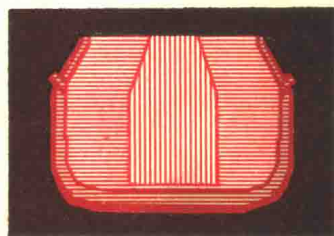


碱性耐火材料

A. M. 阿尔珀 编 李广平 译



冶金工业出版社

碱性耐火材料

A.M.阿尔珀 编

李广平 译

冶金工业出版社

内 容 提 要

本书译自1970年美国“Academic Press”出版的A.M.阿尔珀(Alper)所编的“High Temperature Oxides”(高温氧化物)第一分册。内容为:氧化镁、石灰和铬质耐火材料(Magnesia, lime, and Chrome Refractories)。根据本书内容,中译本改名为《碱性耐火材料》。

本书主要概括了欧美一些国家的碱性耐火材料生产发展和科研成果,较详细地讨论了碱性氧气转炉所用原料(如方镁石、镁砂、白云石、石灰、沥青等)的性质,轻烧砖、浸渍砖、碱性氧气转炉砖的制砖工艺及其在碱性氧气转炉使用过程中的损坏机理。此外,还介绍了有关材料的基本知识。

本书可供耐火材料工业的技术人员以及大专院校有关专业师生参考。

碱 性 耐 火 材 料

A.M.阿尔珀 编

李 广 平 译

*

冶金工业出版社出版

(北京市灯市口74号)

新华书店北京发行所发行

冶金工业出版社印刷厂印刷

*

850×1168 1/32 印张 11 5/8 字数 306 千字

1980年8月第一版 1980年8月第一次印刷

印数 00,001~5,000 册

统一书号: 15062·3486 定价 1.50 元

目 录

第一章 碱性氧气转炉用含沥青 MgO-CaO

耐火材料	1
1.1 影响碱性氧气转炉耐火材料使用的条件	2
1.2 碳在碱性氧气转炉耐火材料中的重要性	5
1.3 碱性氧气转炉砖原料的性质	12
1.3.1 方镁石	12
1.3.2 镁砂	15
1.3.3 白云石	17
1.3.4 石灰	19
1.3.5 沥青	19
1.4 制砖	24
1.4.1 沥青结合砖或轻烧砖	24
1.4.2 浸渍砖	30
1.5 碱性氧气转炉砖的性质	32
1.5.1 与开炉溃裂有关的性质	32
1.5.2 与炉渣侵蚀有关的性质	36
1.5.3 与废钢碰撞磨损有关的性质	48
1.5.4 与崩裂剥片有关的性质	55
1.5.5 碱性氧气转炉砖的性质	56
1.6 石灰耐火材料的性质	61
1.7 碱性氧气转炉用其他 MgO-CaO 耐火材料的性质	61
1.7.1 安全衬或后备衬用砖	62
1.7.2 构筑和维修出钢口的材料	63
1.7.3 碱性氧气转炉的喷补材料	64
1.8 碱性氧气转炉砖的选择和使用	73
1.9 影响炉衬使用效果的因素	77
1.9.1 炉役中的工艺变数	78

1.9.2	特定工厂所固有的变数	78
1.10	碱性氧气转炉耐火材料的前景	82
第二章	氧化镁基耐火材料	83
2.1	引言	83
2.2	碱性耐火材料中的固相关系	89
2.3	镁质耐火材料中氧化铁的稳定性关系	99
2.4	镁质耐火材料中的固—液关系	104
2.4.1	一般概念	104
2.4.2	尖晶石组成对熔融关系的影响	108
2.5	碱性耐火材料中的“直接结合”	119
2.5.1	决定多相坯体显微结构各因素的特性	119
2.5.2	二相(一固相和一液相)坯体中的直接结合	121
2.5.3	三相(二固相和一液相)坯体中的直接结合	134
2.6	B_2O_3 在碱性耐火材料中的作用	142
	参考文献	150
第三章	烧结和化学结合的镁铬耐火材料	153
3.1	引言	153
3.2	原料	154
3.2.1	定义	154
3.2.2	镁砂	154
3.2.3	铬矿	156
3.3	配合碱性耐火材料的发展历史	159
3.3.1	起源	159
3.3.2	1960年以前的发展	160
3.4	最近的发展——直接结合砖	175
3.4.1	起源	175
3.4.2	性质	178
3.4.3	直接结合砖的生产	189
3.5	回顾与展望	194
	参考文献	196
第四章	再烧结镁铬熔粒耐火材料	199

4.1	引言	199
4.2	生产	200
4.3	性质	201
4.4	应用	207
4.4.1	电炉.....	209
4.4.2	平炉.....	210
4.4.3	真空脱气装置.....	210
4.4.4	碱性氧气转炉.....	212
4.4.5	炼铜工业.....	213
4.4.6	水泥工业.....	213
4.4.7	玻璃窑蓄热室.....	213
4.5	总结	213
	参考文献	214
第五章	熔铸碱性炼钢耐火材料	215
5.1	引言	215
5.2	重要的工艺变数.....	216
5.2.1	引言.....	216
5.2.2	弧长.....	216
5.2.3	冷却(凝固)速率.....	218
5.3	组成	219
5.3.1	引言.....	219
5.3.2	氧化镁.....	219
5.3.3	氧化镁—尖晶石耐火材料.....	224
5.3.4	氧化镁—铬矿耐火材料.....	227
5.3.5	氧化镁—铬矿—二氧化钛.....	232
5.3.6	氧化镁—铬矿—二氧化钛—二氧化硅.....	236
5.3.7	氧化镁—德兰士瓦铬矿— CaF_2	237
5.3.8	氧化镁—铬矿—氧化锂.....	239
5.3.9	CaO-MgO 基耐火材料	241
5.3.10	MgO-CaF_2 耐火材料	247
5.3.11	熔铸 $\text{MgO-3CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ 耐火材料	248
5.3.12	熔铸 $\text{MgO-Mg}_2\text{TiO}_4$ 耐火材料	248

5.3.13 熔铸 MgO-ZrO_2 耐火材料	250
5.3.14 熔铸氧化镁-氧化铁耐火材料	251
5.3.15 熔铸 MgO-MnO_2 耐火材料	252
5.3.16 $\text{MgO-B}_2\text{O}_3$ 耐火材料	252
5.3.17 MgO-SiO_2 耐火材料	253
5.4 结论	253
参考文献	257
第六章 铬铁矿尖晶石	258
6.1 天然铬铁矿尖晶石	259
6.1.1 普通矿物学	259
6.1.2 经济地质学	263
6.1.3 用作耐火材料的准备	269
6.2 铬铁矿尖晶石的结晶化学	270
6.2.1 铬铁矿尖晶石的经典结晶学	270
6.2.2 固溶体	271
6.2.3 脱溶	272
6.2.4 结构和配位	274
6.3 铬铁矿尖晶石的高温物理化学	284
6.3.1 对相平衡的新贡献	284
6.3.2 氧化-还原反应	303
6.3.3 抗渣性	312
6.3.4 固态动力学	314
6.3.5 其他高温性质	316
6.4 合成的铬铁矿尖晶石	319
6.4.1 合成的铬铁矿尖晶石的出现	319
6.4.2 铬-硫尖晶石	319
6.4.3 合成工艺	321
6.5 总结	322
参考文献	323
第七章 过渡元素氧化物	328
7.1 引言	328
7.2 Mn-O 、 Fe-O 、 Co-O 、 Ni-O	

系统的稳定性关系	329
7.3 具有方镁石型结构并含有MnO、FeO、CoO或NiO 组元的固溶体	332
7.3.1 二元系统.....	332
7.3.2 三元系统.....	335
7.4 具有尖晶石型结构并含Fe ₃ O ₄ 、Mn ₃ O ₄ 或Co ₃ O ₄ 组元的固溶体	341
7.5 具有刚玉型结构并含Fe ₂ O ₃ 组元的固溶体	347
7.6 以MnO、FeO、CoO或NiO作为组元的硅酸盐相	348
7.6.1 二元硅酸盐系统.....	348
7.6.2 三元系统中的硅酸盐固溶体.....	351
参考文献.....	359
附 录.....	361
表 1 °F→°C换算表	361
表 2 若干单位换算	363
表 3 筛目尺寸对照表	363

第一章 碱性氧气转炉用含沥青

MgO-CaO 耐火材料

K.K.卡普迈耶 D.H.哈布尔

碱性氧气转炉炼钢法(BOP)*正在全世界范围内迅速取代主要的平炉炼钢法。到1967这一年,美国钢产量接近33%是由约十九个企业用碱氧法生产的。由于碱氧法的采用,用作炼钢炉衬的耐火材料品种也发生了重大的变化。过去曾成功地用于平炉的以方镁石和铬矿制备的化学结合砖和直接结合砖,已被用于碱氧转炉的各种含沥青碱性耐火材料所代替。

追溯过去,含沥青碱性耐火材料早在十九世纪后期就以某种形式用于碱性贝氏炉**(basic bessemer)。早期的这种耐火材料是用死烧白云石和沥青的混合物压制的。那时用的沥青,更恰当地说是焦油,因为早期结合剂的软化点是很低的。现在,美国大型碱性顶吹氧气转炉的含沥青耐火材料采用各种各样的碱性耐火原料,以高温沥青结合或浸渍制备。在碱性贝氏炉以及晚近在碱氧转炉中试用不含沥青的耐火材料,都没有获得好结果。现在已很清楚,砖中沥青在使用或制造过程中受热分馏形成的残碳沉积,能显著地改善耐火材料的使用效果。

本章将介绍碱氧转炉耐火材料的使用条件、碳在碱氧转炉耐火材料使用时所发挥的作用、用于制备这些耐火材料的各种原料和方法、用这些原料和方法生产的各种耐火材料的性质以及这些耐火材料作为现代碱氧转炉炉衬的使用情况和效果。对此炼钢法所用耐火材料的发展远景,也将进行简单的讨论。

* Basic oxygen process(BOP),意为碱性氧气转炉炼钢法,在本文内译作碱氧法;有时根据文意译作碱氧转炉。——译注

** 通常称为托马斯炉。——译注

1.1 影响碱性氧气转炉耐火材料使用的条件

要了解不同因素对碱氧转炉耐火材料使用效果的重大影响，必须对炼钢方法本身有一定的了解。大体上说，碱氧法是用一简单的水冷管或氧枪把工业纯（含氧大于99.5%）氧气高速地喷进熔池液面，使铁水和废钢中的杂质元素氧化（图1-1）。炉子借一固定的水平轴转动；转至水平位置加料和出钢，转至垂直位置吹氧，进行所需的反应。造渣剂主要为烧石灰、萤石和轧钢皮，按规定份量由顶上的储料系统加入，以造成性能合乎要求的渣子。形成的炉渣及其对不同耐火材料的影响，将在以后作更详细的介绍。

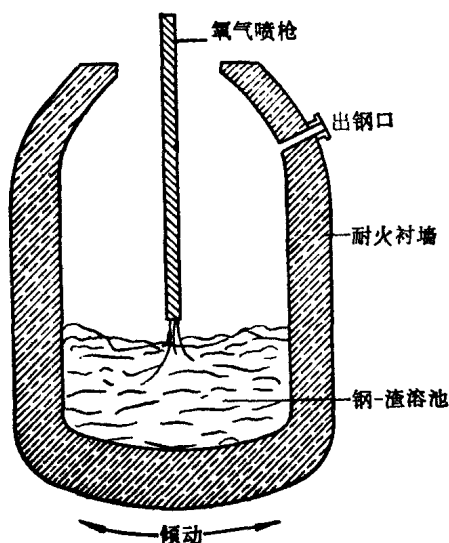


图 1-1 碱性氧气转炉示意图

同平炉法比较，碱氧转炉法的突出优点是熔池中碳的高氧化速率。在碱氧法中，这些氧化反应的速率约为平炉的15倍。在碱氧转炉中，由于熔池中的碳与高速氧气在运动状态紧密接触，而发生高速的反应，自熔池析出的气体含一氧化碳（CO）极高。

例如,在氧气与熔池接触的界面处,算得的 CO/CO_2 比高达160:1。即使吹入大量的氧,离界面较远之处的 CO/CO_2 比仍在7:1至15:1的范围之内。因此,熔池中的高速反应不但使炼钢的进行加速,而且使耐火材料在吹炼过程中处于高度还原的气氛之下。碱氧法中的这些条件大大不同于平炉中所遇到的主要为氧化性的气氛。在平炉中氧化速率要慢得多,即使吹氧也是如此。

碱氧转炉中的温度和炉渣组成在吹炼过程中的变化,如图1-2和图1-3所示。由图1-2可见,精炼反应所生的热,使温度逐渐由 2400°F 上升到 3000°F 。熔池中的氧化铁含量,也由于不可避免地有些铁被氧化而有所增加。温度和氧化铁二者的最高水平在很大程度上与不同的操作条件有关,也可能与图1-2所示数值稍有出入。

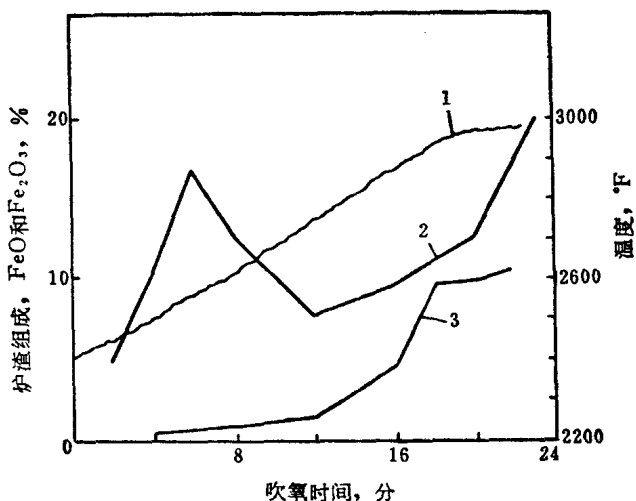


图 1-2 氧化铁含量和温度随吹氧时间延长的典型变化
1—温度, 2—FeO, 3—Fe₂O₃

图1-3表示炉渣碱度 (CaO/SiO_2 比) 也由吹炼开始时的低于1:1增大至吹炼约15分钟后的3:1以上。碱度的这一增大是由于熔池中的硅氧化为炉渣中的 SiO_2 以及所加石灰的逐渐反应和溶

解。石灰在熔池中的溶解速率对吹炼早期熔池的有效碱度有重要影响。由此可见，碱氧转炉耐火材料在每一炉钢中要遇到各种各样组成的炉渣和不同的温度，在设计耐火材料时必须考虑使其能抵抗这些可变的条件。

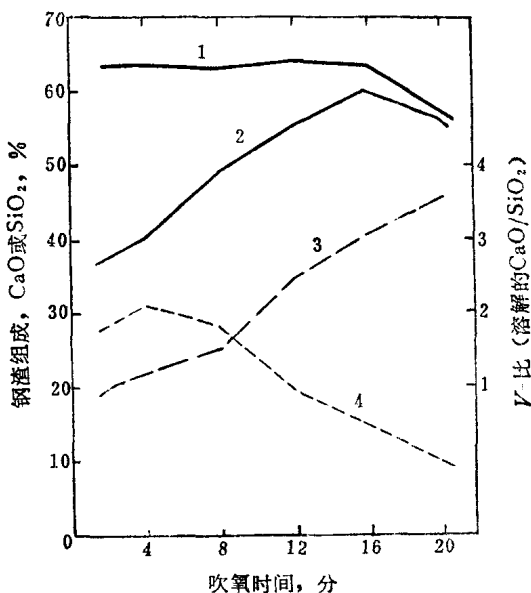


图 1-3 炉渣组成随吹氧时间延长的典型变化

1—加入的CaO；2—溶解的CaO；3—V比；4—SiO₂

炉子与炉渣接触的面积在每炉钢的吹炼过程中也有变化。在大量形成 CO 的阶段，熔池大大地上涨，使炉渣和金属均与大部分的炉衬接触。在吹炼的其他阶段，例如装料或出钢时，渣子只与有限的炉衬面积接触。但不管是哪一种情况，碱氧法中发生的迅猛反应都是很有侵蚀性的，在设计碱氧转炉耐火材料时必须加以考虑。此外，炉子的某些部位如加料或碰撞区必须能经受熔化铁水流的磨损和（或）加料时废钢的冲击。

对炉衬温度的关键性变化虽然了解得不详细，但每炉钢吹炼之初，冷废钢和较凉的铁水装入炉子时，炉衬耐火材料显然也得

经受某种程度的温度急变。

1.2 碳在碱性氧气转炉耐火材料中的重要性

有了上面的衬托性介绍，碱氧转炉砖中所含少量的碳对获得满意使用效果的作用就可以较清楚地加以解释。如前已指出，当制砖时加入的沥青在碱氧转炉中加热时进行分馏，使少量碳沉积于砖的气孔中。开炉时，把热焦炭装入冷的转炉中，吹氧燃烧，以约 $100^{\circ}\text{F}/\text{分}$ 的升温速率使炉子迅速加热至约 2000°F 。这时，转炉炉衬中的沥青受灼热，产生的蒸汽被迫离开热面，并把碳沉积在处于炭化温度的炉衬中。这样的碳沉积可以有数种方式，但一般均富集于气孔中狭小的一端。这一过程在碱氧转炉的头几炉次中无疑是持续进行的，因为离砖热面较远处的平均温度在不断增加。

图1-4为某些典型碱氧转炉砖使用400炉后的碳含量。虽然图1-4所示碳值表明在离热面 $1/4$ 英寸以内的碳值较低，但岩相检验证明，距热面仅数毫米之处，砖中已含有 $2\sim 3\%$ 的碳（图1-5）。其中的碳有时是无规律地分布的很细的粒子，有时是较大而连续

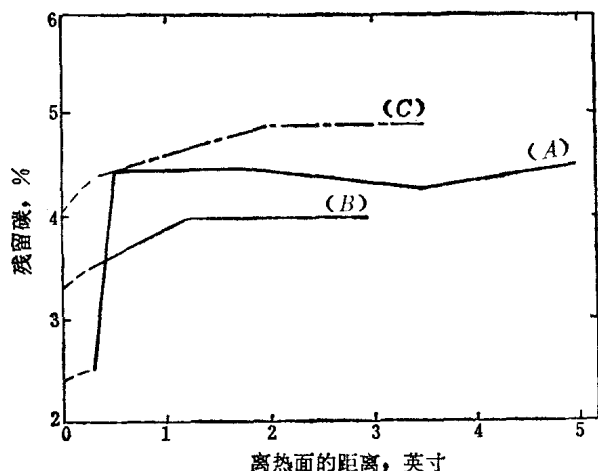


图 1-4 使用后碱氧转炉砖的碳距热面远近不同的变化

的粒子存在于砖的气孔中（图1-6）。这种存在形式的差别主要与沥青加入于砖中的方式有关。制砖时，如果沥青在成型前加入，沥青将包裹耐火颗粒，其理想状态是均匀分布。加热时，沥青没有多少明显的流动，使碳粒子能沉积于许多小气孔之中。如果烧成砖用沥青浸渍，沥青在砖的大气孔中高度集中，使焦化后的碳不能无规律分布。但是，近来的工作证明，不管是哪一种情况，碳并没有把耐火颗粒真正结合起来，而只是单纯地作为幸存于砖

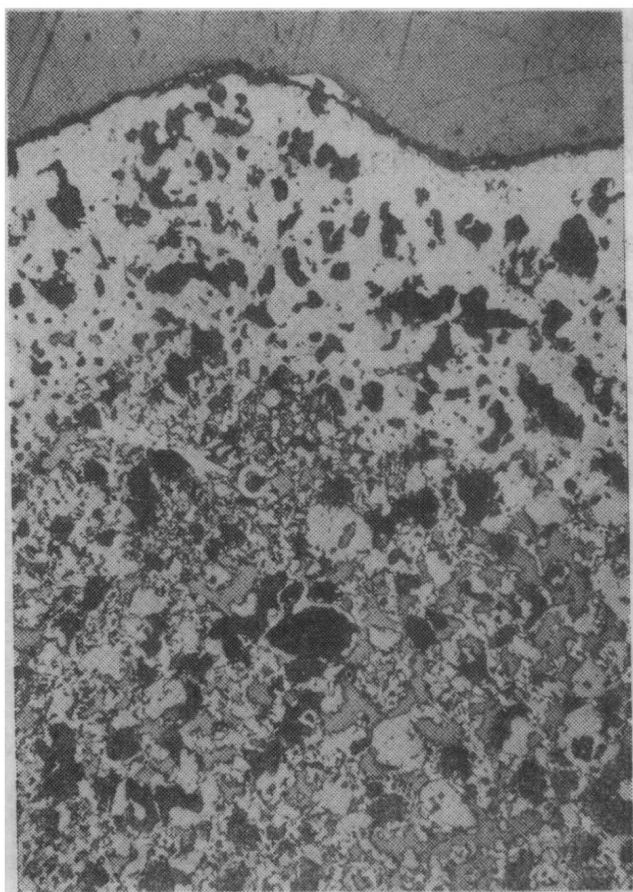
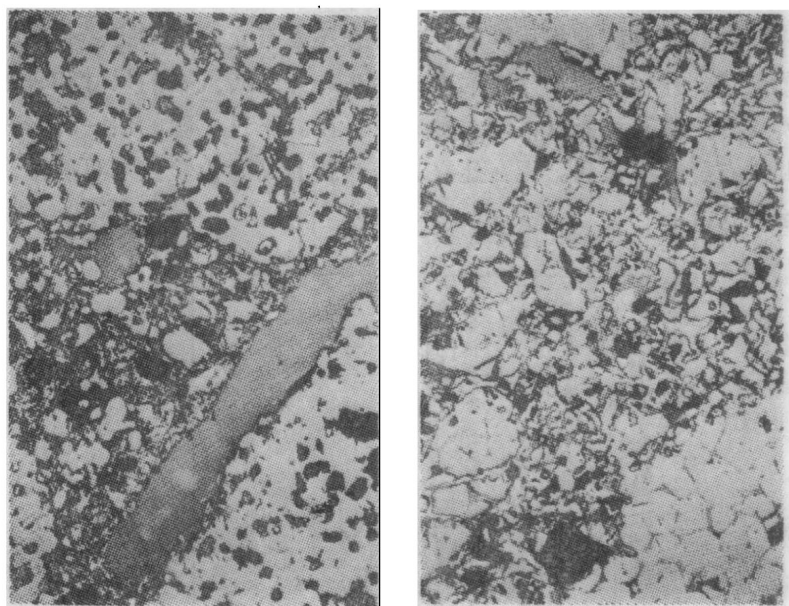


图 1-5 使用后碱氧转炉砖渣化热面（顶部）数毫米处的白色碳粒子（反光， $\times 65$ ）

孔中的一种填料。碳粒子的外形、大小和连续程度显然在更大程度上决定于把它们包围起来的气孔类型和尺寸，受沥青特征的影响不大。



(A)

(B)

图 1-6 使用后方镁石砖的显微照片（反光， $\times 44$ ）

(A)一表示轻烧方镁石砖，含极细的白色碳粒子，主要在基质中；
(B)一烧成浸渍方镁石砖*。烧成浸渍方镁石砖*在砖孔中有大碳粒子。轻烧方镁石砖约含碳3%（重量），烧成浸渍砖约含碳1.5%

（重量）

有些迹象表明，存在的碳在碱氧转炉中受热时有一定程度的石墨化。图1-7表示沥青焦化残留物的相对结晶度(relative crystallinity)。如图所示，沥青在3000°F长期焦化后有一定的结晶度，但这种结晶度距石墨的结晶度还很远。碱氧转炉砖使用后的检验证明热面处沥青残留物的结晶程度大致与3000°F焦化后的

* 原文为浸渍白云石砖。——译注

沥青试样近似；并如所料，与砖热面距离增大时，结晶程度迅速降低。应该记住，碱氧转炉砖的寿命只有300至400小时左右，此时砖损耗约10至20英寸；在这种条件下，砖的任何部分暴露于高温下的时间都是相当短的，不可能发生显著的石墨化。

碱氧转炉砖使用后碳的存在形态还没有充分地确定。碳可以如前述那样以无规律分布的方式存在，并受砖气孔的尺寸和外形所支配；也有可能以框架或骨架状存在。不过，碳的后一种形式并没有经常观察到。正在建立起来的新的检验技术可能澄清这种状况。

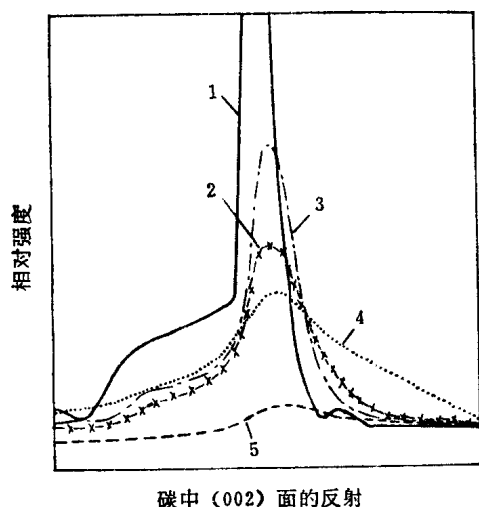


图 1-7 沥青的热处理对残碳结晶度的效应

1—石墨；2—沥青2500°F；3—沥青3000°F；4—沥青1000°F和焦炭；5—炭黑

但是少量碳存在的实际效果却已充分确定，将自碱氧转炉拆下使用过的含沥青和无沥青耐火材料加以比较便可证明。图 1-8 示出这两种耐火材料的化学组成，清楚地阐明了砖中残碳对减少氧化铁渗透深度以及减少氧化钙和二氧化硅向砖内迁移的显著效应。实际上，从化学组成并不能清楚地看出含碳砖中十分小的渗

透层和反应层，因为作化学分析时必须用一定厚度的砖层作试样，而砖面必然会附着一层极薄的炉渣。岩相检验表明，砖中的碳离热面甚近，只有1~5毫米。这些检验也证明，氧化铁的渗透只限于约2至10毫米的极薄的热面层（图1-9）。

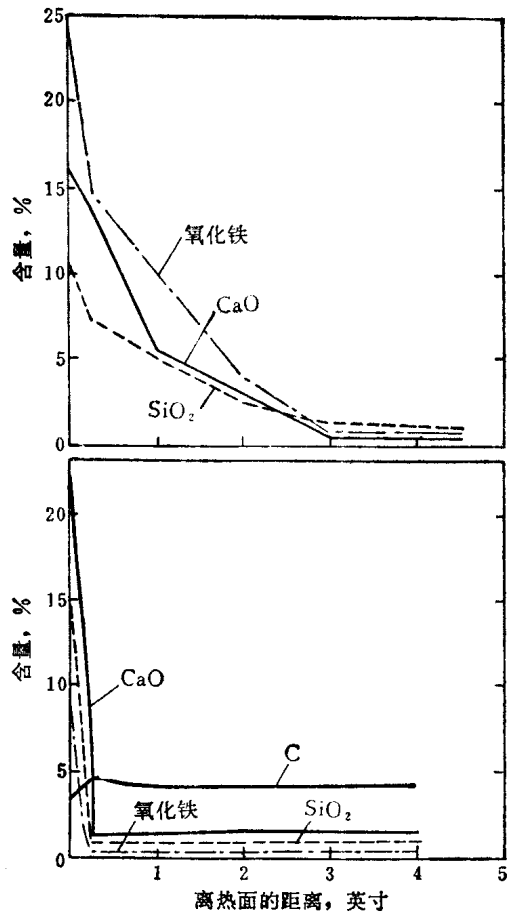


图 1-8 无沥青（上）和含沥青（下）方镁石砖使用后
化学组成的比较

有无残碳的砖，其渗透的显著差别也表现为使用时的不同行为。图1-10为说明这两种砖损坏的典型图解。含碳砖的损耗一般