

文章编号: 1000-582X(2003)01-0119-03

# 含钛熔渣与镁碳质耐火材料的作用机理

许原<sup>1</sup>, 潘元<sup>2</sup>, 刘清才<sup>1</sup>, 陈登福<sup>1</sup>, 白晨光<sup>1</sup>, 刘彻宇<sup>3</sup>, 徐楚韶<sup>1</sup>

(1. 重庆大学材料科学与工程学院, 重庆 400044; 2. 四川石油管理局川东开发公司, 重庆 400030;

3. 重庆大学数理学院, 重庆 400044)

**摘要:** 镁碳质耐火材料是一种被广泛应用于工业生产中的碳复合耐火材料, 在实际应用过程中它具有良好的性能, 特别是抗渣性能。采用浸渍法研究含钛熔渣( $\text{TiO}_2$  2%~30%)与镁碳质耐火材料间的相互作用规律。通过 SEM、X-RAY 衍射和能谱等技术手段, 分析了侵蚀前后耐火材料的微观组织结构变化和物相组成的变化, 提出了含钛熔渣中镁碳质耐火材料的侵蚀机理。熔渣中氧化物的脱碳和熔渣对耐火材料的渗透是耐火材料蚀损的最主要原因, 其结果是由耐火材料变质层形成的。

**关键词:** 含钛熔渣; 镁碳质耐火材料; 浸渍法; 侵蚀机理

**中图分类号:** TF065

**文献标识码:** A

大量研究结果表明, 含钛高温熔渣中钛以多种形态存在,  $\text{TiO}_2$  在还原过程中可以生成  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ti}_3\text{O}_5$ 、 $\text{TiO}$ 、 $\text{TiC}$ 、 $\text{TiN}$  及其固溶体  $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$ , 随着渣中  $\text{TiC}$ 、 $\text{TiN}$  的增加, 熔渣的黏度呈指数函数上升。 $\text{TiO}_2$  在冶金熔渣中总体呈酸性, 其酸性的强弱受渣中碱性氧化物含量的影响。含钛熔渣具有其特殊的物理和化学性质, 对耐火材料的作用规律也不同于普通冶金高温熔渣。有关含钛熔渣的研究很多<sup>[1-4]</sup>, 但含钛熔渣与镁碳质耐火材料间的相互作用规律研究甚少。

笔者重点测试和分析了含钛熔渣与镁碳质耐火材料间的作用规律, 为开发抗钛渣侵蚀的耐火材料作机

理上的探讨。

## 1 实验原材料及方法

### 1.1 原材料组成及试样制备

实验用熔渣利用攀枝花钢铁公司和重庆钢铁公司高炉现场渣加少量化学试剂调节配制, 预先熔炼成粒度为 3~5 mm 的渣粒, 实验用渣化学组成见表 1。

实验用耐火材料取自重庆钢铁公司耐火材料厂, 加工得到符合试验要求的柱状试样, 将表面磨平后测定其尺寸, 耐火材料试样的化学组成及物理性能见表 2。

表 1 熔渣化学组成

%

熔渣号	CaO	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	FeO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	MnO	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	S	其他	R
1#	39.21	32.50	2.40	0.28	14.32	9.03	0.34	/	1.23	0.69	1.20
2#	36.60	30.32	8.00	0.50	13.69	8.79	0.36	0.07	1.00	0.67	1.20
3#	33.29	27.57	15.00	0.84	12.90	8.50	0.39	0.17	0.72	0.62	1.20
4#	30.10	24.92	21.97	1.03	12.14	8.21	0.42	0.26	0.45	0.50	1.20
5#	27.00	22.36	30.00	0.92	10.89	7.37	0.38	0.23	0.40	0.45	1.20

表 2 镁碳砖组成及性能

性能	MgO/%	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /%	C/%	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /%	显气孔率/%	耐压强度/MPa	体积密度/(g·cm <sup>-3</sup> )	耐火度/°C
镁碳砖	83.45	1.28	12.06	1.04	9.80	31.30	2.89	≥1 800

收稿日期: 2002-10-25

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(59874034)

作者简介: 许原(1970-), 男, 四川资阳人, 重庆大学博士研究生, 讲师。主要从事冶金耐火材料及冶金环保方向研究。

## 2.2 实验方法

侵蚀实验包括静态浸渍法和动态旋转浸渍法。静态浸渍实验的测试方法是,实验前测量好试样的几何尺寸,并配制好所用的熔渣,当炉温上升到指定温度时,把盛有渣的坩埚放入炉内高温区,待炉温回升到实验温度,确认渣粒完全熔化后,把耐火材料试样迅速按设计深度浸入熔渣内,并开始计时,进行浸渍实验。到达设计时间后,迅速取出试样,进行观察和分析。动态浸渍时试样以一定速度在熔渣中旋转。

## 2 结果与讨论

### 2.1 耐火材料侵蚀后变质层的结构特征分析

在高温熔渣中侵蚀后的耐火材料其结构可以分为3层:中心层、过渡层、变质层,其中变质层反映了耐火材料被熔渣侵蚀的程度和状况。

镁碳质耐火材料中石墨碳具有良好的导热性和韧性,不易被炉渣浸润,可阻止熔渣沿砖内气孔渗透,但是石墨本身容易被氧化,如果大量氧化性熔渣侵入耐火材料,石墨碳被氧化熔渣所包围,就会产生石墨碳的氧化,熔渣中的  $\text{FeO}$ 、 $\text{TiO}_2$  与石墨碳产生氧化还原反应,形成新产物和气体一氧化碳。图1是镁碳质耐火材料在4#渣中侵蚀后变质层的能谱分析结果,图中横坐标为电子束的电压值(kV),纵坐标为测试样品与标样的对比值。可以看到,在变质层出现了Fe、Ti、Ca、Si、Mg、Al等渣相元素,这说明渣相已经侵入了耐火材料内部,大量的碳被氧化,形成新的孔隙或缺陷,这些孔隙和与耐火材料原始孔隙形成扩散通道,熔渣中氧化物和侵蚀反应形成的产物通过这些通道扩散,加速了熔渣的侵入和对耐火材料的侵蚀,破坏耐火材料的结构和组织,形成变质层而使耐火材料产生损毁。

变质层的扫描电镜分析结果见图1。

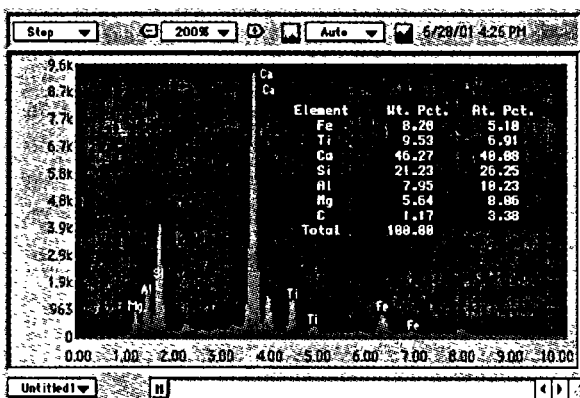


图1 镁碳质耐火材料在4#渣中侵蚀后变质层能谱

### 2.2 耐火材料侵蚀过程中的物相组成的变化规律

熔渣与耐火材料在其界面处发生化学反应,形成新的产物,其中有些是低熔点物,他们会很快溶入渣相,改变了耐火材料的组成和结构,形成变质层。耐火材料变质层内的组成、结构、物理性能和抗渣能力

都发生了很大变化。

由镁碳质耐火材料在渣中浸渍过后的X射线衍射分析结果可知,侵蚀过程中变质层内产生的新物相中,高熔点物质有  $\text{TiC}$ (熔点  $3\ 020\ ^\circ\text{C}$ )、 $\text{CaO}\cdot\text{TiO}_2$ (熔点  $1\ 970\ ^\circ\text{C}$ )和  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ (熔点  $2\ 125\ ^\circ\text{C}$ ),熔点较低的有  $\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$ (熔点  $1\ 205\ ^\circ\text{C}$ )和  $\text{Fe}_3\text{C}$ (熔点  $1\ 227\ ^\circ\text{C}$ )。这与耐火材料变质层的能谱分析结果是吻合的。低熔点的物相将熔入渣相,这些物相熔出后,耐火材料内部形成更多的通道,使原有通道相互贯通,渣相侵入更加严重。高熔点物相将沉积在耐火材料内部,由于与原物相膨胀系数存在差异,高温下会产生应力,破坏了耐火材料结构的稳定性。但是耐火材料侵蚀过程中低熔点物相的影响是占主导地位的。

### 2.3 镁碳质耐火材料在含钛熔渣中侵蚀机理

耐火材料中,气孔与基质和其他组分之间的宏观关系,即数量和分布情况等,构成耐火材料宏观组织结构。耐火材料在高温下,受到物理、化学、机械的作用,原来较为稳定的结构和组成受到破坏,其中化学作用是最主要的原因<sup>[5]</sup>。镁碳质耐火材料中的主要成分熔点都很高,实验温度下是不可能熔化的,所以,耐火材料的蚀损是由于熔渣与耐火材料在界面处发生化学反应,产生低熔点的物质熔入渣中,或产生高熔点的物质侵入耐火材料内部破坏其结构而形成的。从微观上看,耐火材料的蚀损是耐火材料组分向熔渣中的溶出。镁碳砖是以  $\text{MgO}$  和石墨碳为主要成分构成的复合耐火材料, $\text{MgO}$  的熔点高达  $2\ 800\ ^\circ\text{C}$ ,化学性质稳定。石墨碳膜构成的空间碳网络均匀地分布在  $\text{MgO}$  基质颗粒周围,使得镁碳砖具有一个较为理想的原始结构。图2是耐火材料在含钛熔渣中侵蚀后的SEM分析结果,其中(a)为耐火材料的原始结构,(b)、(c)、(d)分别是不同放大倍数下变质层的结构。耐火材料的变质层脱碳量是非常大的,氧化物的脱碳在耐火材料的侵蚀过程中起着至关重要的作用,脱碳过程为熔渣的侵入和耐火材料组分的溶出打开了通道。

通过对侵蚀前后耐火材料进行的能谱分析和X-射线衍射分析,在耐火材料中心部位和过渡层里几乎没有发现新物相,这两个部位只是有一定的结构变化或少量的脱碳。但在变质层里发现了大量的新物相,其中包括低熔点及高熔点的物相。这说明熔渣沿着脱碳作用形成的大量通道侵入耐火材料<sup>[6-8]</sup>。

根据以上的分析,镁碳质耐火材料在含钛熔渣中的侵蚀机理可表述为:熔渣与耐火材料接触并发生作用,熔渣中的  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{FeO}$  等氧化物首先使耐火材料氧化脱碳,从而使耐火材料孔隙增多,熔渣对耐火材料的浸润能力提高,熔渣渗入耐火材料内部速度加快,扩大了熔渣与耐火材料之间的反应面积,从而进一步脱碳,造成耐火材料组成和结构发生改变。由于耐火材料中氧化物与渣相中氧化物相互作用,并形成低熔点化合物而进入渣相,使耐火材料产生了变质层,造成熔蚀和损毁。

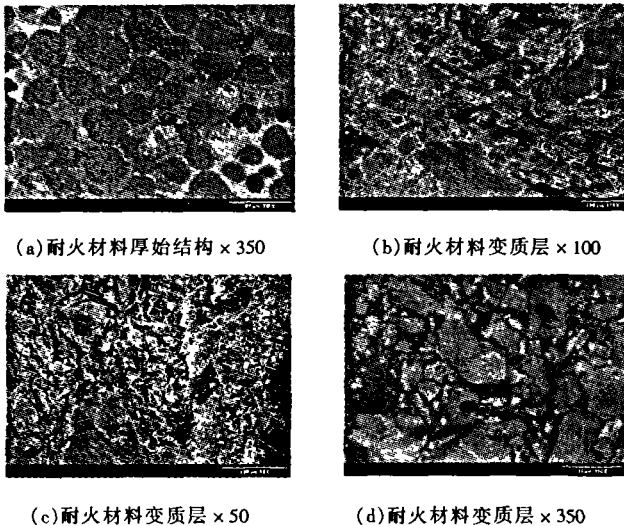


图 2 镁碳质耐火材料的 4<sup>#</sup> 渣中侵蚀前后的微观结构变化(SEM), 20 kV)

由侵蚀机理可知, 要提高镁碳质耐火材料的抗渣性能, 首先应当抑制耐火材料中碳的氧化, 可以采用添加抗氧化剂或表面涂层的方法来减小含钛熔渣中镁碳质耐火材料的侵蚀速度。

### 3 结 语

在高温熔渣中侵蚀后耐火材料的变质层反映了耐火材料被熔渣侵蚀的程度和状况。能谱分析发现在变质层出现了 Fe、Ti、Ca、Si、Mg、Al 等渣相元素, 同时由 X 射线衍射分析结果可知, 在变质层出现了大量的新物

相, 这说明渣相已经侵入了耐火材料内部。

镁碳质耐火材料在含钛熔渣中的侵蚀机理可以表述为: 熔渣中氧化物对耐火材料中石墨碳的氧化脱碳, 进而产生熔渣与耐火材料组分间的相互作用, 使耐火材料的组成、结构和性能发生了质的变化, 形成了以侵蚀反应的新产物为主的脱碳变质层, 造成耐火材料的侵蚀损毁。

### 参考文献:

- [1] 万新, 裴鹤年, 白晨光, 等. 钛氧化物还原与钛渣变稠[J]. 重庆大学学报, 2000, (5): 36 - 39.
- [2] LIU QINGCAI, LIN JING, XU YUAN. A Study on Corrosion Behavior of  $Al_2O_3 - C - ZrO_2$  Refractory in Melt of Smelting Reduction with Iron Bath[J]. China's Refractories, 1999, 8(3): 3 - 5.
- [3] SOMMERVILLE I D, BELL H B. 冶金炉渣中二氧化钛的行为[J]. 国外钒钛, 1983, (3): 72 - 82.
- [4] 刘清才. 铁浴式熔融还原熔体与耐火材料作用规律的研究[D]. 重庆: 重庆大学, 1995, 10 - 50.
- [5] 张文杰, 李楠. 碳复合耐火材料[M]. 北京: 科学出版社, 1991, 43 - 50.
- [6] MUKAI K, TOGURI J M, YOSHITOMI J. Corrosion of Alumina - Graphite Refractories at the Slag-Metal Interface[J]. Canadian Metallurgical Quarterly, 1986, 25(4): 265 - 27.
- [7] LIU QINGCAI, XU YUAN, CHEN DENG FU. Microstructures and Corrosion Resistance of  $Al_2O_3 - C$  Refractories to the Melts Containing Titania[J]. China's Refractories, 2002, 11(1): 3 - 8.
- [8] 刘清才, 许原, 张丙怀, 等.  $Al_2O_3 - C - TiC$  质耐火材料的侵蚀行为[J]. 耐火材料, 2000, 34(1): 23 - 26.

## Interaction Mechanism between MgO - C Based Refractory and Slag Containing Titania

XU Yuan<sup>1</sup>, PAN Yuan<sup>2</sup>, LIU Qing-cai<sup>1</sup>, CHEN Deng-fu<sup>1</sup>,  
BAI Chen-guang<sup>1</sup>, LIU Che-yu<sup>3</sup>, XU Chu-shao<sup>1</sup>

- (1. College of Materials Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China;
2. Chuan Dong Managing Company of Si Chuan Petroleum Managing Bureau, Chongqing 400030, China;
3. College of Mathematics and Physics, Chongqing University, Chongqing 400044, China)

**Abstract:** MgO - C based refractory is a kind of graphite - bonded refractory which is widely used in industry. It presents excellent capability in application, especially good slag resistance. The interaction between the slag containing titania ( $TiO_2$  2% ~ 30%) and MgO - C based refractory have been investigated by the quasi - static immersion test and rotating immersion test. The microstructures and compositions of the corrosive refractories are investigated by SEM, X - Ray diffraction and Spectrum technology. The corrosion mechanism of MgO - C based refractory in the slag containing titanium oxides is developed. The main reasons which cause the corrosion of MgO - C based refractory include decarbonization of oxides and permeation of slag. All these lead to a deteriorated layer.

**Key words:** slag containing titania; MgO - C based refractory; immersion; corrosion mechanism

(责任编辑 陈移峰)