

# 钢二次冶炼用耐火材料

A.Buhr

## 摘要

近 20 年炼钢技术的发展引起了钢液在钢包内进行精炼的新工艺的发展。这种新技术称为二次冶炼，整体改变了对钢包衬用耐火材料的要求。这篇文章讨论了这些冶炼过程对耐火材料的要求。在选择合适的耐火材料和原材料时，必须考虑安全、冶炼和经济问题。本文讨论了耐火材料和二次冶炼技术的发展，以及他们对耐火材料比消耗的影响。也描述了特种耐火材料的性能。高纯合成氧化铝基耐火材料在洁净钢生产上比天然矿物基材料有优势，甚至可以和碱性衬相比。使用板状刚玉和尖晶石浇注料的整体衬使钢包用耐火材料的比消耗降到了最低。结合钢包容量增加的需求，讨论了钢包的安装。

## 1 炼钢用耐火材料的消耗

钢铁工业是耐火材料的主要用户，占耐火材料整体消耗的 65-70%。耐火材料的比消耗强烈依赖于炼钢技术。随着从平炉、氧气顶吹转炉到连铸铸锭的发展，耐火材料的比消耗明显降低。例如在德国，每吨粗钢消耗的耐火材料从 35kg (1970) 下降到 23.4kg (1980)，在 1990 年低于 15kg<sup>[1]</sup>。另一方面，比消耗的下降伴随着高性能耐火材料（例如合成氧化铝基耐火材料）使用量的增加，这是新炼钢技术的更加苛刻的条件所要求的。尽管这些高纯材料的单价较高，但是他们导致了比消耗和特定成本的下降<sup>[2]</sup>。

定形制品（砖）比消耗的下降要比不定形材料比消耗的下降多得多，炼钢用不定形材料的量在日益增加，如图 1 所示。1989 年在日本，炼钢用不定形材料的消耗首次高于定形制品的消耗量<sup>[3]</sup>。德国也报导了不定形材料量的增加<sup>[4]</sup>。炼钢用不定形材料的增加主要是因为高性能低水泥和超低水泥浇注料的开发和和使用，例如钢包衬使用板状刚玉尖晶石浇注料。

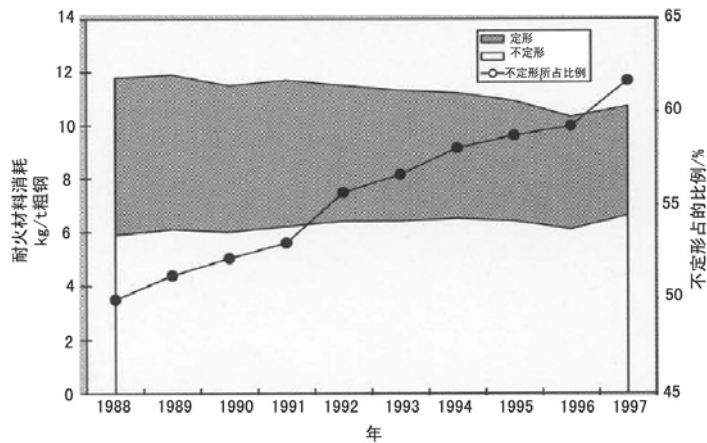


图 1 日本炼钢用耐火材料的消耗<sup>[3]</sup>

表 1 是一个综合钢厂耐火材料消耗的分布<sup>[4]</sup>。钢包衬占消耗的 1/4。随着钢包脱气单元加入到钢包内，二次冶炼消耗的耐火材料占炼钢用耐火材料消耗的 1/3，占一个钢厂耐火材料特定成本的 40%。这些数字表明二次冶炼用耐火材料对钢铁生产者和耐火材料生产者的重要性。

表 1 一个综合钢厂耐火材料的消耗和成本

	耐火材料消耗	耐火材料成本
高炉	20%	14%
铁水运输	10%	6%
氧气顶吹转炉	15%	18%
钢包	25%	25%
真空脱气	10%	18%
连铸	20%	19%

## 2 钢的二次冶炼

连铸的引入和钢品种的多样化要求在钢包内对铁水进行冶炼处理。这些处理过程遵循氧气顶吹转炉（BOF）或电弧炉（EAF）的基本炼钢过程，被称为二次冶炼或钢包冶炼。这些发展引起了近 20 年炼钢技术的根本改变。

通过以下方法可以提高钢包内钢水的质量<sup>[5]</sup>：

精密合金

匀化温度和组成，控制温度

脱碳

脱硫（钢水中硫的含量降至 0.005%，或甚至低于 0.002%）

消除杂质元素

脱磷

脱气：氧气含量至 1.5ppm。低碳钢中碳含量脱至 0.05%，超低碳钢碳含量低至 30ppm（在真空下，反应  $[C]+[O]=CO(g)$  发生，提高了钢质量）。

脱氧： $[Al]/[Si]+[O]=Al_2O_3/SiO_2$ （镇静钢）

夹杂物的球化处理（Ca 处理）

排除非金属夹杂，提高钢的洁净度

改变固化的微结构

基本步骤如下（图 2）：

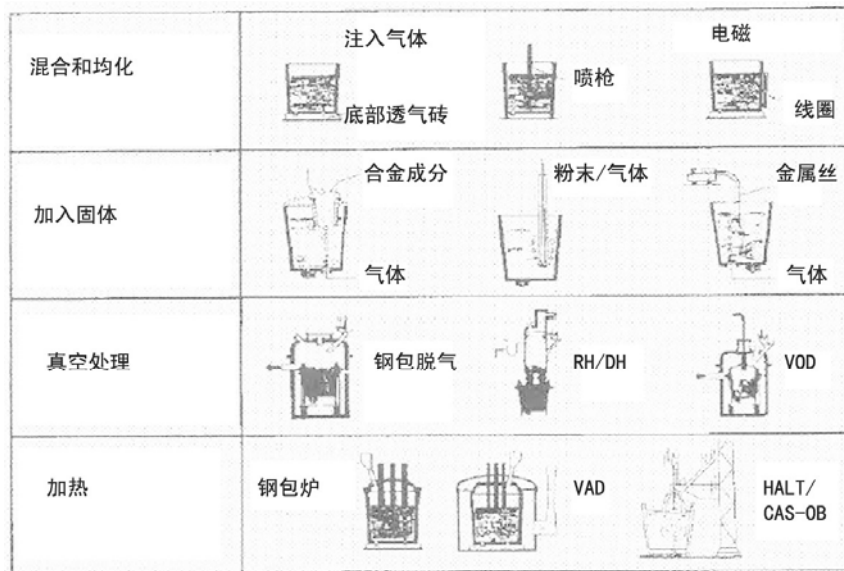
阻止渣的遗留物进入熔融装置（BOF，EAF）

混合和均化

真空处理（钢包脱气，RH/DH，VOD）

重新加热（在钢包炉内以 3-5 K/min 的速度进行加热，通过铝热反应以 7-10K/min 的速度进行化学加热 HALT/CAS-OB）

钢水在钢包和中间包中流动时，要覆盖钢水。



RH/DH =RUHRSTAHL HERAEUS/DORTMUND HORDE  
 RD-OTB(没有列出来) =氧气顶吹循环脱气  
 VOD =真空氧气脱气炉  
 VAD =真空电弧脱气炉  
 HALT =加热促进钢包处理  
 CAS-OB =氩密封调节组分-吹入氧气

图 2 二次冶炼的方法

Millman<sup>[6]</sup>详细讨论了钢包冶炼的工艺和途径。钢厂钢包炉的数量在全世界范围内从 80 年代中期开始增加,到 1999 年增至 540 座<sup>[9]</sup>。目前,全世界 35%的 BOF (欧洲 58%) 和 28% EAF (欧洲 38%) 正在采用钢包炉。总而言之,世界上有 364 座真空处理装置<sup>[9]</sup>。

### 3 冶炼对耐火材料的要求

Bannenberg<sup>[10]</sup>详细讨论了洁净钢生产过程中,耐火材料和钢液之间的作用。对于清洁氧化物来说,除了冶炼过程比较重要外,耐火材料(氧化物)的稳定度(换句话说,也就是低的氧势,抵抗铝溶解在钢液中的能力)对于避免还原反应的发生是很重要的。例如  $3\text{SiO}_2+4[\text{Al}]=2\text{Al}_2\text{O}_3+3[\text{Si}]$ 。镁铬材料和  $\text{ZrSiO}_4$  材料有最高的氧势,因此他们容易被还原剂铝所还原。观察了几种材料在钢液中铝的氧化,发现碱性材料(例如白云石和氧化镁)和纯氧化铝表现出最好的结果(氧化的最少)<sup>[11]</sup>。

当对比碱性衬或酸性衬与中性钢包衬的还原能力时,必须考虑合成氧化铝(氧化硅的含量小于 1% 甚至 0.2%)和中性高铝材料,例如含 10% 氧化硅的矾土。在矾土的矿物组成中,氧化硅不仅以莫来石( $3\text{SiO}_2 \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ )存在,而且因为杂质(像碱土金属)的存在,氧化硅形成了大量玻璃相,他们很容易被铝还原。实验室观察已经证明了含氧化硅玻璃相对铝镇静钢水的有害影响<sup>[12]</sup>。不同的钢厂把碱性砖钢包衬和合成氧化铝基浇注料衬进行了对比,得出的实践结果没有表明氧化铝衬在对氧化物的清洁上有劣势<sup>[13-15]</sup>。

为了洁净硫化物(相当于降低硫含量),进行脱硫处理。脱硫处理需要石灰饱和的钢包顶渣和强还原元素<sup>[10]</sup>。钢包用耐火材料(尤其是在渣线部位)必须有高的抗碱性渣的能力,和稳定的抗还原能力,例如抗铝的还原能力。除了完整的碱性钢包衬,在底部和侧墙采用板状刚玉(和尖晶石)浇注料,在渣线部位采用镁碳砖也达到了低硫含量,例如 34-58ppm<sup>[13-14]</sup>或低至 10ppm<sup>[15]</sup>。

生产超低碳钢(碳含量小于 20ppm)时,必须考虑钢水会从耐火材料衬中获得碳,例如碳结合砖。实验室测试和工厂试验都表明<sup>[16]</sup>第一炉钢水能从碳结合白云石钢包衬中获得 10ppm 的碳,第二炉以及以后的钢水由于砖表面脱碳层的形成和渣渗透获得碳的量就明显下降,大约 2ppm。直到完成了大量的观察,才得出了钢水从耐火材料中获得碳的最终报告<sup>[4]</sup>。

### 4 二次冶炼对耐火材料的影响

二次冶炼处理要花费时间,导致了钢水在钢包中的停留时间,例如真空处理要求停留时间在 1-3h<sup>[4]</sup>。因为钢水在钢包中会降温,从熔炼装置倒入钢包的钢水必须被升温。例如,铸锭需要的出钢温度为 1873-1913k (1600-1640°C),而具有钢包冶炼的连铸过程要求出钢温度为 2023k (1750°C) 或更高<sup>[6]</sup>。Lin 等人<sup>[17]</sup>报导当铸锭被连铸取代时,停留时间从 59-70min 增加到 100-120min,出钢温度从 1873-1913k (1600-1640°C) 增加到 1933-1943k (1660-1670°C)。

Bannenberg 和 Buhr<sup>[4]</sup>报导了 3 年内平均出钢温度有所增加,1993 年平均出钢温度为 1963k (1690°C) 的钢厂增加了 10k,1993 年平均出钢温度为 1933k (1660°C) 的钢厂增加了 30k。

较长的停留时间和较高的出钢温度都要求钢包用耐火材料具有较高的热机械稳定性和抗侵蚀性能。在重烧设备(钢包炉或铝热加热)的帮助下,出钢温度被降低了,但是与衬平行的一些部分受到的热侵袭和化学侵袭或许会增加,例如渣线部位。

为了均化钢水和促进渣和钢之间的反应,例如脱硫,强烈搅拌钢水是必要的。搅拌可通过几种方法进行。通过安装在钢包底部的透气砖的气体搅拌或借助喷枪的搅拌已经比电磁搅拌(EMS)更加广泛的使用了<sup>[6]</sup>。根据冶炼的要求,通过透气砖搅拌的时间在 10-20 分钟内,但搅拌也可以进行 80 分钟这样长的时间(气体流速为 1000l/min 或更高)<sup>[4]</sup>。由于搅拌使钢水产生涡轮,钢包用耐火材料,尤其是透气砖必须有高的抗侵蚀性。使非金属夹杂上升使一些冶炼过程的最后一步,通常在非常低的气流速度下进行软搅拌。因此要求透气砖在高和低的气体流速下都具有可靠的搅拌性能,这将在后面讨论。表 2 是二次冶炼对耐火材料的影响的总结。

表 2 二次冶炼对耐火材料的影响

工艺过程（变化）	对耐火材料的要求
进入钢包的钢水出钢温度的增加	高热稳定性
钢包中钢水停留时间的增加	高热机械稳定性
钢包内的强烈搅拌	高抗冲刷性
各种侵蚀性的渣组分	高抗冲刷性
脱氧，合金	热动力学稳定性
真空脱气	高抗侵蚀性和抗冲刷性
加热（电或化学）	高的热稳定性和抗渣性
各种不同的工艺过程或在钢包内进行一些工艺的合并	

## 5 钢包衬

### 5.1 理想钢包衬

在 VDEh 的钢包用耐火材料专题会上<sup>[18]</sup>，记录了钢铁生产者对钢包衬的愿望，在这里对理想钢包衬的标准进行总结，不是按重要性排列的：

惰性钢包衬

高的和可靠的炉衬寿命

渣线、侧墙、底部和预制块（例如透气砖）具有平衡的寿命

耐火材料比消耗和成本低

高的抗渣性

拆除安全

节省人力和时间

投资成本低

升温时间短

钢包的容量大（降低衬的厚度）

钢水温度下降的少，钢包壳的温度低于 573k（300℃）

对使用条件有一定的柔性，例如冷却时不损坏

优化底部构造，减少钢的残留

耐火材料对环境无害，例如升温过程没有有害气体放出，不适用有害纤维，降低使用后材料需要处置的量

透气砖具有可靠的搅拌性能。

当然，没有哪一种耐火材料能满足这些所有的要求，这也解释了为什么存在很多种钢包衬，特定的钢厂根据特殊的使用条件可以对钢包衬进行调整。尽管如此，以上的罗列也可以为讨论不同的钢包用耐火材料和衬体作一个指导。

### 5.2 钢包衬和概念的发展

钢包冶炼使工作条件更加苛刻，钢包用耐火材料必须进行调整。一些作者<sup>[13-14, 17, 19-28]</sup>已经讨论了钢包衬的发展。过去使用便宜的酸性材料，例如抛砂或 Roseki 矾土，现在他们已经被高铝砖（例如红柱石和矾土）或含锆材料所取代了。现在洁净钢对耐火材料提出了最严格的要求，超出了红柱石和矾土材料性能的极限。满足这些要求的标准钢包衬材料是高铝浇注料（板状刚玉、刚玉和尖晶石）、铝镁碳砖（板状刚玉+氧化镁+碳）或碱性砖（镁碳，白云石）。他们可以单独使用，也可以与其他材料结合使用，按照方式是不同的。图 3 是混合使用的一个例子，氧化铝尖晶石浇注料在底部和侧墙使用，镁碳砖使用在渣线上。

原则上说，钢包衬可以分为不定形耐火材料或砖，高铝（中性）或碱性衬。同时浇注料不定形衬主要限定在中性材料或合成高铝基材料上，砖衬可以用中性或碱性材料制作。花费大量的努力发展碱性浇注料，但是在最近几年它仅在个别地方使用，关于碱性浇注料在钢包上的大量成功使用没有报导过。基本问题是氧化镁易水化，缺少合适的结合剂，氧化镁固有的热膨胀。氧化镁的热膨胀是所有耐火材料中最高的。

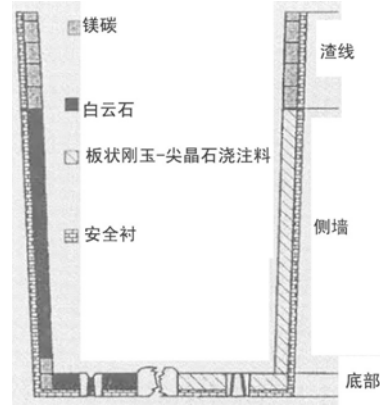


图3 钢包衬的示意图

地区之间和不同的钢厂之间因具有不同的冶炼工艺、工作条件和耐火材料理念，钢包衬的实践是大大不同的。表3给出了钢包衬概念的例子。除了冶炼和经济方面，钢包衬的理念是渣线、侧墙和底部具有均衡的寿命，这或许要求优化钢厂钢包流程的组织。用石灰饱和的渣和选择性的加入氟石进行脱硫处理要求渣线部位使用镁碳砖。因为关心含铬耐火材料用后的处置引起的环境问题，世界上的大部分地方把烧结镁铬砖的使用限制在特殊区域。真空氧气脱气（VOD）的钢包是典型的应用区域，这里渣的组分非常不同，镁铬砖在这种特殊的使用条件下表现出最好的使用性能。

表3 钢包衬的例子

类型	渣线	熔池	底部
高铝砖 1	镁碳砖（5%-15%C）	高铝砖（60%-85%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ）	氧化铝（-尖晶石）预制品
高铝砖 2	镁碳砖（10%-15%C）	铝镁碳砖（65%-91%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ）	铝镁碳砖
不定形材料 1	氧化铝（-尖晶石）浇注料	高铝浇注料（矾土）	氧化铝（-尖晶石）浇注料
不定形材料 2（例如脱硫）	镁碳砖（10%-15%C）	氧化铝（-尖晶石）浇注料	氧化铝（-尖晶石）浇注料
碱性白云石 1（例如脱硫）	镁碳砖（10%-15%C）	碳结合白云石砖	碳结合白云石砖
碱性白云石 2（不锈钢）	白云石砖（烧结）	碳结合白云石砖	碳结合白云石砖
碱性氧化镁	镁碳砖（10%-15%C）	镁碳砖（5%-15%C）	碳结合高铝砖
镁铬（例如 VOD 钢包）	镁铬砖	镁铬砖	镁铬砖

随着高性能低水泥和超低水泥浇注料的发展，整体钢包衬的地位也越来越高了，如图4所示<sup>[29]</sup>。合成氧化铝基浇注料和重砌技术的结合是当今广泛传播的技术。大修技术的例子可解释如下：新的浇注料衬完成第一个炉役之后，例如100炉次，衬的表面得进行机械清理干净，移除渗透层。然后在钢包内支模，在磨损的表面上浇注新层。这个过程要重复几次，在需要一个完全的新衬之前使衬体寿命达到500炉次。钢包壁重砌所消耗的浇注料是原始新衬所消耗的40-50%，这意味着采用这种技术节约了50-60%的衬体材料。一些作者报导<sup>[13-15, 19, 21, 22, 26, 29-32]</sup>了浇注料与砖衬相比所具有的优势，总结如下：

- 高度的自动化和设备节约了人力（节约的大于70%）
- 节约了筑衬的时间（节约的大于70%）
- 增加了炉衬寿命
- 增加了钢包的适用性，因此可能缩短钢包流程
- 减少材料消耗（重砌技术）
- 降低了耐火材料比消耗和成本
- 无缝衬体安全性较高
- 与碳结合砖相比在升温过程中没有有害气体放出
- 用后需要处置的材料很少，而且对环境无害

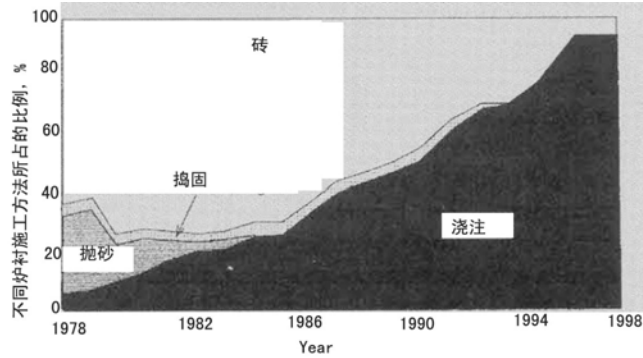


图 4 日本 BOF 钢包筑衬方法的改变<sup>【29】</sup>

使用之前，必须通过烘干和加热去除浇注料内物理结合和化学结合的水。浇注料衬的钢包和砖衬的钢包在升温程序上有时有很大的不同。碳结合砖衬的推荐升温时间为 10-24h，熔铸砖衬的升温时间为 40h，而对于浇注料衬，耐火材料生产商推荐的烘干和升温时间为 50h 或更多。然而随着金属铝或有机纤维的加入，通过铝热反应和/或形成小的气孔通道缩短了烘干过程，在钢厂 19h 的升温程序被实践了，如图 5 所示。具有二次空气的改良烧嘴是避免升温问题（在浇注料衬钢包内引起蒸汽剥落）的有效途径<sup>【34】</sup>。

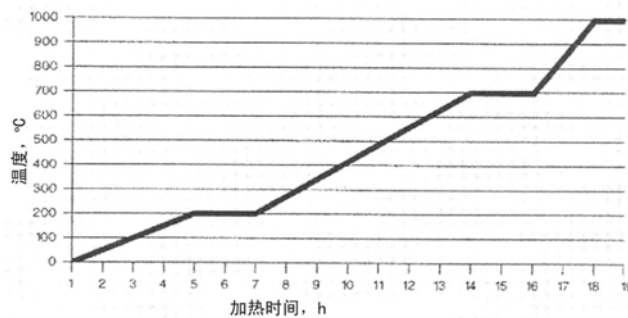


图 5 整体钢包衬的升温程序<sup>【33】</sup>

### 5.3 钢包用耐火材料

表 4/1-3 给出了钢包衬用耐火材料的典型例子。耐用的材料一般分为下列几组：

A) 高铝或中性耐火材料：

- 浇注料
- 烧成砖
- 碳结合砖

B) 碱性砖：

- 烧结白云石砖
- 碳结合白云石砖
- 镁碳砖（碳结合）
- 烧结镁铬砖

氧化镁和氧化铝耐火材料可以用合成或天然原材料制备。其他作者已在现有的出版物中讨论了氧化镁原材料，因此不作为本文的重点。

表 4/1 钢包衬用耐火材料的典型数据—耐磨衬—高铝浇注料和砖

类型	浇注料*1					烧结砖				碳结合砖				
化学分析 /%	矾土	氧化铝	氧化铝-尖晶石	氧化铝-尖晶石 (原位生成)	氧化铝-尖晶石-尖晶石 (原位生成)	红柱石	矾土	刚玉	尖晶石	红柱石-碳	铝碳	铝镁碳, 氧化铝+矾土	铝镁碳, 氧化铝	铝镁碳, 氧化铝
SiO <sub>2</sub>	8.5	0.1	0.1	1.0	<0.1	37	11	4	1.0	36	<1	2-4	0.4	0.4
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	85	98	92	93	90	61	82	95	93	62	97	80-87	91	65
TiO <sub>2</sub>	3	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.3	3.6	<0.1	0.1	0.3	<0.1	1-2	<0.1	<0.1
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.5	0.1	0.1	0.1	0.1	1.0	1.6	0.3	0.1	1.0	0.1	0.5-1.0	0.2	0.2
CaO	1.0	1.4	1.5	<0.1	<0.1	0.2	0.3	0.1	0.2	0.3	<0.1	<0.3	<0.2	<0.5
MgO	0.2	<0.1	5.0	4.0	6.0	<0.1	0.3	0.1	5.0	0.2	0.2	6-10	6-7	33
Na <sub>2</sub> O	0.1	0.3	0.3	0.3	0.1	<0.1	0.1	0.3	0.3	0.1	0.3	<0.2	<0.4	<0.3
K <sub>2</sub> O	0.2	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.3	0.4	0.1	0.1	0.4	<0.1	<0.4	<0.1	<0.1
残 C*2										5	5	6-8	6-8	6-8
其他的	金属铝, 有机纤维	金属铝, 有机纤维	金属铝, 有机纤维	金属铝, 有机纤维	金属铝, 有机纤维					抗氧化剂	抗氧化剂	抗氧化剂	抗氧化剂	抗氧化剂
X 射线*3	刚玉 次晶相: 莫来石 钛酸铝 钙长石 方石英	刚玉 次晶相: β-氧化铝	刚玉 尖晶石 次晶相: β-氧化铝	刚玉 方镁石 次晶相: β-氧化铝	刚玉 尖晶石 次晶相: β-氧化铝 方镁石	红柱石 莫来石 方石英 石英	刚玉 次晶相: 莫来石 钛酸铝	刚玉 莫来石	刚玉 尖晶石	红柱石 次晶相: 石英 刚玉 石墨	刚玉 石墨 次晶相: β-氧化铝	刚玉 方镁石 石墨 次晶相: 莫来石 钛酸铝	刚玉 方镁石 石墨 次晶相: β-氧化铝	刚玉 方镁石 石墨 次晶相: β-氧化铝
体积密度, g/cm <sup>3</sup>	2.8-2.9	3.0	2.9	2.95	3.01	2.5	2.7	3.2	3.1-3.2	2.7	3.1	3.0-3.1	3.1-3.2	3.1
开气孔率, %	17-22	18	19	20	17	16	22	18	18-19	7-9	7-10	6-8	5-6	7
常温耐压 强度, MPa (°C)	80	60	60	40	60	65	>40	>50	75	75	80	40-80	40-80	40-80
热态耐压 强度, MPa	1 (1400)		28 (1600)	5 (1600)	7 (1600)	11 (1500)	5 (1500)	23 (1600)		10 (1500)	5 (1500)			10 (1500)
热导率, W/m·k														
300°C	4.0	5.0	5.0	5.0	5.0	1.9	2.2	4.5	4.0	2.4	5.0	6	6	7
600°C	3.5	4.5	4.5	4.5	4.5	1.8	2.3	4.0	3.5	2.3	4.0	5	5	6
1000°C	3.0	3.5	3.5	3.5	3.5	1.7	2.4	3.5	3.0	2.2	3.5	4	4	5

\*1 浇注料在 1000°C 预烧 12h 的数据, \*2 氧化物的总量计为 100%, 外加的 C 的量, \*3 X 射线: 刚玉=α-氧化铝, β-氧化铝=Na<sub>2</sub>O·11 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 尖晶石=MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, 莫来石=3 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2 SiO<sub>2</sub>, 红柱石=Al<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>, 钛酸铝=Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>, 方石英=SiO<sub>2</sub>, 石英=SiO<sub>2</sub>, 方镁石=MgO, 石墨=C

表 4/2 钢包衬用耐火材料的典型数据—耐磨衬—碱性砖

化学分析 /%	烧结白云石	碳结合白云石	碳结合镁白云石	碳结合镁砖	8%碳结合镁砖	10%碳结合镁砖	15%碳结合镁砖	镁铬砖	镁铬转
SiO <sub>2</sub>	<1.5	<1.5	<1.5	0.7	1.0	0.6	0.7	0.5	1.0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<1.0	<1.0	0.5	0.2	0.8	0.2	0.2	6.0	7.5
TiO <sub>2</sub>	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	0.3	<1.0
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<1.0	<1.0	0.5	0.2	0.7	0.5	0.3	13.5	5.0
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>								18-21	14.2
CaO	<61	<61	31	1.9	2.0	1.7	1.9	1.3	1.0
MgO	>36	>36	66	97	95.5	97	97	58-60	70
残碳*		2.5	2.5	5	8	10	15		
X 射线* <sup>2</sup>	氧化钙 方镁石 次晶相: C3S C4AF	氧化钙 方镁石 次晶相: C3S C4AF	氧化钙 方镁石 次晶相: C3S C4AF	方镁石 次晶相: C2S 石墨	方镁石 石墨 次晶相: C2S	方镁石 石墨 次晶相: C2S	方镁石 石墨 次晶相: C2S	方镁石 铬铁矿 次晶相: C2S	方镁石 铬铁矿 次晶相: 钙镁橄榄石 镁橄榄石
体积密度, g/cm <sup>3</sup>	2.8-2.9	2.9-3.0	2.9-3.0	3.0-3.1	2.9-3.0	3.0-3.1	2.9-3.0	3.2-3.3	3.1
开气孔率, %	16-20	5-7	5-7	<7	<8	<5	<6	<19	16
常温耐压强度, MPa	>35	>30	>30	>40	>30	>35	>30	>25	74
热导率, W/m·k									
300℃			7	8	10	11	15	4.5	4.5
600℃	3.2	5.5	5	6	8	9	13	3.5	3.5
1000℃	2.7	3.4	4	5	7	8	11	3	3

\*1氧化物的总量计为 100%，外加的 C 的量，\*2X 射线: 氧化钙=CaO, 方镁石=MgO, C3S=3CaO•SiO<sub>2</sub>, C2S=2CaO•SiO<sub>2</sub>, C4AF=4CaO•Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>•Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 钙镁橄榄石 CaO<sub>3</sub>•MgO•SiO<sub>2</sub>, 镁橄榄石=Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, 铬铁矿=(Mg, Fe)(Cr, Al, Fe)<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, 石墨=C

表 4/3 钢包衬用耐火材料典型数据—永久衬和隔热层

化学分析 /%	镁砖	镁橄榄石砖	矾土砖	红柱石砖	粘土砖	高铝浇注料	隔热粘土砖	蛭石板	纤维增墙材料	陶瓷纤维板	微孔板
SiO <sub>2</sub>	2-3	42	13	38	60	30	60	37	30	52	65
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<0.5	0.8	81	58	35	62	35	7.0	9.0	48	2.5
TiO <sub>2</sub>		<0.2	3-4	<1	<2.0			0.6			32* <sup>1</sup>
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2-3	6.0	1-2	1.5	<3.0	0.8	1.7	5.6	3.0		0.3
CaO	<0.3	0.2	0.3	<0.4	<0.5	1.4	0.5	1.2	45		<0.1
MgO	88-91	49	0.3	<0.3	<0.5			26	5		<0.1
Na <sub>2</sub> O		<0.1	0.1	<0.2	<1.0		<0.7	0.2			<0.1
K <sub>2</sub> O	<0.5	<0.1	0.4	<0.5	<1.5		<1.5	1.2	2.6 (+Na <sub>2</sub> O)		<0.1

P2O5								11			0.1
灼减								7.5	6.0		
X 射线 <sup>2</sup>	方镁石 镁橄榄石 钙镁橄榄石	镁橄榄石 顽灰火石	刚玉 莫来石 钛酸铝	红柱石 莫来石 方石英	莫来石 方石英		莫来石 方石英	蛭石 金云母	方解石 C3S C2S	玻璃相	金红石 (或氧化锆)
体积密度, g/cm <sup>3</sup>	2.9	2.6	2.8	2.5	2.0-2.2	2.6	0.8	1.4	0.6	0.24	0.3
开气孔率, %	17-19	19-21	22	18	15-19			45			
常温耐压强度, MPa (°C)	80	35	60	60	50	70	1-3	6		<1	1
热导率, W/m·k											
300°C	8.4	1.3	2.2	1.9	1.2		0.28	0.24	0.20	0.07	0.03
600°C	6.3	1.3	2.3	1.8	1.3	1.7	0.35	0.31	0.25	0.12	0.04
1000°C	4.0	1.3	2.4	1.7	1.4		0.45		0.30	0.22	0.06
<sup>1</sup> 氧化锆也可以为 30%, <sup>2</sup> X 射线: 方镁石=MgO, 镁橄榄石=Mg2SiO4, 顽灰火石=MgSiO3, 钙镁橄榄石 CaO <sub>3</sub> ·MgO·SiO <sub>2</sub> , 方解石=CaCO <sub>3</sub> , 金红石=TiO <sub>2</sub> , 锆石=ZrSiO <sub>4</sub> , 蛭石=(Mg, Fe <sup>3+</sup> , Al) 3[(OH) 2/Al <sub>1.25</sub> Si <sub>2.75</sub> O <sub>10</sub> MgO <sub>0.33</sub> (H <sub>2</sub> O) 4, 金云母=KMg3[(OH) 2/AlSi3O10], 莫来石=3 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·2 SiO <sub>2</sub> , 钛酸铝=Al <sub>2</sub> TiO <sub>5</sub> , 方石英= SiO <sub>2</sub>											

### 5.3.1 高铝耐火材料

Buhr 和 Koltermann<sup>[35]</sup>讨论了用天然原材料红柱石和矾土生产的高铝耐火材料的性能。与矾土相比,红柱石的化学纯度较高,热机械稳定性较高,例如热态耐压强度,表 4/1 所示。然而因为氧化硅的含量为 37%,红柱石耐火材料与碱性渣组分接触时(例如,钙铝比为 1.0 的铝酸钙渣)表现出磨损增加,炉衬寿命低<sup>[35]</sup>。矾土耐火材料的优点是具有较高的铝含量,但氧化硅含量仍然较高(达 10%),杂质的含量也较高,例如氧化钛、氧化铁和碱土。因此,与合成氧化铝基耐火材料相比,他们的热机械性能、热动力学稳定性和抗渣侵蚀性是非常差的。

因为板状刚玉或其他刚玉材料(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>>99.4%),和镁铝尖晶石(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+MgO>99%)的化学纯度非常高,所以他们具有高的耐火度、抗渣侵蚀性和热动力稳定性。用于钢包衬的板状刚玉基浇注料,通过加入尖晶石,可以提高它的抗渣侵蚀性和热机械性能。含有过量氧化铝的尖晶石(MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>,理论组成 28.2% MgO 和 71.8% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)形成了固溶体,随温度的增加而增加。在 2173K(1900°C)烧结富铝的原材料可以制备富铝尖晶石。这些尖晶石在较低温度下,例如钢包运行的温度 1923-1973K(1650-1700°C)下释放过量的氧化铝。富铝尖晶石,例如 AR78 和 AR90 分别含有 76%和 90%的氧化铝<sup>[36]</sup>,进入尖晶石的晶体结构中(晶格空位或取代氧化镁),渗透渣中低熔点、低黏度的组分 MnO 和 FeO 也会并入尖晶石晶体结构中。而且,尖晶石释放出的氧化铝与渣中的氧化钙反应生成六铝酸钙,伴随着体积膨胀。这样通过耐火材料表面形成的致密层和渗透渣黏度的增加(由于渣中 MnO 和 FeO 含量的减少)阻止了渣的进一步渗透。通常使用尖晶石含量为 15-30%的材料,相应的 MgO 含量为 4-10%。

钢包用耐火材料常含有少量游离的氧化镁,他们在更高的使用温度下与氧化铝反应生成尖晶石。反应 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+MgO= MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 伴随着 5%的体积膨胀,这可以弥补烧结收缩和增加材料结构的密度。向这些浇注料中加入少量的硅灰(<1.5%)可以在一定程度上促进尖晶石的形成和调节膨胀行为。如此少量的硅灰也会大大降低材料的高温强度<sup>[37]</sup>,这是因为改变了矿物相组成,降低了熔体出现的温度,例如从大于 2073K(1800°C)降至低于 1773K(1500°C)<sup>[38]</sup>。

钢包浇注料是低水泥浇注料(CaO 含量为 1.0%-2.5%)或超低水泥浇注料(CaO 含量为 0.2%-1.0%)。

他们是振动或自流浇注料，需水量小于 5%。合适的可施工性能对于整体钢包衬用浇注料是必要的。自流浇注料的发展是因为它比较容易施工，也减少了振动浇注料不适当的致密化所引起的失误。我们在已发表的另一篇文章详细讨论了这些浇注料技术的发展。

最近新研发的用于钢包的树脂结合铝镁碳砖（表 4/1）综合了氧化铝、尖晶石和含碳耐火材料的优点<sup>【39-41】</sup>。碳降低了耐火材料的可润湿性，从而降低了渣和钢的渗透。与碱性材料相比，高铝耐火材料的抗热震性由于碳内在的高热导率而被进一步提高。与碳结合的高铝砖相比，铝镁碳砖含有过量的氧化镁，在砖的热面（碳燃烧了）形成尖晶石。尖晶石生成引起的体积增加降低了砖缝的磨损，增加了砖表面的密度，从而减少了渣渗透和砖深处碳的进一步氧化。这些砖的氧化镁含量通常为 6%-10%，但是也可以高达 33%，在特殊应用条件下甚至更高。铝镁碳砖应用于钢包底部和侧墙。如果钢包的使用条件对于烧结高铝砖太苛刻，或者因为其他的一些限制不能使用整体衬，他们可以作为碱性镁碳砖的替代。

### 5.3.2 碱性耐火材料

烧结白云石砖主要用于不锈钢生产，这里需要无碳且具有高的抵抗碱性渣侵蚀的耐火材料。可以加入少量氧化锆，形成  $\text{CaZrO}_3$  提高砖的热震稳定性。必须保护白云石砖免受水化。甚至对于碳结合的白云石砖也需要合适的包装。可以用有机材料浸透烧结白云石砖，使开口气孔率小于 10%。在使用之前，在钢包烘炉过程中它们被全部移除。镁白云石砖用于钢包衬的特殊部位，例如镁碳渣线和白云石侧墙之间的层，为了减少这个区域的渗透。白云石砖的优点是它们有与钢水反应的潜能，例如在脱硫过程中它们可以作为加入碱性钢包渣中的石灰源。白云石衬作为钢水冶炼反应的伙伴提供了很大的接触面积。在另一方面，与镁碳砖或合成氧化铝基衬（例如板状刚玉浇注料或铝镁碳砖）相比，白云石钢包衬的磨损速率是较高的。

镁碳砖的碳含量在 5%-15%，甚至更高。氧化镁高的热膨胀性导致砖的抗热震性差，碳对于改善砖的低抗热震性是很必要的。增加砖内石墨的含量可以提高抗渣性，但是砖变得更易被氧化。可以加入抗氧化剂（例如金属粉末或碳化物）提高抗氧化性，尤其是对于树脂结合的砖。砖中大量的碳，尤其是石墨，提高材料的热导率至  $10\text{-}15\text{W/m}\cdot\text{k}$ （表 4/2）。必须考虑到如此高的热导率会造成钢包内钢水温度明显下降，要想办法避免，尤其是对于镁碳砖不仅用在渣线部位，也用在整个钢包侧壁。在这种情况下，取决于永久衬的厚度，必要的话可以加隔热层。

因为考虑到含铬耐火材料造成的环境问题，镁铬砖的使用限制在一些特殊的区域，例如 VOD 钢包。Bailey 详细讨论了各种砖型、构造、以及他们的优缺点<sup>【28】</sup>。

### 5.3.3 钢包衬的耐火材料比消耗

随着高性能衬材料的引入，钢包衬的耐火材料比消耗明显下降，例如从每吨粗钢消耗 9kg 抛砂<sup>【24】</sup>下降到每吨粗钢消耗 1.5kg 板状刚玉（-尖晶石）浇注料（使用了重砌技术）<sup>【13-15, 22, 31】</sup>。Reisinger 等人<sup>【42】</sup>报导使用白云石衬时每吨消耗 5kg，当使用混合衬时每吨消耗下降到 0.87kg。这种混合衬是在底部和侧墙使用合成氧化铝基浇注料（0.38kg/t），渣线使用镁碳砖（0.43kg/t），和喷射修补（0.06kg/t）。一般来说钢包用耐火材料的比消耗为 1.5-4kg/t，合成氧化铝基浇注料代表消耗较少的等级，天然原材料基高铝砖和白云石砖代表消耗较多的等级。然而，耐火材料比消耗明显依赖于使用的冶炼过程，例如 VOD 或钢包炉冶炼，比消耗高达 10kg/t<sup>【43】</sup>。

### 5.3.4 钢包容量和隔热

很多钢厂努力增加钢包的容量。钢包的形状是一个瓶颈<sup>【4】</sup>。有很多方法增加钢包的容量。可以增加它的高度，或通过在耳轴之间的部分改为平面把钢包的壳从圆形改为卵形。例如，把 200t 容量的钢包的耳轴之间引入 200mm 的平面部分，容量可增加 8t。平面部分可以达到 700mm，甚至使用双半径时可以达到更高，这已经实现了。但是在耐火材料衬内部非放射性的应力和应变分布，问题产生了。导致了裂纹、间隙、钢和渣的渗透，在最坏的情况就是爆炸<sup>【44, 45】</sup>。必须使用适当的砌砖技术或整体衬来减少这一问题。

增加钢包容量的另外一种方法是减少衬厚度。例如，衬的厚度减少 10mm，200t 钢包盛的钢水增加 2.5t。永久衬多数是由比耐磨衬导热系数较低的材料组成（表 4/3），因此如果减少永久衬的厚度，可预料到会增加热损和钢包壳的温度。图 6 是具有通常厚度的永久衬（128mm）和较薄厚度的永久衬（64-59mm）的白

云石砖内部的温度分布。随永久衬厚度的减少，钢包壳温度从原先的 513k (240℃) 上升到 623k (350℃)。加入隔热层，温度可维持在 513k (240℃)。隔热层的选择，不仅要考虑热导率，也要考虑热稳定性和机械稳定性，要避免因为改变隔热材料而引起的失败<sup>[46]</sup>。

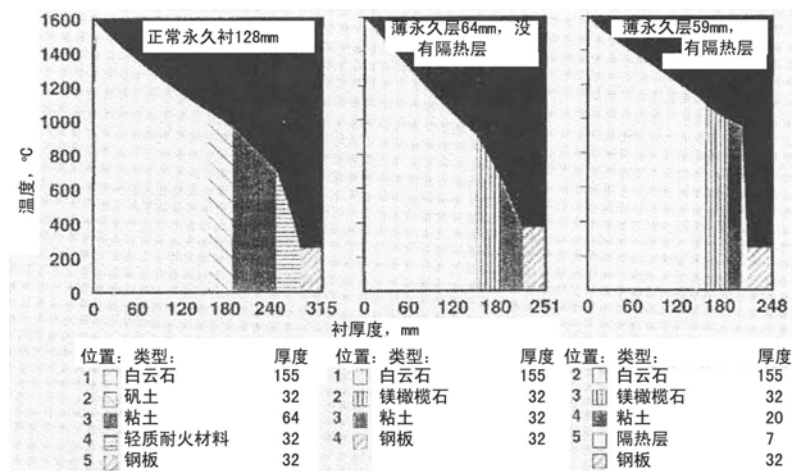


图 6 钢包衬内温度的分布<sup>[41]</sup>

由硅灰制造的微孔隔热板因其在 573-1273k (300-1000℃) 的热导率极低 (0.03-0.06W/m·k) 而引起了巨大的兴趣。对这种板使用后的观察，以及用红外热电偶对钢包壳温度的相应测量表明因为氧化硅微粉颗粒的增长和板内碳的沉积造成热导率增加了 220%<sup>[47]</sup>。了解隔热材料老化过程对于钢包永久衬的适当调整是很必要的。

对法国和德国钢包永久衬使用的研究表明 16 个钢包中的 13 个装有隔热层<sup>[48]</sup>。有隔热层的钢包的壳的温度为 533k (270℃)，没有隔热层的壳的温度为 573k (300℃)。预测当工作衬在磨损的过程中，壳的温度会增加 30℃。当工作衬被完全磨损之后，隔热材料不能提供安全的保证。至少需要一个安全的永久衬来避免钢水的泄漏。整体永久衬在安全和寿命上都比砖衬具有优势，整体永久衬的寿命大约 60 炉役或 3 年，砖衬的寿命约 10 炉役。

自从 1997 年欧洲委员会把无定形耐火纤维划分到 2 类材料里 (被当作能导致癌症的材料对待)，研究替代这种纤维作为隔热材料引起了巨大兴趣<sup>[49]</sup>。新的微孔隔热原材料的热稳定性维持到 1773k (1500℃)，已经报导了这种材料具有替代纤维的高潜能<sup>[50, 51]</sup>。

## 6 耐火材料预制件

耐火材料预制件不仅是耐火衬的一部分，而且对于冶炼处理所要求的性能来说也是必要的。例如，在钢包底部需要透气砖来实现搅拌功能和高耐磨性能。Becker 等人对关于透气砖的知识进行了综述<sup>[52]</sup>。Hammerer 讨论了透气砖在钢包冶炼上的应用。在钢包内的温度达到 2023k (1750℃)，气流速度为 1500l/min 时，低水泥板状刚玉尖晶石浇注料表现出最好的性能，它的高温耐压强度在 1873k (1600℃) 达 43MPa，如表 5 所示<sup>[52]</sup>。图 7 是具有不同气孔方向的透气砖。为了实现搅拌功能，需要高性能耐火材料。合适的设备，以及对搅拌系统在钢厂使用之前和使用过程中进行的各种测试也很重要<sup>[4]</sup>。

搅拌喷枪用耐火材料是基于合成氧化铝原材料 (例如板状刚玉)，也含有硅酸铝材料 (例如红柱石或兰晶石) 来减少裂纹的形成。形成的裂纹被莫来石生成过程 ( $3Al_2SiO_5 = 3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 + SiO_2$ ) 伴随的体积膨胀弥补了，红柱石生成莫来石伴随的体积膨胀理论上是 3.7%，兰晶石是 21.2%。这些铝硅酸盐在高温下的软化效应使喷枪的衬具有较高的柔性，可以抵抗机械应力。在大多数情况下，钢精炼用喷枪的寿命都比透气砖的寿命低的多。

表 5 二次冶炼用耐火材料预制件的典型数据

化学分析/%	透气砖和座砖	水口/袖砖	钢水搅拌喷枪		冲击板
SiO <sub>2</sub>	0.1	1.0	14	0.1	0.1
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	95	95	85	98	94
TiO <sub>2</sub>	<0.1	<0.1		<0.1	<0.1
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.1	0.2	0.5	0.1	0.1
CaO	1.2	<0.2	0.7	<1.0	3.0
MgO	2.2	3.0	<0.2	<0.1	<0.1
Na <sub>2</sub> O	0.2	0.3	0.3	0.3	0.4
X 射线* <sup>2</sup>	刚玉 尖晶石 次晶相: β-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	刚玉 尖晶石 次晶相: β-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	刚玉 莫来石 次晶相: β-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 钙长石	刚玉 次晶相: β-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	刚玉 次晶相: β-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 铝酸钙
体积密度, g/cm <sup>3</sup>	3.1	3.2	2.8	3.1	2.9
开气孔率, %	16-17	15-16		20	20
常温耐压强度, MPa	100	140	95		120
长度变化率 1500℃, 12h	0.2	0.7		0.1	±0
热态耐压强度, MPa (℃)	43 (1600)	6 (1600)	<5 (1600)	>15 (1600)	27 (1600)
样品在 1000℃ 预烧 12 小时, 用于测量长度变化率除外。*X 射线: 刚玉=α-氧化铝, β-氧化铝=Na <sub>2</sub> O·11 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 尖晶石=MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , 莫来石=3 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·2 SiO <sub>2</sub> , 红柱石=Al <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub> 。					

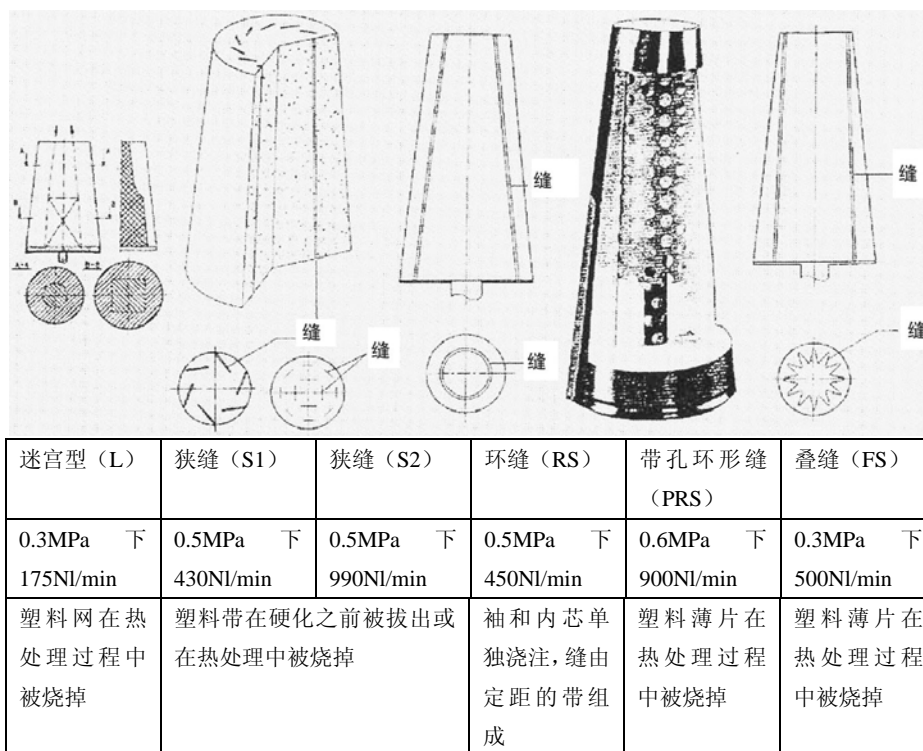


图 7

大型预制的，且经预处理的安装在底部的砖比在现场施工的浇注料衬有优势，尤其是当钢厂没有合适的烧嘴时。Becker 等人详细描述了 HALT 处理站料钟所用的耐火材料衬的发展，以及影响衬寿命的因素<sup>[54]</sup>。衬寿命依赖与热处理的量而不是所处理合金的种类。使用高铝低水泥浇注料（80%-95%氧化铝），衬寿命平均值达 90 炉次，最大值为 150 炉次。大量的热处理缩短了炉衬寿命。因为钢（ $11 \times 10^6 \text{k}^{-1}$ ）和耐火浇注料（ $6 \times 10^6 \text{k}^{-1}$ ）的热膨胀不同，加固钢的类型是很重要的。

## 7 真空脱气炉衬

几位作者描述了 RH 装置的使用条件，以及根据这些条件对耐火材料所进行的调整<sup>[55-57]</sup>。总的来说，RH 和 DH 用耐火材料要承受高温，钢水的高速冲刷，富含氧化铁的酸性渣的侵蚀。影响衬寿命的重要因素是每天处理的量、每次真空连包处理的炉次（不间断连续处理 6 炉）、单次处理持续的时间（重处理能达 30-40min）<sup>[57]</sup>。连续的真空处理会导致高温、高侵蚀和高冲刷。用于这些地方的耐火材料必须有高热机械稳定性和高耐磨性。在另一方面，如果每天处理的量很低容器常常冷却，他们必须有高的抗热震性。

RH 和 DH 装置标准的炉衬材料是烧结镁铬砖。市场上有几种类型的砖（表 6）。主要组分是氧化镁和铬矿。当他们在 2073k（1800℃）煅烧时，形成了特殊的结构，就是由于二次尖晶石在冷却时析出氧化镁导致方镁石和铬矿颗粒之间形成所谓的直接结合。由于这种均匀的结构，直接结合的砖有高的抗温度突然变化的能力。因此当剥落是主导耐磨因素时，推荐使用这种砖。当使用预反应镁铬原材料（象共磨熟料和熔融颗粒），砖表现出较高的耐磨性能<sup>[55]</sup>。共磨熟料是在非常高的温度下烧结的材料，由一次和二次镁铬尖晶石和方镁石晶粒内的氧化铬（因为固溶体的形成而导致的）的混合物构成。例如，使用具有高抗侵蚀性有大结晶的电熔镁铬晶粒作为原材料。与直接结合砖相比，由共磨熟料或电熔晶粒组成的镁铬砖的高温耐用强度是较高的（表 6），但抗热震性较低。在每个钢厂，RH/DH 装置的耐火衬必须被调节从而适应特殊的使用条件，图 8 就是一个例子。

表 6 RH/DH 脱气装置用耐火材料的典型数据

化学成分, %	镁铬砖					镁铬砖	浇注料* <sup>1</sup>		
	直接结合	共磨熟料 直接结合	熔融晶粒 再结合	直接结合	直接结合		氧化铝-尖 晶石	氧化镁-氧 化铬	氧化镁
SiO <sub>2</sub>	0.5	0.5	0.8	1.8	2.1	<0.1	<1.0	4.0	6.0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.4	6.2	6.1	8.8	9.4	<0.1	90	6.0	9.0
TiO <sub>2</sub>	0.3	0.2	0.2	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.3	<0.1
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13	14	14	4.3	6.5	0.6	0.1	15	0.9
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20	19	20	12.6	18			18	
CaO	1.2	1.0	1.0	0.6	0.9	0.8	<1.0	1.1	2.0
MgO	56	58	56	71.5	62	93	6.0	53	81
Na <sub>2</sub> O							0.1	0.2	0.1
其他						ZrO <sub>2</sub> 4.0	金属铝 有机纤维		
X 射线* <sup>2</sup>	方镁石 铬矿 次晶相: C <sub>2</sub> S	方镁石 铬矿 次晶相: C <sub>2</sub> S	方镁石 铬矿 次晶相: 钙镁橄榄石 镁蔷薇辉石	方镁石 铬矿 次晶相: 钙镁橄榄石 镁橄榄石	方镁石 铬矿 次晶相: 钙镁橄榄石 镁橄榄石	方镁石 次晶相: 立方氧化锆	刚玉 尖晶石 次晶相: β-氧化铝 方镁石	方镁石 铬矿 次晶相: 镁橄榄石	方镁石 次晶相: 刚玉 镁橄榄石 钙镁橄榄石
体积密度, g/cm <sup>3</sup>	3.3	3.1	3.3	3.1	3.1	2.9	3.1	3.1	2.7
开气孔率, %	14	19	16	16	17.4	18	17	20	20
常温耐压强 度, MPa	80	75	50	74	90	70	60	50	55

高温耐压强度, MPa (°C)	6 (1650°C)	11 (1650°C)	14 (1650°C)		13 (1650°C)	6 (1650°C)	7 (1600°C)		
*1 浇注料在 1000°C 下预烧 12h 后的数据。*2 方镁石=MgO, C <sub>2</sub> S=2CaO•SiO <sub>2</sub> , 镁蔷薇辉石= 3CaO•MgO•SiO <sub>2</sub> , 镁橄榄石=Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> , 铬铁矿=(Mg, Fe)(Cr, Al, Fe) 2O <sub>4</sub> , 刚玉=α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , β-氧化铝=Na <sub>2</sub> O•11Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 尖晶石=MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 。									

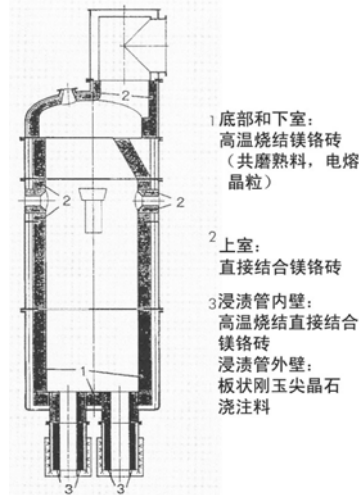


图 8 RH 装置衬的示意图

浸渍管内壁用砖砌, 外衬用浇注料制备。浸渍管在安装到真空室之前要砌好并加热处理。最常用的是高铝浇注料。也有关于碱性氧化镁浇注料的报导<sup>[59]</sup>, 但在干燥和热处理过程中出现了水化和形成裂纹的问题。用高性能自流板状刚玉-尖晶石浇注料获得了更加可靠的炉衬寿命。Reisinger 等人报导了共磨熟料基, 化学结合镁铬浇注料用于浸渍管, 和 RH 装置的底衬<sup>[42]</sup>。

因为对含铬耐火材料引起的环境问题的关心, 付出很大的努力为 RH/DH 装置衬开发替代材料<sup>[55, 60]</sup>。为了改善烧结镁砖低的抗热震性, 加入了氧化锆、氧化铝或他们的复合物。这些砖的热机械性能, 例如高温耐压强度, 与镁铬砖具有可比性, 并且具有优良的抗热震性(表 6 所示)。然而现场试验表明含 4% 氧化铝和 2% 氧化锆的镁砖在 RH 脱气装置的主要部位使用时, 寿命不超过传统镁铬砖的 85%。考虑到原材料和生产成本, 大约高 50%, 他们目前和镁铬砖相比没有竞争性<sup>[55]</sup>。Tassot 等人报导了用自流矾土浇注料成功替代镁铬砖用在 RH 脱气装置的上室<sup>[56]</sup>。

RH 脱气装置不同部位的平均寿命如下<sup>[55]</sup>:

浸渍管: 150 炉  
下室: 450 炉  
上室: >3500 炉

使用砖时耐火材料比消耗是 0.4kg/t, 使用喷补料是 0.4-0.5kg/t, 使用浇注料、捣打料和火泥是 0.15kg/t。

## 8 展望

二次冶炼方法和工艺正在进行的改变要求改善耐火材料和革新耐火材料概念。因为具有高性能(耐磨性和热动力学稳定性), 基于合成原材料的耐火材料的地位日益重要。整体衬利用了湿式喷射技术, 它不需模具就可以安装, 因此降低了投资成本。另外, 通过修补大幅度降低材料消耗似乎是有可能的, 如果把衬的磨损区通过喷射进行修补, 这样为了安装模具而清除的好的耐火材料的量就很少了。一种新的叫做 InfilCast 的整体安装技术使用了板状刚玉或尖晶石的大的球状骨料(18-22mm)或不规则形状的颗粒(6-12mm), 把他们干的颗粒堆积在模具内, 然后用细粉浆体进行填充, 见图 9。这种技术可以使用高性能骨料, 不用通过破碎和筛分, 降低了生产成本。模具体积的 60% 被粗颗粒填充之后, 剩余的 40% 必须由基质细粉填充。用于钢包和预制件的第一次工业试验表明这种新技术在二次冶炼提高高性能耐火材料上具

有潜能。

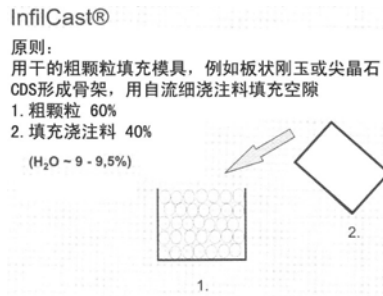


图 9 InfilCast 技术的原理 (CDS=筛分后的转炉生产的原料)

### 参考文献

- [1] M. Koltermann: Refractory Materials in the German Steel Industry 1980-1990 - Development and Future Trends, Shinagawa Technical Report 34 (1991) 1-8
- [2] C.E. Semler: Refractories Industry - Status and Trends, Industrial Minerals, May 1997, 29-37
- [3] Taikabutsu Overseas Statistics 18 (1998) [3] 59
- [4] N. Bannenberg, A. Buhr: Anforderungen an das Feuerfestmaterial in der Pfannenmetallurgie (Demands placed on the refractory material in ladle metallurgy), Stahl und Eisen 118 (1998), No. 10, 83-87
- [5] Steel Manual, Verlag Stahleisen mbH, Düsseldorf/Germany, 1992
- [6] S. Millman: Developments in the Field of Secondary Metallurgy, 3rd European Conference on Continuous Casting, Madrid, October 20-23, 1998, 627-633
- [7] G. M. Denier, A. Feiller, R. Kessler, L. Garten, W. A. Rasim: Steel Composition and Temperature Adjustment: the HALT process at Krupp Hoesch Dortmund plant, 80th Steelmaking Conference Iron and Steelmaking Society, Chicago, Illinois, April 14-16, 1997
- [8] L. Nilsson, K. Andersson, K. Lindquist: The CAS-OB process in the steelshop at SSAB Tunnsplåt AB, Luleå Works, Scaninect, Proc., 7th International Conference on Refining Processes Luleå, Sweden, June 7-8, 1995, 271-287
- [9] P. Reisinger: Pfannenmetallurgische Verfahren und Beanspruchung der feuerfesten Zustellung (Ladle Metallurgy Process and Demands on Refractory Linings), VDEh (Verein Deutscher Eisenhüttenleute) Seminar Refractories Technology Part 2, Mönchengladbach/Germany, May 30-June 2, 1999
- [10] N. Bannenberg: Demands on Refractory Material for Clean Steel Production, UNITECr Proc. Vol. 1, Kyoto 1995, 36-52
- [11] C. Borgianni, G. Casella: Presentation Journees Siderurgiques ATS, Paris, 1993
- [12] H. Lachmund, N. Bannenberg, P. Bartha, G. Weibel: Reaktionen zwischen Al-berühigten Stahlschmelzen und Feuerfeststeinen auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> Basis (Reactions between Al-killed steel and refractory bricks on the basis of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>), 39th International Colloquium on Refractories, Aachen 1996, 66-71
- [13] E. Koch, P. Reisinger, A. Jungreithmeier, G. Karhut: Monolithic Ladle Lining at the Voest-Alpine Steel Plant in Linz - Operation Experiences and Metallurgical Results, Veitsch-Radex Rundschau 1-2/1994, 494-511
- [14] J. Kärjä, H. Nevala: Experiences of Monolithic Ladle Linings in Raabe Steel Works, UNITECr Proc. Sao Paulo, 1993, 1312-1319
- [15] H. Naaby, O. Abildgaard, G. Stallmann, C. Wöhrmeyer, J. Meidell: Refractory Wear Mechanisms and Influence on Metallurgy and Steel Quality as a Result of the Conversion to Endless Lining at Det Danske Stålværk, 37th International Colloquium on Refractories, Aachen 1994, 198-204
- [16] R. Scheel, C. Knoche, W. Kutschmann, W. Pluschkell: Wiederaufkohlung von kohlenstoffarmen Stahlschmelzen durch Feuerfeststoffe sowie Gießschlacken (Carbon Pick Up in Low Carbon Steel from Refractories and Concasting Slags), ECSC Final Report No. 7210-CB/106, 1993
- [17] Y. Lin, Q. Li, Y. Zhang: Problems and Strategies of Refractories for Ladle Linings in Continuous Casting and Secondary Steelmaking Processes, Proc. of International Workshop on Technology & Development of Refractories, Luoyang, China, 1996, 8-1 - 8-13
- [18] VDEh (Verein Deutscher Eisenhüttenleute) Seminar Refractories Technology - Special: Steel ladle linings, Ahrweiler/Germany, March 22-23, 1998
- [19] B. Nagai, O. Matsumoto, T. Isobe: Development of Monolithic Refractory Linings for BOF Ladle in Japan Mainly for the Last Decade, UNITECr Proc. Aachen 1991, 83-86
- [20] N. Nameishi, B. Nagai, T. Matsumura.: General Overview of Refractory Technology in the Nineties of Japan, Taikabutsu Overseas 12 (1992) [2] 40-50
- [21] W. Rasim, R. Kessler, K. Keller, H. Teimann: Monolithische Zustellung tonerdereicher Stahlgießpfannen im Blasstahlwerk der Hoesch Stahl AG (Monolithic Ladle Lining with High Alumina Materials at BOF Steelplant of Hoesch Stahl AG), Proc. 35th International Colloquium on Refractories, Aachen, 1992, 117-120
- [22] V. Köster, W. Klan, G. Reuther, H. Wethkamp, W. Eitel: Monolithische Pfannenzustellung als weiterer Beitrag zur umwelt- und kostenbewußten Stahlerzeugung bei der Badischen Stahlwerke AG in Kehl (Monolithic ladle lining, a contribution to economic and environmental steel production at BSW AG in Kehl), Proc. 35th International Colloquium on Refractories, Aachen, 1992, 103-108
- [23] S. Asano: Progress of Steel Making Technology and Refractories Situation in Japan, UNITECr Proc. Sao Paulo 1993, 69-94
- [24] P. Artelt: Entwicklungen bei der Feuerfestzustellung von Stahlwerkspfannen (Developments on refractory

- lining of steel ladles), *Keramische Zeitschrift* **45** (1993) [9] 538-544
- [25] K. Kasai: Recent Advances in Refractories Technology for Steelmaking, Nippon Steel Technical Report No. 61, April 1994, 83-89
- [26] S. Kataoka: Refractories for Steelmaking in Japan, UNITECr Proc. Vol. 1, Kyoto 1995, 1-27
- [27] X. C. Zhong: Refractories Developments for Iron and Steel Making in China, UNITECr Proc. Vol. 1, Kyoto 1995, 75-85
- [28] J. Bailey: Review of EAF and BOF Ladle Lining Practices in British Steel, Mc Master Symposium on Iron & Steelmaking, No. 26, Mc Master University in Hamilton, Ontario Canada, June 2-4, 1998, 71-93
- [29] R. Nakamura, T. Koneshige, K. Matsumura, H. Sasaki: The Current Status of Ladle Castables and Application to Clean Shot System to Steel Ladles, Shinagawa Technical Report **42** (1999) 7-14
- [30] W. Eitel, J. A. Rutkowski: Endless Lining of Steelmaking Ladles and Tundishes, Electric Furnace Proceedings, 1987, 353-362
- [31] W. Eitel: Monolithic, Environmental-conscious Refractory Lining of Ladles, 33th International Colloquium on Refractories, Aachen 1990, 420-435
- [32] S. Chaudhuri: Monolithic Ladle Linings, *Inter Ceram* **43** (1993) [6] 478-480
- [33] Heat up schedule for castable lined ladle with thickness of wall of appr. 200-250 mm, Wülfroth Refractories, 1999
- [34] W. Eitel: Feuerfeste monolithische Zustellung von Stahlgießpfannen nach dem endless lining Verfahren (Monolithic refractory lining of steel ladles by the endless lining method), VDEh (Verein Deutscher Eisenhüttenleute) Seminar Refractories Technology - Special: Steel ladle linings, Ahrweiler/Germany, March 22-23, 1998
- [35] A. Buhr, M. Koltermann: Neue feuerfeste Roh- und Werkstoffe mit mehr als 60 %  $Al_2O_3$  - Entwicklungsrichtungen und Versuche in Torpedo und Stahlgießpfannen (New Raw Materials and Refractories with  $Al_2O_3 > 60\%$  - Trends and Trials in Torpedo Cars and Steel Ladles), 39th International Colloquium on Refractories, Aachen 1996, 161-165
- [36] G. W. Kriechbaum, C. Wöhrmeyer, G. Routschka: Neue Spinell-Rohstoffe für Feuerfestauskleidungen im Stahlbereich (New Spinel raw materials for refractory linings in the steel industry), 35th International Colloquium on Refractories, Aachen, 1992
- [37] G. W. Kriechbaum, V. Gnauck, G. Routschka: The Influence of  $SiO_2$  and Spinel on the Hot Properties of High-Alumina Low-Cement Castables, 37th International Colloquium on Refractories, Aachen 1994, 150-159
- [38] A. Buhr: Tonerdereiche Feuerfestbetone für den Einsatz in der Stahlindustrie (High Alumina Refractory Castables for Use in the Steel Industry), *Stahl und Eisen* **116**, No. 9, 1996, 59-66
- [39] K. Minato, K. Nishihara, Y. Tanaka: Development of  $Al_2O_3$ -MgO-C-Bricks, Shinagawa Technical Report **33** (1990) 163-170
- Thermal Mechanical Effects on the Structural Integrity and Service Life of Ladle Refractories in Secondary Metallurgical Processes, I&SM, June 1992, 33-37
- [45] R. O. Russel, G. W. Hallum, E. S. Chen: Thermo-mechanical Studies on Obround Ladles During Preheating and Use, I&SM, June 1993, 37-43
- [46] A. Buhr, M. Koltermann: Beurteilung von Isolierwerkstoffen beim Einsatz in Stahlgießpfannen (Classification of Insulating Materials for Steel Ladles), 37th International Colloquium on Refractories, Aachen 1994, 217-222
- [47] A. Buhr, W. Bauer, T. Felsch, D. Faja, P. Hoever: Auswirkungen der Alterung von mikroporösen Wärmedämmstoffen auf die Temperaturführung von Stahlgießpfannen (Effects of the ageing of microporous heat-insulating materials on temperature control in steel casting ladles), *Stahl und Eisen* **118**, Nr. 12, 1998, 103-109
- [48] Joint meeting of ATS-VDEh Refractory Committees, May 28-29, 1998, Paris
- [49] Commission Directive 97/69/EC of 05.12.1997 adapting to technical progress for the 23rd time Council Directive 67/548/EEC on the approximation of the laws, regulations and administrative provisions relating to the classification, packaging and labelling of dangerous substances
- [50] D. v. Garsel, V. Gnauck, G. W. Kriechbaum, L. Sinneßen, T. Swansinger, G. Routschka: New Insulating Raw Material for High Temperature Applications, 41st International Colloquium on Refractories, Aachen 29.-30.09.1998, *Stahl und Eisen Special* Sept. 1998, p. 122-128.
- [51] D. v. Garsel, A. Buhr, V. Gnauck, G. W. Kriechbaum, G. Routschka: Long Term Stability of Microporous Calcium Hexaluminate based Insulating Materials, to be presented at UNITECr '99, Berlin, 1999
- [52] J. U. Becker, R. Berger, A. Buhr, W. A. Rosim, H. Tiemann: Purging Plugs for Steel Ladles - Laboratory and Plant Results from a BOF Steel Plant, UNITECr Proceedings Vol. 1, New Orleans 1997, 143-152
- [53] W. Hammerer: Application of purging plugs in ladle metallurgy, *Veitsch-Radex Rundschau*, 1/1998, 30-40
- [54] J.-U. Becker, A. Buhr, E. Fuchs, L. Garten, G. Nitzl: Erste betriebliche Erfahrungen mit der monolithischen Zustellung in der neuen Aufheizanlage bei Krupp Hoesch Stahl AG (Initial Operational Experience with a Monolithic Lining in the New Heating Unit at Krupp Hoesch Stahl AG), *Berg- und Hüttenmännische Monatshefte* 7/97, 298-302
- [55] J. Mosser, G. Buchebner, K. Dösinger: New High-Quality MgO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Bricks and Cr-free Alternatives for the Lining of RH/DH-Vessels, *Veitsch-Radex Rundschau* 1/1997, 11-23
- [56] P. Tassot, D. Verrelle, C. Vromen: Recent Developments and Performances from RHOB at Sollac Dunkirk, UNITECr Proc. Vol. 3, New Orleans, 1997, 223-230
- [57] K. Itoh, K. Saito, M. Ogata: Recent Trend of Refractory Lining for RH-OTB Lower Vessel, Shinagawa Technical