坩埚所能容纳的渣剂重量约为 84g 。但由于渣剂通常是粉体,其密度远低于 $3.0\text{g}/\text{cm}^3$,因此,实际上坩埚所能装入的渣剂量常常只有 84g 的一半左右。由于受侵蚀用渣剂装入量的限制,耐火材料试样的侵蚀量太少,有时几乎难以准确地进行测量。从而,各耐火材料试样之间的抗渣侵蚀性能的差异也不易正确比较。所以,渣侵蚀实验用坩埚尺寸的大小,最好应根据实际情况,特别是耐火材料的材质,渣剂的性质以及加热温度等综合因素来确定和加工制作。

2.1.2 坩埚实验法的特点

坩埚实验法是目前最为常见的一种评价耐火材料抗渣侵蚀性能的实验方法,其主要特点如下:

(1)实验方法简单,容易实现。

(2)坩埚内装入的渣剂量较少,在实验过程中随着耐火材料侵蚀量的增加,炉渣的化学成分将发生较大变化。

(3)耐火材料试样内部不存在温度梯度,加之融渣和耐火材料试样之间处于相对静止状态,所以,炉渣向耐火材料试样内部的渗透行为以及融渣对耐火材料试样的侵蚀过程与实际炉内的耐火材料的侵蚀状况存在着较大的差异。

(4)对于抗渣侵蚀性能较好的耐火材料,特别是含碳耐火材料,由于耐火材料的侵蚀量少,不同耐火材料试样间抗渣侵蚀性能的差异不明显,难以正确比较。

2.1.3 坩埚实验法的实验例^[2]

为考察添加碳化硅和合成的赛隆—碳化硅对氧化铝系耐火材料抗渣侵蚀性能的影响,使用电熔氧化铝、碳化硅和合成的赛隆—碳化硅原料压制成实验用坩埚。其组成配比见表 2-1。

表 2-1 耐火材料试样的组成

使用原料	原料配比/%				
	试样 1	试样 2	试样 3	试样 4	试样 5
电熔氧化铝	97	95	90	95	100
赛隆-碳化硅	3	5	10		
碳化硅				5	

渣侵蚀实验用渣剂的化学组成(%)为: $\text{CaO}35$, SiO_235 , Al_2O_310 和 Fe_2O_320 , 使用的渣剂量 20g。实验温度 1500℃, 保温时间 1h。实验结果如图 2-2 所示。可见, 由于实验所用坩埚为氧化物系耐火材料, 渣侵蚀实验效果明显, 各耐火材料试样的侵蚀深度比较容易测量。

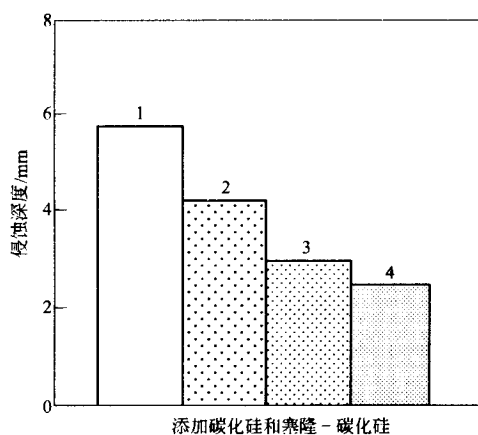


图 2-2 添加碳化硅和赛隆-碳化硅对耐火材料抗渣侵蚀性能的影响

1—SiC, 5%; 2—Sialon-SiC, 3%; 3—Sialon-SiC, 5%;
4—Sialon-SiC, 10%

2.2 旋转坩埚实验法

2.2.1 旋转坩埚实验法的实验装置和实验过程

旋转坩埚实验法的实验装置如图 2-3 所示^[3]。在实验过程中,坩埚倾斜,与水平面呈 45° 角绕支撑轴旋转。实验以气体燃料(天然气或煤气+氧气)为热源加热坩埚,熔化渣剂。

实验前,首先根据旋转炉壳或装置尺寸的大小,将试验用耐火材料加工制作成多个断面为梯形的试样,并将其砌筑在金属炉壳的内侧形成坩埚。然后在坩埚内装入渣剂,点燃气体的燃料加热坩埚。当渣剂完全熔化,且坩埚内温度达到实验温度后,启动旋转装置使坩埚旋转进行渣侵蚀实验。在实验过程中,可根据需要随时向坩埚内补加渣剂。

实验结束后,从金属炉壳中拆下耐火材料试样,测量炉渣在各试样中的渗透深度和侵蚀深度或侵蚀量。并以此作为评价耐火材

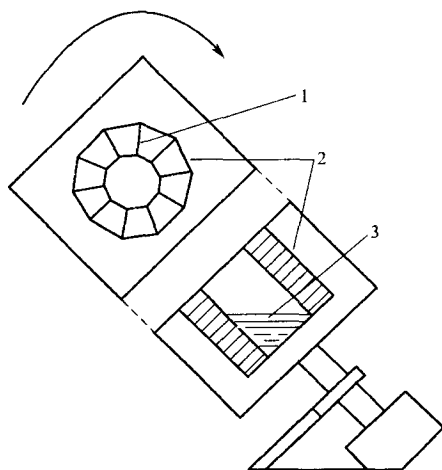


图 2-3 旋转坩埚实验法的实验装置

1—耐火水泥;2—耐火材料试样;3—炉渣

料抗渣侵蚀性能的指标。

2.2.2 旋转坩埚实验法的特点

旋转坩埚实验法是在坩埚实验法的基础上发展起来的,目的在于加强耐火材料与融渣间的相对运动,提高耐火材料的侵蚀速度,其主要特点如下:

(1)多个耐火材料试样的抗渣侵蚀实验可同时进行。

(2)由于金属炉壳与砌筑的坩埚之间可以再砌筑一层绝热材料,因此,在耐火材料试样内部可以形成与实际使用条件下耐火材料内部相似的温度梯度。

(3)根据实验需要,可以随时向坩埚内补充渣剂或去除融渣。

(4)实验温度和实验气氛不易控制。

2.2.3 旋转坩埚实验法的实验例^[4]

实验用坩埚使用氧化镁-铝镁尖晶石和氧化镁-氧化铬两个系列4种耐火砖砌筑而成。各耐火砖的化学成分以及特性见表2-2。

实验主要是考察不同材质和不同化学组成的耐火材料,在不同炉渣碱度下的抗渣侵蚀性能。

表 2-2 耐火砖试样的化学成分及其特性

耐火材料试样	氧化镁-铝镁尖晶石系耐火砖			氧化镁-氧化铬系耐火砖
	A	B	C	
化学组成/%				
MgO	92.0	87.4	82.3	69.3
Al ₂ O ₃	5.0	9.9	14.5	5.6
Cr ₂ O ₃	0	0	0	17.4
Fe ₂ O ₃	0.5	0.6	0.6	6.1
TiO ₂	1.0	1.0	1.0	0.2
显气孔率/%	13.3	13.3	13.8	13.5
体积密度/g·cm ⁻³	3.11	3.11	3.08	3.30
抗压强度/MPa	60.0	55.0	55.0	65.0
热弯强度/MPa (1400℃)	9.0	8.0	8.0	13.0

实验使用两种渣剂,碱度 $m(\text{CaO})/m(\text{SiO}_2)$ 分别为 1.0 和 3.0,Al₂O₃ 和 Fe₂O₃ 的含量均为 20%。实验温度为 1750℃,保温时间 5h。实验结果如图 2-4 所示。耐火材料的抗渣侵蚀指数,是

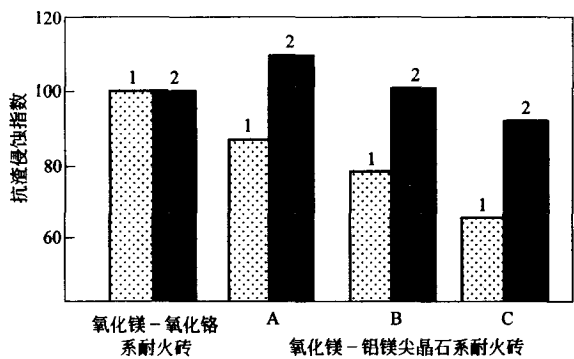


图 2-4 各种耐火材料试样的抗渣侵蚀指数
1—CaO/SiO₂ = 1.0; 2—CaO/SiO₂ = 3.0

把氧化镁-氧化铬系耐火材料的侵蚀量定为 100,然后将其他各耐火材料试样的侵蚀量同氧化镁-氧化铬系耐火材料的侵蚀量相比较而计算出来的。

从图可见,由于渣侵蚀实验温度较高,保温时间较长,加之实验过程中可以不断地向坩埚内补加渣剂。因此,各耐火材料试样间的抗渣侵蚀指数差异明显,有利于正确地评价各耐火材料的抗渣侵蚀性能。

2.3 X 射线透视实验法

2.3.1 X 射线透视实验法的实验装置和实验过程

X 射线透视实验法实际上也是坩埚实验法的一种,其实验装置如图 2-5 所示^[5]。实验用坩埚的加工制作和实验过程与 2.1 节所述基本相同。X 射线透视实验法的主要特点是通过 X 射线透视,可以直接观察耐火材料试样在高温状态下的侵蚀过程以及熔融金属和融渣在坩埚内的运动状态,并可根据需要将整个耐火材料试样的侵蚀过程用录像设备记录下来。

实验时,首先在坩埚内装入一定量的金属,然后将坩埚置于电炉内加热。当炉内温度达到预定的实验温度后,由炉管上部向坩埚内投入渣剂。通过 X 射线透视装置观察坩埚内金属和渣剂的熔化过程和反应情况,并可根据需要启动录像装置记录耐火材料试样的侵蚀过程。实验结束后,将坩埚沿其中心面剖开,进一步观察并测量耐火材料试样的侵蚀情况。还可以根据需要,通过电子显微镜观察,对侵蚀实验后的耐火材料试样和渣-金界面处的微观结构进行分析。

2.3.2 X 射线透视实验法的特点

与坩埚实验法和旋转坩埚实验法相比较,X 射线透视实验法可以对坩埚内耐火材料的侵蚀过程进行动态分析,其主要特点如下: