

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C04B 35/44 (2006.01)

C04B 35/20 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 99803222.0

[45] 授权公告日 2007 年 4 月 18 日

[11] 授权公告号 CN 1310847C

[22] 申请日 1999.1.25 [21] 申请号 99803222.0

[30] 优先权

[32] 1998.1.28 [33] JP [31] 16123/98

[86] 国际申请 PCT/JP1999/000304 1999.1.25

[87] 国际公布 WO1999/038818 日 1999.8.5

[85] 进入国家阶段日期 2000.8.22

[73] 专利权人 黑崎窑业株式会社

地址 日本福冈县

[72] 发明人 绪方浩二 饭塚祥治

[56] 参考文献

JP 06219829A 1994.8.9

JP 59054671A 1984.3.29

JP59054671 A 1984.3.29

审查员 李家刚

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利

商标事务所

代理人 龙传红

权利要求书 1 页 说明书 15 页

[54] 发明名称

氧化铝-氧化镁-石墨耐火材料

[57] 摘要

一种可重复使用的氧化铝-氧化镁-石墨型耐火材料，适合于用于连续铸造的耐火材料，例如用于将熔融金属从可重复使用或间歇使用的铸桶中倒入中间包的长水口，用于将熔融金属从中间包装入到结晶器的浸入水口，和用于控制熔融钢水流量的长塞棒；该耐火材料通过将 3 到 60% (重量) 的粒径为 0.02 到 1.0 毫米的氧化镁混合到主要由氧化铝和石墨组成的化合物中，并捏和、成型和煅烧该化合物来生产的。主要由氧化铝和石墨组成的原料化合物可以包含尖晶石或氧化锆。

1. 一种氧化铝-氧化镁-石墨耐火材料，

其中所述耐火材料是一种在重复使用和间歇使用二者中任一条件下使用的、在连续铸造用浸入式水口、长水口和长塞棒中使用的氧化铝-氧化镁-石墨耐火材料，

用于制造该耐火材料的原料混合物中，氧化镁的混合比为 6-60 重量%，氧化铝的混合比为 10-80 重量%，且石墨的混合比为 10-40 重量%，

至少 60 重量%的上述氧化镁的粒径在 0.02 毫米到 1.0 毫米范围内，

混合、成型、煅烧所述原料混合物得到。

2. 一种氧化铝-氧化镁-石墨耐火材料，

其中所说的耐火材料是一种在重复使用和间歇使用二者中任一条件下使用的、在连续铸造用浸入式水口、长水口和长塞棒中使用的氧化铝-氧化镁-石墨耐火材料，

用于制造该耐火材料的原料混合物中，氧化镁的混合比为 6-60 重量%，氧化铝的混合比为 10-80 重量%，尖晶石的混合比为小于等于 60 重量%，但不为 0，且石墨的混合比为 10-40 重量%，

至少 60 重量%的上述氧化镁的粒径在 0.02 毫米到 1.0 毫米范围内，

混合、成型、煅烧所述原料混合物得到。

3. 一种氧化铝-氧化镁-石墨耐火材料，

其中所说的耐火材料是一种在重复使用和间歇使用二者中任一条件下使用的、在连续铸造用浸入式水口、长水口和长塞棒中使用的氧化铝-氧化镁-石墨耐火材料，

用于制造该耐火材料的原料混合物中，氧化镁的混合比为 6-60 重量%，氧化铝的混合比为 10-80 重量%，氧化锆的混合比为小于等于 60 重量%，但不为 0，且石墨的混合比为 10-40 重量%，

至少 60 重量%的上述氧化镁的粒径在 0.02 毫米到 1.0 毫米范围内，混合、成型、煅烧所述原料混合物得到。

氧化铝-氧化镁-石墨耐火材料

技术领域

本发明涉及一种氧化铝-氧化镁-石墨耐火材料。特别地，本发明涉及一种可重复使用的氧化铝-氧化镁-石墨耐火材料，该耐火材料适合用于连续铸造的耐火产品，例如用于从钢包中将熔融金属倒入中间包的长水口，用于从中间包将熔融金属倒入结晶器的浸入式水口，以及控制熔融钢水流量的长塞棒。

背景技术

近年来，用于连续铸造的耐火产品要求是一种耐腐蚀性极好的寿命长的材料，以便减少单位消耗和单位成本。氧化铝-石墨耐火材料已经被用作实现这些要求的理想耐火材料。

例如，在用于连续铸造的耐火产品的实际应用中，逐渐地当作一种通用方法是在完成一次浇铸操作之后保存长水口或长塞棒，然后再用于另一个浇铸操作，虽然迄今在每次浇铸操作时用新的水口和塞棒代替这些水口和塞棒。

然而，与其在初次使用时相比，在从熔融钢水的热负荷条件下使用之后的耐火产品在物理性能，特别是在耐热冲击性方面变差。

日本专利公告号昭和47-49409公开了一种用于连续铸造的长水口和长塞棒上具有改良耐热冲击性的氧化铝-石墨耐火材料，其中加入了具有低热膨胀性质的熔融二氧化硅，且已经广泛使用此耐火材料。然而，当为了防止降低再使用时的耐热冲击性，增加加入的熔融二氧化硅数量时，产生了耐腐蚀性降低的问题，因为熔融二氧化硅容易被熔渣腐蚀掉。

没有熔融二氧化硅的氧化铝-石墨耐火材料表现出极好的耐腐蚀性，而由于来自注入熔融钢水的热负荷引起的互相烧结的氧化铝粒子作用，增加了它的弹性模量，导致耐热冲击性变差，且由于它的大热

膨胀系数，实质上它的耐热冲击性没有这么好。因此，在重复使用这类耐火材料时，与初次使用新的耐火产品的情况相比，更容易出现引起裂纹或震动的问题。

在此说明书中，术语“重复使用”通常不含有在浇铸操作之后，直到完全冷却之前的下次浇铸操作之间在隔热条件下临时储存长水口或长塞棒的情况。这被称为“间歇使用”应该严格地区别于“重复使用”。

然而甚至在间歇使用条件下，也会引起类似于重复使用时的问题，因为在以下浇铸操作的初始阶段期间，在通过浇铸操作的剧烈热负荷条件下工作的长水口或长塞棒会引起大的热冲击。

长水口和长塞棒的重复使用或间歇使用通常不会发生在浸入式水口中。然而，有时候不同类型的钢水是连续地浇铸，在浸入式水口从结晶器中拔出之后经过几分钟，再使用浸入式水口。在这种情况下，在中断操作期间留下浸入式水口持续冷却。因此，当浸入式水口再次注入熔融钢水的时候，在实质上与长水口间歇使用条件相同的条件下使用该浸入式水口。

在不同的耐火材料中，氧化镁特别具有高熔点从而具有极好的耐腐蚀性。另外，氧化镁是一种相对便宜的材料从而在经济上有益。然而，与氧化铝相比，氧化镁具有非常大的热膨胀系数。因此，当增加加入到耐火材料中的氧化镁数量时，增加了耐火材料的热膨胀系数，导致该耐火材料耐热冲击性变差。结果，氧化镁-石墨耐火材料仅仅适用于特殊的领域，例如在“耐火材料”48[11]606（1996）中公开了一种温度测量探头的保护套管具有一个小的套管形状，其有利于抑制热冲击的发生，或在“耐火材料”48[11]608（1996）中公开了塞棒头的配件部分和水口的配件部分，其中出现微小的热冲击。

已知含有加入氧化镁的氧化铝-石墨材料。例如，日本专利公开号昭和58-120569公开了一种氧化铝-石墨材料，其中加入35-70%的氧化镁，以防止非金属物质杂质例如氧化铝附着到耐火产品中。日本专利公开号昭和61-232266和日本专利公开号昭和61-215251也公开了

一种氧化铝-石墨材料，其中加入0.1 - 5.0%的氧化镁，以及日本专利公开号昭和59- 3069公开了一种氧化铝-碳化硅-碳材料，其中加入0.5 - 4.0%的氧化镁。

然而，在这些已知的氧化铝-石墨材料中，加入氧化镁作为氧化铝的烧结助剂从而导致增加弹性模量。因此，这些材料根本不适合重复使用。

因此，含有加入氧化镁的传统的氧化铝-石墨材料在重复使用和间歇使用中不能避免耐腐蚀性和耐热冲击性的劣化。

本发明的公开

本发明的目的是提供一种在重复使用条件下具有低降低的耐腐蚀性和耐热冲击性从而允许重复使用或间歇使用的氧化铝-氧化镁-石墨耐火材料。

研究将氧化镁加入到氧化铝-石墨耐火材料中的效果，已经发现使用一种特殊粒径的氧化镁提高了该耐火材料的耐腐蚀性。也已经发现通过定义加入的数量在一个特殊的范围内，在氧化镁的周围通过热负荷会产生空隙，其中该空隙有助于改善耐热冲击性，以便能够使其在重复使用耐火材料中变差程度最小化。

当经受来自注入熔融钢水的热负荷时，由于互相烧结的氧化铝粒子而引起弹性模量显著增加，传统氧化铝-石墨耐火材料的耐热冲击性通常在很大程度上变差。相反，当在浇铸操作期间含有加入氧化镁的氧化铝-石墨耐火材料经受热负荷时，由周围的碳还原了加入的氧化镁，然后所得到的气态金属粒子镁通过与周围的氧化铝反应形成尖晶石。在此反应中，在氧化镁颗粒的周围产生空隙。此空隙表现出对应力有一个缓冲作用，以便抑制增加耐火材料的弹性模量。另外，在空隙周围产生的尖晶石防止了与产生空隙有关的耐火材料的强度降低，以便强度与弹性模量之比可以变大，因此可以改善耐热冲击性。

为了改进长水口和长塞棒的耐久性，应该增强与熔渣液面相对应的长水口或长塞棒部分的耐腐蚀性。因为中间包的内壁通常装备有含有氧化镁的涂层，所以，在熔渣中不可避免地包含一些氧化镁。在此

背景下，已经发现氧化镁的加入有利于改进长水口/长塞棒的耐腐蚀性，因为此加入减少了熔渣与长水口/长塞棒之间的氧化镁浓度差，所以可能是延迟了长水口/长塞棒溶入熔渣中。然后，也发现通过加入具有特殊粒径，特别是0.02毫米或0.02毫米以上到1.0毫米或1.0毫米以下的氧化镁，提供一种改良的氧化铝-氧化镁-石墨耐火材料。该耐火材料显著改善了耐腐蚀性，其与耐热冲击性完全一致。

本申请的第一个发明是通过一种方法形成的氧化铝-氧化镁-石墨耐火材料，该方法包括：将3%-60%（按重量计算）粒径为0.02-1.0毫米的氧化镁与主要包含氧化铝和石墨的混合物混合、成型并煅烧所得到的混合物。

在混合的氧化镁的粒径小于0.02毫米的情况下，在氧化镁颗粒的周围产生的空隙变得较小，因此减低弹性模量的作用减弱。除此之外，在形成产品的母体上，产生的尖晶石分散，结果造成弹性模量的增加。同时，粒径越小，改进耐腐蚀性的效果越差。

另一方面，在混合的氧化镁的粒径大于1.0毫米的情况下，这或许对耐腐蚀性有良好的效果，但是由于大的热膨胀是氧化镁固有的缺点，对氧化铝-氧化镁-石墨耐火材料来说会增加热膨胀，结果造成耐热冲击性变差。

为了从加入的氧化镁中获得足够的效果，优选至少60%（按重量计算）加入的氧化镁具有上述范围的粒径。

将数量为6-60%（按重量计算），优选10-50%（按重量计算）的加入的氧化镁与主要包含氧化铝和石墨的混合物混合。在加入的氧化镁小于6%（按重量计算）的情况下，在氧化镁周围由来自注入熔融钢水的热负荷产生空隙变得较小，因此削弱抑制增加弹性模量的作用。另一方面，在大于60%（按重量计算）的加入的氧化镁的情况下，相对地减少氧化铝和石墨的数量，因此增加了热膨胀，结果造成耐热冲击性变差。

任何合适的材料，例如电熔材料或烧结材料可以用作本发明使用的氧化镁材料。必要的条件是满足90%或以上（按重量计算）的MgO纯

度。MgO纯度小于90%（按重量计算）是不受欢迎的，因为增加了杂质例如SiO₂或CaO，以及该杂质与氧化铝材料反应产生一种熔点低的材料，引起耐腐蚀性降低。具有97%或97%以上的MgO纯度的氧化镁是理想的，能提供耐腐蚀性极好的耐火材料。

氧化铝的纯度优选90%或90%以上（按重量计算），更优选97%或97%以上（按重量计算）。氧化铝与混合物的混合比优选为从10到80%（按重量计算）。制备混合比小于10%（按重量计算）的氧化铝是不受欢迎的，因为混合氧化铝的数量对加入的氧化镁的数量来说是不够的，所以不能充分地产生尖晶石，因此不能充分获得本发明的效果。在大于80%（按重量计算）的混合比的情况下，耐热冲击性变差。氧化铝的可用的粒径为0.5μm到1毫米的范围内。在氧化铝粒径小于0.5μm的情况下，耐火材料的结构非常地致密，所以耐热冲击性变差，而氧化铝粒径大于1mm时，引起强度变差。

任何合适的材料例如片状结晶的石墨、无定形的石墨、人造石墨、结晶石墨、粉碎的石墨电极碎片、膨胀石墨以及片状膨胀石墨，其纯度为85%或85%以上（按重量计算），优选95%或95%以上（按重量计算），可以用作上述的石墨。石墨与混合材料的混合比率优选为10-40%（按重量计算）。在混合比率小于10%（按重量计算）的情况下，耐热冲击性变差，而混合比率大于40%（按重量计算）会引起抗腐蚀性极度变差。石墨的粒径优选为0.01-1毫米。在石墨粒径小于0.01毫米的情况下，在改进耐热冲击性方面可以获得较少的效果，而石墨粒径大于1毫米会引起强度极度变差。

本发明的特征在于将氧化镁加入到包括氧化铝和石墨的基础组份中。然而，即使由氧化铝和石墨形成的混合物含有尖晶石或氧化锆，此混合物也可以用作基础组份。

尖晶石特别对高碱性的熔渣具有极好的耐腐蚀性，且该特征优于氧化铝的特征。因此，氧化铝-尖晶石-石墨耐火材料具有极好的耐腐蚀性。然而，正如氧化铝-石墨耐火材料情况一样，在氧化铝之间，在尖晶石之间，或在氧化铝和尖晶石之间，由来自注入熔融钢水的热负

荷会引起烧结。因此，大幅度增加弹性模量，所以耐热冲击性极度变差。氧化镁加入到氧化铝-尖晶石-石墨耐火材料中的耐火材料具有改良的耐热冲击性，从而适合于在高碱性的熔渣中操作。

所谓的由28.3%（按重量计算）的MgO和71.7%（按重量计算）的 Al_2O_3 组成的普通尖晶石，以及富氧化镁的尖晶石（MgO大于28.3%（按重量计算））或富氧化铝的尖晶石（ Al_2O_3 大于71.7%（按重量计算））可以用作本发明的尖晶石。所希望的是制备一种由 Al_2O_3 和MgO总含量赋予的高纯度的尖晶石。特别地，具有97%（按重量计算）纯度的尖晶石是理想的，因为它在耐腐蚀性方面非常好。尖晶石的混合比优选为60%或60%以下（按重量计算）。在大于60%（按重量计算）的尖晶石的情况下，氧化铝的数量相对地减少，所以氧化铝和氧化镁反应不能产生足够的尖晶石，因此不能获得本发明的充分效果。除此之外，由于减少了石墨的数量，所以耐热冲击性变差。

尖晶石的可用粒径为0.5 μm 到1毫米的范围内。在尖晶石粒径小于0.5 μm 的情况下，耐火材料的结构非常地致密，所以耐热冲击性变差，而尖晶石粒径大于1mm时，引起强度变差。当使用富氧化镁的尖晶石时，因为富氧化镁的尖晶石由氧化镁和尖晶石组成，所以可以削减加入的氧化镁材料的数量。同样地，因为富氧化铝的尖晶石是由氧化铝和尖晶石组成的，所以也可以削减加入的氧化铝材料的数量。在这种情况下，即使加入大于60%（按重量计算）的尖晶石，也不会引起问题，因为在混合物中氧化铝的总量决不会减少，理由是增加了富氧化铝的尖晶石。

氧化锆对低碱性的熔渣具有极好的耐腐蚀性，且该特征优于氧化铝的特征。因此，氧化铝-氧化锆-石墨耐火材料对低碱性的熔渣具有极好的耐腐蚀性，而它对高碱性的熔渣在改进耐腐蚀性方面具有小的效果。

根据本发明的耐火材料，即将氧化镁加入到上述的氧化铝-氧化锆-石墨耐火材料中，其具有改良的耐热冲击性以及对于高碱性的熔渣具有极好的耐腐蚀性。因此，该氧化铝-氧化锆-石墨耐火材料，含有加入

的氧化锆，可以广泛地应用到产生低碱性熔渣的操作和产生高碱性的熔渣操作中。

任何合适的材料，含有不同种类的氧化锆例如不稳定的熔融氧化锆、斜锆石、稳定的氧化锆、氧化锆-莫来石、氧化铝-氧化锆和锆石，可以用作本发明使用的氧化锆，并且它也可以以这些材料的混合形式加入。这些含有氧化锆的耐火材料，所希望的是它具有高纯度。特别地，具有3%或3%以下（按重量计算）的杂质是理想的情况，因为它在耐腐蚀性方面非常好。氧化锆的混合比优选为60%或60%以下（按重量计算）。在大于60%（按重量计算）的氧化锆的情况下，氧化铝的数量相对地减少，所以氧化铝和氧化镁反应不能产生足够的尖晶石，因此不能获得本发明的充分效果。除此之外，由于减少了石墨的数量，所以耐热冲击性变差。

氧化锆的可用粒径为0.5 μm 到1mm的范围内。在氧化锆粒径小于0.5 μm 的情况下，耐火材料的结构非常地致密，所以耐热冲击性变差，而氧化锆粒径大于1mm时，引起强度变差。

除了上述的添加物加入到耐火材料中外，在没有限制本发明效果时，可以加入任何范围的已知的添加物。例子有不同的金属例如SiC、沥青、 B_4C 。另外，也可以结合熔融二氧化硅改善耐热冲击性。

使用生产连续铸造的耐火材料的通用方法可以生产本发明的耐火材料，其中将通常使用的有机物粘合剂例如酚树脂加入到由上述的基本组份组成的混合物中，并混合，然后进行成型和煅烧。在800-1300 $^{\circ}\text{C}$ 的温度范围内于还原气氛下进行煅烧。

实现本发明的最好方式

实施例1

研究加入到氧化铝-石墨材料中氧化镁粒径的效果。表1列出了每个试验混合物的组成。3号到6号表示本发明的实施例，而1号、2号和7号表示对比实施例。

表1

	1号	2号	3号	4号	5号	6号	7号
混合物组成重量%							
片状石墨 (0.5 - 0.1 mm)	25	25	25	25	25	25	25
熔融氧化镁*	-	20	20	20	20	20	20
中等颗粒熔融氧化铝 (平均0.2mm)	40	20	20	20	20	20	20
超细熔融氧化铝 (-0.05mm)	35	35	35	35	35	35	35
*氧化镁颗粒大小(mm)	-	<0.02	0.02- 0.05	0.05- 0.1	0.1-0.5	0.5- 1.0	1.0- 1.5
在1000℃下煅烧的产品 的特性							
断裂模量(MPa)	9.0	10.3	10.0	9.5	9.2	8.8	7.4
弹性模量(GPa)	10.2	11.2	10.9	10.5	10.3	10.0	8.8
热膨胀系数($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)	4.1	4.5	4.4	4.3	4.2	4.3	4.7
抗热冲击的系数	215	204	209	210	213	205	179
耐腐蚀性(腐蚀性指数)	100	75	74	72	71	71	70
在1550℃下加热之后产 品的特性							
断裂模量(Mpa)	10.2	13.5	11.6	11.1	10.8	10.5	8.6
弹性模量(Gpa)	13.8	17.2	12.7	11.7	11.1	10.4	9.3
热膨胀系数($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)	4.6	5.2	4.9	4.7	4.7	4.9	5.3
抗热冲击的系数	161	151	186	202	207	206	174
注释	C. E.	C. E.	I.	I.	I.	I.	C. E.
C. E.: 对比例							
I.: 本发明							

将1号的熔体损伤速度定为100, 换算在腐蚀试验中的每个腐蚀速

率。较小的数字表示较好的耐腐蚀性。

通过压碎纯度为98%的熔融氧化镁制备氧化镁，然后将其分成在表1中描述的粒径。将足够的数量酚树脂与每种混合物材料混合，然后捏和每个所得到的混合物。通过CIP（冷等静压）方法在具有 $1000\text{kg}/\text{cm}^2$ 压力水口中成形所得到的捏和产品。然后，在埋入焦炭中，在 1000°C 的最高温度于还原气氛下煅烧所得到的成形产品。

在表1中列出了这种煅烧产品的抗弯强度、弹性模量、热膨胀系数和耐腐蚀性的研究结果。通过三点抗弯强度试验确定断裂模量，而通过超声波方法确定弹性模量。通过市场上可买到的膨胀计确定热膨胀系数，并通过升温到 1500°C 由线膨胀系数的平均值表示。由下列公式计算耐热冲击性，因为泊松比实质上是恒量。大的数字表示较好的耐热冲击性。

$$(\text{断裂模量}) / [(\text{弹性模量}) \times (\text{热膨胀系数})]$$

为了确定耐腐蚀性，在 1600°C 下将含有0.01%（按重量计算）碳的钢熔融，以便在熔融钢水的表面上漂浮着含有35%的CaO、30%的 SiO_2 、15%的 Al_2O_3 、10%的MgO和7%的 MnO_2 的熔渣。然后，将具有矩形柱状的试样浸入熔融钢水中30分钟。测量在试样中熔体损伤最严重部分的熔体损伤数量。在表1中表示的数字是将1号腐蚀速率定义为100时转化的数值。较小的数字表示更好的耐腐蚀性。

为了研究在重复使用中煅烧水口的质量，将该煅烧水口浸入由高频熔炉熔融的 1550°C 的熔化钢水中8小时，接着空冷。在表中也表示出该水口的断裂模数、弹性模量、热膨胀系数和耐热冲击性的研究结果（以在 1550°C 下加热之后的产品表示在表1中）。

由表中表示的在 1000°C 下煅烧的产品特性来看，证明与对比例相比本发明实施例具有较好的耐热冲击性和耐腐蚀性，和与在 1000°C 下煅烧的这种产品数值相比，在 1550°C 下加热之后的耐热冲击性大体上相同或降低较少。相反，对比实施例是不受欢迎的，因为他们在耐腐蚀性方面次于本发明，并且在加热 1550°C 之后他们的耐热冲击性大大变差。而第7号对比例在耐腐蚀性方面优越于本发明的产品，但在1000

℃下煅烧的产品和在1550℃下加热之后的产品两者在耐热冲击性方面次于本发明的产品。因此，可以证明氧化镁的粒径应该在0.02毫米或0.02毫米以上到1.0毫米或1.0毫米以下的范围内。

下面将描述一个实施例，其中对由本发明获得的氧化铝-氧化镁-石墨耐火材料进行现场试验。将对比例1和本发明实施例5的材料涂覆到与熔渣液面相对应的长水口部分形成长水口，然后使用钢坯连续铸造机进行现场试验。钢包容量是310吨和每次装料的浇铸时间大约为45分钟。在重复使用条件之下，含有3到6次装料的浇铸操作，且每完成一次浇铸操作将长水口从钢包分离，接着完全冷却该长水口，并且在预热之后再使用它，进行该浇铸操作三次。试样的数量分别是10个。

结果，涂覆本发明产品的所有的10个水口可以进行三次浇铸操作，而一个传统的水口在第二次浇铸操作的初始阶段有裂纹，而另外两个传统的水口在第三次浇铸操作的初始阶段有裂纹。

在三次浇铸操作之后，收集使用的长水口研究在与熔渣液面相对应部分的腐蚀速率。结果证明由本发明实施例获得的产品的腐蚀速率比由对比例获得的产品的腐蚀速率降低大约35%。因此，将本发明的耐火材料涂覆到与熔渣液面相对应的长水口部分上可以提高长水口的耐久性。

实施例2

为了研究将氧化镁加入到氧化铝-尖晶石-石墨材料中的效果，制备表2中表示的八种混合物。在表2中，第4号到第7号表示本发明的实施例。第1号到第3号和第8号表示对比例。

在与实施例1相同的条件下进行混合、成型和煅烧，并试验煅烧产品的断裂模量、弹性模量和热膨胀系数等等。

为了测定耐腐蚀性，在1600℃下熔融含有0.01%（重量）碳的钢，以便在熔融钢水的表面上飘浮着具有高碱性且包含45% CaO、25% SiO₂、10% Al₂O₃、10% MgO和7% MnO₂的熔渣。然后，将具有矩形柱状的试样的一边20mm浸入熔融钢水中30分钟。测量在试样的熔体损伤最多部分的熔体损伤量。

表2

	1号	2号	3号	4号	5号	6号	7号	8号
混合物组成重量%								
片状石墨 (0.5 - 0.1 mm)	22	22	22	22	22	22	22	22
熔融氧化镁 (0.5-0.02mm)	0	2	3	6	15	34	60	70
熔融尖晶石 (-0.2mm)	10	10	10	10	10	10	5	3
中等颗粒熔融氧化铝 (0.5-0.05mm)	40	38	37	34	25	6	0	0
超细熔融氧化铝 (-0.05mm)	28	28	28	28	28	28	13	5
在1000℃下煅烧的产品的特性								
断裂模量(MPa)	9.1	9.2	9.3	9.5	9.4	9.2	9.1	9.3
弹性模量(GPa)	10.2	10.2	10.3	10.3	10.3	10.2	10.4	10.6
热膨胀系数($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)	4.2	4.2	4.2	4.2	4.3	4.4	4.6	4.9
抗热冲击的系数	212	215	215	220	212	205	190	179
耐腐蚀性(腐蚀性指数)	100	98	95	89	79	68	65	63
在1550℃下加热之后产品的特性								
断裂模量(Mpa)	10.4	10.5	10.8	10.9	11.0	10.6	10.2	9.8
弹性模量(Gpa)	14.3	14.0	13.1	12.2	11.5	10.8	10.5	10.6
热膨胀系数($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)	4.7	4.7	4.7	4.7	4.8	4.9	5.2	5.9
抗热冲击的系数	155	160	175	190	199	200	187	157
注释	C. E.	C. E.	C. E.	I.	I.	I.	I.	C. E.
C. E.: 对比例								
I.: 本发明								

将1号的熔体损伤速度定为100, 换算在腐蚀试验中的每个腐蚀速

率。较小的数字表示较好的耐腐蚀性。

表2表示了假定1号的熔体损伤速度为100时换算的数据。数字越小表示耐腐蚀性越好。

像实施例1一样研究在重复使用中煅烧的耐火材料的质量，同时在表2中表示出其结果。

由表中表示的特性来看，证明本发明实施例4号到实施例7号对比比例有较好的耐热冲击性和耐腐蚀性，并且在1550℃下加热之后的耐热冲击性与在1000℃下煅烧的产品的数值大体上相同或降低较少。相反，对比实施例1号至3号是不受欢迎的，因为他们在耐腐蚀性方面次于本发明，并且由于在1550℃之后大大增加了弹性模量，所以他们的耐热冲击性大大变差。当对比比例8在耐腐蚀性方面优于本发明的产品时，在1000℃下煅烧的产品和在抗腐蚀性1550℃下加热之后的产品两者由于对比比例的热膨胀系数大而在耐热冲击性方面次于本发明的产品。因此，可以证明加入氧化镁的数量应该在6%或6%以上到60%或60%以下的范围内。

也证明无论氧化镁的数量多少都可以获得满意的耐热冲击性，并且通过将尖晶石加入到氧化铝-氧化镁-石墨耐火材料中可以获得对高碱性熔渣有极好的抗腐蚀性。

下面将描述一个实施例，其中对表2表示的氧化铝-氧化镁-尖晶石-石墨耐火材料进行现场试验。将对比例1和本发明实施例5的每种材料涂覆到与熔渣液面相对应的长水口部分上形成长水口，然后使用钢坯连续铸造机进行现场试验。钢包容量是310吨，和每次装料的浇铸时间为大约45分钟。在重复使用条件下，含有3次到6次装料的浇铸操作，在每完成一次浇铸操作时将长水口与铸桶分开，接着完全冷却该长水口，并且在预热后再使用它，进行浇铸操作三次。试样的数量分别是10个。结果，涂覆本发明实施例的耐火材料的所有10个水口可以进行三次浇铸操作。然而，在对比例中，两个水口在第二次浇铸操作的初始阶段有裂纹，而另外两个在第三次浇铸操作的初始阶段有裂纹。在三次浇铸操作之后，收集使用的长水口研究在与熔渣液面相对应部分的

腐蚀速率。结果，证明本发明实施例的腐蚀速率比对比比例的腐蚀速率小大约25%。因此，通过将本发明产品涂覆到与熔渣液面相对应的长水口部分上可以提高该长水口的耐久性。

实施例3

此实施例是研究将氧化镁加入到氧化铝-氧化锆-石墨材料中的效果的结果。使用在表3中表示的八种混合物。在表3中，4号到7号表示本发明的实施例。1号到3号和8号表示对比实施例。按照与实施例1一样进行混合、成型和煅烧，并计算出断裂模量、弹性模量和热膨胀系数。按照与实施例2一样通过使用高碱性的熔渣进行抗腐蚀性的评定。结果示于表3中。

像实施例1一样研究在重复使用中煅烧的耐火材料的质量，同时在表3中表示出其结果。

由表中表示的特性来看，证明本发明实施例4号到实施例7号比对比比例有较好的耐热冲击性和耐腐蚀性，并且在1550℃下加热之后的耐热冲击性与在1000℃下煅烧的产品的数值大体上相同或降低较少。相反，对比实施例1号至3号是不受欢迎的，因为他们在耐腐蚀性方面次于本发明的实施例，并且由于在1550℃之后大大增加了弹性模量，所以他们的耐热冲击性大大变差。虽然对比比例8在耐腐蚀性方面优于本发明的实施例，但该对比比例是不受欢迎的，因为在1000℃下煅烧的产品和在1550℃下加热之后的产品两者由于对比比例的热膨胀系数大而在耐热冲击性方面次于本发明的实施例。因此，可以证明加入氧化镁的数量应该在6%或6%以上到60%或60%以下的范围内。

也证明通过将氧化锆加入到氧化铝-氧化镁-石墨耐火材料中可以获得对高-低碱性熔渣有极好的抗腐蚀性。

表3

	1号	2号	3号	4号	5号	6号	7号	8号
混合物组成重量%								
片状石墨 (0.5 - 0.1 mm)	22	22	22	22	22	22	22	22
熔融氧化镁(0.5-0.02mm)	0	2	3	6	15	34	60	70
熔融氧化钙 (CaO 稳定的) (-0.1mm)	10	10	10	10	10	10	5	3
中等颗粒熔融氧化铝 (0.5-0.05mm)	40	38	37	34	25	6	0	0
超细熔融氧化铝 (-0.05mm)	28	28	28	28	28	28	13	5
在1000℃下燃烧的产品的特性								
断裂模量(MPa)	9.2	9.3	9.4	9.6	9.5	9.3	9.2	9.4
弹性模量(GPa)	11.2	11.2	11.3	11.3	11.3	11.2	11.4	11.6
热膨胀系数($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)	4.0	4.0	4.0	4.0	4.1	4.2	4.4	4.7
抗热冲击的系数	205	208	208	212	205	198	183	172
耐腐蚀性(腐蚀性指数)	100	96	93	87	77	66	63	61
在1550℃下加热之后产品的特性								
断裂模量(Mpa)	10.7	10.8	11.1	11.2	11.3	10.9	10.5	10.1
弹性模量(Gpa)	15.3	15.0	14.1	13.2	12.5	11.8	11.8	11.6
热膨胀系数($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)	4.6	4.6	4.6	4.6	4.7	4.8	5.1	5.8
抗热冲击的系数	152	157	171	184	192	192	174	150
注释	C. E.	C. E.	C. E.	I.	I.	I.	I.	C. E.
C. E.: 对比例								
I.: 本发明								

将1号的熔体损伤速度定为100，换算在腐蚀试验中的每个腐蚀速率。较小的数字表示较好的耐腐蚀性。

下面将描述一个实施例，其中对氧化铝-氧化镁-氧化锆-石墨耐火材料进行现场试验。将表3中表示的对比例1和本发明的每种材料涂覆到与熔渣液面相对应的长水口部分上形成长水口，然后通过使用钢坯连续铸造机进行现场试验，情况与实施例1和2一样。结果，涂覆本发明实施例的耐火材料的所有10个水口可以进行三次浇铸操作。然而，涂覆对比例的一个水口在第二次浇铸操作的初始阶段有裂纹，而另外两个水口在第三次浇铸操作的初始阶段有裂纹。在三次浇铸操作之后，收集使用的长水口研究在与熔渣液面相对应部分的腐蚀速率。结果，证明本发明实施例的腐蚀速率比对比例的腐蚀速率小大约25%。因此，通过将本发明耐火材料涂覆到与熔渣液面相对应的长水口部分上可以提高该长水口的耐久性。

工业适用性

在实际操作中，不仅在初始的煅烧产品而且在加热之后的条件下，本发明的氧化铝-氧化镁-石墨耐火材料在耐热冲击性和抗腐蚀性方面是极好的，因此可以获得在重复使用或间歇使用条件下在耐久性方面极好的浸入式水口、长水口和长塞棒。