

## 不同 MgO 含量铝镁酸钙精炼剂对镁碳材料的动态蚀损

李文平<sup>1</sup>, 陈俊红<sup>1</sup>, 李士明<sup>2</sup>, 孙加林<sup>1</sup>

(1. 北京科技大学材料科学与工程学院, 北京 100083; 2. 中国钢研科技集团有限公司, 北京 100081)

**摘 要:** 利用真空感应电炉模拟现场精炼工艺, 研究了不同 MgO 含量预熔型铝镁酸钙精炼剂 (CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CMA) 对镁碳材料的动态蚀损过程。与传统萤石精炼相比, 预熔型铝镁酸钙精炼剂对镁碳砖的蚀损明显减弱。铝镁酸钙精炼剂中 MgO 含量越高, 镁碳砖中 MgO 向渣中扩散的驱动力越小; 渣的黏度增大, 渣向砖中的渗透深度以及砖中 MgO 向渣中的溶解速率降低。MgO 在精炼渣中的理论饱和度为 (6~8)% (质量分数, 下同), 但由于感应电炉内较强的搅拌作用, 镁碳砖中氧化镁向渣中迁移或者扩散, 冶炼终渣中 MgO 含量可达到 20% 左右。镁碳砖的侵蚀取决于精炼剂中 MgO 的含量和搅拌作用。

**关键词:** 铝镁酸钙精炼剂; 精炼渣; 驱动力; 镁碳砖侵蚀

中图分类号: TF769.2 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2014)09-1173-06

网络出版时间: 2014-8-22 15:13:00 网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/doi/10.7521/j.issn.04545648.2014.09.15.html>

## Dynamic Erosion of Calcium Magnesia Aluminate Refining Flux to Magnesia Carbon Materials

LI Wenping<sup>1</sup>, CHEN Junhong<sup>1</sup>, LI Shiming<sup>2</sup>, SUN Jialin<sup>1</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;

2. China Iron & Steel Research Institute Group, Beijing 100081, China)

**Abstract:** The dynamic erosion of magnesia-carbon brick was investigated with a developed calcium-magnesia-aluminate based refining flux (CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> or CMA) at different contents of MgO. The experimental process in a vacuum induced furnace was designed based on the industrial refining process. The results show that all the CMA fluxes have the less erosion to magnesia-carbon brick rather than CaF<sub>2</sub>. A greater MgO content in CMA fluxes leads to the less driving force of MgO in magnesia-carbon bricks to slags. The penetrated depth of slags to bricks and the dissolved rate of MgO in bricks to slags decrease with increasing the slag viscosity. The theoretical saturation percentage of MgO in a given refining slag is 6%-8% (mass fraction) and the MgO content in the final slag is around 20%, which show that MgO in magnesia-carbon bricks transfers and spreads to slags under the intensive stirring. The erosion of magnesia-carbon bricks is related to the MgO content in CMA fluxes and dynamic stirring.

**Key words:** calcium magnesia aluminate flux; flux; driving force; magnesia-carbon brick erosion

炉外精炼常用的精炼渣主要是 CaO-CaF<sub>2</sub> 渣系, 具有很强的脱硫、脱氧能力, 其硫容量是二元渣系中最高的, 但 CaF<sub>2</sub> 对钢包渣线耐材侵蚀严重<sup>[1]</sup>。同时, 含氟量高的精炼渣在高温下有很强的挥发性, 能挥发出大量的 F<sup>-</sup>, 容易污染环境和危害操作者的健康。因此, 在替代萤石类精炼渣方面, 国内外曾

有利用 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 部分代替或完全代替 CaF<sub>2</sub> 形成 CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 渣系<sup>[2-3]</sup>。CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 渣系的黏度低, MgO 的溶解度较大, 在实际使用中, 对渣线镁碳材料的侵蚀依然十分严重, 影响钢包正常周转, 降低生产效率, 同时使钢包存在安全隐患。钢包渣线侵蚀过快、寿命过短依然是制约钢包使用寿命的关键。

收稿日期: 2014-01-02。 修订日期: 2014-02-07。

第一作者: 李文平 (1977-), 男, 博士研究生。

通信作者: 陈俊红 (1971-), 男, 副教授。

Received date: 2014-01-02.

Revised date: 2014-02-07.

First author: LI Wenping (1977-), male, Doctoral candidate.

E-mail: lwpchina@163.com

Corresponding author: CHEN Junhong (1971-), male, associate Professor.

E-mail: Chenjunhong2666@126.com.

为进一步降低铝钙系精炼渣对镁碳砖的侵蚀,国内外对如何减弱  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$  渣系对镁碳材料的侵蚀方面进行了大量研究。徐继芳等<sup>[4]</sup>认为,  $\text{MgO}$  的加入可以减缓炉衬向熔渣的溶解过程并起到保护炉衬的作用,给出了  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$  熔渣体系中,当  $\text{CaO}$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  质量比为 1:1、 $\text{MgO}$  质量分数为 3%~8% 时能显著改善熔渣的物化性能。Jansson 等<sup>[5]</sup>在静态试验基础上研究了  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-MgO}$  熔渣对镁碳砖的侵蚀机理,认为侵蚀速率与温度和侵蚀时间等有关,当  $\text{MgO}$  达到渣系的饱和度时,对镁碳砖的侵蚀程度开始减弱。文献<sup>[6-8]</sup>研究表明:加入适量的  $\text{MgO}$  可以有效减缓精炼渣对镁碳砖的侵蚀。实际上,钢水的精炼过程十分复杂,对镁碳材料损毁的影响受钢种、温度、精炼时间及钢水的流动等各种因素的制约。

为在实验室条件下研究镁碳材料在实际使用条件下的侵蚀机理,预测其在真实情况下的使用寿命,根据实际冶炼工艺条件设计实验,探讨不同  $\text{MgO}$

含量铝钙系精炼渣对镁碳砖侵蚀的差异和镁碳砖的动态损毁机理。

## 1 实验

### 1.1 样品制备

以精炼钢包渣线用镁碳砖为熔钢坩埚,利用真空感应电炉模拟现场钢水精炼工艺,在实验室进行钢包渣线镁碳砖抗渣侵蚀实验。

图 1 为感应电炉的结构示意图。表 1 为镁碳砖的物理及化学指标。感应电炉中放入 3 kg 的铝镇静钢[0.04% (质量分数) C、0.20% Si、1.80% Mn、0.010% P、0.0006% S],在氩气保护下升温到 1600℃。首先,将 96 g 的初始渣放入镁碳砖熔钢坩埚,待熔化 2 min 后,放入 24 g 粒径约为 3 mm 的预熔型铝镁酸钙精炼剂,预熔型精炼剂根据化学成分不同分别编号为 CMA-1、CMA-2 和 CMA-3。与此同时,使用传统精炼剂(114 g 初渣与 6 g 萤石混合)作为铝镁酸钙精炼剂的对比样。

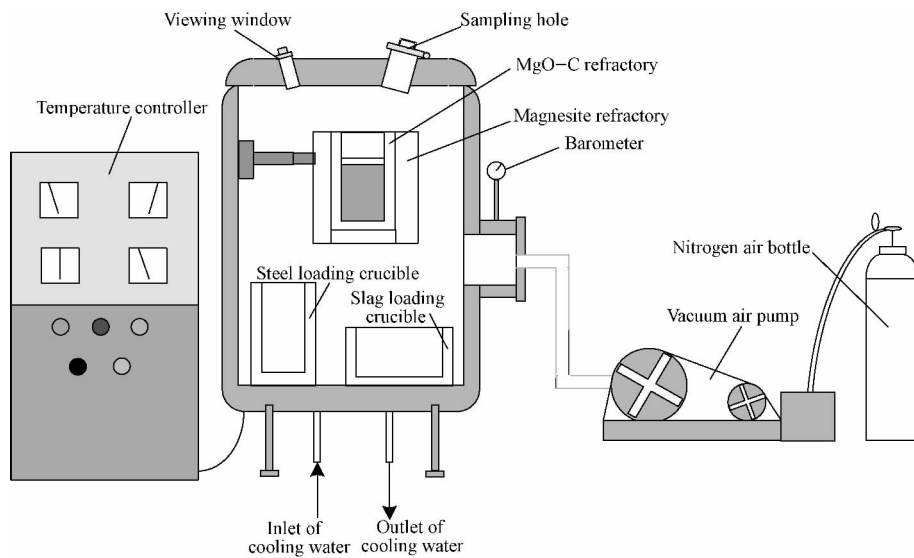


图 1 感应电炉结构示意图

Fig. 1 Schematic diagram of induction furnace

### 1.2 样品表征

用 RIGAKU D/MAX-3C 型 X 射线衍射仪,铜靶,  $K_\alpha$  辐射,波长为 0.154 060 nm,电压 40 kV,电流 100 mA。测角转速器的转速  $6^\circ/\text{min}$ ,起始角度  $5^\circ$ ,终止角度  $65^\circ$ 。用 S-MAX-3080E 型 X 射线衍射荧光分析仪对预熔型铝镁酸钙精炼剂、萤石及初渣的化学成分进行分析,结果见表 2。预熔型精炼剂、萤石等与初始渣按

比例混合后的化学成分见表 3。加入的混合渣与钢水反应 30 min 后,取出已经反应过的钢渣并放入新配好的同样混合渣,如此类推,直至该实验进行 2 h,即共 4 次循环。镁碳砖与实验渣试验结束后,将镁碳砖坩埚对称性切成 4 部分并测量侵蚀深度,其相对侵蚀率见图 3。用 LEO-1450 型扫描电子显微镜对侵蚀后的镁碳砖形貌进行观察。

表 1 镁碳砖化学组成及物理性能

Table 1 Chemical composition and physical properties of magnesia carbon brick

$w/\%$		Apparent porosity/%	Bulk density/ ( $g \cdot cm^{-3}$ )	Cold compressive strength /MPa	High temperature bending strength/MPa
MgO	C				
$\geq 76$	$\geq 14$	$\leq 3$	$\geq 2.92$	$\geq 40$	$\geq 12$

$w$ —Mass fraction.

表 2 预熔型精炼剂及初始渣的化学组成

Table 2 Chemical composition of premelted flux and initial slag

Raw material	CaO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	FeO	F
CaF <sub>2</sub>	66.00					33.00
CMA-1	51.39	3.04	38.26	3.67	0.65	
CMA-2	47.85	9.38	39.95	1.73	0.67	
CMA-3	34.35	16.40	39.55	3.34	1.81	
Initial slag	53.50	4.50	27.10	11.60	3.30	

CMA represents calcium magnesia aluminate.

表 3 预熔型冶金熔剂和萤石分别与初渣混合后的化学组成

Table 3 Chemical composition of initial slag mix with premelted flux and fluorite respectively

Mixed slag	Blending ratio	$w/\%$					
		CaO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	FeO	F
S-CaF <sub>2</sub>	5%CaF <sub>2</sub> +95% initial slag	54.13	4.28	25.70	11.02	3.14	1.65
S-CMA1	20%CMA-1 + 80% initial slag	53.08	4.21	29.33	10.01	2.77	
S-CMA2	20%CMA-2 + 80% initial slag	52.37	5.48	29.67	9.63	2.77	
S-CMA3	20%CMA-3 + 80% initial slag	49.67	6.88	29.59	9.95	3.00	

## 2 结果与讨论

### 2.1 侵蚀层厚度

图 2 为混合渣 S-CaF<sub>2</sub>, S-CMA1, S-CMA2 和 S-CMA3 经过 4 次循环反应后精炼钢包渣线镁碳砖的扫描电子显微镜 (SEM) 照片。根据试验后的残砖, 测绘出侵蚀掉的厚度和残厚及混合渣 S-CaF<sub>2</sub>, S-CMA1, S-CMA2, S-CMA3 对镁碳砖的侵蚀深度 (见图 3)。

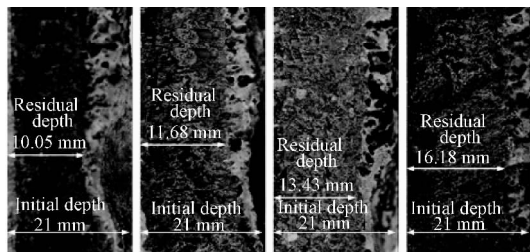


图 2 终渣 S-CaF<sub>2</sub>、S-CMA1、S-CMA2 和 S-CMA3 对镁碳砖侵蚀后的 SEM 照片

Fig. 2 SEM photographs of magnesia carbon brick after corroded by final slags S-CaF<sub>2</sub>, S-CMA1, S-CMA2 and S-CMA3

从图 2 可以看出, 与萤石混合后的终渣对镁碳砖的侵蚀深度要大于与铝镁酸钙精炼剂混合的终渣。在所有铝镁酸钙精炼剂中, 含有较高氧化镁含

量的 CMA-3 侵蚀深度最小, 而采用萤石作为精炼剂对镁碳砖的侵蚀最严重 (见图 3)。这是因为含萤石的渣系具有较低的黏度和较强的侵蚀性, 因此更容易侵蚀镁碳砖, 降低镁碳砖的使用寿命。在本次实验中, 由于感应电炉具有较强的搅拌力, 加重了渣系对镁碳砖的侵蚀。

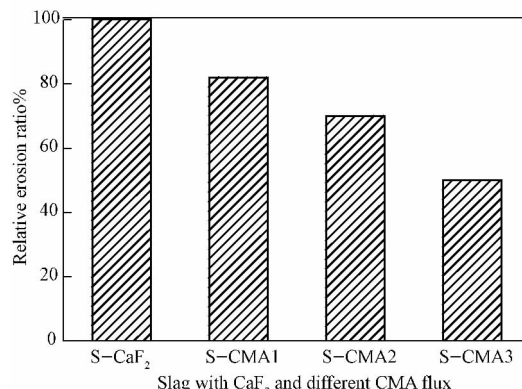


图 3 萤石和铝镁酸钙精炼剂对镁碳砖侵蚀的相对侵蚀率

Fig. 3 Relative erosion ratio of fluorite and CMA flux to magnesia carbon brick

### 2.2 侵蚀层结构

图 4 为使用萤石、铝镁酸钙精炼剂后的镁碳砖显微结构的 SEM 照片。从图 4 可以看出: 随精炼剂中 MgO 含量的增加, 精炼剂在镁碳砖中的渗透

深度变浅, 镁碳砖组织结构劣化的情况减轻。含 CMA-3 冶金熔剂的混合渣对镁碳砖的渗透深度远远低于含萤石的混合渣。

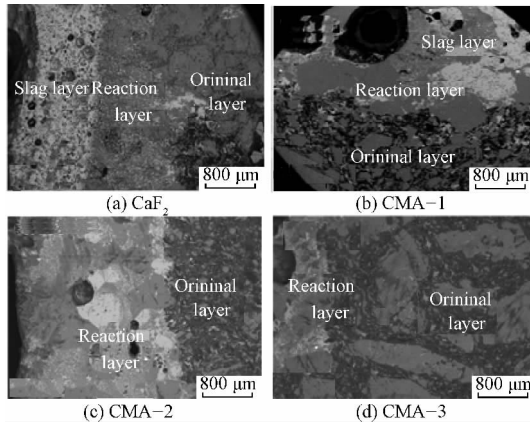


图 4 萤石和铝镁酸钙精炼剂侵蚀后的镁碳砖 SEM 照片

Fig. 4 SEM photographs of magnesia carbon brick after eroded by fluorite and calcium magnesia aluminate flux, respectively

### 2.3 炉渣物相组成

图 5 为铝镁酸钙精炼剂 CMA-2 与镁碳砖反应后终渣的 X 射线衍射 (XRD) 谱。从图 5 可以看出, 终渣中存在大量的游离氧化镁及镁铝尖晶石, 说明渣中的 MgO 已经处于过饱和状态。

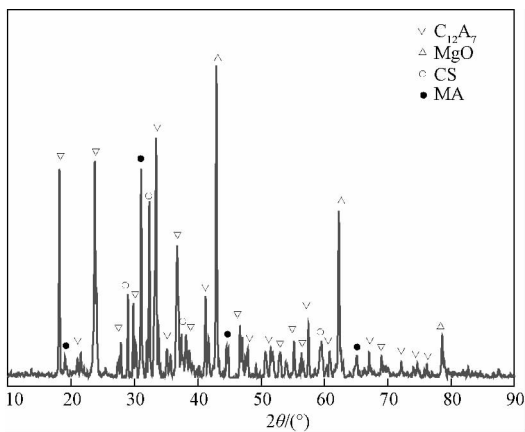


图 5 铝镁酸钙精炼剂与镁碳砖反应后的终渣 XRD 谱

Fig. 5 XRD pattern of final slag after reaction between magnesia carbon brick and calcium magnesia aluminate flux

### 2.4 侵蚀机理

根据渣系碱度、FeO 以及 CaF<sub>2</sub> 在给定渣系的含量和温度范围 (1 500~1 620 °C), 氧化镁的饱和度按公式 (2) 进行计算<sup>[6]</sup>:

$$B = w(\text{CaO})/w(\text{Al}_2\text{O}_3) + w(\text{SiO}_2) \quad (1)$$

$$w(\text{MgO})_{\text{BH}} = 8.2/B + 0.06w(\text{FeO}) + 0.2w(\text{CaF}_2) + 0.019(T - 1550) \quad (2)$$

式中:  $B$  为三元碱度值;  $T$  为温度。

图 6 为 1 550 °C 和 1 600 °C 氧化镁在给定渣系中的饱和度。氧化镁在该温度下达到饱和时的含量为 (6~8)% (质量分数), 由于铝镁酸钙冶金熔剂和萤石混合渣中氧化镁含量不同, 而图 7 所示检测后的氧化镁含量均在 20% 左右, 这表明反应渣中大量的氧化镁来自镁碳砖中被侵蚀的镁砂。当反应进行到渣系中氧化镁达到饱和状态时, 由于感应电炉的强烈搅拌作用, 大量的镁碳砖中镁砂颗粒会被熔渣渗透并使之孤立, 从而会溶解到反应渣中。在取渣样过程中, 钢渣及钢渣粘附的镁砂颗粒极易一起取出, 结果显示, 经过 2 h 侵蚀实验后的反应渣中氧化镁含量高达 20%<sup>[7]</sup>。

在渣中 MgO 未达到饱和前, 镁碳砖中 MgO 向熔渣中溶解主要是 MgO 的浓度梯度引起的驱动力和钢水搅拌引起的冲刷这两个因素的交互作用, 而当渣中 MgO 达到饱和时, 砖中 MgO 进入渣中则主要是由于钢水的冲刷引起的。在整个冶炼过程中, 镁碳砖中的 MgO 和精炼渣会一直产生化学反应, 导致镁碳砖组织结构劣化, 这也是镁碳砖被侵蚀的一个主要原因。当钢水搅拌条件一致时, 铝镁酸钙熔剂中 MgO 含量越高, 熔渣对镁碳砖的侵蚀越少。因此, 钢水的冲刷、精炼渣对镁碳砖的化学侵蚀以及熔剂中 MgO 含量是影响镁碳砖蚀损的主要因素。

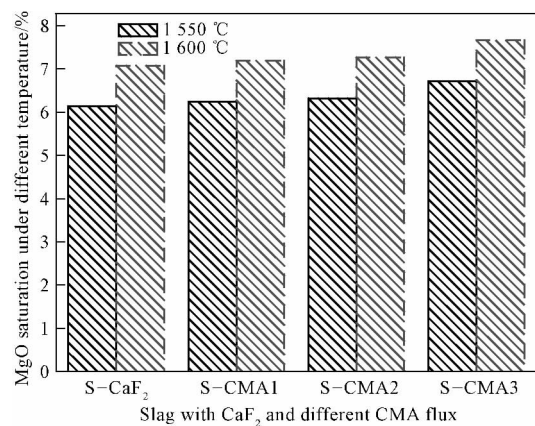


图 6 不同温度下钢渣中氧化镁的饱和度

Fig. 6 Saturation of MgO in steel slag under different temperatures

图 8 为镁碳砖与含 CaF<sub>2</sub> 和 CMA-2 的终渣形成的变质层 SEM 照片。由图 8 可见; 随侵蚀反

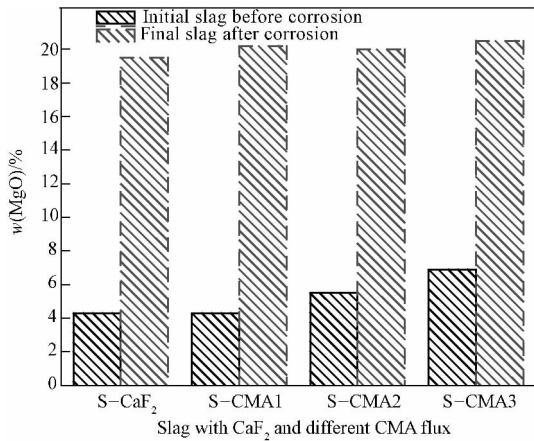


图 7 XRF 分析钢渣中氧化镁含量

Fig. 7 XRF results of magnesia content in steel slag

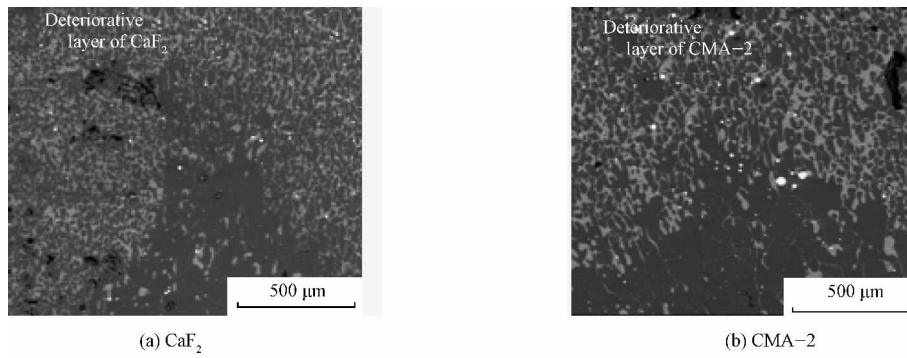


图 8 镁碳砖与含 CaF<sub>2</sub> 和 CMA-2 的终渣形成的变质层的 SEM 照片

Fig. 8 SEM photographs of deteriorative layer of magnesia carbon brick with slag formed by CaF<sub>2</sub> and CMA-2

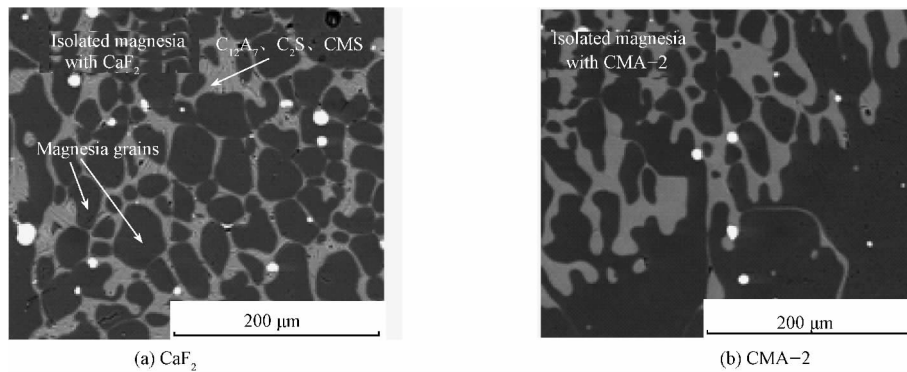


图 9 方镁石晶粒被 CaF<sub>2</sub> 和 CMA-2 混合渣侵蚀孤立后的 SEM 照片

Fig. 9 SEM photographs of isolated magnesia grains with CaF<sub>2</sub> and CMA-2 slag surroundings

熔渣在耐火材料中的渗透受到熔渣扩散系数的影响,由 Stokes-Einstein 式确定<sup>[9]</sup>:

$$D = KT/6\pi r\eta \quad (3)$$

式中: $D$  为扩散系数; $K$  为常数; $T$  为温度; $\eta$  为熔渣黏度; $r$  为孔隙半径。由式(3)可知:增大熔渣的黏度,可以降低熔渣的扩散系数,熔渣黏度对抑制对镁碳砖的侵蚀非常重要。从图 2 可知,使用 CaF<sub>2</sub> 的

应的进行,石墨的氧化变得比较容易,镁碳砖结构随即变化,反应渣从与镁碳砖接触部分逐渐向砖内部渗透并形成变质层,这样反应渣会沿着变质层继续向镁碳砖内部渗透,直至形成具有低熔点的产物并熔于反应渣中。与此同时,镁碳砖中的镁砂由于受到不断侵蚀,逐渐被孤立成小颗粒而混入反应渣中。

图 9 为方镁石晶粒被 CaF<sub>2</sub> 和 CMA-2 混合渣侵蚀孤立后的 SEM 照片。由图 9 可见:由于较强的感应电炉搅拌作用,加剧了镁砂颗粒脱离镁碳砖的速率。无论从镁碳砖的基质,还是镁砂颗粒的结晶上考虑,熔渣的渗入都是导致镁碳砖结构破坏、损毁的基础和前提。

熔渣对镁碳砖的侵蚀厚度和渗透深度最大。在铝镁酸钙精炼剂中,随着氧化镁含量的增加,熔渣黏度增大,对镁碳砖的渗入减小,蚀损相应减弱。

另外,当镁碳砖与熔渣接触后,两者间的 MgO 浓度差别较大,镁碳砖中的 MgO 具有较高化学势。当熔渣中的 MgO 浓度和化学势较低时,MgO 会从化学势较高的镁碳砖向化学势较低的熔渣中扩散,

使镁碳砖中的 MgO 被炉渣溶解,尤其是镁砂被渗入到砖中的熔渣所溶解(见图 9),生成低熔点的钙镁橄榄石(CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CMS)和钙黄长石(2CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>AS)等,这些低熔点化合物在钢水以及熔渣的冲刷下极易流失,加速镁碳砖向熔渣中溶解扩散。镁碳砖向熔渣中的溶解,一般认为是处于扩散速率范围内,其影响因素可用下式表示<sup>[10]</sup>。

$$n = D_s(C_s - C_m)/\delta \quad (4)$$

式中: $n$  为镁碳砖的溶解速率; $s$  为面积; $C_s$  为渣中 MgO 的饱和溶解度; $C_m$  为渣中 MgO 实际溶解度; $\delta$  为有效扩散厚度。

综合式(3)和式(4)可得:

$$n = sKT(C_s - C_m)/6\pi r\delta\eta \quad (5)$$

由公式(4)可见,耐火材料的溶解速率主要与  $C_s$ 、 $C_m$  有关,浓度差 ( $C_s - C_m$ ) 越大,耐火材料向熔渣中溶解的程度越大。由式(5)可知,在相同边界层厚度下, MgO 的浓度差与黏度共同影响镁碳砖在熔渣中的溶解速率。浓度差越大,熔渣的黏度越小,镁砂的溶解就越大。镁碳砖的抗渣侵蚀性能越差,反之亦然。因此,在不影响脱硫精炼的前提下,提高氧化镁含量,增加熔渣黏度,对减缓侵蚀非常有利。

### 3 结论

1) 在相同实验条件下,与传统使用的萤石精炼相比,含有氧化镁的铝镁酸钙精炼剂对镁碳砖的蚀损明显减弱。

2) 铝镁酸钙精炼剂中氧化镁含量越高,熔渣中初始氧化镁含量就越高,从而对镁碳砖的侵蚀就越轻。

3) 精炼渣系中 MgO 含量在未达到理论饱和度前,镁碳砖的侵蚀主要是由 MgO 浓度梯度和钢水冲刷引起的,达到饱和后镁碳砖的侵蚀则主要取决于钢水的冲刷作用,当渣中 MgO 含量达到 20% 左右时,熔渣不再侵蚀镁碳砖。

4) 改善镁砂颗粒的溶蚀,降低搅拌力度以及调

整混合渣的黏度可以改善镁碳砖的使用寿命。

#### 参考文献:

- [1] MIZUKAMI H, ISHIKAWA M, HIRATA T, et al. Dissolution mechanism of fluofine in aqueous solution from fluofine containing synthetic slag[J]. *Isu Int*, 2004, 44(3): 623-629.
- [2] 张延大, 胡志强, 李国, 等. 钙铝渣预熔合成及其在炼钢中的应用[J]. *大连工业大学学报*, 2008, 27(1): 58-61.  
ZHANG Yanda, HU Zhiqiang, LI Guo, et al. *J Dalian Univ Technol(in Chinese)*, 2008, 27(1): 58-61.
- [3] 潘贻芳, 凌遵峰, 王宝明, 等. 无氟预熔 LF 精炼渣的开发与应用研究[J]. *钢铁*, 2006, 41(10): 23-28.  
PAN Yifang, LING Zunfeng, WANG Baoming, et al. *Iron Steel(in Chinese)*, 2006, 41(10): 23-28.
- [4] 许继芳, 柴娜, 周国治, 等. CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO 渣系低熔点区熔化性能的实验研究[C]//中国金属学会, 第七届(2009)钢铁年会论文集, 北京: 冶金工业出版社; 2009:196-200.  
XU Jifang, CHAI Na, ZHOU Guozhi, et al. *The Chinese Society for Metals, 2009 CSM annual meeting proceeding*, Beijing: Metallurgical Industry Press, 2009: 196-200.
- [5] JANSSON Sune, BRABIE Voicu, JÖNSSON Pär. Corrosion mechanism and kinetic behavior of MgO-C refractory material in contact with CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-MgO slag[J]. *Scand J Metall*, 2005, 34(5): 283-292.
- [6] ZHENG J, WÖHRMEYER C, ELORZA-RICART E, et al. Effect of synthetic slag on steel ladle refractory life time [C]// The Chinese Society for Metals, 1<sup>st</sup> International Symposium on Clean Steel Production Technology, Anshan, China: Metallurgical Industry Press, 2008: 194-200.
- [7] LI Wenping, CHEN Junchong, WÖHRMEYER C, Effect of premelted calcium-magnesium-aluminate flux on Magnesite Carbon brick [J]. *Adv Mater Res*, 2013(683): 639-642.
- [8] 陈肇友, 吴学真, 叶方保. MgO-CaO 和镁铬耐火材料在炉外精炼渣中的溶解动力学[J]. *硅酸盐学报*, 1985, 13(4): 475-487.  
CHEN Zhaoyou, WU Xuezheng, YE Fangbao. *J Chin Ceram Soc*, 1985, 13(4): 475-487.
- [9] 刘承军, 朱英雄, 姜茂发. 高速连铸保护渣的粘性特征[J]. *钢铁研究*, 2000(5): 13-17.  
LIU Chengjun, ZHU Yingxiong, JIANG Maofa. *Iron Steel Res(in Chinese)*, 2000(5): 13-17.
- [10] ZHANG S, LEE W E. Use of phase diagrams in studies of refractories corrosion[J]. *Int Mater Rev*, 2000, 45(2): 41-58.