



钢包用 耐火材料

王诚训 孙炜明
张义先 孙宇飞 编著

*GANGBAO YONG
NAIHUO CAILIAO*

冶金工业出版社

钢包用耐火材料

王诚训 孙炜明 张义先 孙宇飞 编著

北 京

冶金工业出版社

2003

内 容 提 要

本书介绍了钢包熔渣组成及与耐火材料的关系、钢包用耐火材料的选择,详细讨论了 $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ 即 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SP}(\text{MgO})$ 和 $\text{MgO-SP}(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 系浇注料的设计原理、结合系统优化以及该系列浇注料的性能和应用问题,对特殊钢处理钢包渣线应用的几种重要耐火材料的选择或设计做了说明。

本书可供从事钢包用耐火材料的研究、产品开发、制造和应用的技术人员阅读,也可供大专院校有关专业的师生参考。

图书在版编目(CIP)数据

钢包用耐火材料/王诚训等编著. —北京:冶金工业出版社, 2003.11

ISBN 7-5024-3305-8

I. 钢… II. 王… III. 桶式精炼炉—耐火材料
IV. TF806.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2003) 第 059329 号

出版人 曹胜利 (北京沙滩嵩祝院北巷 39 号, 邮编 100009)

责任编辑 章秀珍 美术编辑 李 心 责任校对 卿文春 责任印制 李玉山
北京百善印刷厂印刷; 冶金工业出版社发行; 各地新华书店经销

2003 年 11 月第 1 版, 2003 年 11 月第 1 次印刷

850mm×1168mm 1/32; 6.375 印张; 167 千字; 191 页; 1—3000 册

19.00 元

冶金工业出版社发行部 电话: (010) 64044283 传真: (010) 64027893

冶金书店 地址: 北京东四西大街 46 号 (100711) 电话: (010) 65289081

(本社图书如有印装质量问题, 本社发行部负责退换)

前 言

随着连铸取代模铸，钢水浇铸工艺已经发生了很大的变化。在这种情况下，当转炉或电炉炼钢完毕后，即用钢包将钢水运送到中间包中，这就需要在钢包中控制钢水的温度。如果钢水温度过高，就会导致钢包内衬快速蚀损，热量损失过大，结果将会限制连铸机上的冷却比率并使其下降。相反，如果钢水温度过低，则会导致在中间包中产生凝固或者堵塞现象，其结果则有可能使浇钢中断。

在钢包与钢水接触期间，内衬会吸收热量（温度上升）；浇钢后，钢包内衬则会释放相当多的热量（温度下降）。钢水通过渣层时也会产生热量损失（温度降低）。此外，由于钢包在循环运转操作中，内衬的热状态也随时间顺延而产生变化，这将导致内衬剥落损毁。

上述情况表明，只有选用高性能耐火材料，才能与钢包的操作条件相适应，提高钢包内衬的使用寿命。

目前，人们对洁净钢的需求在不断地增加，而要获得洁净钢就需要在钢包中对钢水进行不同的冶金处理，这不仅需要很高的温度，同时也延长了钢水在钢包中的停留时间，另外，精炼钢包所需的搅拌装置，例如多孔塞、喷枪或者感应线圈，在一些钢水中添加合金并进行加热，精炼钢水所产生的各种侵蚀性很强的熔渣，都会使钢包用耐火材料的使用条件更加恶化。

过去，钢包仅作为输送钢水的容器，因而使用廉价的酸性耐火材料，如黏土砖、蜡石砖和投射砂等，并逐渐过渡到高铝砖和锆英石耐火材料等。现在，钢包已成为重要的精炼设备，因而碱性砖（如 MgO-C 砖，白云石砖等）， $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SP}$ (MgO) 浇注料

(板状氧化铝、电熔/烧结刚玉、SP、原位生成 SP) 或者 Al_2O_3 - MgO -C 砖等都成了钢包内衬重要的耐火材料, 它们或者单独使用, 或者以不同的施工方法配合使用, 例如在包底和包壁用 Al_2O_3 -SP (MgO) 质浇注料, 在渣线用 MgO -C 砖。由于冶金工艺、操作条件以及应用观念的差异, 不同地区和不同钢厂的钢包, 其内衬材质存在很大差别。

因为考虑到操作条件对耐火材料的影响, 所以必须对耐火材料进行适当选择, 包底、包壁、渣线和净空等部位用耐火材料都必须进行优化。其中, 渣线部位的使用条件特别苛刻, 其内衬损毁也最为严重。在实际应用中, 碱性耐火材料是重要的可选对象。

当今, 钢包内衬耐火材料主要有三大搭配类型:

- I { MgO -C 砖 (渣线)
 Al_2O_3 -SP (MgO) 浇注料 (低蚀区域)
- II { MgO -C 砖 (渣线)
 Al_2O_3 - MgO -C 砖 (低蚀区域)
- III 白云石砖 (含 C)

其中, 特殊钢处理钢包渣线部位也有选用 MgO - Cr_2O_3 砖等的情况。

现代钢包用耐火材料遇到的问题是: 随着操作条件的进一步强化、钢包操作温度的提高, SiO_2 - Al_2O_3 质耐火材料已无法完全适应; 当钢包不使用时, 白云石砖又需要进行保护以防止内衬水化; 氧化条件或者是生产低碳钢的质量要求限制了碳结合 SiO_2 - Al_2O_3 系砖 (包括 Al_2O_3 - MgO -C 砖) 的使用。因此, 不同的使用条件应选用不同的耐火材料。

本书就钢包用耐火材料, 特别是 Al_2O_3 -SP (MgO) 质和 MgO -SP (Al_2O_3) 质浇注料进行了详细的讨论, 还对钢包渣线用 MgO -C 砖的设计以及一些精炼钢包 (特殊钢精炼钢包) 对耐火

材料的要求做了简要说明。本书是继《碱性不定形耐火材料》之后，鞍山市宏达耐火材料有限公司在钢包用新型耐火材料科研生产应用方面的部分技术工作的总结。其中也包括了近年来一些国外碱性或含碱性原料的耐火材料的最新科技成果。

限于作者水平，书中的疏漏和谬误之处敬请读者批评指正。

作 者

2002年10月25日

冶金工业出版社部分书目简介

书 名	作 者	定价 (元)
耐火材料显微结构	高振昕等	88.00
耐火材料厂工艺设计概论	薛群虎等	35.00
微粉与微型耐火材料	李晓明	21.00
耐火材料技术与应用	王诚训等	20.00
钢铁工业用节能降耗耐火材料	李庭寿等	15.00
碱性不定形耐火材料	王诚训等	9.80
刚玉耐火材料	徐平坤	26.00
工业窑炉用耐火材料手册	刘鳞瑞等	118.00
短流程炼钢用耐火材料	胡世平等	49.50
耐火材料性能与评价	于景坤等	13.80
特种耐火材料 (第2版)	顾立德	18.00
筑炉手册	葛林主编	106.00
非氧化物复合耐火材料	洪彦若等	36.00
不定形耐火材料 (第2版)	韩行禄	36.00
ZrO ₂ 复合耐火材料 (第2版)	王诚训等	26.00
蓝晶石 红柱石 硅线石	林彬荫等	32.00



录

1 钢包熔渣及其组成	(1)
1.1 普通钢包熔渣的组成	(1)
1.2 精炼钢包熔渣的组成	(2)
2 钢包熔渣与耐火材料的反应及其控制	(14)
2.1 熔渣与耐火材料的反应	(14)
2.1.1 $\text{CaO-SiO}_2\text{-MgO}$ 系熔渣同 MgO/MgO-CaO 质耐火材料的反应	(14)
2.1.2 $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 四元系中 $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ 的稳定性	(17)
2.2 FeO_n 对耐火材料的侵蚀	(21)
2.3 熔渣控制	(28)
3 钢包用耐火材料的选择	(31)
3.1 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系耐火材料	(31)
3.2 $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ 系耐火材料	(35)
3.3 MgO/MgO-CaO 系耐火材料	(37)
3.4 $\text{MgO-Cr}_2\text{O}_3$ 质耐火材料	(47)
3.5 结论	(51)
4 钢包用 $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ 系耐火材料	(54)
4.1 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SP (MgO)}$ 质浇注料	(54)
4.1.1 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SP}$ 质和 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 质浇注料的比较	(57)
4.1.2 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SP (MgO)}$ 质浇注料的主原料选择	(61)
4.1.3 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SP (MgO)}$ 质浇注料结合剂的选择	(65)
4.1.4 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SP (MgO)}$ 质浇注料的设计原则	(68)
4.1.5 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SP (MgO)}$ 质浇注料的类型	(69)

4.1.6	Al_2O_3 -SP (MgO) 质浇注料在钢包中 的应用	(88)
4.1.7	钢包用矾土-SP (MgO) 质浇注料	(103)
4.2	钢包用 MgO -SP (Al_2O_3) 质浇注料	(103)
4.2.1	水化反应及其控制技术	(105)
4.2.2	熔渣渗透及其抑制	(106)
4.2.3	MgO - Al_2O_3 系材料的膨胀	(109)
4.2.4	MgO 质浇注料	(110)
4.2.5	MgO - SiO_2 质浇注料	(122)
4.2.6	MgO - Al_2O_3 - SiO_2 质浇注料	(124)
4.2.7	MgO -SP (Al_2O_3) 质浇注料	(125)
5	钢包渣线用耐火材料的设计	(131)
5.1	钢包渣线用 MgO -C 砖的设计	(131)
5.1.1	MgO -C 砖高温强度的改善	(131)
5.1.2	影响 MgO -C 砖抗氧化性能的因素	(134)
5.1.3	提高 MgO -C 砖抗热震性的措施	(136)
5.1.4	MgO -C 砖的抗侵蚀性	(140)
5.1.5	MgO -C 砖的残余膨胀	(142)
5.2	脱硫钢包用耐火材料的选择	(143)
5.3	钢包和精炼钢包用 MgO -CaO-C 砖的设计	(149)
5.3.1	最佳的 MgO / CaO 比例	(150)
5.3.2	最佳碳含量	(153)
5.3.3	MgO -CaO-C 系的反应	(155)
5.3.4	MgO -CaO-C 砖的机械性能	(157)
5.3.5	MgO -CaO-C 砖的设计	(161)
5.4	超低碳 MgO -C 砖的设计	(161)
5.5	第3代方镁石尖晶石砖的设计	(164)
5.6	钢包渣线用 MgO - Cr_2O_3 砖的设计	(171)
5.6.1	原料性状对二次尖晶石形成的影响	(172)
5.6.2	工艺条件对二次尖晶石生成的影响	(175)

5.6.3	二次尖晶石性状对 $\text{MgO-Cr}_2\text{O}_3$ 砖性能的影响	(178)
5.6.4	提高 $\text{MgO-Cr}_2\text{O}_3$ 砖抗热震性的途径	(182)
6	钢包修补用耐火材料	(184)
6.1	钢包渣线用碱性喷补料的设计	(184)
6.2	钢包低蚀区用 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 质修补料	(187)
	参考文献	(188)

1 钢包熔渣及其组成

1.1 普通钢包熔渣的组成

普通钢包的熔渣是来自转炉或电炉等炼钢装置的末期渣（终渣）。这种熔渣属于 $\text{CaO-MgO-FeO}_n\text{-SiO}_2$ 系统，它们可以分解为 CaO-FeO_n 系和 MgO-CaO-SiO_2 系。前者熔点低、黏度小，对耐火材料侵蚀能力强；后者熔点高、黏度大，对耐火材料侵蚀能力较弱。

在 $\text{CaO-MgO-FeO}_n\text{-SiO}_2$ 系熔渣中， FeO_n 对耐火材料的侵蚀能力则决定于铁的氧化状态。其中 FeO 在复杂熔渣中的等活度如图 1-1 所示。该图表明，随着 CaO-FeO_n 系液相中 CaO/SiO_2 比的提高， FeO 活度下降。由于熔渣中 FeO 的扩散能力与 FeO 活度有关，在低 CaO/SiO_2 比熔渣中 FeO 活度大，所以其扩散速度快，对耐火材料侵蚀能力强。相反，在高 CaO/SiO_2 比熔渣

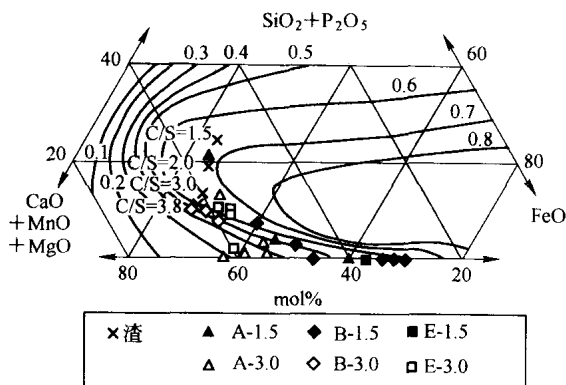


图 1-1 复杂炉渣 FeO 的等活度示意图

中，FeO 活度较小，因而其扩散速度较慢，对耐火材料的侵蚀不会很强。

1.2 精炼钢包熔渣的组成

精炼钢包的熔渣，一般由 SiO_2 、 CaO 、 MgO 、 Al_2O_3 、 FeO 、 MnO 、 Cr_2O_3 组成。

纯单体氧化物组分只有在非常高的温度下才能熔化，见表 1-1，因此必须在形成液相渣的炼钢温度下才有可能在氧化物组分间生成大量的熔液。例如，纯 MgO 在 2799°C 时全部都是固相，而当温度超过 2800°C 时就都变为液相。这就说明，固相线温度（材料开始熔化）等于液相线温度（材料充分熔化）。但是，当其他成分添加到 MgO 中时，就会导致 MgO 熔融或者熔化温度下降，其熔融总量取决于所添加组分的类型。但精炼钢包熔渣成分只取决于造渣剂，它有 3 种主要造渣成分： SiO_2 、 Al_2O_3 和 CaF_2 。不过，它们的造渣潜力却是不相等的。虽然 SiO_2 是在精炼温度下由 CaO 或者 MgO 形成 CaO-SiO_2 系熔渣或者 $\text{SiO}_2\text{-MgO}$ 系熔渣的有效熔剂，但它却是促使 CaO 进入熔液中“最弱”的熔剂，而 CaF_2 则是最有效的熔剂。不过，在特定的温度下，不同的熔剂所能熔解 CaO 量却没有多大的差异，假如它们是在二组分基础（ CaO-SiO_2 、 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ 或 CaO-CaF_2 ）上进行对比， CaO-SiO_2 系相图如图 1-2 所示。 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ 系相图如图 1-3 所示。然而，熔剂结合在一起（即 $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ ， $\text{SiO}_2 + \text{CaF}_2$ 或 $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaF}_2$ ）时，那么 CaO 在熔渣中的熔解度就会急剧增加，如图 1-4 和图 1-5 所示。

表 1-1 纯氧化物组分的熔点

氧化物	熔点/ $^\circ\text{C}$	熔点/ $^\circ\text{F}$	氧化物	熔点/ $^\circ\text{C}$	熔点/ $^\circ\text{F}$
SiO_2	1720	3128	FeO	1370	2498
CaO	2600	4712	MnO	1850	3362
MgO	2800	5072	Cr_2O_3	2260	4100
Al_2O_3	2030	3686	CaF_2	1420	2588

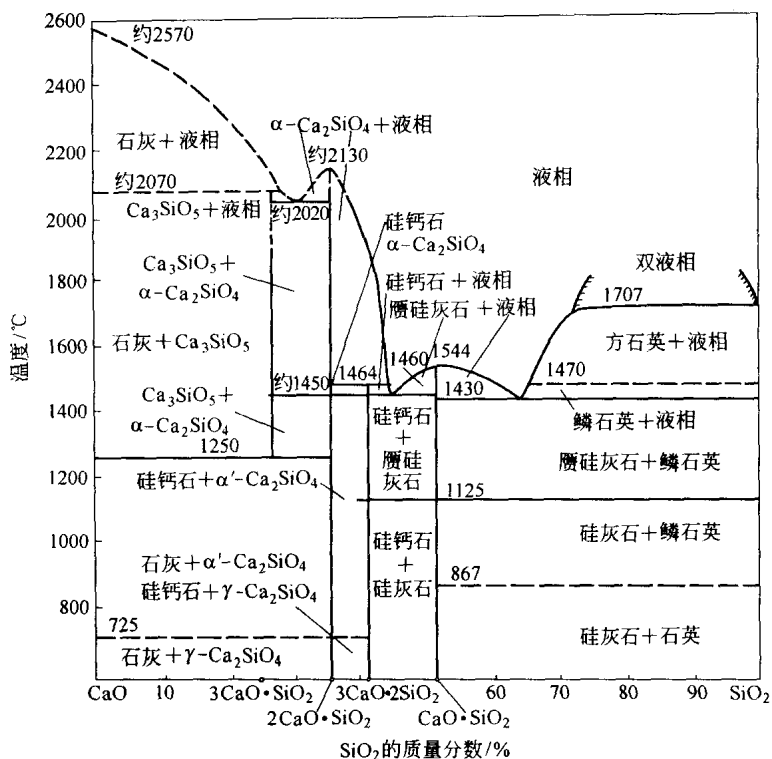


图 1-2 CaO-SiO₂ 系相图

作为钢水精炼的还原剂使用的主要成分是 Si 和 Al 或者二者并用。当精炼不锈钢时，主要选用 Si 为还原剂，熔渣为 CaO-SiO₂ 系，其碱度在 1.2~2.0 之间，精炼温度为 1600℃。当精炼特殊钢时，则主要选用 Al 为还原剂，其熔渣为 CaO-Al₂O₃ 系，碱度在 2.0 以上，精炼温度高达 1700℃，现分别叙述如下：

(1) CaO-SiO₂ 系熔渣。CaO 和 SiO₂ 均属于高熔点氧化物，但当它们组成混合物系时，则会生成一系列熔点较低的二元化合物，如图 1-2 所示。其中，CaO/SiO₂（摩尔比，下同）等于 1 时，所生成的 CaO·SiO₂ 的熔点温度仅 1540℃，并在 1430℃ 时出

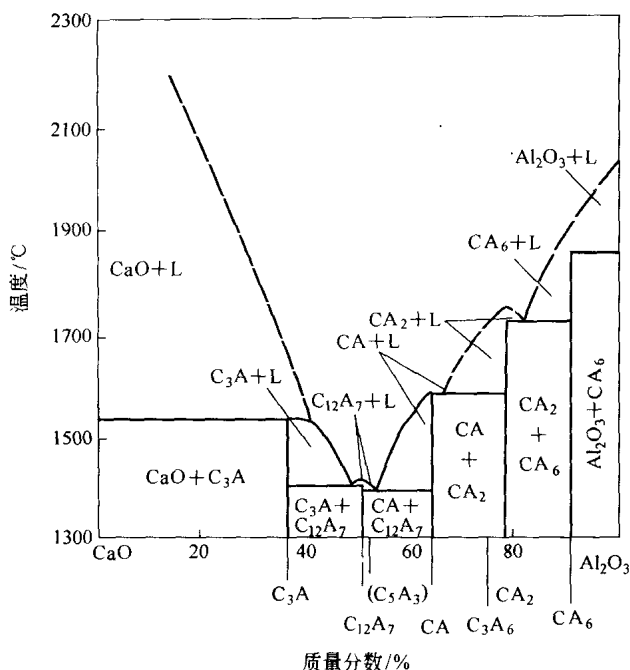


图 1-3 CaO-Al₂O₃ 系相图

(C=CaO, A=Al₂O₃)

现液相（有过剩 SiO₂ 时），或者在 1460℃（有过量 CaO 时）出现液相。

通常, CaO-SiO₂ 系精炼熔渣由起初的较低的 CaO/SiO₂ 比逐渐增加到 CaO/SiO₂ ≈ 1.2, 其熔点温度低于 1460℃。该熔渣的黏度相当低, 如图 1-6 所示, 因而对耐火材料有极强的侵蚀能力。

(2) CaO-Al₂O₃ 系熔渣。当高熔点 CaO 和 Al₂O₃ 组成混合物系时, 就会导致各自的熔化温度陡然下降。正如图 1-3 所表明的, CaO-Al₂O₃ 系混合物的熔化温度完全取决于它们的 Al₂O₃/CaO 比例, 其中 Al₂O₃/CaO = 7/12 时就会出现熔化的最低温度区域 (低于 1400℃), 说明 Al₂O₃ 对 CaO 的熔剂作用比 SiO₂ 强。

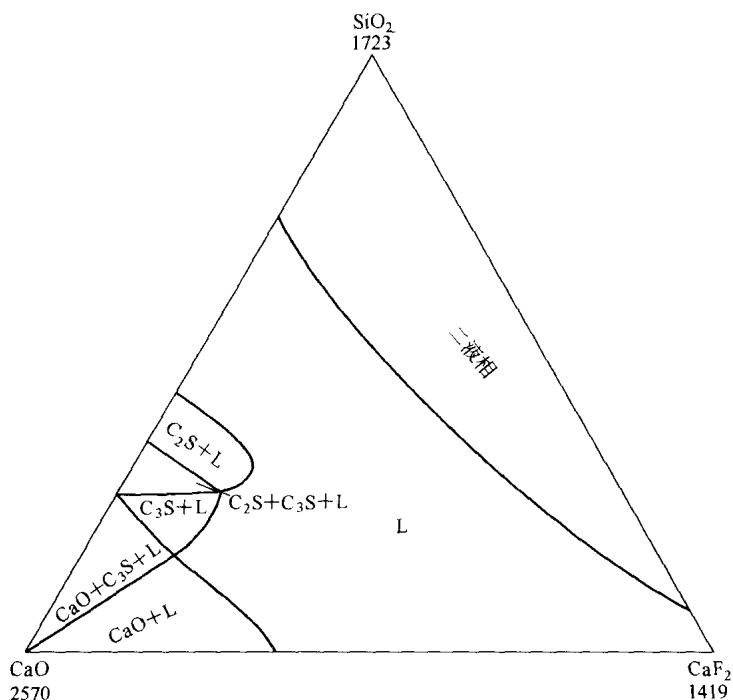


图 1-4 1600℃时 CaO-CaF₂-SiO₂ 系相图

铝-镇静钢熔渣由起初的 $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (质量比) 比少于 1 逐渐增加到 $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (质量比) 比大于 1。最后控制精炼末期熔渣 (例如脱硫熔渣) 中的 Al_2O_3 不超过 25% ~ 30%，以便获得最佳的脱硫率，同时保证钢中夹杂物能被熔渣吸收。

这种熔渣的黏度很低，如图 1-7 所示，侵蚀能力特别强，只有含碳 MgO 质耐火材料才能与之相适应。

(3) CaO-MgO-SiO_2 系熔渣。实际上，以 Si 为还原剂冶炼硅-镇静钢的熔渣中，主要成分是 CaO 、 MgO 和 SiO_2 ，因而属于 CaO-MgO-SiO_2 系统，其中 $\text{CaO}/\text{SiO}_2 \leq 1.5$ 。 SiO_2 是在炼钢温度下同 CaO 和 MgO 形成 CaO-SiO_2 或 MgO-SiO_2 系熔渣的有效熔剂，它对 CaO 和 MgO 的熔融效果如图 1-8 和图 1-9 所示。

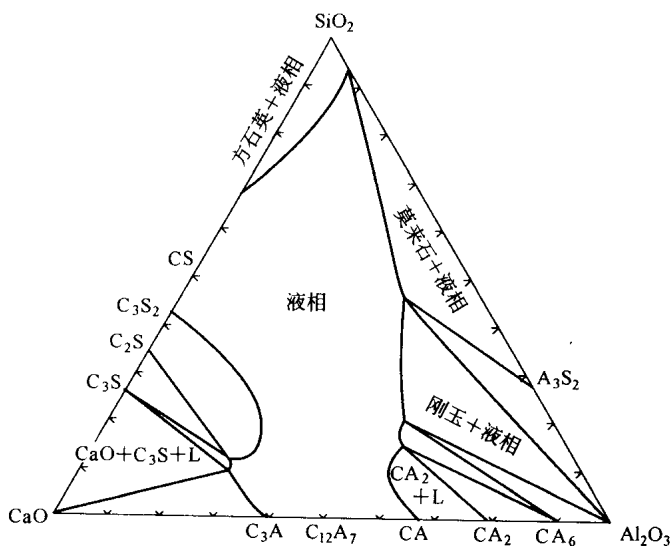


图 1-5 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系相图 1600°C 等温截面图

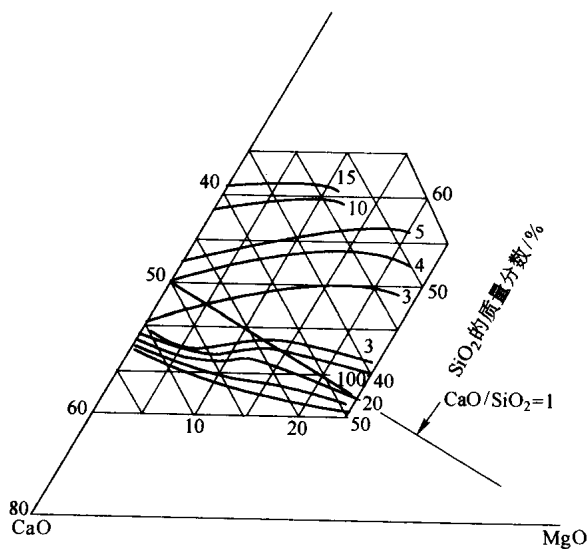


图 1-6 $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2$ 系熔渣的黏度图中
表示出 $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1$ 时的黏度值

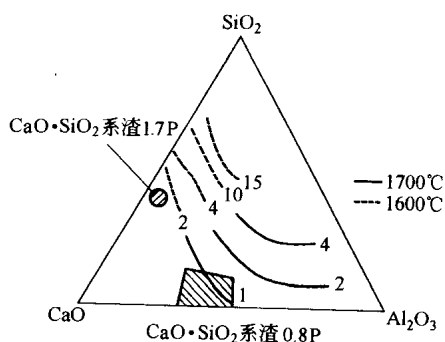


图 1-7 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 渣的等温黏度曲线
($1\text{P}=0.1\text{Pa}\cdot\text{s}$)

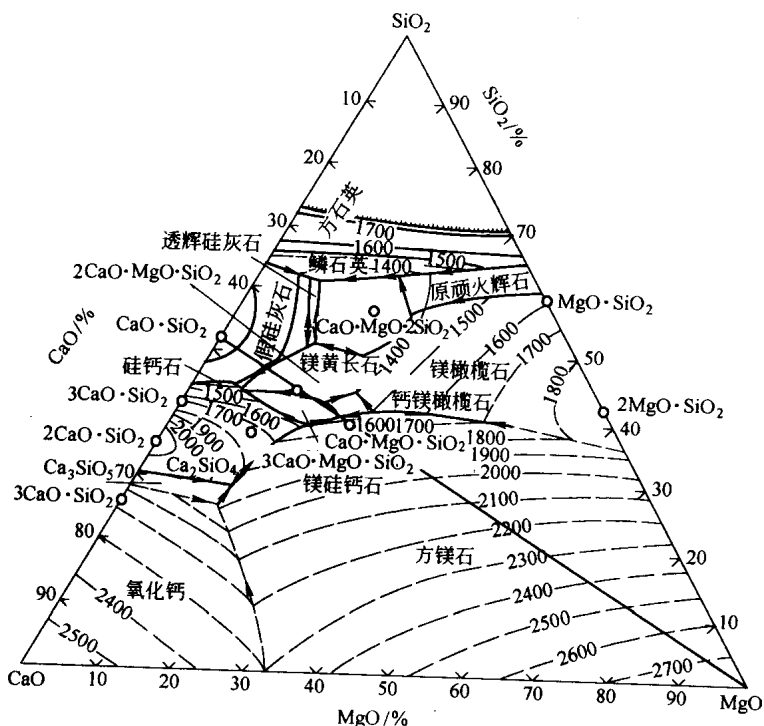


图 1-8 $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2$ 系相图