

RH 炉用镁尖晶石砖和镁铬砖的使用性能比较

方斌祥 朱越男 尹明强 程文雍 薛军柱 沈明科

浙江自立股份有限公司 浙江上虞 312300

摘要:对 RH 炉用镁尖晶石砖和镁铬砖的显气孔率、强度、线变化率、抗热震性能和抗渣性能进行了比较。结果表明:镁尖晶石砖经不同温度处理后的显气孔率小于镁铬砖的,强度大于镁铬砖的;经 1 600 °C 处理后的永久线膨胀率和室温至 1 500 °C 的热态线膨胀率大于镁铬砖的;抗热震性能和抗渣渗透性能优于镁铬砖的,抗渣侵蚀性能与镁铬砖的相当。认为镁尖晶石砖具备替代镁铬砖成为 RH 炉用新一代环保炉衬材料的可能。

关键词: RH 炉; 镁铬砖; 镁尖晶石砖; 使用性能

中图分类号: TQ175

文献标识码: A

文章编号: 1001-1935(2015)02-0101-05

DOI: 10.3969/j.issn.1001-1935.2015.02.005

RH 炉具有自然脱碳、成分微调、钢水升温、吹氧强制脱碳和喷粉脱硫等功能,已成为冶炼电工钢、管线钢、船板钢、镀锌板、镀锡板等高端钢种必不可少的炉外精炼设备^[1]。RH 炉作业时,炉内呈负压状态,钢水和氩气呈喷泉状在由上升插入管、下部槽和下降插入管组成的封闭管道内高速循环,同时加入大量的合金或脱硫剂来调节钢水的成分,对耐火材料的真空稳定性能、高温性能、抗冲刷性能和抗渣性能都有苛刻的要求;RH 炉属于间隙作业型冶金设备,插入管和下部槽在整个炉役内频繁遭受冷热交替的热冲击,因此又要求耐火材料具有良好的抗热震性能^[2-3]。长期以来的使用经验表明,酸性、中性及含碳耐火材料均不能适应 RH 炉的工况条件,而只有高温烧成的镁铬砖才是其合适的炉衬材料^[4-6]。然而镁铬砖中含有 Cr₂O₃ 会和碱金属氧化物反应生成六价铬化合物 (R₂CrO₄),在硫、氯、碱均存在的条件下,还可形成 R₂(Cr·S)O₄ 固溶体^[7-8],这两种化合物都是有毒的水溶性物质,无论是排放到大气中,还是存留在使用后拆除的残砖中,Cr⁶⁺ 经雨水溶入环境,都将对人类及动植物造成严重危害。

随着公众环保意识的加强和政府对环境污染防治工作的日益重视,近年来,国内的几家大型钢厂如宝钢、鞍钢、梅钢、首钢、武钢、马钢、兴澄特钢等的 RH 炉已开始使用无铬的镁尖晶石砖,并取得了较好的使用业绩^[9-11]。然而,目前仍有许多钢厂用户对镁尖晶石砖比较陌生,因此有必要对 RH 炉用镁铬砖和镁尖晶石砖的使用性能进行比较,以便为钢厂在 RH 炉耐

火材料的配材选择上提供一些参考。

1 试验

选取国内某大型钢厂 RH 炉下部槽用无铬化前的镁铬砖成品(编号 MC,烧成砖)和无铬化后的镁尖晶石砖成品(编号 MS,不烧砖)进行试验。利用光谱仪测试试样 MC 和 MS 的化学组成;利用 X 射线衍射仪分析试样 MC 和 MS 的物相组成;按标准 GB/T 2997—2000、GB/T 5072—2008、GB/T 5988—2007 和 GB/T 3002—2004 分别检测试样 MC 和 MS 经 110 °C 24 h、1 000 °C 3 h、1 600 °C 3 h 处理后的显气孔率和体积密度、耐压强度、加热永久线变化率与高温抗折强度(1 450 °C 1 h);按标准 GB/T 7320—2008,采用 RPZ-04 型高温热膨胀仪测试其室温至 1 500 °C 的热态线膨胀率;按标准 YB/T 376.3—2004(水冷法)测试其抗热震性能,测试温度为室温至 1 100 °C,试样制成标准尺寸,比较抗热震试验后试样表面的裂纹形貌;按标准 GB/T 8931—2007(静态坍塌抗渣法)和比较从 RH 炉下部槽槽壁上拆下的残砖的侵蚀形貌来评价其抗渣性能,试验用渣的化学组成(w)为:SiO₂ 11.50%、Al₂O₃ 36.08%、Fe₂O₃ 10.15%、CaO 22.50%、MgO 7.71%、TiO₂ 0.76%、Cr₂O₃ 0.16%、MnO 9.97%;利用扫描电镜观察静态坍塌样与渣反应界面的显微结构,利用能谱仪测定渣与砖反应界面的微区成分,

* 方斌祥:男,1982 年生,博士。

E-mail: bxfang@zilibref.com

收稿日期:2014-06-24

编辑:王海梅

进而分析各自的侵蚀机制。

2 结果与讨论

2.1 化学组成和物相

试样 MC 和 MS 的化学组成和 XRD 图谱分别见表 1 和图 1。可知, 镁铬砖 MC 的主要成分为 MgO 、 Cr_2O_3 、 Fe_2O_3 和 Al_2O_3 , 物相主要为方镁石和 $(Mg, Fe)O \cdot (Al, Cr)_2O_3$; 镁尖晶石砖 MS 的主要成分为 MgO 和 Al_2O_3 , 物相主要为方镁石、尖晶石和金属 Al。

表 1 镁铬砖 (MC) 和镁尖晶石砖 (MS) 的化学组成
Table 1 Chemical compositions of magnesia-chromia brick (MC) and magnesia-spinel brick (MS)

试样编号	w/%					
	Al_2O_3	MgO	CaO	SiO_2	$FeO + Fe_2O_3$	Cr_2O_3
MC	4.94	67.31	0.45	0.11	8.57	18.42
MS	9.36	86.64	0.55	1.67	0.24	

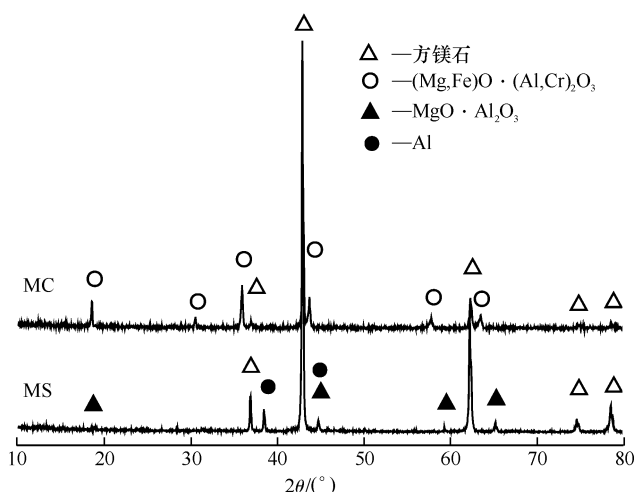


图 1 镁铬砖 (MC) 和镁尖晶石砖 (MS) 的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD patterns of magnesia-chromia brick (MC) and magnesia-spinel brick (MS)

2.2 物理性能

镁铬砖 MC 和镁尖晶石砖 MS 经不同温度处理后的物理性能见表 2。由表 2 可知: MC 成品和经 $1\ 000\ ^\circ C$ 、 $1\ 600\ ^\circ C$ 处理后的显气孔率比试样 MS 的大很多, 强度却小很多; 因配料组分不一样, 试样 MC 的体积密度比试样 MS 的大; 因试样 MC 属于烧成砖, 而试样 MS 属于不烧砖, 故试样 MC 经 $1\ 000\ ^\circ C$ 、 $1\ 600\ ^\circ C$ 处理后的线膨胀率比试样 MS 的小; 试样 MC 在 $1\ 450\ ^\circ C$ 的高温抗折强度比试样 MS 的小很多。

试样 MC 的强度不如试样 MS 的, 主要应归因于试样 MC 的组织结构不如试样 MS 的致密。此外, 试样 MS 基质中含有一定量的金属 Al 粉, 其在升温过程中形成金属陶瓷结合, 这也会在很大程度上改善试样 MS 的高温强度。

表 2 镁铬砖 (MC) 和镁尖晶石砖 (MS) 经不同温度处理后的物理性能

Table 2 Physical properties of magnesia-chromia brick (MC) and magnesia-spinel brick (MS) after fired at different temperatures

项目	MC	MS	
体积密度/ ($g \cdot cm^{-3}$)	$110\ ^\circ C$ 24 h	3.23	3.12
	$1\ 000\ ^\circ C$ 3 h	3.17	3.11
	$1\ 600\ ^\circ C$ 3 h	3.18	3.06
显气孔率/%	$110\ ^\circ C$ 24 h	15.5	7.4
	$1\ 000\ ^\circ C$ 3 h	17.2	7.1
	$1\ 600\ ^\circ C$ 3 h	16.5	9.5
耐压强度/MPa	$110\ ^\circ C$ 24 h	51.1	124.0
	$1\ 000\ ^\circ C$ 3 h	38.2	92.6
	$1\ 600\ ^\circ C$ 3 h	45.9	67.5
线变化率/%	$1\ 000\ ^\circ C$ 3 h	0	+0.11
	$1\ 600\ ^\circ C$ 3 h	+0.23	+0.60
高温抗折强度/MPa ($1\ 450\ ^\circ C$ 1 h)	6.4	20.4	

2.3 热膨胀率

镁铬砖 MC 和镁尖晶石砖 MS 室温至 $1\ 500\ ^\circ C$ 的热膨胀率曲线见图 2。可知试样 MC 的线膨胀率随温度上升而稳步增加, 至 $1\ 500\ ^\circ C$ 达到最大值 1.78% , 这主要归因于物质本身的热胀冷缩现象; 对于试样 MS 除了物质本身的热胀冷缩现象外, 还有其基质中的烧结反应, 在 $600\ ^\circ C$ 之前, 其线膨胀率与试样 MC 的相差不大, 超过 $600\ ^\circ C$ 后, 试样 MS 因基质中先后发生金属 Al 的氧化反应和 Al_2O_3 与 MgO 的尖晶石反应, 线膨胀率开始超过试样 MC 的, 至 $1\ 500\ ^\circ C$ 达到最大值 1.96% 。

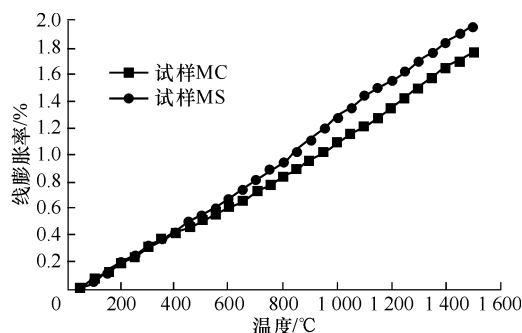


图 2 镁铬砖 (MC) 和镁尖晶石砖 (MS) 的热膨胀曲线
Fig. 2 Thermal expansion curves of magnesia-chromia brick (MC) and magnesia-spinel brick (MS)

镁尖晶石砖经高温处理后的残余线膨胀率和高温下的线膨胀率都大于镁铬砖的, 因此其在砌筑过程中需比镁铬砖预留更大的膨胀缝, 以防止其在使用过程中因膨胀过大而发生剥落现象。

2.4 抗热震性能

镁铬砖 MC 和镁尖晶石砖 MS 分别经 $1\ 100\ ^\circ C$ 水冷热震试验循环 1 次、4 次和 7 次后的形貌见图 3。从图 3 可知: 经 1 次热震后, 镁铬砖和镁尖晶石砖的

表面都未出现裂纹;经 4 次热震后,镁铬砖和镁尖晶石砖的表面分别出现了网状裂纹和树枝状裂纹,且以镁铬砖的裂纹居多;经 7 次热震后,镁铬砖和镁尖晶石砖表面的裂纹数量都未继续增加,但裂纹宽度都有不同程度的增加,尤以镁铬砖为甚。

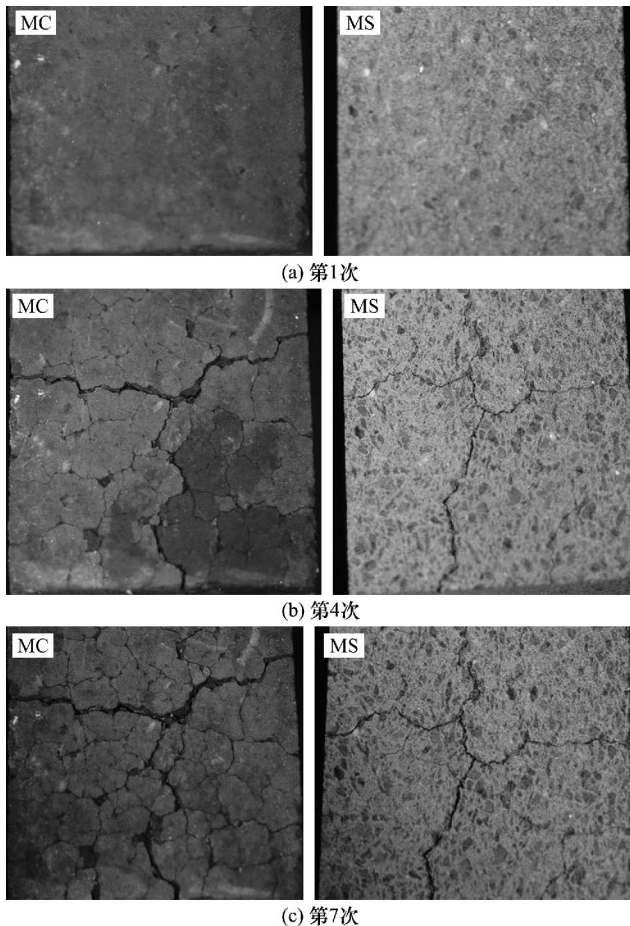


图 3 镁铬砖 (MC) 和镁尖晶石砖 (MS) 不同次数抗热震试验后的外观形貌
Fig.3 Appearance of magnesia-chromia brick (MC) and magnesia-spinel brick (MS) after different thermal shock cycles

镁尖晶石砖具有更好的抗热震性能,应归因于其基质中金属 Al 粉的塑性结合和原位尖晶石反应形成的陶瓷结合。

2.5 抗渣性能

镁铬砖 MC 和镁尖晶石砖 MS 经 1 600 °C 3 h 静态坩埚法抗渣试验后的剖面照片见图 4。由坩埚壁完好判断试样 MC 和 MS 均表现出较好的抗渣侵蚀性能,由坩埚中的残渣量判断试样 MC 的抗渣渗透性能差于试样 MS 的。

分别取某钢厂 RH 炉下线更换浸渍管、挖修下部槽时拆除的槽壁镁铬砖残砖 MC 和镁尖晶石砖残砖 MS,如图 5(原厚均为 300 mm,已将其表面切除以获得清晰的渣砖反应界面)所示,其中试样 MC 和 MS 均

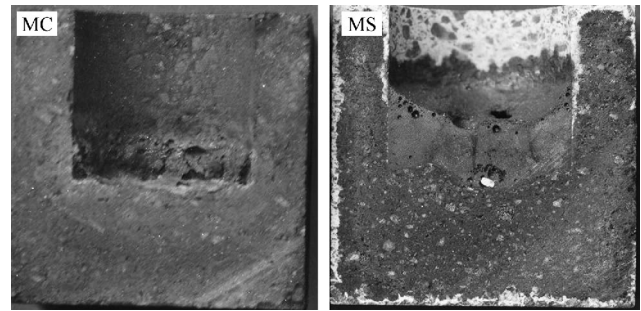


图 4 镁铬砖 (MC) 和镁尖晶石砖 (MS) 静态坩埚法抗渣试验后的剖面照片
Fig.4 Section photos of magnesia-chromia brick (MC) and magnesia-spinel brick (MS) after slag resistance test by static crucible method

使用 100 炉下线,据残砖厚度算得 MC 和 MS 的平均损毁速率分别为每炉为 0.9 和 1.0 mm。还发现,试样 MC 在离工作面端约 40 mm 处有一条平行于工作面的贯穿裂纹,而试样 MS 则不存在类似的破坏性裂纹。推测试样 MC 易被熔渣渗透而形成变质层,变质层和原砖层的热膨胀系数差异较大,因而在 RH 炉作业时,频繁的冷热交替工况下形成的应力也相差很大,从而在临界点出现该贯穿裂纹。试样 MC 中贯穿裂纹的出现最终会导致其在后续使用过程中的结构性剥落,加速其损毁速率。

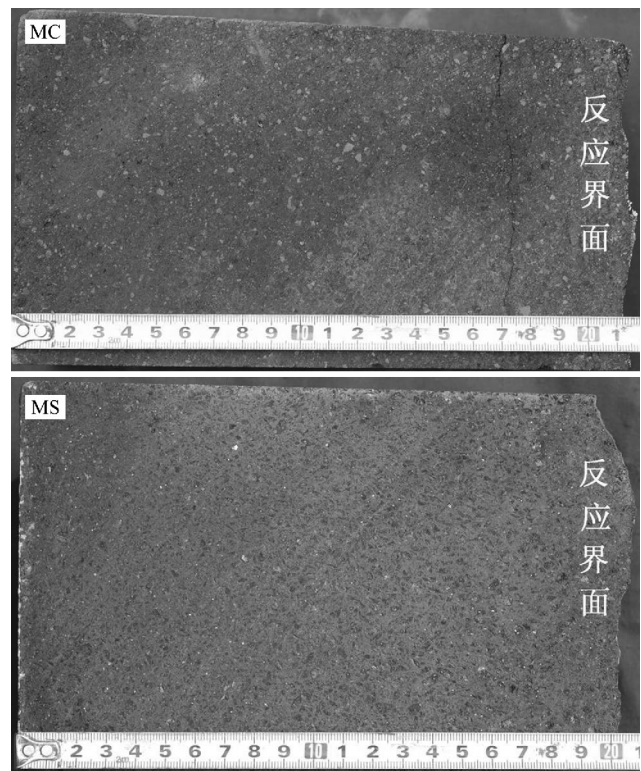
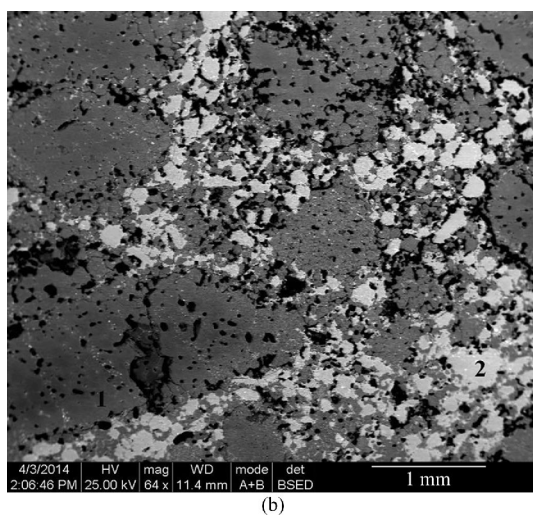
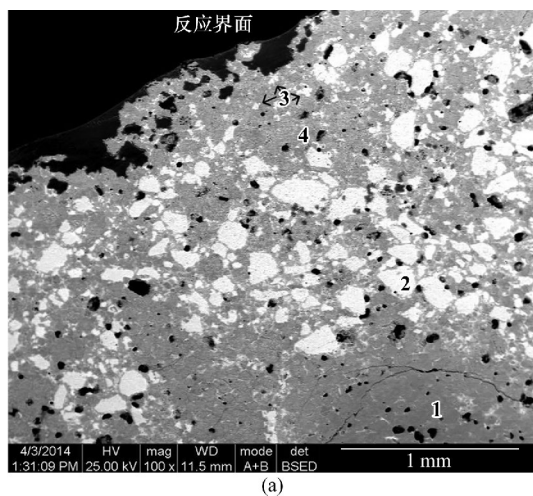


图 5 RH 炉下部槽用后镁铬砖 (MC) 和镁尖晶石砖 (MS) 的形貌
Fig.5 Appearance of used magnesia-chromia brick (MC) and magnesia-spinel brick (MS) from lower vessel of RH degasser

试样 MC 和 MS 经静态坩埚法抗渣试验后的显微结构照片分别见图 6 和图 7。由图发现:

(1) 试样 MC 已不存在明显的反应界面 见图 6(a), 熔渣基本都已渗透至其骨料和基质之间的缝隙中而形成较致密的变质层 相反原砖层的骨料和基质之间则显得疏松多孔 见图 6(b)。在变质层中, 发现主要有两种物相, 能谱显示点“3”所指白色物质的主要成分(w)为: MgO 1.51% ~ 3.68%, Al_2O_3 15.75% ~ 26.22%, SiO_2 2.42% ~ 4.53%, CaO 41.80% ~ 48.65%, TiO_2 2.17% ~ 4.31%, Cr_2O_3 0.91% ~ 1.57%, MnO 3.27% ~ 6.66%, FeO + Fe_2O_3 18.37% ~ 19.88%, 推测其物相主要为铝酸钙和铁酸钙等低熔点相; 能谱显示点“4”所指灰色物质的主要组成(w)为: MgO 27.30% ~ 27.90%, Al_2O_3 61.96% ~ 68.37%, Cr_2O_3 0.61% ~ 3.26%, MnO 1.07% ~ 1.69%, FeO + Fe_2O_3 1.71% ~ 5.55%, 断定其物相为以镁铝尖晶石为主, 其晶格中存在锰元素、铁元素和铬元素掺杂的复合尖晶石相。

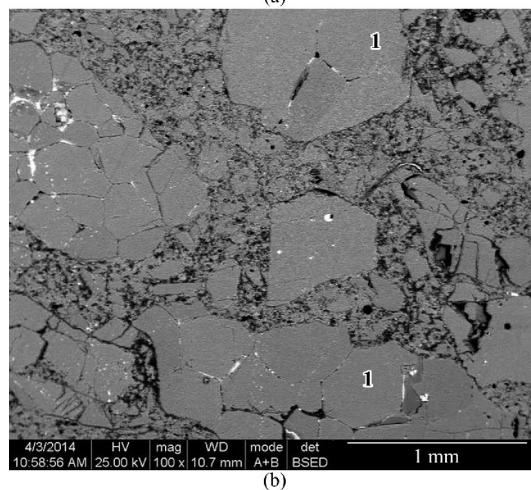
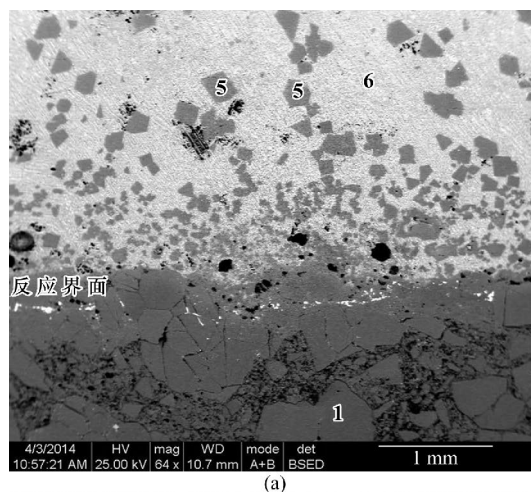


1—镁砂; 2—镁铬砂; 3—变质层 1; 4—变质层 2

图 6 用后镁铬砖的 SEM 照片
Fig. 6 SEM photos of used magnesia-chromia brick

(2) 试样 MS 存在明显的反应界面, 且在反应界面形成一层厚约 0.5 mm, 由镁砂骨料和无数大小不

一的镁铝尖晶石晶体组成的致密层, 见图 7(a)。渣层主要存在两种物相“5”和“6”, 能谱显示点“5”的主要成分(w)为: MgO 25.26% ~ 27.14%, Al_2O_3 64.69% ~ 68.75%, MnO 1.45% ~ 3.68%, FeO + Fe_2O_3 2.28% ~ 5.20%, CaO 0 ~ 0.60%, 断定其物相为以镁铝尖晶石为主, 其晶格中存在锰元素和铁元素掺杂的复合尖晶石相; 能谱显示点“6”的主要成分(w)为: MgO 2.04% ~ 2.84%, Al_2O_3 40.07% ~ 47.96%, SiO_2 5.88% ~ 8.72%, CaO 37.11% ~ 42.02%, TiO_2 0 ~ 1.44%, MnO 0.68% ~ 1.81%, FeO + Fe_2O_3 2.46% ~ 6.79%, 推测其物相主要为铝酸钙和铁酸钙等低熔点相。观察试样 MS 抗渣试验后的原砖层, 见图 7(b), 发现其仍体现出尖晶石基质紧紧包裹镁砂骨料的致密结构。



1—镁砂; 5—尖晶石; 6—渣层

图 7 用后镁尖晶石砖的 SEM 照片
Fig. 7 SEM photos of used magnesia-spinel brick

比较试样 MC 和 MS 反应界面的物相和化学成分, 发现除试样 MS 中不含 Cr_2O_3 元素外, 其他基本相似, 但两材质反应界面的显微结构形貌相差甚远。原因在于试样 MC 原砖显气孔率较大, 熔渣容易渗入 MC 的基质, 尽管在反应过程中形成了高熔点复合尖

晶石相,使熔渣变粘,但它们不能形成一个整体,因此不能有效阻止熔渣的继续渗入;而试样 MS 原砖显气孔率很低,钢渣本不易渗入其基质,而在反应界面形成的复合尖晶石又很容易聚集融合,形成一层高熔点致密层,故能有效阻止熔渣的继续渗入。

3 结论

(1) 镁铬砖属于烧成砖,其成品气孔率较大,经 1 000 和 1 600 °C 处理后的常温强度及在 1 450 °C 下的高温抗折强度均较低;经高温处理后的残余线膨胀率及在高温下的热态线膨胀率也较低。

(2) 镁尖晶石砖属于不烧砖,其成品气孔率很低,经 1 000 和 1 600 °C 处理后的常温强度及在 1 450 °C 下的高温抗折强度均较高;因存在原位尖晶石反应,其经高温处理后的残余线膨胀率及在高温下的线膨胀率较大,因而在砌筑过程中需预留合适的膨胀缝。

(3) 镁尖晶石砖因基质中存在复合的金属塑性结合和陶瓷结合,其抗热震性能优于镁铬砖的。

(4) 镁铬砖和镁尖晶石砖均具有较好的抗渣侵蚀性能,但镁铬砖因显气孔率较大,抗渣渗透性能较差,镁尖晶石砖因气孔率较低,在渣砖反应界面能形成由镁砂骨料和尖晶石晶粒组成的高熔点致密层,抗渣渗透性能也较好。

(5) 镁尖晶石砖具有取代镁铬砖成为新一代 RH

炉内衬用环保耐火材料的可行性。

参考文献

- [1] 刘浏. RH 真空精炼工艺与装备技术的发展[J]. 钢铁, 2006, 41(8): 1-11.
- [2] 汪宁, 闫文龙. RH-KTB 耐材长寿技术研究及应用[J]. 宝钢技术, 2002(3): 22-25.
- [3] 田文洲. RH 真空炉耐材使用寿命的影响因素及改进措施[J]. 金属世界, 2009(1): 31-34.
- [4] 王建东, 潘波, 杨晓峰. RH 炉用高级镁铬砖的研究与侵蚀机理分析[J]. 炼钢, 2007, 23(4): 43-46.
- [5] 黄会发, 魏季和, 郁能文, 等. RH 精炼技术的发展[J]. 上海金属, 2003, 25(6): 6-10.
- [6] 王洪芳. 攀钢 RH 炉用耐火材料的现状、损毁机理和发展[J]. 耐火材料, 2009, 43(5): 386-388.
- [7] 陈浩, 王玺堂, 程鹏. 冶金炉用镁铬砖污染防治及损毁机理分析[J]. 材料导报, 2009, 23(2): 496-499.
- [8] 曹爱梅, 王杰曾, 袁林, 等. 水泥窑用镁铬砖 Cr^{6+} 化合物的化学性质和解毒[J]. 水泥, 2004(5): 8-11.
- [9] 郑贻裕, 牟济宁, 沈钟铭. 加强耐火材料研发技术应用, 适应宝钢炼钢技术发展[J]. 耐火材料, 2011, 45(5): 345-349.
- [10] 方斌祥, 牟济宁, 郑贻裕, 等. RH 炉无铬耐火材料的研究进展[C]//第十三届全国耐火材料青年学术报告会暨 2012 年六省市金属(冶金)学会耐火材料学术交流会议论文集, 郑州, 中国, 2012: 375-380.
- [11] 赵明, 陈荣荣, 沈钟铭, 等. 宝钢 RH 精炼炉用耐火材料无铬化的实现[J]. 耐火材料, 2013, 47(6): 433-436.

Service performance comparison of magnesia-spinel brick and magnesia-chromia brick used for RH degasser/Fang Binxiang, Zhu Yuenan, Yin Mingqiang, Cheng Wenyong, Xue Junzhu, Shen Mingke//Naihuo Cailiao. -2015, 49(2): 101

Abstract: The apparent porosity, mechanical strength, linear change rate, thermal shock resistance and slag resistance of the magnesia-spinel brick and magnesia-chromia brick used for RH degasser were compared. The results show that: (1) the magnesia-spinel brick fired at different temperatures has lower apparent porosity and higher mechanical strength than the magnesia-chromia brick; (2) the permanent linear expansion rate after 1 600 °C heat-treatment and thermal linear expansion rate from room temperature to 1 500 °C of the magnesia-spinel brick are higher than those of the magnesia-chromia brick; (3) the magnesia-spinel brick has better thermal shock resistance and slag penetration resistance, and comparative slag corrosion resistance than the magnesia-chromia brick. So the magnesia-spinel brick can replace the magnesia-chromia brick as a new generation of environmental-friendly refractory lining material for RH degasser.

Key words: RH degasser; magnesia-chromia brick; magnesia-spinel brick; service performance

First author's address: Zhejiang Zili Co., Ltd., Shangyu 312300, Zhejiang, China