

低钙电熔镁钙砂与高钙烧结镁钙砂制备的 MgO - CaO - C 砖抗渣性对比

潘波^{1,2)} 尹国祥²⁾ 王健东^{1,2)} 高心魁²⁾ 孙加林¹⁾

1) 北京科技大学材料科学与工程学院 北京 100083

2) 营口青花耐火材料股份有限公司 辽宁大石桥 115100

摘要 以粒度均为 5~3、3~1、≤1 mm 的电熔镁砂和低钙电熔镁钙砂($w(\text{CaO}) \approx 20\%$)或高钙烧结镁钙砂($w(\text{CaO}) \approx 50\%$)为骨料,鳞片石墨、电熔镁砂粉为基质,保持骨料与基质的质量比为 7:3,采用加入量为 30%、40%、55%、70% 的低钙电熔镁钙砂或高钙烧结镁钙砂分别取代电熔镁砂骨料制备 CaO 含量不同的 MgO - CaO - C 砖,利用回转抗渣法对比了这两种砖抗 CaO - SiO₂ 渣的侵蚀性能,并对残砖进行了 SEM 分析。结果表明:随着两种镁钙砂含量的增加,低钙电熔料制备的 MgO - CaO - C 砖抗渣侵蚀性能及挂渣性能均逐渐增强,而高钙烧结料制备的 MgO - CaO - C 砖抗渣侵蚀性能却降低;在镁钙砂加入量相同的情况下,低钙电熔料制备的 MgO - CaO - C 砖抗渣侵蚀性能及挂渣性能均远远好于高钙烧结料制备的 MgO - CaO - C 砖;MgO - CaO - C 砖在 CaO - SiO₂ 渣中的蚀损主要是 MgO 在渣中的溶解,其溶解速度取决于镁砂及镁钙砂的致密度, MgO 的晶粒粒径,镁钙砂中 CaO 的分布;只有当镁钙砂的致密度较高时,其抗 CaO - SiO₂ 渣侵蚀的优势才能体现出来。

关键词 镁钙砂,抗渣侵蚀,溶解,致密度

MgO - CaO - C 砖是一种被广泛应用在 SKF 和 LF - VD 等各种精炼钢包上的耐火材料,精炼不锈钢时,钢渣的主要成分为 CaO - SiO₂ 渣。MgO - CaO - C 砖抗 CaO - SiO₂ 渣侵蚀机理为^[1-2]:镁钙砂与 CaO - SiO₂ 渣接触时,游离的 CaO 优先与 SiO₂ 反应生成高熔点的 Ca₂SiO₄ (2 130 ℃) 而提高了渣的黏度,从而阻止渣进一步向试样内部渗透。为了提高其抗低碱度 CaO - SiO₂ 渣性能,国内外研究者都致力于提高 CaO 的含量,有的公司生产的 MgO - CaO - C 砖中 CaO 含量甚至高达 50% (w)。但是,由于 CaO 含量高, MgO - CaO - C 砖很容易水化,所以,必须做很好的防水化措施才行,如真空热塑包装,这无疑增加了生产的难度与成本。为了便于生产,需要一种 CaO 含量低且使用效果可以和高 CaO 含量媲美的 MgO - CaO - C 砖。鉴于 CaO 含量高的 MgO - CaO - C 砖一般以 $w(\text{CaO}) \approx 50\%$ 的烧结镁钙砂为原料,本工作将其与以 $w(\text{CaO}) \approx 20\%$ 的电熔镁钙砂为原料的 MgO - CaO - C 砖的抗渣性能进行了对比,以便能进一步优化低钙 MgO - CaO - C 砖的抗渣性能。

(5~3、3~1、≤1 mm) 为骨料,电熔镁砂细粉 (≤0.088 mm)、196 鳞片石墨 (固定碳质量分数为 96.21%,灰分质量分数为 2.59%) 为基质,无水热塑性酚醛树脂、乌洛托品为结合剂。主要原料的理化性能及显微结构分别见表 1、图 1。

表 1 主要原料的理化性能
Table 1 Chemical and physical properties of main starting materials

原料	化学组成 (w)/%						颗粒体积密度/ ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)
	MgO	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	I. L.	
电熔镁砂	97.39	0.92	0.23	0.62	0.70	0.14	3.47
电熔镁钙砂	76.36	21.76	0.30	0.97	0.43	0.18	3.41
烧结镁钙砂	41.18	56.95	0.52	0.61	0.48	0.23	3.22

由图 1 可以看出,烧结镁钙砂的气孔多且大,其致密度远远小于电熔镁砂及电熔镁钙砂,这与表 1 的结果一致。在图 1(a) 中,灰色的为方镁石,灰白色的为 MgO - CaO - SiO₂ 液相,方镁石晶粒粗大,发育完整,液相以薄膜形态存在于方镁石之间。在图 1(b)、(c) 中,灰色的为方镁石,白色的或灰白色的为方钙石,电熔镁钙砂中的方钙石形成连续相而将方镁石包裹;烧结镁钙砂的方镁石呈“孤岛状”分布在方钙石之间。

1 试验

1.1 原料

试验以电熔镁砂、电熔镁钙砂或烧结镁钙砂

* 潘波:男,1967年生,博士研究生,高级工程师。

E-mail: qhpanbo@sohu.com

收稿日期:2008-08-12

编辑:周丽红

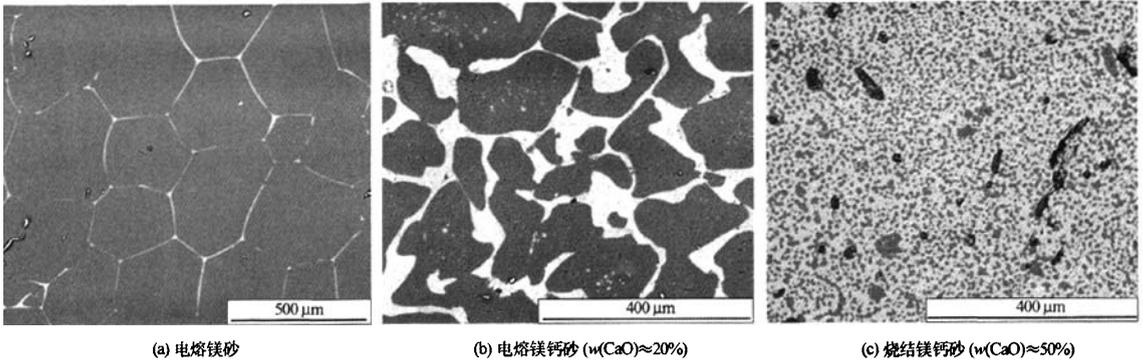


图1 电熔镁砂与镁钙砂的SEM照片
Fig.1 SEM photographs of fused magnesia and doloma

1.2 试样的制备

按表2配料,将泥料用630 t的摩擦压砖机成型为230 mm × 115 mm × 65 mm的试样,成型后在隧道干燥窑内于260 °C烘烤12 h,最后将试样在石蜡中于70 °C浸泡30 min,以防防水化。

表2 试样的配料组成(w)
Table 2 Compositions of specimens %

试样编号	F1	F2	F3	F4	S1	S2	S3	S4
电熔镁砂骨料	40	30	15	0	40	30	15	0
电熔镁钙砂骨料	30	40	55	70	0	0	0	0
烧结镁钙砂骨料	0	0	0	0	30	40	55	70
电熔镁砂细粉	22	22	22	22	22	22	22	22
196 鳞片石墨	8	8	8	8	8	8	8	8
酚醛树脂(外加)	4	4	4	4	4	4	4	4
乌洛托品(外加)	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
CaO 含量	6	8	11	14	15	20	28	35

1.3 抗渣试验

采用回转抗渣法检测试样的抗渣性能。将被检测的砖切成具有梯形断面的长为115 mm条形试样,梯形断面的上底为56 mm,下底为80 mm,高为50 mm。试验用钢渣的化学组成(w):SiO₂ 61.42%, CaO 30.46%, CaF₂ 2.49%, MgO 4.19%, Al₂O₃ 0.97%, Cr₂O₃ 0.11%, MnO 0.15%, Fe₂O₃ 0.21%; m(CaO) : m(SiO₂) = 0.5。为了加重渣对试样的侵蚀程度,每隔30 min将回转炉的渣倒掉换新渣,每次加渣0.6 kg,试验温度为1750 °C,时间为4 h。试验后计算每个试样的平均侵蚀指数及最大侵蚀指数,侵蚀指数 = (L₀ - L₁) / L₀ × 100 (L₀为试验前试样厚度, L₁为试验后试样残厚);侵蚀指数代表试样受侵蚀的程度,侵蚀指数越小,抗渣侵蚀性能越好。最后,对残砖侵蚀最严重处进行SEM分析。

指数见图2。由图2(a)可见,在两种镁钙砂加入量相同时,用低钙电熔料制备的MgO - CaO - C砖的残厚明显大于用高钙烧结料制备的MgO - CaO - C砖的残厚,即低钙电熔料制备的MgO - CaO - C砖抗CaO - SiO₂渣侵蚀性能较好,而且,用低钙电熔料制备的MgO - CaO - C砖的表面挂一层薄薄的渣,而高钙烧结料制备的MgO - CaO - C砖表面基本上看不到渣。可见,低钙电熔料制备的MgO - CaO - C砖挂渣性能较好。

从图2(b)可以看出,对于低钙电熔料制备的MgO - CaO - C砖,随着砖中CaO含量的增加,侵蚀指

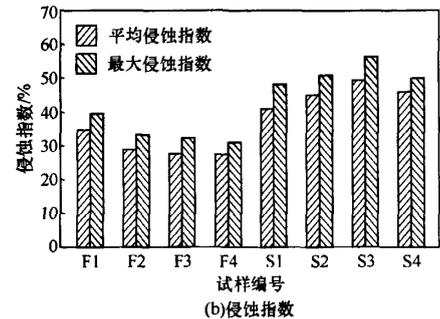
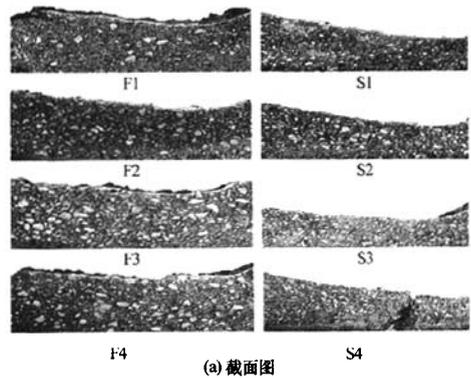


图2 试样受CaO - SiO₂渣侵蚀后的截面图及侵蚀指数
Fig.2 Section appearance and corrosion index of specimens corroded by CaO - SiO₂ slag

2 结果与讨论

2.1 抗渣侵蚀性能的对比分析

各试样受CaO - SiO₂渣侵蚀后的截面图及侵蚀

数越来越小,说明其抗渣侵蚀性能逐渐增强,但是,当砖中 $w(\text{CaO}) > 8\%$ 时,增强的幅度不是很大;而对于高钙烧结料制备的 $\text{MgO} - \text{CaO} - \text{C}$ 砖,随着砖中 CaO 含量的增加,侵蚀指数越来越大,说明其抗渣侵蚀性能逐渐降低,直至 CaO 含量为 35% (w) 才有所增强。

2.2 显微结构分析

图3为侵蚀后试样的 SEM 照片。可以看出,随着 CaO 含量的增加,低钙电熔料制备的 $\text{MgO} - \text{CaO} -$

C 砖渣层的厚度逐渐增加,即挂渣性能逐渐增强;而高钙烧结料制备的 $\text{MgO} - \text{CaO} - \text{C}$ 砖渣层的厚度先增加后减小,当 CaO 含量为 28% 时,砖的挂渣性能最佳。在镁钙砂加入量相同时,低钙电熔料制备的 $\text{MgO} - \text{CaO} - \text{C}$ 砖渣层的厚度明显大于高钙烧结料制备的。挂渣能阻止石墨直接与熔渣接触而氧化脱碳。因此,低钙电熔料制备的 $\text{MgO} - \text{CaO} - \text{C}$ 砖挂渣性能较好,其脱碳程度也较小。

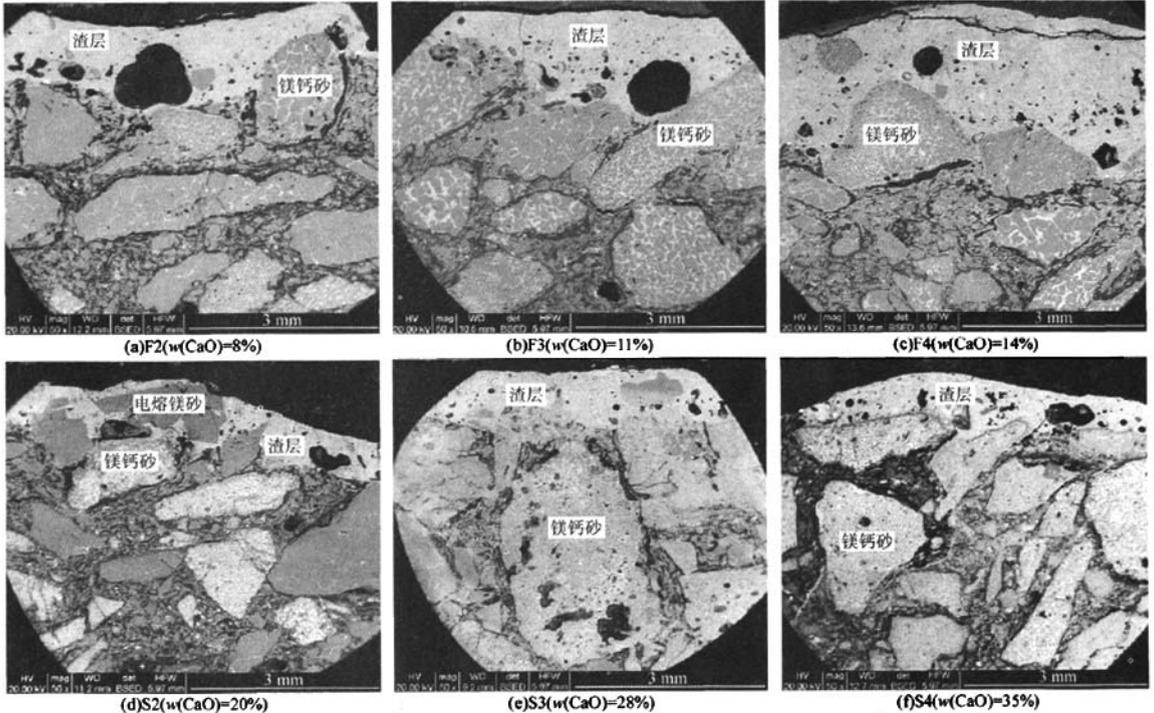


图3 试样受 $\text{CaO} - \text{SiO}_2$ 渣侵蚀后的 SEM 照片

Fig.3 SEM photographs of specimens corroded by $\text{CaO} - \text{SiO}_2$ slag

从图3(e)、(f)可以看到,靠近渣层处的烧结镁钙砂颗粒周边有很明显的裂缝,这主要是由钢渣将其周围的石墨氧化所致;而由图3(a)~(c)可见,靠近渣层处的电熔镁钙砂颗粒周边的裂缝较小,其与周边的结合性明显好于烧结镁钙砂。渣层处的镁钙砂颗粒与周边结合性越差,渣就越容易沿其裂缝渗透到试样内部,而加速对试样的侵蚀。

图4为侵蚀后试样 F2、S2 的面扫描元素分布图。可以看出,试样 F2、S2 渣层处的镁钙砂颗粒完整,从渣层处 SiO_2 、 CaO 的面分布来看,镁钙砂中 CaO 分布处没有 SiO_2 ,说明 SiO_2 对渣层处的镁钙砂基本上没有渗透,因此, $\text{MgO} - \text{CaO} - \text{C}$ 砖有着良好的抗低碱度 $\text{CaO} - \text{SiO}_2$ 渣侵蚀性能。虽然电熔镁钙砂与烧结镁钙砂抗渣侵蚀机理一样,但电熔镁钙砂的主晶相方镁

石与次晶相方钙石结合强度较高,使得其与钢渣反应生成的低熔物只能填充在主晶相的夹角处,使低熔物较难与渣接触,很难形成大面积液相,因此,电熔镁钙砂的抗渣侵蚀性能较好^[3]。

由图4(b)可知,渣层处的电熔镁砂中的 MgO 面分布处没有 SiO_2 ,说明电熔镁砂抗 SiO_2 的渗透性能也很好。

2.3 $\text{MgO} - \text{CaO} - \text{C}$ 在渣中的溶解行为分析

各试样渣层处的 EDS 分析见表3。可以看出,两种不同类型的 $\text{MgO} - \text{CaO} - \text{C}$ 残渣渣层的组成很接近;随着镁钙砂含量的增加,渣层处的 MgO 含量皆逐渐减小, CaO 含量皆逐渐增加,但是两者变化的幅度不大。将表3与渣的原始组成进行对比可以发现,渣中 MgO 的含量大大增加,而 CaO 的含量变化很小,这

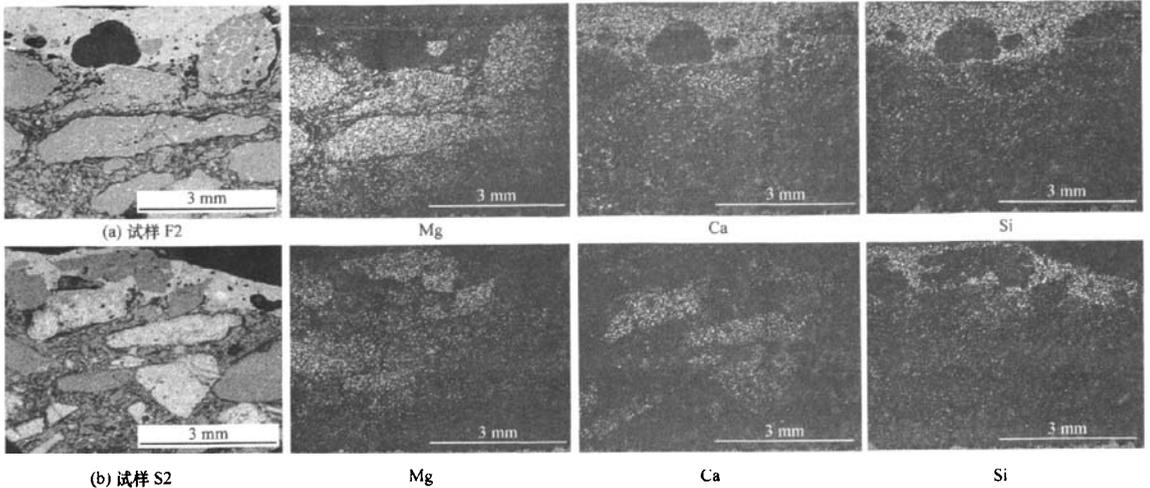


图 4 图 3 中试样 F2、S2 的面扫描元素分布图
Fig. 4 EDS patterns of line-by-line scanning of specimens F2 and S2 in Fig. 3

说明对低碱度 CaO - SiO₂ 渣来说, MgO - CaO - C 砖的蚀损主要是 MgO 在渣中的溶解。

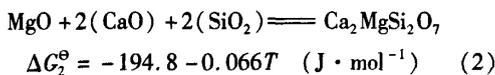
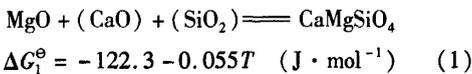
CaO - SiO₂ 渣侵蚀的性能理应较好。但是, MgO - CaO - C 砖受渣侵蚀的程度最终受控于电熔镁砂、烧结镁钙砂及电熔镁钙砂中的 MgO 在渣中的溶解扩散速度。

表 3 各试样渣层的 EDS 分析(w)

试样编号	MgO	SiO ₂	CaO	m(CaO):m(SiO ₂)	%
F1	28.69	42.16	29.15	0.74	
F2	27.13	43.05	29.82	0.74	
F3	26.82	41.94	31.24	0.80	
F4	24.08	43.23	32.69	0.81	
S1	30.14	39.77	30.09	0.81	
S2	28.39	40.65	30.96	0.82	
S3	27.06	41.68	31.26	0.80	
S4	25.01	42.67	32.32	0.81	

MgO 在渣中的溶解速度取决于镁砂及镁钙砂的致密度、MgO 的晶粒粒径以及镁钙砂中 CaO 的分布: 镁(或钙)砂的致密度越差, MgO 扩散的阻力越小, 而且致密度越差, 渣越容易渗透到试样内部, 从而使石墨被钢渣氧化而脱碳的程度也就越大, 使得试样的结构变得越疏松, 加速了渣的渗透, 进而使得 MgO 越容易扩散到渗进的渣中; MgO 的晶粒越小, 其比表面积与活性越大, 扩散速度也就越大; 镁钙砂中的 CaO 若呈连续相分布, 就能将 MgO 与渣隔离开来, 而避免其直接溶解在渣中。虽然烧结镁钙砂的 CaO 呈连续相分布, 但由于其致密度差, 渣非常容易渗透进来, 因此, CaO 对 MgO 的保护作用体现不出来。而电熔镁钙砂与电熔镁砂的致密度及方镁石晶粒的粒径皆远远大于烧结镁钙砂, 因此, 前两者在渣中的溶解速度远远小于烧结镁钙砂的。所以, 对于高钙烧结镁钙砂制备的 MgO - CaO - C 砖来说, 随着烧结镁钙砂含量的增加, 其在 CaO - SiO₂ 渣中溶解的程度逐渐增加, 即抗 CaO - SiO₂ 渣侵蚀性能逐渐下降, 直至 CaO 质量分数达 35% 时才有增强。电熔镁钙砂与电熔镁砂的致密度相当, 但前者的 CaO 呈连续相分布而对 MgO 具有保护作用, 前者在渣中的溶解速度小; 因此, 对于低钙电熔料制备的 MgO - CaO - C 砖来说, 随着电熔镁钙砂含量的增加, 其抗 CaO - SiO₂ 渣侵蚀性能逐渐增强。

由 MgO - CaO - SiO₂ 三元相图可知, 表 3 中各试样的渣层组成位于 CaMgSiO₄ (A) - Ca₂MgSi₂O₇ (B) - MgSi₂O₅ (C) 三角形区域, 靠近 AB 边。所以, 试样 F1 ~ S4 的渣层主要是钙镁橄榄石 (A) 与镁黄长石 (B) 的混合物, 两者的最低共熔点为 1 360 °C, 远远低于试验温度。因此, MgO - CaO - C 砖中的 MgO 与 CaO - SiO₂ 渣反应生成 MgO - CaO - SiO₂ 低熔物而熔蚀于渣中。MgO 与渣的反应如下^[4]:



在侵蚀试验温度 1 750 °C (2 023 K) 下, 式(1) ~ (2) 的 $\Delta G^\ominus < 0$, 因此, 上述反应能进行。

单从化学热力学来讲, 由于 MgO 能与 CaO - SiO₂ 渣反应生成 MgO - CaO - SiO₂ 低熔点化合物, 因此, 镁钙砂抗 CaO - SiO₂ 渣侵蚀的性能理应好于电熔镁砂, 且高钙烧结镁钙砂制备的 MgO - CaO - C 砖抗

3 结论

(1) 随着 CaO 含量的增加, 低钙电熔料制备的

MgO - CaO - C 砖抗 CaO - SiO₂ 渣的侵蚀性能及挂渣性能皆增强,而高钙烧结构制备的 MgO - CaO - C 砖抗 CaO - SiO₂ 渣侵蚀性能却先降低,直至 CaO 质量分数达 35% 时才有所增强;在镁钙砂加入量相同的情况下,低钙电熔料制备的 MgO - CaO - C 砖抗 CaO - SiO₂ 渣侵蚀性能及挂渣性能皆优于高钙烧结构制备的。

(2) MgO - CaO - C 砖在 CaO - SiO₂ 渣中的熔损主要是 MgO 在渣中的溶解,其溶解速度取决于镁砂及镁钙砂的致密度、MgO 的晶粒粒径及镁钙砂中 CaO 的分布。镁砂及镁钙砂中的 MgO 在渣中的溶解速度由小到大依次为:电熔镁钙砂 < 电熔镁砂 < 烧结镁钙砂,故随着镁钙砂含量的增加,低钙电熔料制备的 MgO - CaO - C 在渣中的溶解度变小,而高钙烧结构

制备的 MgO - CaO - C 砖的溶解度增加。因此,只有当镁钙砂的致密度较高时,用其制备的 MgO - CaO - C 砖抗 CaO - SiO₂ 渣侵蚀的优势才能体现出来。

致谢:感谢高振昕老师对本文的悉心指导!

参考文献

- [1] 王庆贤,马乐天,于平,等. 镁钙碳砖在 LF - VD 精炼炉渣线部位的试用[J]. 耐火材料,1998,32(3):151 - 152,148.
- [2] 刘建辉,苏树红,陶绍平,等. 钢包内衬用 MgO - CaO - C 砖的开发与应用[J]. 耐火材料,2002,36(4):221 - 223.
- [3] 白建军. 电熔法合成镁钙砂研究[J]. 宝钢科技,2006,27(2):34 - 38.
- [4] 李晓明. 耐火材料应用热力学计算[M]. 武汉:武汉工业大学出版社,1991:54.

Comparison of slag corrosion resistance of MgO - CaO - C bricks prepared using fused doloma or sintered doloma/Pan Bo, Yin Guoxiang, Wang Jiandong, *et al*//Naihuo Cailiao. -2009,43(3):170

Two different MgO - CaO - C bricks with different CaO content were prepared with fused magnesite and fused doloma ($w(\text{CaO}) \approx 20\%$) or sintered doloma ($w(\text{CaO}) \approx 50\%$) as aggregate (grain size: 5 - 3, 3 - 1, ≤ 1 mm), flake graphite and fused magnesite powder as matrix. Based on fixed mass ratio of aggregate to matrix of 7:3, fused magnesite aggregate was partially substituted by fused doloma or sintered doloma with additions of 30%, 40%, 55%, 70%, respectively. Corrosion resistance to CaO - SiO₂ slag of the two different MgO - CaO - C bricks was compared by rotary corrosion test. Residual specimens were analyzed by SEM. The results show that with the increase of CaO content, slag corrosion resistance of MgO - CaO - C brick with fused doloma is enhanced, however, slag corrosion resistance of MgO - CaO - C brick with sintered doloma decreases. With the same addition of doloma, slag corrosion resistance and slag adhesion of MgO - CaO - C bricks with fused doloma are far better than those with sintered doloma. The corrosion damage of MgO - CaO - C brick in CaO - SiO₂ slag is mainly the dissolution of MgO. Dissolution rate lies on density of magnesite and doloma, grain size of MgO and CaO distribution in doloma. Only the density of doloma is high enough, can the advantage of corrosion resistance to CaO - SiO₂ slag of MgO - CaO - C brick be exerted.

Key words: Doloma, Slag corrosion resistance, Dissolution, Density

Author's address: College of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

对比

作者: [潘波](#), [尹国祥](#), [王健东](#), [高心魁](#), [孙加林](#)
作者单位: [潘波, 王健东\(北京科技大学材料科学与工程学院, 北京, 100083; 营口青花耐火材料股份有限公司, 辽宁大石桥, 115100\)](#), [尹国祥, 高心魁\(营口青花耐火材料股份有限公司, 辽宁大石桥, 115100\)](#), [孙加林\(北京科技大学材料科学与工程学院, 北京, 100083\)](#)
刊名: [耐火材料](#) **ISTIC** **PKU**
英文刊名: [REFRACTORIES](#)
年, 卷(期): 2009, 43 (3)
被引用次数: 1次

参考文献(4条)

1. [李晓明](#) [耐火材料应用热力学计算](#) 1991
2. [白建军](#) [电熔法合成镁钙砂研究](#) 2006 (02)
3. [刘建辉](#); [苏树红](#); [陶绍平](#) [钢包内衬用MgO-CaO-C砖的开发与应用](#) [期刊论文] - [耐火材料](#) 2002 (04)
4. [王庆贤](#); [马乐天](#); [于平](#) [镁钙炭砖在LF-VD精炼炉渣线部位的试用](#) 1998 (03)

引证文献(2条)

1. [徐宁](#) [抗渣性耐火材料的研究进展](#) [期刊论文] - [现代技术陶瓷](#) 2010 (4)
2. [徐宁](#) [抗渣性耐火材料的研究进展](#) [期刊论文] - [现代技术陶瓷](#) 2010 (4)

本文链接: http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical_nhc1200903003.aspx