

# 电磁场环境下碳含量对 MgO-C 砖抗高碱度渣侵蚀性能的影响

王堂玺<sup>1)</sup> 李享成<sup>2)</sup> 平振丰<sup>3)</sup>

1) 国家镁质耐火材料质量监督检验中心 辽宁沈阳 110032

2) 武汉科技大学 省部共建耐火材料与冶金国家重点实验室 湖北武汉 430081

3) 中民驰远实业有限公司 辽宁大石桥 115100

**摘要:** 为了探索 MgO-C 砖在电磁搅拌、电弧炉和感应炉等电磁场环境下使用时的抗渣侵蚀性,采用  $w(\text{C})$  分别为 6%、14% 的 MgO-C 砖和  $m(\text{CaO})/m(\text{SiO}_2) = 3.5$  的炉渣在中频感应炉中进行抗熔渣侵蚀试验,并对渣蚀后试样进行了 XRD 和 SEM、EDAX 分析。结果表明:在电磁场环境下  $w(\text{C}) = 6\%$  的镁碳砖渣蚀后低熔点相为镁黄长石  $w(\text{C}) = 14\%$  的镁碳砖渣蚀后低熔点相为黄长石。镁碳砖渣蚀过程中  $w(\text{C}) = 6\%$  的镁碳砖中镁砂未完全形成镁铁(锰)固溶体或镁铁尖晶石即剥落于熔渣中;而  $w(\text{C}) = 14\%$  的镁碳砖中镁砂形成镁铁(锰)固溶体或镁铁尖晶石后剥落于熔渣中;在渣蚀后镁碳砖过渡层中,电磁场促进了  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MnO}$ 、 $\text{FeO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的渗透,生成镁铁(锰)固溶体、镁铁尖晶石、镁铝尖晶石或金属单质  $w(\text{C}) = 14\%$  的镁碳砖渗透较弱,生成的固溶体或尖晶石较少,易剥落于熔渣中。

**关键词:** 电磁场; 镁碳砖; 碳含量; 侵蚀; 高碱度渣

中图分类号: TQ175

文献标识码: A

文章编号: 1001-1935(2014)06-0424-04

DOI: 10.3969/j.issn.1001-1935.2014.06.007

MgO-C 砖是由镁砂、石墨、添加剂和结合剂组成的一种碳复合材料<sup>[1]</sup>。MgO-C 砖因含有良好导热性、韧性及难被熔渣润湿性的石墨,表现出较好的抗侵蚀性和抗热震性,广泛应用于钢铁冶金工业中。由于炉外精炼对钢中非金属夹杂物控制、盛放钢水时间和钢水温度提出的要求日益苛刻, MgO-C 砖的质量面临更严峻挑战<sup>[2]</sup>。目前对 MgO-C 耐火材料的研究主要集中在降低碳含量以避免钢液增碳,并降低热导率,以及从抗氧化剂、基质和结合剂等方面来改善 MgO-C 耐火材料的抗氧化和抗热震性能<sup>[3]</sup>,但关于外界环境对 MgO-C 砖使用影响的研究甚少。

MgO-C 砖在电磁搅拌、电弧炉和感应炉等领域使用时,熔渣与耐火材料的界面反应都不可避免地受到电磁场作用<sup>[4-6]</sup>。在熔渣侵蚀 MgO-C 砖过程中,电磁场环境影响熔渣对耐火材料的润湿性、电化学反应的电子转移和交换能力以及物理侵蚀的动力学因素,因而电磁场环境改变了 MgO-C 砖与熔渣的作用机制<sup>[7-8]</sup>。前期的研究<sup>[9-12]</sup>表明,由于电磁场的影响, MgO-C 砖中 C 与熔渣中的  $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MnO}$  及 MgO 发生氧化还原反应,因此在电磁场环境下, MgO-C 砖中碳含量必然影响其抗熔渣侵蚀机制。

在本工作中,通过在电磁场环境下 MgO-C 砖的抗渣侵蚀试验,并结合 X 射线衍射分析仪和扫描电子显微镜研究其显微结构变化,以揭示在电磁场环境下碳含量对 MgO-C 砖抗高碱度渣侵蚀性能的影响机制。

## 1 试验

采用  $w(\text{C}) = 6\%$  的 MgO-C 砖和  $w(\text{C}) = 14\%$  的 MgO-C 砖进行对比试验。炉渣采用  $m(\text{CaO})/m(\text{SiO}_2) = 3.5$  的合成渣,其化学组成( $w$ )如下: CaO 48%,  $\text{SiO}_2$  13.6%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  10.81%, MgO 8.31%, TFe 11.34%, MnO 2.15%,  $\text{TiO}_2$  1.84%,  $\text{V}_2\text{O}_5$  0.45%; 熔炼用钢为低碳钢。

将两组不同 C 含量的 MgO-C 砖经 200 °C 24 h 热处理后,切割成 20 mm × 30 mm × 100 mm 的条状试样,均镶嵌在 21WGJL0.025-100-2.5P 真空感应炉内衬中,然后在感应炉内加入 140 g 渣和 6 kg 钢,于 0.1 MPa 氩气气氛下进行 1 600 °C 3 h 热处理,以模拟 MgO-C 砖在电磁场环境下的抗熔渣侵蚀试验。

\* 王堂玺:男,1983 年生,硕士,工程师。

E-mail: wtxref@163.com

收稿日期:2014-02-14

编辑:柴剑玲

将侵蚀试验后的 MgO-C 砖试样取出,对其渣线部位进行 XRD 分析,同时采用 SEM 分析其显微结构变化,并结合 EDS 分析其微区的成分变化。

### 2 结果与讨论

两组 MgO-C 砖渣线部位的 XRD 图谱如图 1 所示。从图 1 可知,在电磁场环境下,MgO-C 砖经熔渣侵蚀后,其渣线部位主要由镁砂、石墨、尖晶石和低熔点相组成。在  $w(C) = 6\%$  的低碳 MgO-C 砖渣线中,尖晶石与低熔点相的衍射峰较多且较强,其中低熔点相主要为镁黄长石 ( $Ca_2MgSi_2O_7$ ); 而  $w(C) = 14\%$  的 MgO-C 砖渣线部位的低熔点相主要为黄长石 ( $Ca_8Al_2Mg_3Si_7O_{28}$ )。黄长石的  $n(O)/n(Si)$  大于镁黄长石的。可见,在电磁场环境下,随着 MgO-C 砖的 C 含量增高,其渣线部位中低熔点相的  $n(O)/n(Si)$  变大,黏度降低,粘结在 MgO-C 砖上的熔渣也较少。可见,电磁场对不同 C 含量 MgO-C 砖渣蚀时所形成的低熔点相组成的影响较大。

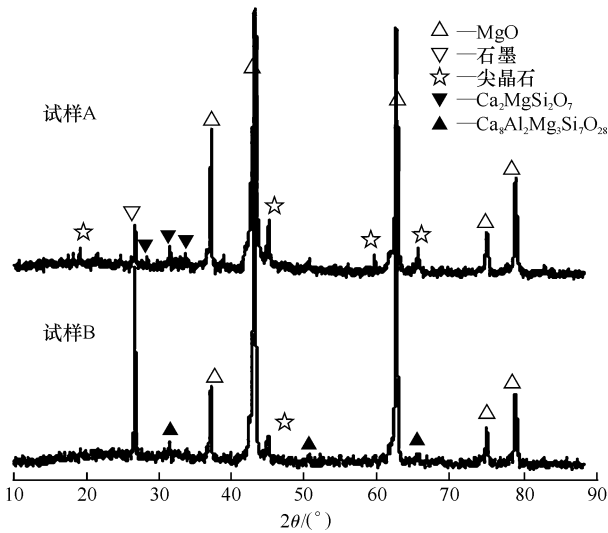


图 1 电磁场环境下不同碳含量的 MgO-C 砖渣蚀后渣线部位的 XRD 图谱  
Fig. 1 XRD patterns of corroded MgO-C bricks with different carbon contents in region of slag line under electromagnetic field

两组 MgO-C 砖渣线部位的显微结构照片见图 2。从图 2 可看出,在电磁场环境下,渣蚀后 MgO-C 砖从受热面开始可分为 3 个层带,即侵蚀层(A1、B1)、过渡层(A2、B2)和原质层(A3、B3)。 $w(C) = 6\%$  的 MgO-C 砖中有明显的过渡层(A2),厚约 180  $\mu\text{m}$ ; 而  $w(C) = 14\%$  的 MgO-C 砖的过渡层则较薄(B2)约 90  $\mu\text{m}$ 。这主要是由于随着 MgO-C 砖碳含量的提高,熔渣对砖的润湿性降低,砖的抗熔渣渗透能力提高。图 2(a) 的过渡层中熔渣有明显的渗透,主要沿着镁砂颗粒边界和气孔向内部渗透,在渗透过

程中溶解镁砂颗粒。 $w(C) = 6\%$  的 MgO-C 砖侵蚀层主要由高温相和低熔点相组成,侵蚀层与过渡层界面处高温相堆积较致密,而  $w(C) = 14\%$  的 MgO-C 砖侵蚀层较薄,高温相较少,界面处没有颗粒堆积,其抗渣冲刷能力较弱。

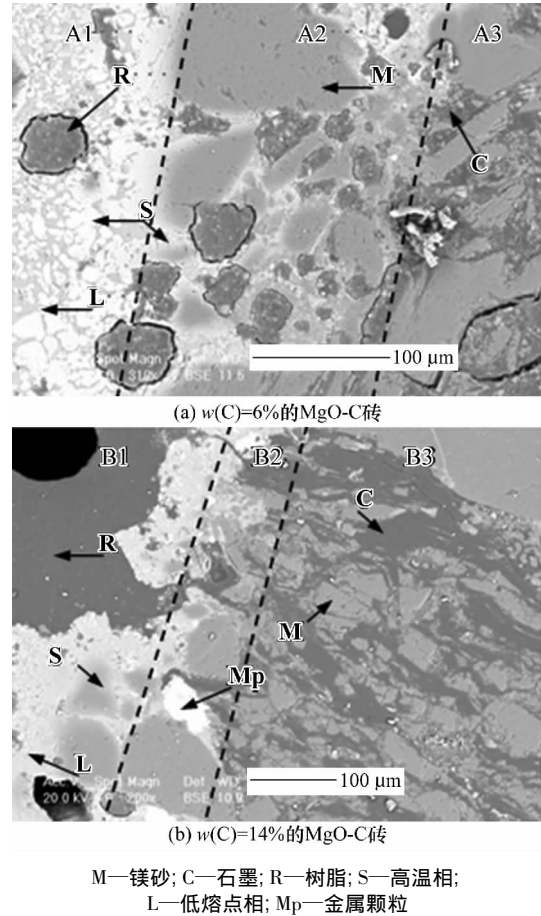
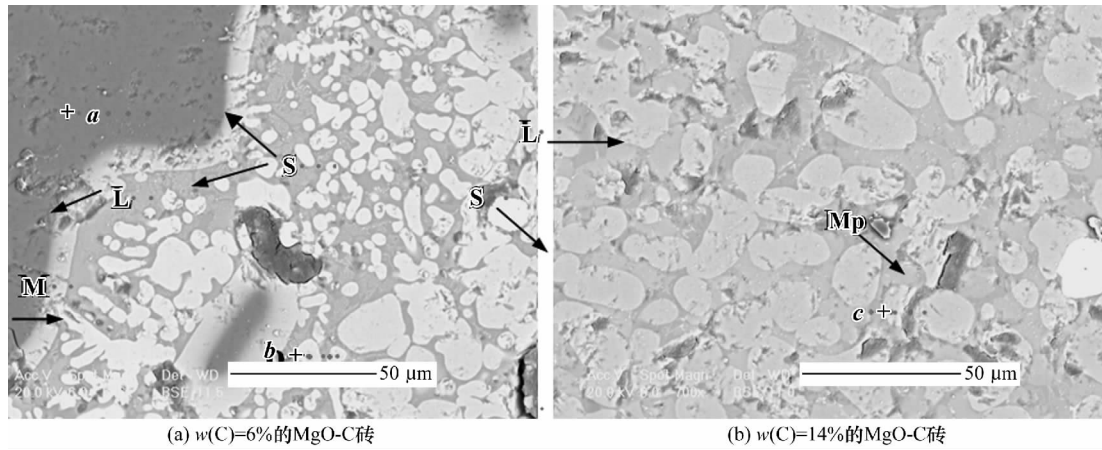


图 2 电磁场下不同碳含量 MgO-C 砖渣蚀后渣线部位显微结构照片  
Fig. 2 SEM photographs of corroded MgO-C bricks with different carbon contents in region of slag line under electromagnetic field

程中溶解镁砂颗粒。 $w(C) = 6\%$  的 MgO-C 砖侵蚀层中有高温相均匀分布且存在较大颗粒,  $w(C) = 14\%$  的 MgO-C 砖中高温相颗粒大小均匀,二者高温相形状近似圆形,边界棱角被低熔点相溶解。通过对其高温相的能谱分析(见表 1)可知: $w(C) = 6\%$  的 MgO-C 砖侵蚀层中的高温相包括镁砂、镁铁(锰)固溶体 ( $Mg_{1-x-y}Fe_xMn_yO$ ) 或镁铁尖晶石 ( $MgFe_2O_4$ )。颗粒大小不均匀; $w(C) = 14\%$  的 MgO-C 砖侵蚀层中只有镁铁(锰)固溶体或镁铁尖晶石,颗粒大小较均匀。电磁场环境下,熔渣中  $Fe^{2+}$ 、 $Mn^{2+}$  的置换镁砂中  $Mg^{2+}$ , 占据晶格中的四面体,  $Fe^{3+}$  填充到晶格的八面体中,在渣蚀层中形成镁铁固溶体和镁锰固溶体或镁铁尖晶石。



M—镁砂; S—高温相; L—低熔点相; Mp—金属颗粒

图3 电磁场下 MgO-C 砖渣蚀后侵蚀层显微结构照片

Fig. 3 SEM photographs of corrosion layer of MgO-C bricks corroded by slag under electromagnetic field

表1 图3中各点的组成

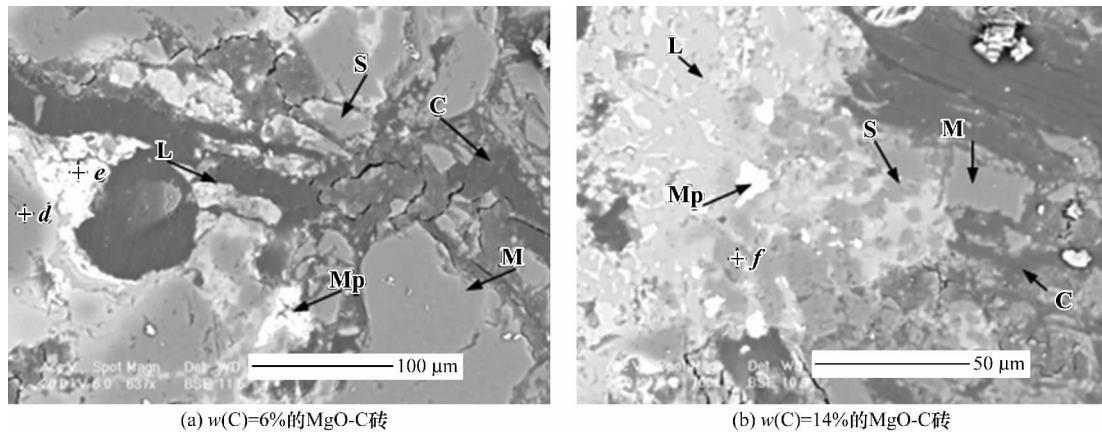
Table 1 Composition of points in Fig. 3

| 点 | w/%   |       |       |       |
|---|-------|-------|-------|-------|
|   | Mg    | Fe    | Mn    | O     |
| a | 47.80 | —     | —     | 52.20 |
| b | 3.78  | 60.74 | 20.66 | 6.64  |
| c | 5.76  | 63.37 | 24.09 | 6.78  |

结合图3和表1可知:在  $w(C) = 6\%$  的 MgO-C 砖的侵蚀层中存在未完全固溶的镁砂颗粒;而在  $w(C) = 14\%$  的 MgO-C 砖侵蚀层中有金属颗粒存在,

镁砂颗粒完全固溶,且熔渣中固溶体的 Fe、Mn 含量降低。这主要是因为电磁场的作用下,促进了  $Fe^{2+}$ 、 $Mn^{2+}$  形成固溶体,降低了石墨还原熔渣中 MnO、FeO 和  $Fe_2O_3$  的概率,当 MgO-C 砖的 C 含量增大时,剥落到熔渣中的石墨较多,镁砂较少,提高了石墨与 MnO、FeO 和  $Fe_2O_3$  的接触面积,增加了氧化还原反应动力,生成金属颗粒,同时也降低了镁砂的固溶量。

对两种 MgO-C 砖渣线部位的过渡层与原质层界面处进行 SEM 和 EDS 分析,如图4和表2所示。



M—镁砂; C—石墨; S—高温相; L—低熔点相; Mp—金属颗粒

图4 电磁场下 MgO-C 砖渣线部位原质层界面处显微结构照片

Fig. 4 SEM photographs of original layer of MgO-C bricks corroded by slag under electromagnetic field

表2 图4中各点的组成

Table 2 Compositions of points in Fig. 4

| 点 | w/%   |       |       |       |
|---|-------|-------|-------|-------|
|   | Mg    | Fe    | Mn    | O     |
| d | 30.22 | 32.96 | 9.63  | 27.19 |
| e | —     | 60.74 | 3.99  | 5.27  |
| f | 35.44 | 11.88 | 23.47 | 29.21 |

在电磁场环境下,熔渣对  $w(C) = 6\%$  的 MgO-C 砖渗透较明显,低熔点相渗透到 MgO-C 砖内部后,低熔点相中的  $Al_2O_3$  与镁砂反应形成镁铝尖晶石,

MnO、FeO、 $Fe_2O_3$  与镁砂形成固溶体或尖晶石,如图4(a)所示。通过对 d、e 两处的组成分析可知 e 处的 Fe 含量较高,在镁砂边缘优先形成富 Fe、Mn 固溶体,加速了镁砂颗粒边缘向低熔点相中溶解。伴随低熔点相渗透到 MgO-C 砖内部的 FeO、MnO 与石墨发生氧化还原反应,生成金属单质 Fe、Mn(见图中标注的 Mp)。对于  $w(C) = 14\%$  的 MgO-C 砖,熔渣对其渗透较弱。熔渣与镁砂接触后,镁砂在受热面处直接剥落或形成固溶体后剥落,剥落的镁砂与熔渣中的

$\text{Al}_2\text{O}_3$  形成镁铝尖晶石,如图4(b)所示;而熔渣与石墨接触后,较多石墨被氧化或被冲刷到熔渣中,增加了石墨与熔渣的接触面积,提高了石墨的还原能力,因此生成较多的金属颗粒。

### 3 结论

(1) 电磁场环境下,MgO-C砖渣蚀后,渣线部位主要由镁砂、石墨、尖晶石和低熔点相组成。 $w(\text{C}) = 6\%$ 的低碳MgO-C砖渣线部位的低熔点相主要为镁黄长石,而 $w(\text{C}) = 14\%$ 的MgO-C砖渣线部位的低熔点相主要为黄长石。

(2) 电磁场环境下, $w(\text{C}) = 6\%$ 的低碳MgO-C砖渣蚀后有明显的渗透层,而 $w(\text{C}) = 14\%$ 的MgO-C砖则渗透层较薄。说明随着C含量的提高,MgO-C砖的抗渗透能力增强。

(3) 在电磁场环境下,熔渣中的部分FeO、MnO被MgO-C砖中的石墨还原成金属单质,还有一部分被镁砂吸收而形成镁铁(锰)固溶体或镁铁尖晶石,随着C含量的增加,固溶体中铁、锰含量降低。

### 参考文献

[1] 王诚训. MgO-C质耐火材料[M]. 北京:冶金工业出版社,1995:

1-30.

- [2] 罗星源,孙加林,徐国英. 中国耐火材料的新近发展[J]. 耐火材料,2003,37(5):294-297.
- [3] Alto Y S, Kono K, Kasal K, et al. Development of low thermal conductivity MgO-C bricks[J]. Talkabutsu, 2001, 53(3):151-151.
- [4] 阮国智,李楠,吴新杰. 耐火材料在渣-铁(钢)界面局部蚀损机理[J]. 材料导报,2005,19(2):47-49.
- [5] 韩至成. 电磁冶金技术及装备[M]. 北京:冶金工业出版社,2008:20-24.
- [6] 陈肇友,张欣,杨丁熬,等. 含碳耐火材料的电化学侵蚀[J]. 硅酸盐学报,1991,15(10):442-447.
- [7] Potschke J. Does electrowetting influence slag infiltration[C]//Proc of 51<sup>th</sup> International Colloquium on Refractories, Aachen, Germany, 2006:144-146.
- [8] Khoroshavin L B, Shcherbatskii B. An electronic technology for refractories based on the periodic law refractories and industrial[J]. Ceram, 2005(5):344-350.
- [9] 李享成,王堂玺,姜晓,等. 电磁场对MgO-C砖抗熔渣侵蚀性的影响[J]. 硅酸盐学报,2011,39(3):452-457.
- [10] 王堂玺,李享成,姜晓,等. 电磁场环境对低碳MgO-C砖渣蚀性能的影响研究[J]. 材料工程,2010(22):421-424.
- [11] 李享成,王堂玺,姜晓,等. 电磁场对MgO-C砖MgO致密层形成的影响[J]. 硅酸盐学报,2011,39(11):1752-1756.
- [12] 李享成,徐平,朱伯铨. 电磁场作用下高铁渣对MgO-C耐火材料的侵蚀[J]. 耐火材料,2012,46(1):12-18.

Effect of carbon content on resistance of MgO-C bricks to high basicity slag under electromagnetic field/  
Wang Tangxi, Li Xiangcheng, Ping Zhenfeng//Naihuo Cailiao. -2014, 48(6):424

Abstract: To investigate the slag resistance of MgO-C bricks under electromagnetic field such as electro-magnetic mixing, electric arc furnaces and induction furnaces, MgO-C bricks containing 6 mass% and 14 mass% carbon, respectively, and the slag with  $m(\text{CaO})/m(\text{SiO}_2) = 3.5$  were adopted to conduct the melting slag resistance experiments in an intermediate frequency induction furnace. The corroded MgO-C specimens were analyzed by XRD, SEM and EDAX. The results show that under electromagnetic field, the low melting phase of the corroded MgO-C bricks containing 6 mass% carbon is akermanite, and that in the bricks containing 14 mass% carbon is melilite. During the corrosion, in the MgO-C bricks containing 6% carbon, the magnesite generates  $\text{Mg}_{1-x-y}\text{Fe}_x\text{Mn}_y\text{O}$  or  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  phase incompletely, and then strips in slag; while in MgO-C bricks containing 14% carbon, the magnesite generates  $\text{Mg}_{1-x-y}\text{Fe}_x\text{Mn}_y\text{O}$  or  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  phase completely, and then strips in slag. In the transition layer of the corroded bricks, the electromagnetic field can enhance the penetration of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , MnO, FeO, and  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , forming  $\text{Mg}_{1-x-y}\text{Fe}_x\text{Mn}_y\text{O}$  solid solution,  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  or  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  spinel, or metals. The MgO-C bricks containing 14 mass% carbon have poor slag penetration resistance and less solid solution and spinel formed, and are easy to strip in slag.

Key words: electromagnetic field; magnesia-carbon bricks; carbon content; corrosion; high basicity slag

First author's address: National Quality Supervision and Testing Center for Magnesia Refractory Materials, Shenyang 110032, Liaoning, China