

# 防堵塞锆酸钙-硅酸二钙-碳水口 耐火材料在钢铁工业的应用

**摘要:** 由于能形成铝酸钙液相,  $\text{CaZrO}_3\text{-}\beta\text{Ca}_2\text{SiO}_4\text{-C}$  复合耐火材料被用来防止或降低水口堵塞。研究了基于不同粒度级别的 CZ- $\beta\text{C}_2\text{S}$  和石墨的配方对致密度参数、常温耐压强度和抗热震性能的影响。同时,对添加抗氧化剂  $\text{B}_4\text{C}$  前后的配方进行了抗氧化试验。结果表明:中颗粒尺寸含量较高的配方具有好的体积密度、显气孔率和常温耐压强度,而碳含量高的配方致密化程度低。同时,  $\text{B}_4\text{C}$  增强了研究试样的抗氧化性能。

**关键词:** 水口;  $\text{B}_4\text{C}$ ;  $\text{CaZrO}_3\text{-}\beta\text{Ca}_2\text{SiO}_4\text{-C}$  复合耐火材料

**中图分类号:** TQ175.71

**文献标识码:** B

**文章编号:** 1673-7792 (2011) 05-0030-06

## 1 引言

当金属铝用作脱氧剂时(一种铝-镇静钢水),添加的铝与钢水中存在的氧反应所生成的氧化铝易集聚在水口孔的内表面上。这种在孔洞表面上的氧化铝集聚物制约了此处钢水的流动并引起内孔堵塞,从而给连续浇注操作造成困难。这种操作使连续浇注运行的质量变得更差,增加了生产的损耗,并且增加了必要水口通道的消耗数目。为了降低氧化铝杂质,在钢包冶炼状态下喷入了钙或在水口材料中直接加入钙(钙处理)。钙的加入量是根据钢水中的氧化铝含量而定。必须加入足够量的钙与氧化铝夹杂物反应以在炼钢温度下生成液态的铝酸钙化合物。图1表明在1585℃下氧化钙含量为38%~58%的铝酸钙是熔融态的。

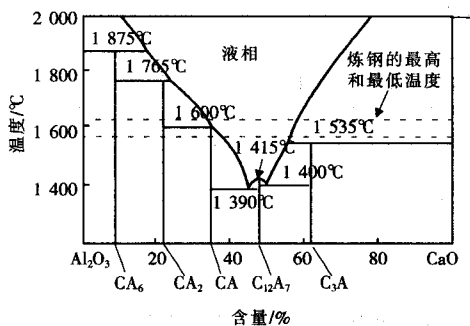


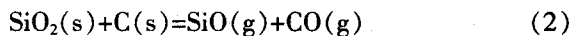
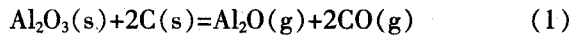
图1 基于相平衡态的  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$  二元化合物相图

用钙处理也不能常常消除堵塞,因为过量或不足量的钙加入到钢水中,形成的固体铝酸钙化合物可能是  $\text{CaO}\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$  和/或  $\text{CaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ , 后者造成水口堵塞。同时,用钙处理不适用于高硫钢

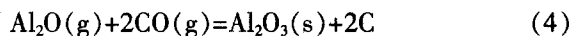
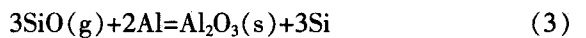
(硫含量高于0.012%),因为钙与硫反应生成的是固体的硫化钙(CS)而不能溶解氧化铝,硫化钙颗粒在炼钢温度下是固态的并且一起烧结后形成了粉末层,阻止了钢水的流动,这与氧化铝的结瘤相似。

尽管氧化铝-碳耐火材料通常用在钢包长水口和浸入式水口(SENs)上,但是根据反应式来看,其对氧化铝的沉积是非常敏感的。由于氧化硅是这些水口材料的主要杂质相,因此起关键作用。

在氧化铝-碳耐火材料中:



在钢水中:



根据 Dawson 的研究,可知结瘤出现在静止的钢水区域。

一些专利报道了试图通过使用  $\text{SiAlON}$  基的复合物和  $\text{AlN}$  生成一种炉衬以抑制氧化铝的沉积和水口堵塞。但是应注意的是  $\text{SiAlON}$  和  $\text{AlN}$  都是非常昂贵的耐火材料,因此增加了这些水口的成本。

同时,有人设计了一种能形成低熔点化合物的含有氧化钙/氧化硅的炉衬。但是氧化钙易产生水化,石灰水化会伴随着固有的膨胀造成强度的明显下降,从而导致耐火材料的开裂。

为了降低水化,锆酸钙被用来作为结瘤造渣剂,并且是在水口砖中引入氧化钙的潜在的水口耐火材料,且据报道是有效的结瘤抑制剂。推测其机理是引入锆酸钙材料中的氧化钙与氧化铝夹

杂物反应生成液态的铝酸钙，在水口砖中留下了氧化锆的微晶。

碳具有较好的抗热震性能和抗渣性能及对渣和熔体的较差的润湿性能，阻止了渣向耐火材料深处的渗透。由于这个原因，碳是商业耐火材料中的重要组成。因此含碳耐火材料比传统的氧化物耐火材料具有一定的优越性能。

特殊的耐火材料复合物的应用提高了水口砖及水口孔的表面的技术。例如，碳锆酸钙耐火材料被用作水口孔的内衬区域。这种耐火材料提供了氧化钙（锆酸钙中含有）与氧化铝反应的基础可生成低熔点的化合物，如  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  和/或  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 。然而只有孔表面附近的氧化钙与氧化铝反应，且一旦表面的氧化钙消耗完，耐火材料阻止额外氧化铝粘附和集聚的作用也就消失了。

有人提供了一种改进型的水口可以解决早期水口存在的技术问题。他们提到两种类型的早期水口技术：第1种优先的水口技术是由石墨和含有23%~36%CaO的锆酸钙（氧化锆烧结料）组成。这种锆酸钙中的氧化钙通过钢水的流动向水口孔表面迁移的量不够多，相应地氧化钙也不能完全地与非金属夹杂物（如氧化铝）反应。因此，早期的水口技术在阻止水口内氧化铝的集聚和沉积上没有效果。第2种早期的水口技术与第1种相似，但是其额外含有偏硅酸钙（ $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ）。据报道在第2种类型的水口技术中，硅酸钙克服了第1种类型的水口技术问题，是由于锆酸钙和偏硅酸钙的结合效果使氧化锆烧结料中的氧化钙能向表面迁移。

然而，关于第2种类型的早期水口技术，偏硅酸钙中较低的氧化钙含量不足以与钢水中的氧化铝反应。为了克服这个问题，将使用稳定的硅酸钙晶体（ $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  和  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ）。

## 2 试验过程

用于研究的原料为锆英石、磨细的石灰石（ $\text{CaCO}_3$ ,  $<90\mu\text{m}$ ）、鳞片石墨（C,  $200\mu\text{m}$ ）和碳化硼（ $\text{B}_4\text{C}$ ,  $<40\mu\text{m}$ ）。原料的化学组成和X-射线衍射分别示于表1和图2。

根据本文的研究， $\text{CaZrO}_3$ - $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  材料的制备是将含有38%的锆英石和63.299%的石灰石以及15%的斜锆石的组成物混合，然后在200MPa的压力下由单轴半干法压制，再经110℃整夜干燥后烧

制到1550℃（Mix.Z15）。为了制得砖型试样，烧结料经破碎磨细后分成3个粒度级别，即粗颗粒（ $500\sim 1000\mu\text{m}$ ）、中颗粒（ $90\sim 500\mu\text{m}$ ）和细粉（ $<90\mu\text{m}$ ）。另外，石墨按一定的颗粒级别（ $200\mu\text{m}$ ）并以固定质量比（10%）加入。砖的配方组成列于表2。混匀后，在200MPa的压力下经单轴压力机压制，经110℃干燥24h，然后埋入充填碳粉的氧化铝坩埚内，继而将坩埚放在电炉中缓慢升到1550℃保温2h。

表1 原料的化学组成/%

氧化物	锆英石	烧结石灰石	氧化锆	石墨
ZrO <sub>2</sub>	65.74	-	99.0	-
SiO <sub>2</sub>	34.01	0.53	0.30	6.23
CaO	-	98.09	-	0.56
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	1.17	-	1.99
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.10	0.07	-	2.07
TiO <sub>2</sub>	0.15	-	0.10	0.14
MgO	-	-	-	0.76
C	-	-	-	87.61
K <sub>2</sub> O	-	-	-	0.50
Na <sub>2</sub> O	-	-	-	0.14
SO <sub>3</sub>	-	-	-	-
Cl	-	-	-	-
灼减	-	-	-	-

表2 研究试样 I 25~ I 40 的配方设计及化学组成/%

试样	粗颗粒 (500~1000μm)	中颗粒 (90~500μm)	细粉 (<90μm)	
	Mix.Z15	Mix.Z15	石墨	Mix.Z15
I 25	45	15	10	30
I 30	40	20	10	30
I 35	35	25	10	30
I 40	30	30	10	30

注：Mix.Z15（经1550℃烧结含有38%的锆英石+63.299%的石灰石+15%的斜锆石）。

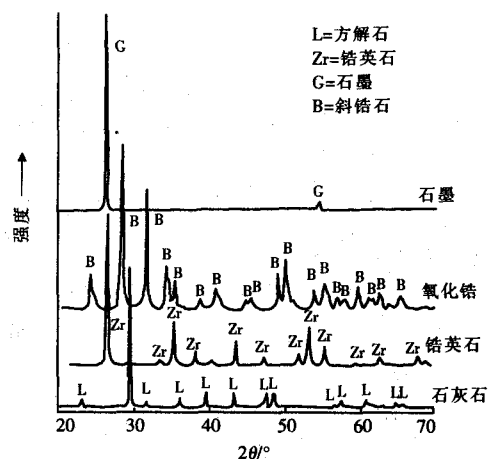


图2 石灰石、锆英石、氧化锆和石墨的XRD图

烧结试样的致密化参数如体积密度 (BD) 和显气孔率 (AP) 由阿基米德方法检测。收缩是通过测量试样烧制前后的直径来检测。同时常温耐压强度 (CCS) 是通过液压机 (SEIDNR - Riedlinger 型, 德国) 检测的。对原料和烧结试样的相组成进行了 XRD 试验研究, 使用的是带 Ni 过滤的 Cu-K $\alpha$  射线、扫描速度为  $1^{\circ}\cdot\text{min}^{-1}$  的菲利普 1730 衍射仪。烧结试样的微观结构和微量化学使用扫描电子显微镜 (SEM, JXA-840A 电子探针显微仪, JEOL) 及 EDAX 仪器分析。根据 DIN 标准检测了烧结试样的抗热震性能。抗氧化性能试验是通过计算在恒定温度  $1\ 100^{\circ}\text{C}$  下不同次数的质量损失百分比来测量的。另外通过计算每个氧化试样的氧化层的上部 and 侧部截面积的平均值研究了氧化层的厚度, 同时也对氧化层进行了微观结构研究。因此利用了扫描电子显微仪 (SEM) 对氧化层进行了观测。

### 3 结果与讨论

原料的化学分析列于表 1。很明显, 本次研究使用了高纯度的锆英石和石灰石。锆英石含有氧化锆和氧化硅 (分别是 65.74% 和 34.01%) 和少量的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  及  $\text{TiO}_2$ 。然而  $\text{CaO}$  (98.1%) 是烧结石灰石的主要成分, 另外含有少量的氧化物杂质如  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 。进口的鳞片石墨含有 87.61% C, 还有 6.23%  $\text{SiO}_2$ 、1.99%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  及 2.07%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、0.56%  $\text{CaO}$ 、0.14%  $\text{TiO}_2$ 、0.76%  $\text{MgO}$  和少量的 0.14%  $\text{Na}_2\text{O}$  与 0.50%  $\text{K}_2\text{O}$ 。

原料的 X-射线衍射图示于图 2。从图中可以看出锆英石、氧化锆和石灰石都是单纯的类型, 因为检测的主要光谱线是在锆英石全部是锆英石矿物的情况下出现的, 然而检测到的方解石矿物线是在石灰石的情况下出现的, 同样斜锆石  $\text{ZrO}_2$  的线是在氧化锆的情况下出现的。另外只有石墨相的线是在鳞片石墨的情况下检测出的。这些结果与化学分析有较好的一致性。

图 3 示出了试样 I 25~I 40 的体积密度和显气孔率。从试样 I 25 到试样 I 35 在细粉部分及石墨含量不变的情况下其体积密度随着中颗粒尺寸的增加和粗颗粒比例的下降而增加。然而, 显气孔率的表现却与此方向相反。这主要是因为中颗粒与粗颗粒相比具有较高的体积比表面积, 从而

增强了颗粒堆积导致在砖烧制过程中优良的烧结。因此在致密化过程中出现了较高的驱动力。相反, 从试样 I 35 到试样 I 40, 体积密度降低且显气孔率增加。此种情况是在粗颗粒和细粉相同比例情况下, 粉体堆积和粒度尺寸分布不能足够地增加致密化过程。试样 I 35 具有优良的致密化与烧结, 分别示于图 4 和图 5, 与其它试样相比具有较高的收缩率 ( $\sim 0.66\%$ ) 和常温耐压强度 (16.91MPa)。

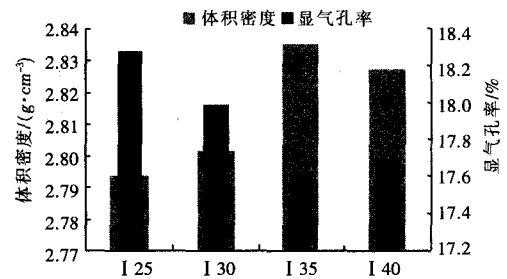


图 3 1 550°C 烧后试样 I 25~I 40 的体积密度和显气孔率

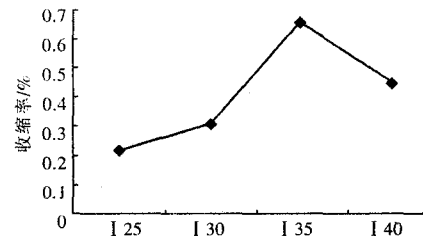


图 4 1 550°C 烧后试样 I 25~I 40 的收缩率

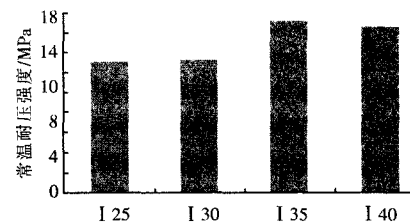


图 5 1 550°C 烧后试样 I 25~I 40 的常温耐压强度

由于石墨的存在, 所有试样均表现出较高的抗剥落性能。这些试样在承受大于 30 次  $1\ 000^{\circ}\text{C}$  风冷循环后并没有明显的开裂迹象。图 6 示出了试样 I 25~I 40 热震 30 次循环后的常温耐压强度 (CCS)。其常温耐压强度达到了与原试样一样的水平。但是在经过抗热震 (TSR) 循环后其耐压强度下降, 这是由于微裂纹的形成降低了耐压强度。

从以上的研究看出, 与其它试样相比试样 I 35 的组成 (含有 35% 粗颗粒、35% 中颗粒、30% 细粉) 具有较高的致密化参数和常温耐压强度,

以此来选择和优化石墨的加入量，为制备具有优良工艺性能的砖做准备。

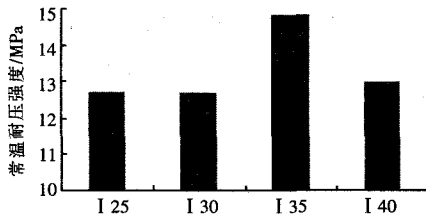


图6 TSR试验后试样 I 25~ I 40 的常温耐压强度

为了达到较好的抗热震性能应把石墨控制在一个较高的水平，同时为了具有优良的工艺性能石墨应尽可能低。为此，Mix.Z15 被破碎，磨细并且分级成 I 35（精选试样）组成的粒度尺寸级别，选择石墨的加入量为 8%（低加入量）和 12%（高加入量），试样 I 35 中石墨的确切加入量为 10%（中等加入量），见表 3。

表3 试样 g8-g12 的配方设计及性能

配方设计	g8	g12
Mix.Z15		
粗颗粒 (500~1 000 $\mu$ m)	35.00	35.00
中颗粒 (90~500 $\mu$ m)	27.00	23.00
细粉 (<90 $\mu$ m)	30.00	30.00
石墨		
中颗粒 (200 $\mu$ m)	8.00	12.00
性能		
体积密度/(g·cm <sup>-3</sup> )	2.88	2.75
显气孔率/%	16.04	18.48
收缩率/%	0.88	-0.22
常温耐压强度/MPa	19.10	11.70
抗热震性能 (TSR)		
次数	>30	>30
热震后耐压强度/MPa	15.18	9.44

注：Mix.Z15（经 1 550℃烧结含有 38%的锆英石+63.299%的石灰石+15%的斜锆石）。

从表 3 可以看出，由于石墨的体积密度低（~2.26g·cm<sup>-3</sup>），从含有 8%石墨的试样 g8 到含有 12%石墨的试样 g12，体积密度随着石墨加入量的增加而降低，然而显气孔率的表现却与之相反。同时，如表 3 所示，收缩率和常温耐压强度都随着石墨的加入量增加到 12%而降低。这主要是由于低石墨含量的试样达到了较好的致密化和堆积。然而，试样的耐火性能（如 TSR）在承受 >30 次 1 000℃内冷循环后并没有明显的裂纹迹象。但是如表 3 所示，通过其抗热震后的常温耐压强度研究表明，在增加热循环后由于一些微裂纹的生长

导致了其堆积度的降低。根据上述结果，试样 g8 优化为最终的产品以便制砖为工业应用服务，并且根据相组成、微观结构以及在加入抗氧化剂碳化硼的情况下进行抗氧化性能研究。

图 7 示出试样 g8 的 XRD 图谱。从图中可以看出，此时检测到的主要相为锆酸钙（CaZrO<sub>3</sub>，CZ）、 $\beta$ -硅酸钙和石墨及一些钙的锆酸盐及硅酸盐（CZS）。

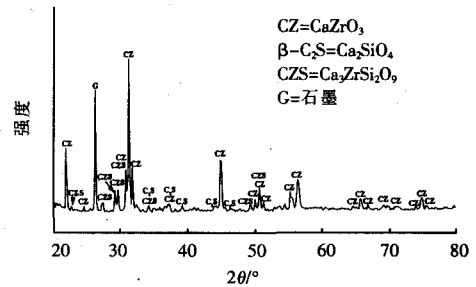


图7 1 550℃烧后试样 g8 的 XRD 图

一些材料微观结构及微量化学决定了其工艺性能。表 4 示出了含有 8%石墨的试样 g8 的微量化学分析。研究中发现，在基质中点 1 及一些被硅酸锆钙相所包围的点 2、点 3 和点 7 都检测到分布有完整的黑色鳞片石墨。另外，在基质中石墨颗粒的边界点 4 和点 5 发现有锆酸钙的圆形晶粒。在石墨晶粒连接处点 6 发现有  $\beta$ -硅酸钙相。石墨颗粒周围硅酸锆钙相的集聚增强了砖的堆积及一些工艺性能。

表4 试样 g8 的点分析/%

元素	点 1	点 2	点 3	点 4	点 5	点 6	点 7
C	100	78.74	51.81	16.01	9.14	9.02	10.52
O	-	13.16	7.12	15.57	21.94	38.72	25.61
Si	-	0.59	4.66	-	1.75	12.16	10.26
Ca	-	6.67	22.03	20.40	23.37	39.27	24.59
Zr	-	0.83	14.39	48.02	43.81	0.83	29.02

由于试样 g8 的高致密度和优良的力学性能以及较好的抗热震性能，研究其中添加 0.5%和 1%的 B<sub>4</sub>C（作为抗氧化剂）对其工艺性能和抗氧化性能的影响。

#### 4 B<sub>4</sub>C（抗氧化剂）对砖 g8 性能的影响

表 5 给出了试样 B I 和 B II 组成。将含有 0.5%和 1%B<sub>4</sub>C 的试样混匀后，在 200MPa 的压力下经单轴压力机半干法压制，然后经 110℃干燥

24h 后埋入充填碳粉的氧化铝坩埚内; 缓慢升温到 1 550℃且保温 2h。对烧后试样的致密化参数、耐压强度、相组成、耐火性能、微观结构以及抗氧化性能进行了研究。

表 5 试样 B I 和 B II 的配方设计及性能

配方设计	B I	B II
Mix.Z15/%		
粗颗粒 (500~1 000μm)	34.852	34.650
中颗粒 (90~500μm)	26.865	26.730
细粉 (<90μm)	29.850	29.700
石墨/%		
中颗粒 (200μm)	7.96	7.92
B <sub>4</sub> C (<40μm)	0.5	1.0
性能		
体积密度/(g·cm <sup>-3</sup> )	2.92	2.84
显气孔率/%	14.36	15.17
收缩率/%	1.10	-0.44
常温耐压强度/MPa	22.65	14.07
抗热震性能 (TSR)		
次数	>30	>30
热震后耐压强度/MPa	16.16	7.28

注: Mix.Z15 (经 1 550℃烧结含有 38%的锆英石+63.299%的石灰石+15%的斜锆石)。

根据含有 1%的 B<sub>4</sub>C 的试样 B II 的 X-射线衍射图谱, 可知检测的主要相为锆酸钙、硅酸二钙、石墨和硅酸锆钙。但是在 B II (含有 1%的 B<sub>4</sub>C) 中还检测到了一些赛黄晶 (硅酸硼钙, CaB<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) 的峰线。这些相的形成是由于在基质中 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 溶解到硅酸钙相中 [在还原气氛下 B<sub>4</sub>C(s)+6CO(g)=2B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+7C(s)], 并且对含有 B<sub>4</sub>C 试样的致密化参数的提高起促进作用。

试样 B I 和 B II 的体积密度和显气孔率的结果列于表 5。与其它试样相比, B I 显示了较高的体积密度 (2.92g·cm<sup>-3</sup>) 和较低的显气孔率 (14.36%)。这主要是由于液相参与了少量硅酸硼钙的形成。在烧结温度下液相形成于颗粒之间且在冷却过程中结晶通过以下方式提高了致密化: i) 增强了颗粒固溶体的重排; ii) 通过液相增强了物质迁移; iii) 填充气孔。

由于液相分布的主要作用是增加烧结, 在冷却过程中生成了固相从而增加致密化, 这对于实现烧结材料的必要性能却是关键的。例如, 试样 B II (含有 1%的 B<sub>4</sub>C) 与试样 B I (含有 0.5%的 B<sub>4</sub>C) 相比具有较低体积密度 (2.84g·cm<sup>-3</sup>) 和较高气孔率 (15.17%)。这主要是由于较低黏度的硅酸硼钙的液相形成量过多导致颗粒的堆积不充分

所致。同时较高温度下一些液相的蒸发导致一些闭口气孔开裂并充填了液相而造成试样体积容量的增加。相应地如表 5 所示, 试样 B I 与试样 B II 相比其收缩率和常温耐压强度都有所增加。

通过 SEM 和 EDAX 对含有 1%的 B<sub>4</sub>C 的试样 B II 进行微观结构和微量分析。黑色鳞片石墨示于表 6 中的点 1。另外, 一些含硼的硅酸钙固溶体的聚集处也检测到有包裹的黑色鳞片石墨 (表 6 中的点 2、点 3 和点 4)。EDAX 仪器检测不到存在有硼元素。这些聚焦物检测到含有一些锆, 如点 5 所示。

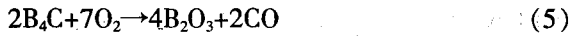
表 6 含 1%的 B<sub>4</sub>C 试样 B II 的点分析/%

元素	点 1	点 2	点 3	点 4	点 5
C	86.58	80.40	80.02	56.85	21.93
O	8.81	15.27	16.66	33.33	47.27
Si	0.68	0.19	0.33	1.61	8.36
Ca	3.93	4.14	2.99	8.21	14.41
Zr	-	-	-	-	8.03

所有试样都表现出高的抗热震性能, 它们在承受大于 30 次 1 000℃风冷循环后并没有明显的裂纹迹象。表 5 列出了试样 g8、B I 和 B II 经 TSR 试验后的常温耐压强度。与原试样相比, 经 TSR 试验后试样的常温耐压强度下降。这主要是由于热震试验后微裂纹形成的结果。

试样 g8、B I 和 B II (分别含有 0、0.5%和 1%的 B<sub>4</sub>C) 的氧化行为是通过将 1 100℃烧后试样切割后其氧化层厚度的质量变化来检测的。分析可知, 从试样 g8 到试样 B II, 其质量损失随着氧化的下降而降低, 这是由于添加和增加了 B<sub>4</sub>C 的含量造成的。同时, 通过计算每个圆柱形试样的上部和侧部区域的平均数对氧化层厚度进行了检测。在此种情况下, 从试样 g8 (不含 B<sub>4</sub>C) 到试样 B I 和 B II (分别含有 0.5%和 1%的 B<sub>4</sub>C) 氧化层厚度的变化随着试样中 B<sub>4</sub>C 添加量的增加而降低, 还可清晰地观察到氧化与非氧化区域。在本研究中, 可以观察到非氧化层颜色的变化从亮灰色 (g8, 没有添加 B<sub>4</sub>C) 到黑褐色 (B I, 含 0.5%的 B<sub>4</sub>C) 再到黑色区域 (B II, 含 1%的 B<sub>4</sub>C)。同时, 还可观察到从试样 g8 到试样 B II 氧化层区域 (白色区域) 减少。总的来说, 在氧化初期阶段, 总的氧化速率由试样表面的化学反应速率控制。随着氧化的进行, 在表面逐渐形成氧化的气孔层,

反应由界面移向内部。在此情况下，氧气必须通过该层扩散到反应界面。总之，所有试样都是由碳元素的氧化引起了质量损失。在表面的碳元素与周围环境中的氧反应生成一氧化碳(CO)或二氧化碳(CO<sub>2</sub>)。含碳气体从耐火材料试样中逸出，从而导致了质量损失。然而，与原试样(g8)相比，添加有B<sub>4</sub>C试样B I和B II(B<sub>4</sub>C分别为0.5%和1%)的质量损失的百分比(基于原试样的总质量)和氧化层厚度有所减少。这主要是由于碳化硼的加入阻碍了碳元素的氧化，碳化硼保护碳元素氧化按照以下两种机理：首先是碳化硼与氧的亲合力较高，根据下面的化学平衡式发生反应：



碳化硼的氧化反应完成后，才会开始碳元素的氧化；其次认为碳化硼降低碳元素氧化的机理是在耐火试样外表面形成了玻璃的防护连接体，玻璃的防护层显然是初使的碳化硼与残余的耐火材料组成反应生成的氧化硼共同作用的结果。在这种情况下，氧化硼与锆酸钙和硅酸二钙反应生成玻璃相的硅酸锆钙。在冷却过程中，玻璃相层形成了一个阻碍了氧气与耐火试样基体内单体碳分子的通道阻挡层，因而增加了其抗氧化能力。

试样g8和B II(B<sub>4</sub>C含量分别为0和1%)经1 100℃烧后保温60min，可以观察到在试样g8(B<sub>4</sub>C含量为0)中有一些大的开口气孔的生成，石墨(试样中心)与通过此处的氧气反应后轻易地被氧化掉了。与此对比，在试样B II(含有1%

(上接第29页)

对比本文研究的耐火砖和含有60%工业Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的耐火砖，用于高炉内衬中，在1 350℃被炉渣腐蚀的程度和在1 400℃被氧化铁腐蚀的程度几乎是一样的。但是，SiC耐火材料具有很高的常温耐压强度、抗腐蚀性能和较好的热传导性，所以SiC耐火材料更适合于用在高炉内衬中。

## 5 结论

通过研究黏土结合SiC耐火材料的致密性和一些技术参数，得到如下结论：

(1) 含20%SiC和40%SiC时致密度高，具有很高的荷重软化温度，对炉渣和氧化铁有很强的

的B<sub>4</sub>C)观察到了闭口的微观结构，含有硼的硅酸钙玻璃相封闭了开口气孔，因而阻止了石墨颗粒表面的进一步氧化。

## 5 结论

1) 本文对含有CZ-βC<sub>2</sub>S-C成分的耐火材料的不同颗粒级别对其致密化参数和力学性能进行了研究。与粗颗粒级别相比，含有高含量中颗粒级别的配方具有较高的比表面积，相应地增加了颗粒堆积，从而在烧成过程中达到了优良的烧结。

2) 由于石墨的存在，所有的试样都具有较高的抗热震性能，然而其致密化参数却变差了。

3) 由于硅酸硼钙液相的形成，碳化硼增强了研究试样的抗氧化性能。因此，随着试样中B<sub>4</sub>C含量的增加氧化层厚度有所下降。试样抗氧化试验后的微观结构表明硅酸硼钙液相的存在形成了一个阻碍氧气与耐火材料组成基体内碳元素通道阻挡层，从而达到了较高的抗氧化性能。

4) 砖B I含有34.83%粗颗粒、26.87%中颗粒和29.85%细粉的CZ-βC<sub>2</sub>S和7.96%的石墨以及0.5%的B<sub>4</sub>C，具有较高的工艺性能。相应地在钢铁工业中被优先应用，尤其是在降低或防止水口堵塞的中间包水口和浸入式水口(SENs)上应用。

刘会林 编译自《The Refractories Engineer》，  
2010, No.1: 14-20

杨 杨 校

收稿日期：2011-04-26

抗腐蚀能力，适用于高炉内衬的上部和中间区域。

(2) 基于其高SiC含量、热震稳定性、抗氧化性和耐火度，含40%SiC和60%SiC耐火砖可以用来生产陶瓷烧结所用的窑车和烧箱。尽管含60%SiC的砖有较低的致密度，但SiC含量增多会增大材料的热传导性。

崔曦文 闵庆峰 编译自《The Refractories  
Engineer》，2010, No.11: 14-18

杨 杨 校

收稿日期：2011-04-11

# 防堵塞锆酸钙-硅酸二钙-碳水口耐火材料在钢铁工业的应用

作者: [刘会林 \(编译\)](#), [杨杨 \(校\)](#)  
作者单位: [不详](#)  
刊名: [耐火与石灰](#)  
英文刊名: [Foreign Refractories](#)  
年, 卷(期): 2011, 36(5)

本文链接: [http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical\\_gwnhc1201105009.aspx](http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical_gwnhc1201105009.aspx)