

耐火材料的损毁及其 抑制技术

王诚训 侯 谨 赵 亮 编著
刘兆秋 张义先 张汉立



冶金工业出版社
Metallurgical Industry Press

耐火材料的损毁及其 抑制技术

王诚训 侯 谨 赵 亮 编著
刘兆秋 张义先 张汉立

北京
冶金工业出版社
2009

内 容 简 介

本书根据国内外最新研究成果和作者多年的研究成果编著而成,系统地阐述了耐火材料的损毁及对损毁因素的控制,重点介绍了耐火材料非连续损毁、熔渣对耐火材料熔解蚀损过程及耐火材料在高温减压下的挥发/氧化损耗等。其中,对耐火材料的非线形断裂和熔渣侵蚀对耐火材料的熔解过程的影响进行了详尽的分析和讨论。同时,探讨了对耐火材料诸损毁因素的控制,并为设计和开发新材料提出了合理建议。

本书可供耐火材料及其相关专业的科研人员、工程技术人员阅读,也可供大专院校有关专业师生参考。

图书在版编目(CIP)数据

耐火材料的损毁及其抑制技术 / 王诚训等编著.
—北京:冶金工业出版社,2009. 10

ISBN 978-7-5024-5042-7

I. 耐… II. 王… III. 耐火材料 IV. TQ175

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2009)第 170199 号

出 版 人 曹胜利

地 址 北京北河沿大街嵩祝院北巷 39 号, 邮编 100009

电 话 (010)64027926 电子信箱 postmaster@cnmip.com.cn

责任编辑 章秀珍 美术编辑 张媛媛 版式设计 葛新霞

责任校对 王贺兰 责任印制 牛晓波

ISBN 978-7-5024-5042-7

北京百善印刷厂印刷;冶金工业出版社发行;各地新华书店经销

2009 年 10 月第 1 版, 2009 年 10 月第 1 次印刷

850 mm × 1168 mm 1/32; 7 印张; 186 千字; 212 页; 1-2500 册

25.00 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

(本书如有印装质量问题,本社发行部负责退换)

前　　言

耐火材料在使用过程中,由于经受高温或者温度激变、气氛变化以及粉尘、蒸汽和液体(如熔渣等)的腐蚀、侵蚀,因而其损毁形态复杂、损坏机理多样。归纳起来认为:耐火材料的损毁形态主要有断裂、剥片(非连续型)和渣蚀(连续型)两大基本类型。

耐火材料非连续型损坏主要包括:热剥落、结构剥落和高温热疲劳以及机械冲击等所造成的破坏。

大多数陶瓷材料的断裂是发生在热应力达到断裂应力之时,因而人们把研究的注意力放在控制断裂成核的条件方面。根据热弹性理论,在热应力超过材料断裂强度时,材料就会出现新裂纹。这种裂纹一经出现,材料就会发生灾难性破坏。根据热条件不同,Kingery 推荐用 R 、 R' 和 R'' 三个抗热震断裂参数表征材料的抗热震性。 $R \sim R''$ 值越大,也就是 σ (抗折强度)、 λ (热导率)或者 a (导温系数)越大, E (弹性模量)、 α (线膨胀系数)越小,材料抗热震断裂性就越好。在耐火材料中,只有耐火陶瓷件、熔融石英材料、熔铸耐火砖和某些浇注成型—高温烧成的耐火制品等为数甚少的几类耐火材料才能满足这种条件,对于大多数耐火材料来说,大的应力梯度和短的应力持续时间意味着断裂自表面开始,但也能在造成全部破坏之前被气孔或晶界所阻止。实际观察到的情况是,作为阻挡高温抗腐蚀的热容器中使用的耐火材料控制表面裂缝并不是关键,有效的是能够避免热剥落。绝大多数耐火材料都带有许多气孔和裂纹、裂隙,为了提高它们的抗热震性,重要的是控制裂纹扩展的条件,而不是裂纹成核的条件。哈塞尔曼的理论认为:裂纹扩展的驱动力是内在断裂瞬间存储的弹性能供给的。根据能量理论,哈

塞尔曼提出用抗热震损伤参数 R''' 、 R'''' 以及热应力裂纹稳定参数 R_{st} 及 R'_{st} 来控制裂纹扩展。 R'''' 值越大，表示热震时裂纹的动态扩展的距离越小，材料受热震损伤的程度也越小；而 R_{st} 值越大，裂纹开始扩展需要的温差就越大，裂纹的稳定性就越好。须指出的是， R''' 和 R'''' 只适用于裂纹长度小于临界裂纹长度的情况，而 R_{st} 和 R'_{st} 则只适用于裂纹长度大于临界裂纹长度的情况。

上述结论是基于耐火材料属于脆性材料这一前提得出的。然而，在一定的条件下，脆性材料是可以发生塑性断裂的；相反，塑性材料也可能按照脆性断裂机理发生损坏。早已观察到耐火材料在应力作用下往往显示出某些非线形应力—应变特性，并伴有少量的永久变形。也就是说，耐火材料受到机械冲击时，其应力—应变关系不仅在高温下，而且在室温下大多表现出非线形特性。

迄今为止，耐火材料非线形断裂问题还处在深入研究阶段，尚未见到全面系统总结、整理和归纳的论述。因而作者借本书出版的机会，对耐火材料非线形断裂结构及其判断，耐火材料非线形断裂的评价，最佳非线形性状的控制途径等问题，进行了较为全面的分析和讨论，借以帮助读者对耐火材料非线形断裂问题有较系统的了解。

耐火材料抗机械冲击性则用其抗折强度(σ)来控制。考虑到耐火材料是在高温条件下应用的，因而用(σR_{st})参数进行控制较为合适。

评价耐火材料抗热震性的试验方法，主要使用的有一般加热—冷却循环法(电炉法)、ASTM 镶板试验法、长条形试样试验法以及镶板—AE 法等。其中，采用能使耐火材料产生较大温差的电炉法和采用高频炉浸渍法是评价耐火材料抗热震性的主要方法。然而，在高温实际窑炉的使用中，承受像实验室那样大的温差的例子却较小，而由于温差较小、经长期反复加

热—冷却的热疲劳、使组织劣化以至破坏的情况则较多。在这种情况下，就需要对耐火材料进行热疲劳监测和评价。

当耐火材料在使用中同侵蚀剂(如熔渣等)接触时，熔渣向耐火材料内部的气孔中浸入和耐火材料成分向熔渣中的熔解便成为其损毁的重要原因。

熔渣浸透会导致耐火材料的结构剥落并加速耐火材料的熔解蚀损过程。极少的浸透意味着极少的结构剥落损毁。显然，限制熔渣向耐火材料内部的气孔中浸透是减少耐火材料结构剥落损毁的重要措施。

耐火材料向熔渣中的熔解蚀损过程包括耐火材料向熔渣中的熔解蚀损过程和耐火材料的局部熔解蚀损过程。其中后者是影响耐火材料使用寿命的主要原因。

耐火材料向熔渣相本体的熔解蚀损过程，除了其表面的纯熔解过程之外，由于熔渣向耐火材料内部的气孔中浸透所产生的内部熔解进一步加剧了耐火材料向熔渣中的整体熔解蚀损过程。为了提高耐火材料抗蚀性，需要阻止熔渣向耐火材料内部的气孔中浸透以便提高它们的抗渣性能。

随着耐火材料技术的发展，强化基质及合成原料的大量应用，非氧化物与氧化物系复合耐火材料中使用金属之类的抗氧化剂和提高性能的添加物等，从而使耐火材料技术达到了较高的水平，长寿炉衬，甚至“永久”衬体也已经成为现实。这样一来，在一些应用环境中，耐火材料向熔渣相本体熔解蚀损已不再是影响耐火材料使用寿命的主要原因。然而，在某些情况下，耐火材料局部熔损较为突出，并成为决定其使用效果的关键。耐火材料发生局部熔损的原因，是马栾哥尼对流的结果。为了抑制耐火材料的局部熔损，需要从材质选择、耐火材料内衬设计和操作条件控制等三方面来解决。

本书第5章对耐火材料组分在高温下的反应和在高温减压下的还原挥发以及复合耐火材料的氧化还原反应所导致的

损耗进行了介绍,为设计在高温减压下使用的耐火材料配方提供了重要依据。

由于耐火材料使用环境不同,其损毁机理也存在明显差异。因此,将渣蚀、热和气氛条件、耐火材质、组织状态(尤其是气孔大小)和显微结构同热弹性理论、能量理论、断裂力学等结合进行综合研究和分析才能掌握耐火材料的具体损毁机理,而合成原料选择以及采用适当的制造工艺方法能使耐火材料的使用取得预期效果。

作者结合工作实践将能搜集到的这方面的资料,经过整理、分析、归纳和总结,编著成书。在介绍中,力求以实验结果为依据进行分析和讨论,书中对有关损毁因素间的关系的重要关系式作了理论推导,可为读者理解其内容提供方便。

本书在介绍耐火材料的损毁与抑制损毁因素等内容的基础上提出了可抑制损毁的材质配方设计的有关建议。

在本书编写过程中,作者查阅了有关耐火材料方面的文献资料,特向有关作者致谢。同时,承蒙孙宇飞、王雪梅、孙菊、孙炜明、吴东明、吴东锋、王振祥、王劼、张晓樵、罗椒颂等同行朋友给予的支持和帮助,在本书出版之际,作者向他们表示衷心感谢。

本书如能对从事耐火材料研究、开发和应用的专业人员有所帮助,能对广大读者有所裨益,作者将感到欣慰。

本书力求内容翔实,但限于作者水平,不足之处,敬请读者批评指正。

作　者
2009年6月

目 录

1 耐火材料的损毁形态	1
2 耐火材料的断裂强度	4
2. 1 概况	4
2. 2 耐火材料结构对强度的影响	4
2. 3 热震对耐火材料强度的影响	10
2. 4 耐火材料强度的统计评价	15
3 耐火材料的非连续损毁	22
3. 1 对热震和热剥落的抵抗	22
3. 2 裂纹扩展及控制	26
3. 3 耐火材料脆性断裂	34
3. 3. 1 耐火材料的结构和类型	34
3. 3. 2 耐火材料脆性断裂的解析	37
3. 4 耐火材料非线形断裂	40
3. 4. 1 耐火材料非线形断裂结构	40
3. 4. 2 耐火材料非线形断裂结构的判断	45
3. 4. 3 耐火材料非线形断裂的评价	50
3. 4. 4 耐火材料 R_c 值同抗热震性的关系	57
3. 4. 5 耐火材料最佳非线形断裂结构的设计	61
3. 4. 6 提高耐火材料非线形性能的途径	65
3. 5 耐火材料的蠕变断裂	74
3. 5. 1 蠕变及蠕变动力学	74
3. 5. 2 耐火材料的蠕变	80
3. 5. 3 耐火材料的蠕变断裂机理	84
3. 6 耐火材料热疲劳及其对蚀损的影响	86

3.6.1 理论基础	87
3.6.2 耐火材料 E 模数与温度的关系	89
3.6.3 一次急冷热震与热疲劳	90
3.6.4 热疲劳监测	97
3.6.5 耐火材料热疲劳寿命	101
3.7 耐火材料抗机械冲击性	102
4 熔渣导致耐火材料的损毁	108
4.1 熔渣向耐火材料内部的浸透与抑制	108
4.2 耐火材料的熔解蚀损	119
4.2.1 耐火材料的熔损简介	119
4.2.2 耐火材料表面纯熔解过程	122
4.2.3 耐火材料成分熔解反应	123
4.3 熔渣渗透对耐火材料熔解蚀损的影响	129
4.4 渗透和侵蚀平衡的最佳组成设计	139
4.5 耐火材料的局部熔损	142
4.5.1 局部熔损的回顾	142
4.5.2 渣表面附近的局部熔损	144
4.5.3 渣 - 金属界面附近的局部熔损	151
5 碳复合耐火材料的蚀损	157
5.1 氧化脱碳	157
5.1.1 气相氧化	157
5.1.2 液相氧化	161
5.1.3 固相氧化	162
5.2 熔渣渗透	168
5.3 碳复合耐火材料的熔解蚀损	170
5.4 最佳碳含量设计	175
5.5 复合耐火材料的局部熔损	182
5.5.1 改良材质	183

5.5.2 提高耐火材料中低溶解速度成分比例	184
5.5.3 开发新材质	184
5.5.4 进行熔渣控制	184
5.5.5 改变内衬设计	185
5.6 MgO-CaO-C 的应用	185
5.7 碳质耐火材料蚀损简单分析	190
6 耐火材料的挥发/氧化损耗.....	197
6.1 耐火材料中氧化物的反应挥发	197
6.2 耐火材料在减压下与钢水的反应	205
6.3 高温减压下含碳耐火材料氧化还原反应	206
参考文献.....	210

1 耐火材料的损毁形态

耐火材料广泛应用于高温工业,如钢铁、水泥、陶瓷、玻璃、电力、有色金属、化学工业、石油和环境保护等的炉窑中,是支撑这些工业的基础,作为高温炉窑内衬所用定形或不定形耐火材料,在使用中都受到高温或温度激变,气氛变化以及被粉尘、蒸汽和液体侵蚀剂及炉渣的侵蚀、腐蚀,使用条件非常苛刻,蚀损形态极为复杂。其损毁形式主要体现为:同炉渣、处理剂反应而引起的蚀损和因热应力导致的裂纹(龟裂)所引起的剥落损毁。其中,耐火材料的剥落通常可以分为单纯由热应力引起的高温剥落(也称为热剥落)和由于炉渣侵蚀等而造成的组织变化与热应力复合所产生的结构剥落,根据不同使用条件的观察,发现炉窑用各种耐火材料的损毁不只是渣蚀(连续型),还往往有断裂和剥片(非连续型)。林武志据此整理出一般的损毁方式,按概念归纳为以下三种最基本的类型,如图 1-1 所示。

方式Ⅰ称为热的、机械的剥片,它是由于炉窑热应力和机械应力而产生的耐火内衬不规则的龟裂,从而导致耐火材料内衬的过快损毁。

方式Ⅱ称为结构剥落,它是由于熔渣的渗透和加热面上发生温度波动使其结构变化,因而形成特有的变质结构层,在原质层与变质层的界面上产生同加热面平行的裂纹,进而使耐火材料内衬呈层带剥落损毁。

方式Ⅲ称为熔流,它是由于同钢水、铁水和熔渣反应生成熔点较低的物质而产生的熔流或磨损,主要是由于产生液相而使表层蚀损等。

除此之外,整体内衬由于耐火材料衬体收缩所引起的裂纹,以及砖砌内衬由于耐火制品在使用过程中的收缩所引起的接缝扩展

或拉开,也是造成内衬局部快速损毁的主要原因。

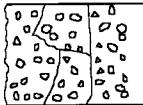
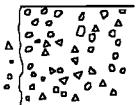
方 式	现 象	损 毁 形 态	概 念 图
I	热面不规则裂纹	裂纹的发展脱落(剥片)	
	炉体热应力及应变	铁水、钢水的侵入	
	温度变化	漏气	
II	平行加热面裂纹	裂纹扩大	
	变质组织的形成	剥离、剥落(剥片)	
	熔剂的侵入	损耗速度大	
III	表层侵蚀	熔流	
	结合组织的分解	离脱	
	熔剂的侵润	侵蚀(损耗速度小)	

图 1-1 炉窑耐火内衬损毁的概念图

在上述各种损毁类型中,其中方式 I 及方式 II 使炉窑耐火内衬的损毁形态复杂,并且往往成为加速内衬损毁的原因。

为了满足钢铁冶炼技术迅速发展的要求,在氧化物系耐火材料的基础上,添加如尖晶石($MgO \cdot Al_2O_3$ 、 $MgO \cdot Cr_2O_3$ 和 $MgO \cdot TiO_2$ 等)以及莫来石等化合物成分或者引用碳、碳化物等非氧化物成分,在细陶瓷领域开发的许多新型耐火材料品种,通过各种碳化物、氮化物、金属间化合物等的试用以及各种先进工艺的积极采用,并对熔渣进行控制,而显著地提高了耐火材料对熔渣、金属熔损的抵抗(耐侵蚀性)等性能。然而,由于使用条件的不断改进,耐火材料的使用环境也在不断变化。例如,对于转炉吹氩时的不同钢种或熔融还原炉等,由于熔渣、气体、金属相相互分散而形成的分散系激烈的冲刷,在实验室中再现使用环境非常困难。另外,随着耐火材料耐蚀性的提高,单一熔渣相、金属相造成的熔损减

少,而熔渣 - 气体、熔渣 - 金属界面或者耐火材料砌缝等部位的局部熔损现象却明显增加。因此,只有通过对局部熔损进行控制才能稳定耐火材料的使用寿命。也就是说,只有明确局部熔损机理以及采用相对对策才能降低耐火材料的局部熔损,提高炉衬的使用寿命。

各种窑炉耐火材料内衬产生的蚀损,均可通过对其使用后的残余衬体进行分析,也可在实验室评价的基础上,根据热力学进行系统的分析和整理。而局部熔损加速耐火材料蚀损的主要原因,则是由于物质迁移系数(反应速度常数)因马柰哥尼对流而明显增大的结果。

一般来讲,耐火材料在实际使用过程中在热力学上是不稳定的。在这种情况下,耐火材料研究和开发的目标就是在耐火材料内部建立起动力学屏障,以抵抗最终不可逆的结构和组成变化所引起的损毁,从而达到提高使用效果。

2 耐火材料的断裂强度

2.1 概况

当以材料强度现代科学来区分时,耐火材料的强度基本上可以区分为强度、变形和损坏。耐火材料的实际强度通常取决于各种荷重(机械荷重、热负荷、电磁负荷和重力荷重等)施加时的不同条件。根据实际耐火材料的变形至损坏的特性,可以将材料损坏粗略地分为两大类:脆性损坏和塑性损坏。耐火材料属于脆性材料,它们在标准条件下(于温度 293 K 及标准大气压力下)受到荷重时呈弹性变形,直到破坏为止。塑性材料(如黏土、聚合物和大多数金属材料)在受到荷重时呈塑性变形,直到破坏为止。虽然可以将材料定性分为脆性材料和塑性材料,但在一定条件下,脆性材料可以呈塑性变形;相反,塑性材料也可以按照脆性损坏的机理发生损坏。可见,不存在绝对的脆性材料,也不存在绝对的塑性材料。

一般认为,耐火材料的变形特性取决于荷重的大小和类型,荷重增大的速度及其作用的时间。施加荷重的条件可能改变材料的变形特性,因此施加荷重时材料的性状呈何种形式则取决于其化学性能和荷重施加的条件。这就说明材料的性能和荷重施加条件(温度、介质等)将是制约其损坏的主要机理。

对于使用耐火材料来说,其实际强度并不是材料的物理常数,它仅是按照具体工艺制造的特定材料的质量和生产工艺稳定性的参数。

2.2 耐火材料结构对强度的影响

耐火材料结构对其强度的影响,主要是气孔率、气孔大小和形

状的影响。E. J. Ryshkewisch 曾经根据大量的实验资料, 将耐火材料强度与气孔率之间的关系归结为指数关系, 认为在单一类型气孔条件下由下式表示:

$$\sigma_e = \sigma_0 \exp(-b\epsilon) \quad (2-1)$$

式中, b 为常数, 其值在 4 ~ 7 之间; ϵ 为总气孔率; σ_0 为气孔率为零时耐火材料的强度。而粒状结构的高铝砖其强度与气孔率之间的关系式具有下述形式:

$$\sigma_e = \sigma_0 (1 - \epsilon)^m \quad (2-2)$$

式中, m 为常数。

由式(2-1)及式(2-2)都说明, 耐火材料的强度随其气孔 ϵ 的提高而下降。

耐火材料强度除气孔率之外, 还与气孔数、尺寸和形状等都有直接关系。这与应力集中直接相联系, 在这种情况下, 耐火材料强度可表示为:

$$\sigma_a = \sigma_0 / [\alpha (1 - \epsilon)^{\frac{1}{2}}] \quad (2-3)$$

式中, α 为应力集中系数。

通过对耐火材料组成、结构的研究发现, 在相同的条件下, 小颗粒组成的耐火材料的强度比由大颗粒组成的耐火材料的强度大, 因为大颗粒往往形成大气孔, 当气孔尺寸大时, 横截面上固体的面积减小, 单位面积的应力则增加, 易产生断裂。因此, 耐火材料的强度必然同颗粒大小相联系。通常可以用下式来表示两者之间的关系:

$$\sigma_d = K \exp(-Ad) \quad (2-4)$$

式中, K 为常数; A 为恒定常数; d 为颗粒尺寸。

研究结果表明, 在总气孔率(ϵ)相同的情况下, 由气孔均匀分布的细颗粒物料组成的耐火材料的常温抗折强度与由大颗粒物料组成的耐火材料的常温抗折强度是不同的, 而且随着温度的上升和时间的延长, 前者的强度比后者强度降低快。总之, 在总气孔率相同的情况下, 当大气孔被固体均匀隔开时, 强度就会提高, 而不均匀分布的大气孔则使强度降低。

关于气孔结构对耐火材料强度的影响,曾经提出用下式来表示:

$$\sigma_{\text{al}} = \sigma_0 \exp(-\sum_i A_i \varepsilon) \quad (2-5)$$

式中, $A_i = X_i S_i / \bar{V}_i$,对于同一形状的气孔来说,其值也有差别,一般波动于1.0~3.0之间; X_i 为气孔的长度; S_i 为通过气孔横截面的平面上的最大投影面积; ε 为被测试样的总气孔率。

需要指出的是,式(2-5)与式(2-1)不同,前者具有普适性。

由此可见,尽管构成耐火材料的化学组成相同,但如果其结构不相同时,其强度也会出现很大差异。

上面所讨论的内容,对于氧化物系定形耐火材料是正确的。但是,它不一定能适用非氧化物复合氧化物耐火材料(简称复合耐火材料)的情况。

研究结果证明,耐火浇注料等不定形耐火材料和复合耐火材料的气孔率并不是控制其强度特性的主要因素。这些耐火材料的强度主要取决基质中细颗粒物料的体积分数(见图2-1)和颗粒与基质之间的结合强度。

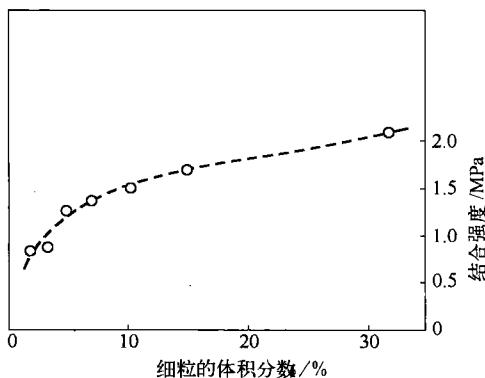


图2-1 碳结合MgO材料的强度与烧成前压块中细粒(d 小于75 μm)体积百分数之间的关系

例如,碳(沥青)结合镁砖在热处理之前的结合形式是氧化物颗粒周围形成一层薄碳膜,其效果如图 2-2 所示。该图表明,在整个颗粒大小分布范围之内强度值急剧降低(降低了 9/10)。同时,相应的气孔率则提高了 6%,与图 2-1 对比,说明了细粉含量的重要性。

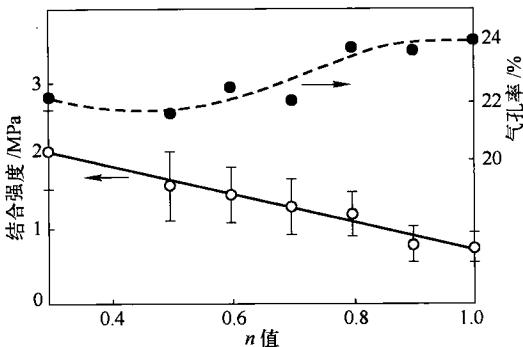


图 2-2 碳结合 MgO 的强度和气孔率随颗粒大小分布参数 n 而变化
(碳结合来自沥青母体, 碳化前 MgO 与沥青的质量比为 20:1)

图 2-2 所示为气孔率随镁砂颗粒分布参数 n 而变化, 表明沥青 - 镁砂混合料的几何形状并不因加入结合剂而产生实质性变化。可以认为, 整个范围内气孔率增大部分既是由于沥青结合剂将镁砂颗粒隔离的结果, 更主要是由于结合剂在碳化过程中产生气孔率的结果。图中同时表明, 在整个 n 值变动之中, 强度与气孔率不存在对应关系(相关性极差), 而且波动也相当大。

在 MgO - 沥青混合料中配入石墨之后制得的 MgO-C 砖, 由于配入石墨而导致气孔率显著降低, 但其强度随镁砂颗粒分布参数 n 的变化势趋与碳结合镁炭砖接近, 反映出细颗粒物料的影响。其中, 质量分数为 10% 及质量分数为 20% (石墨) 对强度影响较小甚至没有影响, 但质量分数为 30% (石墨) 时, 在整个范围内, MgO-C 砖的强度则显著增大, 如图 2-3 所示。