

熔融耐火材料

高心魁 编著

冶金工业出版社

熔融耐火材料

高心魁 编著

北 京
冶 金 工 业 出 版 社
1995

图书在版编目 (CIP) 数据

熔融耐火材料/高心魁编著. —北京: 冶金工业出版社, 1995. 11
ISBN 7-5024-1794-X

I. 熔… II. 高… III. 电熔-熔铸-耐火材料 IV. TQ175.74

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (95) 第 19106 号

出版人 卿启云 (北京沙滩嵩祝院北巷 39 号, 邮编 100009)

北京昌平百善印刷厂印刷; 冶金工业出版社发行; 各地新华书店经销

1995 年 11 月第 1 版, 1995 年 11 月第 1 次印刷

850mm×1168mm 1/32; 6.125 印张; 163 千字; 187 页; 1-3000 册

9.80 元

前 言

1928年,美国柯尔哈特公司开始研制熔铸耐火材料。30年代,以镁砂、铬矿和铝土矿为原料,并引入碳氢化合物脱氧剂的尖晶石“西门子”熔铸耐火材料,在采用废钢法操作的100~150t平炉上使用,同硅砖相比,寿命提高20倍。1937年,埃里温斯克莫来石工厂,根据德希别梁克(Д. С. Белянский)院士的试验研究结果,生产了具有莫来石组成的高铝浇铸件。1942年,美国研制成功熔铸锆刚玉砖。50年代初,法国西普公司采用工业氧化铝代替杂质多的原料,开发了氧化法熔铸工艺,形成了 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ (AZS)锆刚玉电熔耐火材料系列。1952年,R. J. 小马格里为柯尔哈特公司取得制造熔铸镁铬砖的两个专利,即55%MgO和45%德兰士瓦铬矿熔铸镁铬砖。现在美国、日本已有 ZrO_2 93%~95%的高锆质熔铸砖投入市场,这些制品被应用在高技术玻璃的生产中。电熔MgO的工艺及设备得到改进,日本几家公司推出了MgO含量大于99%的晶体尺寸大的电熔MgO产品。德国拜马(Baymag)公司在加拿大建设了一条年产14000t电熔MgO的生产线。近十年来在工业发达国家,电熔耐火材料的品种增加,产品质量和生产工艺装备,有了更大的提高。

我国从50年代后期开始生产电熔耐火材料。80年代,沈阳耐火材料厂从美国CE公司引进氧化法生产锆刚玉熔铸砖。我国的电熔刚玉、电熔镁砂、电熔镁铬砂、电熔莫来石、电熔锆刚玉、熔融石英等耐火材料已基本满足国内需要,电熔镁砂等已有相当数量出口,从事电熔耐火材料生产的工厂有百家以上。然而,就整体水平讲,我国电熔耐火材料工业同世界发达国家比,还存在相当大差距:生产工艺落后,生产工艺过程缺乏测试、监控手段,多凭经验操作;产品质量低,使用寿命短。因此,一些重要工业部门用的电熔耐火材料,如引进的浮法玻璃生产线用的熔铸锆刚玉

砖、 α - β - Al_2O_3 熔铸砖、RH 炉插入管和有色冶金炉风口用半再结合镁铬砖，仍需从国外进口。进一步加强电熔耐火材料的技术研究工作，从精配原料，改进电熔设备，优选操作参数，更新冷加工工具及技术入手，把我国的电熔耐火材料生产提高到新水平，是耐火材料研制者和使用部门的共同任务。如果此书的出版，能对完成这一任务，起到抛砖引玉作用的话，那便是作者编写本书的目的和期望。

在本书编写过程中，曾得到王诚训、李林山、栾永杰、张义先等的支持和帮助，在此深致谢意。

目 录

1 电熔耐火材料	(1)
1.1 电熔耐火材料的特性与生产工艺流程	(1)
1.2 电熔耐火材料的主要设备——电弧炉	(3)
1.3 熔融耐火材料的其他设备	(6)
1.4 氧化物的熔化	(12)
1.5 氧化物熔体的电磁搅拌	(15)
1.6 电熔耐火材料的结晶	(19)
2 熔铸锆刚玉砖	(25)
2.1 原料	(25)
2.2 添加剂对相组成的影响	(27)
2.3 氧化电熔	(29)
2.4 浇铸与退火	(32)
2.5 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ 系统的结晶	(35)
2.6 熔铸 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 系材料	(43)
2.7 熔铸 ZrO_2 砖	(44)
2.8 无锆的铬刚玉熔铸砖	(46)
3 电熔 MgO	(48)
3.1 电熔 MgO 耐火材料	(48)
3.2 电熔 MgO 的原料	(55)
3.3 电熔 MgO 炉	(59)
3.4 电熔 MgO 的操作制度	(66)
3.5 电熔 MgO 的其他用途	(69)
4 电熔尖晶石族耐火材料	(78)
4.1 熔铸镁铬砖	(79)
4.2 “合成铬矿”的电熔	(84)
4.3 电熔镁铬砂及以此为基的耐火材料	(88)
4.4 电熔尖晶石	(105)

5	电熔刚玉	(110)
5.1	熔铸 α - β - Al_2O_3 砖	(110)
5.2	电熔刚玉砂及以此为基的耐火材料	(117)
5.3	Al_2O_3 -C 基电熔材料	(136)
6	电熔莫来石及其耐火材料	(137)
6.1	莫来石	(137)
6.2	熔铸莫来石砖	(143)
6.3	工艺因素对制取莫来石铸块的影响	(150)
6.4	以电熔莫来石为基的耐火材料	(156)
6.5	电熔合成锆-莫来石砂及耐火材料	(164)
7	熔融石英制品	(170)
7.1	SiO_2 的同质多晶转变	(170)
7.2	石英玻璃	(173)
7.3	原料	(174)
7.4	熔融石英玻璃耐火材料设备及工艺	(176)
7.5	石英玻璃铸件的修整	(179)
7.6	熔融石英质浸入式水口	(182)
7.7	不烧石英制品	(183)

1 电熔耐火材料

1.1 电熔耐火材料的特性与 生产工艺流程

熔融耐火材料，是指将材料熔化、结晶、加工而制得的材料。由于使材料熔化采用的能源主要是电能（电阻热、电弧热和电磁场的高频能），所以，通常也把这类材料称为电熔耐火材料。按制造工艺，可分为熔铸砖、熔粒再结合（半再结合）砖和熔粒制成的不定形耐火材料。按矿物化学组成，可分为电熔 MgO 、电熔 $MgO-Al_2O_3$ 系、电熔 $MgO-Cr_2O_3$ 系、电熔 Al_2O_3 、电熔石英、电熔 $Al_2O_3-SiO_2$ 系、电熔 ZrO_2 、电熔 $Al_2O_3-ZrO_2-SiO_2$ 系等。

电熔耐火材料同烧结耐火材料相比，其特性有以下几点：

(1) 气孔率低，一般小于 4%，甚至小于 2%。气孔为孤立的封闭的小孔，孔的周围是极致密的材料，可防止渣的侵入。

(2) 体积密度高，容重大。世界最高级的海水镁砂的体积密度为 $3.4 \sim 3.45g/cm^3$ ，我国天然镁砂该级的体积密度为 $3.3 \sim 3.35g/cm^3$ ，而同级别的电熔 MgO 为 $3.50g/cm^3$ 以上。

(3) 机械强度高。由于其晶体得到充分发育，具有交错连锁的特征，同化学结合或烧结耐火材料比，熔铸耐火材料一般具有较高的高温强度，更难磨。但也有例外，美国 P. T. 伯尔拉德 (Berlrahd) 等对两种熔融和两种片状氧化铝的单个颗粒的室温强度进行加压测定，并用维泊尔统计法进行数据分析认为：片状氧化铝含有带小晶体尺寸的多晶骨料颗粒，并仅含有细小的晶间气孔。反之，熔融氧化铝颗粒是大的单晶体，并含有大的晶间气孔。根据格里菲思 (Griffith) 公式，具有较小裂纹尺寸和较大断裂韧

性的片状骨料颗粒的强度比熔融颗粒大。在研究 MgO-C 制品用的镁砂时，也有关于高纯烧结镁砂比高纯电熔镁砂制品的高温强度好的报道。

(4) 高温体积稳定性好。电熔耐火材料具有荷重软化点高、重烧收缩小和高温蠕变小的特点。但热震稳定性并不是理想的，一般半结合烧成砖比熔铸砖好一些。

电熔耐火材料的一般生产工艺流程见图 1-1。

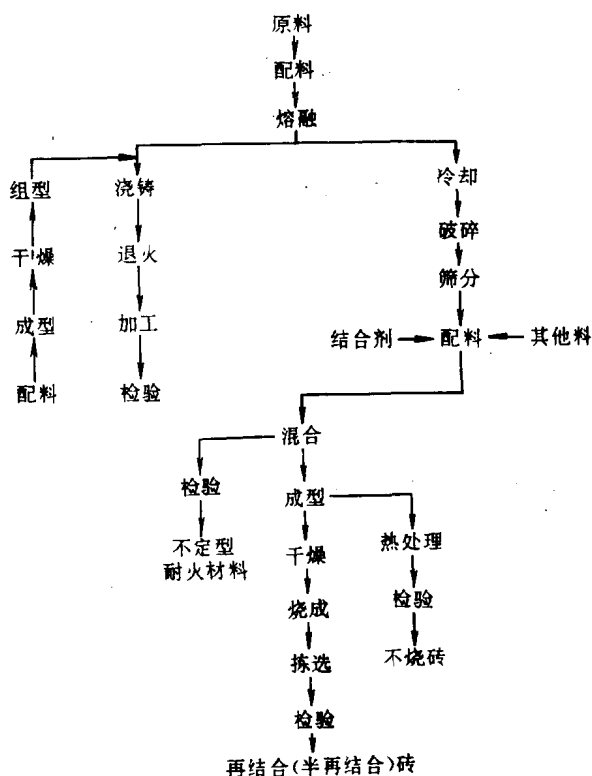


图 1-1 电熔耐火材料的生产工艺

1.2 电熔耐火材料的主要设备

——电弧炉

电弧炉是电熔耐火材料采用的最主要的设备，按运行情况可分为间断运行的炉子（滑车式的、回转式的、坩埚式的）和连续运行的炉子；按功率大小可划分为：小功率类，在 $3\text{MV} \cdot \text{A}$ 以下；中功率类，为 $3 \sim 5\text{MV} \cdot \text{A}$ ，大功率类，在 $5\text{MV} \cdot \text{A}$ 以上；按供能方法可分为直接加热、间接加热和混合加热。

我国电熔耐火材料用的电弧炉，变压器功率多为 $600\text{kV} \cdot \text{A}$ $\sim 2000\text{kV} \cdot \text{A}$ 。

电弧炉的工作方法分两大类，一类叫熔块法，另一类为倾倒法。

电熔刚玉采用的熔块法可以理解为炉子与模子是在一起的。炉体由炉壳、冷却水圈、炉托盘、保温层、碳质炉衬底所组成。炉壳一般是用 $16 \sim 22\text{mm}$ 的钢板做成的，冷却水圈是用 $Dg40$ 的水管铰成的，管圈的内侧每隔 100mm 钻有 $\phi 2.5\text{mm}$ 的喷水孔，使冷却水均匀地喷在炉壳上。炉壳必须全部罩住炉车，否则冷却水会渗透到炉壳内保温层，这样不仅减低了保温效能，降低炉体寿命，而且容易发生爆喷事故，所以炉壳底层做成里外两层：外层挡水，里层支在炉车上。图 1-2 为电熔刚玉用的熔块炉炉体简图。电熔镁砂的炉体炉壳内不衬砌耐火材料，而是以炉料自然形成隔热层。我国电熔镁砂炉壳外部也未实行水冷却。

倾倒法的炉体构造和炼钢电炉相仿，如图 1-3 所示。不过前者倾倒口在电炉炉口。倾倒炉必须装配一套强有力的倾动机构，一台 $2000\text{kV} \cdot \text{A}$ 的电炉倾动力矩达 $294\text{kN} \cdot \text{m}$ 左右。倾倒炉的炉壳多做成短型的圆柱体，底部形成锥台型收缩，锥台小头直径，也就是壳体的炉底直径，一般是等于炉缸内直径，锥台底角做成 45° 。壳体焊接后，要做渗漏试验，以防泄水。砌衬方法同熔块法差不多。

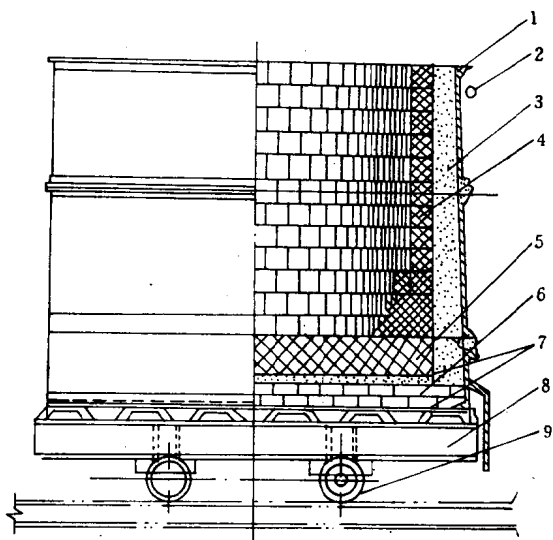


图 1-2 熔块炉炉体

1—炉壳；2—冷却水圈；3—保温层；4—炭砖；
5—炭质炉底；6—耐火砖保温层；7—缓冲层；8—炉盘；9—车轮

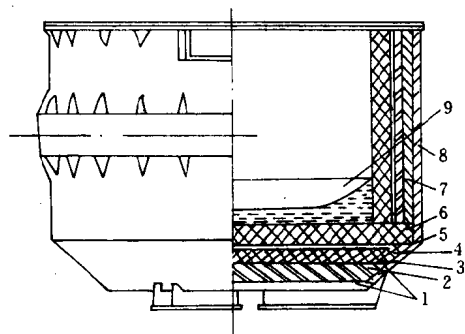


图 1-3 倾倒炉炉体

1、3—缓冲层；2—耐火材料；4—碳化硅耐火材料；5—打结炭素层；
6—炭素材料；7—轻质保温耐火材料；8—炉壳体；9—刚玉质炉底

前苏联电熔刚玉、斜锆石和莫来石采用回转式三相电弧炉
OKB-2126、OKB-2130、PK3-4-0-II1，其各项性能见表 1-1。

表 1-1 电熔氧化物电弧炉的性能

炉 型	OKB-2125 OKB-2126A	OKB-2130	PK3-4-0-III	PK3-1.2-K-11 OKB-955H
变压器型号	ЭТМ-IIIK 2700/10	ЭТМ-IIIK 4200/10	ЭТМ-IIIK 6300/10	ЭТМII 1600/10
变压器功率, kV·A	1800	2800	4000	1200
量大电流, A	4260	6300	8220	6600
电压, V	123~244	114~267	118~281	70.8~117.2
炉壳直径, m	2.126	3.7	5.0	—
电极直径, m	0.25	0.35	0.3	0.4
电极芯中心圆直径, m	0.8	1.2	1.2	0.75~1.1
冷却水耗, m ³ /h	28~32	38	100	25

这些电炉的特点如下:电炉 OKB-2126A 的外壳装有一个水冷套,一个出料口和两个平料口,后者还可用于清除电极和渣。电炉 OKB-2130 的外壳,由上部加固圈喷水冷却,而在下部采用蓄水箱冷却底部。OKB-2126A 电炉的炉顶为焊接的圆锥体,可从上面喷水。炉顶开有电极孔、装料孔和排气孔,如图 1-4 所示。OKB-2130 电炉的炉顶由九块组成,每块上都有水冷管。炉顶上部设置三个电极孔,中央还有一个连接装料管的孔。为了监控炉衬壁渣的厚度,安装了一些热电偶,电偶同高温检流信号相联系。在浇铸时,可采用铰链支架将电炉倾倒,铰链支架安装在出料口附近,能够在炉子倒料的过程中使熔流偏向最小。对于同种物料的铸件来说,其浇铸时间的差别不能大于 15%~20%。

方镁石砂、方镁石铬砂和其他高温熔融氧化物材料采用滑车式间断操作的带移槽的电炉 PK3-1, 2-K-III 电熔。熔坩安放在装料车上,熔坩的冶金外壳采用冷却式,在炉子点燃前,作为垫层的第一层料采用电熔材料,厚度为 200~250mm,在电极之间堆成“三角形”或“星形”导电路路,以冶金焦或废碳化硅为发热剂,粒度为 25~50mm,当电压达到最大时,使电极交替下降,电极下部材料受热,产生导电熔体,熔块熔融后,把料从电极下部推出,冷却 12~16h,然后撤出外壳,使熔坩再冷却 70h。

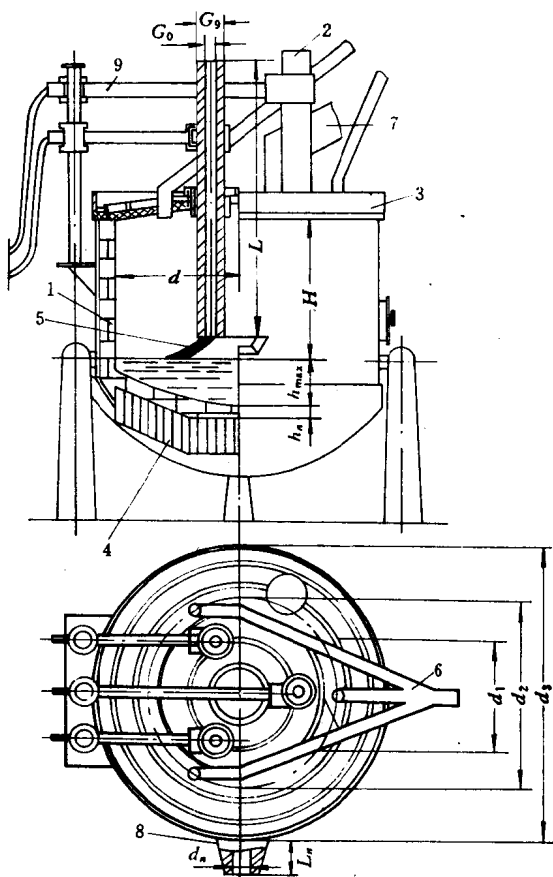


图 1-1 熔融氧化物的电炉

1—熔锅；2—电极；3—炉顶；4—感应线圈；
5—电弧；6—装料器；7—烟道；8—出料口；9—电极夹子

1.3 熔融耐火材料的其他设备

除电弧炉外，氧化物耐火材料还在等离子炉、感应炉、电阻炉、循环炉和太阳炉中电熔。电阻炉用于熔融石英玻璃。

循环炉曾试用于电熔石英玻璃、锆刚玉和尖晶石耐火材料,由于燃烧产物的废热利用有困难暂时还未获得推广。等离子炉在引起人们的兴趣,它适用于氧化物的球化处理,电熔高铬材料,以及用于制取硅酸铝和锆刚玉熔体。

1.3.1 带冷却箱的高频装置

在冷却箱(有时称为“冷坩埚”)电熔氧化物的方法是前苏联科学院物理研究所制订的,他们建造了在给定气氛介质——氧化性、还原性和惰性气体中制造单晶、耐火材料、玻璃和氧化物材料的综合“结晶”器。

电磁场的高频能使电介质加热,当电介质变为导体时,氧化物向熔体的转变就变成了可能。熔体的导电率为 $10 \sim 0.3 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 时,其有效热(效率不小于 50%)必需的频率为 $1.6 \sim 4.8 \text{MHz}$ 。氧化物的高频电熔包括材料从受热到熔化,通过施加高频磁场使熔化的初始体积增长,熔液维持平衡和按给定的工艺制度结晶。具有不同工艺效用的多组冷却箱如图 1-5 所示,可以在连续式的或者间断式的制度下电熔铸件,以此制取单晶体和多晶体,包括由高导热物料制取。可以按照所选定的制度使铸件熔融和冷却,同时使铸件直接经过退火炉,进一步切割成用于生产熔铸耐火制品的毛坯或者加工成砂。适用于单晶长大和耐火材料熔融的“结晶-401”和“结晶-402”的流程图如图 1-6 所示。该装置性能如下:功率为 $60 \sim 6 \text{kW}$,工作频率 $5.28 \sim 0.13 \text{MHz}$,供电线路的电压为 380V ,消耗功率 120kW ,按电熔电热镁砂计生产率为 10kg/h ,熔液深 $20 \sim 100 \text{mm}$,材料处于液相的时间为 $30 \sim 100 \text{s}$,比熔点过热 $50 \sim 100^\circ \text{C}$,对直径为 65mm 的毛坯熔体的冷却速度为 $3 \sim 10^\circ \text{C/min}$,对于直径为 100mm 的毛坯小于 3°C/min 。出炉速度的调节范围为 $1 \sim 20 \text{mm/min}$,装置的冷却水消耗量为 $6 \text{m}^3/\text{h}$,装置有使功率和冷却水流稳定的系统,熔槽内创造了必要的气氛介质。随着结晶器截面的增加,电能单位消耗降低,适宜的截面受材料性质制约。采用快速结晶,在不平衡条件下制取各向异性的氧化物晶体,对于铸造陶瓷和耐火材料,使之具有不可比拟

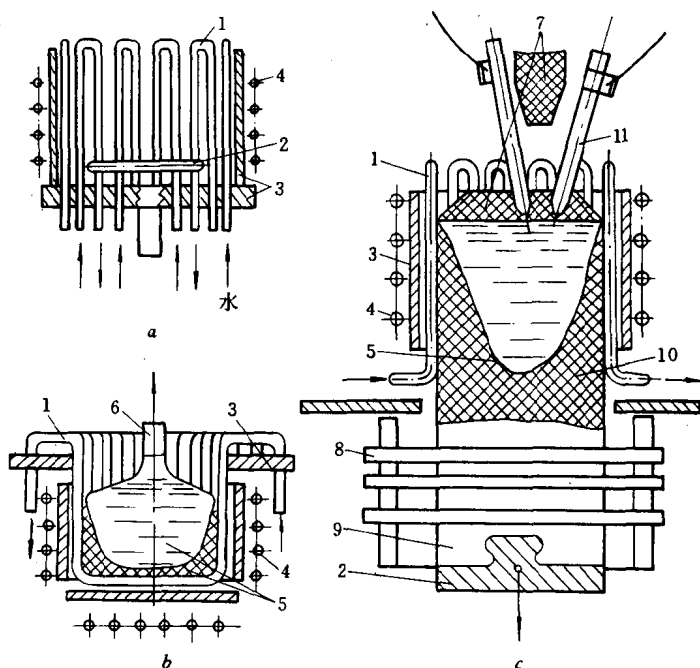


图 1-5 “结晶”感应炉的多组冷却箱简图

a—氧化物的间断熔融；*b*—导热氧化物的电熔；

c—连续熔融和通过启动电极使毛坯退火

1—管件；2—水冷底；3—隔热板；4—高频感应发电机；5—熔体和晶体；

6—单晶体；7—物料；8—加热器；9—退火炉；10—铸件毛坯；11—电极

的高热稳定性和高强度，有着重要意义。“结晶”装置已用于电熔氧化铝和电热镁砂。

在同时采用大功率发电机和继续补加电弧能时，装置的生产率会增加，因为此时可取消起燃混合物或金属屑的利用，通常，这些物质在氧化时放出的热量是装置启动所必需的。采用大功率装置，补充电弧加热，可以制取 $300 \times 300\text{mm}$ 和 $200 \times 200\text{mm}$ 的方形制品，制品重 $100 \sim 250\text{kg}$ ，长可达 1.5m ，浇铸速度控制在 $1 \sim 50\text{mm/min}$ ，此方法已被应用于熔融刚玉、莫来石和尖晶石。高频

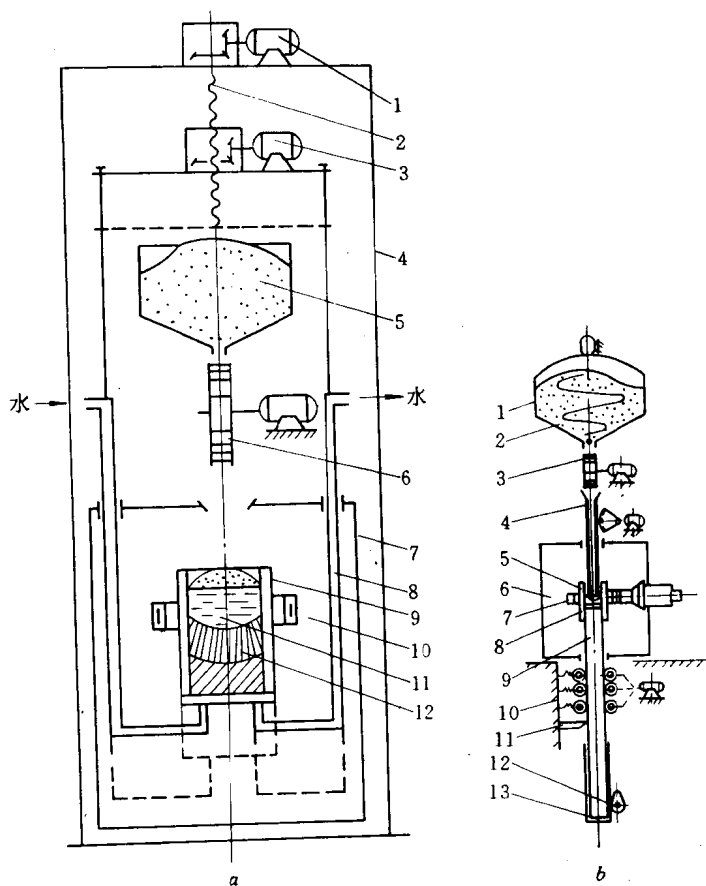


图 1-6 “结晶”器流程简图

- a*—“结晶-401”；1、3—移动坩埚的电动机；2—丝杠；4、8—供给冷却水；
5—料箱；6—配料器；7—料槽；9—坩埚；10—感应器；11—熔体；12—结晶；
b—“结晶-402”；1—料箱；2—搅拌器；3—配料器；4—导火；5—冷坩埚；
6—熔槽；7—感应器；8—熔体；9—铸件；10—辊式机座；
11—铸杆支架；12—压辊；13—承接炉底

电机BUL的功率为 $160\text{kV}\cdot\text{A}$ ，频率为 1.76MHz 。电弧源具有如下性能：变压器型号THIO-63/80/160 3，功率为 $189\text{kV}\cdot\text{A}$ ，电极直径 60mm ，电压 $48\sim 145\text{V}$ ，电极分解直径控制在 150mm 以下。

在“结晶”器冷坩埚中进行感应电熔的工艺可能性，直到目前研究得还不够充分。从耐火材料化学工艺学和创造新的无机材料的观点出发，当要求保持纯度，实现无损耗充分电熔，要求保持结晶有均等的条件，沿熔池高度和截面，变体和稳定剂有一定分布，要求原料消耗小，实现无废料过程时，感应电熔是最有希望的。“结晶-402”装置可以在很宽的浓度系统区间内，对氧化物混合物分层次地电熔，并最终评价材料性质，绘制准确的状态图。曾将此方法应用于研究 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系莫来石区域，样品在长约 1m 的小截面（ 65mm ）结晶器里电熔浇铸合成，同时还研究了 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ 系、 $\text{Y}_2\text{O-SiO}_2\text{-Ce}_2\text{O}_3$ 系等系统。

1.3.2 太阳炉及其辐射加热

有关太阳炉的工作，世界许多国家都在进行研究。迄今，使用得最广泛的光系统是由定日镜组成的。定日镜是一组随着太阳移动、同时改变位置的平面镜，这些平面镜将光线反射到抛物镜面上，再由抛物镜重新反射并在被加热对象聚焦（图1-7）。为了

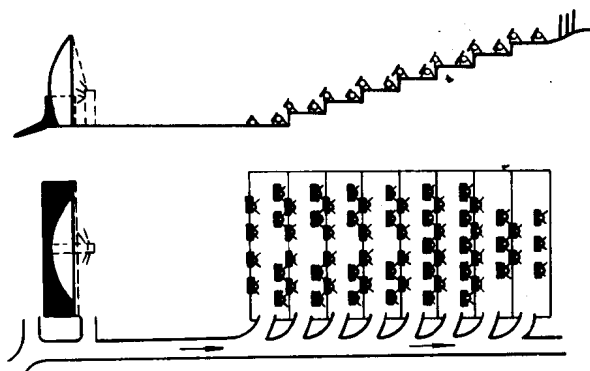


图 1-7 1000kW 的太阳炉装置简图

得到很大的热功率，反射表面的尺寸必须足够大，例如：对于一