

富含 MnO 的不锈钢炉渣 对 MgO-C 耐火材料的侵蚀

摘要: 为了研究高 Mn 不锈钢生产中 MnO 对 MgO-C 砖的蚀损速度的影响, 将 MgO-C 耐火材料试样暴露于不同含量的 MnO (高达 26%) 炉渣中。用过砖的显微结构表明, 在耐火材料和炉渣的表面出现了许多富含 Mn 的金属颗粒而且形成了 (Mg, Mn)O 的固溶体, 但是并没有观察到由于炉渣中 MnO 含量高而导致蚀损速度明显加快的现象。关于耐火材料的蚀损问题, 炉渣中 MgO 的含量是主要因素。通过将实验结果和动态计算结合起来, 讨论了蚀损过程。

关键词: 不锈钢; 炉渣; MgO-C 耐火材料; 侵蚀;

中图分类号: TQ175.713

文献标识码: A

文章编号: 1673-7792 (2011) 02-0042-08

1 前言

镍价上涨严重影响奥氏体不锈钢的生产成本。在目前的经济情况下, 预计镍的价格仍然保持在高位, 导致了无镍不锈钢的开发。最近的一些研究表明, 关于生产率和最终产品的机械性能, 将 C、N 和 Cr 与 Mn 结合起来就能有效地代替镍。需要的锰含量比目前在碳钢生产中达到的锰含量高很多。必须研究与富含锰的不锈钢接触、在不锈钢生产过程中使用的耐火材料的性能。

通过实验方法, 研究了无镍奥氏体不锈钢 (12%Mn 和 18%Cr) 与炉渣的相互作用。发现部分 Mn 不可避免地被氧化成炉渣。高 MnO 含量的炉渣可能会加快 MgO-C 砖的蚀损。这些 MgO-C 砖通常作为电炉炉衬用耐火材料。

Ikesue 等人表明, MgO-C 耐火砖的蚀损速度随着在 (C/S=3) CaO-SiO₂-Al₂O₃-MnO_x-Fe₂O₃ 碱性炉渣中 MnO_x 含量 (总 Mn 6.5%~16.8%, 总 Fe 10%) 的增高而加快。由于在炉渣和钢水之间发生锰和铁之间的交换反应, 故使用富含 MnO_x 的炉渣在炉渣中保持了高的总铁含量。此外, 该炉渣显示出了较高的可溶解 MgO 的含量。在炉渣中高的总铁含量和高的 MgO 饱和溶解度导致了耐火材料的快速蚀损。在炉渣和耐火材料的界面处观察到了金属铁, 是由于耐火材料中的碳被 FeO_x 氧化所致。由于 SiO₂-Al₂O₃-CaO-MnO 炉渣含有 6.55%~32.9% 的 MnO, 谢等人在炉渣和耐火材料的界面处发现锰颗粒。虽然他们注意到了由富含 MnO 的

炉渣产生了较严重的化学侵蚀, 但是它们得出结论: 只要方镁石不受到严重的炉渣侵蚀, 那么就会限制耐火材料中的碳和 MnO 之间的反应。热力学驱动力的差异和反应动力学限定可以用来解释, 与采用 FeO 相比, 采用 MnO 的蚀损速度较低。在两项研究中, 与方镁石颗粒和耐火材料中的碳发生强烈反应的化合物, 如: FeO_x 和 Al₂O₃ 导致了耐火砖的显微结构变弱。然而, 这样的炉渣系统实质上与含有较低含量的 FeO_x 和 Al₂O₃ 的不锈钢炉渣不一样。

在本研究中, 以不同的时间将 MgO-C 耐火材料试样浸入到高达 26%MnO 的相异的 CaO-SiO₂-MgO-Al₂O₃-Cr₂O₃-MnO 炉渣中来研究 MnO 对 MgO-C 耐火材料蚀损的影响。研究了 MgO-C 耐火材料蚀损后的显微结构, 并且通过试样的尺寸变化和重量变化评价了蚀损速度。用 FactStage 软件进行了热力学计算, 并与试验结果进行比较。

2 试验

2.1 材料的制备

炉渣试样的成分列于表 1。首先将工业炉渣破碎, 然后混合以便得到均匀的炉渣。将需要量的氧化锰粉 (试剂级) 混合以便得到含 MnO 的 F2 和 F3 炉渣。将氧化硅加入到 F1 和 F2 炉渣中来降低其碱度。

将沥青结合 MgO-C 耐火砖 (残碳含量 5.5%) 切割成 45~50mm 高和直径大约为 16mm 的圆柱体。

2.2 实验装置和方法

实验装置示于图 1a。将 200g 炉渣混合加入到 Mo 坩埚 (直径 40mm, 高 85mm) 中, 在保护性氩气氛中于高温立式炉中加热。将耐火材料试样固定到 3mm 直径的 Mo 棒上 (图 1b)。当熔化温度达到 1 600℃时, 将最初放在靠近炉顶的耐火材料试样向下移动, 仍然保持在 Mo 坩埚的上方 10min 来预热并且除去砖中的结合剂。然后将耐火材料试样按照预定的时间浸入到熔渣中。3 个耐火材料试样一直浸入在熔渣中而不用更换新炉渣。在 3 次连续浸入之后, 将剩余的炉渣冷却到室温。对于其它两个炉渣系统 (F1 和 F2) 重复同样的步骤。试验条件汇列于表 2 中。

表 1 采用 X 射线荧光分析法测定的
试验前后炉渣的成分/%

炉渣	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	Cr ₂ O ₃	MnO	FeO	碱度
F1								
之前	43.1	1.0	38.5	10.4	1.4	0.5	1.1	1.39
之后	41.4	0.9	35.5	17.5	<0.1	0.4	<0.1	1.66
F2								
之前	36.6	0.7	34.6	8.7	1.2	13.4	1.0	1.31
之后	38.2	0.9	32.6	16.3	0.2	6.9	<0.1	1.67
F3								
之前	34.6	3.0	23.0	4.8	2.2	26.1	0.9	1.71
之后	38.3	3.3	25.6	8.6	1.2	16.4	<0.1	1.83

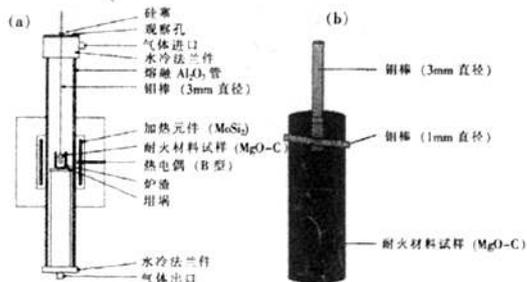


图 1 安装简图

(a) 试验用立式管式炉; (b) 钼棒和耐火材料试样之间的连接

表 2 实验条件

耐火材料试样	炉渣	浸入顺序	浸入时间/min
F1-1		1	45
F1-2	F1<1%MnO	2	20
F1-3		3	45
F2-1		1	45
F2-2	F2 13%MnO	2	20
F2-3		3	45
F3-1		1	40
F3-2	F3 26%MnO	2	45
F3-3		3	60

2.3 试样分析技术

在距离底部 10mm 处垂直于耐火材料和炉渣界面处切割之前, 通过真空浸渍将侵蚀过的耐火材料试样冷装在低黏度的树脂中以防止损坏的耐火材料颗粒被移走。将距离试样底部 10mm 处的表面抛光并且涂上一层导电性碳用于描述显微结构。通过耐火材料试样的尺寸、重量、横断面积以及成分的变化来评价耐火材料试样的侵蚀。

采用电子探针显微分析和能量色散谱仪进行了成分的分析。采用半定量法确定了成分。采用带有能量色散谱仪检测器系统的高分辨率的扫描电子显微镜获得了另外的一些图像并进行了化学分析。

采用波长色散 X-射线荧光光谱仪分析了初始炉渣和试验后的炉渣。将炉渣破碎之后, 采用一个全自动珠制备系统将炉渣熔于一个玻璃珠中。用标准参考炉渣 (英国标准系列) 进行定量分析以便提供校准曲线。

表 3 采用电子探针显微分析法测定的蚀损砖
显微结构中渗透炉渣的平均化学成分/%

炉渣	CaO	SiO ₂	MgO	MnO	Cr ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	TiO ₂
F1	35-55	35-40	6-25	-	<0.5	<2	-
F2	34-48	35-39	9-20	4-11	<0.5	<1	-
F3	30-50	26-40	10-25	3-11	<0.5	-	0.5-1.5

2.4 热动态计算

采用 FactStage 软件进行了动态计算。考虑到周围大气, 在系统中装有 10g 氩气。通过连续地将含 6%C 的 MgO-C 耐火材料 (参数 a 以克为单位) 加入到 100g F1、F2 或者 F3 (表 1) 的炉渣中, 模拟了炉渣和耐火材料之间的相互作用。例如, 当 a=10g 时, 用 9.4g MgO、0.6g 碳和 100g 炉渣进行计算。在实验中使用的炉渣量与耐火材料量之比相当于 a=15g。

3 结果与讨论

3.1 概述

暴露于炉渣的耐火材料试样的重量损失和测得的蚀损速度示于图 2。试验后, 从耐火材料试样的平均直径和高度的变化 (测定了 3 次) 评价了蚀损速度。由于仪表的能力不适于评价尺寸和重量方面小的变化, 故不能为 F2-2 和 F3-2 试样提供数据。浸入到各自的炉渣中的 F1-1、F2-1

和 F3-1 试样的重量和尺寸损失最大。图 3 示出了侵蚀后的 F1-1、F1-2 和 F1-3 试样，F1-1 试样显示出了非常严重的侵蚀。然而，正如在图 2 中所看到的那样，浸入到具有较高的碱性度和较高的 MnO 含量炉渣中的 F3-1 试样与 F1-1 和 F2-1 试样相比，侵蚀的程度要低得多。用显微镜分析表明，高的蚀损速度的主因似乎是由于炉渣中的 MgO 含量和碱性度均低所致。一旦 MgO 达到饱和，蚀损速度就显著下降。

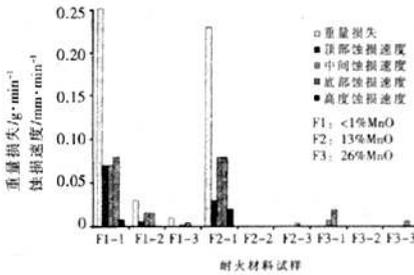


图 2 炉渣侵蚀后耐火材料试样的重量损失 ($\text{g}\cdot\text{min}^{-1}$) 和蚀损速度 ($\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$) (蚀损率包括耐火材料试样顶部、中部和底部的横断面尺寸的变化和高度的变化)

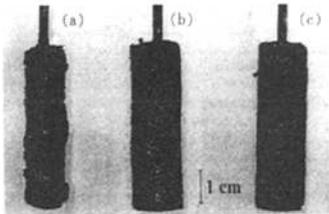


图 3 连续地浸入 F1 炉渣中，MgO-C 试样侵蚀后的图像

- (a) 浸入 45min (F1-1) 后的第 1 个耐火材料试样
- (b) 浸入 20min 后 (F1-2) 的第 2 个耐火材料试样
- (c) 浸入 45min 后 (F1-3) 的第 3 个耐火材料试样

不同时间长度的浸入在 F1 炉渣中，耐火材料试样侵蚀后的显微结构示于图 4。蚀损后耐火砖试样的热面由脱碳后的炉渣渗透区组成，大约为 $500\mu\text{m}$ 的厚度。耐火材料热面的观察清楚地表明，碳相的作用是阻止炉渣渗透到砖中 (图 4a)。晶粒间炉渣的渗透非常有限。然而，在烧结的颗粒中观察到了晶粒内的炉渣侵蚀，导致了亚晶粒度被炉渣逐渐地剥蚀掉 (图 4c) 时炉渣渗透到砖的较深部位。在 F1-2 试样 (图 4c) 和 F1-3 试样中 (图 4d) 还观察到了砖的侵蚀。由于在冷却时结

晶，一般来说，列于表 3 中平均成分的炉渣相为异种相。在炉渣和 F1-1、F1-2 和 F1-3 耐火材料试样中，试样 (图 4a~d) 的界面处有极少的金属颗粒。

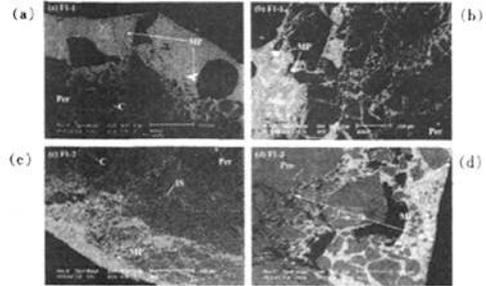


图 4 浸入到 F1 炉渣 ($B=1.39$) 中蚀损后的耐火材料试样的扫描电子显微镜 (反向散射的) 图片

- (a) 反应区；(b) (F1-1、MgO 未饱和炉渣) 浸入 45min 之后砖蚀损热面的放大图；(c) 炉渣对烧结颗粒的颗粒间渗透和随后在炉渣中被剥蚀掉的颗粒 (F1-2 砖，浸入 20min)；(d) F1-3 砖浸入 45min 后蚀损砖的热面；Per：方镁石颗粒；MP：金属颗粒；C：碳相；IS：渗透的炉渣

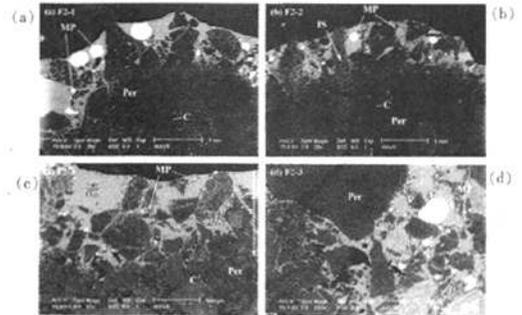


图 5 浸入到炉渣 F2 中蚀损后的 3 个耐火砖试样的扫描电子显微镜 (反向散射的) 图片

- (a) (F2-1、MgO 未饱和炉渣) 浸入 45min 后的热面图；(b) F2-2 浸入 20min 后；(c) 热面部位图；(d) F2-3 浸入 45min 后脱碳层与耐火材料界面的放大图；Per：方镁石颗粒；MP：金属颗粒；C：碳相；IS：渗透的炉渣

图 5 示出了被炉渣侵蚀后的 F2 试样的显微结构。在所有的 3 个试样 (图 5a~c) 中，脱碳层的厚度均小于 1mm 。与和 F1 炉渣接触的耐火材料试样一样，MgO 颗粒从砖上分离，分散在渣相中。与炉渣接触的烧结方镁石颗粒沿着亚晶粒渗透。与先前的观察进行比较，在所有的 3 个试样的热面上都发现了许多的金属颗粒。

与用 F1 和 F2 炉渣进行侵蚀后的试样蚀损显微结构进行比较，采用 F3 炉渣对方镁石颗粒的侵蚀有限 (图 6)。然而在烧结的方镁石颗粒中发生

了颗粒间炉渣的渗透, 渗透的深度大约为 1mm。小的 MgO 颗粒和直接与炉渣相邻的大的 MgO 颗粒的边缘比未反应的方镁石亮。这说明由炉渣提供的高原子序数的元素使它们发生了化学变化。在所有的 3 个试样的热面上都发现了许多的金属颗粒。

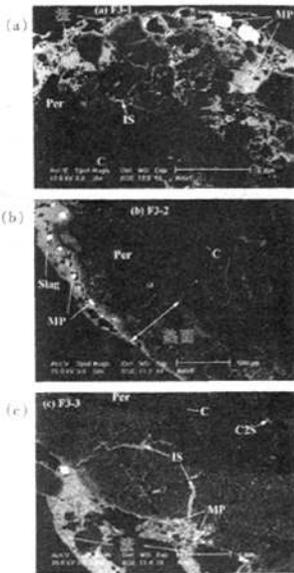


图 6 浸入到炉渣 F3 中蚀损后的 3 个耐火砖试样的扫描电子显微镜 (反向散射的) 图片

(a) (F3-1, MgO 未饱和和炉渣) 浸入 45min 后的热面部位图, 沿着烧结颗粒的颗粒界面出现了大的金属颗粒和炉渣渗透; (b) F3-2 浸入 45min 后的蚀损热面部位图, 在炉渣和耐火材料试样的界面处有金属颗粒产生; (c) F3-3 浸入炉渣 60min 后, 在大方镁石颗粒中, 沿着颗粒边缘的炉渣渗透图。在炉渣/耐火材料界面处渗透的炉渣有许多金属颗粒; Per: 方镁石颗粒; MP: 金属颗粒; C: 碳相; IS: 渗透的炉渣

主要蚀损机理包括可还原性炉渣成分导致的炉渣渗透、方镁石颗粒的侵蚀和分解以及耐火材料中碳的氧化。MgO 的分解似乎是最关键的机理, 当渗透的炉渣未与 MgO 饱和时, 导致耐火材料蚀损严重。往炉渣中加入 MnO, 没有使侵蚀速度显著加快。

3.2 直接与间接碳的氧化

图 7a 示出了在 1 600℃时气体中主要物质种类和 F1 炉渣碳相的演变及参数 a。当 a 达到 18.9g 时, 作为固相的碳出现在系统中。气体产物包括 CO(气体)、Mg(气体)、Mn(气体)和 CO₂(气体)。随着 F2 炉渣中 MnO 含量的增加 (图 7b), 固体

碳相并没有再现在 a 给定的范围。除了 Mn (气体) 的量较大之外, 其它气体产物都与图 7a 中所示的气体产物相同。

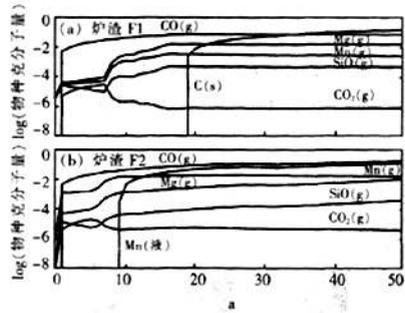
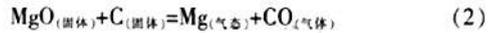
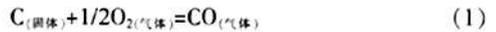


图 7 在 1 600℃时, 随着 MgO-C 耐火材料 (a 以克为单位) 量的增加, 在 100g 炉渣中气体、液态金属和固相中的主要物质种类
(a) F1 炉渣 (低碱性和低 MnO);
(b) F2 炉渣 (低碱性和中 MnO 量)

耐火材料热部位的脱碳主要是由于通过气态氧将碳直接烧掉 (反应式 1) 和 MgO-C 的反应 (反应式 2) 导致的:



反应式(2)也被认为是内在碳的反应。在动态预测中气相中出现了 Mg (气体)说明会发生 MgO-C 反应。正如在真空脱碳钢包中的延长渣线部位所观察到的那样, 低氧分压和高温有利于要发生的 MgO-C 反应, 导致了在砖的显微结构中被炉渣侵蚀严重的大面积脱碳层。在本研究中, 在蚀损的耐火材料试样中的脱碳和炉渣渗透部位都非常有限, 说明与真空氧脱碳相比没有发生激烈的 MgO-C 反应。本试验期间的较高的氧分压结合缓慢地除去气态产物以及通过热面在界面处形成 CO (气体) 可能会放慢甚至防止发生反应。

3.3 MgO 分解和分离

3 个 MgO-C 耐火材料试样连续地浸入之前和之后的炉渣化学成分都列于表 1。如图 8a 所示, 测出了 MgO 含量的大幅度增加。F1 和 F2 炉渣中 MgO 渣量的增加高于 F3 炉渣, 认为炉渣中的主要 MgO 来源为第 1 个试样, 该试样经受了最大的材料损失和最高的蚀损速度 (图 2)。根据 MgO 的质量平衡 (基于炉渣的重量和成分), 在采用 F1 和 F2 炉渣实验期间, 炉渣中 MgO 的量大约增加了

15g, 在采用 F3 炉渣的实验期间, 炉渣中 MgO 的量大约增加了 8g。这些值与连续地浸入到相同的炉渣中的耐火材料试样的总的重量损失一致。在试验之后炉渣成分上的其它变化涉及到 Cr_2O_3 和 MnO 含量。表 1 表明, 在试验之后, Cr_2O_3 中消耗了大量的 F1、F2 和 F3 炉渣。正如在图 8b 所看到的那样, 在浸入试验之后, F2 和 F3 炉渣中的 MnO 含量大幅度地下降。

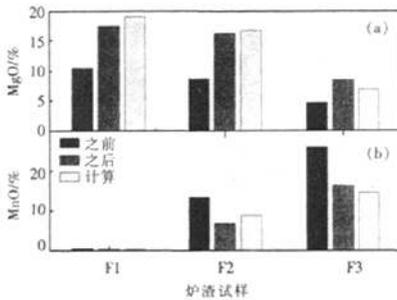


图 8 与计算出的值 $a=15\text{g}$ 相比, 在实验前后测得的 MgO 和 MnO 含量

(a) MgO; (b) MnO

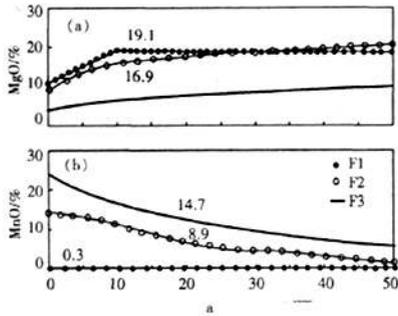


图 9 在 1600°C 时, 随着 F1、F2 和 F3 炉渣用 MgO-C 耐火材料的增加, 炉渣相中 MgO 含量和 MnO 含量的演变

(a) MgO 含量; (b) MnO 含量

图 9a 和图 9b 分别示出了根据 FactStage 计算在炉渣相中 MgO 和 MnO 含量的演变以及 F1、F2 和 F3 炉渣的参数 a 。(Mg, Mn)O 固溶体的重量演变示于图 10a, 图 10b 中示出与 MgO 含量有关的组成, 而剩余的成分为 MnO。在 F1 炉渣的情况下, 随着 a 的增加, 炉渣中的 MgO 含量也增加, 直到在 $a=10\text{g}$ 时 MgO 的固相出现, 然后一直保持恒定。MgO 固相中的 MnO 含量小于 1% (图 10b)。

F2 炉渣的重新计算表明, 在较低的 a 值时出

现了固溶体而且含有比 F1 炉渣中的 MgO 含量低的 MgO 含量。在该值时, 固溶体中的 MnO 含量达到了 28.5% 的最大百分比, 并随着 a 值的增大而降低。在液体炉渣中, 随着 a 值的增加, MgO 含量从 9% 增加到 20%, 而 MnO 含量从 14.3% 下降到 2.3%。在开始时, 下降是缓慢的, 然后, 当 $a=7\text{g}$ 时在系统中出现固溶体, 下降得比较显著。

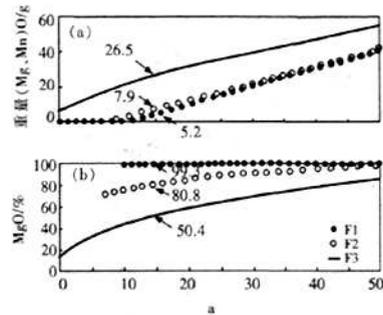


图 10 如用 FactStage 软件所预测的那样, 在 1600°C 时, 随着 F1、F2 和 F3 炉渣用 MgO-C 耐火材料的增加, (Mg, Mn)O 固溶体的量和 (Mg, Mn)O 固溶体中 MgO 含量的演变

采用 F3 炉渣检验了较高的 MnO 含量和较高的碱性度的影响。如在图 10 中所看到的那样, 即使在系统 ($a=0$) 中不含有耐火材料, 也还有固溶体存在, 这说明, 就 MnO 和 MgO 而言, 炉渣过饱和。对于该 a 值, 固溶体的重量为 6.5g 而且含有大约 19.5% 的 MgO 和 80.5% 的 MnO。固溶体中 MgO 的含量随着 a 而增加。在炉渣相中 (图 9a), MgO 的含量低于 F1 和 F2 炉渣中的 MgO 含量, 而且随着 a 稍有增加。

对于 $a=15\text{g}$ 计算出的 F1、F2 和 F3 炉渣中的 MnO 饱和水平分别为 19.1%、16.9% 和 7.0% (图 9a)。将这些值与图 8a 中的实验结果进行了比较。可以看到, 预计的情况与实验结果极其一致。此外, 还表明, 与 F3 炉渣相比, 初始的 MgO 含量和平衡的 MgO 含量之间的差值说明了 MgO 分解的驱动力, F1 和 F2 炉渣的差值要大得多。

热动态预测表明, 在初始条件下的 F1 和 F2 炉渣没有在 MgO 中饱和, 因为只有在 $a>0$ 时 MgO 固相才出现。对于这些试样 (F1-1 和 F2-1), MgO 分解的驱动力是相当大的, 导致了 MgO 颗粒在液体炉渣中快速分解。可以通过 MgO 的溶解度

来解释这种大的驱动力，MgO的溶解度受到碱性程度的影响。确实MgO的饱和度随着碱性程度而下降，这也可以通过计算进行预测。具有低的碱性程度特点的F1和F2炉渣比F3炉渣中MgO的溶解度高，因此，增加了MgO分解的驱动力。另一方面，高碱性的F3炉渣导致了较轻蚀损的显微结构。观察到了比较低的蚀损速度，因为MgO的溶解度的驱动力都是较低的。因此，MgO的饱和是良好炉渣设计的主要因素。与MnO炉渣水平相比，就耐火材料的蚀损而言，选择适当的MgO炉渣含量比较关键。

3.4 耐火材料碳与可还原性炉渣成分的反应

在蚀损砖的热面，特别是在用富含MnO炉渣侵蚀后的试样中，发现了含Mn、Cr和Fe的许多金属颗粒。其成分如表4所列。在首次浸入到炉渣(F3-1、F2-1和F1-1)的试样中，金属颗粒中的Mn含量都较低，并随着MnO含量而升高。然而，在F2-1和F2-3试样中发现了金属颗粒中的最高Mn含量，而不是含26%MnO的与F3炉渣接触的试样。在MnO含量低的炉渣中，Cr是主要元素，其次是Fe。

表4 采用电子探针显微镜分析法测定的耐火材料/炉渣界面处的蚀损后砖的显微结构上的金属颗粒的化学成分/%

炉渣	耐火材料试样	Cr	Fe	Mn
F1	F1-1	65-90	10-30	0-10
	F1-2	50-90	10-40	2-10
	F1-3	70-80	10-20	5-10
F2	F2-1	45-60	10-30	20-30
	F2-2	10-50	<10	40-90
	F2-3	30-50	<10	40-70
F3	F3-1~3	50-65	25-30	5-20

这些金属颗粒是由来自于炉渣的可还原性成分，如FeO_x、CrO_x、MnO和SiO₂使耐火材料碳发生了氧化而产生的，指的是外来碳的氧化。在耐火材料热部位渗透的炉渣(表3)以及在试验后的最终炉渣中测得的CrO_x和MnO含量的显著下降(表1)也证实了可还原性成分和耐火材料中的碳的消耗。

图11示出了液体金属相中预测的成分随着F2和F3炉渣的参数演变。外来的碳发生氧化反应，当a>0时，液态金属相形成，MnO炉渣的含量随着a而降低(图9b)。对于两种炉渣而言，

首先形成液体铁，然后通过FeO和Cr₂O₃的还原形成液体Fe-Cr。当大部分FeO和Cr₂O₃还原时，MnO的还原变得重要。由于与F2炉渣相比较高的Cr₂O₃含量，故与F3炉渣形成液体Mn，使a值升高。与F1炉渣相比(图4~6)，通过实验，浸入到富含MnO的炉渣中的试样，在炉渣和耐火材料的界面处形成的许多金属颗粒证实了图10中的计算结果。首先浸入到炉渣中试样的金属颗粒中测得的较高Fe和Cr含量仍与预测的还原级一致。尽管MnO炉渣的含量翻了一番，但是与F2-2和F2-3试样相比，在F3-1~F3-3试样中观察到的金属颗粒中的Mn含量仍然是低的。这与计算结果一致，说明较高的Cr₂O₃含量延缓了MnO的还原。此外，实验表明，在F3-1~F3-3试样中，方镁石颗粒中MnO的分解量相当大，导致了渗透炉渣MnO的严重消耗(表3)。因此较少的MnO能够输送到反应位置(炉渣和碳的界面)。

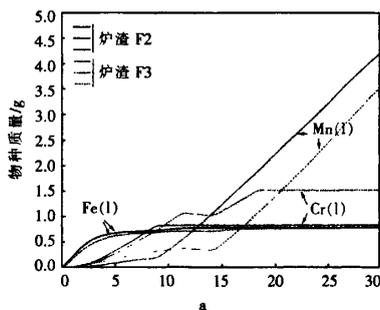


图11 在1600℃时，随着MgO-C耐火材料量的增加，100g F2炉渣(实线)和F3炉渣(虚线)金属液相中的主要物质预测

根据热动态计算，增加MnO的含量会加快耐火材料中碳的氧化。采用实验方法，发现炉渣中MnO含量对蚀损速度的影响非常有限(图2)，对于炉渣耐火材料中的碳的不良润湿行为限制了炉渣和耐火材料之间的接触面积，防止了碳的氧化。由于没有发生严重的内在碳的氧化，故脱碳层的体积有限，因而限制了炉渣进一步的渗透以及炉渣成分和耐火材料中的碳之间的反应。

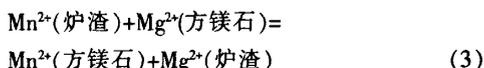
后者证实了对于耐火材料最有害的影响来自于使用MgO饱和的炉渣，在渗透的炉渣中使MgO的分解加快而且变得苛刻。

3.5 (Mg, Mn)O固溶体的形成

尽管在与 F1 炉渣接触的 3 个耐火材料试样中的方镁石颗粒中未检测出 Mn, 但是在与富含 MnO 的炉渣接触的耐火材料试样中观察到形成了 (Mg, Mn)O 固溶体。固溶体中 Mn 的含量取决于周围炉渣的 Mn 的含量。关于采用 F2 炉渣的试验, 在第 1 个试样 (F2-1) 热面的 MgO 颗粒中检测出了小于 2% 的 MnO。而在随后的 2 个试样 (F2-2 和 F2-3) 中, 脱碳层中的 MgO 颗粒含有 16% 的 MnO。较大的 MgO 颗粒含有小于 1% 的 MnO。这就意味着, MnO 的分解和固溶体的形成很少与 MgO 不饱和和炉渣同时发生, 因为在炉渣中 MgO 的分解很可能比 MgO 中的 MnO 分解快。采用 F3 炉渣试验, 在试样的热面处的 MgO 颗粒中测量到了最多达 35%~40% 的 MnO 和 4% 的 Cr₂O₃。在原砖的结构附近, 固溶体的 MnO 含量低于 10%。

采用 F2 和 F3 (图 10b) 炉渣进行的热动态平衡计算, 形成了 (Mg, Mn)O 固溶体。MgO-MnO 的系统相图说明了在 1 600℃ 时 MnO 和 MgO 之间的完全互溶性。固溶体中的 MnO 含量随着耐火材料的量 (a) 而减少, 采用 F3 炉渣时会相当高。例如, 当 a=15g 时, 就 F2 和 F3 炉渣而言, 固溶体分别含有 19.1% 和 48.9% 的 MnO。如在实验中预测到的, 与 F2 炉渣的条件相比, F3 炉渣的条件促使了方镁石颗粒中的 MnO 的分解。在这些试验之后, F2 和 F3 炉渣中的 MnO 的损失分别达到大约 10g 和 15g。从质量平衡角度来看, F3 炉渣中 MnO 损失的 80%~90% 是由于在方镁石中的分解所致, 其余部分主要发生在耐火材料中的碳的氧化中。在 F2 炉渣的情况下, 只有 50%~60% 的 MnO 损失是由于在 MgO 中的分解。

由于方镁石颗粒和方镁石颗粒周围炉渣相之间的阳离子的扩散和交换形成了 (Mg, Mn)O 固溶体, 从而保持了固溶体颗粒的电中性 (反应式 3)。



根据该交换机理, 方镁石中 MnO 的分解包括释放在耐火材料热部位炉渣中的 MgO。通过将初始的炉渣和试验后的炉渣成分 (表 1) 及渗透炉渣的成分 (表 3) 进行比较就可证实这一点。在 F3 炉渣的情况下, 就 MnO 和 MgO 的含量而言, 渗透炉渣的成分与初始炉渣的试验后的炉渣成分差异极大, 与 F2 炉渣相比, 形成了比较多的固溶体。由

于交换反应, 在 MnO 中消耗了渗透炉渣, 而且渗透炉渣富含 MgO。

固溶体的出现代替了纯的 MgO, 使 MgO 的活性度在固相中低于整体。结果, 在炉渣中 MgO 的溶解度没有达到其最大值, 但是根据 MnO 的含量进行波动。因此, 即使在若干个耐火材料试样浸入之后, 炉渣和方镁石颗粒之间的交换机理仍然存在。

张等人还发现, 在用含 17.5% Fe₂O₃ 和 8.9% MnO 的电炉炉渣侵蚀 6h 之后, 在 MgO 和炉渣的界面处的 MgO 颗粒中有 Fe 和 Mn 的氧化物。高温时 (Mg, Fe, Mn)O 的固溶体的形成影响了炉渣的渗透机理。由于晶体体积的长大, 这种固溶体相在界面处形成了一个致密层, 部分抑制了炉渣的渗透。虽然测得的 MnO 含量高, 但是在目前的条件下, 直接与炉渣相邻的晶体没有显示出重大的体积变化。限制到最长 45min 的浸入时间大概不足以观察固溶体晶体的长大 (固溶体长大发生之前, MgO 颗粒几乎必须与相关的 MnO 饱和)。此外, 还需要一些调研来证实这一点。

如果 MgO-MnO 固溶体与极少量或者不含 MnO 的炉渣接触, 那么从热动态的观点来看, 对于发生逆反应没有受到限制。在这种情况下, Mn²⁺会返回到渣相中。

3.6 工业的关联性

采用热动态计算重点说明了由富含 MnO 炉渣导致的潜在的侵蚀加快。为了与实验结果进行比较, 对一个相关的选择不是简单的事。计算假定所有的化合物与相相互之间都接触良好, 实际情况并非如此。碳对炉渣的不良润湿性是限制的因素之一。此外, 在计算过程中未考虑到由于化学反应和/或扩散过程导致的动力限定。尽管有这些限制, 但是可以用有关实验观察到的动态计算来了解在炉渣和 MgO-C 砖之间的可能反应。

实验观察和热动态计算已经表明, MnO 与 MgO 颗粒和碳发生反应, 这会改变 MgO-C 砖的使用性能。在与 MgO-C 耐火材料试样接触不到 1h 之后, 渣相中 MnO 的损失范围为 8%~10%。充分说明了炉渣和耐火材料相之间发生的所有反应。在具有 0.25m 的渣线高度并且 MgO-C 耐火材料炉衬中炉渣的渗透深度为 2mm 的 110t 电炉中, 由 MgO 吸收的 MnO 会达到 17kg, 假定占据炉渣渗透耐火材

料体积的所有 MgO 颗粒都会形成了含 45%MnO 的 (Mg, Mn)O 固溶体。因此, 由 10t 电炉炉渣中 (Mg, Mn)O 固溶体随后的完全分解导致的炉渣成分变化并不重要。尽管某些 MnO 会暂时处于固态, 但是就耐火砖的机械性能而言, 固溶体似乎不会导致严重的损害。MnO 具有相同的岩盐晶体结构而且具有大致上和 MgO 相同的单晶格尺寸。因此, 没有观察到由于 (Mg, Mn)O 固溶体的形成而导致的体积膨胀, 在显微结构中也没有认为会有体积膨胀。

4 结论

将 MgO-C 耐火材料试样与含有 <1%、13% 和 26%MnO 含量的炉渣进行了接触。基于宏观的和微观的研究, 得出了如下结论:

(1) 由于耐火材料中的碳的不润湿特性, 耐火材料中的碳相限定了耐火砖中炉渣的渗透, 因此限定了总体的渗透。然而, 炉渣渗透到了方镁石颗粒间。该问题可以通过用熔融镁砂来解决。

(2) 当浸入到未与 MgO 饱和的炉渣中时, 观察到了高的蚀损速度。为了限制 MgO 基耐火材料的损毁, 采用 MgO 炉渣饱和的方法是重要的。采用热动态计算检验了 MgO 的分解。预测的结果与

实验观察到的情况极其一致。

(3) 在炉渣和耐火材料的界面处发现了金属颗粒, 是由外来碳的氧化所致。对于缺乏 MnO 的炉渣, Cr 是在金属颗粒中发现的主要元素, 而在富含 MnO 的炉渣的金属颗粒中检测出了 Mn 和铬。这些观察到的结果与动态计算结果一致。虽然后者显示出碳的氧化随着 MnO 的含量而增加, 但是由于碳对炉渣的不润湿性以及 MgO 吸收了 MnO, 故这种反应受到了限制。

(4) 通过热动态计算预测出了 (Mg, Mn)O 固溶体的形成, 采用实验方法在浸入到富含 MnO 的炉渣中的试样的热面也观察到了 (Mg, Mn)O 固溶体。虽然这代表了 MnO 损失的一个原因, 但是从耐火材料蚀损的观点来看, 形成固溶体是有限的。

基于这些结论而且考虑到进行的仅仅是静态的一些试验, 预期由不含镍奥氏体不锈钢生产的富含 MnO 炉渣不会导致电炉用耐火材料炉衬产生严重的蚀损。

张国富 编译

王晓阳 校

收稿日期: 2010-11-01

(上接第 41 页)

4 结论

烧成时引起相转变的详细知识是设计具有优异性能的 $Al_2O_3-3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2-ZrO_2$ 耐火材料的基础, 其相组成包括莫来石、刚玉、氧化锆和玻璃相。这些相的数量和化学成分波动取决于烧成温度、原料中的 Al_2O_3/SiO_2 比和氧化铝原料的颗粒尺寸分布。

莫来石总量、晶胞参数和成分随烧成温度但主要受原料中 Al_2O_3/SiO_2 比影响。其结构为正交晶系, 从 1400℃ 升至 1500℃, 其晶胞体积增加, 而化学计量倾向于富铝。

烧成时, 刚玉参与反应的程度取决于原料中的 Al_2O_3/SiO_2 比, 但非常出乎预料的是, 受氧化铝原料颗粒尺寸分布影响不显著。

氧化锆原料涉及高温反应, 溶解了大约 1/3 的氧化锆, 可能增加了玻璃相优异的抗碱侵蚀性能。斜锆石远多于四方相氧化锆, 其数量主要受氧化铝原料的颗粒尺寸分布影响。

随着烧成温度升高, 玻璃相也趋向增加。当氧化铝占原料氧化铝的分数位于 0.2~0.5 中间值时, 形成了超过 20% 的液相。 $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2-Al_2O_3-ZrO_2$ 耐火材料伴随着生成的玻璃相, 其成分波动较大。

尹洪基 编译自《Journal of the European Ceramic Society》, 2010, Vol.30: 29~35

杨 杨 校

收稿日期: 2010-09-17

富含MnO的不锈钢炉渣对MgO-C耐火材料的侵蚀

作者: [张国富](#)
作者单位:
刊名: [耐火与石灰](#)
英文刊名: [REFRACTORIES & LIME](#)
年, 卷(期): 2011, 36(2)

本文读者也读过(10条)

1. [廖建国, 桂明玺](#) [RH用MgO-C砖抗水化性的评价方法](#)[期刊论文]-[国外耐火材料](#)2004, 29(4)
2. [LIU Qing-cai, SUN Ya-li, DU Yun-gui, CHEN Deng-fu](#) [Corrosion Resistance of MgO-C Based Refractory to Slag Containing Titania](#)[期刊论文]-[钢铁研究学报\(英文版\)](#)2004, 11(1)
3. [QIN Xianpeng, LI Yuanbing, YANG Zhenghong, LI Yawei](#) [Effect of Ti\(C, N\) on Properties of Low-carbon MgO-C Bricks](#)[期刊论文]-[中国耐火材料\(英文版\)](#) 2008, 17(2)
4. [赵丽娟, 叶志平, 茹红强, ZHAO Li-juan, YE Zhi-ping, RU Hong-qiang](#) [Sialon含量对镁碳材料抗渣性能的影响](#)[期刊论文]-[中国有色冶金](#)2009(2)
5. [锆英石的加入对MgO-C砖性能的影响](#)[期刊论文]-[天津冶金](#)2005(6)
6. [廖建国](#) [添加金属Mg对MgO-C砖耐蚀性的影响](#)[期刊论文]-[国外耐火材料](#)2002, 27(4)
7. [王龙光, 李红霞, 周会俊, 刘鹏, 娄海琴](#) [MgO-C材料低压动态条件下抗侵蚀性的研究](#)[期刊论文]-[耐火材料](#) 2011, 45(1)
8. [LIU Jun, Christoph Jacob](#) [Properties of Phenolic Resins—CarboresP Binders for Magnesite Carbon Refractories](#)[期刊论文]-[中国耐火材料\(英文版\)](#) 2006, 15(4)
9. [徐庆斌](#) [低含量可还原性铝酸钙炉渣对MgO-C砖侵蚀机理的分析](#)[期刊论文]-[耐火与石灰](#)2009, 34(3)
10. [王京京, 叶方保, 马成良, 钟香崇](#) [β-SiAlON对MgO-C材料性能的影响](#)[期刊论文]-[耐火材料](#)2008, 42(5)

本文链接: http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical_gwnhcl201102013.aspx