

耐火材料对钢水洁净度的影响

□ 战东平 姜周华 王文忠

东北大学材料与冶金学院 沈阳 110004

摘要 分析和评述了洁净钢冶炼过程中耐火材料的作用与选择问题。分析了洁净钢冶炼过程中耐火材料对钢中氧含量、硫含量、磷含量、碳含量、氢含量以及夹杂物的影响,提出了洁净钢冶炼用耐火材料的选择依据。

关键词 耐火材料, 洁净钢, 氧含量, 硫含量, 夹杂物

近年来,随着用户对钢材质量要求的日益提高,洁净钢冶炼技术已经成为冶金科技工作者研究开发的焦点。耐火材料在洁净钢冶炼中的作用与选择引起了人们的高度重视^[1,2]。由于钢水从冶炼、运输到浇铸过程中始终与耐火材料相接触,因而,耐火材料与钢水之间要发生物理和化学反应,从而对钢水洁净度产生影响。特别是以钢包冶金为代表的炉外精炼用耐火材料对钢水质量有很重要的影响。

1 耐火材料对钢中氧含量的影响

耐火材料对钢水的再氧化作用已引起了人们的广泛兴趣,并做了许多研究工作。Yuasa G^[3]和 Kishida T 等^[4]分别对表1的耐火材料进行了研究,实验条件见表2,实验结果见图1。

耐火材料	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	ZrO ₂
CaO	90.5	4.1	0.6	<0.1	<0.1	0.2	-
CaO-MgO	10.4	87.5	<0.1	<0.1	<0.1	0.3	-
高铝	0.3	1.6	70.9	22.4	2.5	0.2	-
ZrO ₂ -SiO ₂	0.5	1.4	14.8	28.4	1.0	1.5	50.5
MgO-Cr ₂ O ₃	0.5	68.2	8.4	2.0	6.9	15.6	-
MgO 捣打料	1.2	69	6.1	0.8	4.1	0.7	0.2
MgO-Cr ₂ O ₃	0.9	71.6	7.6	1.4	3.6	14.2	-
高铝	0.3	0.5	79.8	11.0	1.8	0.1	-
MgO-CaO	8.8	83.5	<0.1	0.2	0.3	<0.02	-

实验编号	I	II	III	IV	V
50 kg 炉壁	CaO	CaO-MgO	高铝	ZrO ₂ -SiO ₂	MgO-Cr ₂ O ₃
感应炉 炉底			MgO 捣打料		
3 t 炉底、炉壁下部	-	MgO-CaO	高铝	-	MgO-Cr ₂ O ₃
LF 炉 炉壁上部	-	MgO-CaO	MgO-Cr ₂ O ₃	-	MgO-Cr ₂ O ₃

实验结果表明,耐火材料对钢中氧含量有显著影响。为了消除耐火材料向钢水供氧,耐火材料的氧势必须低于钢水的氧势。

意大利 CSM 公司也研究了耐火材料对钢水洁净度的影响^[5]。实验用耐火材料的组成见表3。实验在感应炉上进

行,实验中将铝脱氧剂的氧化量作为耐火材料的再氧化能力的判据。实验结果(见图2)表明:当使用酸性或中性钢包衬时,铝的消耗量(等同于耐火材料的再氧化能力)比使用碱性钢包衬时严重。

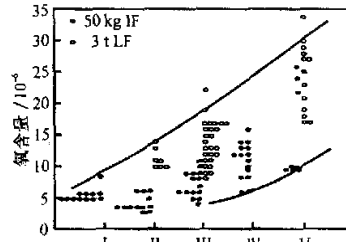


图1 耐火材料对钢水氧含量的影响

表3 实验用耐火材料的化学组成(w) %

编号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
CaO	99.9	-	2.5	2.5	-	53.2	-	-	-	-
MgO	-	0.1	31.0	94.0	84.5	38.2	-	-	63.2	-
Al ₂ O ₃	-	99.5	65.2	-	3.3	0.3	86.7	81.0	5.1	6.7
ZrO ₂	-	-	-	-	-	-	-	-	-	49.5
SiO ₂	0.4	0.2	0.8	1.8	3.7	1.8	8.8	12.0	2.3	38.6
Cr ₂ O ₃	-	-	1.7	-	1.2	-	-	-	17.3	-
Fe ₂ O ₃	-	0.3	0.5	0.5	0.3	0.4	1.4	1.5	9.3	1.5
TiO ₂	-	-	-	-	-	2.4	2.4	3.5	-	3.5
C	-	-	-	-	8.0	3.9	3.0	-	-	-

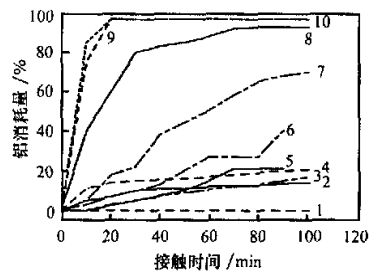


图2 与不同耐火材料相接触时铝的消耗

同样的结果在使用 EMF 进行测量时也得到了证实^[6]。在同样铝含量的条件下,使用碱性钢包衬时,钢水中的氧含量明显低于使用酸性钢包衬时的。这意味着使用碱性钢包衬时可以获得较低的溶解氧或较低的再氧化率,而酸性钢包衬

* 战东平,男,1976 年生,博士研究生。

收稿日期:2002-08-22

编辑:黄卫国

则产生较高的氧含量和较大的再氧化率。

包衬材质对脱氧初次产物的排除有影响^[3]。用硅脱氧时,脱氧产物的排除速度随坩埚材质的变化而变化,按下列顺序加快:SiO₂、MgO、Al₂O₃、CaO + CaF₂。也就是说,随着坩埚材质对SiO₂亲和力的提高而加快。这就暗示,针对不同的脱氧剂,应使用与脱氧产物亲和力较强的材料作包衬。

另外,卷渣也是影响洁净度的重要因素。在某些情况下,耐火材料也会参与这一过程,因此,控制出钢及浇注过程中的卷渣量也有利于提高钢水的洁净度。

2 耐火材料对钢中硫含量的影响

如上所述,耐火材料对钢水的氧势有明显影响,因此,对炉渣脱硫反应过程及结果也会有明显影响。在碱性顶渣情况下,对3个不同包衬的钢包内喷吹CaSi粉的结果(图3)表明:当每吨钢水喷吹2 kg CaSi,脱硫反应趋于平衡之后,在硅质钢包中可获得50%~60%的脱硫率,在粘土质钢包中可达60%~70%,而在白云石钢包中可达80%或更高。

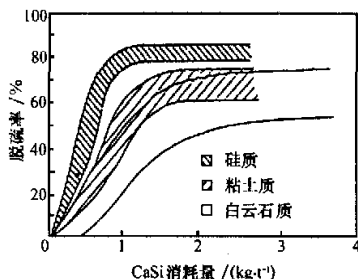


图3 钢包衬材对脱硫的影响

使用具有最高氧势和最高再氧化能力的钢包衬时,脱硫效果最差。对粘土质钢包和白云石质钢包的脱硫效果的比较,再次证实了上述观点。为了获得有效的钢包脱硫效果,使用白云石质碱性钢包衬是很必要的。这样,一方面可以尽可能降低包衬的再氧化能力,另一方面可以避免强还原条件下钢包顶渣导致耐火材料的过度消耗。

文献[5]使用表3中的耐火材料进行了含硫炉渣脱硫的实验研究。由于不同耐火材料向钢水的供氧能力不同,终点硫含量存在明显差异,部分炉次发生了严重回硫,见图4。这种现象完全取决于耐火材料的材质。这是由于炉中氧势

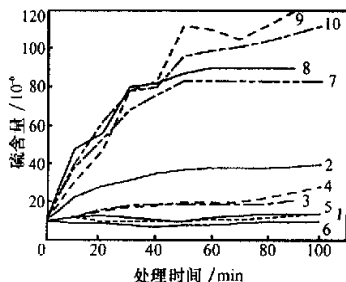


图4 耐火材料对脱硫的影响

的增加导致渣-钢间硫分配比降低,进而发生了从渣相向钢相的回硫。

3 耐火材料对钢中磷含量的影响

匡加才^[7]对MgO-CaO质浇注料中CaO含量对钢中磷含量的影响进行了研究,结果见图5。实验结果表明:当浇注料中有25%的CaO存在时,钢中磷含量大幅度降低,进一步提高CaO含量,脱磷作用仅有小幅度提高。这是因为从热力学的计算结果和生产实践均已证实CaO的脱磷效果明显优于MgO。

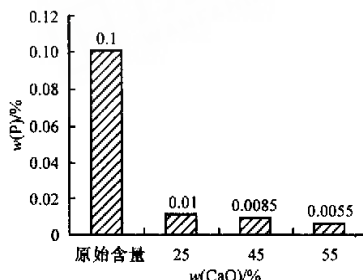


图5 耐火材料中CaO含量对磷含量的影响

钢包材质对钢水回磷也有影响^[8]。使用粘土质钢包时回磷明显,而用碱性钢包时则不发生回磷。这是由于粘土砖中的SiO₂溶于炉渣,使炉渣碱度下降所致。

4 耐火材料对钢水碳含量的影响

实验室中已经对耐火材料碳含量和经过预处理的镁质耐火材料对钢水增碳的影响进行了研究^[5]。结果表明,耐火材料的碳含量显著影响钢水的增碳行为。增加耐火材料中的碳含量会使钢水中大量增碳。在氧化性气氛下进行耐火材料的预处理使耐火材料表面脱碳,可以降低钢水增碳。

为了消除镁炭砖对钢水的增碳问题,使用镁铬砖代替镁炭砖取得了较好效果,但是铬含量的增加却是不可避免的。因此,进行耐火材料选择时必须参考钢中规定的铬含量。

对含碳白云石质和氧化铝-石墨质浸入式水口的研究发现^[9],当耐火材料第一次使用时,钢水发生了严重增碳,而同一制品在第二次使用时钢水仅发生轻微的增碳。这说明在初始暴露阶段,钢水和耐火材料由于存在很大的碳浓度差,促进了通过扩散界面的质量传输,使砖表面发生脱碳。随时间推移,脱碳层厚度增加,界面浓度差下降,从耐火材料内部通过脱碳层到接触界面,碳的溶解路径变长,使钢水增碳减少。

研究还发现^[1]:当考虑操作体积/表面比率时,新砌的白云石钢包第一炉能增碳约 12×10^{-6} ,周转使用时约增碳 2×10^{-6} 或更少;浸入式水口约增碳 1×10^{-6} ,其他的耐火元件,如塞棒、保护管、钢包滑动水口和中间包内衬等第一炉约增碳 5×10^{-6} ,而重复使用时增碳约为 1×10^{-6} 。

5 耐火材料对钢中氢含量的影响

在炼钢过程中,不仅钢包顶渣对氢有一定的溶解度,而耐火材料中的水分以及所使用的有机粘结剂都会对钢水中的氢含量产生显著影响^[1]。

对钢包和中间包预热烘烤可以有效降低钢水的吸氢量^[1]。连铸过程中,在钢包和中间包系统中使用保护套管保护注流时,有机粘结剂导致吸氢。进行保护套管加热和同一保护套管的反复使用,明显降低了钢水的吸氢量。不进行保护套管预热,可以使氢含量增加 0.5×10^{-6} ,而有效地保护套管预热,可能使吸氢量接近于零。

6 耐火材料与钢中夹杂物

耐火材料与钢水中的夹杂物进行反应时,耐火材料中的某种成分和钢水中的夹杂物反应,所得到的氧化物一般均为复合物。如镇静钢水时所产生的氧化铝与硅酸铝质或白云石质钢包内衬反应,在炼钢温度下形成粘度极低的铝酸盐夹杂物,粘附在钢包内壁上,加速了钢包内衬的侵蚀。

近年来,人们在去除钢中夹杂物方面做了很多研究,在这些尝试中,与耐火材料有关的是挡渣堰。通过使用挡渣堰,可以延长钢水在中间包中的停留时间,形成由杂质之间冲撞而产生的凝固和促进上浮的作用,但挡渣堰的材质本身也影响夹杂物的去除效果。

另外,在中间包中采用钢水过滤器、多孔挡渣堰等措施均对夹杂物的去除有一定的作用。

7 结论

(1) 钢水的氧含量和硫含量与耐火材料密切相关,选择

碱性耐火材料有助于洁净钢的获得。

(2) 耐火材料对磷含量有影响,选择碱性耐火材料不仅可促进脱磷,还可有效降低回磷量。

(3) 使用无碳耐火材料或同一耐火材料制品的反复使用,可以减少耐火材料对钢水的增碳。

(4) 耐火材料的烘烤或高温预热是防止吸氢的有效手段。

(5) 在中间包内设置相应的耐火材料设施,有利于钢水中夹杂物的净化去除。

参考文献

- 1 战东平,姜周华,王文忠,等.耐火材料对钢的洁净度的影响.特殊钢,1999,20(增刊):57~59
- 2 魏耀武,李楠,杨熹文.耐火材料对钢水洁净度的影响.炼钢,2001,17(3):58~62
- 3 Yuasa G, Sugiura S, Fujine M, et al. Effect of refractory on deoxidation in molten steel. Transactions ISU, 1983, 23: B289
- 4 Kishida T, Kitagawa S, Sugiura S. Proc. 7th Japan - Germany Seminar. Verein Deutscher Eisenhüttenleute, Düsseldorf, 1987, 167
- 5 Borgianni C, Casella G. Vortrag Journées Siderurgiques ATS, Paris, 1993
- 6 Richter H. Erstarren von Stahl I, Zusammenfassender Bericht über die ergebnisse des Gemeinschaftsprogramms der EGKS, Düsseldorf, 1975
- 7 匡加才.超纯净钢用镁-钙浇注料的研究:[硕士学位论文].武汉:武汉科技大学,1999
- 8 汪大洲.钢铁生产中的脱磷.北京:冶金工业出版社,1986
- 9 Scheel R, Knoche C, Kutschmann W, et al. ECSC Concluding Report No. 7210 - CB/106, Luxembourg. 1993

Influence and selection of refractories for clean steel metallurgy/Zhan Dongping, Jiang Zhouhua, Wang Wenzhong//
Naihuo Cailiao. -2003,37(4):230

The influence and selection of refractory material during the ladle metallurgy as the representation of the secondary metallurgy are systematically summarized and reviewed here. The effects of refractory material on oxide cleanliness, sulphide cleanliness, phosphorus, carbon, hydrogen and impurity are analyzed. The selection criterion of refractory material is put also forward.

Key words: Refractories, Clean steel, Oxygen content, Sulphur content, Inclusion

Author's address: Institute of Materials and Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110004, China

(上接 225 页)

Development and application of new $Al_2O_3 - SiC - C$ brick for metal mixer/Liu Wei, Wang Xibo, Cai Guoqing, et al//Naihuo Cailiao. -2003,34(4):223

To increase the service life of metal mixer, new $Al_2O_3 - SiC - C$ bricks are developed by analyzing the wear features and reasons of various areas of metal mixer, choosing suitable aggregates, adjusting variety and addition of antioxidant and toughening the matrix. The new developed bricks have higher oxidation resistance and slag resistance compared with the original bricks. The service life of metal mixer after using the new brick increased from 900 heats to about 1050 heats.

Key words: Metal mixer, Alumina - silicon carbide - carbon brick, Oxidation resistance, Slag resistance

Author's address: Shandong Lunai Kilns Co., Ltd, Zibo 255200, China

耐火材料对钢水洁净度的影响

作者: [战东平](#), [姜周华](#), [王文忠](#)
 作者单位: [东北大学材料与冶金学院, 沈阳, 110004](#)
 刊名: [耐火材料](#) **ISTIC** **PKU**
 英文刊名: [REFRACTORIES](#)
 年, 卷(期): 2003, 37(4)
 被引用次数: 13次

参考文献(9条)

1. [战东平;姜周华;王文忠](#) [耐火材料对钢的洁净度的影响](#) 1999(z1)
2. [魏耀武;李楠;杨熹文](#) [耐火材料对钢水洁净度的影响](#)[期刊论文]-[炼钢](#) 2001(03)
3. [Yuasa G;Sugiura S;Fujine M](#) [Effect of refractory on deoxidation in molten steel](#) 1983
4. [Kishida T;Kitagawa S;Sugiura S](#) [Proc. 7th Japan - Germany Swminar. Verein Deutscher Eisenhuttenleute](#) 1987
5. [Borgianni C;Casella G](#) [Vortrag Journecs Siderurgiques ATS](#) 1993
6. [Richter H](#) [Erstarren von Stahl I, Zusammenfassender Bericht uber die ergebnisse des Gemeinschaftsprogramms der EGKS](#) 1975
7. [匡加才](#) [超纯净钢用镁-钙浇注料的研究](#)[学位论文] 2000
8. [汪大洲](#) [钢铁生产中的脱磷](#) 1986
9. [Scheel R;Knoche C;Kutschmann W](#) [ECSC Concluding Report No. 7210 - CB/106](#) 1993

本文读者也读过(5条)

1. [林育炼](#). [Lin Yulian](#) [洁净钢生产技术的发展与耐火材料的相互关系](#)[期刊论文]-[耐火材料](#)2010, 44(5)
2. [陈肇友](#). [田守信](#) [耐火材料与洁净钢的关系](#)[期刊论文]-[耐火材料](#)2004, 38(4)
3. [程贺朋](#). [李红霞](#). [杨彬](#). [刘国齐](#). [CHENG He-peng](#). [LI Hong-xia](#). [YANG Bin](#). [LIU Guo-qi](#) [碳复合耐火材料对熔钢增碳作用的研究进展](#)[期刊论文]-[中国冶金](#)2007, 17(3)
4. [魏耀武](#). [李楠](#). [杨熹文](#). [WEI Yaowu](#). [Li Nan](#). [Yang Xiwen](#) [耐火材料对钢水洁净度的影响](#)[期刊论文]-[炼钢](#) 2001, 17(3)
5. [徐海芳](#). [王爱东](#). [吴振刚](#). [XU Haifang](#). [WANG Aidong](#). [WU Zhengang](#) [连铸用耐火材料对洁净钢的影响及其发展](#)[期刊论文]-[连铸](#)2007(2)

引证文献(14条)

1. [何平显](#). [陈荣荣](#). [甘菲芳](#). [牟济宁](#) [几种钢包用含碳耐火材料对IF钢增碳的比较](#)[期刊论文]-[耐火材料](#) 2005(4)
2. [程贺朋](#). [李红霞](#). [杨彬](#). [刘国齐](#) [碳复合耐火材料对熔钢增碳作用的研究进展](#)[期刊论文]-[中国冶金](#) 2007(3)
3. [桑绍柏](#). [李亚伟](#). [李楠](#) [21R\(A1N多型体\)结合镁质耐火材料的制备及性能研究](#)[期刊论文]-[耐火材料](#) 2006(4)
4. [桑绍柏](#). [李亚伟](#). [杨纯艳](#). [金胜利](#). [李楠](#) [原位反应制备Mg- \$\alpha\$ -Sialon结合镁质耐火材料研究](#)[期刊论文]-[武汉科技大学学报\(自然科学版\)](#) 2005(4)
5. [亓显玲](#) [洁净钢新技术与高品质钢的生产](#)[期刊论文]-[山东冶金](#) 2009(1)
6. [徐海芳](#). [王爱东](#). [吴振刚](#) [连铸用耐火材料对洁净钢的影响及其发展](#)[期刊论文]-[连铸](#) 2007(2)
7. [陶绍平](#). [钟香崇](#) [MgO基和Al₂O₃基耐火材料对钢中S的影响](#)[期刊论文]-[硅酸盐通报](#) 2006(2)
8. [程鹏](#). [王玺堂](#). [彭云涛](#). [谢大勇](#) [中间包镁质干式振动料抗渣性能研究](#)[期刊论文]-[耐火材料](#) 2010(5)
9. [游杰刚](#). [张国栋](#). [张玲](#). [陈英](#). [郑玉](#). [蒋闯](#) [镁质弥散型透气砖高温抗折强度的研究](#)[期刊论文]-[硅酸盐通报](#) 2012(1)

10. [朱强](#) [耐火材料与脱氧合金和脱氧产物间反应的研究](#)[学位论文]硕士 2005
11. [张宝景](#). [张朝发](#) [钢的洁净度控制及生产新技术](#)[期刊论文]-[金属材料与冶金工程](#) 2010(6)
12. [张宝景](#). [张朝发](#) [钢的洁净度控制及生产新技术](#)[期刊论文]-[金属材料与冶金工程](#) 2010(6)
13. [LIN Yulian](#) [Roles and Progress of Refractories for Clean Steel Technology](#)[期刊论文]-[中国耐火材料](#) (英文版) 2011(2)
14. [林育炼](#) [洁净钢生产技术的发展与耐火材料的相互关系](#)[期刊论文]-[耐火材料](#) 2010(5)

本文链接: http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical_nhcl200304014.aspx