

炉外精炼用耐火材料提高寿命的途径及其发展动向

陈肇友

中钢集团洛阳耐火材料研究院 洛阳 471039

摘要 结合 VOD 与 RH 介绍了造成炉外精炼蚀损严重部位的原因。从 $MgO - Cr_2O_3$ 、 $MgO - CaO$ 、 $MgO - C$ 、 $MgO - CaO - C$ 、 $MgO - MgO \cdot Al_2O_3$ 等耐火材料性能及在精炼中的作用介绍了如何选择耐火材质;从接触角、熔渣粘度、形成高熔点化合物、气孔微细化以及炉渣成分控制、双饱和与精炼温度等方面介绍了提高炉外精炼用耐火材料寿命的途径。最后结合镁铬、镁钙、 $MgO - C$ 、镁钙碳与无铬耐火材料介绍了炉外精炼用耐火材料的发展动向,并对 $MgAlON$ 结合镁质耐火材料在炉外精炼中的研究与应用进行了评估与预期。

关键词 炉外精炼, VOD, RH, 碱性耐火材料

我国 2005 年钢产量虽高达 3.49 亿吨,但一些高档的钢种却需要大量高价进口;而我国铁矿石短缺,国际上铁矿石随之抬高价格,大大上涨。显然,这样一种供求、生产方式与结构是十分不合理的,不仅会对环境造成大的破坏,对资源利用也不合适。其出路就是压缩一般钢产量,扩大炉外精炼,多生产技术含量高、附加值高的高档钢种。

为了有效和经济地炼出各种高质量的特殊钢,氧气转炉与电炉成了初步脱碳、升温与熔化废钢或冶炼一些普通钢的容器;而钢液的精炼过程则转移到了氧气转炉与电炉之外的精炼炉内进行;所以氧气转炉、电炉之外的精炼称之为炉外精炼或二次精炼。炉外精炼的主要任务是除去钢中杂质与夹杂物、脱气、调整化学成分和均匀化等。采用的手段有吹氧、吹 Ar 脱碳,电加热或化学加热,调温,真空脱气,喷入脱硫粉剂,吹 Ar 或电磁搅拌使夹杂物上浮排除,加合金调整钢液成分与成分均匀化等。

炉外精炼的种类与方法甚多,主要有 VOD (Vacuum Oxygen Decarburization), AOD (Argon Oxygen Decarburization), VAD 或 VHD (Vacuum Arc Degassing or Vacuum Heating Degassing), DH, RH, RH - OB, LF (Ladle Furnace), LF - VD, ASEA - SKF, CAS (Composition Adjustment by Sealed Argon Bubbling, 一种吹 Ar、排渣、降下隔离浸渍罩,在封闭条件下吹 Ar 调整钢液成分的简易钢包精炼法)等。

随着对钢质量、品种与成本的要求,炉外精炼也在不断改进与变化。例如 RH 过去只是钢液循环流动真空脱气,减少钢中杂质与夹杂物。现在 RH 真空

室顶部及下部炉墙装置有氧枪、吹 Ar 喷嘴等,可以吹 O_2 进行钢液真空脱碳,吹 Ar 搅拌,喷脱硫粉剂等。于是有了 RH - OB 或 RH - TOB (Top Oxygen Blowing), RH - KTB (Kawasaki Top Blowing), RH - MFB (Multi-function Burner 多功能喷嘴)与 RH - PB (RH - Powder Top Blowing) 等。再如 CAS 现在又有了在浸渍罩内进行顶吹氧的 CAS - OB 法等。

20 世纪 90 年代以前发展较多的是 AOD、VOD、VAD 等,90 年代以后发展最快的是能吹 O_2 、吹 Ar、喷粉剂的 RH 以及 LF 与 LF - VD。由于 LF 投资少,操作简便;而 RH 对钢水质量有保证,因此 LF 与 RH 发展甚快。我国大部分钢厂都有 LF 精炼钢包,宝钢、武钢、鞍钢、本钢与攀钢等都建了有吹 O_2 的 RH 精炼设备^[1]。

VOD 主要用来生产碳含量很低 (0.003% ~ 0.001%) 的超低碳不锈钢, RH - OB 等可生产超低碳薄板钢 (无间隙原子 IF 钢), 氧含量在 0.001% 以下的超洁净轴承钢,以及输送天然气、石油的耐侵蚀管道钢等高端钢种。一般不锈钢则大部分是由 AOD 炉精炼出的。碳素优质或低碳合金钢多由 LF 或 LF - VD 精炼出。CAS 可以精炼钢水,还可以减少中间包浸入式水口的堵塞。

由于精炼钢条件对耐火材料十分严酷,耐火材料的使用寿命一般不高,其中, VOD 炉衬寿命至今仍然是最低的,低的只有几炉,一般为十几炉至二十几炉。因此,在炉外精炼生产各种优质钢的成本中,耐火材料的费用占有不小的份额。

* 陈肇友:男,1927年生,教授级高级工程师。
收稿日期:2006-08-18

造成炉外精炼耐火材料寿命不高的原因主要有:

(1) 炉外精炼温度都甚高。高温真空下,耐火材料中的易挥发组元,如 Cr_2O_3 、 MgO 的挥发或 $\text{MgO}-\text{C}$ 、 $\text{MgO}-\text{CaO}-\text{C}$ 砖内组元之间发生自耗反应: $\text{MgO}(\text{s}) + \text{C}(\text{s}) \rightarrow \text{Mg}(\text{g}) + \text{CO}(\text{g})$, 以及耐火氧化物 (M_xO_y) 与钢液中碳 $[\text{C}]$ 发生: $\text{M}_x\text{O}_y(\text{s}) + y[\text{C}] \rightarrow x[\text{M}] + y\text{CO}(\text{g})$ 等反应。

(2) 炉渣渗透进入耐火材料内,并发生相互作用形成变质层,由于精炼过程中温度的改变以及两炉次之间的温度剧变而导致热剥落与结构剥落。

炉外精炼渣主要是 $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgO}$ 与脱硫渣 $\text{CaO}-\text{CaF}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 渣系。但在精炼过程中形成的 $m(\text{CaO}):m(\text{SiO}_2)$ 低的酸性渣, $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 渣, 以及吹氧形成的 $\text{FeO}_x-\text{SiO}_2-\text{MnO}$ 渣, 在炉外精炼的高温下对耐火材料的渗透、侵蚀最为严重。

(3) 为使精炼过程加速进行或排除夹杂物以及使钢液成分均匀化,往往要吹入 O_2 或 Ar 气,或电磁搅拌,使钢液、炉渣发生剧烈搅动,从而导致耐火材料受到钢液的强烈冲刷,使耐火衬表面不断更新,从而加剧了化学侵蚀与溶解过程的进行。

炉外精炼的种类与方法甚多,本文将主要以生产高端产品、精炼条件对耐火材料严酷的 VOD 与 RH-TOB 为代表来阐述提高炉外精炼用耐火材料寿命的途径及其发展的动向。

1 VOD 与 RH-TOB 精炼过程冶炼操作、蚀损情况及造成局部蚀损严重的原因

VOD 精炼过程的操作条件如图 1^[2] 所示。从图 1 可知,在精炼超低碳不锈钢过程中,真空度可达 0.5 ~ 1 Torr (66 ~ 133 Pa), 精炼温度在 1 650 ~ 1 750 °C,

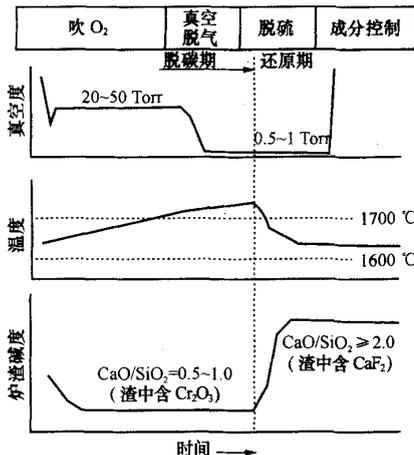


图 1 VOD 过程中操作条件的变化

Fig. 1 Change of operating conditions in VOD process

精炼时间约为 70 min 左右。VOD 侵蚀最严重部位是渣线区域,通常砌筑的是高温烧成的直接结合镁铬砖。在 VOD 脱碳期 (Decarburization stage), 渣中含有大量 Cr_2O_3 , 粘度大,对镁铬砖蚀损不大。但在脱碳期末与还原期初,在 ~ 1 750 °C 的高温下加入 Si 以还原渣中 Cr_2O_3 , 使渣中 Cr_2O_3 含量降低, SiO_2 含量增加, 变为低碱度渣,渣的流动性大增,这种渣对耐火材料的侵蚀性与渗透性甚强,而且由于加入 $\text{CaO}-\text{CaF}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 渣脱硫和真空操作。因此在此时期,耐火衬的蚀损最大^[3]。

VOD 下部与钢液接触部位及底部耐火衬的侵蚀较渣线轻,可用稍次的直接结合镁铬砖或 $\text{MgO}-\text{CaO}$ 砖或镁白云石砖。S Smets 等^[4] 认为在 VOD 下部与底部,由于钢液的静压力以及生成气体形成气泡需要很大的附加压力: $p_{\text{附加}} = 2\sigma/r$ (σ 为钢液表面张力, r 为气泡半径), 镁碳砖内自耗反应: $\text{MgO}(\text{s}) + \text{C}(\text{s}) = \text{Mg}(\text{g}) + \text{CO}(\text{g})$ 发生困难,因此在这些部位可用沥青结合的碳含量在 5% 以下的低碱度镁碳砖。在 VOD 上部的自由空间 (Free space or Free board) 的炉壁,由于处在高温吹氧、真空条件下,镁碳砖中碳会氧化,砖内还会发生自耗反应,会导致镁碳砖结构疏松,强度下降,很快蚀损^[5], 故在此处不宜用镁碳砖,可砌筑 $\text{MgO}-\text{CaO}$ 砖、镁白云或 $\text{MgO}-\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ 砖等。

LF-VD 蚀损最严重部位也是渣线区域, AOD 炉则是吹 Ar 的风口与风口区域及渣线。

RH-TOP 精炼过程的真空度达到 0.5 Torr (66 Pa), 精炼温度在 1 560 ~ 1 650 °C, 较 VOD 低; 精炼一炉时间在 0.5 h 左右。

RH-TOP 一炉役后的侵蚀情况如图 2^[6-7] 所示。RH 精炼容器蚀损严重的部位是浸渍管 (Snorkel or Immersion tube) 中的上升管 (Up-leg) 的吹 Ar 孔、上升管与下降管 (Down-leg) 同真空室底部 (Bottom of vacuum chamber) 交接处的喉口 (Throat)。这些部位受到钢液循环流动与 Ar 气流的冲刷。浸渍管与真空室底部蚀损严重的原因是: (1) 浸渍管下部内外同时浸泡在高温钢液中; (2) 浸渍管内孔受到每分钟达 30 ~ 80 t 钢液循环流动的冲刷; (3) 精炼一炉后,保温不容易,下一炉次浸渍管又再次突然浸入盛有 1 600 °C 左右钢液的盛钢桶中,经受剧烈温度变化的冲击。浸渍管耐火材料的过度蚀损还会导致浸渍管钢体变形,造成耐火材料脱落的危险。

RH 真空室下部与钢液接触的容器壁,由于顶吹 O_2 使钢液表面的上部区域发生二次燃烧,形成高温; 吹氧也使钢液中一些元素氧化,形成了 CaO/SiO_2 比

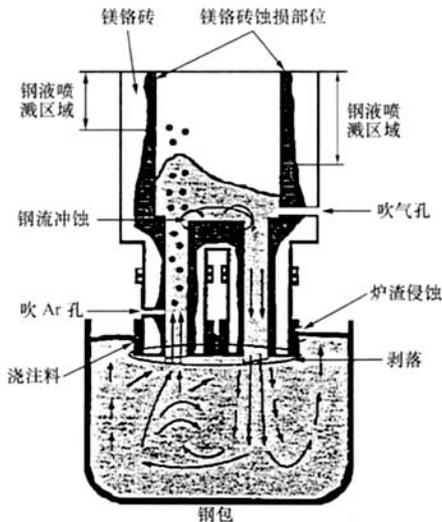


图2 RH-TOB一炉役后的侵蚀情况

Fig.2 The wear profile of lower vessel after one campaign
低的 $FeO_x - SiO_2 - MnO$ 酸性渣, 因此真空室下部的侵蚀也较严重^[7-8], 但比浸渍管与真空室底部要轻, 一般浸渍管耐火衬的寿命只是真空室下部衬砖寿命的 20% ~ 30%^[9]. 真空室下部与浸渍管通常砌筑的都是优质直接结合镁铬砖。

RH-TOB 真空室上部炉衬蚀损较轻, 真空室中部炉衬蚀损也不厉害, 可用稍次的直接结合镁铬砖或一般镁铬砖, 也可用镁铬喷涂料或浇注料。

K Shimizu 等^[10]开发了 $MgO - Y_2O_3$ 耐火材料, 并将其砌于 RH 真空室下部, 得出 $MgO - Y_2O_3$ 砖与直接结合镁铬砖寿命相同的结果。由于 Y_2O_3 是稀有元素氧化物, 比较贵; 加入量若多, 该种砖的推广将遇到困难。

总之, VOD 炉衬的渣线, RH 的浸渍管、真空室底部与下部以及喉口, 至今仍以砌筑优质直接结合镁铬砖效果较好。

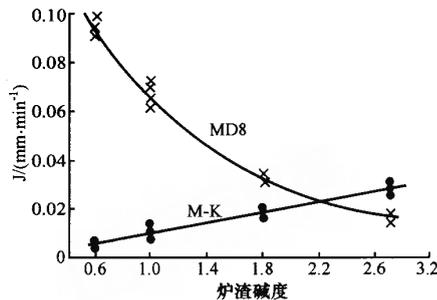
2 提高炉外精炼用耐火材料寿命的途径

2.1 选择合适的耐火材质进行综合砌炉, 对易蚀损部位即时喷补

应根据精炼的钢种、精炼的条件与蚀损原因来选择合适的耐火材质。选择耐火材质时, 钢的质量是第一位的, 选用的材质不能对钢的质量产生负面影响。

我们曾用旋转圆柱体试样法, 测定过镁铬试样 (M-K) 和镁钙 ($MgO - CaO$) 试样 (MD8) 在不同碱度的炉外精炼渣 ($CaO - SiO_2 - Al_2O_3 - MgO$ 渣系) 中的侵蚀速度, 以及它们在碱度为 1 的同一种渣中于不同转速 (n) 时的侵蚀速度。试验结果示于图 3 与图 4^[11]。

随后又测定过不同 $m(Cr_2O_3) : m(MgO)$ 的镁铬试样在碱度为 1.2 的精炼渣 (CaO 43.64%、 SiO_2 36.36%、 Al_2O_3 5%、 MgO 10%、 FeO 3%) 中侵蚀速度, 其结果示于图 5^[12]。



MD8: 82% MgO , 17% CaO ,
M-K: 65.8% MgO , 20.2% Cr_2O_3 , 5.5% Al_2O_3 , 6.0% Fe_2O_3

图3 炉渣碱度对 $MgO - CaO$ (MD8)、镁铬 (M-K) 试样溶解速度的影响 ($1650^\circ C, 200 r \cdot min^{-1}$)

Fig.3 Dissolution rate of MD8 and M-K for different basicities slag at $1650^\circ C$ and $200 r \cdot min^{-1}$

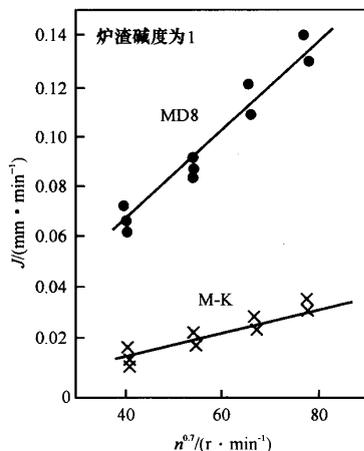


图4 在 $1650^\circ C$ 时转速对 MD8、M-K 试样溶解速度的影响
Fig.4 Dissolution rate vs rotation speed $n^{0.7}$ of MD8 and M-K at $1650^\circ C$ in S-1.0 slag

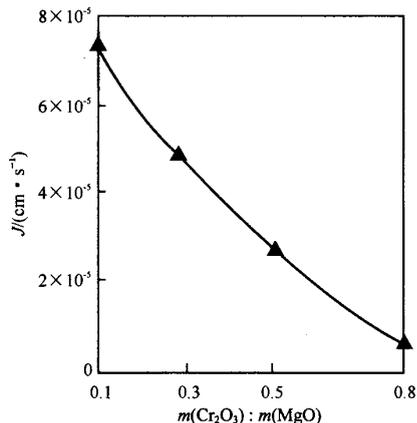
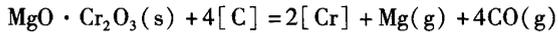


图5 $m(Cr_2O_3) : m(MgO)$ 值不同的试样在 S1.2A5 渣中于 $1650^\circ C, 200 r \cdot min^{-1}$ 下的溶解速度
Fig.5 Dissolution rate of specimens with different Cr_2O_3/MgO values in slag S1.2A5 at $1650^\circ C$ and $200 r \cdot min^{-1}$

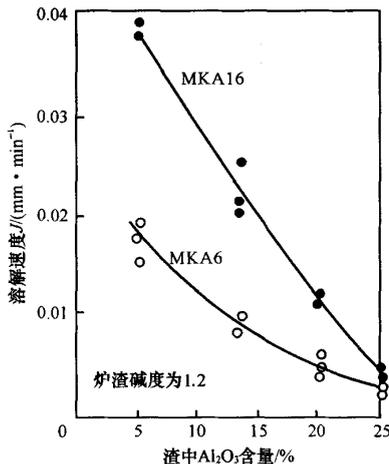
从图3~图5可以明显看出:镁铬试样(M-K)抗酸性渣侵蚀大大优于镁钙(MD8)试样;抗冲蚀性也优于镁钙试样;而且随着镁铬试样中Cr₂O₃含量的增加,其抗侵蚀性增强。这些研究结果能很好地解释直接结合镁铬砖砌于VOD渣线或RH真空室下部、底部与浸渍管等要求抗酸性渣侵蚀、抗炉渣渗透与抗冲刷的部位使用效果好的原因。

此外,在炼超低碳不锈钢时采用直接结合镁铬砖,通过下面反应还有利于钢液的降碳增铬:



因此,炼超低碳不锈钢时采用直接结合镁铬砖作炉衬是合适的。

MgO-MgO·Al₂O₃砖在VOD渣线与RH真空室底部与浸渍管使用效果不理想的原因可能是抗酸性渣、抗炉渣渗透不够好,以及砖中Al₂O₃易与渣中CaO形成低熔点铝酸钙等有关。图6示出了当镁铬耐火材料中Al₂O₃过高时,在碱度为1.2的精炼渣中的侵蚀速度远大于通常含6% Al₂O₃的镁铬耐火材料^[13]。图6也说明MgO·Al₂O₃尖晶石在抗精炼渣侵蚀上是不好的。



MKA16: 58.6% MgO, 18.4% Cr₂O₃, 16.4% Al₂O₃, 5.0% Fe₂O₃;
MKA6: 69.2% MgO, 17.9% Cr₂O₃, 5.9% Al₂O₃, 4.80% Fe₂O₃;
炉渣碱度为1.2, 含10% MgO与3% FeO

图6 渣中Al₂O₃含量对Al₂O₃含量不同的镁铬耐火材料溶解速度的影响(1650℃, 200 r·min⁻¹)
Fig. 6 Effects of Al₂O₃ content in slag on the dissolution rate of magnesite - chrome specimens with different contents of Al₂O₃ (1650℃, 200 r·min⁻¹)

从对镁铬旋转圆柱体经精炼渣侵蚀试验后的水淬冷试样的显微结构与电子探针分析结果表明:方镁石和尖晶石中的Cr₂O₃最不易被熔渣溶解,MgO和Al₂O₃则易被溶解;而尖晶石的溶蚀主要是以MgO·Al₂O₃溶解的形式进行的^[12]。

图7是根据有关相图的数据与计算后绘出的。

图7中示出了MgO、Cr₂O₃、Al₂O₃、MgO·Cr₂O₃(MK)、MgO·Al₂O₃(MA)于1700℃在CaO-SiO₂渣中的饱和浓度(即在CaO-SiO₂渣中的溶解度)。从图7可看出,Cr₂O₃与MgO·Cr₂O₃比MgO、MgO·Al₂O₃与Al₂O₃更抗酸性渣的侵蚀;Al₂O₃与MgO·Al₂O₃在抗CaO-SiO₂碱性渣的侵蚀是不好的。

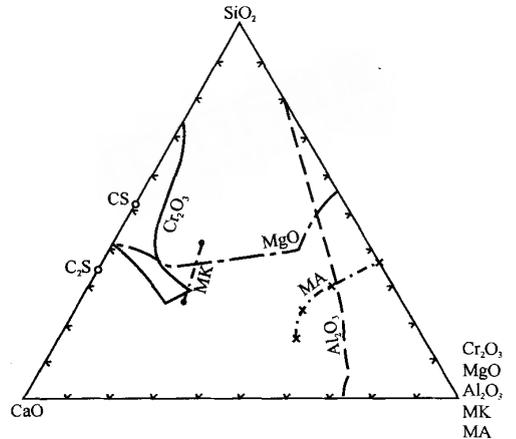


图7 在1700℃时MgO、Cr₂O₃、Al₂O₃、MgO·Cr₂O₃(MK)与MgO·Al₂O₃(MA)在CaO-SiO₂渣中的溶解度
Fig. 7 Solubility limits of MgO, Cr₂O₃, Al₂O₃, MgO·Cr₂O₃(MK) and MgO·Al₂O₃(MA) in CaO-SiO₂ slag at 1700℃

Y Sasajima等^[14]曾将镁铝尖晶石(MgO-MgO·Al₂O₃)砖用于RH的浸渍管和精炼钢包的渣线区,其抗精炼渣的侵蚀与渗透都不好,不如镁铬砖。但将这种砖用于钢包上却是甚好的。

图8示出了一些氧化物在不同温度的蒸气压^[15]。从挥发角度讲,在高温真空条件下,MgO·Al₂O₃比MgO·Cr₂O₃好,MgO-CaO比纯MgO材料好。

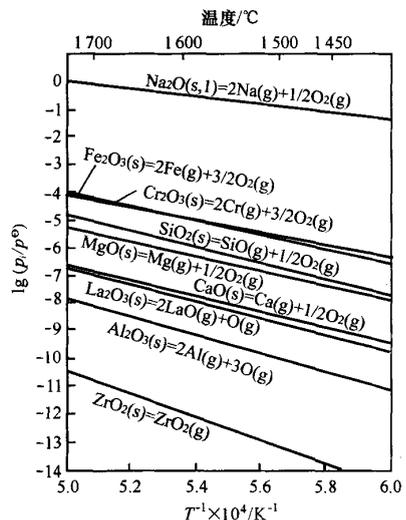


图8 各种氧化物在不同温度下的蒸气压
Fig. 8 Temperature dependence of vapor pressure for some refractory oxides

在镁铬材料中加入一定量 Al_2O_3 形成 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 尖晶石, 由于 $\text{MgO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ 与 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 形成尖晶石固溶体, 不仅有利于降低 $\text{MgO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ 的蒸汽压, 减轻铬对环境的污染, 还可以提高镁铬材料的抗热震性。图 9 示出了镁铬砖中 Cr_2O_3 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 含量对镁铬试样抗热震性的影响^[16]。从图 9 可见, 增加镁铬砖中 Al_2O_3 含量可以提高镁铬砖的抗热震性, 而增加 Fe_2O_3 含量则会降低镁铬砖的抗热震性。此外, 在镁铬砖中增加 Al_2O_3 含量还可以增加镁铬砖中晶间尖晶石的含量, 提高砖的直接结合程度与强度^[17]。

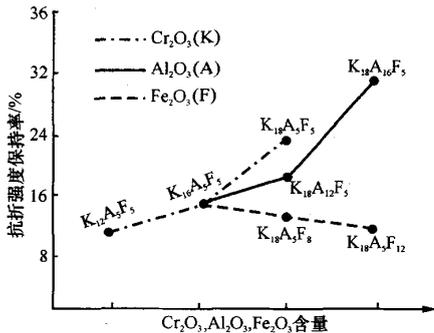


图 9 Cr_2O_3 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 含量对烧结镁铬砖抗热震性的影响
Fig. 9 Effects of contents of Cr_2O_3 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 in co-sintered magnesite - chrome specimens on thermal shock resistance

镁铬砖中 Fe_2O_3 含量多, 当气氛发生氧化 \rightleftharpoons 还原变化时, 铁酸镁 $\text{MgO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 与镁浮士体 ($\text{Mg} \cdot \text{Fe}$)O 之间反复转变, 还会导致砖的开裂。

图 10 示出了 $\text{MgO} - \text{CaO}$ 材料中 CaO 含量对 MgO 挥发性的影响^[18]。从图 10 可见材料中含有 10% ~ 20% 的 CaO (摩尔分数) 就可使 MgO 的相对挥发量大大降低。因此, MgO 材料中加入一定量 CaO 制成的 $\text{MgO} - \text{CaO}$ 材料在高温真空下使用比纯 MgO 材料更为合适。

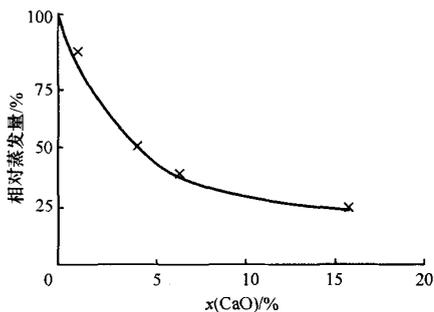


图 10 $\text{MgO} - \text{CaO}$ 材料中 CaO 含量对 MgO 挥发性的影响
Fig. 10 Effect of CaO content on the vapourization of MgO

图 11 与图 12 是根据热力学数据计算绘制的一些耐火氧化物及复合氧化物与钢液中溶解氧含量 ($a_{[\text{O}]}$) 的关系^[19]。从图 11 与图 12 中可见: 选用钙质与镁钙

质作炉衬可以大大降低钢液中溶解的氧含量; 精炼渣采用碱度 > 2 的 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 渣或铝酸钙渣较合适。

由于钢液的脱硫及脱磷反应为界面反应:

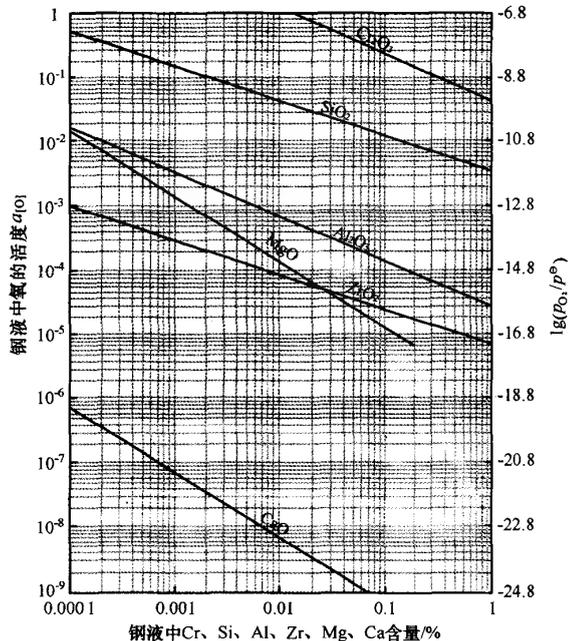
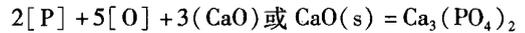
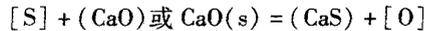


图 11 耐火氧化物中的金属元素在钢液中的含量与钢液中平衡氧的活度及 $\lg(p_{\text{O}_2}/p^\ominus)$ 的关系 (1600 °C)
Fig. 11 Metallic contents of refractory oxides vs equilibrium contents (or activities) of oxygen dissolved in steel melts and $\lg(p_{\text{O}_2}/p^\ominus)$ at 1600 °C

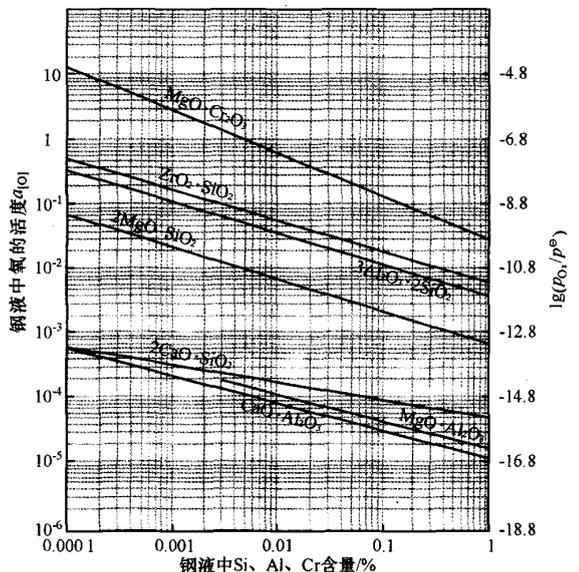
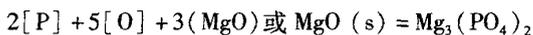


图 12 1600 °C 时, 复合氧化物中元素 Si 或 Al 或 Cr 在钢液中的含量与钢液中平衡氧的活度及 $\lg(p_{\text{O}_2}/p^\ominus)$ 的关系
Fig. 12 Metallic contents of composite oxides vs equilibrium (or activities) of oxygen dissolved in steel melts and $\lg(p_{\text{O}_2}/p^\ominus)$ at 1600 °C



因此,钢液的脱硫、脱磷也以 CaO 及 MgO 作耐火衬较合适。

图 13 是不同耐火材质对钢液中硫含量影响的试验结果^[20]。表 1 列出了试验所用的一些耐火材质。从图 13 与表 1 可知,脱硫效果好的也是 CaO 与 MgO - CaO 材质。

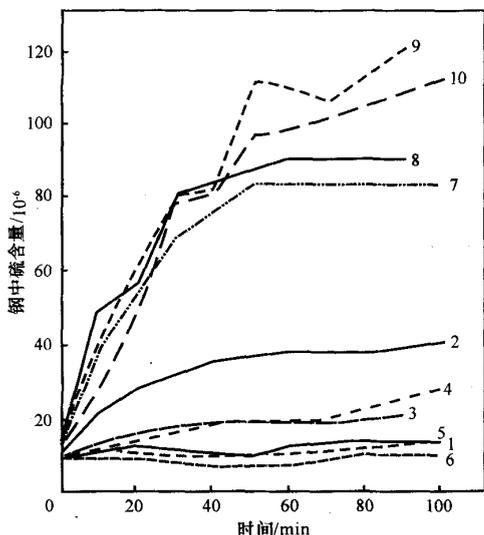


图 13 不同材质的耐火材料对钢液中硫含量影响的试验结果
Fig. 13 Laboratory tests on the influence of refractories on desulphurization

表 1 进行钢液含量试验所用耐火材料的化学组成(w)
Table 1 Chemical composition of refractories used in laboratory desulphurization tests

编号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
CaO	99.9	-	2.5	2.5	-	53.2	-	-	-	-
MgO	-	0.1	31.0	94.0	84.5	38.2	-	-	63.2	-
Al ₂ O ₃	-	99.5	65.2	-	3.3	0.3	86.7	81.0	5.1	6.7
ZrO ₂	-	-	-	-	-	-	-	-	-	49.5
SiO ₂	0.4	0.2	0.8	1.8	3.7	1.8	8.8	12.0	2.3	38.6
Cr ₂ O ₃	-	-	1.7	-	1.2	-	-	-	-	17.3
Fe ₂ O ₃	-	0.3	0.5	0.5	0.3	0.4	1.4	1.5	9.3	1.3
TiO ₂	-	-	-	-	-	2.4	2.4	3.5	-	3.5
C	-	-	-	-	8.0	23.9	3.0	-	-	-

从降低钢液中溶解氧含量,脱硫与脱磷,炼洁净钢的角度看,MgO - CaO 质比单纯 MgO 要好。此外,MgO 材料热膨胀系数大,抗热震性差,抗炉渣渗透也不好。加入 CaO 到 MgO 中不仅可以增加材料的热塑性,提高抗热震性;而且炉渣中 SiO₂ 渗入会与 MgO - CaO 砖中 CaO 反应生成高熔点化合物 2CaO · SiO₂ 或 3CaO · SiO₂,形成“挡墙”,从而抑制炉渣的渗透。

至今 CaO 的水化问题尚未得到较好解决,因此精炼低氧钢、低硫钢、低磷钢等洁净钢如超洁净轴承钢、天然气石油管道钢时,以 CaO 含量不宜过高的烧成镁白云石砖作精炼炉的耐火衬较好。在欧洲,VOD 都

广泛采用镁白云石砖砌筑;在日本,则只有炼无铬钢时才采用镁白云石砖。

由于碳在铁中溶解度大,以及碳易溶于钢液中,因此精炼超低碳钢如超低碳薄板钢时应避免钢液与含碳耐火材料接触。

在镁砂中加入石墨,制成镁碳砖,克服了 MgO 砖的抗热震性差与炉渣易渗透很深、结构剥落严重的缺点,因此镁碳砖与镁钙碳(MgO - CaO - C)砖可以用于精炼一些低碳洁净钢与碳素合金钢的精炼炉作衬砖。

据日本九州耐火材料公司报道^[21-23],采用团聚体型(Aggregate type)纳米碳及加有少量 B₄C 的树脂作结合剂,研制开发了总碳含量为 3.0% ~ 5.0% 的低碳镁碳砖。采用团聚体型纳米炭黑的好处是因其初始粒子比较小,有许多边界面积(Boundary area),而且结构变化多,有较强的抗崩裂作用。树脂中加少量 B₄C 均匀地分布在纳米细粉上,可提高炭黑的抗氧化性。因此,这种含纳米炭黑的低碳镁碳砖,其抗热震性、抗氧化性及抗侵蚀性与通常含 18% 石墨的相近;而其热导率低,仅为通常镁碳砖的 1/8。这种镁碳砖在 RH 上进行了初次试验。

对于精炼容器中一些不与熔体直接接触的部位或自由空间可用一般镁铬砖、镁铝尖晶石砖、镁白云石砖等砌筑,或采用 MgO - MgO · Al₂O₃ 浇注料、镁铬浇注料、刚玉 - 尖晶石浇注料^[24]或喷涂料等进行综合砌筑。

对精炼容器中易蚀损严重的部位如 VOD 渣线以及 RH - OB 的浸渍管内孔、真空室底部与喉口应进行监视,即时在两炉次之间进行喷补。注意喷补料不要导致原砌筑的砖发生水化。

2.2 抑制熔渣渗入耐火材料,减轻结构剥落

耐火材料在使用中,熔渣沿其气孔与裂隙通道渗入耐火材料内,并与之相互作用形成与原来耐火材料结构、矿物组成和性质不同的变质层。当温度发生波动或剧烈改变时,变质层与原耐火材料之间发生开裂、剥落。熔渣渗入越深,变质层越厚,结构剥落越厚,造成的蚀损越严重。结构剥落是炉外精炼这种间歇式生产设备所用耐火材料损毁的主要原因。

熔渣渗入耐火材料内的深度 X 可由下式^[25-26]评估:

$$X = \sqrt{\frac{r \cdot \sigma \cdot \cos\theta}{2\eta}} \quad (1)$$

式中:σ 为熔渣的表面张力,r 为耐火材料毛细通道的半径,θ 为熔渣在耐火材料上的接触角,η 为熔渣粘度,t 为时间。

由于熔渣的表面张力 σ 大致在 $400 \times 10^{-5} \sim 550 \times 10^{-5} \text{ N} \cdot \text{cm}^{-1}$ 之间,其值变化不很大,因此熔渣表面张力对渗入深度影响不大^[27]。从上式可知,减少或阻止熔渣渗入耐火材料,可采取以下办法:

(1) 加入与熔渣润湿性差的石墨或其他耐火非氧化物到耐火氧化物中制成含碳或含其他耐火非氧化物的复合材料。对于不是炼超低碳钢,又要求抗热震性、抗结构剥落性好的精炼炉,自然以采用镁碳砖或镁白云石碳砖为好。

(2) 加入与熔渣能形成高熔点化合物或高粘度的组元 to 耐火材料中。例如加入 Cr_2O_3 到耐火材料,由于 Cr_2O_3 可与很多氧化物形成固溶体、高熔点化合物或熔化温度高的低共熔物,以及能使渗入的熔渣粘度增大;因此熔渣渗入的深度,含 Cr_2O_3 的耐火材料一般会比相应不含 Cr_2O_3 的耐火材料要浅^[28-29]。再如 $\text{MgO} - \text{CaO}$ 材料中 CaO 能与渗入渣的 SiO_2 形成高熔点化合物 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 或 $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, 因此也能抑制熔渣的进一步渗透。图 14 示出了镁白云石砖中 CaO 含量对炉渣的渗透与侵蚀深度的影响^[2]。从图 14 可见,随着 $\text{MgO} - \text{CaO}$ 材料中 CaO 含量的增加,炉渣的渗透深度减少,而侵蚀深度却增大。

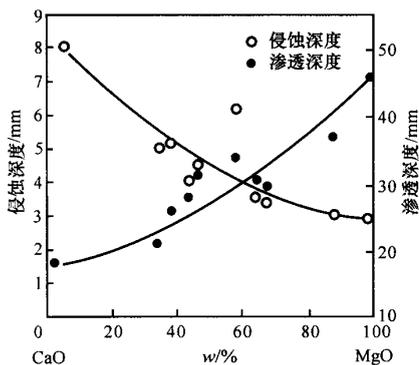


图 14 $\text{MgO} - \text{CaO}$ 砖中渗透深度和侵蚀深度的关系
Fig. 14 Relationship between wear depth and slag penetration depth of magnesia - dolomite bricks after slag corrosion test

(3) 制作气孔微细化的耐火材料。从式(1)可知,耐火材料气孔的半径越小,熔渣渗透越浅,结构剥落的危害越小。现已认识到使气孔结构微细化比单纯减少其气孔数量更能阻止熔体的渗透,提高其抗侵蚀能力。

由于直接结合镁铬砖在 VOD 渣线、RH 真空室下部与浸渍管等部位使用效果甚好;为进一步提高其寿命,一些研究者对镁铬砖的气孔微细化开展了研究。

Migliani^[30]研究了电熔镁铬细粉的表面积大小对再结合镁铬砖性能的影响,结果表明:从一般镁铬砖的电熔镁铬细粉表面积的 $0.6 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 增至 $5.4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$

时,镁铬砖中二次尖晶石自形晶增多,砖的抗热震性增加,高温强度增大,抗侵蚀性增强,烧成后的气孔率由一般的 16% 大大降低至 5%,此砖在 RH 浸渍管与 AOD 炉中试验效果甚好;但进一步增大电熔镁铬细粉表面积至 $7.6 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,对再结合镁铬砖的性能影响不大。

Asano 等^[31]加入 3% ~ 4% 铬铁粉到直接结合镁铬砖(含 20% Cr_2O_3)中,表明在烧成过程中铬铁粉会氧化成氧化物,产生体积效应,堵塞气孔,使砖的透气度(Permeability)降低,气孔孔径变小,并使气孔不连续;因此可抑制渗透性强的脱硫渣 60% $\text{CaO} - 20\% \text{CaF}_2 - 20\% \text{Al}_2\text{O}_3$ 渗入砖内;渗透层薄,结构剥落减轻。这种加有铬铁粉的直接结合镁铬砖用于 10 t 真空感应电炉,其寿命比不加铬铁粉的高 25%,拟用于 RH 的真空室下部及浸渍管。

Itoh 等^[2]在研究 VOD 用耐火材料时,开发了显气孔率与以前的砖相近,但透气度低,气孔孔径微细化并分布均匀的直接结合镁铬砖。并得出:透气度主要取决于气孔孔径,与砖的显气孔率之间关系不大;砖中气孔微细化并分布均匀的组织结构不仅能降低透气度,而且可改善抗热震性、抗热疲劳(Thermal - fatigue)与抗粉化(Dusting resistance)性。

Czapka 等^[8]在对 RH 浸渍管用镁铬耐火材料的侵蚀机理与减少侵蚀的研究中,提出了用浸渍盐的方法来减少镁铬砖的开口气孔率与透气度。但用什么镁盐浸渍却未提及。显然这种镁盐应是既对钢的质量无不良影响,又要不污染环境。

邓勇跃等^[32]研究了镁铬砖(孔径大致在 $10 \sim 50 \mu\text{m}$)抽真空后分别用化学法制备的 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 溶胶(平均粒径为 50 nm)和 $\text{Mg}(\text{OH})_2 - \text{Cr}(\text{OH})_3$ 混合溶胶进行浸渍。浸渍后, $>12 \mu\text{m}$ 的孔隙的体积由原来的 88.5% 分别下降至 40.6% 和 58.9%;中位径由浸渍前的 $17.45 \mu\text{m}$ 分别降至 $9.56 \mu\text{m}$ 和 $12.24 \mu\text{m}$ 。

2.3 控制炉渣化学成分

提高精炼炉炉衬寿命,除选择合适的耐火材质,减轻结构剥落外,精炼过程中加入的造渣剂种类、加入量、何时加入,以及精炼温度等也十分重要。在此,将分析精炼过程中炉渣的化学组成对耐火材料侵蚀的影响。

耐火氧化物在熔渣中的溶解一般是处于扩散速度控制范围,溶解速度 J 为:

$$J = \frac{D}{\delta} (C_s - C) \quad (2)$$

式中: δ 为扩散边界层厚度; D 为耐火氧化物的扩散系数; C_s 为耐火材料与熔渣边界层中耐火氧化物的浓

度,即饱和浓度; C 为熔渣本体中耐火氧化物的浓度。当熔渣中耐火氧化物浓度达饱和浓度,即 $C = C_s$ 时;于是 $J=0$,耐火氧化物自然就不会再被溶蚀了。

作者曾从相图分析过精炼渣的化学组成对MgO-CaO与镁铬耐火材料侵蚀的影响。根据CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO四元系在1600℃时的液相区和饱和面图(图15)形象地提出^[33-35]:

(1)图15中,由MgO-CaO材料组成与熔渣的组成点的连线同MgO饱和面(方程式)的交点,即为MgO-CaO耐火材料与熔渣边界处氧化物的饱和浓度。由此饱和浓度可以调节精炼渣化学组成,从而减轻熔渣对MgO-CaO材料的侵蚀。

(2)在靠近MgO与CaO(C₂S或C₃S)双饱和的饱和线DE组成的炉渣(如表2所示)对MgO-CaO材料的侵蚀应该是很小的。在靠近MgO与MgO·Al₂O₃双饱和的饱和线AB组成的炉渣,对镁铝尖晶石(MgO·MgO·Al₂O₃)或镁铬耐火材料的侵蚀应该是很小的。

例如从图15可以估算出含有80%MgO与20%CaO的镁钙材料(M8点)在组成为40%CaO-40%SiO₂-10%Al₂O₃-10%MgO的精炼渣(S点)中熔蚀时,精炼渣与MgO-CaO材料边界处的饱和浓度。其方法是:S点与M8点连线,其与MgO饱和面(图15中曲面VIII)交点b的组成,即为1600℃时精炼渣与MgO-CaO材料边界处的饱和浓度。

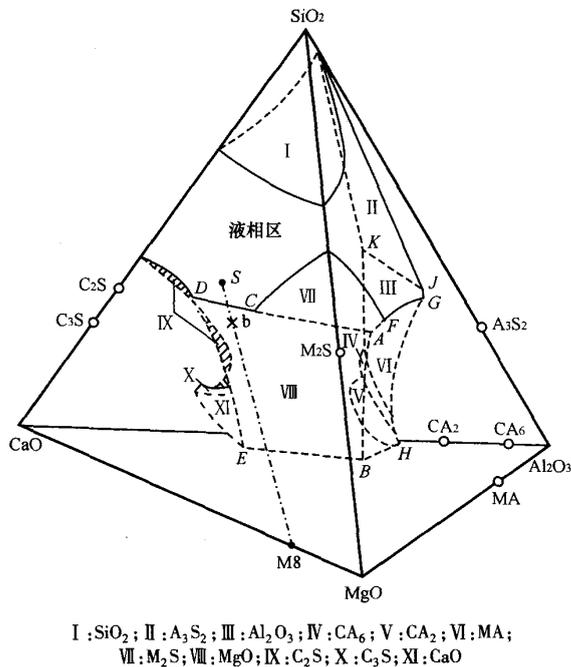


图15 1600℃时CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO系的液相区和饱和面图
Fig. 15 Liquid phase zone and saturation surface of CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO system at 1600℃

表2 1600℃时MgO-CaO-SiO₂-Al₂O₃四元系MgO与CaO双饱和线DE的化学组成(w)

Table 2 Chemical composition of dual CaO/MgO saturation slag at 1600℃ (DE line in Fig. 15)

Al ₂ O ₃	MgO	CaO	SiO ₂	CaO/SiO ₂
0	17.8	43.5	38.7	1.12
5.0	16.0	45.0	34.0	1.32
10.0	13.5	46.0	30.5	1.51
15.0	11.7	46.5	26.4	1.76
20.0	7.7	58.6	13.7	4.28
25.0	8.5	56.8	10.0	5.67
30.0	8.7	54.7	6.6	8.29

根据MgO-CaO-SiO₂-Al₂O₃四元系在不同Al₂O₃含量时方镁石饱和面上1600℃等温线的组成数据,用待定系数可求出靠近b点的MgO饱和面方程式为:

(%Al₂O₃) = 0.61(%CaO) - 1.40(%SiO₂) + 1.55(%MgO)
从S点与M8点的组成和上面方程式即可得出边界处的饱和浓度为:25.2%MgO、36.8%CaO、33.6%SiO₂、8.4%Al₂O₃。即精炼渣与MgO-CaO耐火材料边界处MgO与CaO的饱和浓度分别为25.2%与36.8%。从所给精炼渣组成可知精炼渣中CaO的组成为40%,已超过其饱和浓度36.8%,因此MgO-CaO材料中CaO不会溶解,而MgO则会溶解。

$$J_{MgO} = \frac{D}{\delta} (C_{MgO饱和} - C_{MgO,渣}) = \frac{D}{\delta} \Delta C_{MgO}$$

在此, $\Delta C_{MgO} = 25.2\% - 10\% = 15.2\%$

显然, ΔC_{MgO} 值越小,溶解速度 J_{MgO} 越小。若增加渣中MgO含量至15%,则

$$\Delta C_{MgO} = 25.2\% - 15\% = 10.2\%$$

溶解速度 J_{MgO} 可以降低1/3,从而减轻MgO-CaO材料的侵蚀。

对于MgO与CaO(C₂S或C₃S)双饱和的饱和线DE的组成,精炼温度不同,其组成是不相同的。例如在1700℃时CaO(C₂S或C₃S)与MgO双饱和线的熔渣化学组成如表3所示。

表3 1700℃时MgO-CaO-SiO₂-Al₂O₃四元系MgO与CaO(C₂S或C₃S)双饱和线的化学组成(w)

Table 3 Chemical composition of dual CaO/MgO saturation slag at 1700℃

Al ₂ O ₃	MgO	CaO	SiO ₂	CaO/SiO ₂
0	15.9	48.5	35.6	1.36
5.0	15.0	45.0	35.0	1.29
10.0	12.7	50.0	27.3	1.83
15.0	11.9	58.1	15.2	3.82
20.0	9.4	59.4	11.2	5.30
25.0	10.1	56.8	8.0	7.10

若精炼温度为1700℃,精炼渣中Al₂O₃为5%时,根据CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO四元系在5%

Al₂O₃ 的截面相图^[36] (见图 16), 其饱和渣组成为: CaO 45%、SiO₂ 35%、Al₂O₃ 5%、MgO ~ 15%。即渣中 MgO 含量大于 15%, CaO 含量大于 45% 的 CaO - SiO₂ - Al₂O₃ - MgO 渣, 在 1 700 °C 对 MgO - CaO 材料的侵蚀应是最小的。

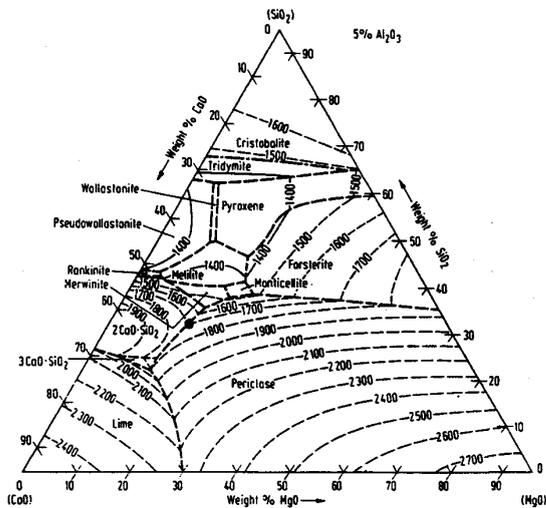


图 16 Al₂O₃ 含量为 5% 的 CaO - SiO₂ - MgO 组成的相图 (Osborn)
Fig. 16 Phase diagram of composition CaO - SiO₂ - MgO with 5% Al₂O₃, after Osborn

再如, 对于镁铝尖晶石或镁铬耐火材料, 其主晶相为 MgO 与 MgO · Al₂O₃ 或 (Mg, Fe)O · (Cr, Al, Fe)₂O₃。从图 15 可见, 1 600 °C 时 MgO 与 MgO · Al₂O₃ (MA) 的双饱和线为 AB。若精炼温度为 1 650 °C, 精炼渣中 Al₂O₃ 含量为 30% 时, MgO · Al₂O₃ 与 MgO 双饱和渣中 CaO、MgO 与 SiO₂ 的含量可从图 17 的相应点 X 读出, 其组成为: Al₂O₃ 30%、MgO 28.5%、CaO 22.5% 与 SiO₂ 19%。

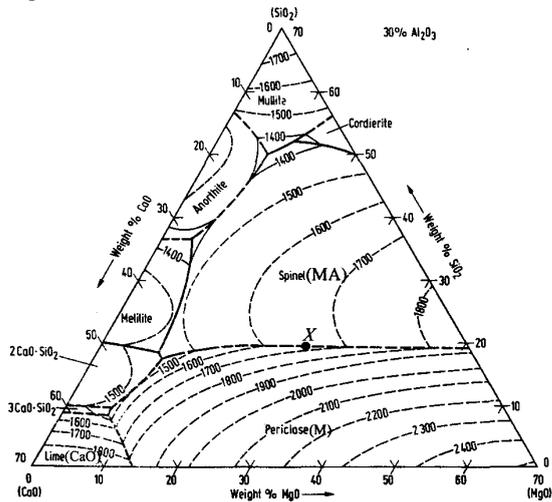


图 17 Al₂O₃ 含量为 30% 的 CaO - SiO₂ - MgO 组成的相图
Fig. 17 Phase diagram of composition CaO - SiO₂ - MgO with 30% Al₂O₃

这一双饱和观点已在近年来一些提高 VOD 与 AOD 炉用 MgO - CaO、MgO - CaO - C 与镁铬炉衬的寿命中得到证实^[3-5]。

2.4 控制精炼温度与间歇时间的保温

根据我们的研究结果, 对于镁铬及镁钙材料, 温度每升高 100 °C, 其溶蚀速度增加 2 ~ 3 倍^[11-12]。因此, 过高的精炼温度会大大加速耐火材料的侵蚀与熔渣的渗透。一般认为 VOD 精炼温度不要超过 1 750 °C, 而 RH 精炼温度不要超过 1 650 °C。

精炼炉都是间歇式生产, 两炉次之间有间歇时间, 若炉衬温度下降过大, 炉衬耐火材料会发生开裂、剥落; 为此, 在炉次之间的间歇时间应采取保温措施。特别是要对精炼容器中蚀损严重的部位如 RH 的浸渍管, 要采取有效的保温措施。

3 炉外精炼用耐火材料的发展动向

炉外精炼用耐火材料的发展动向可大致归纳如下:

3.1 直接结合镁铬砖发展动向

直接结合镁铬砖在一些炼不锈钢的炉外精炼炉如 VOD、AOD 以及 RH 真空室下部、底部、浸渍管使用效果甚好。为了进一步提高其使用寿命, 一些研究者^[2,30-31] 开展了镁铬砖气孔微细化研究。气孔微细化不仅能提高耐火材料抗熔体的渗透性, 还可以改善其抗热震性。

镁铬砖气孔微细化, 除加 Fe - Cr 粉^[31] 外, 估计在镁铬砖制砖中加入 Cr 粉或 Al 粉以及 Cr₂O₃ 微粉或 Al₂O₃ 微粉, 也能在烧成时, 由于金属氧化、生成尖晶石及固溶体时的体积效应, 使镁铬砖透气度降低, 气孔微细化。从 Cr - Cr₂O₃ 二元相图^[37] (见图 18) 看, 同时加入 Cr 与 Cr₂O₃ 微粉, 由于能形成 1 645 °C 的低共熔物, 因此还可以降低镁铬砖的烧成温度。

镁铬砖的主要问题, 是六价铬对环境的污染。因

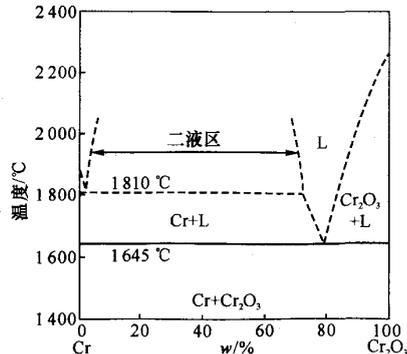


图 18 Cr - Cr₂O₃ 系相图
Fig. 18 Phase diagram of Cr - Cr₂O₃ system

此在生产镁铬砖时,要防止对环境的污染;使用后,要对用后残砖进行管理与处理,例如在还原气氛下,将高价格转化为低价格等。

3.2 镁钙(MgO-CaO)砖发展动向

精炼渣中氧化铁含量少,不会导致氧化铁与 MgO-CaO 砖中 CaO 生成较多的低熔点铁酸钙,因此,烧成镁钙砖可用于炉外精炼炉。镁钙砖用于精炼炉,不会有有害元素进入钢中,适于炼洁净钢;同时没有污染环境问题。

镁钙砖的主要问题是 CaO 水化。加入 ZrO₂ 使 MgO-CaO 材料中的 CaO 与 ZrO₂ 形成熔点为 2340 °C 的高熔点化合物 CaO·ZrO₂, 从而防止 MgO-CaO 材料中 CaO 的水化。ZrO₂ 昂贵, MgO-CaO 材料中 CaO 含量多时,大量使用不合适。加入稀土氧化物可以抑制 MgO-CaO 材料水化^[38-39], 但纯稀土氧化物贵,且均匀化存在问题。加入添加剂虽可提高 MgO-CaO 材料的抗水化性,但一般都会明显地降低 MgO-CaO 材料的使用性能,如抗侵蚀性;此外,有的添加剂如磷酸或磷酸盐,还可能污染钢液。

看来,采用欧洲生产 MgO-CaO 砖的方法是较为合适的,即由超高温竖窑煅烧生产镁钙砂,然后就近制砖,再用金属箔塑料抽真空包装,用集装箱运输到使用厂家。

避免烧制好的 MgO-CaO 砖水化,除用金属箔塑料抽真空包装外,也可开展在适当温度下通入 CO₂ 并浸渍草酸溶液,使显露出的游离 CaO 转变为 CaCO₃ 与草酸钙 CaC₂O₄ 的研究^[40]。

3.3 镁碳(MgO-C)砖与镁钙碳(MgO-CaO-C)砖发展动向

含碳耐火材料与熔渣之间的润湿性差,具有抗熔渣渗透、抗热剥落与结构剥落等优点。因此,镁碳砖与镁钙碳砖适合用在优质碳素合金钢与低碳钢的一些炉外精炼钢设备如 LF 炉等作炉衬。

对于一些要求高的低碳钢,为避免镁碳或镁钙碳砖中碳过量进入钢液,现在开展了碳含量在 5% 以下的低碳镁质材料的研究开发。Ishii 等^[41] 得出:石墨的比表面积大约在 5 m²·g⁻¹ 以上时,就可提高 MgO-C 砖的抗热震性。值得注意的是,日本九州耐火材料公司^[21-23] 采用团聚体型纳米炭黑并以加有少量 B₄C 的树脂为结合剂,研制出的碳含量只有 3% 的低碳镁碳砖,但其优良性能与含石墨 18% 的镁碳砖相近,而热导率却很低。看来,纳米技术在不烧砖与不定形耐火材料中的应用是值得展开研究的,而降低纳

米原料成本是推广这类技术的关键。

3.4 炉外精炼用无铬或低铬尖晶石砖发展情况

由于直接结合镁铬砖中的 Cr₂O₃ (六价格) 会污染环境,因此,近年来不少研究者开展了以镁铝尖晶石为主,加入 TiO₂、ZrO₂ 等或加入少量 Cr₂O₃ 的方镁石-尖晶石砖的研究,以取代直接结合镁铬砖。但至今这类镁尖晶石砖在大型水泥窑的烧成带以及 VOD、AOD、RH 的一些蚀损严重部位仍处于研发与试验阶段。

Kai 等^[42] 在 MgO-MgO·Al₂O₃ 砖中加入 TiO₂, 发现随着 TiO₂ 加入量的增加,气孔率降低,炉渣渗透深度减少。考虑到加入 TiO₂ 多会导致砖致密化,抗热震性降低,只制作了添加 1% TiO₂ 的烧成镁铝尖晶石砖(砖的化学组成为 MgO 81.5%、Al₂O₃ 17.5%、TiO₂ 1%, 体积密度为 3.09 g·cm⁻³, 显气孔率为 12.4%), 并砌于真空精炼钢包渣线部位进行试验。试验结果是其寿命只比不加 TiO₂ 的镁铝尖晶石砖(MgO 79.5%、Al₂O₃ 19%) 提高 10% (即由 20 炉次提高到 22 炉次)。但在镁铝尖晶石砖中不加 TiO₂ 而改为加入 Cr₂O₃, 由于 Cr₂O₃ 能抑制炉渣渗透, Cr₂O₃ 加入量在 2%~3% 时,气孔率最低,炉渣渗透深度最浅,如图 19 所示。将这种低铬镁铝尖晶石砖(MgO 74.0%、Al₂O₃ 18.3%、Cr₂O₃ 3.0%) 砌在真空精炼钢包渣线部位进行试验,其寿命提高 25% (为 25 炉次)。

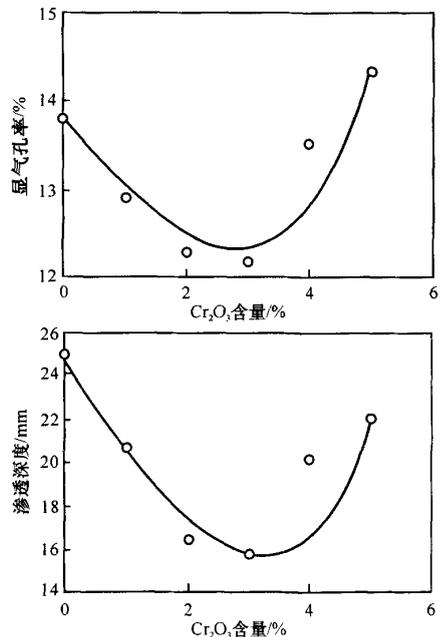


图 19 Cr₂O₃ 含量与显气孔率、炉渣渗透深度之间的关系
Fig. 19 Variations of apparent porosity and thickness of slag penetration with Cr₂O₃ amount

除镁铝尖晶石无铬砖的开发外,还开发了 MgO-ZrO₂ 砖与 MgO-Y₂O₃ 砖。K Shimizu 等^[10] 报道了他

们开发的 $MgO - Y_2O_3$ 砖,并将其用于 RH 真空室下部,使用寿命与镁铬砖相当,认为 $MgO - Y_2O_3$ 砖完全可以取代镁铬砖。 $MgO - Y_2O_3$ 砖用后的炉渣渗透层很薄,是由于 Y_2O_3 与渣中 CaO 、 SiO_2 反应生成高熔点化合物 $Ca_4Y_6O(SiO_4)_6$,从而抑制了炉渣的渗透。他们还认为,在 $MgO - Y_2O_3$ 砖中加入 $MgO \cdot Al_2O_3$ 尖晶石可提高 $MgO - Y_2O_3$ 砖的抗热震性。

3.5 关于镁阿隆($MgAlON$)结合镁质耐火材料在炉外精炼炉上应用的预期

炉外精炼用耐火材料还存在一些问题,开发新材料是十分必要的。建议对镁阿隆结合的碱性耐火材料在抗氧化性、与精炼渣的润湿性以及抗精炼渣的侵蚀性等方面进行研究、开发与试用实验。 $MgAlON$ 结合的碱性耐火材料是指 $MgAlON$ 结合电熔镁砂、烧结镁砂与镁铝尖晶石等。

$MgAlON$ 结合的碱性耐火材料可能适合于精炼炉用的原因如下:

(1) 不污染环境。

(2) 在炼超低碳钢特别是不含铬的超低碳钢,以及含氮高的钢时,不会污染钢液。

(3) $MgAlON$ 是 $AlON$ 尖晶石与 $MgO \cdot Al_2O_3$ 尖晶石的固溶体。 $AlON$ 的主要缺点是在低于 $1650\text{ }^\circ\text{C}$ 不稳定,会分解,而且在氧压高的气氛下会氧化。而炉外精炼温度一般都在 $1600\text{ }^\circ\text{C}$ 以上, $1600 \sim 1750\text{ }^\circ\text{C}$ 之间;且精炼渣中 FeO 含量低,气氛中氧压甚低,一般在 $10^{-12} \sim 10^{-9}\text{ Pa}$ 。因此在炉外精炼条件下, $AlON$ 是稳定的, $MgAlON$ 也是稳定的。

(4) 一般说来,耐火非氧化物与熔渣或金属熔体的润湿性较差,因此 $MgAlON$ 结合的镁质耐火材料抗熔渣与金属熔体的渗透性会好。

(5) $MgAlON$ 即使发生分解,但由于产生的 N_2 在耐火材料表面可能形成气膜,也能阻挡熔体的渗透与侵蚀。

参考文献

[1] 赵沛,成国光,沈魁. 炉外精炼及铁水预处理实用技术手册. 北京:冶金工业出版社,2004:5-9

[2] Itoh K, Nakamura R, Ogata M. Trends of refractories for VOD Ladle. Shinagawa Technical Report, 1998, 41: 81-90

[3] Jones P T, Blanpain B, Wollants P, *et al.* Extending the life of AIZNV'S VOD ladle lining. Iron Steelmaker (I & SM), 1999, 26 (12): 31-35

[4] Smets S, Parada S, Waytjens J, *et al.* Behaviour of magnesia - carbon refractories in vacuum - oxygen decaurization ladle linings. Iron Making and Steel Making, 2003, 30(4), 293-300

[5] Parada S, Smets S, Jones P T, *et al.* Development of a chrome-free

VOD ladle refractory lining. Iron Steelmaker (I & SM), 2003, 30 (4): 33-39

[6] Gi - Gon Hong, Uong Chon, Hyo - Joon Kim. Wear of magnesia - chrome brick for RH - OB vessel. UNITECR '97 Congress Proceedings: 231-239

[7] Nakamura R, Ogata M, Sut M O. Wear mechanism of magnesia - chrome bricks in the RH degasser under OTB operation. Shinagawa Technical Report, 1997, 40: 1-12

[8] Czapka Z, Skalska M, Zelik W. Mechanisms of wear of refractory materials in snorkels of RH degasser and the possibilities for their reduction. UNITECR '05 Congress Proceedings: 12-22

[9] Овсянников В Г, Сенников С Г, Жириков В Н. "Mauperton" Для Установок Вакуумирования Стали. Огнеупоры и Техническая Керамика, 2000, (8): 52-56

[10] Shimizu K, Hokii T, Asano K. Chrome-free brick applied to lower vessel of RH degasser, UNITECR '03 Congress Proceedings: 118-121

[11] 陈肇友, 吴学真, 叶方保. $MgO - CaO$ 和镁铬耐火材料在炉外精炼渣中的溶解动力学. 硅酸盐学报, 1985, 13(4): 475

[12] 李柳生, 陈肇友. Cr_2O_3 含量不同的镁铬耐火材料在炉外精炼渣中的溶蚀. 硅酸盐学报, 1988, 16(2): 154

[13] 陈肇友, 刘波. Al_2O_3 含量不同的镁铬耐火材料在炉外精炼渣中的溶蚀. 金属学报, 1988, 24(3): 224

[14] Sasajima Y, Yoshida T, Kawamoto E, *et al.* Performance of magnesia - spinel bricks for some refining ladle. Taikabutsu Overseas, 1993, 13(3): 39-40

[15] Sata T, Sasamoto T, Lee H - T. High temperature vaporization from multi - component oxide materials in various atmosphere. Report of the Research Laboratory of Engineering Materials, 1978, (3): 41-52

[16] 陈肇友, 李勇. 炼镍转炉炉口用耐火材料的研制与使用. 耐火材料, 1993, 27(2): 72

[17] 陈肇友. Cr_2O_3 对耐火材料性能的影响. 耐火材料, 1991, 25(5): 345

[18] 高宮陽一, 長谷川安利, 田賀井秀夫, 等. CaO 含む MgO の太陽炉による溶融. 耐火物, 1975, (27): 242

[19] 陈肇友, 田守信. 耐火材料与洁净钢的关系. 耐火材料, 2004, 38(4): 219-225

[20] Bannenberg N. Demands of refractory material for clean steel production. UNITECR '95 Congress Proceedings: 36-39

[21] Tamura S, Ochiai T, Takanage S, *et al.* Nano-tech Refractories-1: The development of the nano-structural matrix. UNITECR '03 Congress Proceedings: 517-520

[22] Takanage S, Ochiai T, Tamura S, *et al.* Nano-tech Refractories -2: The application of the nano structural matrix to $MgO - C$ bricks, UNITECR '03 Congress Proceedings: 521-524

[23] Ochiai T. Development of refractories by applying nano-technology. Journal of the Technical Association of Refractories, Japan, 2005, 25(1): 4-11

[24] Tsubota H, Yamada I, Hattanda, *et al.* Development of castable for RH degassers. Journal of the Technical Association of Refractories, Japan, 2005, 25(2): 116-120

- [25] Bilkerman J J. Surface chemistry. New York: Academic Press Inc, 1958;23
- [26] 蒋明学,陈肇友. 炉渣在耐火材料中的等温渗透. 硅酸盐学报, 1980,18(3):256
- [27] 陈肇友. 炉渣对氧化转炉炉衬的侵蚀. 硅酸盐学报, 1980,8(4):397
- [28] 陈肇友. Cr_2O_3 在耐火材料中的行为. 耐火材料, 1990,24(2):37-44
- [29] 陈肇友. 炼铜、炼镍炉用耐火材料的选择与发展. 耐火材料, 1992,26(2):108
- [30] Miglani S. Effect of surface area on the properties of rebonded fused grain brick. UNITECR'93 Congress Proceedings:1455-1465
- [31] Asano K, Otsuki Y, Goto K, *et al.* Development of magnesia - chromite direct bonded bricks with Fe - Cr addition. Taikabutsu Overseas 1993,13(3):13-19
- [32] 邓勇跃,汪厚植,赵惠忠. 溶胶浸渍对镁铬砖性能的影响. 耐火材料, 2005,39(6):401-404
- [33] 陈肇友. 从相图剖析炉外精炼对 $\text{MgO} - \text{CaO}$ 系材料的侵蚀. 金属学报, 1983,19(6):B237
- [34] 陈肇友. 提高 AOD、VOD 镁铬或镁白云炉衬寿命的途径. 钢铁, 1989,24(71):52
- [35] Chen Z Y. Measures for improving the service life of $\text{MgO} - \text{Cr}_2\text{O}_3$ and magnesia - dolomite lining of AOD and VOD. J of IRMA, 1991, XXIV(4):11-18
- [36] The verein Deutscher Eisen huettenleute Ed. Schlachen atlas. Verlag Staleisen M. B. H. Duesseldorf, 1981
- [37] Ernest M Levin, Howard F McMurdie. Phase diagrams for ceramists 1975 supplement. Edited and Published by the American Ceramic Society, INC
- [38] 陈开献,陈肇友. 混合稀土氧化物与 Fe_2O_3 对白云石烧结性能和抗水化性能的影响. 耐火材料, 1992,26(4):187
- [39] 徐延庆,陈肇友. 稀土氧化物对白云石烧结与抗水化性的影响. 耐火材料, 1992,26(5):282
- [40] 顾华志,汪厚植,洪彦若,等. $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 和 CO_2 复合表面处理镁钙砂及其浇注料的性能. 耐火材料, 2005,39(3):161-164.
- [41] Ishii H, Kanatani S, Sasaki K, *et al.* Improvement of magnesia - carbon brick for lower vessel of RH degassing. UNITECR'03 Congress Proceedings:114-117
- [42] Kai T, Isaji K, Torii K. Improvement of magnesia - spinel brick for refining ladle. TAIKABUTSU, 2001,53(9):521-526

Ways of improving lining life and developing trends of the refractories for secondary refining vessels/ Chen Zhaoyou//Naihuo Cailiao. -2007,41(1):1

The ways of improving the lining life and the developing trends of the refractories for secondary refining vessels are examined, analyzed and described in combination with RH, VOD and AOD processes etc. In the first part, the ways of improving the lining life of refractories are clarified from the results of our research work by means of the rotating cylinder method under forced convection, the selection of reasonable refractories for refining different high-quality steel grades, such as ultra low carbon stainless steel, IF steel and ultra low sulphur steel etc, the contact angle of liquid slag resting on refractories, the molten slag interacting with the refractories to form high melting point compound, the change in viscosity before and after interaction of the slag with refractories, the newly developed brick with a homogeneous distribution of many small pores, the solubility limits of MgO , Al_2O_3 , Cr_2O_3 , $\text{MgO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ and $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ in $\text{CaO} - \text{SiO}_2$ slags at 1700 °C, the saturation lines for both MgO and CaO (or C_3S , or C_2S) and both MgO and spinel in the phase diagram of $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ quaternary system, the effect of refining temperature on corrosion and to keep the vessel hot at off-time between heats. In the secondary part, the developing trends of the refractories used in secondary refining vessels are summarized and described in combination with magnesite - chrome, $\text{MgO} - \text{CaO}$, $\text{MgO} - \text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 - 3\% \text{Cr}_2\text{O}_3$, $\text{MgO} - \text{C}$, $\text{MgO} - \text{CaO} - \text{C}$, low carbon containing $\text{MgO} - \text{CaO}$ and chrome - free bricks, such as $\text{MgO} - \text{CaO} - \text{ZrO}_2$, $\text{MgO} - \text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$, $\text{MgO} - \text{Y}_2\text{O}_3$ etc. Finally, the prediction of MgAlON bonded magnesite-base bricks applied to refining ultra low carbon steel is analyzed and estimated.

Key words: Secondary refining vessels, VOD, RH, Basic refractories

Author's address: Sinosteel Luoyang Institute of Refractories Research, Luoyang 471039, China

炉外精炼用耐火材料提高寿命的途径及其发展动向

作者: [陈肇友](#), [Chen Zhaoyou](#)
作者单位: [中钢集团洛阳耐火材料研究院, 洛阳, 471039](#)
刊名: [耐火材料](#) [ISTIC](#) [PKU](#)
英文刊名: [REFRACTORIES](#)
年, 卷(期): 2007, 41(1)
被引用次数: 4次

参考文献(42条)

1. [赵沛;成国光;沈甦](#) [炉外精炼及铁水预处理实用技术手册](#) 2004
2. [Itoh K;Nakamura R;Ogata M](#) [Trends of refractories for VOD Ladle](#) 1998
3. [Jones P T;Blanpain B;Wollants P](#) [Extending the life of AIZNV'S VOD ladle lining](#)[外文期刊] 1999(12)
4. [Smets S;Parada S;Waytjens J](#) [Behaviour of magnesia-carbon refractories in vacuum-oxygen decaurization ladle linings](#)[外文期刊] 2003(04)
5. [Parada S;Smets S;Jones P T](#) [Development of a chrome-free VOD ladle refractory lining](#)[外文期刊] 2003(04)
6. [Gi-Gon Hong;Uong Chon;Hyo-Joon Kim](#) [Wear of magnesiachrome brick for RH-OB vessel](#)
7. [Nakamura R;Ogata M;Sut M O](#) [Wear mechanism of magnesiachrome bricks in the RH degasser under OTB operation](#) 1997
8. [Czapka Z;Skalska M;Zelik W](#) [Mechanisms of wear of refractory materials in snorkels of RH degasser and the possibilities for their reduction](#)
9. [О в с я н н и к о в В Г ; С е н н и к о в С Г ; Ж и р и к о в В Н](#) ["Mayerton" Ц л я у с т а н о в о к В а к у у м и р о в а н и я С т а л и](#) 2000(08)
10. [Shimizu K;Hokii T;Asano K](#) [Chrome-free brick applied to lower vessel of RH degasser](#)
11. [陈肇友;吴学真;叶方保](#) [MgO-CaO和镁铬耐火材料在炉外精炼渣中的溶解动力学](#) 1985(04)
12. [李柳生;陈肇友](#) [Cr2O3含量不同的镁铬耐火材料在炉外精炼渣中的溶蚀](#) 1988(02)
13. [陈肇友;刘波](#) [Al2O3含量不同的镁铬耐火材料在炉外精炼渣中的溶蚀](#) 1988(03)
14. [Sasajima Y;Yoshida T;Kawamoto E](#) [Performance of magnesia-spinel bricks for some refining ladle](#) 1993(03)
15. [Sata T;Sasamoto T;Lee H-T](#) [High temperature vaporization from multi-component oxide materials in various atmosphere](#) 1978(03)
16. [陈肇友;李勇](#) [炼镍转炉炉口用耐火材料的研制与使用](#) 1993(02)
17. [陈肇友](#) [Cr2O3对耐火材料性能的影响](#) 1991(05)
18. [高宮陽一;長谷川安利;田賀井秀夫](#) [CaOを含むMgOの太陽炉による溶融](#) 1975(27)
19. [陈肇友;田守信](#) [耐火材料与洁净钢的关系](#)[期刊论文]-[耐火材料](#) 2004(04)
20. [Bannenberg N](#) [Demands of refractory material for clean steel production](#)
21. [Tamura S;Ochiai T;Takanage S](#) [Nano-tech Refractories-1:The development of the nano-structural matrix](#)
22. [Takanage S;Ochiai T;Tamura S](#) [Nano-tech Refractories -2:The application of the nano structural matrix to MgO-C bricks](#)

23. [Ochiai T Development of refractori.es by applying nano-technology](#)[外文期刊] 2005(01)
24. [Tsubota H;Yamada I;Hattanda Development of castable for RH degassers](#) 2005(02)
25. [Bilkerman J J Surface chemistry](#) 1958
26. [蒋明学;陈肇友 炉渣在耐火材料中的等温渗透](#) 1980(03)
27. [陈肇友 炉渣对氧化转炉炉衬的侵蚀](#) 1980(04)
28. [陈肇友 Cr203在耐火材料中的行为](#) 1990(02)
29. [陈肇友 炼铜、炼镍炉用耐火材料的选择与发展](#) 1992(02)
30. [Miglani S Effect of surface area on the properties of rebonded fused grain brick](#)
31. [Asano K;Otsuki Y;Goto K Development of magnesia-chromite direct bonded bricks with Fe-Cr addition](#) 1993(03)
32. [邓勇跃;汪厚植;赵惠忠 溶胶浸渍对镁铬砖性能的影响](#)[期刊论文]-[耐火材料](#) 2005(06)
33. [陈肇友 从相图剖析炉外精炼对MgO-CaO系材料的侵蚀](#) 1983(06)
34. [陈肇友 提高AOD、VOD镁铬或镁白云炉衬寿命的途径](#) 1989(71)
35. [Chen Z Y Measures for improving the service life of MgO-Cr2O3 and magnesia-dolomite lining of AOD and VOD](#) 1991(04)
36. [The verein Deutscher Eisen huettenleute Ed.Schlachen atlas](#) 1981
37. [Ernest M Levin;Howard F McMurdie Phase diagrams for ceramists 1975 supplement](#)
38. [陈开献;陈肇友 混合稀土氧化物与Fe2O3对白云石烧结性能和抗水化性能的影响](#) 1992(04)
39. [徐延庆;陈肇友 稀土氧化物对白云石烧结与抗水化性的影响](#) 1992(05)
40. [顾华志;汪厚植;洪彦若 H2C2O4和CO2复合表面处理镁钙砂及其浇注料的性能](#)[期刊论文]-[耐火材料](#) 2005(03)
41. [Ishii H;Kanatani S;Saski K Improvement of magnesia-carbon brick for lower vessel of RH degassing](#)
42. [Kai T;Isaji K;Torii K Improvement of magnesia-spinel brick for refining ladle](#)[外文期刊] 2001(09)

本文读者也读过(3条)

1. [陈肇友. Chen Zhaoyou RH精炼炉用耐火材料及提高其寿命的途径](#)[期刊论文]-[耐火材料](#)2009, 43(2)
2. [王洪芳 攀钢RH炉用耐火材料的现状、损毁机理和发展](#)[期刊论文]-[耐火材料](#)2009, 43(5)
3. [陈肇友 炉外精炼炉用耐火材料寿命提高的途径及其发展动向](#)[会议论文]-2006

引证文献(5条)

1. [杨幸福, 崔庆阳, 徐兵, 毛晓刚, 崔广进 钢包用透气砖的使用及改进措施](#)[期刊论文]-[工业炉](#) 2012(4)
2. [王宏联, 崔庆阳, 薛群虎, 闫振华, 宋鹏涛, 田晓丽 MgO-CaO耐火材料性能研究进展](#)[期刊论文]-[耐火材料](#) 2010(1)
3. [张锡平, 薛文东, 孙加林, 赵立军, 窦叔菊 添加剂对镁铬砖性能的影响](#)[期刊论文]-[耐火材料](#) 2008(2)
4. [张锡平, 薛文东, 孙加林, 赵立军, 窦叔菊 添加剂对VOD精炼炉用镁铬砖抗热震性的影响](#)[期刊论文]-[冶金能源](#) 2008(2)
5. [程竹, 孙加林, 吴学真, 陈肇友, 王金相, 万龙刚 MgAlON结合镁质、镁铝尖晶石质与刚玉质材料的组织与性能](#)[期刊论文]-[北京科技大学学报](#) 2011(11)