

钢包内衬用镁铝碳质耐火材料的研制

摘要: 介绍了镁铝碳质耐火材料在钢包上试用的结果,利用电子显微镜和 X 射线光谱测定了该种耐火材料显微结构的变化,并确定了其使用性能。此种耐火材料具有良好的气孔率、较高的抗热震性和抗侵蚀性,以及更高的使用寿命。

关键词: 钢包; 镁铝碳质耐火材料; 铝镁碳质耐火材料; 使用性能

中图分类号: TQ175.714 **文献标识码:** B **文章编号:** 1673-7792 (2014) 03-0039-03

1 前言

铝镁碳质耐火材料是在铝碳耐火材料中加入氧化镁而制成的,其在加热的过程中形成尖晶石,它可保证材料具有良好的残余热膨胀。耐火材料所具备的这种特性能使衬砖之间的接缝密实并减小炉渣的渗透。

尖晶石的形成与 Al_2O_3/MgO 含量比、粒度组成、原料质量和来源有关。氧化镁含量越高,耐火材料的抗侵蚀性就越高,而热膨胀系数亦越大。热膨胀系数大能引起裂纹产生并降低耐火材料的使用寿命。因此,确定氧化镁和碳的最佳含量是非常重要的。

针对上述情况,俄罗斯“镁砖”股份公司研制出了钢包用新型镁铝碳质耐火材料。本文通过与铝镁碳质耐火材料对比,介绍了镁铝碳质耐火材料的主要性能和在钢包上的试用结果。

2 实验

2.1 材料性能

对镁铝碳质和铝镁碳质这两种耐火材料进行了以下研究:利用 X 射线荧光透射法测定了化学组成和 950℃ 时的重量损失(表 1);利用 X 射线衍射法测定了相组成(表 2);按 ASTM C830 标准测定了体积密度和平均气孔率;按 ASTM C133 标准测定了耐压强度(表 3)。

表 1 两种耐火材料的化学组成/%

耐火材料种类	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	重量损失
镁铝碳质耐火材料	71	18	4	5
铝镁碳质耐火材料	9	74	8	6

两种配料组成的耐火材料抗氧化性的试验结果列于表 4。试验是在 1 150℃ 下于空气中历时 4h 完成的。

表 2 两种耐火材料的相组成

相组成	镁铝碳质耐火材料	铝镁碳质耐火材料
方镁石(MgO)	有	有
石墨(C)	有	有
铝(Al)	有	有
硅(Si)	有	有
刚玉(Al ₂ O ₃)	有	有
莫来石(3Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂)	无	有

表 3 两种耐火材料的物理和机械性能

性能	镁铝碳质耐火材料	铝镁碳质耐火材料
体积密度/(g·cm ⁻³)	2.97	3.20
平均气孔率/%	5.0	4.3
在还原气氛中加热至 1 150℃ 后的平均气孔率/%	8.6	10.9
在还原气氛中加热至 1 400℃ 后的平均气孔率/%	8.5	10.0
未加热情况下的耐压强度/MPa	86	83
在还原气氛中加热至 1 150℃ 时的耐压强度/MPa	63	49

表 4 两种配料组成的耐火材料抗氧化性的试验结果

	镁铝碳质耐火材料	铝镁碳质耐火材料
脱碳深度/mm	7.7	7.0

镁铝碳质耐火材料试样的热膨胀示于图 1,此时在 1 200℃ 下形成尖晶石。图 2 示出铝镁碳质耐火材料试样的热膨胀。

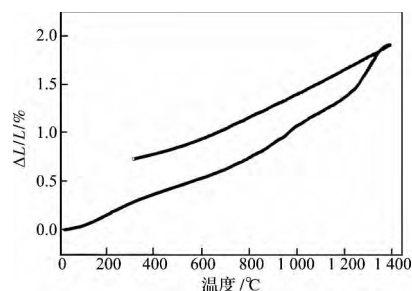


图 1 镁铝碳质耐火材料试样的热膨胀

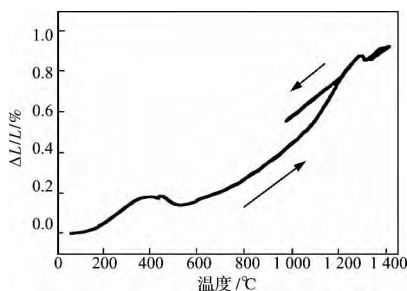


图2 铝镁碳质耐火材料试样的热膨胀

镁铝碳质和铝镁碳质耐火材料试样基质中各元素的分布分别示于图3和图4。

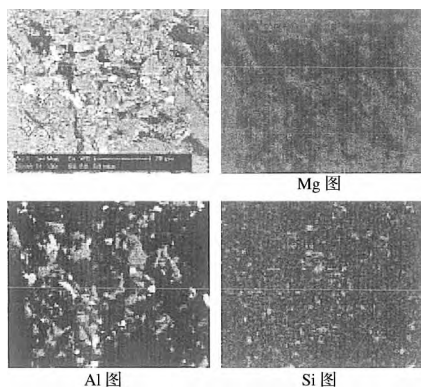


图3 镁铝碳质耐火材料试样中各元素的分布

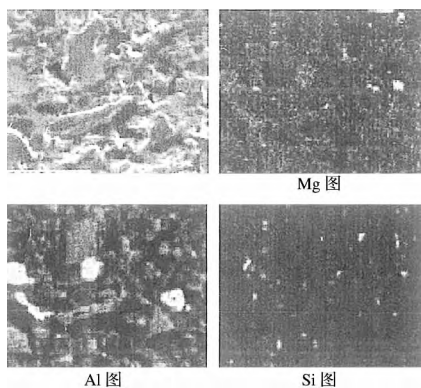


图4 铝镁碳质耐火材料试样中各元素的分布

2.2 抗侵蚀性试验结果

在进行抗侵蚀性试验时,从钢包壁上切取棱长为50mm的立方体试样,在试样上钻出一个直径为18mm、深度为20mm的孔洞,往孔内置入炉渣,在1550℃下保持5h,观察试样侵蚀程度。炉渣的化学成分列于表5。

为了研究立方体试样的显微结构,将试样切成两半,并进行磨光,利用扫描电子显微镜研究试样的显微结构(图5)。

表5 炉渣的化学成分/%

化学成分	SiO ₂	MnO	FeO	MgO	CaO	Al ₂ O ₃
炉渣	3.4	1.1	4.6	7.4	51.0	29.6

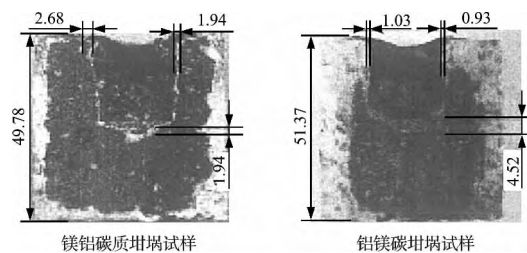


图5 炉渣渗透试样中显示的显微结构

2.3 镁铝碳质耐火材料试样的研究结果

炉渣层的组成包括尖晶石晶体、氧化钙、铝酸铁、硅铝酸钙和氧化铁(表6),还可以见到从砖上脱落和渗透到炉渣中的MgO颗粒。

表6 相组成的半定量分析/%

相	SiO ₂	FeO	MgO	CaO	Al ₂ O ₃
尖晶石	-	-	29	-	71
晶体	-	2	-	44	54
基质	6	4	-	46	45

从图6可以看出,在试样的一侧形成了氧化镁和尖晶石层。图6还示出了在炉渣和镁铝碳砖边界上的主要相。在该区域内的元素分布示于图7。

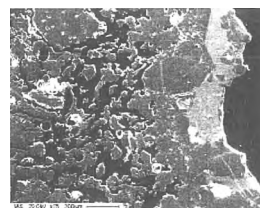


图6 炉渣和耐火材料边界位置的显微照片

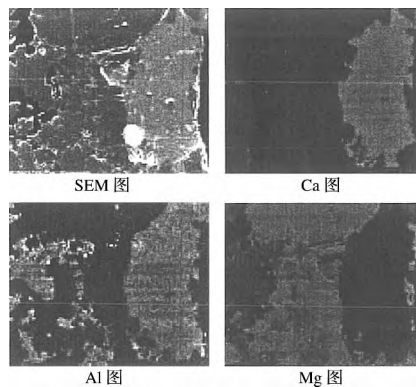


图7 炉渣和耐火材料边界位置上各元素的分布

测定了氧化镁和尖晶石层下面尖晶石晶体的含

量 在试样更深的层内发现了烧结 MgO、尖晶石晶体、氧化铝和石墨纤维晶体。

2.4 铝镁碳质耐火材料试样的研究结果

显微结构分析发现,在炉渣和铝镁碳质耐火材料边界处存在某些反应产物,其中包括尖晶石晶体、氧化钙、氧化镁、硅酸铁、硅酸铝、氧化铝和铝酸钙晶体。各相半定量分析结果示于图8和表7。在炉渣和耐火材料边界处这些相渗入到 Al₂O₃/CaO 比不同的磷酸钙基质内(表8)。在此处还发现由于氧化铝颗粒与氧化钙发生反应而使氧化铝颗粒受到侵蚀(图9)。

表7 在炉渣和铝镁碳质耐火材料边界处各相的半定量分析/%

相	SiO ₂	MnO	FeO	MgO	CaO	Al ₂ O ₃
尖晶石	-	-	-	22	-	78
晶体	17	5	10	16	27	25
基质	-	-	-	-	20	80

表8 铝镁碳质耐火材料基质的半定量分析/%

基质	CaO	Al ₂ O ₃
1	38	62
2	18	82
3	10	90

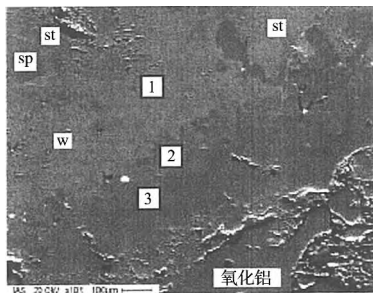


图8 炉渣和耐火材料边界处的显微照片

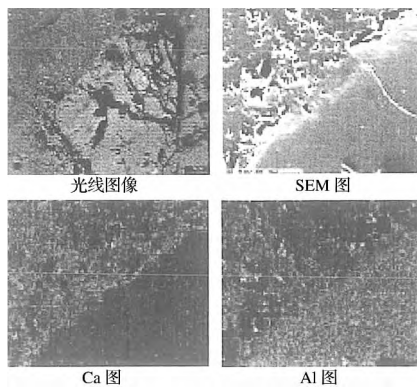


图9 氧化铝颗粒的元素分析

镁铝碳质耐火材料以晶体尺寸 < 200μm 烧结镁砂为主要骨料,使用树脂作结合剂,并在其基质中加入抗氧化剂(Al和Si)、刚玉和氧化镁颗粒。此类耐火材料与普通的铝镁碳质耐火材料相比具有以下优越性:

- 烧成后气孔率较低
- 在各种热负荷条件下耐压强度较高
- 热膨胀性良好
- 脱碳深度较大

镁铝碳质耐火材料钢包内衬蚀损的类型分为化学蚀损(碳氧化、炉渣和钢水侵蚀)、热蚀损(循环加热和冷却)和机械蚀损。抗侵蚀性试验后试样断面的显微结构显示了化学侵蚀的特征。在炉渣作用下镁铝碳质试样的侵蚀表现为炉渣渗透到试样内, MgO 颗粒分离和形成尖晶石层。众所周知,尖晶石层保护着制品免受炉渣侵蚀,因为其蚀损速率比 MgO 小得多。炉渣和耐火材料边界处该区域的化学组成的光谱分析结果示于图10。在距制品表面 1~3mm 深处测定其化学组成。

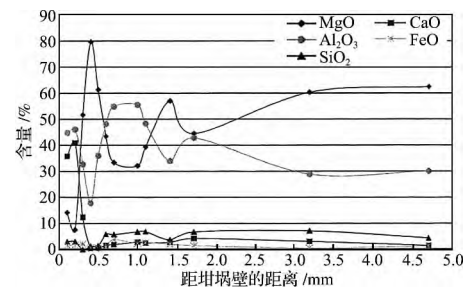


图10 炉渣和镁铝碳质耐火材料边界处的化学组成

铝镁碳质耐火材料蚀损的机理是炉渣渗透到耐火材料内,形成铝酸钙和 Al₂O₃ 颗粒的侵蚀。试样是在 6mm 深处进行测定的。在炉渣和铝镁碳质耐火材料边界处该区域的化学组成的光谱分析结果示于图11。

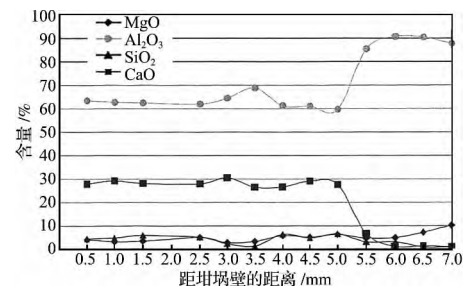


图11 在炉渣和铝镁碳质耐火材料边界处的化学组成

3 结果与讨论

(下转第47页)

Cr₂O₃ 晶格(在 1 450℃时为 10⁻¹⁰~10⁻¹⁸ cm²·s⁻¹) 中的扩散速率。但是金属原子在液态熔渣中的扩散仍然具有代表性,这意味着耐火材料中熔渣填充的气孔和裂纹在 Cr 扩散中扮演重要的角色。也就是说 Cr 的挥发极有可能在气孔和裂纹的表面上发生,这里也是熔渣与耐火材料发生剧烈化学反应的地方。根据这个物理原因,同样能够说明实际的体积收缩比式(11)中给出相似的 Cr₂O₃ 的体积收缩要小,也就是说剥落的时间应该更长。因此需要建立更加细致的模型。主要包括由于体积收缩在表面产生的封闭气孔,对假定相似的复合耐火材料主体进行应力分析等。本文计划对实验中得到的相关数据进行评估。

对上述模型在大规模气化炉中应用的可行性进行了模拟分析,计算结果很有意义。这 3 种参数模型的建立十分必要。主要的参数包括扩散率、断裂韧性和体积收缩系数。且该模型处理弹性效应不求蠕变或其它的应力释放。尽管只是近似,但是模型计算的不确定性与耐火材料本身性能以及气化所处的复杂化学环境相比还是微乎其微。因此,在体积收缩现象中,这个模型是评估预测耐火材料使用寿命最有效的。

方旭 编译
杨杨 校

收稿日期: 2014-01-25

(上接第 41 页)

上述研究结果成为新型材料生产试验的基础。采用所研制的材料制作了钢包内衬,其使用寿命为 122 次。图 12 示出了使用若干次后钢包内衬的状况。

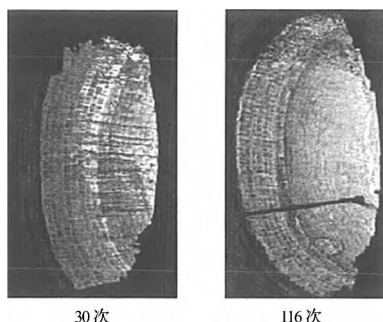


图 12 使用若干次后镁铝碳质耐火材料钢包内衬状况

4 结论

镁铝碳质耐火材料的主要组分为烧结镁砂,在其基质内加入抗氧化剂、刚玉颗粒和氧化镁细粉。此类耐火材料具有良好的性能:低气孔率、良好的热膨胀性和抗侵蚀性。

研究发现,镁铝碳质耐火材料试样的化学侵蚀机理乃是炉渣渗透到 MgO 颗粒周围的基质中、MgO 颗粒脱落及形成尖晶石层。这种间接侵蚀的过程缓慢于耐火材料的蚀损速度。

巴春秋 编译
李连洲 校

收稿日期: 2014-03-15

(上接第 43 页)

4 结语

开发了钢包内衬用高性能 Al₂O₃-MgO 质浇注料。通过应用高性能分散剂,实现了大幅度降低水分,获得了在中温区域的强度提高、耐腐蚀性和抗渣浸

透性提高的效果。在工业炉应用中也确认了渣浸透厚度变薄,损耗速度降低的效果。

魏博 编译
王守权 校

收稿日期: 2014-02-20