

碱性耐火材料的 热机械性质

鍾香崇 著



冶金工业出版社

5.7/



碱性耐火材料的 热机械性質

鍾香崇 著

冶金工業出版社

碱性耐火材料的热机械性质 鍾香崇 著

編輯：徐忠本 設計：周广、童煦菴 責任校對：楊德昭

1957年11月第一版 1959年3月北京第二次印刷1,300册(累計2300册)

850×1168· $\frac{1}{32}$ ·78,000字·印張4 $\frac{16}{32}$ ·插頁2·定價0.60元

冶金工業出版社印刷廠印 新華書店發行 書號 0724

冶金工業出版社出版(地址：北京市燈市口甲45號)

北京市書刊出版業營業許可証出字第098號

序

本書提供了有关碱性耐火材料（主要是鉻鎂磚和鎂磚）热机械性質的一些基础資料，並且對於热机械性質特征和平爐爐頂碱性耐火制品損毀机理提出了一些理論見解和改进意見；可供从事耐火材料工業和冶金工業的工程技術人員和科學研究工作人員以及高等技術學校矽酸鹽和耐火材料專業的学生参考。

本書共有四章：即（一）鉻鎂磚的热机械性質，（二）鎂磚和其他碱性制品的热机械性質，（三）碱性耐火材料热机械性質若干特征的討論，（四）平爐爐頂損毀机理的商榷。第一、二兩章系根据作者在 1947—1949 年間在英国里治大学在罗拔特斯教授指导下进行的研究工作的一部分試驗結果，經過系統整理后写成的；其中有一小部分資料曾經在英国陶業学会会报和耐火材料雜誌被引用發表过。這兩章的內容比較系統地介紹了各种碱性耐火材料在不同溫度的剛性模量和抗剪强度变化以及重燒处理和加进熔剂的影响。第三、四兩章系根据前兩章的資料並参考近年来有关的各国技术文献和作者在 1949 年所写的學位論文而写成的。在这里作者嘗試从基本理論来分析說明碱性耐火材料在高溫应力下所表現的一些特征，並且从应力-应变关系的角度提出有关碱性耐火材料在平爐爐頂使用損毀机理的理論假說。提高碱性耐火材料的質量和使用寿命是我国当前耐火材料技術發展和科學研究的一个重要問題，估計本書內容还会有一定的实际意义。

書內圖表仍保留原来所采用的英制單位，因为如果全部数据都改为公制，需要进行大量計算，特別是附圖的改变更是費事。但是在文字說明中，所有数据都同时換算为公制單位，並且在附录里列举一些有关的換算数字。这点請讀者諒解。

本書內容的錯誤和缺点希望各位讀者提出指正，給予批評。

— 作者 —

1957年1月

目 录

前言.....	6
第一章 鎢鎂磚的热机械性質.....	9
§ 1 試驗方法.....	9
§ 2 鎢鎂磚在不同溫度的剛性模量变化.....	15
§ 3 弱化效果.....	23
§ 4 蠕变試驗.....	27
§ 5 鎢鎂磚在不同溫度的抗剪强度.....	31
§ 6 重燒對於鎢鎂磚热机械性質的影响.....	37
§ 7 熔剂加入物對於鎢鎂磚热机械性質的影响.....	44
第二章 鎂磚和其他碱性耐火制品的热机械性質.....	59
§ 8 鎂磚的热机械性質.....	59
§ 9 鎂橄欖石磚、熔融鎂磚等的热机械性質.....	72
§ 10 結合質碱性磚的热机械性質.....	83
第三章 碱性耐火材料热机械性質若干特征的討論.....	93
§ 11 兩种类型的剛性模量-溫度曲線.....	93
§ 12 碱性耐火材料热机械性質的若干特征.....	98
第四章 平爐爐頂損毀机理的商榷.....	112
§ 13 爐頂鎢鎂磚損毀机理的理論假說.....	112
§ 14 改进平爐爐頂碱性制品使用寿命的商榷意見.....	121
結語.....	123
附录:	
I 有关碱性耐火材料若干氧化物和矿物的物理和光学性質...	126
II 有关碱性耐火材料若干氧化物和矿物的热膨脹系数.....	129
III 有关碱性耐火材料若干相平衡系統里开始形成液相的溫度.....	131
IV 尖晶石兩成分混合物的爆脹率.....	132
V 鎂質耐火材料相成分計算方法.....	134
VI 熔融石英在不同溫度的剛性模量变化.....	137
VII 公制和英制單位的一些換算数字.....	139
參考文獻.....	140

前 言

最近十余年以来，碱性耐火材料在世界各国获得了显著的发展，并且已经广泛地使用于炼钢平炉和电炉、炼铜反射炉、水泥窑以及其他高温操作的热工设备。特别重要的是碱性耐火材料在平炉炉顶上使用的显著成效；它为强化冶炼过程创造了有利的条件，对于推行快速炼钢和氧气炼钢具有重要的意义。根据各国已有的经验，用于平炉炉顶的最有效的碱性耐火材料为铬镁砖；它具有很高的耐火性能和优良的热稳定性。采用铬镁砖代替砂砖用于平炉炉顶，使冶炼工作者能够提高熔炼温度，缩短冶炼时间并延长炉顶寿命，从而显著提高平炉的利用系数和生产能力。一般铬镁砖炉顶寿命可以比砂砖提高1—1.5倍以上，平炉生产能力可以提高10—15%以上〔1—5〕。此外，由于采用铬镁砖炉顶，还能够降低炼钢成本和耐火材料消耗定额。由此可见，铬镁砖的采用对于促进炼钢事业的发展，起着有力的作用。但是铬镁砖在使用过程中还存在着掉片的严重缺陷——即在工作面周期性地掉落12—25毫米厚的砖片。如何进一步提高碱性耐火制品的质量并改进它的使用条件，以达到消除或减少掉片现象，这是当前冶金工业和耐火材料工业的一个重大问题。为此需要系统研究碱性耐火材料的基本性能和损毁机理。近年来各国的科学研究工作者在这方面进行了许多工作，在理论和实践上都有新的发展和提高，但是还有许多根本性的问题尚待深入的探讨和细致的研究。本书拟较系统地研究碱性耐火材料（特别是铬镁砖）的热机械性质，以期对于高温应力下所发生的变化能有进一步的深入的了解。

平炉炉顶铬镁砖在使用时产生掉片而造成损毁的根本原因，至今还没有完全确定。有的研究工作者认为这是由于工作面的铬铁矿吸收了铁的氧化物，形成固溶体，使体积发生很大的变化（爆胀），以致引起应变的结果〔6，7〕。然而爆胀不可能是造成掉片的唯一原因，因为有些铬镁砖（如铬铁矿配合量为20—30%

的鎂鉻磚)和鎂磚雖然並沒有顯明的爆脹特征,在爐頂使用時亦同樣出現掉片。有的學者認為爐頂磚掉片是由於磚在使用過程中吸收大量鐵的氧化物和氧化鈣等外來雜質,形成低熔物並向內移動,以致產生不同段帶[1, 3]。有的認為工作面部分的重晶收縮亦是產生掉片的一個重要原因。根據作者的看法,掉片是由許多因素的綜合影響而產生的;這些因素包括耐火磚在使用過程中在承受應力和經歷溫度波動的條件下不同段帶的相成分、機械性質和體積的變化等。鹼性磚在平爐爐頂使用時具有溫度梯度,應力的分佈和應變的產生在爐內不同部位和每塊磚的不同段帶都會發生相應的變化,因此系統進行鹼性耐火材料熱機械性質的研究,對於探討它的損毀機理,可能提供有用的資料。

熱機械性質是耐火材料在不同溫度對於不同機械應力的抵抗性能;它是決定耐火材料在不同技術領域中的適用性的重要基本性質之一。鹼性耐火制品在實際應用中,在大多數情況下是承受着應力的。在爐頂使用時,耐火磚同時受着應力、高溫和化學侵蝕的三重作用;在爐牆使用時,經受着上層砌磚的壓力和大量爐氣雜質的衝擊和沖刷作用;在迴轉窯和豎窯里經受着物料的摩擦作用和衝擊作用;在發生急驟加熱時會產生剪應力;急驟冷卻時會產生張應力,而邊角會產生剪應力;由於化學侵蝕引起相變化而形成段帶時,往往亦會造成應力。總之,耐火材料在不同條件下對引起的應力的反應同它的使用壽命有很密切的關係。由此可見熱機械性能的重要意義。

荷重軟化點試驗是測定耐火制品熱機械性質的經常方法,亦是最簡便的方法。它的價值無須置疑,因此荷重軟化點已經被公認為鑑定制品質量的一項基本窯業物理指標。然而一般採用的荷重軟化點試驗方法還是不夠靈敏的;它僅能指出各種制品在壓力下發生軟化和崩潰的大致溫度,但是並不能系統地提供關於耐火制品的流動特征的詳細資料,而流動特征却是耐火制品的一個極為重要的基本性質[9]。為了系統而且深入地研究耐火材料的熱機械性質和流動特征,一般可以採用張力試驗和剪力試驗,如高

溫抗張性質或抗剪性質、高溫蠕變、高溫耐折模量等。抗張試驗的基本缺陷，在於測量应力—应变关系时，由於溫度上升而产生的長度变化起着相当的影响，亦就是說加热膨脹或收縮会引起試驗結果的复杂化，以致难於更准确地肯定在張力下所發生的应变量。采用扭轉試驗时，扭轉应变却基本上不受試样热膨脹或收縮效果的影响，由於試样尺寸变化而可能产生的誤差就可以避免，而且应力系統單純地就是剪应力。除此之外，扭轉試样还有以下优点〔10〕：1) 試样的尺寸公差可以允許比較寬些，便於制备試样；2) 試样可以用簡單的方法来安裝，仅需將兩端用夾盤夾住，一端的夾盤是固定的，另一端施以剪应力；3) 可以在試驗爐外面試样的冷却部份測量变形程度，便於进行調整和測量。这样所引起的誤差很小，在一般情况下不致影响試驗結果；在特殊情况下，如需要更高的准确程度，还可以适当計算校正系数。根据上述原因，本工作进行碱性耐火材料热机械性質的系統研究，确定以采用扭轉試驗为主。

最近十余年来，各国的科学研究工作者运用張力或剪力試驗方法系統研究各种耐火材料的热机械性質和流动特征的结果是很有价值的。在粘土磚方面进行的工作最多，包括凱列尔〔12, 13〕，海德尔、蒙格和边傑加斯特〔14, 15, 16〕，巴尔特里奇和阿达姆斯〔17〕，克柳斯、里察德松和格林〔18〕，罗拔特斯、柯伯、达斯和維胡拉〔19, 20, 21, 22〕等的許多工作和报导。特别是苏联凱列尔對於粘土制品热机械性質的系統研究工作更是耐火材料工学基本理論的重要文献〔12〕，他系統地研究了粘土制品在不同溫度的耐压、抗張和抗剪性質，並且比較全面地探討了相成分、主要物理指标以及一些工艺因素与热机械性質的相互关系。然而在碱性耐火材料方面进行过的热机械性質的研究工作还是較少的。日本干都和約什达〔23〕在1936年作了一些關於高溫彈性模量的簡單試驗。英国罗拔特斯〔20〕在1939年對於鉻鎂磚和鎂磚进行了初步研究工作，並且指出鉻鎂磚在低溫能够容納較大应力的特点是它具有良好热稳定性的一个主要原因。苏联凱列尔

[13] 在 1946 年研究一系列耐火材料热机械性質时包括有鎂磚試样。近年来碱性耐火材料在制造技术和应用上已經积累了丰富的經驗，而且得到了显著的發展，特別是鉻鎂磚平爐爐頂的推广已經为碱性耐火材料开辟了广濶的前途。在这种新形势下，进行碱性耐火材料热机械性質的系統研究，不但可以丰富耐火材料工学的理論知識，而且具有迫切的现实意义。

本書所报导的研究工作的范圍包括鉻鎂磚、鎂磚、結合碱性磚、熔融鎂磚、鎂橄欖石磚以及合成鎂尖晶石和合成鎂橄欖石等碱性耐火材料在不同溫度对剪应力的抵抗性能；而以用於平爐爐頂的鉻鎂磚为重点研究对象。除了比較系統地組織扭轉試驗之外，还相应地进行显微檢查、X 射線分析、热膨脹試驗等工作。所得的結果對於碱性耐火制品（特別是鉻鎂磚）的热机械性質提供了一些比較系統的基础資料。根据这些結果，还嘗試从基本理論来分析碱性耐火材料在高溫应力下所表現的一些特征，並且提出關於使用损坏机理的意見。

第一章 鉻鎂磚的热机械性質

§ 1 試驗方法

扭轉試驗設備的簡圖和照片示于圖 1 甲和圖 1 乙。試樣 A 的兩端由夾盤夾緊，一端的夾盤 B 是固定的，另一端的夾盤 C 與輪子 D 相連接。輪子上繞有一條細鋼絲繩，一端系以固定重量，另一端系以重量相等的加重盤；在它上面加砝碼即可以通過輪子將扭轉應力傳遞給樣品。

試樣的中間 6 吋（152 毫米）放置於鉑銻綫電阻爐 E 里，可以加熱到 1400° 的溫度。在不同溫度階段，爐內溫度分佈情況示於圖 2；由此可見只有中間 2—3 吋（50—76 毫米）是在溫度均勻的段帶內。

試樣在試驗爐兩邊約 0.5 吋（12.7 毫米）距離的地方，夾有兩個延伸出來的金屬夾子 F，連接着金屬測針 G。針向試驗裝置的中間部位延伸，直到兩針之間的距離很近為止；在這裡針端向上。當試樣發生扭轉變形時，針端相應地發生移動。利用游標顯微鏡 K 測量針端移動的程度，即可以通過計算來確定由於應力而產生的偏轉角度；其靈敏程度可以達到 1×10^{-5} 弧度（即 $5.73^{\circ} \times 10^{-4}$ 或 $2.06''$ ）。

試樣的尺寸和形狀有兩種：1) 簡單試樣——長約 9 吋（228.6 毫米）、斷面為 1×1 吋（ 25.4×25.4 毫米）的長方形條狀樣品；2) 標準試樣——長度及斷面與第一種試樣相同，但是中間 3 吋（76.2 毫米）的斷面逐漸減至 0.6×0.6 吋（ 15.2×15.2 毫米）。第一種試樣的製備比較簡易，但是由於樣品沿長度的溫度不一致，只有中間 2—3 吋（51—76 毫米）處在試驗爐的均勻溫度段帶內，由此而產生的差誤有時是較大的，特別是在低溫偏轉角度較大的時候（如鉻鎂磚在 1000° 以下的溫度時的情況）。因此，採用簡單試樣進行試驗時，所測得的數值是不够準確的，

但是所引起的誤差幸而並不影响到根据所得結果表現出来的基本特征，因而据以提出的結論还是合理的。为了試驗簡便起見，本工作中大部分剛性模量試驗都采用这种試样。

第二种試样的制备比較困难。試样經過砂輪切割和研磨至近似尺寸之后，再用細金剛砂粉仔細研磨，直到尺寸符合要求为止。制后，試样必須經過精細檢查；如發現有裂紋或其他缺陷，即摒棄不用。制备标准試样时，最主要的要求是断面尺寸減小的中間部分的中心線必須与整个試样的中心線在同一水平上，亦即与夾盤和輪子的中心形成一条水平的直線，否則就会得到錯誤的結果。由於碱性耐火磚的抗剪强度在中溫範圍內随着溫度的上升而增大，进行抗剪强度試驗时，必須采用标准試样。为了获得更准确的結果並与簡單試样的試驗結果作比較，許多剛性模量試驗亦采用标准試样。

試驗方法簡述如下：

1) 剛性模量試驗。

根据初步試驗，确定采用的最高轉矩和轉矩增量。采用簡單試样試驗鉻鎂磚时，最高轉矩为 32 磅-吋 (36.8 千克-厘米)，轉矩增量为 4 磅-吋 (4.6 千克-厘米)。試样裝妥后在加重盤上按次序加上法碼，使每次增加的轉矩为 4 磅-吋 (4.6 千克-厘米)。每次增加应力之后，即由游标显微鏡觀察測針移动的距离，以測量偏轉角度。到达最高轉矩数值 (32 磅-吋；即 36.8 千克-厘米) 时，应力保持 30 分鐘，每隔 1—5 分鐘觀察流动情况，即測量偏轉角度的增加速度。此后，按原定轉矩增量，逐步去除应力 (即每次減少 4 磅-吋或 4.6 千克-厘米的轉矩)，並測量偏轉角度的变化，直到全部应力都去除为止。試驗首先在常溫进行，然后在 200°、400°、800°、1000°、1200°、1300°、1350° 等溫度按上述程序分阶段进行。在各个溫度阶段，必須保持固定溫度 (允許溫度波动範圍为 $\pm 5^\circ$)。采用鉻鎂磚标准試样进行試驗时，最高轉矩为 5.3 磅-吋 (6.1 千克-厘米)，轉矩增量为 0.33 磅-吋 (1.01 千克-厘米)。

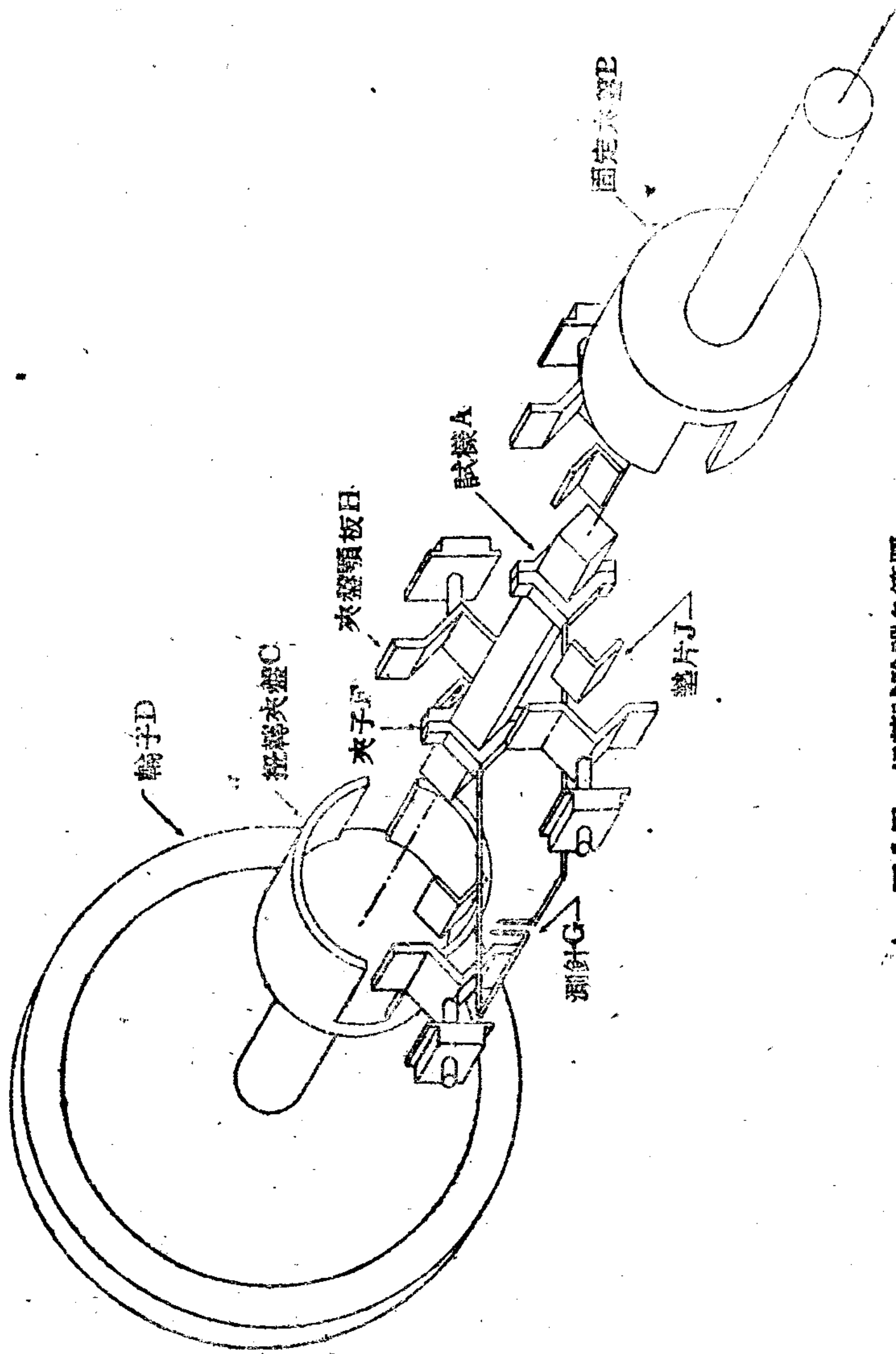


圖1甲 扭轉試驗設備簡圖

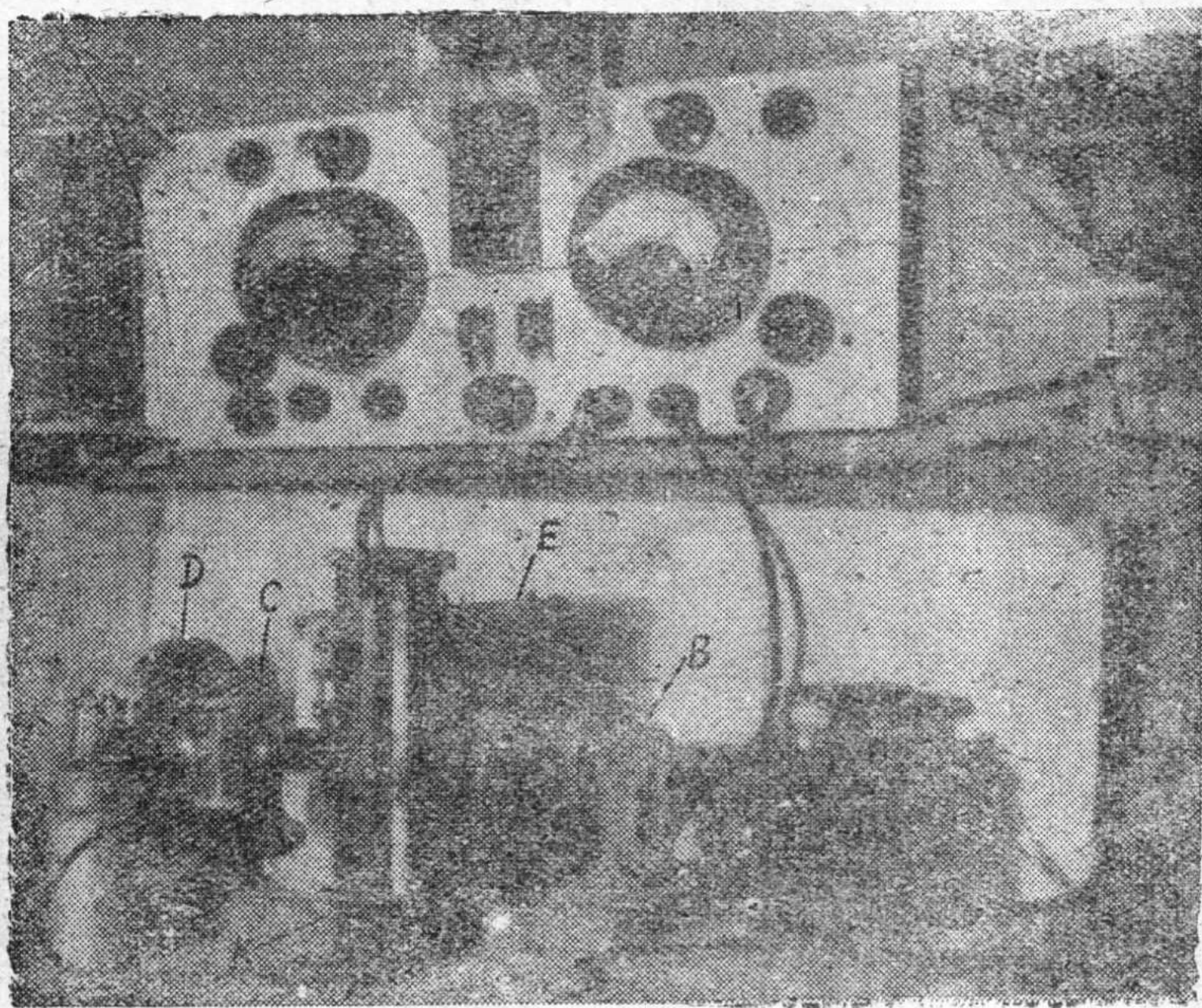
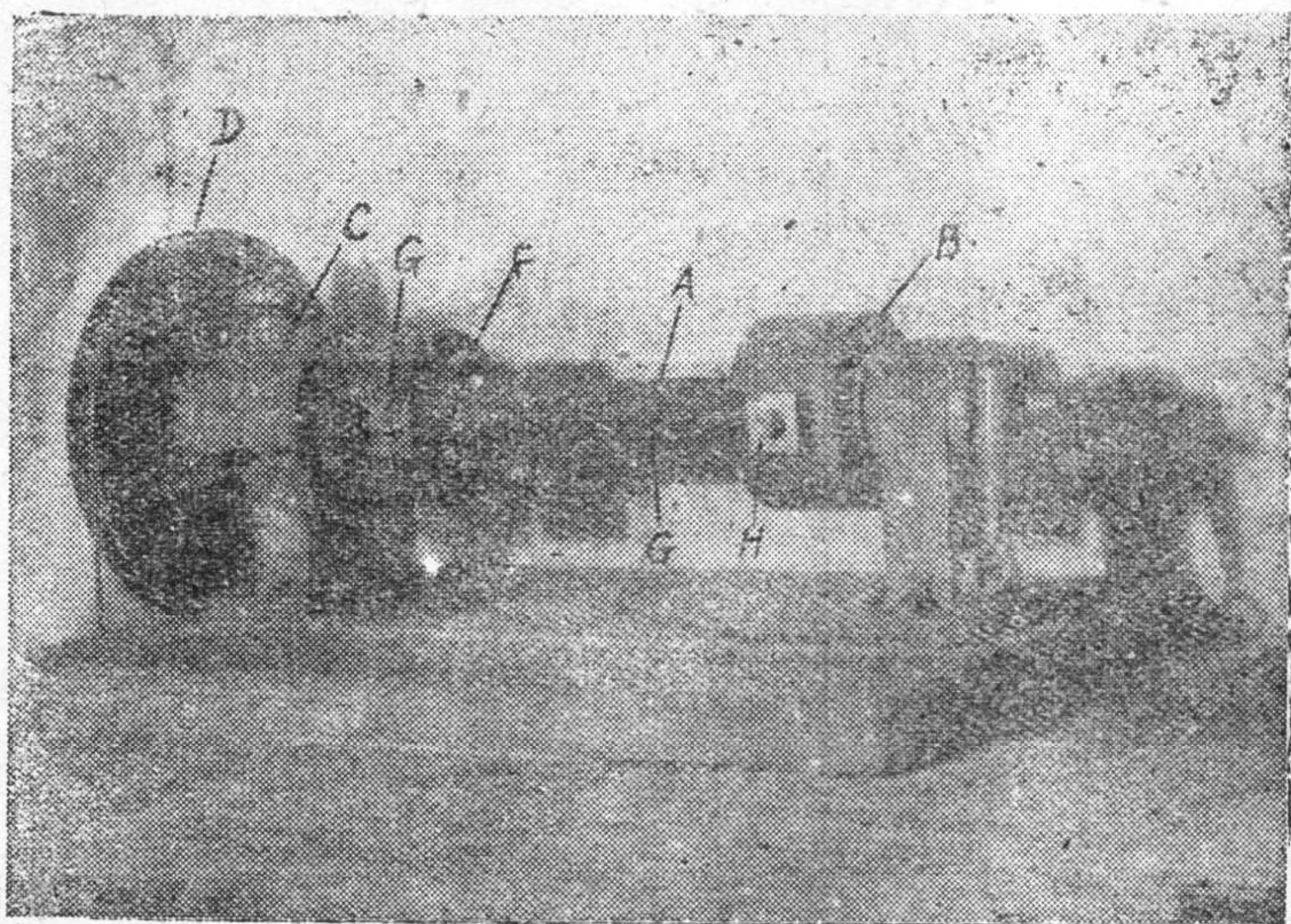


圖 1 乙 扭轉試驗設備照片

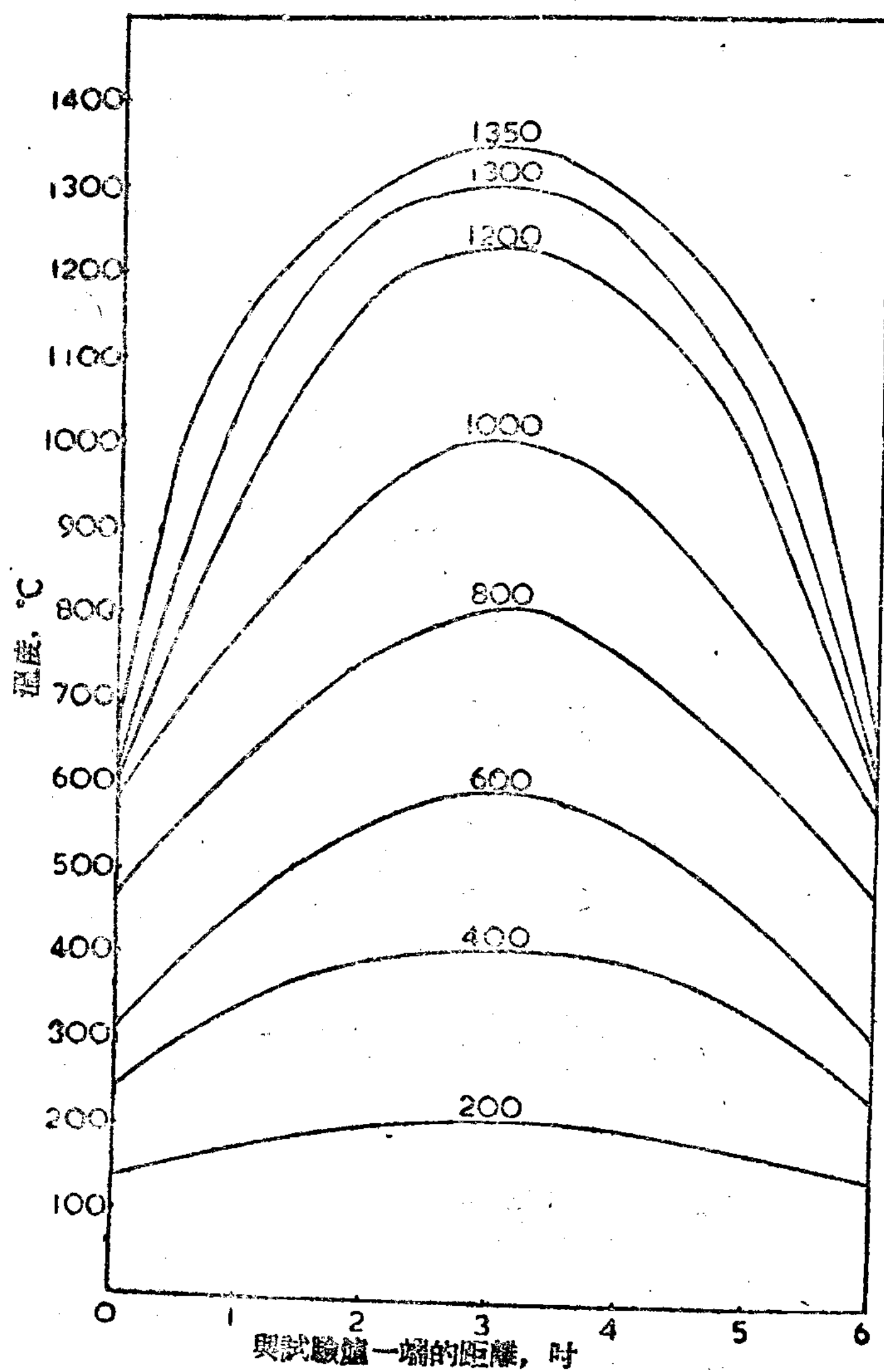


圖 2 試驗爐的溫度分佈情況

根据观察结果，可以繪出应力-应变曲線並計算剛性模量，其公式如下：

$$N = \frac{7.11 T.l}{S^4 \theta}$$

其中 N 为剛性模量，磅/平方吋；

T 为最高轉矩，磅-吋；

l 为有效長度，吋；

S 为断面的边長，吋；

θ 为偏轉角度，弧度。

达到最高轉矩时測得的偏轉角度称为原始偏轉角度（原始应变角度），应力保持 30 分鐘后的偏轉角度称为总偏轉角度（总应变角度）。总偏轉角度与原始偏轉角度之差即为流动量，此值除以 30 为平均流动速度（弧度/分）。計算剛性模量时，一般采用的 θ 值为总偏轉角度。在应力全部去除之后，如不能恢复原来状态，殘存的偏轉角度即为永久应变。应力-应变曲線發生永久应变时，即謂产生滯后現象。

此外，还采用耐火夾盤方法試驗小型試样的剛性模量。小型試样長 3 吋（76.2 毫米），断面为 0.6×0.6 吋（15.2×15.2 毫米）。試样紧裝在由熔融氧化鋁制成的耐火夾盤里，两个耐火夾盤的兩端夾在試驗設備的金属万能夾盤里。裝置的其余部分和試驗方法与前相同。这个方法的特点是可以用来試驗小量样品，如从使用过的耐火磚的不同段帶鋸下来的試样，用純氧化物合成的人造矿物制成的試样等。但是，还存在一个主要缺点，即試样与耐火夾盤之間的結合往往不够紧密，特別在加热之后，由於試样材料与夾盤材料的热膨脹系数不同，兩者之間發生滑动，以致影响測量結果的准确程度。然而，發生的誤差尚不致影响热机械性質的基本特征。

2) 抗剪强度試驗：

試驗时采用标准試样。試驗設備与前述設備相同，但是为了保证增加应力的均衡性，采用加水法来傳送扭轉应力；原来加重

盤为加水桶所代替，流速固定的方

重量。为了避免水流对于桶底或桶壁发生冲击作用，喷嘴在开始试验时即放在一定深度的水里。水流速度（亦即增加应力的速度）可以根据试验的要求予以调节，或者变更水的压力头，或者变更喷嘴的孔径。试验铬镁砖时采用的流速为每分钟 45 克，相当于每分钟 0.40 磅-吋（0.46 千克-厘米）的转矩。每隔 5 分钟，即由游标显微镜测量偏转角度，但当偏转角度增快时，测量次数尽量增多。直至样品扭断时，水流即中断。根据试样尺寸，水流速度和时间以及偏转角度，可以绘出应力-应变曲线并按下列公式计算抗剪强度：

$$F = \frac{T}{0.208 a^3}$$

其中 F 为抗剪强度，磅/平方吋；

T 为产生扭断时所需的转矩总值，磅-吋；

a 为试样中间部分断面的边长，吋。

此外还可以计算 F_t/N_{20} 及 F_t/N_t 的比例数值。 F_t 为当温度为 $t^\circ\text{C}$ 时的抗剪强度， N_{20} 为常温刚性模量， N_t 为在 t° 时的刚性模量。根据抗剪试验结果计算刚性模量时，采用的最高转矩为 5.3 磅-吋（6.1 千克-厘米），应变数值 θ 只能采用原始偏转角度。

§ 2 铬镁砖在不同温度的刚性模量变化

所试验的铬镁砖是由 70% 粗颗粒铬铁矿（2.4—0.6 毫米）和 30% 细颗粒镁砂（通过 0.21 毫米筛网）配合，经过高压成型并在 1550° 高温烧成的。这种铬镁砖用于平炉炉顶的使用寿命比砂砖将近提高一倍。它的化学成分和重要物理指标示于表 1。

铬镁砖的显微组织示于图 3。铬铁矿颗粒为樱桃红色的大结晶，颗粒里的劈纹显而易见。在铬铁矿颗粒之间散布着较小方镁石结晶的聚集体。基质为结晶性的，主要由极细微的复折射镁橄榄石结晶所组成；大部分集中在铬铁矿颗粒的边缘和附近。值得注意