

转炉钢渣热态改性对镁质耐火材料的侵蚀行为

代文彬^{1,2)} 李宇^{1,2)} 苍大强^{1,2)} 郭鹏³⁾

1) 钢铁冶金新技术国家重点实验室 北京 100083

2) 北京科技大学 冶金与生态工程学院 北京 100083

3) 莱芜钢铁集团泰东有限责任公司 山东莱芜 271104

摘要:以镁质坩埚为试验容器,配制碱度分别为 1.2、1.5、1.7、1.9、2.2、2.4 的改性钢渣并放置于坩埚中,以 $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速率升温至 $1570\text{ }^\circ\text{C}$ 并保温 30 min 加热熔化。研究了热态改性钢渣对镁质坩埚的侵蚀,并采用光学显微镜、SEM、EDS 和 XRD 进一步分析了侵蚀行为。分析表明:改性钢渣对镁质耐火材料的侵蚀反应主要在熔渣-坩埚界面处进行,熔渣碱度 ≤ 1.5 时耐火材料侵蚀加重;由于钢渣中铁离子渗透进方镁石晶体内部,形成弥散分布的颗粒状富 FeO 固溶体和含 FeO 方镁石基质相,这两种物相受内部 FeO、MgO 质量比和钢渣中 Al_2O_3 含量的影响,选择性地同渣中不同化学组分进行反应而脱落溶解至钢渣中。

关键词:转炉钢渣;热态改性;镁质耐火材料;侵蚀行为

中图分类号:TQ175.1

文献标识码:A

文章编号:1001-1935(2013)02-0081-07

DOI:10.3969/j.issn.1001-1935.2013.02.001

钢渣是炼钢生产过程中产生的固体废弃物,分为转炉钢渣、电弧炉钢渣和精炼钢渣,其中以转炉钢渣的理化性质最复杂,资源化利用最困难。转炉钢渣中含有 10%~30% 的铁,硬度大,破碎、粉磨困难;游离 CaO 含量高,随时间的延长体积发生膨胀并逐渐粉化,造成环境污染;用于水泥、混凝土时体积稳定性差,限制了其使用量。刚出炉的转炉钢渣显热高,流动性好,但热量回收困难^[1],余热利用率低。

为了利用转炉钢渣余热并降低 CaO 含量,可以向熔渣中加入酸性组分,如 SiO_2 、 Al_2O_3 等,以改善钢渣固化后的使用性能^[2]。这种通过改变熔融状态下钢渣组分而提升钢渣性能的方法被称为热态改性,或者过程改性。由于在改性过程中熔渣组分发生剧烈波动,从高碱度渣逐渐转变成中性或酸性渣,对耐火材料的影响非常剧烈。因此,选择适宜并廉价的耐火材料对钢渣改性过程非常关键。

冶金容器内衬常用的有硅质、高铝质、镁质、碳质、锆质等耐火材料^[3]。由于熔融钢渣属于高碱度渣,在改性过程中碱度是逐渐降低的,耐火材料中的 SiO_2 和 Al_2O_3 易于同渣中的 CaO 反应,不仅改变熔渣组分,还加重耐火材料侵蚀程度^[4]。如果耐火材料中含有碳,熔渣中的 Fe 离子在高温下会发生还原反应,形成许多孔隙^[5],随着熔渣碱度和熔化温度的降低,

流动性好的渣易于沿这些孔隙渗透并侵蚀耐火材料^[6],也不利于耐火材料的长期使用。根据 MgO 在 $\text{CaO-SiO}_2\text{-FeO}$ ^[6] 渣中的等温溶解度曲线,在碱度 > 1 的范围内,熔渣中的 MgO 溶解度 $< 15\%$,对碱性熔渣组分影响较小。国内外有关转炉钢渣对镁质材料侵蚀行为的研究较多^[7-10],而钢渣的热态改性过程对镁质材料侵蚀行为的研究却较少,所以,本试验中选用粉煤灰(硅铝质原料)作为酸性改性剂,选择镁质耐火材料——镁质坩埚为研究对象,研究钢渣热态改性过程对镁质耐火材料的侵蚀行为,为转炉钢渣热态改性后耐火材料的应用提供借鉴。

1 试验过程

采用莱芜钢铁厂转炉钢渣、莱芜热电厂粉煤灰作为试验原料。选用高纯电熔镁砂经等静压成型的镁质坩埚作为热态改性试验容器, $w(\text{MgO}) > 99\%$,坩埚主晶相为方镁石晶体,体积密度 $2.9\sim 3.1\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$,显气孔率 $14\%\sim 19\%$ 。各原料化学组成见表 1。

* 国家自然科学基金重点项目(51034008)和“十二五”国家科技支撑计划重大项目(2011BAC06B10)资助项目。

代文彬:男,1986 年生,博士研究生。

E-mail: daiwenbin5210@163.com

收稿日期:2012-09-10

编辑:周丽红

表1 原料的化学组成
Table1 Chemical compositions of starting materials

原料	w/%						
	CaO	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MFe
钢渣	36.06	15.03	7.05	1.21	20.96	2.99	12.28
粉煤灰	4.79	54.98	0.71	29.28	5.25	0.05	<0.1

将破碎后的钢渣和粉煤灰按照表2中的比例称量、混合均匀后,倒入镁质坩埚内,然后将坩埚置于硅钼棒电阻炉内,以 $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速率升温至 $1570\text{ }^{\circ}\text{C}$ 并保温 30 min 。熔化期间,利用钢棒插入坩埚内搅拌渣液,以促进原料反应及均化。待渣液同坩埚随炉冷却至室温后,将其破碎并观察渣液侵蚀坩埚情况。取改性渣与坩埚壁交界面处附近的部分碎块样放入金相试样镶嵌机(型号:XQ-1,上海金相机械设备有限公司)内的样腔中,然后添加适量的镶嵌料,再放入压块并拧紧盖板,打开开关,旋动手轮至压力灯亮,待镶嵌机升温至 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 并保温一定时间后,关闭开关便可取出镶嵌试样。镶嵌试样经研磨、抛光后得到光片,将其置于金相偏光显微镜(型号:9XB-PC,上海永亨光学仪器制造有限公司)下观察坩埚侵蚀的组织形貌。将光片试样喷碳后置于电子扫描显微镜(型号:ZEISS EV018,德国CARLZEISS公司)下观察内部结构并进行EDS分析。取钢渣-坩埚交界面处的碎样,用锤子敲掉碎样中的固渣,将剩余呈黑色被侵蚀的坩埚壁经粉磨后进行XRD测试(型号:MAC-21,日本玛柯科学仪器公司生产,扫描速度 $10^{\circ}\cdot\text{min}^{-1}$,扫描范围 $10^{\circ}\sim 90^{\circ}$)。

表2 改性钢渣的配比和性能

渣样编号	配比(w)/%		性能	
	钢渣	粉煤灰	二元碱度	w(Al ₂ O ₃)/%
G1	100	0	2.4	1.21
G2	97	3	2.2	2.03
G3	93	7	1.9	3.05
G4	89	11	1.7	4.22
G5	84	16	1.5	5.69
G6	78	22	1.2	7.35

2 结果及分析

2.1 试验结果

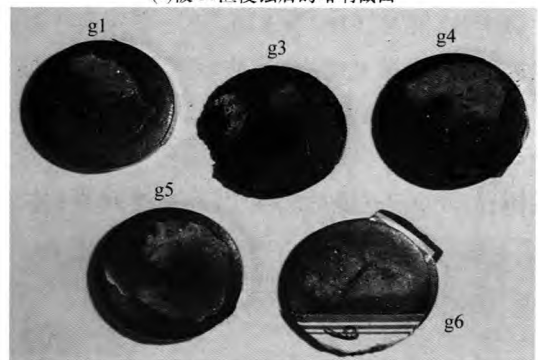
G1钢渣液侵蚀后坩埚的情况见图1(a),被不同钢渣液侵蚀界面处附近的碎块镶嵌样经磨样抛光后的光片见图1(b)。

从图1可以看出:整体上钢渣与坩埚虽然仍保持着明显柔滑的分界面,但由于钢渣沿着耐火材料孔隙处向内部渗透侵蚀,使得部分坩埚发黑并带有晶体光

泽。随着钢渣碱度的降低,在坩埚中逐渐出现部分白色过渡区域,可能是方镁石重结晶或着色离子向渣中迁移所致。



(a)被G1渣侵蚀后的坩埚截面



(b)被不同渣侵蚀后的坩埚镶嵌光片

图1 界面处坩埚侵蚀及光片照片

Fig. 1 Photos of corroded crucible interfaces and polished sections

图2为部分渣侵蚀后渣-坩埚界面的光学显微镜照片。可以看到,宏观下试样g3—g5(测试试样标号均为g类)的钢渣-坩埚壁界面仍然清晰可见,可能是由于耐火材料孔隙被渣液浸满后,液相量没有显著增加,坩埚层仍保持基本结构。但随着钢渣碱度的降低,坩埚界面的侵蚀程度也在增加,当碱度达到1.2时(试样g6),钢渣-坩埚界面形状已变的模糊,说明钢渣对镁质耐火材料的侵蚀在加重^[11]。同时从图2中也可看到坩埚材料内部析出许多呈颗粒状弥散分布的白色物相。

图3为界面处坩埚试样的SEM照片。可以看到:微观下试样g3、g4具有较为明显的侵蚀界面,而试样g5、g6的侵蚀界面不明显。这与从图2观察到的现象基本一致,说明钢渣在碱度小于1.7后对反应界面处耐火材料的侵蚀开始显著。同时,在坩埚内部也发现有颗粒状物质析出,对这些颗粒状物质及颗粒物间的基质进行EDS分析,结果见表3。由于EDS能谱中各取样点的氧元素含量较大,偏差也较大,故表3中只列出了取样点氧化物中的非氧元素质量分数。

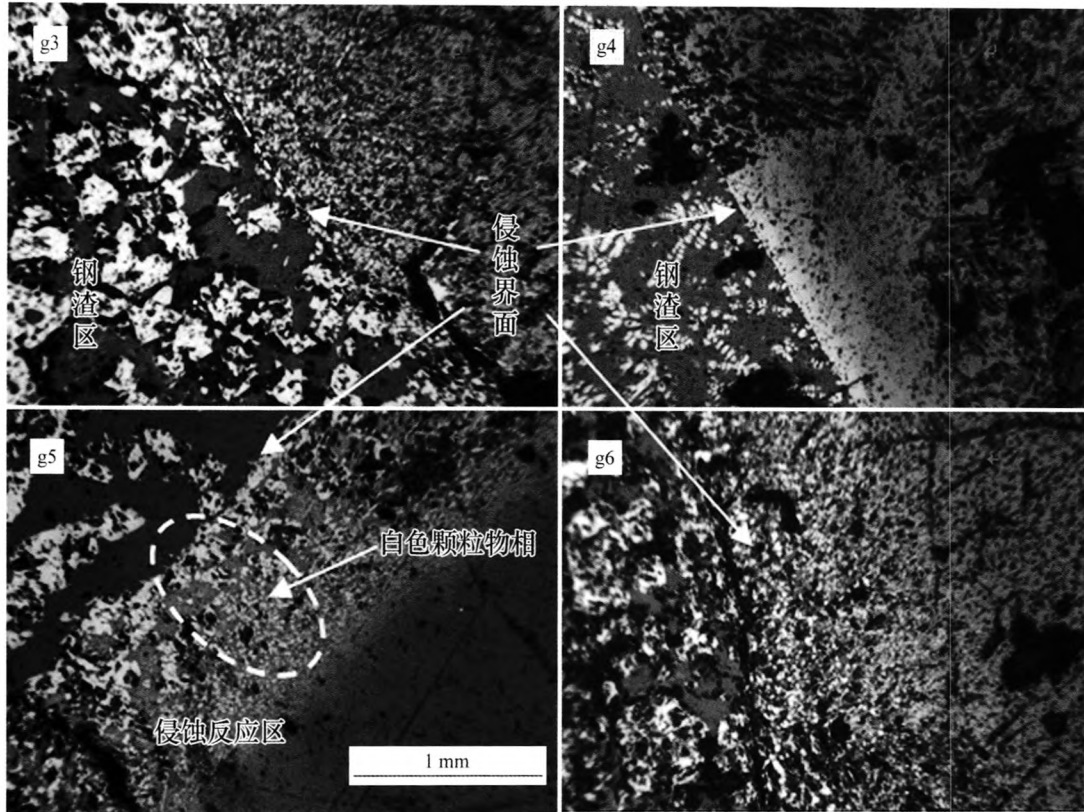


图 2 各渣样侵蚀坩埚后界面光片的显微镜照片 (×200)
 Fig. 2 Microscope photos of polished sections of interface between slags and crucible (×200)

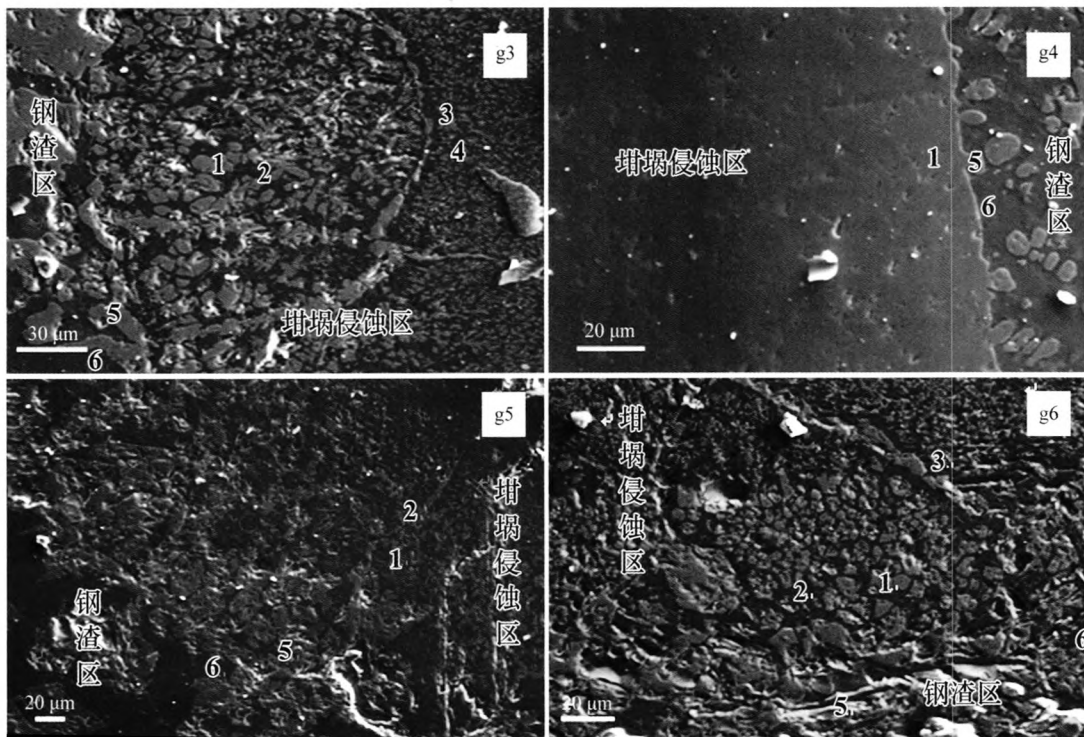


图 3 不同钢渣侵蚀后坩埚侵蚀界面 SEM 照片
 Fig. 3 SEM images of corroded crucible interfaces

图 4 为钢渣侵蚀后部分坩埚侵蚀区域的 XRD 衍射图谱。由于图谱中方镁石晶相主峰值很高,为了清晰的对比坩埚中次晶相变化,XRD 图谱中只画出了次晶相主晶峰集中的 $10^{\circ} \sim 40^{\circ}$ 范围内的谱线以及方镁石的第二强衍射峰。从图中可以看出,所有试样坩

埚中的主晶相均为方镁石晶体,而次晶相依次是:试样 g1 的为镁蔷薇辉石,试样 g4 和 g5 的为镁蔷薇辉石和钙镁橄榄石,试样 g6 的为钙镁橄榄石和钙长石。可见,随着钢渣碱度的降低,被侵蚀坩埚内部晶相也在逐渐变化,镁蔷薇辉石晶体逐渐转化为钙镁橄榄石

表3 不同钢渣侵蚀后钢渣-坩埚界面处的EDS分析
Table 3 EDS analysis of interface between corroded magnesia crucible and steel slags

试样	w/%					
	点1	点2	点3	点4	点5	点6
g3	Fe,78.30	Fe,11.82	Fe,45.77	Fe,11.41	Fe,66.30	Ca,55.90
	Mg,21.70	Mg,86.12	Mg,54.23	Mg,86.70	Mg,24.40	Si,28.00
		Mn,2.06		Mn,1.88	Al,7.00	Mg,16.00
g4	Fe,52.52				Fe,51.88	Ca,52.91
	Mg,47.48				Mg,26.82	Si,25.99
					Ca,9.27	Mg,11.19
g5	Fe,86.54	Fe,34.14			Fe,66.54	Ca,54.35
	Mg,13.46	Mg,65.86			Al,18.05	Si,28.68
					Mg,14.54	Fe,6.13
g6	Fe,55.89	Fe,13.15			Fe,72.67	Ca,60.52
	Mg,38.13	Mg,84.58			Mg,21.04	Si,24.20
	Mn,3.54	Mn,2.26			Al,6.29	Mg,13.49
					Fe,1.78	

注:点1一大颗粒;点2一大颗粒间基质;点3一小颗粒;点4一小颗粒间基质;点5一界面处钢渣析出物;点6一界面处钢渣基质。

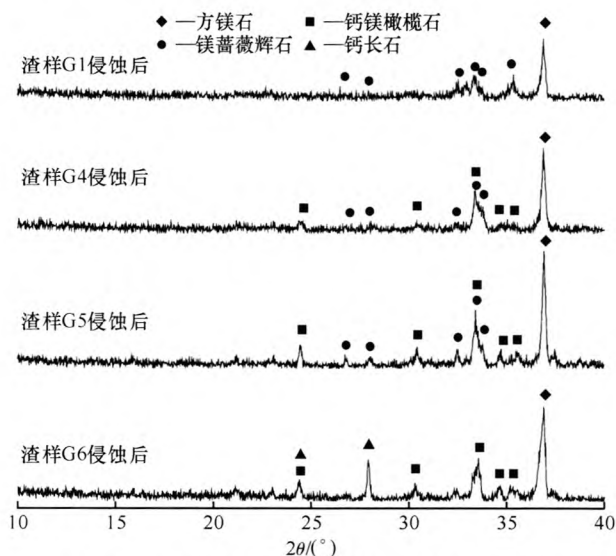
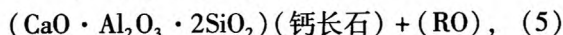
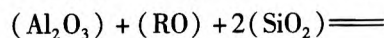
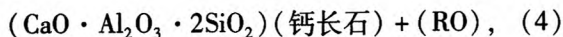
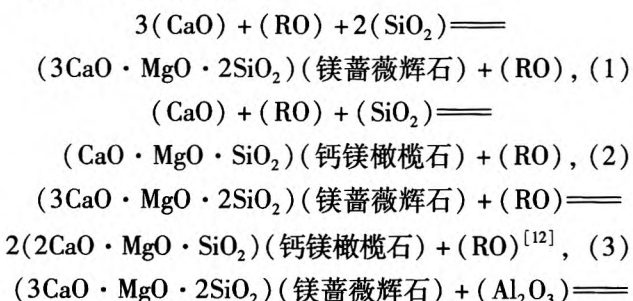


图4 部分钢渣侵蚀后坩埚试样的XRD图谱
Fig.4 XRD patterns of some corroded crucible specimens

晶体。当碱度降低到1.2时,由于钢渣中Al₂O₃含量升高,次晶相镁蔷薇辉石便转化为钙长石晶体。其中可能的相关反应式如下:



其中,RO为CaO、MgO、FeO、MnO等二价碱土金属氧化物固溶相。

2.2 分析讨论

2.2.1 钢渣-坩埚界面反应区侵蚀过程

从图2、图3可知,被改性熔渣侵蚀后的镁质坩埚内部基本形成3个区域,分别为侵蚀反应区、过渡区和未侵蚀区。由于在高温下铁离子主要以Fe²⁺状态存在,故以下讨论均将铁离子全部看成Fe²⁺形式。

在钢渣-坩埚界面处,钢渣沿着耐火材料孔隙向坩埚内部渗入,同时渣中扩散速率大、熔点低的相(FeO、MnO)沿着晶体缺陷部位渗透进入方镁石晶体内部^[13-15]。结合表3可知,在晶体内部形成了富集FeO颗粒状物相和方镁石基质相,而且随着向坩埚内部的深入,颗粒状物相中的FeO、MgO质量比减少,而方镁石基质相中的MgO、FeO质量比却变化微小($m(\text{Mg})/m(\text{Fe}) > 8$,即 $m(\text{MgO})/m(\text{FeO}) > 11.92$)。从FeO-MgO相图可知^[16],FeO和MgO会形成典型的连续固溶体,并且随着FeO含量的增加,固溶体熔点、黏度会逐渐降低,加之FeO在方镁石晶体中呈游离状态分布^[17],因此这些富FeO固溶体($m(\text{Fe})/m(\text{Mg}) = 3 \sim 6$,即 $m(\text{FeO})/m(\text{MgO}) > 2.3 \sim 4.6$)便能够在方镁石晶体内部缺陷区域内成核生长^[7]。但由于方镁石主晶相结构的阻碍作用,使得这些富FeO固溶体不能融通长大,便在坩埚侵蚀反应区内形成了许多独立成颗粒状的白色富FeO固溶体。陈康华^[7]认为这些白色富铁颗粒成为方镁石晶粒的溶解分解路径,从而破坏了方镁石晶体的整体结构性。这可在图3的试样g3坩埚侵蚀区照片中看到一条明显的白色富FeO固溶体分界线。因此,认为固液界面处的富FeO固溶体易于促进方镁石晶粒的瓦解,加快耐火材料的侵蚀。

从表3可看出,侵蚀界面处钢渣析出物(点5)富含FeO和MgO,FeO、MgO质量比很接近于坩埚内富FeO固溶体(点1),由此可认为界面处钢渣析出物(点5)是方镁石晶体内的富FeO固溶体(点1)在向钢渣熔入时同渣中组分反应所致。当Fe、Mg质量比接近于1(即 $m(\text{FeO})/m(\text{MgO})$ 接近于0.77)时(如试样g4),点1组分同渣中的CaO、SiO₂和Al₂O₃反应形成点5组分而向钢渣中迁移;当Fe、Mg质量比大于1时(如试样g3、g5、g6),点1组分主要同钢渣中Al₂O₃反应形成点5组分而向渣中迁移。反应产物迁

移进入熔渣后便聚集长大,并同其他组分反应形成其他物相。这种富 FeO 固溶体选择性的同钢渣组分反应的行为也可能是由于熔渣碱度的降低和 Al_2O_3 含量的增加所致,但熔渣基质相(点6)中的 Ca、Si 质量比基本都在 2 左右(即 $m(\text{CaO})/m(\text{SiO}_2) = 1.3$ 左右),因此,可以认为渣中碱度变化对富 FeO 固溶体同钢渣的选择性反应影响较小。富 FeO 固溶体溶入钢渣中的反应主要受固溶体中 FeO、MgO 质量比和渣中 Al_2O_3 含量的影响。

对于方镁石晶体中的含 FeO 方镁石基质相(点2)在钢渣中的熔蚀行为,可能是点2组分主要同钢渣中的 CaO 和 SiO_2 反应,逐渐溶解于高温熔渣中,并形成了 Ca、Si 质量比(见表3)均为 2 左右的熔渣基质相。在点6(见表3)中 Ca、Si 质量占绝大比例,其次是 Mg,而且对于多数试样(如试样 g3、g4、g6)点6中的 Mg 含量高,Fe 含量低,由此推断点6中的 Mg 大多数来自于方镁石晶体中的富 MgO 基质相(点2)向熔渣中的溶解反应。由于 MgO 在熔渣中的溶解度有限,因此本试验中坩埚-熔渣界面宏观上仍保持原始形状。

此外,试样 g4(见表3)物相中的化学组成变化,也可以说明以上选择性反应过程。通过图2和图3可以看到,在试样 g4 固液界面的耐火材料内部未发现白色的富 FeO 颗粒物。经 EDS 分析(见表3),试样 g4 中的 Fe、Mg 质量比接近于 1(即 $m(\text{FeO})/m(\text{MgO})$ 接近于 0.77),不同于试样 g3、g5、g6 中的点1($m(\text{Fe})/m(\text{Mg}) > 1$)和点2($m(\text{Fe})/m(\text{Mg}) < 1$)。可认为是这两种物相的过渡相,因而在试样 g4 的点5中均含有较多的 Ca、Si 元素。从而可认为方镁石晶体中的 FeO-MgO 固溶体内的 FeO、MgO 质量比是影响固溶体同熔渣化学组分选择性地反应的主要因素。其中,MgO-FeO 固溶体内 FeO、MgO 质量比较大时,固溶体主要同熔渣中的 Al_2O_3 反应侵蚀耐火材料;FeO、MgO 质量比较小时,固溶体主要同渣中的 CaO、 SiO_2 反应侵蚀耐火材料。

因此,熔渣中的铁离子如同催化剂一样,先向方镁石中渗透形成 FeO-MgO 两种末端固溶体,然后富 FeO 相一方面同渣中的化学组分选择性反应;另一方面富集成为方镁石晶粒的溶解分解路径。所以,界面处方镁石晶体的溶蚀行为主要是:富 FeO 固溶体选择性的同钢渣反应并向熔渣中迁移;方镁石基质相(点2)同周围熔渣反应逐渐溶解于渣中;部分反应界面的方镁石基质相受熔渣对流作用影响,形成易于浮游的方镁石小晶粒^[7]而脱落至熔渣中。

除方镁石固溶体中的 FeO、MgO 质量比外,在固液界面处熔渣组分的变化对耐火材料侵蚀也有一定的影响。从图3可看出,在熔渣碱度为 1.9 的坩埚内,形成富 FeO 固溶体颗粒相和方镁石基质相,固液分界面较清晰,这可能是由于渣中 CaO 含量高, SiO_2 和 Al_2O_3 含量低,熔渣同耐火材料的反应较弱所致;当熔渣碱度降到 1.7 时,固液界面处的耐火材料中形成了 Fe、Mg 质量比值接近于 1(即 $m(\text{FeO})/m(\text{MgO})$ 接近于 0.77)的固溶体,固液分界面很清晰,这可能是由于钢渣熔点和黏度的降低促使 Fe 离子渗透性增强,镁质耐火材料内部形成了均匀固溶体,同时由于渣中 SiO_2 和 Al_2O_3 含量较少,界面处熔渣同耐火材料的反应较慢,所以仍保持较好的固液分界面;当熔渣碱度降低到 1.5、1.2 时,钢渣-坩埚分界面模糊不清,说明界面上熔渣同耐火材料的反应较强,耐火材料失去了原有的完整结构。这可能是因为渣中的酸性氧化物(SiO_2 、 Al_2O_3)含量逐渐升高以及熔渣黏度的持续降低,使得钢渣同耐火材料的反应条件改善,在固液界面处坩埚的侵蚀反应加剧,使得分界面模糊不清。同时,由于侵蚀界面上可能形成了熔点高、黏度大的反应产物层(可能含有尖晶石相^[18]),阻碍了钢渣中的 Fe 离子向耐火材料中的扩散,所以,在方镁石晶体内又形成了白色颗粒状富 FeO 固溶体和方镁石基质相。因此,熔渣碱度的变化影响着耐火材料内部结构及固液分界面的侵蚀状况,在碱度 ≤ 1.5 时,随熔渣碱度的降低分界面耐火材料侵蚀反应逐渐增强。

2.2.2 坩埚过渡区侵蚀过程

从图2、图3及表3中可以发现,在侵蚀反应区内晶体氧化物主要以 FeO、MgO、MnO 为主,然而在侵蚀坩埚的 XRD 图谱中(见图4)却基本检测不到含铁量高的晶体,晶体氧化物主要以 CaO、 SiO_2 、MgO、 Al_2O_3 为主,化学分析结果(见表4)显示该区的铁离子含量为 6.73% (w)。分析原因,可能是因为侵蚀反应区的厚度很小($< 1 \text{ mm}$),而且紧邻钢渣区,在破碎取侵蚀坩埚样的过程中该区脱落,未进入 XRD 测试样品中,所以,没有检测到其他高含铁晶体,很可能也是由于铁离子固溶到其他晶体中形成类质同象效应,使得 XRD 衍射峰发生微小偏移所致。同时从图2和图3中还可以看到在反应区内,随着向坩埚内部的深入,

表4 坩埚不同区域内铁离子含量
Table 4 Iron ion contents of different crucible areas

铁离子	w/%		
	Fe^{2+}	Fe^{3+}	$\Sigma(\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+})$
侵蚀过渡区	5.13	1.60	6.73
未侵蚀区	0.24	0.14	0.38

富 FeO 颗粒的半径减小, Fe、Mg 质量比下降, 在侵蚀反应区外(过渡区)基本上看不到较大的富 FeO 颗粒存在, 因此, 认为钢渣内 Fe 离子向方镁石晶体中的渗透主要集中在靠近钢渣的镁质耐火材料表层内, 渗透深度在 1 mm 范围内。在过渡区内, 由于钢渣在沿耐火材料孔隙向内部流入过程中, 铁离子向四周方镁石晶体中渗透并形成固溶体, 渣中铁离子含量不断降低, 同时因熔渣中 MgO 含量过饱和以及渣中高熔点物相的生成, 使得钢渣黏度增大, 渣中铁离子扩散受到抑制。所以, 在侵蚀过渡区内基本看不到富 FeO 固溶体, 主要是含 FeO 方镁石基质相 ($m(\text{Fe})/m(\text{Mg}) > 8$)。此外, 在侵蚀过渡区内钢渣性质的不断变化, 使得其同耐火材料的化学反应减弱, 因而过渡区坩埚外观仍有晶体光泽以及其 XRD 中方镁石晶体仍有较强的衍射峰, 主晶相为含 FeO 方镁石基质相。

因此, 在坩埚内部侵蚀过渡区内, 镁质耐火材料受钢渣侵蚀的过程主要有两方面: 一方面耐火材料孔隙处钢渣中的部分铁离子向与之接触的方镁石晶体内部渗透, 形成含 FeO 方镁石基质相; 另一方面钢渣同方镁石晶体进行化学反应, 形成镁蔷薇辉石、钙镁橄榄石、钙长石等次晶相(见图 4), 同时这些晶相又固溶有部分铁离子。通过前面分析, 坩埚侵蚀过渡区内未见颗粒状富 FeO 固溶体, 而且又以绝对含量的方镁石为主晶相, 钢渣对镁质耐火材料的化学反应较弱, 铁离子向方镁石晶体内的渗透有限。因此, 认为该区耐火材料受钢渣以上两方面的侵蚀过程不是镁质耐火材料整体受侵蚀的主要原因。

从以上不同碱度钢渣对镁质坩埚材料的侵蚀行为分析中可以得到: 改性钢渣对耐火材料的侵蚀分为钢渣-坩埚界面(侵蚀反应区)和坩埚内部(侵蚀过渡区)两个不同的过程。在钢渣-坩埚界面处, 钢渣中的铁离子向方镁石晶体中渗透, 在耐火材料内部形成弥散分布的低熔点颗粒状富 FeO 固溶体和含 FeO 方镁石基质相。其中, 界面处的富 FeO 固溶体 ($m(\text{Fe})/m(\text{Mg}) > 1$) 主要同钢渣中的 Al_2O_3 及少量的 CaO 反应形成 $\text{FeO-MgO-Al}_2\text{O}_3(-\text{CaO})$ 系化合物并向钢渣中迁移。而含铁方镁石基质相 ($m(\text{Fe})/m(\text{Mg}) < 1$) 则主要同渣中的 CaO 和 SiO_2 反应形成 $\text{CaO-SiO}_2-\text{MgO-FeO}$ 系渣, 逐渐溶解于钢渣中。钢渣-坩埚界面处形成的侵蚀反应区厚度在 1 mm 左右, 形成的富 FeO 固溶体一方面从结构上瓦解着耐火材料晶体, 另一方面促进了耐火材料晶体同渣的反应。在耐火材料内部侵蚀过渡区内, 钢渣沿着孔隙向材料内部渗入, 同时渣中的铁离子向周围的方镁石晶体中渗透, 形成坩

埚侵蚀区内含 FeO 方镁石主晶相, 而耐火材料残余钢渣则同方镁石反应形成镁蔷薇辉石、钙镁橄榄石、钙长石等坩埚侵蚀区的次晶相。

综上所述, 热态改性钢渣对镁质耐火材料的侵蚀主要集中在钢渣-坩埚界面处的侵蚀反应区内, 厚度在 1 mm 左右, 在方镁石晶体中形成的两种不同固溶体选择性的同钢渣中不同组分进行反应, 这是耐火材料侵蚀的主要原因。而在侵蚀过渡区内, 沿孔隙渗入的钢渣对由方镁石晶体构成的耐火材料影响较小, 侵蚀较轻。

3 结论

(1) 热态改性转炉钢渣对方镁石坩埚的侵蚀主要分为钢渣-坩埚界面处(侵蚀反应区)和坩埚内部(侵蚀过渡区)两部分。而侵蚀反应主要集中在界面处的反应区内进行, 熔渣碱度 ≤ 1.5 时对耐火材料侵蚀加重。

(2) 钢渣中的铁离子通过渗透作用, 在方镁石晶体内部形成许多弥散分布的低熔点颗粒状富 FeO 固溶体和含 FeO 方镁石基质相。这两种物相受内部 FeO、MgO 质量比和渣中 Al_2O_3 含量的影响, 选择性地同钢渣中不同组分进行反应, 最后溶解、脱落至钢渣中。

参考文献

- [1] 雷震东, 谈庆. 汽碎渣余热回收法处理转炉熔融钢渣[J]. 中国钢铁业, 2011(2): 20-23.
- [2] 甄云璞. 基于风淬过程的钢渣易磨性及稳定性改质研究[D]. 北京: 北京科技大学, 2009.
- [3] 薛群虎, 徐维忠. 耐火材料[M]. 2版. 北京: 冶金工业出版社, 2009: 2-3.
- [4] 顾华志, 汪姣, 汪厚植, 等. 不同熔渣下铝镁质材料渣蚀机理研究[J]. 武汉科技大学学报, 2008, 31(3): 250-253.
- [5] 张建业, 王瑞红. 90 t 钢包渣线用镁碳砖的性能改进[J]. 包钢科技, 2001, 27(3): 37-39.
- [6] 刘清才, 张丙怀, 张涛, 等. 熔融还原型熔体对炉衬侵蚀的研究[J]. 重庆大学学报, 1994, 17(3): 105-111.
- [7] 陈广华, 彭丹, 肖泽强. 转炉渣侵蚀氧化镁砂的过程观察及机理分析[J]. 湖南冶金, 1995(1): 20-22.
- [8] 李伟, 张玉柱, 邢宏伟, 等. 钢渣对氧化镁坩埚的侵蚀[J]. 河北理工大学学报, 2011, 33(2): 48-51.
- [9] Hyungsic U M, Kyuyong LEE, Joo CHOI, et al. Corrosion behavior of MgO-C refractory in ferromanganese slags[J]. ISIJ Int, 2012, 52(1): 62-67.
- [10] Li Zushu, Mukai Kusuhiro, Tao Zainan. Reactions between MgO-C refractory, molten slag and metal[J]. ISIJ Int, 2000, 40(s1): 101-105.
- [11] 王龙光, 李红霞, 周会俊, 等. MgO-C 材料低压动态条件下抗侵

- 蚀性的研究[J]. 耐火材料, 2011, 45(1): 11-13.
- [12] 唐明述, 袁美栖, 韩苏芬, 等. 钢渣中 MgO-FeO-MnO 的结晶状态与钢渣的体积安定性[J]. 硅酸盐学报, 1979, 7(1): 36-46.
- [13] Prokhorova I Y, Novikova O V. Interaction of basic refractories with converter slag[J]. Refract Ind Ceram, 1980, 21(6): 642-645.
- [14] 王守权. MgO-C 砖在 CaO-SiO₂-Fe₂O₃ 系渣中的侵蚀机理[J]. 国外耐火材料, 2005(5): 40-44.
- [15] Turkdogan E T. Physicochemical properties of molten slags and glass [M]. London: The Metal Soc, 1983: 29-33.
- [16] 联邦德国钢铁工程师协会. 渣图集[M]. 王俭, 译. 北京: 冶金工业出版社, 1989: 47.
- [17] 刘庆华, 王华. 镁碳质耐火材料蚀损机理的研究[J]. 钢铁钒钛, 1992, 13(1): 9-15.
- [18] Nightingale S A, Brooks G A, Monaghan B J. Degradation of MgO refractory in CaO-SiO₂-MgO-FeO_x and CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO-FeO_x slags under forced convection [J]. Metall Mater Trans B, 2005, 36(4): 453-461.

Corrosion behavior of hot modified BOF slag to magnesia based refractory crucible/Dai Wenbin, Li Yu, Cang Daqiang, Guo Peng//Naihuo Cailiao. -2013, 47(2): 81

Abstract: Six kinds of modified BOF slag with varied basicities (1.2, 1.5, 1.7, 1.9, 2.2, 2.4, respectively) were prepared, put in six separate magnesia crucibles, heated to 1570 °C at 10 °C · min⁻¹ holding for 30 min. The corrosion of the hot modified slags to the magnesia crucible was analyzed with optical microscope, SEM, EDS and XRD. Analysis shows that the corrosion reaction of magnesia crucible by the modified slags mainly occurs in the slag-crucible interface, and when the basicity of liquid slag is ≤1.5 the corrosion of crucible gets severe; Fe ions in liquid slag penetrate into the periclase crystals forming the dispersed granular FeO-rich solid solution and FeO-containing periclase matrix phase, and they selectively react with different components of liquid slag and dissolve in the slag affected by their mass ratio of FeO to MgO and the Al₂O₃ content in liquid slag.

Key words: BOF slag; hot modification; magnesia refractories; corrosion behavior

First author's address: State Key Laboratory of Advanced Metallurgy, School of Metallurgical and Ecological Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

《耐火材料》第八届和《中国耐火材料》第五届编委会成立暨第一次会议成功召开

2013年3月29日,《耐火材料》第八届和《中国耐火材料》第五届编委会成立暨第一次会议在洛阳成功召开。两刊编委会主任委员李红霞教授级高工,副主任委员王守业教授级高工、孙加林教授、薛群虎教授、王战民教授级高工,耐火材料行业的老专家、老前辈陈肇友教授、李再耕教授、李懋强教授和杨斌教授等技术顾问,以及来自清华大学、天津大学、西北工业大学、湖南大学、北京科技大学、中国地质大学(北京)、武汉科技大学、西安建筑科技大学、辽宁科技大学、上海大学、南京工业大学等高校,中科院上海硅酸盐研究所、瑞泰科技股份有限公司、中国钢研科技集团公司、中冶焦耐工程技术有限公司、中冶建筑研究总院有限公司、中钢集团洛阳耐火材料院有限公司、宝山钢铁(集团)公司、武汉钢铁(集团)公司、首钢技术研究院、山西禄纬堡太钢耐火材料公司、鞍钢维苏威耐火材料有限公司、奥镁(大连)有限公司等院所和企业的70多位编委出席了本次编委会。编辑部全体同志参加了会议。

会议由两刊的主管、主办单位中钢集团洛阳耐火材料研究院有限公司执行董事、党委书记、编委会副主任委员王守业教授级高工主持。两刊编委会主任委员李红霞博士首先致

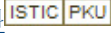
辞,接下来两刊主编柴俊兰教授级高工做近年来两刊的工作报告,并提出下一步两刊的工作设想,副主任委员王战民教授级高工介绍了两刊新一届编委会的产生过程,并宣读了两刊新一届编委会名单和编委会章程草案。

会议围绕在新形势下如何办好两刊,如何提高两刊的内在质量以及国际影响力展开研讨。与会编委和顾问对近年来两刊取得的成绩给予了充分的肯定和高度评价,就当前形势下两刊的定位、经营、约稿、收录、办刊特色和报道范围进行了热烈的讨论,其中也有一些不同的观点和看法,就两刊今后的发展与编委提出了具有指导性、前瞻性和建设性的意见和建议。

两刊编辑部将对各编委和顾问提出的意见和建议进行归纳、梳理,将根据两刊的实际情况,进一步明确两刊的定位,根据不同的读者群与作者群对两刊进行革新,形成各自的特色,将两刊办成国内外知名的技术期刊,为推动我国耐火材料科学技术的发展,促进国内耐火材料工业与世界各国耐火材料工业的技术、信息交流以及商贸合作,推动整个耐火材料行业的进步和发展做出贡献。

(耐火材料杂志社)

转炉钢渣热态改性对镁质耐火材料的侵蚀行为

作者: [代文彬](#), [李宇](#), [苍大强](#), [郭鹏](#), [Dai Wenbin](#), [Li Yu](#), [Cang Daqiang](#), [Guo Peng](#)
作者单位: [代文彬, 李宇, 苍大强, Dai Wenbin, Li Yu, Cang Daqiang \(钢铁冶金新技术国家重点实验室 北京100083; 北京科技大学冶金与生态工程学院 北京100083\)](#), [郭鹏, Guo Peng \(莱芜钢铁集团泰东有限责任公司 山东莱芜 271104\)](#)
刊名: [耐火材料](#) 
英文刊名: [Refractories](#)
年, 卷(期): 2013, 47(2)

本文链接: http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical_nhcl201302001.aspx