

耐火材料文集

第二輯

钢铁冶炼用
耐火材料

冶金工业出版社

耐火材料文集

第2輯

鋼鐵冶煉用耐火材料

冶金出版社

耐火材料文集 第2輯

鋼鐵冶煉用耐火材料

冶金工业出版社出版（北京市灯市口甲45号）

北京市書刊出版業營業許可証出字第 093 号

冶金工业出版社印刷厂印 新华書店发行

—— * ——

1959 年12月 第一版

1959 年12月北京第一次印刷

印数3,020册

开本 $850 \times 1168 \cdot 1/32$ · 180,000 字 · 印张 $7 \frac{12}{32}$ ·

—— * ——

統一書号 15062 · 1915 定价 0.94 元

編者的話

我国冶金工业，在社会主义建設总路綫的光輝照耀下，正在突飞猛进地发展着。

耐火材料工业是冶金工业的先鋒。几年来，特别是1958年，随着冶金工业的发展，首先是随着鋼鉄工业的发展，我国耐火材料工业工厂和企业取得了許多成就。翻譯介紹了世界各个工业发达的国家，尤其是苏联的一些有关生产工艺和科学研究成果和先进技术。但是，由于国内目前还没有一种全国性的专业杂志，所以仅仅发表的一些資料多半分散在一些其他刊物上，讀者参考时頗感不便。因此，我社正在和繼續将国内外有关耐火材料工业方面的文献資料，按內容性質汇集成册陸續出版，以弥补上述缺陷。

本文集就是为上述目的而編輯出版的。在第一輯中，主要介紹了有关高鋁原料和高鋁耐火制品的一些重要問題。

本輯主要介紹鋼鉄冶炼用的耐火材料；平爐碱性耐火材料的应用及腐蝕和損坏的研究、碳砖和高鋁砖在高爐冶炼上的应用及提高高爐砖質量的途径。本輯主要选自杂志“鋼鉄”、“矽酸盐”和苏联“耐火材料”杂志。在編选过程中我社在文字和內容上作了一些修改。

因为这一工作我們刚开始做，一定会有很多缺点，希望讀者提出意見，并且希望广大的耐火材料工作者給予支持，使得这一工作能做得更好。

目 录

平爐爐頂碱性耐火材料問題的商榷·····	1
鞍鋼平爐爐頂鎂鋁磚使用后的物理化学变化·····	22
碱性平爐頂高鋁磚的損坏原因·····	40
平爐噴火口及爐頂高鋁磚腐蝕作用的工艺岩石学研究·····	63
鎂橄欖石磚、硅磚和氧化鋁含量較大的粘土磚 在平爐格子房中的应用·····	76
平爐耐火磚形狀及尺寸設計·····	85
新煉鋼法用的耐火材料·····	100
高鋁質電爐爐頂磚腐蝕作用的化学-矿物学研究·····	111
含氟高爐型熔渣对耐火材料的侵蝕作用的研究·····	131
碳磚和高鋁磚在高爐冶炼上的应用·····	159
小高爐砌筑炭磚爐衬·····	176
提高小高爐磚質量的途径·····	182
提高高爐磚物理-化学性能的途径·····	195
論高爐爐胸用粘土磚性能的改进·····	215

平爐爐頂碱性耐火材料問題的商榷

鍾 香 崇

一 碱性耐火材料的发展

碱性耐火材料的发展已有近百年的历史；它的发展同碱性炼鋼的发展有着不可分割的关系。在十九世紀五十年代即已在貝士麦轉爐开始使用白云石和鎂質耐火材料。托馬斯在1877年采用脫水焦油作为結合剂搗打白云石爐衬的成就，为碱性轉爐炼鋼法开辟了广闊的道路。1880年第一次把鎂質材料用在平爐爐底上。从这时起，奥国开始大量生产鎂砖，接着美国在1895年开始制造鎂砖，俄国也在1900年开始在烏拉尔的薩特卡区組織菱鎂石的开采和鎂砖的生产。从此，碱性耐火砖就作为專門商品銷售于世界市場。碱性耐火材料产量的迅速扩大，保証碱性炼鋼法获得了蓬勃的发展。

最近二十余年来，碱性耐火材料的发展进入了一个新的阶段；鉻鎂砖在1934~1935年間在市場上的出現标志着这个阶段的开始。由于采用鉻鎂砖悬挂爐頂，碱性平爐炼鋼的生产效率有了显著的提高，因而目前在世界各国采用全碱性平爐已經成为肯定的技术发展方向。在这阶段的前一个时期（到第二次世界大战結束时止），以鉻鎂砖为中心的碱性耐火材料的新发展是处在一个探索試驗的过程；虽然进行了一系列的試驗研究工作并在理論和实际应用上都取得了一定的成績；但是全碱性平爐爐頂的推广还是迟緩的。在战后年代中，碱性耐火材料的发展呈現出新的气象，特别是在苏联的发展更是突飞猛进。苏联在1955年的碱性耐火制品产量（包括鎂砖、鉻鎂砖等）比1950年增长了一倍半，占全国耐火砖总产量的12%左右〔1〕，为全世界之冠。苏联近年来在推广采用碱性平爐爐頂方面的进展，更是远远超过了資本

主义国家。在1949年苏联仅有五座小型平爐使用碱性爐頂，1951年1月增加到33座，到1956年1月則已发展到168座，其中大部分为大型平爐〔1〕。1955年苏联黑色冶金工业部所屬企业中有60%的鋼产量是在碱性爐頂的平爐里熔炼出来的；最近的任务是要迅速扩大碱性耐火材料的产量，掌握制造上的新技术，进一步提高質量，使全部平爐都能在短期內采用碱性爐頂，以保証炼鋼生产的迅速发展〔2〕。

为了适应由于采用鉻鎂砖爐頂所产生的新情况，平爐爐体其他部位所采用的耐火砖在品种和質量方面也有了相应的变化；如在平爐水套采用方鎂石-尖晶石砖和高鋁砖，在蓄热室采用鎂橄欖石砖作为上层格子砖，在爐壁和上升道采用高密度鎂砖等。不烧的結合碱性砖由于价廉物美，也逐渐取得广泛的应用。由此可見，平爐所使用的耐火材料的发展趋势将是更广泛地采用高質量碱性制品。为了保証强化冶炼强度的需要，扩大碱性耐火材料的生产能力，并不断提高它的質量和耐用程度，乃是耐火材料工作者面临着的一项重大任务。

我国解放后碱性耐火材料获得了显著的发展1956年碱性耐火砖的产量比1952年提高3倍以上。几年来在苏联专家的指导和帮助之下，还試制成功鉻鎂砖，热稳定性鉻鎂砖，結合鉻鎂砖，鎂鋁砖等新产品。为了进一步发展碱性耐火材料，正在建設现代化的巨型鎂砖工厂〔3〕。我国制造的热稳定性鉻鎂砖質量完全符合苏联技术条件的要求，与世界各国鉻鎂砖比較也并不逊色（見表1）。这种鉻鎂砖在1954年即在电爐爐頂使用，其寿命比硅砖爐頂提高了4~6倍；1955年开始在平爐爐頂上使用，使用寿命比过去采用的硅砖爐頂提高了1.5倍以上。

各国采用鉻鎂砖爐頂的实际經驗已經充分証明了它的优越性：不仅能够縮短冶炼時間并延长爐頂寿命，从而显著提高平爐的利用系数，而且还能降低炼鋼成本和耐火材料的消耗定額。但是鉻鎂砖在使用过程中的严重缺陷是发生周期性的掉片現象。如

何改进它的质量和条件，进一步提高使用寿命，这是一个重大的技术经济问题。我国目前还缺少铬铁矿，但是有丰富的质量优良的菱镁石和高铝矾土；根据我国的资源情况，如何解决碱性平炉炉顶耐火材料问题，更是一项刻不容缓的重要技术任务。

表 1

各国铬镁砖的质量

	我国部 颁标准 (重43 ~55)	我国某 厂产品	苏 联 产 品					捷克 产品	奥国 产品	英国 产品	美 国 产 品
			甲	乙	丙	丁	戊				
MgO %	≥57	63~68	71.27	67.00	70.50	64.66	77.30	~60	40.5	38~40	33~35
Cr ₂ O ₃ %	≥ 8	9~12	10.70	17.70	10.98	11.96	7.10	~25	31.0	28~30	23~26
耐压强度 (公斤/ 厘米 ²)	≥250	460	347	326	306	435	432	>120	126	210	210~350
显气孔率 (%)	≤25	22.5	20.6	21.2	19.3	19.8	19.1	24	23.8	22~24	25
荷重软化 点(2公斤 /厘米 ²)											
开始点℃	≥1500	1500	1560	1530	1500	1540	1510	>1500	1610	1610	—
热稳定性 (周次)	≥25	50	>40	>40	>40	>40	>40	—	>50	>50	—
	(水 冷却)	(水 冷却)	(水 冷却)	(水 冷却)	(水 冷却)	(水 冷却)	(水 冷却)		(空气 冷却)	(空气 冷却)	

二 平炉炉顶碱性耐火材料的使用损毁机理

在讨论研究平炉炉顶碱性耐火材料的质量要求时，首先要考虑炉顶砖的使用损毁机理；再根据它来确定所必需具备的条件和提高质量的主要方向。

平炉炉顶耐火材料的损毁现象主要有两种：一种是熔化下滴，一种是掉片。硅砖的损毁属于前一类型，铬镁砖的损毁属于后一类型。根据初步使用观察的结果，镁铝砖和高铝砖在使用过程中的主要损毁原因也是由于掉片；而高铝砖还同时有熔化下滴的象征。

为什么产生掉片？在鉻鎂磚方面对这个問題虽然曾进行了不少研究工作，但問題还没有完全明确，看法仍不很一致。

有的学者認為鉻鎂磚的掉片是由于工作面的鉻鉄矿吸收了大量鉄氧化物而形成固溶体，使体积发生很大变化（爆胀），以致引起应变的結果〔4, 5〕。这可以称为爆胀論說。胡吉尔（W. Hugill）和格林（A.T.Green）〔4〕根据使用后鉻鎂磚的化学分析和显微鏡检查的結果，确定鉻鎂磚的工作段带吸收了大量的鉄氧化物，数量达到 42~82% 之多。在这里的鉻鉄矿顆粒由于与吸收的磁鉄矿形成固溶体而发生体积胀大，而基質則大部分轉变为耐火性能較低的鉄酸鎂和硅酸盐矿物；由于鉻鉄矿顆粒体积胀大而产生的应力，就引致工作面的潰毀，而流动性的基質則向內移动，一直到达它能够凝固的溫度为止。

許多試驗研究工作和实际使用观察的結果都指出爆胀現象确是造成鉻鎂磚损坏的一个重要原因。按照契斯捷尔（J.H.Chesters）和賴南姆（T.R.Lynam）提出的爆胀試驗方法〔5〕，鉻鎂磚的爆胀系数变化很大，从 10% 以下至 70% 以上，一般为 15~20%，主要决定于鎂砂配合量，鉻鉄矿性質和所含矿料量。根据弗連克尔（A.C. Френкель）的試驗結果〔6〕，鉻鎂磚里的鉻鉄矿配合量愈多时，吸收鉄氧化物的能力愈大，同时体积胀大亦愈多（见图 1）。李格比（G.R.Ligby）等对尖晶石的研究結果〔7〕亦指出鉻鉄矿里的尖晶石矿物与磁鉄矿发生反应时，都不同程度地呈現爆胀現象。正因为如此，当前的趋势是主张在制造爐頂鉻鎂磚时采用較低的鉻鉄矿配合量。

但是鉻鉄矿顆粒的爆胀不可能是造成掉片的唯一原因，亦不是根本原因。因为一方面实际使用寿命和爆胀指数的关系并不显明，另方面有些鉻鎂磚（鉻鉄矿配合量較低的）和鎂磚，虽然并没有明显的爆胀特征，而在爐頂使用时，却亦同样出現掉片，甚至有时掉片的厚度和次数还要大些。

有的学者認為鉻鎂磚的損毀机理是由于段带的形成〔6〕。

具有溫度梯度的磚在使用過程中，在高溫 and 爐氣雜質的長期作用之下，磚體沿長度發生不同的相成分和物理化學變化，而形成段帶（一般可以分為四個段帶，即工作帶、致密帶、過渡帶和未變帶）；鐵氧化物集中在工作段帶，而低熔點硅酸鹽礦物集中在過

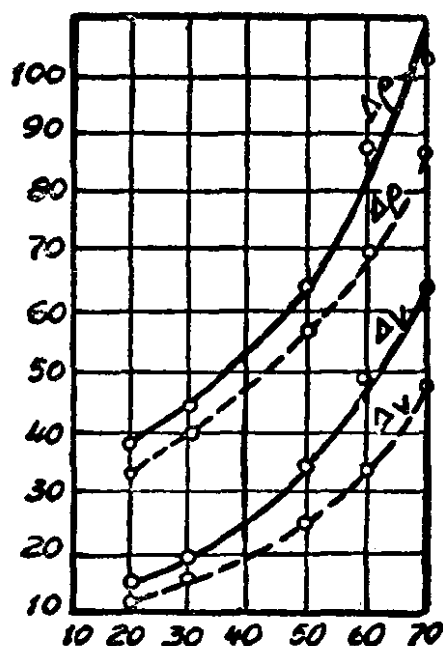


圖 1 鉻鎂磚的鉻鐵礦配合量對於吸收鐵氧化物能力的影响
 $\Delta\rho$ —吸收鐵氧化物的百分數（以試樣重量為基數）。 Δv —體積膨大百分數（以試樣原來體積為基數）——在試660°C試驗……在1650°C試驗

渡帶。由於磚在不同段帶的不同密度和體積變化的結果，在段帶之間的交界綫，特別是在工作帶和致密帶之間，產生應力，以致逐漸引起裂紋，最後出現掉片。這可以稱為段帶形成論說。

弗連克爾認為，決定掉片厚度和次數的是段帶形成速度，而在相同的使用條件下，段帶形成速度却主要決定於磚吸收爐氣雜質的能力〔6〕。它的毛細管吸力愈大時，在使用過程中吸收鐵氧化物等而形成段帶的速度愈快，而且工作段帶的尺寸愈大；結果每次掉片的厚度就要大些，掉片頻率亦要高些，因而使用壽命就要差些。根據弗連克爾的試驗結果，吸收鐵氧化物的能力與氣孔率基本上成直綫關係，如圖 2 所示。弗連克爾指出，為了提高鉻鎂磚的使用壽命，應當提高磚體積密度以降低毛細管吸收能力，減

少铬铁矿配合量以提高对铁氧化物的稳定性，并且提高烧成温度以减少高温的重晶烧结收缩。

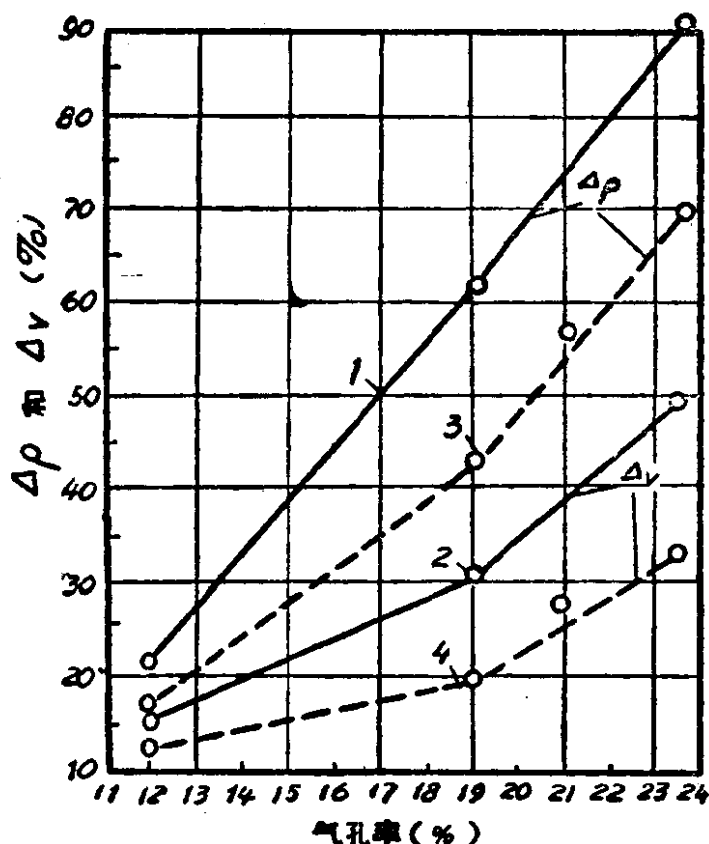


图 2 铬镁砖气孔率对于吸收铁氧化物能力的影响

Δp —吸收铁氧化物的百分数（以试样重量为基数） Δv —体积胀大百分数（以试样原来体积为基数）1 和 2 —在 1660°C 试验 3 和 4 在 1650°C 试验铬镁砖含有60%铬铁矿（颗粒为3—0.5毫米）

段带形成论说是平炉炉顶碱性制品使用损毁机理的一个重要发展。它不但考虑到铁氧化物对于铬铁矿颗粒的爆胀作用，还充分考虑到吸收炉气杂质后形成段带所引起的变化。但是这个论说对于产生裂纹以至于掉片的应力-应变关系，考虑得不够充分，而且对于制品本身须具备高纯度和优良热机械性质的重要意义没有明确说明。

根据作者的看法，平炉炉顶铬镁砖的掉片损毁机理是由许多因素综合促成的；但是基本因素是不同段带的热机械性质变化，根本原因是由于砖在承受来自不同来源的应力之下，不断发生流

动或蠕变的結果。这就是說根本問題在于应力-应变关系。应力的来源是多方面的，如原始結構应力、膨胀应力、爆胀应力、由于溫度急驟波动或局部发生重燒結收縮而产生的应力、以及吸收爐气杂质形成段带后所产生的应力等。决定应变量（流动速度）的一方面是砖本身的高溫流动特征，另方面是在使用过程中吸收爐气杂质的速度以及吸收爐气杂质后流动速度的增块程度。

根据作者的試驗結果[8]，鉻鎂砖在应力作用下，在800°C即开始呈現明显的但是緩和的塑性流动，而在1350°C即发生流动速度的急驟增快，如图3所示。因此平爐爐頂鉻鎂砖在使用时可以根

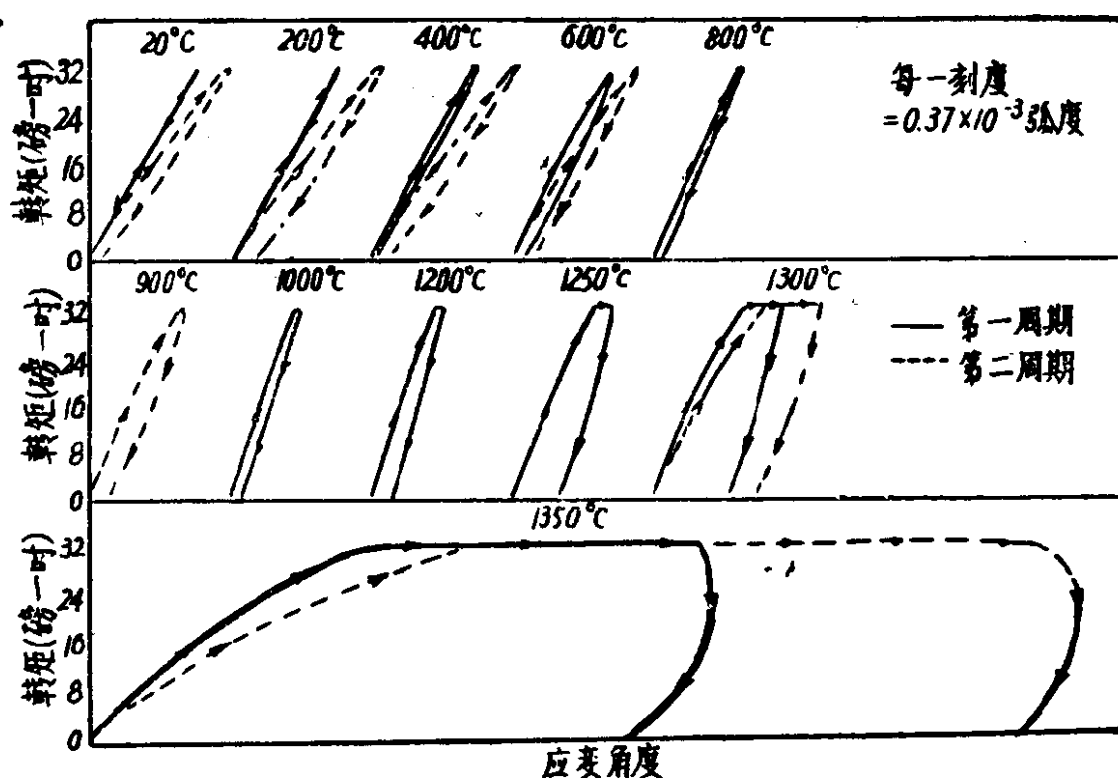


图 3 (甲) 鉻鎂砖在不同溫度的应力-应变曲綫
(20~1350°C扭轉应力)

据由于溫度梯度而产生的热机械性質特征，分为三个段带，即(1)刚性段带（在这里产生极小或沒有流动）；(2)中間段带（在这里基質流动已經开始，但是速度較慢）；(3)快速流动段带。当快速流动段带沒有能够释放全部应力而发生迅速蠕变时，在这段带就会有一个地方，因为流动量超过所能容納的最大应变

量，或者因为积累的应力超过极限强度，而先出現裂紋，最后发展到与砖体分离，于是产生掉片現象。爐气杂質的侵蝕作用亦是重要因素；它在快速流动段带引起相成分的深刻变化而形成分段

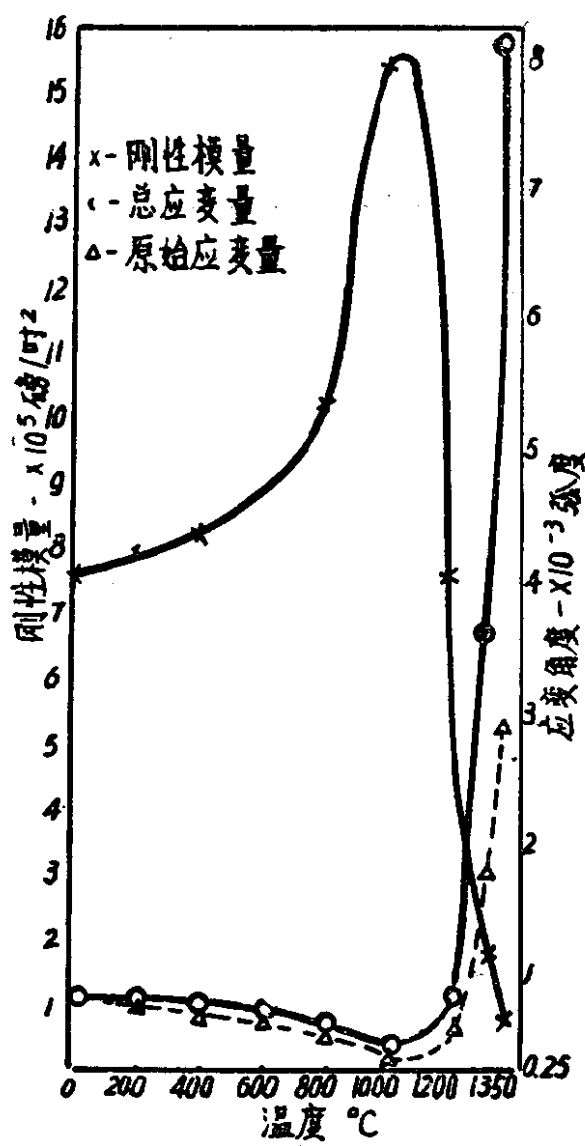


图 3 (乙) 鉻鎂砖在不同溫度的刚性模量和应变角度变化

带，这样不仅仅会由于不同分段带的不同矿物成分和体积变化(包括爆胀在內)而引起应力，而且更重要的是由于吸收了杂質之后的分段带在应力下的蠕变速度会大大加剧。表 2 所示的在鉻鎂砖里加进氧化鉄和氧化鈣杂質对于高溫流动速度的显著不利影响就可以充分說明这点。其他因素，如应力分布不均匀、溫度急驟波动、重晶燒結收縮等，也会因为增加了快速流动段带所承受的

应力而加速掉片的产生。

表 2

加进氧化钙和氧化铁对于铬镁砖高温流动性能的影响

編 号	原砖*	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	F ₁	F ₃	F ₄	M ₁	M ₂
氧化钙加进量 (%) ...	0	1	2	3	4	0	0	0	1	2
氧化铁加进量 (%) ...	0	0	0	0	0	10	30	40	10	20
化学成分:										
CaO (%)	1.22	2.13	3.15	4.10	5.05	1.12	0.98	0.90	—	—
Fe ₂ O ₃ (%)	10.29	10.20	10.08	10.01	9.88	18.44	31.05	35.9	—	—
CaO:SiO ₂ 比例...	0.15	0.28	0.41	0.53	0.66	0.15	0.15	0.15	—	—
荷重软化点 (2公斤/厘米 ²):										
开始软化 (°C)	1590	1500	—	1500	—	1550	1580	1600	1480	—
迅速软化 (°C)	1700	1590	—	1570	—	1630	1650	1680	1570	—
崩 潰 (°C)	>1700	1640	—	1600	—	1680	1700	1720	1600	—
扭轉試驗**										
在 1200° 的总应变 ($\times 10^{-3}$ 弧度)	0.41	7.99	9.55	12.68	30.35	8.34	2.00	2.16	36.81	41.0
在 1200° 的流动量 ($\times 10^{-3}$ 弧度)	0.20	4.95	6.13	8.70	20.80	5.26	1.20	1.17	23.46	28.31

* 铬镁砖在1350°的总应变量为 9.80×10^{-3} 弧度，流动量为 5.45×10^{-3} 弧度。

** 試样尺寸为 $9 \times 1 \times 1$ 吋 ($228.6 \times 25.4 \times 25.4$ 毫米)，最高轉矩为12磅/吋 (13.8千克/厘米)，保持最高应力时间为30分鐘。

平爐爐頂碱性砖的損毀現象主要是由于掉片，因此提高使用寿命的根本問題是消灭或減少掉片（包括掉片的頻率和厚度）。基本方向是既要尽量降低在砖体流动段帶所承受的应力，又要降低砖本身的高温流动速度和吸收爐气杂質的速度。

基于上述推理，对于平爐爐頂碱性制品質量的基本要求是：

(1) 較高純度和优良的热机械性質(低的高温流动速度)。砖的基質成分和数量是决定高温流动特征的主要因素。杂質含量（特别是氧化钙）对于基質流动有显著影响。为了保証制品具有

优良的热机械性質，因之其首要条件是必須具有較高的純度。为了保証較高純度物料的良好燒結，須采用較多細粉量的正确粒度組成和适应于原料条件的高溫燒成。必須說明，这里提倡的高純度是指在原料和設備条件所可能达到的高純度，而不是脫离实际的，更不是要求化学純淨的純度。

(2) 高密度和低气孔率。即使磚本身的热机械性質很好，但是如果气孔率很高，以致迅速吸收大量爐气雜質，这就会很快地改变原来基質的成分。热机械性質（特別是高溫流动速度）受了严重影响，結果还是难于提高使用寿命。因此，在要求高純度的同时，必須要求高密度。应当采用正确的粒度配合，高压成型等措施，来提高磚体密度，降低气孔率；这样可以降低侵蝕性雜質的滲透速度，緩慢分段带的形成速度。

(3) 低的重晶燒結收縮。为此要根据原料和配料的具体情况，在适当高的溫度燒成，避免在使用时发生过大的收縮。

(4) 适当的热稳定性。爐頂碱性耐火制品的原来的热稳定性指标，在烘爐时期和使用初期有重要意义。此后，由于吸收了爐气雜質，經受溫度波动的工作段带部分的相成分和結構已經不同于未使用前的磚，因而原来的热稳定性指数这时亦失去它的实际意义。由此可見，要求具有較好的热稳定性是正确的，但是过分強調热稳定性却是不必要的。

三 鎂鋁磚用于平爐爐頂的可能性問題

在缺少鉻鉄矿資源的具体条件下，如何利用我国丰富的菱鎂石和高鋁矾土制成高質量的鎂鋁磚以及如何根据这种制品的特性正确使用于碱性平爐爐頂，这是当前一个极重要的科学研究方向。首先引起的問題是鎂鋁磚是否有可能用于平爐爐頂而取得象鉻鎂磚的显著成效？

鎂鋁磚（又称热稳定性鎂磚）實質上是以鎂尖晶石为基質的主要成分的方鎂石制品。它的主晶体是方鎂石，基質是鎂尖晶

石；同时由于 SiO_2 ， Fe_2O_3 ， CaO 等杂质的存在，还有镁橄榄石，钙镁橄榄石，铁酸镁等。

(1) 从高温流动性能方面考虑。镁尖晶石的熔点为 2135°C ，它与 MgO 在 2050°C 形成共熔体。由此可见，它的耐火性能优于通常铬镁砖基质的主要组成部分的镁橄榄石（镁橄榄石的熔点为 1890°C ），更远远胜过钙镁橄榄石。根据作者的试验结果，镁尖晶石在高温的机械性质比镁橄榄石要好些，如图 4 所示〔8〕。这方面的工作作得还不够多，但是镁尖晶石基质很有可能会优于

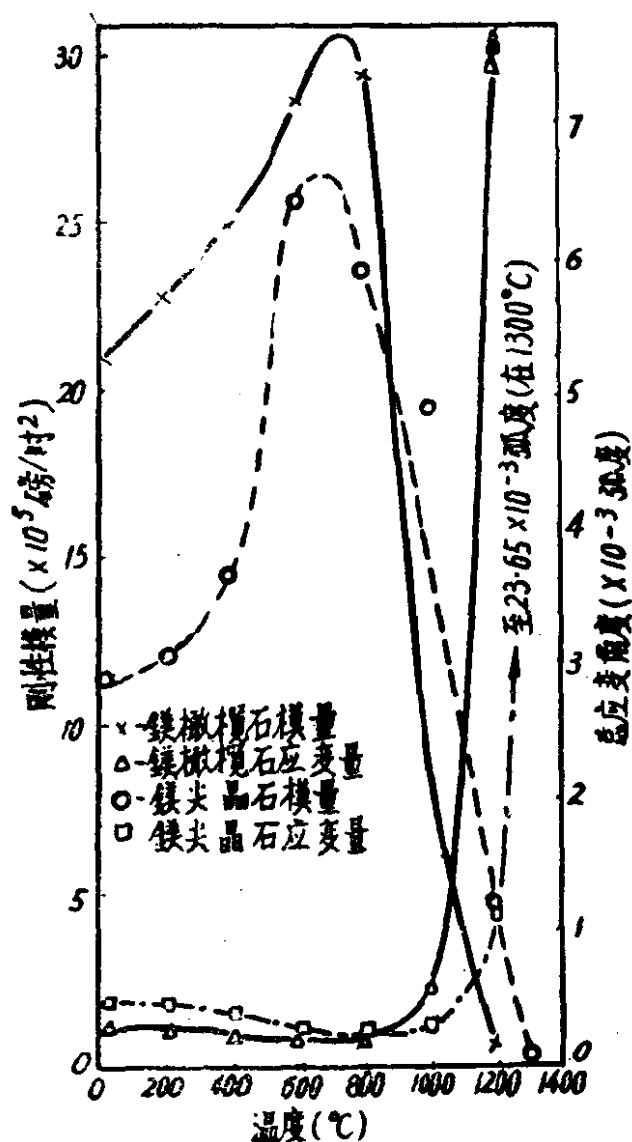


图 4 合成镁橄榄石和镁尖晶石在不同温度的刚性模量和应变角度的变化

鎂橄欖石基質。

(2) 从对鉄氧化物的稳定性方面来考虑。鎂尖晶石同鉄鉻尖晶石(鉻鉄矿)和鎂鉻尖晶石一样,与磁鉄矿在高温接触时,会发生作用而形成固溶体,同时呈現体积的增大;但是根据李格比的試驗結果,鎂尖晶石与磁鉄矿反应时所产生的綫膨胀率要比含鉻的尖晶石低得很多,如表3所示〔7〕。

表 3

一些尖晶石与磁鉄矿混合並加热时的最高綫膨胀率

尖 晶 石 矿 物	最高綫膨胀率 (%)
鉻鉄矿 ($\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$)	6.7
鎂鉻尖晶石 ($\text{MgO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$)	7.0
鉄鋁尖晶石 ($\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$)	2.4
鎂鋁尖晶石 ($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$)	1.2
鉄酸鎂 ($\text{MgO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$)	0.5

(3) 从热稳定性方面考虑。早在20余年前,各国的学者都証明了在鎂砖里添加 Al_2O_3 可以显著改善热稳定性。最近中国科学院金屬研究所的研究工作也証明加进鎂尖晶石对于鎂砖热稳定性的有效作用〔9〕。鞍山鋼鉄公司和重庆鋼鉄公司的初步試制結果也說明这点。鎂鋁砖的热稳定性指标可以达到目前鉻鎂砖所要求的水平,甚至可以超过它。

(4) 从热膨胀系数方面考虑。鎂尖晶石的热膨胀系数为 $8.9-9.2 \times 10^{-6}$, 与鉻鉄矿大致接近,而比方鎂石和鎂橄欖石等硅酸盐矿物却低得多(見表4)〔10〕。重庆鋼鉄公司制造的鎂鋁砖(加进10% Al_2O_3)的热膨胀系数($20 \sim 1000^\circ\text{C}$)为 10×10^{-6} , 比一般鎂砖和热稳定性鉻鎂砖都要低〔11〕。

(5) 从制砖方面考虑。这里主要的問題是合成尖晶石和获得高密度砖体在制造上是否有困难。根据金屬研究所的研究工作,鎂尖晶石的合成在頗低的溫度($800 \sim 1000^\circ\text{C}$)即已开始,在 $1500 \sim 1600^\circ\text{C}$ 时生成率已很高,而当存在 TiO_2 时,在 1400°C