

成分对 $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{C}$ 耐火材料 抗侵蚀性能的影响

赵树茂, 梅国晖, 张 玖, 谢 植
(东北大学 信息科学与工程学院, 辽宁 沈阳 110819)

摘 要: 除工作环境外,原料配比对 $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{C}$ 材料抗侵蚀性能具有重要影响. 采用不同杂质含量的电熔镁砂原料,按照不同 C 含量和 Al_2O_3 含量制备 $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{C}$ 试样. 通过转动试样浸渣方法测得不同试样在富 CaO 熔渣中的侵蚀速率,从而研究了成分对抗侵蚀性能的影响. 结果表明抗侵蚀性能随着镁砂杂质含量的增加而迅速降低,随着碳含量以及 Al_2O_3 含量的增加而先增加后降低. 过多的 Al_2O_3 导致了熔渣黏度下降,而过多的碳导致了空隙率增大. 根据上述结果,在富 CaO 熔渣中 $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{C}$ 材料理想的 Al_2O_3 质量分数为 10%~30%,理想的 C 质量分数为 10%~20%.

关 键 词: 镁铝碳;抗侵蚀性能;动态侵蚀实验;C 含量;骨料溶解

中图分类号: TB 35

文献标志码: A

文章编号: 1005-3026(2015)09-1269-04

Effects of Composition on Corrosion Resistance of $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{C}$ Refractory

ZHAO Shu-mao, MEI Guo-hui, ZHANG Jiu, XIE Zhi

(School of Information Science & Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, China. Corresponding author: ZHAO Shu-mao, E-mail: zsmql123@139.com)

Abstract: The proportion of raw materials has an important influence on corrosion resistance of $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{C}$ refractory besides working conditions. $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{C}$ samples were prepared with different type of fused magnesia and various amounts of Al_2O_3 and graphite. Their corrosion rates in CaO-rich slag were investigated by rotating the samples in the molten slag. The effect of composition on the corrosion resistance of $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{C}$ refractory was studied. The results showed that the corrosion resistance decreases as the magnesia's impurity increases. And with the increase of Al_2O_3 and graphite content, the corrosion resistance increases firstly and then decreases. Excessive Al_2O_3 results in viscosity decrease of slag, and excessive graphite results in porosity increase. Thus, for $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{C}$ refractory that used under CaO-rich slag, the ideal Al_2O_3 content is 10%~30% and the graphite content is 10%~20%.

Key words: $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{C}$; corrosion resistance; dynamic corrosion test; carbon content; aggregate dissolution

由电熔镁砂、电熔刚玉和鳞片石墨制成的 $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{C}$ (MAC) 以及 $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO} - \text{C}$ (AMC) 耐火材料因具有优良的抗热震性能和抗侵蚀性能而被广泛应用于炼钢(钢包衬)和连铸(浸入式水口及塞棒)生产过程^[1]. MAC 耐火材料的抗侵蚀性能一方面得益于材料中的石墨不易

被熔渣侵蚀,从而限制了熔渣渗透;另一方面, MgO 与 Al_2O_3 反应生成镁铝尖晶石的过程伴随有体积膨胀,进一步堵塞了熔渣渗透通道^[2-4].

尽管 MAC 耐火材料具有上述优点,但同时又有易被氧化及被富 CaO 熔渣侵蚀的缺点. 材料氧化脱碳后,脱碳层气孔成为熔渣向内渗透的通

收稿日期: 2014-07-30

基金项目: 国家自然科学基金重点资助项目(2013ZC001); 国家自然科学基金资助项目(61473075).

作者简介: 赵树茂(1983-),男,辽宁沈阳人,东北大学博士后研究人员; 谢 植(1957-),男,辽宁沈阳人,东北大学教授,博士生导师.

道,而脱碳层气孔率是原气孔率和碳的体积分数之和,因此过高的碳含量会导致 MAC 材料抗侵蚀性能降低^[5-8]. MAC 材料中的电熔刚玉能和熔渣中的 CaO 反应生成 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$, $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 等低熔物^[9]. 此外,使用经验表明镁砂的杂质也对 MAC 耐火材料的抗侵蚀性有重要影响. 而目前关于 MAC 耐火材料成分对其侵蚀速率影响研究尚少. 因此,本文研究了具有不同杂质、石墨和 Al_2O_3 含量的 MAC 耐火材料侵蚀速率,并对熔渣侵蚀机理进行分析.

1 实验材料和实验方法

以三种电熔镁砂、电熔白刚玉和鳞片石墨作为基本原料,其成分如表 1 所示. 将基本原料和酚醛树脂结合剂混合,通过冷等静压成型制成圆柱形试样,在 $950\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理去除挥发分. 不同成分试样的侵蚀速率通过动态转动试样浸渣法检测,实验装置如图 1 所示. 实验采用两种中间包覆盖剂作为侵蚀熔渣,其成分如表 2 所示. 经过 2 h 侵蚀,测量侵蚀深度并观察试样的显微结构.

表 1 原料的化学成分(质量分数)
Table 1 Chemical composition of basic raw materials %

成分	Al_2O_3	MgO	C	CaO	SiO_2	Na_2O
电熔刚玉	99.24	0.10	—	0.03	0.12	0.12
DMS-95	0.03	94.94	—	1.98	1.72	0.15
DMS-97	0.05	96.89	—	1.49	0.37	0.11
DMS-98.5	0.05	98.72	—	0.52	0.12	0.07
鳞片石墨	0.22	—	97.57	0.13	0.60	0.53

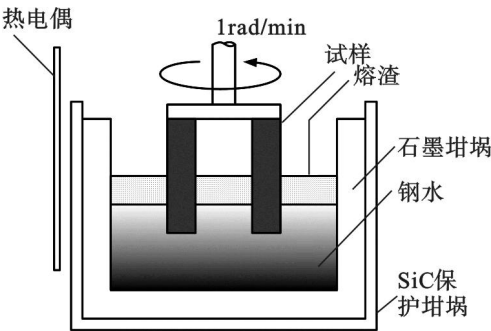


图 1 动态抗渣实验装置
Fig. 1 Dynamic corrosion test apparatus

表 2 熔渣的化学成分(质量分数)
Table 2 Chemical composition of slag %

型号	CaO	MgO	SiO_2	Al_2O_3	T-Fe	F
XL-29	28.31	3.37	17.21	23.60	8.09	1.07
GM-02	47.31	2.21	11.42	2.87	7.21	2.43

2 结果与讨论

2.1 镁砂杂质含量的影响

不同型号镁砂制得的 MAC 试样成分如表 3 所示,其侵蚀速率实验结果如图 2 所示. 由图 2 可知,随着杂质含量降低,试样的侵蚀速率明显降低. 由图 3 可知,在电熔镁砂中杂质主要聚集于晶

表 3 不同型号镁砂制得试样的成分(质量分数)
Table 3 Ingredients of MAC sample with different type of magnesia %

成分	试样 1	试样 2	试样 3
DMS-95	60	—	—
DMS-97	—	60	—
DMS-98.5	—	—	60
电熔刚玉	20	20	20
鳞片石墨	20	20	20

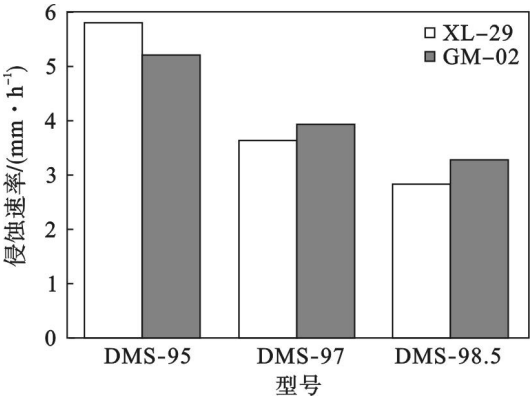


图 2 不同型号镁砂制得的 MAC 试样侵蚀速率
Fig. 2 Corrosion rate of MAC refractories prepared by different type of magnesia

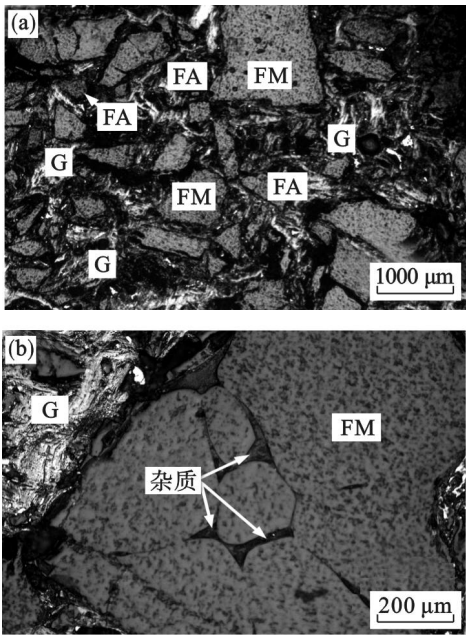


图 3 MAC 耐火材料的显微结构
Fig. 3 Microstructure of MAC refractories
(FM-电熔镁砂, FA-电熔刚玉, G-鳞片石墨)
(a) 一石墨基质中的骨料; (b) 一含杂质的电熔镁砂.

界,并可延伸至晶粒内部.而当电熔镁砂被熔渣侵蚀时,晶界是侵蚀容易发生的位置.在高温下,电熔镁砂可溶解到晶界杂质中,并扩散至外界熔渣中.因此,少量的杂质即可对骨料溶解速率产生较大影响.

2.2 Al_2O_3 含量的影响

将如表 4 所示的具有不同 Al_2O_3 与 MgO 质量比的 MAC 耐火材料进行抗侵蚀性能实验,其侵蚀速率实验结果如图 4 所示.

表 4 不同 Al_2O_3 含量的 MAC 试样成分(质量分数)
Table 4 MAC samples with different Al_2O_3 content %

成分	试样 4	试样 5	试样 6	试样 7	试样 8
电熔镁砂	80	70	60	50	40
电熔刚玉	0	10	20	30	40
鳞片石墨	20	20	20	20	20
$m(\text{Al}_2\text{O}_3)/m(\text{MgO})$	0	0.14	0.33	0.60	1.0

Al_2O_3 能提高熔渣黏度和堵塞熔渣渗透通道,但在高 CaO 覆盖剂下, Al_2O_3 比 MgO 更易被熔渣侵蚀. 由图 4 可知,当 Al_2O_3 加入量达到 10% 后,传感器的抗侵蚀性明显提高,这可能是由于 Al_2O_3 加入量已能饱和渗透熔渣. 此时 Al_2O_3 颗粒脱落或在饱和熔渣中析出后,以小颗粒的形式存在,从而提高了熔渣黏度,抑制了熔渣渗透^[10]. 而当 Al_2O_3 加入量超过 30% 后,进一步增加 Al_2O_3 所带来的效果已无法弥补其易被 CaO 侵蚀的缺点,此时传感器的侵蚀速率开始急剧增加. 随着覆盖剂碱度增加, Al_2O_3 的负面作用越加明显.

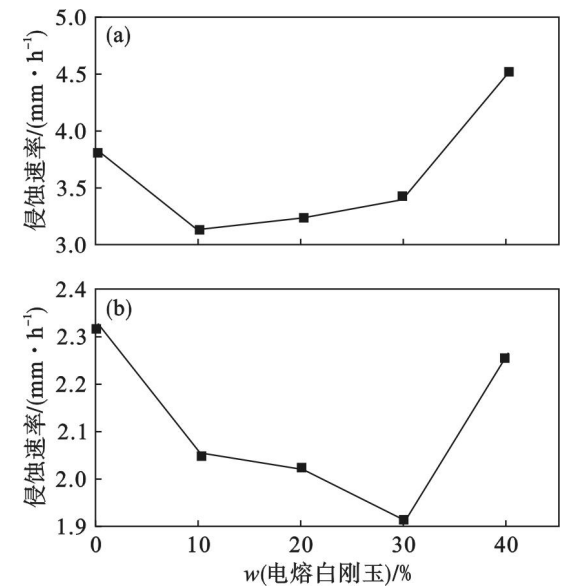


图 4 熔渣中,具有不同 Al_2O_3 含量的 MAC 耐火材料侵蚀速率
Fig. 4 Corrosion rate of MAC with different Al_2O_3 contents
(a)—XL-29; (b)—GM-02.

2.3 C 含量的影响

含碳耐火材料的碳质量分数通常在 10% ~ 30%. 在本研究中,将如表 5 所示的具有不同碳含量 MAC 试样进行抗侵蚀实验,实验结果如图 5 所示.

表 5 不同 C 含量的 MAC 试样成分(质量分数)
Table 5 MAC samples with different C content %

成分	试样 9	试样 10	试样 11	试样 12
电熔镁砂	75	70	65	60
电熔刚玉	15	15	15	15
鳞片石墨	10	15	20	25

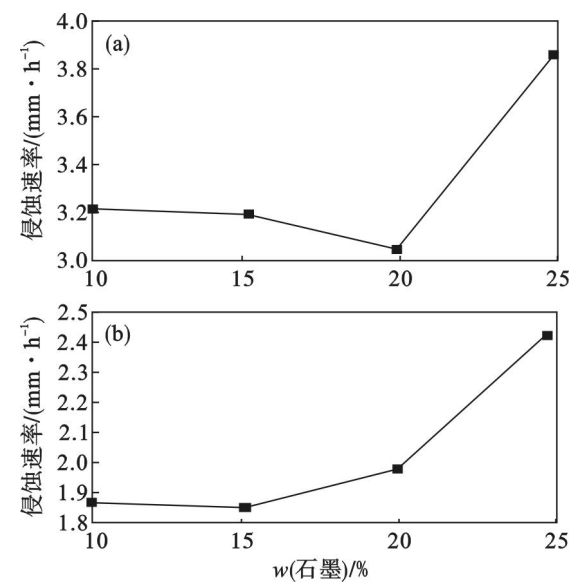
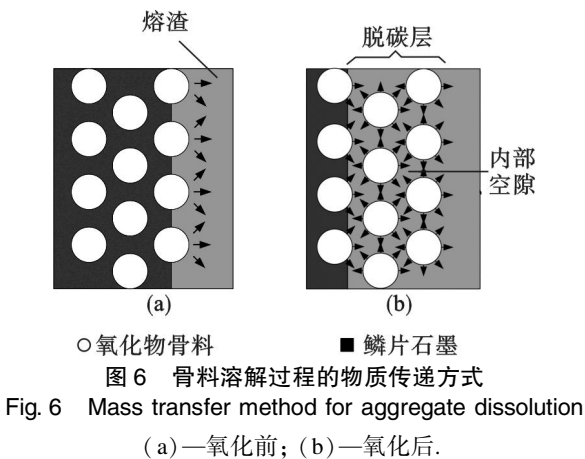


图 5 在熔渣中,不同 C 含量的 MAC 耐火材料侵蚀速率
Fig. 5 Corrosion rate of MAC with different C content
(a)—XL-29; (b)—GM-02.

由图 5 可知,MAC 材料的侵蚀速率随着石墨含量的增加而先降低后增加. 在鳞片石墨被氧化前,碳对熔渣的不浸润特性使熔渣不能渗透到试样内. 此时,MAC 材料骨料溶解的主要方式是通过试样和熔渣的接触面,如图 6a 所示. 根据菲克扩散定律,物质的传递速率如式(1)所示:



$$\frac{dn}{dt} = DS_0(1 - P_0 - \varphi_{vg}) \frac{dn}{dx} \quad (1)$$

其中: D 为骨料成分在熔渣中的扩散系数; S_0 为试样与熔渣的表观接触面积; P_0 为 MAC 材料的气孔率; φ_{vg} 为鳞片石墨在 MAC 材料中的体积分数; dn/dx 为骨料成分在熔渣中的浓度梯度. 根据式(1),物质传递速率随着石墨体积分数的增加而降低. 一旦鳞片石墨发生氧化,熔渣即可通过材料的初始气孔以及氧化脱碳生成的空隙渗透到材料内部. 因此,空隙或气孔在含碳耐火材料的侵蚀过程中起到重要作用,如图 6b 所示. MAC 脱碳后可看作是多孔的 $MgO - Al_2O_3$ 材料,而对于多孔材料其物质传递速率可以用式(2)表示:

$$\frac{dn}{dt} = DS_0(1 - P + 2 \frac{PL}{r}) \frac{dn}{dx} \quad (2)$$

$$P = P_0 + \varphi_{vg} \quad (3)$$

其中: P 为脱碳层孔隙率; L 为脱碳层内熔渣的渗透深度; r 为空隙的平均半径. 通常情况下空隙的半径要远小于熔渣渗透的深度,即 $2L \gg r$. 因此,物质的传递速率随着鳞片石墨的增加而增加.

在 MAC 材料的侵蚀过程中,当鳞片石墨含量较低时,脱碳层孔隙率较低,试样与熔渣的接触面是主要物质传递面. 此时第一种物质传递方式起主要作用. 而当鳞片石墨质量分数达到 15% ~ 20% 时,试样氧化后产生大量脱碳空隙,内部空隙的表面成为主要的物质传递面. 此时,第二种物质传递方式开始起主要作用.

3 结 论

1) 镁砂原料的杂质含量对于 MAC 材料的抗侵蚀性能有显著影响. 当镁砂杂质质量分数由 5.1% 降低至 1.5% 时,材料的侵蚀速率由 5.0 mm/h 降低至 3.0 mm/h.

2) MAC 材料中的 Al_2O_3 一方面增加了熔渣黏度、导致了体积膨胀、抑制了熔渣渗透;但另一方面易溶解于富 CaO 熔渣. 当刚玉质量分数超过 30% 时, Al_2O_3 的负面影响开始对材料的抗侵蚀性能起主导作用.

3) MAC 材料中的 C 由于对熔渣不浸润,能

够抑制熔渣渗透;但其氧化后生成的脱碳空隙成为了骨料溶解的通道. 当鳞片石墨质量分数超过 15% 时,材料的抗侵蚀性能迅速降低.

参考文献:

- [1] Leonardo M, Vanesa M, Marcelo H L, et al. High temperature mechanical behavior of Al_2O_3 -MgO-C refractories for steelmaking use [J]. *Ceramics International*, 2011, 37(5): 1473 - 1483.
- [2] Tripathi H S, Ghosh A. Spinelisation and properties of Al_2O_3 -Mg Al_2O_4 -C refractory: effect of MgO and Al_2O_3 reactants [J]. *Ceramics International*, 2010, 36(4): 1189 - 1192.
- [3] Resende W S, Stoll R M, Justus S M, et al. Key features of alumina/magnesia/graphite refractories for steel ladle lining [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2000, 20(9): 1419 - 1427.
- [4] Ganesh I, Bhattacharjee S, Saha B P, et al. An efficient Mg Al_2O_3 spinel additive for improved slag erosion and penetration resistance of high- Al_2O_3 and MgO-C refractories [J]. *Ceramics International*, 2002, 28(3): 245 - 253.
- [5] Gokce A S, Gurcan C, Ozgen S, et al. The effect of antioxidants on the oxidation behaviour of magnesia-carbon refractory bricks [J]. *Ceramics International*, 2008, 34(2): 323 - 330.
- [6] Nemati Z A, Moetakef P. Investigation of graphite oxidation kinetics in MgO-C composite via artificial neural network approach [J]. *Computational Materials Science*, 2007, 39(4): 723 - 728.
- [7] Hashemi B, Nemati Z A, Faghihi-Sani M A. Effect of resin and graphite content on density and oxidation behavior of MgO-C refractory [J]. *Ceramics International*, 2006, 32(3): 313 - 319.
- [8] Heo S H, Lee K, Chung Y. Reactive wetting phenomena of MgO-C refractories in contact with CaO-SiO₂ slag [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2012, 22(3): 870 - 875.
- [9] Cho M K, Hong G G, Lee S K. Corrosion of spinel clinker by CaO- Al_2O_3 -SiO₂ ladle slag [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2002, 22(11): 1783 - 1790.
- [10] Tang X, Zhang Z, Guo M, et al. Viscosities behavior of CaO-SiO₂-MgO- Al_2O_3 slag with low mass ratio of CaO to SiO₂ and wide range of Al_2O_3 content [J]. *Journal of Iron and Steel Research, International*, 2011, 18(2): 1 - 17.