

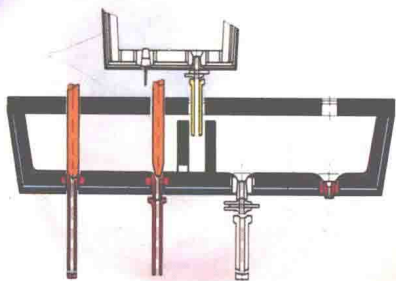



国家出版基金项目  
NATIONAL PUBLICATION FOUNDATION

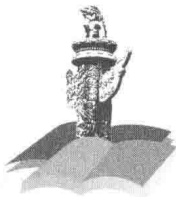
Functional Refractories for  
Modern Metallurgy

# 现代冶金功能 耐火材料

李红霞 编著



 冶金工业出版社  
[www.cnmp.com.cn](http://www.cnmp.com.cn)



国家出版基金项目  
NATIONAL PUBLICATION FOUNDATION

# 现代冶金功能耐火材料

Functional Refractories for Modern Metallurgy

李红霞 编著

北京

冶金工业出版社

2019

## 内 容 提 要

透气元件、浸入式水口、滑板等是现代钢铁制备流程中的关键功能性耐火材料。本书系统地介绍了功能耐火材料服役行为、失效机理、材料设计制备及评价方面的研究结果，并突破传统设计思路，提出了以功能分区和关键部位增强为核心的关键服役性能协同提升的学术思想。同时介绍了冶金功能耐火材料的制备与使用，包括原料、生产工艺、设备等。最后介绍了功能耐火材料的研发重点和趋势。

本书从冶金发展需求出发，系统、全面地讨论了各种冶金功能耐火材料，选材新颖、广泛，内容丰富，理论联系实际，具有较强的实用性，对我国从事耐火材料开发和应用的科研、教学和生产技术人员具有重要的参考价值。

### 图书在版编目(CIP)数据

现代冶金功能耐火材料/李红霞编著. —北京:

冶金工业出版社, 2019. 2

ISBN 978-7-5024-8075-2

I. ①现… II. ①李… III. ①耐火材料—研究  
IV. ①TQ175. 71

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2019) 第 033623 号

出 版 人 谭学余

地 址 北京市东城区嵩祝院北巷 39 号 邮编 100009 \*电话 (010)64027926

网 址 www.cnmp. com. cn 电子信箱 yjcs@cnmp. com. cn

责任编辑 任静波 于昕蕾 美术编辑 彭子赫 版式设计 孙跃红

责任校对 石 静 责任印制 牛晓波

ISBN 978-7-5024-8075-2

冶金工业出版社出版发行; 各地新华书店经销; 三河市双峰印刷装订有限公司印刷

2019 年 2 月第 1 版, 2019 年 2 月第 1 次印刷

169mm×239mm; 49 印张; 958 千字; 768 页

168. 00 元

冶金工业出版社 投稿电话 (010)64027932 投稿信箱 tougao@cnmp. com. cn

冶金工业出版社营销中心 电话 (010)64044283 传真 (010)64027893

冶金工业出版社天猫旗舰店 yjgycbs. tmall. com

(本书如有印装质量问题, 本社营销中心负责退换)

# 序 言

我国钢产量已多年位居世界第一，2018年产钢达9.28亿吨。钢铁行业的发展，不仅体现在量的增加，更反映在产品品种的完善和质量的提高，这与冶金技术进步，特别是转炉炼钢、炉外精炼、连铸等技术的进步密不可分。目前，我国钢产量已达到平台期，产品高端化、绿色发展和智能制造将成为钢铁冶金发展的重要方向，也是提升冶金行业竞争力的必然选择。耐火材料是钢铁冶金流程中不可或缺的重要基础材料，深度参与到冶金过程，其服役行为对钢材品种质量、冶金效率有重要影响。在一定程度上，重大冶金新技术的实施依赖于耐火材料新技术的突破，在钢铁冶金高质量和绿色发展的进程中，高性能耐火材料的重要作用不可替代。

现代钢铁制造流程的特点是多工序串联、动态有序和连续紧凑，其中精炼、连铸工序是关键。可靠性高、寿命长和服役行为优的透气元件、浸入式水口、滑板等冶金功能耐火材料是精炼、连铸工序精准匹配、高效运行的关键支撑材料，起到均匀钢液成分和温度、控制钢液流量及分布、促进夹杂物上浮、防止钢液二次氧化等重要作用，其服役行为对新品种开发、提质增效、洁净钢生产及节能降耗有重要影响。如果没有高品质的功能耐火材料，将无法实现高效率、高品质钢的生产。李红霞博士多年来致力于冶金、石化等高温行业新技术、新装备用关键耐火材料的研究与工程化应用，在国家“九五”攻关计划、国家“863”计划、国

家“973”计划、国家自然科学基金、国家科技支撑计划等支持下，她带领团队针对我国功能耐火材料发展滞后的问题开展了卓有成效的工作，在材料服役失效机理、材料组成与结构设计、功能优化及应用基础与工程化研究等方面取得了一系列科研成果。她发明了冶金功能耐火材料关键服役性能协同提升技术，实现了材料功能与寿命等的多目标优化，研制出系列新型冶金功能耐火材料，并在精炼和连铸中获得成功应用。她率领团队将冶金功能耐火材料的组成和结构设计、制造和应用技术提升到一个新的高度，实现了我国薄板坯连铸、高品质特殊钢生产用关键功能材料国产化，满足了钢铁流程高效运行和高品质钢生产的需要，引领和促进了耐火材料行业的科技进步。

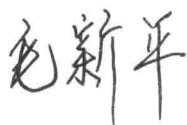
薄板坯连铸连轧是继氧气转炉炼钢、连续铸钢之后，又一带来钢铁工业技术革命的新技术。其产线布置更为紧凑，流程更加简约高效，更利于实现智能制造。过程能耗和排放也更低，是一种高效、低成本生产高性能钢铁材料的绿色生产技术，符合钢铁工业的发展方向。自1999年8月26日珠钢电炉—薄板坯连铸连轧生产线成功热试后，我国薄板坯连铸连轧产线如雨后春笋般涌现，现为生产线最多、产能最大的国家，多项技术国际领先。我一直从事薄板坯连铸连轧技术和低成本高性能钢铁材料制造技术研究，工作在工程设计和企业科研第一线，在我负责国家重点工程——珠钢薄板坯连铸连轧项目中，深感冶金功能耐火材料对薄板坯连铸连轧工程高效稳定运行的重要。由于结晶器特殊性和高拉速特点，浸入式水口结构复杂、结晶器保护渣侵蚀性强，浸入式水口的寿命和服役功能极大地影响着薄板坯连铸效率和钢坯质量，成为制约薄板坯连铸安全稳定运行的关键冶金功能耐火材料。

在珠钢与原冶金工业部洛阳耐火材料研究院（中钢集团洛阳耐火材料研究院的前身）合作研制开发薄板坯连铸用浸入式水口时，我初识李红霞博士，在整个研制进程中，从配方试验、结构设计到中试生产，李红霞博士全程工作在生产一线。无论什么时间安排现场试验，即使是凌晨，她也要从烘烤、开浇到结束全程查看水口的状态，这样她带领团队研制的水口经过热震试验、短浇次、长浇次及批量试验后应用效果完全达到了进口产品水平，打破了国外垄断，使浸入式水口的价格大幅度降低，解决了薄板坯连铸连轧高效运行的关键耐火材料技术瓶颈，从而推动了该技术在中国的迅速发展。

李红霞博士不仅有着深厚的材料学知识基础，更高度地关注钢铁冶金发展方向，特别是对钢铁冶金新技术所需要的耐火材料技术高度敏感，解决了许多冶金新技术用关键耐火材料技术问题。《现代冶金功能耐火材料》一书是她及团队多年从事冶金功能耐火材料研究与工程化应用所积累的知识和研究成果的总结、归纳与提炼。该书涉及冶金流程中的系列功能耐火材料，涵盖了材料服役环境与失效机理研究、组成结构设计、功能设计、制备技术及发展趋势等诸多方面。该书所涉及的相关研究方法与制备技术在整个耐火材料领域的代表性十分突出，可为行业技术人员提供指导，书中大量应用实践也为我国从事冶金生产技术的人员提供了有益参考。基于该书的重要性的意义，《现代冶金功能耐火材料》获得了2019年度国家出版基金资助。另外，该书的编著者不仅理论知识丰富，而且实践应用能力强，并邀请行业中有代表性水平的专家审稿，定位于高起点、高水平、高出版质量。鉴于此，我认为《现代冶金功能耐火材料》一书的出版是一件值得嘉许的

事情。

今后一段时期，以无头轧制为代表的薄板坯连铸连轧技术(ESP)、薄带连铸连轧技术和非晶薄带材生产技术将在我国得到快速发展，所涉及的高通量浸入式水口、陶瓷侧封板、喷嘴等是影响产品质量和生产效率的关键功能耐火材料，希望广大耐火材料科技工作者能从这本书中得到启发，创新性地开展高质量冶金功能耐火材料研发和应用，推动我国钢铁工业高质量绿色发展。



2019年2月

# 前 言

---

产品高端化和绿色发展是现代冶金行业发展的重要方向。精炼用透气元件、连铸用浸入式水口、薄带铸轧用侧封板、非晶带材用流口等，是冶金高端产品开发、新技术实施和节能降耗的重要功能耐火材料，起到均匀钢液成分和温度、促进夹杂物上浮、控制钢液流量及分布、防止钢液氧化等重要作用，极大地影响精炼、连铸工艺的高效运行和钢坯质量。由于服役环境异常苛刻、瞬间经受温差大于 $1000^{\circ}\text{C}$ 以上的剧烈热冲击和钢液及熔渣的侵蚀等，传统材料在服役过程中存在抗热震性差、局部严重侵蚀、功能劣化等共性问题，导致钢水偏流、紊流等，致使非金属夹杂物增多，严重影响铸坯或带材的性能和质量。此外，由于传统耐火材料关键服役性能之间相互制约，材料的功能改善和寿命提高难以协同，严重影响冶金效率和能耗，不能满足高品质钢材高效化生产需求。那么，怎样避免冶金功能耐火材料关键服役性能的相互制约，怎样设计制造兼具高抗热震性和高抗侵蚀性、功能稳定且不污染钢液的高品质功能耐火材料，这一直是发展高性能功能耐火材料需要研究和突破的技术瓶颈。

本书编著者结合自身的研究和应用实践，对系列冶金功能耐火材料进行了较系统的阐述，涵盖了系列功能耐火材料服役环境与失效机理、组成结构设计、功能设计、制备技术以及发展趋势等诸多方面，所涉及的数值、物理与热场相结合的“三位一体模拟”功能耐火材料研究新方法，结构和功能一体化设计的材料服役功能化与长寿化设计新思路，复合制备技术等新理念对耐火材

料技术发展具有重要意义，对耐火材料科技人员具有很好的指导作用，书中大量应用实例也为从事冶金生产的技术人员提供有益参考。

在本书编写的过程，为了使其更加全面、丰富，部分内容和数据参考了一些文献，在此对文献作者表示真诚的谢意，同时参考过程中难免有些许遗漏，敬请见谅。

本书编写过程中，刘国齐教授级高工、张晖教授级高工、石干教授级高工、杨文刚高工、陈卢高工、于建宾高工、余同署高工、马天飞高工、尹红丽高工、钱凡高工、闫广周高工、魏昌晟高工、马渭奎工程师、郭鹏工程师等参与了部分章节的编写工作，杨彬教授级高工进行了审稿，在此表示衷心的感谢。

本书编写过程中得到了中国工程院王一德院士和毛新平院士的鼓励和支持，毛新平院士还拨冗为本书作序，在此表示诚挚的谢意。

本书的编写和出版得到了中钢集团洛阳耐火材料研究院的大力支持。衷心感谢为本书撰写提供支持帮助的领导、同事和所有朋友，特别是王文武副院长、李光辉部长积极协调，柴俊兰秘书长及时与出版社沟通，保障了本书的按时出版，在此表示衷心的感谢。

本书获得了国家出版基金资助，在此向国家出版基金管理委员会表达诚挚的谢意。

由于作者水平有限，不足之处在所难免，敬请读者指正。

李红霞

2019年2月

# 目 录

1 概论 .....	1
1.1 基本概念 .....	1
1.2 技术概念 .....	1
1.3 基本材料体系 .....	2
1.3.1 氧化物-石墨复合材料 .....	2
1.3.2 刚玉-尖晶石质浇注料 .....	2
1.3.3 氧化锆材料 .....	3
1.3.4 BN基复合材料 .....	3
1.4 功能耐火材料服役特点及设计原则 .....	3
1.5 研究方法 .....	4
1.6 关键服役性能协同提升技术 .....	5
1.6.1 关键服役性能协同提升技术路线 .....	5
1.6.2 关键部位材料性能增强技术 .....	6
1.6.3 功能耐火材料性能协同提升实例 .....	8
参考文献 .....	11
2 功能耐火材料设计基础 .....	12
2.1 高抗热震性功能耐火材料设计基础 .....	12
2.1.1 数值模拟基础 .....	13
2.1.2 隔热层对长水口抗热震性的影响 .....	15
2.1.3 多层结构浸入式水口的热应力分析 .....	31
2.1.4 复合结构整体塞棒热应力分析 .....	39

2.1.5	滑板结构设计 .....	42
2.1.6	透气元件热应力分析 .....	54
2.2	关键材料设计基础 .....	76
2.2.1	铝碳材料 .....	76
2.2.2	陶瓷结合相的生成及对铝碳耐火材料性能和结构的影响 .....	84
2.2.3	碳复合耐火材料低碳化 .....	122
2.2.4	铝碳材料中原位合成 $ZrB_2$ .....	189
2.2.5	铝热反应对铝碳材料性能和结构的影响 .....	194
2.2.6	$Al_4SiC_4$ 对铝碳材料性能的影响 .....	202
2.2.7	氮化物对铝碳材料性能的影响 .....	206
2.2.8	氧化铝基内衬材料 .....	212
2.2.9	氧化铝粉对铝碳材料性能和结构的影响 .....	226
2.2.10	尖晶石生成对含碳耐火材料性能和结构的影响 .....	248
2.2.11	碳纤维在铝碳耐火材料中的应用 .....	290
2.2.12	超细粉体在铝碳耐火材料中的应用 .....	303
2.2.13	尖晶石碳材料 .....	313
2.2.14	防氧化涂层 .....	336
2.2.15	金属复合基 $Al_2O_3-C$ 滑板材料 .....	345
2.2.16	相组成对氧化铝材料性能的影响 .....	357
2.2.17	金属添加剂对刚玉质材料结构和性能的影响 .....	373
2.2.18	高温模拟透气元件用刚玉-尖晶石质材料热震 .....	388
2.2.19	刚玉-尖晶石质材料热震稳定性影响因素 .....	393
2.3	功能设计基础 .....	412
2.3.1	流场模拟基础 .....	412
2.3.2	透气元件功能设计 .....	418
2.3.3	浸入式水口功能设计基础 .....	428
2.3.4	中间包流场结构优化 .....	479
	参考文献 .....	492

---

3 透气元件 .....	500
3.1 转炉冶炼用透气元件 .....	500
3.1.1 概述 .....	500
3.1.2 冶金功能与效果 .....	501
3.1.3 材质与结构 .....	505
3.1.4 生产工艺 .....	511
3.1.5 应用 .....	515
3.1.6 发展趋势 .....	522
3.2 电炉冶炼用透气元件 .....	522
3.2.1 概述 .....	522
3.2.2 常用类型 .....	524
3.2.3 材质 .....	525
3.2.4 结构 .....	526
3.2.5 生产工艺 .....	527
3.2.6 应用 .....	528
3.3 钢包精炼用透气元件 .....	531
3.3.1 概述 .....	531
3.3.2 钢包透气元件材质、结构与性能 .....	532
3.3.3 透气元件冶金功能 .....	542
3.3.4 透气元件生产工艺 .....	550
3.3.5 透气元件现场使用与维护 .....	556
3.3.6 常见事故与预防措施 .....	559
3.4 透气元件发展趋势 .....	563
参考文献 .....	563
4 滑板 .....	567
4.1 滑动水口概述 .....	567

4.2 滑动水口对性能的要求和损毁机制 .....	569
4.2.1 滑动水口对性能的要求 .....	569
4.2.2 滑动水口的损毁机制 .....	570
4.3 滑动水口的材质与结构 .....	572
4.3.1 滑板的分类 .....	572
4.3.2 上下水口材质 .....	575
4.3.3 滑板的显微结构 .....	576
4.3.4 滑板的形状尺寸和装置机构 .....	578
4.4 滑板生产工艺 .....	580
4.4.1 铝碳、铝锆碳滑板的生产工艺 .....	580
4.4.2 滑板的复合工艺 .....	582
4.5 滑板水口发展趋势 .....	584
参考文献 .....	585
5 长水口、塞棒和浸入式水口 .....	586
5.1 概述 .....	586
5.2 材质及结构 .....	588
5.2.1 长水口 .....	588
5.2.2 整体塞棒 .....	597
5.2.3 浸入式水口 .....	607
5.3 分类 .....	620
5.4 制备 .....	621
5.4.1 主要原料 .....	621
5.4.2 主要工艺过程 .....	636
5.4.3 主要设备 .....	650
5.5 连铸三大件应用 .....	659
5.5.1 安装与烘烤 .....	659
5.5.2 长水口损毁形式、对策 .....	660

---

5.5.3 整体塞棒损毁形式、对策与应用 .....	662
5.5.4 浸入式水口损毁形式、对策与应用 .....	671
5.5.5 薄板坯连铸用浸入式水口开发与应用 .....	704
5.6 发展趋势 .....	712
参考文献 .....	715
<b>6 定径水口 .....</b>	<b>718</b>
6.1 定径水口概述 .....	718
6.1.1 定径水口应用领域 .....	718
6.1.2 定径水口性能要求 .....	720
6.1.3 定径水口损毁机理 .....	720
6.1.4 定径水口材质发展历史 .....	721
6.1.5 定径水口结构的发展历史 .....	723
6.2 定径水口结构设计 .....	725
6.2.1 定径水口设计依据 .....	725
6.2.2 定径水口特形设计 .....	727
6.2.3 长寿命的设计思路 .....	727
6.3 定径水口生产工艺 .....	729
6.3.1 生产原料 .....	729
6.3.2 定径水口生产过程 .....	740
6.4 定径水口的使用与维护 .....	741
6.4.1 常见事故及防止措施 .....	741
6.4.2 快速更换系统的应用 .....	742
6.4.3 中间包和水口烘烤制度 .....	745
6.4.4 定径水口的引流方式 .....	745
6.4.5 定径水口使用注意事项 .....	746
6.5 研究现状及发展趋势 .....	747
6.5.1 水口致密化的研究 .....	747

---

6.5.2 热震稳定性的研究 .....	748
6.5.3 材料改性技术研究 .....	750
6.5.4 生产工艺的优化研究 .....	752
参考文献 .....	753
7 薄带连铸用关键耐火材料 .....	756
7.1 钢铁薄带连铸用侧封板 .....	756
7.2 非晶薄带连铸用关键耐火材料 .....	762
参考文献 .....	764
索引 .....	765

# 1 概 论

---

## 1.1 基本概念

冶金功能耐火材料是钢铁冶金等工业用结构功能一体化材料<sup>[1,2]</sup>，包括透气元件、滑板、长水口、塞棒、浸入式水口、湍流控制器、侧封板等，除具有一般耐火材料的特性如耐高温、抗热震、抗侵蚀外，还通过材料配置或结构设计实现特定功能，如均匀钢液成分和温度、控制钢液流量及分布、促进夹杂物上浮、防止钢液氧化等。

## 1.2 技术概念

冶金功能耐火材料是支撑钢铁生产高效运行的关键辅助材料，主要体现在以下几点：（1）生产的安全性，作为与钢水接触的材料，功能耐火材料异常损坏或过度侵蚀均有可能引起钢水泄漏，甚至造成严重安全事故。如透气元件过度侵蚀造成的漏钢、浸入式水口使用过程中的非正常断裂引起的钢水外溅、塞棒过度侵蚀引起的控流失效、侧封板功能失效造成的漏钢等。（2）生产效率，冶金功能耐火材料是钢铁生产的关键环节，其性能好对钢铁生产效率有重要影响。透气元件、滑板使用中损坏、功能失效等均会下线更换，降低钢包周转次数；浸入式水口、塞棒、侧封板是连铸炉数的关键控制环节之一，材料的过度蚀损、冲刷以及非正常断裂等均会降低连铸炉数，进而影响钢铁生产效率。（3）钢坯质量，功能耐火材料的功能尤其重要，其作用是否发挥对钢坯质量有重要影响。透气元件的搅拌作用对均匀钢液成分和温度，促进合金化有重要影响；长水口、浸入式水口保护钢水避免二次氧化，同时浸入式水口控制结晶器流场的功能对促进夹杂物上浮、减少卷渣、稳定流场有重要作用；具有防堵塞功能的无硅无碳浸入式水口不仅可以降低对钢水的增碳、增硅，而且可以避免氧化铝在水口内部的附着，减少钢坯中引入大型夹杂物；镁碳质浸入式水口避免了钢水中引入氧化铝夹杂，有利于提高帘线钢的质量；中间包内设置合理结构的湍流控制器、优化堰坝组合、使用气幕挡墙等减少死区，可优化钢液流动路径，促进夹杂物上浮，改善钢坯质量；优化塞棒棒头形状，提高钢水控流灵敏度，减少结晶器内液面波动，降

低卷渣的可能性；整体塞棒棒头设置氩气通道，也可降低氧化铝附着，提高钢坯质量。因此功能耐火材料性能及服役行为对钢铁生产的安全性、效率，尤其是对高品质钢材生产有重要影响。

### 1.3 基本材料体系

#### 1.3.1 氧化物-石墨复合材料

滑板、长水口、塞棒、浸入式水口所用材料均为含碳耐火材料，它是以氧化物和鳞片状石墨为主要成分，以酚醛树脂、沥青等有机物作为结合剂热处理后形成的一种碳结合氧化物-石墨多相复合材料，如广泛使用的铝锆碳（氧化铝-氧化锆-石墨复合材料）滑板、铝碳质（氧化铝-石墨复合材料）长水口、铝碳质（氧化铝-石墨复合材料）整体塞棒、铝碳（氧化铝-石墨复合材料）-锆碳（氧化锆-石墨复合材料）复合浸入式水口等。氧化铝、氧化锆、氧化镁等氧化物具有熔点高、耐侵蚀的特点。鳞片状石墨熔点高，与耐火氧化物高温下不共熔；导热性能好，具有各向异性，宏观膨胀小，在温度变化时体积变化不大，因此石墨具有优良的抗热震性；另外石墨与熔渣润湿性差，具有优良的抗渣能力。因此氧化物-石墨复合材料具有优良的抗热震性和抗侵蚀性，在钢铁行业广泛应用。

氧化物-石墨复合材料中还经常引入少量添加物以便更有效地提升材料的性能，包括：（1）改善抗热震性，如添加低膨胀的熔融石英、锆莫来石或者单斜氧化锆等。（2）提高抗氧化性，含碳材料在高温下使用，其最主要的一个缺点是易氧化，通过添加 Si、SiC、 $B_4C$ 、 $AlSi_4C_4$ 、Al 等，在使用时优先与氧反应，改变材料的显微结构，提高致密程度，阻塞气孔等，提高含碳材料的抗氧化能力；另外，Si、Al 等在热处理或使用过程中能够形成陶瓷结合相，改善材料碳结合易氧化、强度低的问题，提高材料的抗侵蚀能力。（3）提高抗侵蚀，在材料中引入 BN、炭黑、 $ZrB_2$  等，改善材料的抗侵蚀性，提高功能耐火材料的使用寿命。

#### 1.3.2 刚玉-尖晶石质浇注料

透气元件目前的主流材料为刚玉-尖晶石浇注料，它是一种高纯铝镁浇注料，以刚玉、尖晶石、镁砂等高熔点氧化物为主要原料，使用铝酸盐水泥为结合剂，并添加一定量的微粉，通过浇注、高温烧结制成的一种复合耐火材料，物相中有刚玉、尖晶石和  $CA_6$  三种高熔点相，并形成了良好的结合，具有良好的抗热震性和抗渣性。刚玉-尖晶石浇注料中还经常引入少量的氧化铬以提高高温强度和抗冲刷性，改善服役性能。