

酸性炉渣基电弧炉炉衬用耐火材料 发展探析与展望

王长伟, 孙树臣, 肖发新, 涂赣峰

(东北大学冶金学院, 辽宁 沈阳 110819)

摘要: 以熔炼废弃的汽车尾气净化催化剂为代表的酸性炉渣基电弧炉冶炼的特点为冶炼温度高、耐火材料腐蚀严重、炉衬使用寿命短。基于此特征, 分析了酸性玻璃态熔渣对耐火材料的腐蚀机理, 并综述了酸性炉渣基电弧炉炉衬用耐火材料的研究现状, 从 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 材料、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ 复合材料、含铬材料、致密化含锆(铬)材料以及碳质和碳化物耐火材料几个角度, 分析和比较了这几类耐火材料应用于酸性炉渣基电弧炉炉衬用耐火材料的优缺点, 展望了这几类耐火材料在酸性炉渣基高温电弧炉冶炼中应用的可行性, 提出含锆致密化耐火材料在高温(1600℃)酸性炉渣基电弧炉冶炼中具有较广阔的应用前景。

关键词: 废催化剂; 酸性玻璃态熔渣; 腐蚀机理; 含锆耐火材料; 含铬耐火材料; 致密化

中图分类号: TQ175.71 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2023)10-0796-10

引用格式: 王长伟, 孙树臣, 肖发新, 等. 酸性炉渣基电弧炉炉衬用耐火材料发展探析与展望[J]. 中国材料进展, 2023, 42(10): 796-805.

WANG C W, SUN S C, XIAO F X, *et al.* Development Analysis and Prospect of Refractory Materials for Acid Slag-Based Arc Furnace Lining: A Review[J]. Materials China, 2023, 42(10): 796-805.

Development Analysis and Prospect of Refractory Materials for Acid Slag-Based Arc Furnace Lining: A Review

WANG Changwei, SUN Shuchen, XIAO Faxin, TU Ganfeng

(School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China)

Abstract: Represented by melting scrap automobile exhaust catalyst, the smelting characteristic of acidic slag-based electric arc furnace (EAF) is short service life of brusque due to serious corrosion of furnace lining refractories with high temperature. Based on this feature, this paper analyses the corrosion mechanism of refractory by acidic vitrified slag and summarizes the research status of refractories that using in acidic slag-based EAF. The advantages and disadvantages of refractories used in acidic slag-based EAF lining are compared and analyzed, including $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ refractory, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ composites, refractories containing chromium, pyknotic refractories containing zirconium (chromium), carbonaceous and carbide refractories. The feasibility of applying in high temperature acid slag-based EAF of these refractories is prospected. It is proposed that the densified refractories containing zirconium will have a broad application prospect in high temperature (1600℃) acid slag-based EAF.

Key words: scrap catalysts; acidic vitrified slag; corrosion mechanism; refractories containing zirconium; refractories containing chromium; densification

1 前言

电弧炉利用电极产生的高温电弧进行金属的冶炼, 其电弧温度可达 4000~6000℃, 能量密集, 热效率高, 是火法冶金工业, 尤其是炼钢所应用的重要高温熔炼炉之一^[1,2]。据世界钢铁协会的数据^[3], 2020 年全球 26.3%(质量分数, 下同)的粗钢产自电弧炉, 产量达到 4.938 亿吨。但由于废钢短缺、回收机制不完善及电价

收稿日期: 2021-09-14 修回日期: 2022-01-29

基金项目: 国家重点研发计划项目(2019YFC1907504); 东北大学
基本科研业务费资助项目(N2125033)

第一作者: 王长伟, 男, 1997 年生, 硕士

通讯作者: 孙树臣, 男, 1971 年生, 教授, 硕士生导师,

Email: sunsc@smm.neu.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202109011

成本高等原因^[1]，同时期我国这一数据仅为 9.2%，远远低于发达国家平均水平。图 1 为近年来中国与世界其他地区电弧炉粗钢产量占粗钢总产量的百分比统计图，2018 年以来，与世界其他地区电弧炉产钢占比逐年增加不同，我国的电弧炉产钢占比持续下降。随着我国废钢循环产业链的不断完善，钢铁行业中的落后产能持续淘汰^[1]，电弧炉在我国有广阔的发展前景。

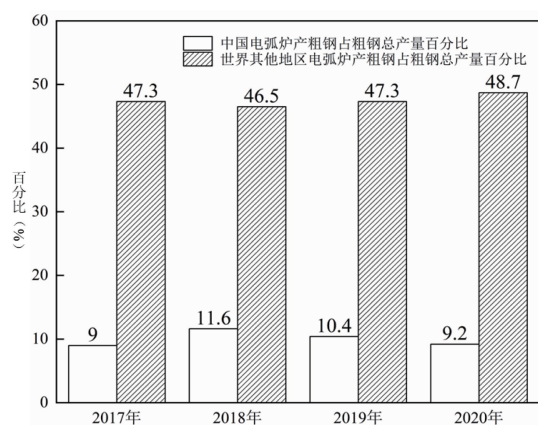


图 1 中国及世界其他地区电弧炉产粗钢占粗钢总产量百分比柱状图^[3]

Fig. 1 Histogram of crude steel produced by electric arc furnace as a percentage of total crude steel output in China and other parts of the world^[3]

在炉料激烈运动的电弧炉高温熔炼过程中，电弧炉炉衬耐火材料是实现该过程正常运行所必不可少的基本保障^[4]。根据炉渣类型和所用耐火材料性质的不同，电弧炉可分为酸性炉渣电弧炉和碱性炉渣电弧炉。上述炼钢用电弧炉大多为碱性炉渣电弧炉，炉渣碱度大于 1，而酸性炉渣没有脱硫、脱磷的作用，所以现阶段我国酸性炉渣电弧炉的应用较少，目前炉体内衬使用的大都是抗碱性炉渣性能较好的碱性耐火材料，如镁碳砖、镁铬砖等。因此，我国每年产出数量极为庞大的副产品碱性炉渣，根据估算，2019 年我国电弧炉炼钢生产中产出的炉渣大约为 0.2 亿吨^[3, 5]。如此大量的炉渣积存，若处理不当，其中含有的铬、铅、镉等重金属元素可能造成环境污染，对生物健康、生态环境平衡造成巨大的潜在威胁^[6]。

酸性炉渣基电弧炉的炉渣为酸性，内衬使用的是酸性或中性耐火材料。相对于碱性熔渣，酸性熔渣对环境更为友好，当酸性熔渣中的 SiO_2 含量较多时，会形成与玻璃在微观结构上相似的酸性硅酸盐渣，这是一种缓慢冷却也不会结晶的无定形非晶态材料，即玻璃态熔渣（下文简称“玻璃渣”）。Stéphane 等^[7]的研究认为非晶态硅酸盐材料在酸性环境下受到腐蚀时，氧化物的溶解不一致

会使硅酸盐表面生成一层富硅的保护层，从而将有害金属固定在炉渣中^[8, 9]，且玻璃化程度（非晶体材料含量）越高，固定效应越好^[10]，从而使污染环境、危害动植物健康的风险大大降低。基于此特性，很多工业废弃物处理程序，如皮革工业废弃物处理、垃圾焚烧飞灰处理等都适用于此高温玻璃化过程^[11-14]，该过程是一种有效的金属污染物固定方法^[15]。同时，此玻璃渣还可作为制备微晶玻璃的原料被二次利用。酸性炉渣的玻璃化过程已被证明是废弃资源无害化、二次利用的成功范例。

酸性炉渣基电弧炉熔炼可用于二次资源中有价金属的回收和无害化处理，其中一个很重要的熔炼过程就是废弃的汽车尾气净化催化剂的电弧炉熔炼。废弃的汽车尾气净化催化剂主要由载体组分（成分为 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 或堇青石等氧化物）及活性组分（成分为铂、钯、铑 3 种贵金属）组成，将该催化剂破碎、细磨后，与捕集金属和熔剂及少量焦炭一同配料、造粒，投入电弧炉中熔炼，利用高温下（1420 $^{\circ}\text{C}$ 以上）铁或铜等捕集金属对催化剂中铂族金属亲和性强的原理，使催化剂中的贵金属活性组分在金属熔液中富集，而催化剂的载体组分则与加入的 SiO_2 、 CaO 等熔剂造渣进入玻璃渣中^[16, 17]，实现有价金属资源的高效率无害化回收。根据捕集剂、熔剂配料的不同，电弧炉运行温度不同，最高可达 1600 $^{\circ}\text{C}$ ，此时的炉料对耐火材料的冲刷运动较为激烈。并且熔炼时为还原目标金属的氧化物而加入了碳，使炉中呈还原气氛，因而对电弧炉的炉衬耐火材料提出了较高的性能要求。现有的耐火材料在上述电弧炉中的寿命较短，在中试试验的小型电弧炉中，大约 2 个月就需要更换一次炉衬，限制了此工艺的工业化应用。本文针对酸性炉渣基耐火材料电弧炉熔炼存在的炉衬使用寿命短的问题，分析了酸性玻璃渣腐蚀耐火材料的机理，综述了近年来国内外适用于高温酸性熔渣基电弧炉的耐火材料的开发及研究，分析了这些材料在高温酸性熔渣基电弧炉中应用的可行性，并展望了未来酸性熔渣基熔炼炉用耐火材料的发展趋势。

2 酸性玻璃渣对耐火材料的腐蚀机理

在硅酸盐熔渣中， $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 三元结构（CAS）和 $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 四元结构（CMAS）是工业应用最广泛、受到关注最多、研究工作最成熟的 2 种基础渣型^[18]。这 2 种铝硅酸盐玻璃具有由大量的硅氧四面体和少量的铝氧四面体通过桥接氧原子连接而形成的连续网格型结构，这种结构使 CAS 和 CMAS 成为无定形非晶体且粘度较高；而 CaO 和 MgO 等碱性氧化物被称为网格改性剂，一方面可以平衡铝氧四面体（ AlO_2^- ）的负电荷，另一方面可以破坏网格结构，释放非桥接氧原子。因此，

在合理范围内添加 CaO 和 MgO , 可以降低相同温度下熔体的粘度并提高溶体结晶度^[18, 19]。在熔渣中适当配入 CaO 和 MgO 提高碱度, 可以降低熔炼温度, 有利于耐火材料使用寿命的提升, 而加入过多则会导致熔渣粘度大幅降低, 增强对耐火材料的渗透作用, 同时过多的碱性氧化物对酸性耐火材料的化学侵蚀也会更加剧烈, 不利于耐火材料的稳定性, 且结晶度过高不利于玻璃渣对污染物的固定。废催化剂的载体多为 Al_2O_3 或 SiO_2 ^[20, 21], 有的还含有 MgO (堇青石载体等) 和 CaO 以及少量 Fe_2O_3 和 MnO_2 等杂质, 因此以 CMAS 四元结构为目标渣系进行熔炼是较为经济合理的。现阶段, 针对电弧炉中抗 CMAS 玻璃渣腐蚀用炉衬耐火材料的研究较少, 考虑到实际上大部分硅基玻璃熔体结构的相似性 (即前述以硅氧四面体为基体形成的连续网格结构), 且其高温性质也较为相似, 在工业应用中长期接触其它硅基玻璃熔体并具有较长寿命的耐火材料在 CMAS 渣型的电弧熔炼炉中也可能有较好的应用前景。

熔渣对耐火材料的腐蚀是一个复杂的过程, 涉及的影响因素很多, 例如熔渣和耐火材料的化学成分、酸碱度, 熔渣的粘度与表面性质, 熔炼气氛, 耐火材料的物理性能 (气孔率、高温抗折强度等) 及其成分在熔渣中的溶解度极限 (即耐火材料组分在熔渣中达到饱和状态时的浓度) 等^[22-25]。另外, 不同于其他熔炼炉, 电弧炉利用高温电弧对炉料进行加热, 产生的电磁场对熔渣的性质有重要影响, 例如改变熔渣对耐火材料的润湿性及渗透动力学, 影响不同物相的形成与分布等^[26, 27], 从而影响着熔渣对耐火材料的侵蚀。现阶段, 国内外鲜有电弧炉电磁场对酸性玻璃态熔渣侵蚀耐火材料影响的研究。玻璃渣对耐火材料的侵蚀可以分为 2 种类型, 即渗透侵蚀和化学腐蚀^[23]。

研究人员对燃气轮机涡轮叶片热障涂层受 CMAS 腐蚀机理的研究表明^[28-31], 玻璃渣渗透进耐火材料的开口气孔并凝固时, 由于玻璃渣为非晶体, 在微观上不具有晶体材料的各向异性, 且其韧性较差, 热膨胀系数与耐火材料也有很大差异, 会导致受渗透的耐火材料表层应变容限大幅降低, 形成分层、分块, 此为耐火材料被渗透侵蚀的过程, 被侵蚀的耐火材料易受损剥落, 导致寿命降低 (图 2)。

当耐火材料初次在高温下接触熔渣时, 它与熔渣的组成体系是热力学不平衡的, 在体系达到热力学平衡之前, 耐火材料与熔渣之间发生物质交换的边界层持续进行传质过程, 使耐火材料与熔渣的成分趋于均匀, 直到边界层成分达到与熔渣高度相似、固体材料完全溶解或熔渣中的耐火材料成分含量达到溶解度极限, 此过程为耐火

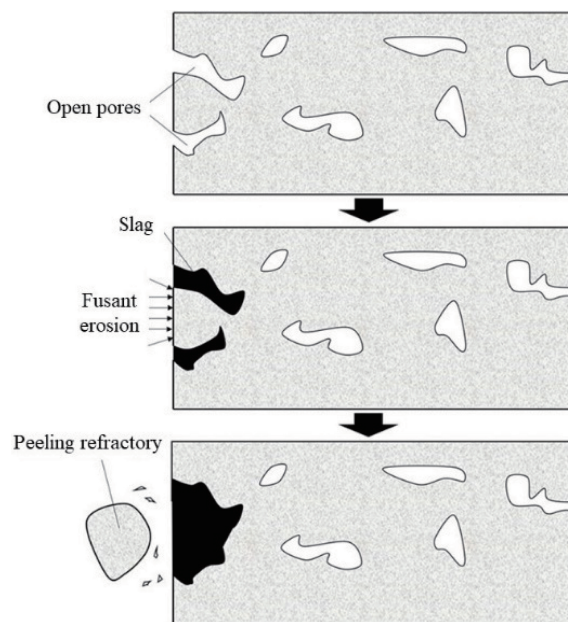


图 2 熔渣渗透侵蚀导致耐火材料剥落过程示意图

Fig. 2 Diagram of refractory spalling caused by penetration erosion of slag

材料的化学腐蚀^[23]。利用 FactSage 8.0 软件可以较贴合实际地模拟炉渣对耐火材料的化学腐蚀过程, 基于耐火材料与熔渣组成的系统自由能最小化原则, 软件可以计算出特定温度下二者发生的反应及反应平衡, 对确定高温下反应层的相组成以及分析材料的腐蚀机理有很大帮助^[32]。

耐火材料的渗透侵蚀与化学腐蚀相互促进, 熔渣随着渗透不断增大与耐火材料的接触面积, 使化学腐蚀加快; 化学腐蚀使耐火材料边界层结构变得疏松多孔, 使熔渣更易渗透进耐火材料。对于特定炉渣来说, 优质的耐火材料不仅需要具有较高的高温强度、荷重软化温度以及较强的抗热震性等优越的高温物理性能, 而且可以通过防止炉渣对其渗透、溶解而具有较长的使用寿命。除了降低耐火材料的气孔率即提高致密度等改变表面性质的方式使耐火材料相对于熔渣的润湿性降低之外, 耐火材料一般存在 2 种机制来阻止熔渣的渗透与溶解: ① 在耐火材料表面与熔渣接触时, 使其成分与玻璃渣快速且彻底地发生反应, 在耐火材料与炉渣接触的界面生成一层致密的“屏障”, 即高熔点晶体边界层 (如钙长石晶体、铝酸钙晶体、尖晶石晶体等^[22, 28, 33-35]) 或高粘度熔体边界层, 防止炉渣对耐火材料的继续渗透、溶解, 抵抗其冲刷; ② 耐火材料的成分在炉渣中的溶解度较低, 难与熔渣发生反应, 此种耐火材料一般不会产生明显的边界层, 致密度较高, 可防止熔渣产生剧烈的渗透侵蚀^[23, 32, 36]。

3 酸性炉渣基电弧炉用耐火材料研究现状

目前, 研究者对耐火材料抗炉渣侵蚀性的研究除了使用实际工业生产中服役失效的耐火材料, 大多是利用

耐火材料高温抗侵蚀实验方法模拟工业生产时熔渣对耐火材料的侵蚀,以耐火材料实验前后的质量变化率、熔渣对耐火材料的侵蚀率及渗透率等指标来评估耐火材料抗渣性的优劣。推荐性国家标准 GB/T 8931—2007《耐火材料抗渣性实验方法》中总结了 4 种高温抗侵蚀实验的方式供研究者参考。高温抗侵蚀实验可分为静态法与动态法 2 种,二者的区别在于是否施加外力使熔渣相对耐火材料保持流动。静态法中使用最广泛的是静态坩埚法,此方法所需设备和操作方法较简单,熔渣只发生对耐火材料的静态渗透和溶解,适用于受侵蚀成因主要为组分溶于熔渣的耐火材料,而侵蚀过程影响因素较复杂的耐火材料更适用于动态抗侵蚀实验^[37, 38]。

3.1 Al_2O_3 - SiO_2 材料

酸性炉渣基电弧炉所用内衬为酸性或中性耐火材料,耐火材料成分包括 Al_2O_3 、 SiO_2 、 Cr_2O_3 和 ZrO_2 等酸性或中性氧化物,也包括 SiC 、石墨等非氧化物^[39]。其中单相的 Al_2O_3 或 SiO_2 很少用作直接与玻璃渣接触的耐火材料,原因是它们在熔融玻璃渣中的溶解度较大,易受腐蚀^[23]。而通过物质的量比 $n_{\text{Al}_2\text{O}_3}:n_{\text{SiO}_2}=3:2$ 混合烧结制备的莫来石质耐火材料为 Al_2O_3 - SiO_2 体系唯一的稳定相^[40],其化学稳定性较好、强度较高、气孔率较低,最高应用温度可达 1800 °C,具有一定的应用于酸性电弧炉的潜力。Fang 等^[28]使用钙含量较多(主要成分为 44.7% CaCO_3 , 42.4% SiO_2 , 4.8% Al_2O_3 , 2.4% MgO)、经计算碱度为 0.68 的 CMAS 熔渣对莫来石球状试样进行了静态抗侵蚀实验。研究发现,在高温下莫来石可与 CMAS 玻璃迅速发生反应,反应速度高于 CMAS 对耐火材料的渗透速度。通过先溶解再析出结晶的机制在反应界面生成致密的钙长石晶体保护层,有效阻止了 CMAS 对莫来石的接触与渗透。试样侵蚀实验在 1300 °C 下进行,钙长石晶体熔点为 1550 °C,意味着对于熔炼温度高于 1550 °C 的电弧炉来说,莫来石材料对 CMAS 玻璃的抗腐蚀性未得到验证。另外, Xiang 等^[41]的研究发现,莫来石材料在 1600 °C 还原气氛条件下表面会被 CO 分解成 α - Al_2O_3 和气态 SiO,使莫来石材料在高温还原气氛下抗玻璃渣腐蚀性性能进一步降低。

综上所述,莫来石材料是抗腐蚀性较强的 Al_2O_3 - SiO_2 耐火材料,可用作酸性熔渣基电弧炉耐火材料,具有一定的发展前景,其优点为原料易得、造价低,且由于致密钙长石保护层的形成,在低温下(1550 °C 以下)抗 CMAS 玻璃渣腐蚀性较强;其缺点为不适用于还原条件下的高温(1550 °C 以上)酸性熔炼,高温下钙长石保护层易溶解,同时 CO 会造成莫来石材料的分解,导致其抗腐蚀性急剧降低。

3.2 Al_2O_3 - SiO_2 - ZrO_2 复合材料

ZrO_2 熔点很高,耐酸性腐蚀能力明显强于 Al_2O_3 和 SiO_2 ^[23],是一种潜在的优良酸性电弧炉炉衬材料,而限制单相 ZrO_2 作为炉衬耐火材料的主要原因是它在加热或冷却时在 1000~1170 °C 会发生单斜—四方晶型转变,晶型变化引起结构不稳定^[42]。向 ZrO_2 中添加稳定剂可以阻止其晶型转变,而稳定剂一般为 MgO 、 CaO 、 Y_2O_3 等碱性氧化物^[43],这些成分会加速酸性玻璃渣的腐蚀,一定程度上降低材料抗酸性渣腐蚀的能力。将 ZrO_2 添加到莫来石等耐火材料中制成复合材料,规避了 ZrO_2 在温度转变时结构不稳定的缺陷,降低了成本,且大大提高了莫来石等原材料的力学性能和耐腐蚀性^[44]。因此,在玻璃工业中应用广泛的氧化锆-莫来石耐火材料、氧化铝-氧化锆-莫来石耐火(AMZ)材料、锆英石-莫来石耐火材料等含 Al_2O_3 、 SiO_2 、 ZrO_2 3 种氧化物的复合材料有潜力成为酸性电弧炉炉衬的耐火材料。

研究发现, ZrO_2 添加量增加到 50% 以上时,AMZ 材料的抗玻璃腐蚀性没有提升且制备难度增加(需提高烧结温度等),存在 Al_2O_3 与 ZrO_2 的最佳配比使 AMZ 材料的抗腐蚀性达到最优^[45]。Aksel^[46]利用静态坩埚法研究了 AMZ 材料抗碱度为 0.20 的钠钙玻璃腐蚀的机理。研究发现,AMZ 材料中的 Al_2O_3 比 ZrO_2 更易被玻璃溶解,之后被溶解的 Al_2O_3 以针状 α - Al_2O_3 晶体的结构再从腐蚀区玻璃相中结晶析出;溶解度较低的 ZrO_2 颗粒一方面在腐蚀区针状 α - Al_2O_3 晶体周围聚集,限制了其生长过长,使玻璃侵蚀 Al_2O_3 的速度减慢(如图 3a 所示),另一方面在 AMZ 材料中与 Al_2O_3 颗粒形成独特的紧密链接的结构,使材料难以被玻璃侵蚀(如图 3b 所示);且腐蚀深度越大意味着界面积存的 ZrO_2 密度越高,形成了抵抗侵蚀的屏障,提高了材料的抗腐蚀性。Aksel 等^[47]对锆英石加入量对 AMZ 材料影响的研究表明,利用锆英石细粉分解引入 ZrO_2 可以降低 AMZ 材料的孔隙率,提高熔渣/AMZ 材料界面能,使材料不易被润湿;同时生成的 SiO_2 可提高熔渣/耐火材料边界层粘度,提高材料抗腐蚀能力。Bouchetou 等^[48]改进了工业用 ZrO_2 -莫来石耐火材料的生产方式,将红柱石和锆英石作为前驱体,在 1600 °C 直接烧结合成了 ZrO_2 -莫来石材料。除了 ZrO_2 和莫来石,这种材料含有 7% 的富硅玻璃相, ZrO_2 的晶型转变产生的微裂纹可以使热震裂纹产生偏转,而均匀分布的玻璃相不仅提高了材料的致密度,而且在温度升至 1200 °C 左右具有一定流动性之后可以偏转并修复产生的微裂纹,使材料的抗热震性得到大幅提高。进一步利用静态抗侵蚀实验测试了在 1550 °C 下该材料对碱度为 0.40 的钠钙玻璃的抗腐蚀性能,观察到同样有 α - Al_2O_3 晶体在腐蚀区

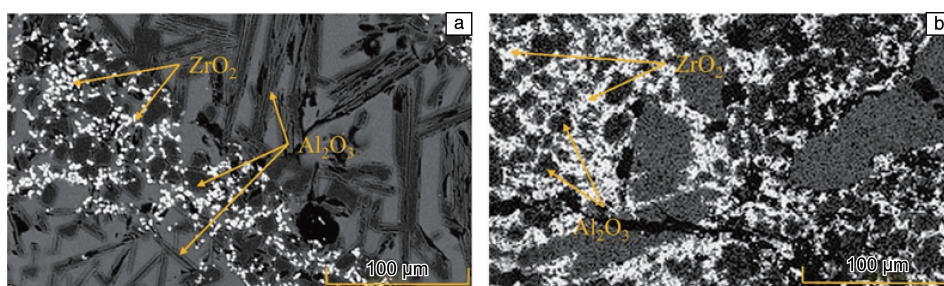


图 3 静态坩埚实验后 Al_2O_3 - ZrO_2 -莫来石材料的微观形貌^[46]: (a) 腐蚀区; (b) 侵蚀区末端

Fig. 3 The microstructure of Al_2O_3 - ZrO_2 -aluminum silicate after the static crucible experiment^[46]: (a) the corrosion zone; (b) the end of erosion zone

域析出, 腐蚀区域的玻璃熔液粘度变大, 同时此区域还存在相对于玻璃熔渣溶解度较低的 ZrO_2 颗粒, 使熔渣的进一步渗透和腐蚀变得困难。另外, Rendtorff 等^[49] 在研究中指出, ZrO_2 含量的增加有助于提高莫来石基体材料的断裂韧性。因此, 利用红柱石和锆英石作为先驱体烧结合成的 ZrO_2 -莫来石材料抗玻璃腐蚀性能与使用寿命强于传统 ZrO_2 -莫来石材料。上述 2 种材料都对钠钙玻璃有良好抗腐蚀性, 期待这几种含锆材料在熔渣为 CMAS 渣的电弧炉中也可以有较长的使用寿命。

综上所述, 由于高抗腐蚀性的 ZrO_2 的存在以及其独特的紧密链接的结构, Al_2O_3 - SiO_2 - ZrO_2 复合材料用作酸性熔渣基电弧炉耐火材料时表现出良好的使用性能, 优点为抗玻璃熔体腐蚀性优良、抗热震性好、断裂韧性高; 缺点为 ZrO_2 价格较为昂贵、使用成本较高。

3.3 含铬材料

除了在玻璃工业中应用广泛的含锆材料在与玻璃熔体接触时表现出较好的使用性能之外, 高铬材料也被认为是抗玻璃渣腐蚀性较好的材料, 在玻璃化炉中有广阔的应用前景^[50]。由于 Al_2O_3 与 Cr_2O_3 有相同的晶体结构, 即氧原子按六方最密堆积, 二者在高温下形成连续固溶体, 使得铬刚玉质耐火材料具有优越的高温性能和抗腐蚀性。Nath 等^[22] 利用等静压成型、高温烧结的方法制备了物质的量比 $n_{\text{Al}_2\text{O}_3}:n_{\text{Cr}_2\text{O}_3}=1:1$ 的耐火材料, 使用静态坩埚法研究了碱度为 0.66 的硅酸盐玻璃渣 (成分为 42.0% SiO_2 、25.7% Na_2O 、14.2% Fe_2O_3 、12.4% B_2O_3 和 5.7% TiO_2) 对此耐火材料的腐蚀机理, 研究发现高温下固溶体中的 Al_2O_3 组分被溶解进入熔渣, 而由此留下的空位被渗透性强的 Fe_2O_3 占据, 从而造成侵蚀, 新生成的致密 Fe_2O_3 - Cr_2O_3 固溶体边界层阻止了熔渣的进一步渗透与腐蚀, 而 Cr_2O_3 并未被熔渣腐蚀, 说明 Cr_2O_3 抗玻璃渣腐蚀性较强。Hirata 等^[51] 利用动态抗侵蚀试验研究了不同添加量的 Cr_2O_3 对 Al_2O_3 - Cr_2O_3 烧结材料抗腐蚀性的影

响, 所用侵蚀介质为 CAS 熔渣, 其碱度为 0.86, 成分为 37.6% SiO_2 、37.6% CaO 、16.3% Al_2O_3 、5.6% FeO 、2.9% MgO 。结果表明, 在相同试验条件下, 除含 Cr_2O_3 物质的量分数为 96% 的试样外, Al_2O_3 - Cr_2O_3 试样的腐蚀深度随 Cr_2O_3 含量的增加而减小 (如图 4 所示)。研究发现, 圆柱形试样的腐蚀深度与旋转速率的平方根成正比, 说明材料的腐蚀速率由其组分通过边界层向熔渣扩散的速率控制, 而熔渣对材料组分的溶解提供了扩散的驱动力, 同时材料组分与熔渣的碱度差异与组分相对于熔渣的溶解度呈正相关, 因此, 与熔渣碱度差异较小的组分耐熔渣腐蚀性更高。在熔渣中 CaO 物质的量分数大于 20% 时, Cr_2O_3 与 CAS 基熔渣 (物质的量比 $n_{\text{SiO}_2}:n_{\text{Al}_2\text{O}_3}=3:1$) 的碱度差异较 Al_2O_3 与 CAS 基熔渣的碱度差异小, 因此随着 Cr_2O_3 含量的提高, Al_2O_3 - Cr_2O_3 材料被 CAS 熔渣的腐蚀速率降低, 抗腐蚀性提高。

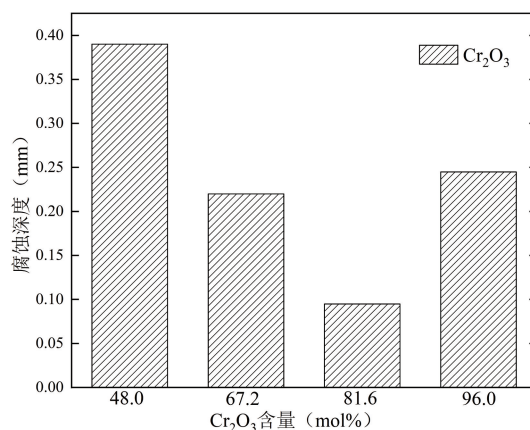


图 4 Al_2O_3 - Cr_2O_3 试样腐蚀深度与 Cr_2O_3 含量的关系^[51]

Fig. 4 Relationship between corrosion depth and Cr_2O_3 content in Al_2O_3 - Cr_2O_3 sample^[51]

煤炭工业所用水煤浆气化炉的运行温度为 1300 ~ 1600 $^{\circ}\text{C}$, 炉渣大多为酸性玻璃态, 炉内气氛为强还原性, 炉衬耐火材料受熔体、气流的冲刷严重^[52], 与电弧

炉高温熔炼废弃的汽车尾气净化催化剂的炉内条件较为相似。齐晓青等^[33]研究了用后的水煤浆气化炉高铬炉衬耐火材料,此种耐火材料主要成分为 Cr_2O_3 , 另含少量的 Al_2O_3 与 ZrO_2 , 通过耐火材料上附着的渣层成分(见表 1)可知熔渣碱度约为 0.55, 研究发现熔渣与高铬材料反应形成了一层致密的 $(\text{Mg}, \text{Fe})(\text{Al}, \text{Cr}, \text{Fe})_2\text{O}_4$ 复合尖晶石层, 该复合尖晶石层阻碍了熔渣的渗透, 减小了耐火材料的剥落厚度。同样, 高振昕等^[34]也在用后水煤浆气化

炉高铬耐火材料的研究中发现, 熔渣中的 Fe^{2+} 极易通过硅酸盐液相的形式扩散, 与高铬耐火材料中的 Al_2O_3 - Cr_2O_3 固溶体反应生成致密的 FeO_n - Al_2O_3 - Cr_2O_3 尖晶石固溶体层。在酸性电弧炉熔炼废催化剂捕集有价金属的过程中, 铁的引入及杂质 Fe_2O_3 的存在使耐火材料不可避免地发生传质, 由于上述抗腐蚀机理的存在, 使 Cr_2O_3 - Al_2O_3 材料有潜力应用于酸性电弧炉中。

表 1 使用后的高铬耐火材料附着渣层主要成分^[33]

Table 1 Slag layer's main components of the used high chromium refractory(w / %) ^[33]

Slag component	SiO_2	Al_2O_3	CaO	Fe_2O_3	Na_2O	MgO	K_2O
Content	40.37	23.22	18.50	7.11	4.61	3.88	0.97

综上所述, 高铬材料中的 Cr_2O_3 抗玻璃熔渣腐蚀性较强同时向熔渣中的扩散较慢, 能生成致密保护层, 可作为酸性熔渣基电弧炉耐火材料。其优点为抗玻璃熔体腐蚀性较强; 缺点为 Cr_2O_3 价格昂贵, 生产成本较高, 同时含铬材料的废弃处置不当还会释放 Cr^{6+} , 会对环境及人体产生危害。

3.4 致密化含锆(铬)材料

ZrO_2 与 Cr_2O_3 都有较强的抗玻璃熔渣腐蚀性, 赋予了上述含铬材料与含锆材料优异的抵抗化学溶解的能力。若利用高温熔铸浇铸、保温退火的电熔浇铸制造工艺^[53]代替高温烧结, 将含铬材料或含锆材料致密化, 则得到的熔铸材料成分分布均匀、体积密度大、气孔率很低, 意味着相同条件下该材料被熔渣腐蚀速率比相同成分、气孔率较高的材料低^[54]且保温性能更好^[55], 抗渣性得到了进一步增强。

电熔浇铸 Al_2O_3 - ZrO_2 - SiO_2 耐火材料主要生产原料为 Al_2O_3 、锆英石(或部分脱硅锆英石), 其 ZrO_2 含量在 31%~45%, SiO_2 含量在 9%~14%, 另有 1%左右的 Na_2O 或 B_2O_3 作为助溶剂, 其余成分为 Al_2O_3 和少量杂质(主要为 CaO 、 MgO 等碱性氧化物)。3 种应用最广泛的产品型号 33#、36#、41#分别指产品中含有 33%、36%、41%的 ZrO_2 。产品均以 ZrO_2 - Al_2O_3 共晶体结构为骨架, 根据型号不同还含有单斜 ZrO_2 或 α - Al_2O_3 , 剩余的成分为粘度较高的硅酸盐玻璃相, 该相填充在共晶体的微小间隙中, 起到粘结各晶体颗粒、缓冲 ZrO_2 晶型转变应力、提高抗热震性的作用^[53], 因此电熔浇铸 Al_2O_3 - ZrO_2 - SiO_2 材料作为玻璃窑炉衬耐火材料使用时具有较好的使用性能。在高温环境中使用时, 材料玻璃相粘度降低而导致的晶体颗粒间粘结力降低, 进而受熔渣冲刷松散脱落是其使用寿命降低的主要原因。同时共晶体晶粒大小也是

影响腐蚀速率的重要因素, 晶粒过小则比表面积大, 受熔渣腐蚀速率较快^[56]。

在用于固定放射性废物的玻璃化炉中, 致密化含铬、锆耐火材料是较为优先的选择, 在法国和美国等国家, Monofrax K-3、ER 2161 等熔铸材料在此种玻璃化炉中应用广泛^[57]。Sokolov 等^[50]利用主要成分为 53% SiO_2 、18% Na_2O 、15% CaO 、5.5% B_2O_3 、3.5% Fe_2O_3 和 2% Al_2O_3 , 碱度为 0.61 的硼硅酸盐玻璃熔体, 模拟放射性废物玻璃化炉的操作条件, 进行了多种致密化熔铸耐火材料(包括含锆材料、高铝材料、含铬材料和含锆铬材料 4 类)的静态与动态抗腐蚀性对比测试, 结果发现, 不同材料的静态与动态试验都反映了如下结果: 熔铸高铝材料的抗渣性较低; 含锆或含铬越多的熔铸材料抗硼硅玻璃侵蚀性能越强。由于前述的晶型转变及熔点高的原因, 制备高锆熔铸材料的技术难度较制备高铬熔铸材料高得多, 且生产成本更高。因此, KhPL-85 与 KhMG-5 等高铬熔铸材料是较经济且抗硼硅酸盐玻璃渣腐蚀性较高的选择。上述 2 种材料含大约 80%的 Cr_2O_3 , 另外还含有 10%~20%的相对易受侵蚀的玻璃相, Cr_2O_3 本身不易被玻璃熔体溶解侵蚀, 且玻璃相中分布的针状 Cr_2O_3 晶体及能提高玻璃相粘度的 ZrO_2 使玻璃相抗渣性也得到提高, 从而使材料整体抗玻璃液腐蚀性能增强。

综上所述, 通过电熔浇铸的工艺得到的致密化含锆(铬)材料成分分布均匀、气孔率很低、致密化程度高, 较普通烧结得到的含锆(铬)材料更适合作为酸性炉渣基电弧炉耐火材料。其优点为不易被熔渣润湿, 抗玻璃熔体腐蚀性能较烧结材料更强, 且保温效果更好; 缺点为原料成本较高, 熔铸工艺对技术要求较高。

3.5 碳质和碳化物耐火材料

除了上述含锆、铬氧化物耐火材料外, 碳质或碳化物

耐火材料也显示出应用于酸性电弧炉的潜力。其耐火度极高,基本不与熔渣反应,与熔体润湿性差且整体性好,不会发生像氧化物材料那样的结构松散与剥落^[58, 59]。然而它们极易被氧化,造成快速蚀损^[60],因此在使用时需要严格控制还原性环境,这也成为了该材料使用受限的主要原因。由于它在还原性环境中非常稳定,基本不与其他化学物质反应,也不会发生溶解,因此鲜见对其抗腐蚀性的研究。国际上已经报道了一些应用高纯石墨炉衬的还原性玻璃化炉^[23],同时熔炼废催化剂使用的酸性炉渣基电弧炉内气氛为还原性,使碳质(石墨等)或碳化物(碳化硅等)耐火材料在该炉衬中的使用成为可能。

4 耐火材料在酸性炉渣基高温熔炼电弧炉内应用的可行性

现阶段国内外很少有熔炼温度超过 1500 °C 的玻璃化炉或玻璃熔窑,鲜见对耐火材料在约 1600 °C 高温下对玻璃熔渣耐腐蚀性及使用性能的研究。研究指出,增加玻璃熔体中的 Al_2O_3 含量, Al_2O_3 会通过 Al^{3+} 进入玻璃熔体网络结构增加玻璃熔体的紧密性,从而提高玻璃熔体的

粘度,使其熔融温度提高^[61]。因此,对于使用 CMAS 渣熔炼废催化剂的酸性电弧炉来说,由于 CMAS 渣的粘度较一般应用的玻璃熔体(硼硅玻璃等低铝玻璃熔体)高,另外铁等有价值金属捕集剂也要求较高的捕集温度,以达到较好捕集效果,所以其熔炼温度比一般玻璃熔窑或玻璃化炉高,最高熔炼温度在 1600 °C 左右,对耐火材料的高温性能提出了新的要求。

在 1600 °C 高温下,由于钙长石致密保护层的熔化及还原气氛对莫来石的分解,莫来石材料已不适用于酸性电弧炉;虽然高铬材料已被证实对玻璃熔体有较高的耐腐蚀性,但含铬耐火材料在使用中和废弃后产生的 Cr^{6+} 毒性强,对环境污染严重,近些年国内耐火材料普遍向低铬化、无铬化发展,含铬的耐火材料正逐渐被性能相似的无铬耐火材料替代^[62]。含铬耐火材料在酸性电弧炉的大规模应用受到阻碍,然而碳质及碳化物耐火材料在还原性气氛中的使用性能是独一无二的,较大多数氧化物耐火材料使用性能更好,但其导热系数比其他耐火材料高(如表 2 所示),保温性能差,可能会使电弧炉的电力成本大幅增加^[63, 64]。

表 2 几种酸性、中性耐火原料或耐火砖的导热系数(1000 °C)^[63, 64]

Table 2 Thermal conductivity of several acidic and neutral refractory materials or refractory bricks (at 1000 °C)^[63, 64]

Refractory material or firebrick	Corundum	Mullite	Zirconite	Chromite block	Fused zirconia corundum block (41#)	Carborundum	Graphite
Thermal conductivity / ($\text{W} \cdot (\text{m} \cdot ^\circ\text{C})^{-1}$)	5.8	3.8	3.7	4.92	4.08	10.7	64

熔铸锆刚玉材料主要相组成为单斜 ZrO_2 或刚玉、单斜 ZrO_2 -刚玉共晶体及铝硅酸盐玻璃相,由 FactSage 8.0 软件绘制的 SiO_2 - Al_2O_3 - ZrO_2 三元相图(图 5)可知,若假设 SiO_2 含量为 10%,当熔融材料缓慢冷却时,33#、36# 材料初始液相成分分别对应图中在 Al_2O_3 初晶区内的点 A_1 、 A_2 ,熔体降温过程最先析出 α - Al_2O_3 ,而 41# 材料熔体的成分点为 A_3 ,则该材料首先沿 $A_3 \rightarrow B$ 曲线析出单斜 ZrO_2 晶体,再沿 $B \rightarrow C$ 曲线完成单斜 ZrO_2 -刚玉共晶体的析出,随着降温,液相成分到达共晶点 C 之后,理论上应为莫来石、单斜 ZrO_2 、刚玉同时结晶,而在实际生产中,由于熔体中少量 Na_2O 或 B_2O_3 助熔剂及杂质金属氧化物的存在显著抑制 SiO_2 参与结晶形成莫来石,促进玻璃相的生成^[65],此时熔体可看作 Al_2O_3 - ZrO_2 二元系,仍析出单斜 ZrO_2 -刚玉共晶体。由相图数据可知,共晶点 C 的液相组成为 14.3% SiO_2 、48.5% Al_2O_3 以 37.2% ZrO_2 ,对于 Al_2O_3 - ZrO_2 二元系来说, ZrO_2 含量为 43.3%,符合均匀共晶结构的区间(40%~45%),即析出的单斜 ZrO_2 -刚玉共晶体成分为含 43.3% 左右的 ZrO_2 ^[66],理论上 Al_2O_3 、

ZrO_2 能完全作为晶体析出,玻璃相中只残余占材料总质量 10% 的 SiO_2 和 1% 的 Na_2O 及少量杂质。

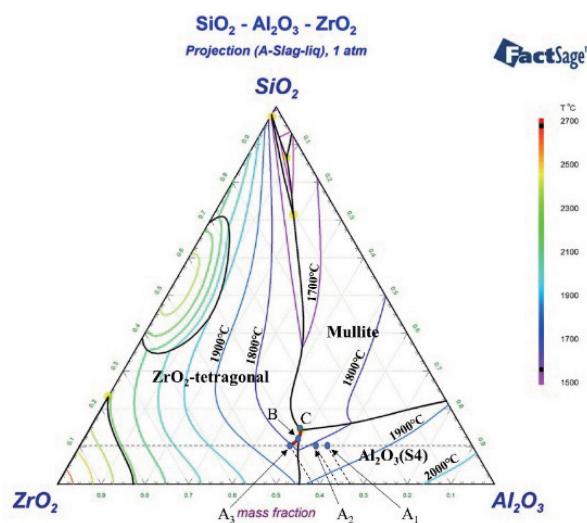


图 5 SiO_2 - Al_2O_3 - ZrO_2 系三元相图

Fig. 5 Ternary phase diagram of SiO_2 - Al_2O_3 - ZrO_2 system

根据上述分析, 可作出如下预测:

(1) 33#、36#熔铸锆刚玉材料中含有初晶的刚玉晶体, 而 41#材料初晶体为高抗腐蚀性的单斜 ZrO_2 , 已有实验说明熔铸 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 材料对玻璃熔体的抗腐蚀性不足^[50], 它在 1600 °C 高温中腐蚀速率会更快, 而 ZrO_2 即使在 1800 °C 高温下也不与酸性炉渣产生明显作用, 因此 33#、36#材料与 41#材料相比不适用于高温酸性电弧炉中。

(2) 41#熔铸锆刚玉材料中含量最多的是单斜 ZrO_2 -刚玉共晶体, 大部分共晶体成分稳定, ZrO_2 含量在 43.3% 左右, 当共晶体颗粒受高温玻璃熔体腐蚀时, 其表面只有 Al_2O_3 不断被溶解, 充足的 ZrO_2 使颗粒表面 ZrO_2 的浓度和致密度越来越大, 可抑制熔渣对颗粒的继续腐蚀。控制降温机制, 使共晶颗粒尽量长大, 比表面积减小, 此效应会更加明显。

(3) 由于耐火材料中的玻璃相和酸性熔渣之间成分与结构的相似性, 使它成为较易受熔渣侵蚀的组分。根据 FastSage 8.0 计算, 41#熔铸锆刚玉材料的玻璃相成分 (90.9% SiO_2 、9.1% Na_2O , 忽略杂质) 在 1600 °C 下的粘度为 50.82 Pa·s, 粘度仍较大, 流动性很差, 可以预见它受炉渣侵蚀速度较慢, 且在实际生产中 ZrO_2 、 Al_2O_3 不会全部结晶, 在玻璃相中会有残留, 它们的存在使玻璃相粘度进一步增大, 抗熔渣溶解的能力进一步增强;

综上所述, 通过控制降温机制诱导单斜 ZrO_2 -刚玉共晶体颗粒生长、控制杂质氧化物含量提高玻璃相粘度制得的 41#熔铸锆刚玉耐火材料 (含 41% 的 ZrO_2 、10% 左右的 SiO_2 、1% 左右的 Na_2O 、余量为 Al_2O_3 和杂质) 在 1600 °C 下抗 CMAS 渣腐蚀性能较为优异。

5 结 语

本文简要介绍了酸性玻璃态熔渣 (玻璃渣) 对耐火材料的腐蚀机理, 以在酸性炉渣基电弧炉中有应用前景为前提, 综述了几种耐火材料 (Al_2O_3 - SiO_2 材料、 Al_2O_3 - SiO_2 - ZrO_2 复合材料、含铬材料、致密化含锆 (铬) 材料、碳质和碳化物材料) 的抗玻璃渣腐蚀研究成果, 总结了它们的优缺点, 探讨了这几种耐火材料在高温酸性炉渣基电弧炉 (1600 °C) 内应用的可行性, 得出以下结论:

(1) Al_2O_3 - SiO_2 耐火材料高温抗腐蚀性能较差, 不适用于高温酸性炉渣基电弧炉;

(2) 含铬耐火材料有较优异的抗玻璃渣腐蚀性能, 但由于 Cr 元素的毒性易造成环境隐患, 不应扩大使用;

(3) 碳质及碳化物耐火材料的导热系数很高, 保温性能差, 易导致电弧炉能耗大幅提高;

(4) Al_2O_3 - SiO_2 - ZrO_2 复合耐火材料抗玻璃渣腐蚀效

果好, 同时致密化工艺使其抗腐蚀性进一步增强, 另外, 41# (产品中含有 41% 的 ZrO_2) 熔铸锆刚玉砖用于高温酸性炉渣基电弧炉 (1600 °C) 的可行性已得到了初步论证。

目前, 人们环保意识逐步增强, 国家环保政策严格落实, 研究者们将在不影响服役寿命的基础上, 着力改进和开发环保型和节能型耐火材料。而我国高温酸性炉渣基电弧炉的发展还处于起步期, 鉴于其炉渣的结构与性质和玻璃熔窑及其他玻璃化炉的玻璃熔体相似, 高温酸性炉渣基电弧炉耐火材料的发展可充分借鉴二者的工业化应用经验。可以预见, 以 41#熔铸锆刚玉耐火材料为代表, 抗玻璃熔体腐蚀性能优异的致密化含锆材料将成为一种高温酸性炉渣基电弧炉应用广泛的炉衬材料。

参考文献 References

- [1] 习小军. 电弧炉熔池内废钢快速熔化机理[D]. 北京: 北京科技大学, 2021.
XI X J. Mechanism of Rapid Melting of Steel Scrap in Electric Arc Furnace Molten Pool[D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2021.
- [2] 李磊. 电弧炉电极升降控制算法的研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2012.
LI L. Research on Control Strategies of Electrode Regulator System for Electric Arc Furnace[D]. Shenyang: Northeastern University, 2012.
- [3] World Steel Association. Steel Statistical Yearbooks 2010 to 2021[EB/OL]. (2021-12-20) [2022-01-29]. <https://worldsteel.org/steel-by-topic/statistics/steel-statistical-yearbook/>.
- [4] 李勇, 闫明伟, 秦海霞, 等. 硅酸盐学报[J], 2017, 45(9): 1231-1239.
LI Y, YAN M W, QIN H X, et al. Journal of the Chinese Ceramic Society[J], 2017, 45(9): 1231-1239.
- [5] SINGH S, PRABHAT V, RAMESH C, et al. Process Safety and Environmental Protection[J], 2021, 148: 1315-1326.
- [6] MENAD N, KANA N, KANARI N, et al. Waste and Biomass Valorization[J], 2021, 12(9): 5187-5200.
- [7] STÉPHANE G, PATRICK J, MAXIME F, et al. Nature Communications[J], 2015, 6(1): 243-248.
- [8] ILYA P, PAPANGELAKIS V G. Journal of Hazardous Materials[J], 2017, 321: 737-744.
- [9] BAGHALHA M, PAPANGELAKIS V G, CURLOOK W. Hydrometallurgy[J], 2006, 85(1): 42-52.
- [10] KUO Y M, WANG J W, CHAO H R, et al. Journal of Hazardous Materials[J], 2008, 152(2): 554-562.
- [11] BASEGIO T, BECK A P, BERNARDES A M, et al. Journal of Hazardous Materials[J], 2009, 165(1-3): 604-611.
- [12] YALMALI V S, DESHINKAR D S, WATTAL P K, et al. Journal of Non-Crystalline Solids[J], 2007, 353(52-54): 4647-4653.
- [13] YANG Y, XIAO Y, VONCKEN J, et al. Journal of Hazardous Materials[J], 2008, 154(1-3): 871-879.

- [14] CHAE J S, CHOI S A, KIM Y H, *et al.* Journal of Hazardous Materials[J], 2016, 313: 78–84.
- [15] GUO B, LIU B, YANG J, *et al.* Journal of Environmental Management[J], 2017, 193: 410–422.
- [16] 解雪, 曲志平, 张邦胜, 等. 中国资源综合利用[J], 2020, 38(11): 105–109.
XIE X, QU Z P, ZHANG B S, *et al.* China Resources Comprehensive Utilization[J], 2020, 38(11): 105–109.
- [17] 牛永红, 程国威, 云飞, 等. 应用化工[J], 2019, 48(4): 964–969+974.
NIU Y H, CHENG G W, YUN F, *et al.* Applied Chemical Industry[J], 2019, 48(4): 964–969+974.
- [18] GONG K, ZELIK V O, YANG K R, *et al.* Physical Review Materials[J], 2019, 5(1): 1–35.
- [19] KOZLOV V V, SHEVCHIK A P, SUVOROV S A, *et al.* Refractories and Industrial Ceramics[J], 2019, 59(5): 502–506.
- [20] 李涛, 张杰磊, 彭少君. 中国有色冶金[J], 2020, 49(3): 44–48.
LI T, ZHANG J L, PENG S J. China Nonferrous Metallurgy[J], 2020, 49(3): 44–48.
- [21] LAUNGSAKULTHAI K, CHANDAKHIAW T, WONGNAREE N, *et al.* Materials Science Forum[J], 2020, 6052: 162–167.
- [22] NATH M, GHOSH A, TRIPATHI H S. Corrosion Science[J], 2016, 102: 153–160.
- [23] BINGHAM, CONNELLY, HYATT, *et al.* International Materials Reviews[J], 2011, 56(4): 226–242.
- [24] 朴明伟. 耐火与石灰[J], 2016, 41(4): 36–38.
PIAO M W. Refractories & Lime[J], 2016, 41(4): 36–38.
- [25] 傅崇说. 有色冶金原理[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1993: 20–33.
FU C S. Principles of Nonferrous Metallurgy[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1993: 20–33.
- [26] 李享成, 王堂玺, 姜晓, 等. 硅酸盐学报[J], 2011, 39(3): 452–457.
LI X C, WANG T X, JIANG X, *et al.* Journal of the Chinese Ceramic Society[J], 2011, 39(3): 452–457.
- [27] 杨秀丽, 李冰, 杨杨. 耐火与石灰[J], 2014, 39(4): 37–39.
YANG X L, LI B, YANG Y. Refractories & Lime[J], 2014, 39(4): 37–39.
- [28] FANG H J, WANG W Z, HUANG J B, *et al.* Ceramics International[J], 2019, 45(16): 19710–19719.
- [29] LASHMI P G, BALAJI N, KUMAR K A, *et al.* Ceramics International[J], 2019, 45(15): 18255–18264.
- [30] BAHAMIRIAN M, HADAVI S M M, FARVIZI M, *et al.* Journal of the Australian Ceramic Society[J], 2021, 57(1): 215–224.
- [31] ZHANG X F, NIU S P, DENG Z Q, *et al.* Transactions of Nonferrous Metals Society of China[J], 2019, 29(11): 2362–2370.
- [32] LUZ A P, PANDOLFELLI V C. Cerâmica[J], 2011, 57(343): 294–304.
- [33] 齐晓青, 李宏, 王玉范. 耐火材料[J], 2002, 36(5): 255–258.
QI X Q, LI H, WANG Y F. Refractories[J], 2002, 36(5): 255–258.
- [34] 高振昕, 王战民, 范沐旭, 等. 耐火材料[J], 2017, 51(6): 401–407.
GAO Z X, WANG Z M, FAN M X, *et al.* Refractories[J], 2017, 51(6): 401–407.
- [35] 黄奥, 顾华志, 付绿平, 等. 中国材料进展[J], 2017, 36(6): 425–431.
HUANG A, GU H Z, FU L P, *et al.* Materials China[J], 2017, 36(6): 425–431.
- [36] BEERKENS R, van DIJK F, DUNKL M. Glass Science and Technology[J], 2004, 77(C7): 35–51.
- [37] 张晴, 彭西高. 耐火材料[J], 2004, 38(6): 447.
ZHANG Q, PENG X G. Refractories[J], 2004, 38(6): 447.
- [38] 宫本奎, 崔培培, 蔡国庆, 等. 山东冶金[J], 2019, 41(5): 38–39.
GONG B K, CUI P P, CAI G Q, *et al.* Shandong Metallurgy[J], 2019, 41(5): 38–39.
- [39] MAHAPATRA M K. International Journal of Applied Ceramic Technology[J], 2020, 17(2): 606–615.
- [40] HAMIDOUCHE M, BOUAOUADJA N, OLAGNON C, *et al.* Ceramics International[J], 2003, 29(6): 599–609.
- [41] XIANG R F, LI Y R, LI S X, *et al.* Journal of Technology[J], 2020, 17(4): 1688–1692.
- [42] BOCH P, GIRY J. Materials Science and Engineering[J], 1985, 71(1/2): 39–48.
- [43] 武丽华, 陈福, 赵恩录, 等. 山东陶瓷[J], 2008, 31(6): 34–37.
WU L H, CHEN F, ZHAO E L, *et al.* Shandong Ceramics[J], 2008, 31(6): 34–37.
- [44] MAIA L H, ABRAO A M, VASCONCELOS W L, *et al.* Tribology International[J], 2015, 92: 519–532.
- [45] MANFREDO L J, MCNALLY R N. Materials Science[J], 1984, 19(4): 1272–1276.
- [46] AKSEL C. Ceramics International[J], 2003, 29(3): 305–309.
- [47] AKSEL C, RILEY F L, KONIECZNY F. Key Engineering Materials[J]. 2004, 264–268: 1803–1806.
- [48] BOUCHETOU M L, POIRIER J, MORALES L A, *et al.* Ceramics International[J], 2019, 45(10): 12832–12844.
- [49] RENDTORFF N M, GARRIDO L B, AGLIETTI E F. Ceramics International[J], 2009, 35(7): 2907–2913.
- [50] SOKOLOV V A, GASPARYAN M D. Refractories and Industrial Ceramics[J], 2010, 51(3): 183–186.
- [51] HIRATA T, MORIMOTO T, DEGUCHI A, *et al.* Materials Transactions[J], 2002, 43(10): 2561–2567.
- [52] 李红霞, 孙红刚. 耐火材料[J], 2018, 52(2): 81–88.
LI H X, SUN H G. Refractories[J], 2018, 52(2): 81–88.
- [53] 李笃斌, 李志军, 商宜农, 等. 山东陶瓷[J], 2019, 42(6): 14–15+19.
LI D B, LI Z J, SHANG Y N, *et al.* Shandong Ceramics[J], 2019, 42(6): 14–15+19.
- [54] BUSBY T S. Glass Technology[J], 1957, 21: 318–329.

- [55] GEORGE S M, HAYCOCK P W, ORMEROD R M. Journal of the European Ceramic Society[J], 2018, 38(4): 2202–2209.
- [56] RAHIMI R A, AHMADI A, KAKOOEI S, *et al.* Journal of the European Ceramic Society[J], 2011, 31(5): 715–721.
- [57] BORISOV G B, VOLCHOK Y Y, PASTUSHKOV V G, *et al.* Atomic Energy[J], 2007, 102(3): 211–216.
- [58] 孟庆新. 耐火与石灰[J], 2018, 43(5): 58–62.
MENG Q X. Refractories & Lime[J], 2018, 43(5): 58–62.
- [59] 钟香崇. 耐火材料[J], 2003, 37(1): 1–10.
ZHONG X C. Refractories[J], 2003, 37(1): 1–10.
- [60] 孙荣海, 刘百宽. 耐火与石灰[J], 2005, 30(6): 5–19.
SUN R H, LIU B K. Refractories & Lime[J], 2005, 30(6): 5–19.
- [61] 刘小青, 何峰, 房玉. 硅酸盐通报[J], 2013, 32(5): 804–807+813.
LIU X Q, HE F, FANG Y. Bulletin of the Chinese Ceramic Society [J], 2013, 32(5): 804–807+813.
- [62] 凌永一, 王珍, 张婧, 等. 耐火材料[J], 2021, 55(1): 81–88.
LING Y Y, WANG Z, ZHANG J, *et al.* Refractories[J], 2021, 55(1): 81–88.
- [63] 许晓海, 冯改山. 耐火材料技术手册[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2000: 641–661.
XU X H, FENG G S. Refractory Technical Manual [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2000: 641–661.
- [64] 刘麟瑞, 林彬荫. 工业窑炉用耐火材料手册[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2007: 737–746.
LIU L R, LIN B Y. Handbook of Refractories for Industrial Kilns [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2007: 737–746.
- [65] 包卓吾, 黄渊麟, 涂淑进. 玻璃搪瓷与眼镜[J], 1984(5): 1–8.
BAO Z W, HUANG Y L, TU S J. Glass Enamel & Ophthalmic Optics [J], 1984(5): 1–8.
- [66] 高振昕, 黄振武, 梁兰芳. 硅酸盐学报[J], 2000, 28(3): 291–293.
GAO Z X, HUANG Z W, LIANG L F. Journal of the Chinese Ceramic Society [J], 2000, 28(3): 291–293.

(编辑 费蒙飞)