

炉外精炼钢包用耐火材料

吴靖斌

(非金属材料研究室)

TF769.2

TF748.05

1 前言

炉外精炼原先是用于特殊钢冶炼,近几年,对普通碳素钢也推行炉外精炼。

炉外精炼的作用可分为脱气、脱碳、喷粉、合金化、均匀温度等。

除 AOD 外,各种精炼工艺均在钢包中进行,一般称为钢包精炼。

由于钢水要在精炼钢包内完成脱气、排除杂质、调整成分和温度等冶金任务,延长了钢水在钢包中的停留时间,使得耐火材料蚀损明显加剧。钢包内衬寿命的长短,不仅关系到耐火材料的消耗和成本,而且影响钢的质量。

70 年代,钢包内衬主要是使用粘土砖和硅质砖,到七十年代后期,粘土砖和硅质砖的用量减少,高铝砖的用量增加,并开始

使用碱性耐火材料,80 年代以后,粘土砖和硅砖的用量大大减少,而碱性耐火材料的用量明显增长。

2 炉外精炼钢包用耐火材料

LF、VAD、ASEA—SKF 钢包,使用耐火材料的情况如下:

①渣线 日本曾经使用过镁铬砖、镁白云石砖,以后使用镁碳砖,显示最耐侵蚀,寿命一般为 50 次。

②侧壁 使用 Al_2O_3 含量为 75—90% 的烧成或不烧砖,寿命可达 65 次。目前,日本有使用镁碳砖代替高铝砖的趋势。

③包底 包底通常使用 Al_2O_3 为 60—80% 的高铝砖,寿命约 40 次。

西欧、北美钢包炉用的耐火材料情况示于表 1。

表 1 西欧、北美钢包炉用耐火材料(均为一个厂的资料)

国 名	炉 容 吨	炉 衬 砖 材 质			命/中修 次
		渣 线	侧 壁	底	
西 德	110	MgO—C	C. B. dol	C. B. dol	45—50/1
英 国	130	D. B. dol	D. B. dol	D. B. dol	20—30
法 国	105	C. B. dol	C. B. dol	C. B. dol	30—35
意 大 利	90	dol—C	C. Bdol	dol—C	40—45
美 国	70	C. B. dol	C. B. dol	C. B. dol	45

注: C. B. dol 炭结合白云石砖; D. B. dol, 直接结合白云石砖; dol—C 白云石—炭砖; MgO—C, 镁—炭砖。

2.1 钢包渣线用耐火材料

炉外精炼钢包渣线工作衬,世界各国分别采用直接结合镁铬砖、电熔再结合镁铬砖、方镁石砖、镁白云石砖和镁炭砖。不烧镁碳砖(加石墨、C 含量 10—20%)取得了良好的使用寿命。

日本仙台钢铁厂的 LF 精炼钢包渣线,初期采用镁铬砖,寿命为 20—25 次;现在采用镁炭砖(1400℃ 下的抗折强度为 10—14MPa),使渣线寿命提高到 40 次。

新日铁姬路钢铁厂在 80t 的 LF 精炼钢包进行了镁炭砖的试验,寿命达到 110 次,耐

火材料消耗为 3.6kg/t 钢,与渣线为镁碳砖、侧壁为高铝砖的方案相比,寿命提高 80%,耐火材料消耗降低 1.2kg/t 钢,包衬费用降低 22%。所用制品性能示于表 2。

大阪窑业耐火材料公司研究了碳含量、抗氧化剂种类对耐火材料抗氧化、抗渣性和高温抗折强度的影响。结果认为,由电熔氧化镁和烧结氧化镁的混合物,15%的鳞片石墨和添加少量镁铝合金剂抗氧化剂制的镁碳砖,具有最好的指标。日本水岛钢铁厂,研究了镁碳砖的颗粒组成和添加抗氧化剂(Al、Si)数量对镁碳砖抗氧化性的影响,结果表

明,控制抗氧化剂的添加量(特别是 Al)和磨料细粒化,可以改进镁碳砖的抗氧化性,提高耐用性。增加抗氧化剂的数量,使制品的线膨胀率增加,故添加量必须适宜。

日本东京窑业公司曾在 ASEA—SKF 法钢包上试验了两种直接结合砖,理化性能见表 2。

在渣线部位寿命:采用 A 砖时,为 10—12 次;采用 B 砖时为 15—18 次;

高铝砖(Al_2O_3 为 90%)为 4—5 次;

镁砖(MgO 为 97%)为 3 次;

镁白云石砖(MgO 为 87%)为 7—9 次。

表 2 试验砖的物化指标

砖	类	A	B
气孔率	%	15.0	16.5
体积密度		3.06	3.04
吸收率	%	4.9	5.4
假比重		3.60	3.60
耐压强度	公斤/厘米 ²	472	455
1450℃抗弯强度	公斤/厘米 ²	25.0	45.0
800℃热膨胀率	%	0.84	0.83
2 公斤/厘米 ² 荷重软化点	T ₂ ℃	>1650	>1650
透气率	毫克/厘米 ² ·秒	0.0557	0.0424
成分 %			
	SiO ₂	1.83	1.68
	Al ₂ O ₃	6.67	6.78
	Fe ₂ O ₃	3.94	4.05
	Cr ₂ O ₃	10.18	10.22
	MgO	76.20	76.16
	CaO	0.93	0.99

表 3 镁尖晶石砖的性能

砖种		化学成分%				气孔率 %	体积密度 g/cm ³	耐压强度 MPa	显比重	抗折强度 MPa	1400℃抗折强度 MPa	侵蚀指数
		MgO	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃							
镁尖晶石砖	A	89	10	/	/	14.8	3.06	78	3.59	16	15.1	1.00
	B	92	7	/	/	16.9	289	58	3.56	11	102	0.96
镁铬砖	59	10	19	8	14.9	3.17	85	3.74	15	110	1.58	

日本钢管京滨钢铁厂 50t 的 VOD 和 VAD 钢包中,试用了镁尖晶石砖,抗热震性能好,对含较高 CaO、Al₂O₃ 的脱硫渣抗蚀性好,与镁铬砖对比,耐用性提高 40—50%。性

能列于表 3。

钢包碱性耐火材料包括镁质和白云石质两类,从冶金技术角度看,白云石质(包括镁质白云石)耐火材料,热力学稳定性好,对减

少钢中夹杂,控制硫化物形态等都非常有利。加上价格便宜、资源丰富,将成为当今的宠物,成为世界潮流,新建的小钢厂,90%的钢包采用白云石砖砌衬。

和烧成白云石砖的主要性能。用于进行喷粉处理的精炼钢包时,寿命为30—50次。应该指出,在注入钢水前应加热到1000℃;停止使用时,必须有隔热耐火材料的顶盖。

表4列出的是沥青结合热处理白云石砖

表4 沥青结合热处理白云石砖和烧成白云石砖的性能

项 目		陶瓷结合砖			沥青结合砖			
		K11101	K11103	K11123	T11201	T12245	T00705	G00710
化学组成	杂质	1.9	1.9	1.7	1.9	1.7	1.9	1.9
	CaO	59	59	40	59	29	59	59
	MgO	38	38	58	38	69	38	38
体积密度, g/cm ³		2.83	2.60	2.89	2.95	3.00	2.88	2.75
气孔率, %		17.0	23.0	17.0	6.7	7.7	5.0	5.5
耐压强度, MPa		70	60	70	60	50	50	30
	20℃	21.4	13.1	24.0	65	52.3	10.1	5.6
抗折强度, MPa	1250℃	20.5	12.6	20.5	200℃1.3	1.2	4.4	3.8
	1350℃	4.2	3.7	16.4	300℃1.1	1.4	2.0	2.7
	1450℃	4.2	3.7	2.7	400℃1.1	1.0	1.2	1.7
	1500℃	4.1	3.4	0.5	500℃1.1	1.2	2.6	1.4
	荷软温度(Tc), °C	1330	1330	1330	1400	1500	1360	1360
膨胀率(最大), %	1.6	1.6	1.7	0.6	0.75	0.07	0.21	
收缩率(~1500℃), %	0.8	0.8	0.08	0.15	—	0.32	0.17	
热稳定性, 次	12	14	8	—	—	—	—	
导热率(900℃), W/mk	2.7	2.5	3.0	8.3	8.0	10.0	15.6	
残碳量(1000℃焦化), %	—	—	—	2.5	2.6	4.9	8.0	

表5 各国精炼钢包炉用白云石砖的性能

国 别	美 国		英 国		西 德		日 本		中 国
	普通烧成	高密度	轻烧焦油砖	烧成	高温烧成	高温烧成	1	2	
MgO	38.3	40.0	40.6	41.1	38.2	55.8	51.7	78.4	80.2
CaO	58.8	57.0	56.0	56.6	59.2	40.1	45.5	19.5	14.86
Al ₂ O ₃	0.46	0.47	0.40	0.3	—	—	0.2	0.1	0.45
Fe ₂ O ₃	0.61	0.56	1.8	1.0	0.8	1.7	1.7	0.7	1.98
SiO ₂	1.08	1.00	1.1	0.9	—	—	0.7	0.9	1.62
显气孔率%	1.95	9.5	5.0	16.8	15	16	13.1	12.4	13
体积密度 g/cm ³	2.65	3.0	2.90	2.86	—	—	2.96	3.06	3.02
常温耐压强度 MPa	49	70	25—45	—	—	—	60	82	71.4

1970年前后,日本水岛厂的钢包炉渣线部位,试用过镁质白云石砖(MgO86—89%, CaO7—9%)寿命从原来高铝砖时的4—5次,提高到7—9次。

日本川崎炉材研究所曾用镁质白云石砖

(MgO61.0%, CaO36.0%)及直接结合镁铬砖进行对比试验,发现采用MgO80%的高温烧成镁质白云石砖的效果好,黑崎窑业研究所的试验也表明,镁白云石砖(MgO78.7%, CaO19.5%)比镁铬砖好,侵蚀速度为3.3—

1.1mm/炉。寿命可达44炉。

德国在VOD钢包精炼炉,采用普通的烧成陶瓷结合的白云石砖(MgO38.2%, CaO59.2%)。

表5列出了各国炉外精炼用白云石质耐火材料的性质。

我国炉外精炼钢包渣线,一般采用电熔

再结合镁铬砖、电熔半再结合镁铬砖、全合成镁铬砖、电熔再结合镁铬铝砖。

大连钢厂在13t的VOD精炼钢包渣线,用全合成镁铬砖,寿命为18—21次,采用全合成镁铬铝砖,最高寿命为22次。理化性能列于表6。

表6 我国研制的精炼炉用耐火材料性能举例

品 种	高强度 镁碳砖	镁碳砖	电熔再结 合镁铬砖	全合成 镁铬砖	全合成 镁铬铝砖	半再结合 镁铬砖	半再结合 镁铬砖	烧成油浸镁 白云石砖
MgO, %	77.6	75.1	66.3	62.6	58.0	61.9	77.9	70—74
CaO, %	—	—	0.74	0.77	0.9	1.28	—	19—22
Cr ₂ O ₃ , %	—	—	21.1	15.3	15.5	14.8	—	—
SiO ₂ , %	—	—	2.70	3.25	2.25	3.75	2.3	≤SAF
Al ₂ O ₃ , %	—	—	—	11.2	17.2	11.5	—	≤4
C, %	13.8	11.5	—	—	—	—	—	—
显气孔率, %	3—6	10.8	17.9	16.7	13	13	17—18	≤3
体积密度, g/cm ³	2.80—2.85	—	3.12	3.12	3.21	3.25	3.01—3.04	—
常温耐压, MPa	33.5—46.9	30.5	58.2	52.3	69.9	26.0	51.5—66.8	≥70
1400℃抗折强度, MPa	13—15	6.9	8.0(1500℃)	10.2	—	4.9	6.6—23.2	—
荷重软化点, ℃	—	1860	1740	1640	1710	1610	≥1710	≥1700
试用场合	—	上钢五 厂LF 炉渣线	太钢 VOD 渣线	大连钢厂 VOD 渣线	大连钢厂 VOD 循环管	武钢 RH 上升管	宝钢 RH—OB 炉身	太钢 AOD
最高使用寿命(次)	—	39	—	21	22	20次左右 最高52	28—44	—

抚顺钢厂在30t的VOD精炼钢包渣线进行了各种碱性砖的对比试验,结果表明:以高质量全合成镁铬砖和Cr₂O₃含量高的半合成镁铬砖的损失速率为最低,其次为高温烧成镁白云石砖和镁碳砖,而熔粒再结合镁砖和SiO₂含量高的全合成镁铬砖损坏速率最大。镁碳砖损坏的主要原因是碳的氧化所致。

北京重型机器厂在ASEA—SKF钢包精炼炉的渣线,试用过烧成油浸镁质白云石砖,17炉次后的残存厚度仍达80—90mm,估计尚能用4—5次,而使用英国的镁砖为8

次,使用日本产的高温烧成镁铬砖为10—15次。这种油浸镁质白云石砖在太钢AOD炉,寿命达到40次。理化性能见表6。

上钢五厂在40t的LF钢包,渣线使用电熔再结合镁铬砖(理化性能见表4),寿命为36次左右,镁碳砖为39次,VOD或VHD炉用镁碳砖,寿命达20次以上(理化性能见表6)。

马钢即将投产的90tLFVD炉的渣线工作衬用镁钙碳砖,次衬采用镁铬砖。理化性能见表7。

表7 马钢90吨LFVD(SKF)炉衬的指标

碱 K ₂ O Na ₂ O (%)	耐压强度 (MPa)	体 密 (g/cm ³)	碱 k. Na	气孔率 (%)	MgO (%)	CaO (%)	Cr ₂ O ₃ (%)	Al ₂ O ₃ (%)
镁钙碳	15—18	2.8—2.9	—	3—6	78.49	3.55	—	—
镁 铬	24—31	3.0—3.1	—	17	65.69	1.01	17—19	—
高铝质	62—64	2.8—2.9	0.29	16—20	—	6.9	—	86.73

2.2 钢包渣线以外的耐火材料

炉外精炼钢包渣线以外工作衬,各国大多用 Al_2O_3 70% 以上的高铝砖。前苏联采用莫来石—刚玉砖,我国采用一等高铝砖,西欧和美国用白云石砖代替高铝砖,美国内陆钢铁公司,在喷吹硅钙粉 110 吨钢包中,用树脂结合的白云石砖取代 Al_2O_3 70% 的高铝砖,寿命提高了二倍。研究表明:白云石内衬对精炼过程中采用的还原剂(如 Ca、Al、Si 等)和高碱性渣具有良好的抗侵蚀性能,但对高铁渣不利。

新日铁八幡钢铁厂从 1984 年开始,在 120tLF 精炼钢包侧壁加有碳化硅的方镁石—橄榄石—碳质制品 (MgO 69%, SiO_2 13%, CaO 10%, SiC 2%) 代替高铝砖,蚀损速度降低 30%,耐火材料费用降低 15%。

神户钢铁厂对铝炭砖添加金属,提高砖的残余膨胀率;砖型由普型改为扇型,炉渣中

MgO 含量控制在 10%,寿命提高 20%。

前苏联 $N_{\alpha}OPCKIIN$ 钢厂的 ASEA—SKF 精炼钢包,采用高碱度操作,渣线部位使用进口的低硅镁铬砖,侧壁采用不烧铬镁砖,取得了很好的效果,不仅提高了寿命,而且降低了成本,节省了能源。不烧铬镁砖的性能为: MgO 61.57%, Cr_2O_3 20.14%, Al_2O_3 为 1.05%, SiO_2 3.3%, CaO 2.04%;耐压强度为 51.2MPa,显气孔率 10.7%,体积密度为 3.14g/cm³。

南非某厂 VAD 钢包的沥青结合的低温处理白云石砖添加了某种添加剂,获得最佳的残余线性膨胀率,寿命明显提高,内衬中极少见炉渣反应和渗透。还提示,钢包每冷却到 500—800℃ 一次,使用寿命减少 3—4 次,而每换渣线一次,寿命将减少 8—10 次。因此,尽量减少冷却次数,可提高寿命。

表 8 日本住友钢管厂钢包炉砖的性能

品种	高铝砖 (不烧砖)	铝含量居中的 高铝砖 (烧成砖)	碱性砖 (直接结合)
耐火度 C	1820	1770	1920
气孔率 %	18.0	10~15	15~19
体积密度	2.80	2.70	3.00~3.15
耐压强度 公斤/厘米 ²	300~500	350~500	350~600
2 公斤/厘米 ² 荷重软化 T ₂ C	1500	1450	1700
1000℃ 热膨胀率 %	1.00	0.8	1.15
1400℃ 残存线膨胀率 %	+2.0	+1.2	+0.10(600℃)
SiO ₂	20.0	47.0	3.0
Al ₂ O ₃	75.0	50.0	13.0
化学成分 % Fe ₂ O ₃	2.0	1.5	6.0
MgO	—	—	60~66
Cr ₂ O ₃	—	—	13~17

日本住友钢管厂自 1972 年以来,采用 VOD 法。

50tVOD 钢包永久衬采用铝含量居中的烧成高铝砖,厚 65mm,采用形状良好的不烧

高铝莫来石砖,受钢水冲击侧下面四层砖的厚度为 180mm,沿周围其余部分下两层砖的厚度为 150mm,其余砖厚 114mm,包底浮起现象严重,由于这种不烧高铝砖,残存膨胀率

非常高(1400℃时为4%)。后用残存线膨胀率为1%的不烧高铝砖,在排渣侧采用铝含量居中的高铝烧成砖,防止了上述现象发生。

钢包寿命在46次左右,采用脱气操作后,寿命下降至36—38次,单耗高达9.6kg/t钢,后采取注入钢水前将钢包加热至800—1000℃等措施,单耗降至7.5kg/t钢。砖的性能见表9。

3 精炼钢包耐火材料发展方向

目前,日、美与西欧国家,采用的耐火材料有所差异,但不外乎三类:含碳(或碳结合)的MgO—CaO系材料;不同生产工艺的MgO—Cr₂O₃—Al₂O₃系材料(均要求高度直接结合)和高铝质材料。表9列出了某些耐火材料性能。炉外精炼由于工艺多样,选用耐火材料需因地制宜,并且从制造工艺上予以调整,如:

①镁炭砖,有扩大使用的趋势,但是由于它有易被氧化、高温真空Ar气氛下发生氧化—还原反应等弱点,限制了它在某些场合的使用效果,或者在制造工艺上采取改造措施,诸如调整石墨加入量(高铁高氧化性渣时碳含量宜低些,反之可高些),选用适宜的添加剂品种(根据对制品抗氧化性强度、抗渣性等的不同要求)等;

②镁钙碳砖和镁白云石砖,由于镁质材料中引入CaO的作用和优越性已被确认,正日益受到重视。如即将投产的马钢90tLFVD炉即在渣线部位选用了镁钙炭砖。制品中CaO含量,应依据炉渣性质等具体情况选定,一般以10—20%为宜;

③MgO—Cr₂O₃—Al₂O₃材料,镁铬砖由于抗低碱度渣能力强等优点,一直是VOD、AOD等精炼炉渣线部位传统用砖,特别是采取烧结合和半再结合等先进工艺,或者再引入Al₂O₃制成方镁石—尖晶石复合制品,因其显微结构更为合理,使其抗渣性、高温强

度、抗热震稳定性等更加改善。全合成和半再结合等工艺比较复杂,所以,具有了高纯镁砂、优质铬矿和高烧成直接结合镁铬砖(美国等惯用砖种),也是有现实意义的;

④积极发展碱性不定形材料,现用镁铬砖内衬损坏主要由于工作面的冲刷磨损产生结构剥落或裂纹,因而若采用整体性好的不定形材料可能会有好的效果。近几年来国外已有这种发展势头,研制了一类低水泥无水水泥结合(自结合)的新型浇注料,材质包括镁铝质、镁铬质、铝锆质和高铝质。主要工艺环节是使用适当分散剂和耐火微粉,只添加少量水分,这种浇注料既有易施工性,又很致密、高温强度和耐侵蚀性能好。目前国内这方面研究工作已取得进展,但在精炼炉上推广应用还未见报道。

洛耐院最新开发的新型高铝尖晶石质钢包浇注料,其高温性能和使用性能大大优于传统钢包料,这种浇注料已在各钢厂转炉钢包上使用。

但整体浇注主要的问题是拆包困难,拆包机械不配套。

4 结语

在炉外精炼钢包中,渣线工作衬主要采用直接结合镁铬砖、电熔再结合镁铬砖;渣线以外工作衬主要采用Al₂O₃含量为70%以上的高铝砖、铝镁碳质不烧砖、铝镁浇注料、白云石质材料。

精炼钢包用耐火材料发展趋势是:

①中性、碱性取代硅质、半硅质材料;
②整体包衬技术的推广。在我国中小钢包上已经得到推广,正向大、中钢包上发展,实现机械化施工和清包的振动成型浇注整体包,将进一步提高工作效率,提高使用寿命,降低消耗;

③不烧砖受到重视。国内曾使用过的不烧砖为铝镁不烧砖、镁炭砖、铝镁炭砖、

Al₂O₃-SiC-C 不烧砖,白云石不烧砖等一般都比较满意。

我国由于传统工艺装备不相适应,一些工艺较复杂(如全合成砖、半再结合砖)的一

时难以推广,以致目前尚有少数钢厂(主要是机械行业),仍需进口一些精炼炉用耐火材料,这就要求我国广大从事耐火材料工作的人员更加努力、奋发图强。

表 9 国外精炼炉用主要品种的耐火材料性能举例

国 别	日 本						西 德	苏 联		
	镁碳砖	镁碳砖	镁碳砖	镁铝砖	镁铬砖	镁铬砖	镁铬砖	镁铬砖	镁铬砖	
牌 号		MCTEX -C	MCTEX -DHA			品川	播磨	Redex -RCF ₁	πIX	
MgO, %	72.7	81	77	89	59	72.1	71.6	60.4	61.6	77.0
C, %	22.0	14	19	—	—	—	—	—	—	—
SiO ₂ , %	1.3	—	—	—	—	1.05	1.99	2.34	1.9	1.7
Al ₂ O ₃ , %	—	—	—	10	10	4.5	8.5	5.8	4.8	3.0
Cr ₂ O ₃ , %	—	—	—	—	19	16.8	12.0	21.8	19.4	11.0
Fe ₂ O ₃ , %	—	—	—	—	8	4.69	5.06	8.94	6.1	5.0
CaO, %	—	—	—	—	—	0.92	0.73	1.54	—	—
显气孔率, %	3.4	3.2	4.0	14.8	14.9	13	18	14.7	14—15	15
体积密度, g/cm ³	2.8	2.88	2.86	3.06	3.17	3.29	3.05	3.25	—	—
耐压强度, MPa	35.9	47	39.5	78	85	55.6	45.1	75.1	43—50	50
抗折强度, MPa	—	17.6	17.6	16	15	—	—	—	—	—
1400℃抗折强度 MPa	12.0	5.9	13.2	15.1	10.6	5.5	6.8	8.9	—	—
荷重软化点, °C	—	—	—	—	—	>1760	>1720	>1720	1620—1670	1640—1710
使用场合	日本钢铁公司 姬路厂 80tLF	60t VAD	20t ASEA -SKF	日本钢管京 滨厂 50t VOD/VAD		武钢 RH (洛耐院耐析值)		ASEA- SKF		DH

参考资料

- 1 张原圣孙桂春耐火材料 1988(6)
- 2 邵金顺《我国炉外精炼用耐火材料的现状与发展问题》
- 3 刘盛秋林育炼《钢包及其精炼用耐火材料》
- 4 郑安忠耐火材料 1990.(3)
- 5 实用刚守耐火物 1973.No8
- 6 小容良男耐火物 1973.No8
- 7 冶金部“连铸钢包衬整体浇注技术研讨会”资料