

低碳镁碳砖的研制和应用

石永午, 贾新军, 魏鹏程

(内蒙古包钢钢联股份有限公司新型耐火材料厂, 内蒙古 包头 014010)

摘要:结合包钢炼钢厂的实际情况,以 C/S > 2 的大结晶电熔镁砂和碳含量大于 98% 的石墨为主要原料,以金属铝粉和硅粉作为抗氧化剂,以热固性酚醛树脂作为结合剂,生产出了适合包钢精炼钢包用的渣线镁碳砖。并进行了整套渣线砖的现场试验,结果表明,新研制的渣线镁碳砖使用寿命比原来传统的镁碳砖使用寿命提高 25% 以上。

关键词:镁碳砖; 抗侵蚀; 抗氧化

中图分类号:TF702^{+.8}

文献标识码:B

文章编号:1009-5438(2012)01-0017-03

Development and Applications of Low - carbon Magnesia Carbon Bricks

SHI Yong-wu, JIA Xin-jun, WEI Peng-cheng

(New Type Refractory Material Plant of Steel Union Co. Ltd. of Baotou Steel (Group) Corp.,
Baotou 014010, Nei Monggol, China)

Abstract: In the paper, it is introduced the magnesia carbon bricks used for refining steel ladles in the slag line are manufactured with big crystalline fused magnesia of C/S > 2 and graphite of w [C] > 98% as raw materials, powders of aluminum and silicon as antioxidant as well as thermosetting phenolic resin as binding agent combining with the actual situations of Steel - melting Plant of Baotou Steel. The results of field tests for the complete set of bricks in the slag line show that the service life of new developed magnesia carbon bricks is increased by over 25% compared with the traditional ones.

Key words: magnesia carbon bricks; corrosion resistance; antioxidation

低碳镁碳砖强度高,耐钢液冲刷,特别适合在钢液冲刷剧烈的部位使用。包钢一炼钢制钢三部 150 t 转炉投产以后,LF + VD 钢比例高达 90% 以上,且在 4# 精炼炉使用时,由于电极功率比较大,使渣线部位温度较高,同时熔渣搅动比较剧烈,导致钢包渣线镁碳砖的使用寿命较低,更换渣线比较频繁。同时,薄板厂也面临同样的问题,急待解决。因此,开发生产适应于包钢的渣线镁碳砖势在必行。

1 研制过程

1.1 研制思路

针对渣线镁碳砖在包钢的实际使用情况,研究的目标就是要提高镁碳砖的高温强度、抗氧化、抗侵蚀和抗冲刷性能。包钢现用镁碳砖碳含量在 12% 以上,镁碳砖中基本不含抗氧化剂,其缺点是强度低,耐冲刷性能差,在使用过程中石墨容易氧化。

为克服以上缺点,就要在保证镁碳砖中存在连续碳的情况下降低镁碳砖中的碳含量,以提高镁碳砖的强度。根据各种资料介绍,保证镁碳砖中存在连续碳的最低碳含量是 8%^[1]。在降低碳含量的基础上对生产镁碳所用的原料进行合理的选择,同时加入复合抗氧化剂,防止镁碳砖在使用过程石墨的氧

收稿日期:2011-10-08

作者简介:石永午(1960-),男,内蒙古呼和浩特市人,高级工程师,主要从事耐火材料的研究和设计工作。

化,造成镁碳砖的超前损毁。

1.1.1 镁砂的选择

新研制的镁碳砖所用的镁砂选用 $\text{CaO}:\text{SiO}_2 > 2$ 的高纯大结晶镁砂。因其纯度高,杂质含量低、方镁石晶粒大、抗侵蚀能力强。镁砂中的杂质含量与镁碳砖在使用过程中的失重率之间的关系见图1;方镁石晶粒的大小与镁碳砖的侵蚀指数的关系见图2^[1]。另外,镁砂中杂质 CaO 和 SiO_2 的含量对镁碳砖的使用也有较大的影响, CaO 和 SiO_2 的摩尔比是决定镁质耐火材料矿物组成和高温性能的关键因素。镁砂中 CaO 和 SiO_2 的摩尔比不同,生成化合物的熔点也不同,当镁砂中 $\text{CaO}:\text{SiO}_2 < 1$ 时,生成镁橄榄石(Mg_2SiO_4),其熔点为1890℃;当镁砂中 $1 < \text{CaO}:\text{SiO}_2 < 2$ 时,生成低熔点的硅酸盐相,如:透辉石(MgSiO_4),其熔点为1391℃;镁方柱石(MgAlSiO_4)其熔点为1458℃;钙镁橄榄石($\text{Mg}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{SiO}_4$),在1498℃不一致熔融;镁蔷薇辉石($\text{Mg}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{SiO}_4$),其熔点为1577℃。且 SiO_2 会使方镁石表面活化,促进 MgO 和 C 的反应,加速方镁石的溶解和碳的氧化;当镁砂中 $\text{CaO}:\text{SiO}_2 > 2$ 时,在使用过程中生成高熔点的硅酸二钙(Ca_2SiO_4 ,其熔点为2130℃)和硅酸三钙(Ca_3SiO_5 ,在1900℃分解为 Ca_2SiO_4 和 CaO)。同时,镁砂中高 CaO 和 SiO_2 摩尔比,有利于提高镁砂和石墨在高温下共存的稳定性,在砖与熔渣的接触面形成坚固的挂渣层,抑制石墨的氧化。

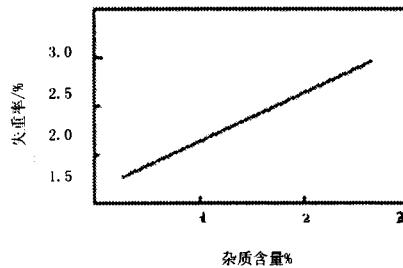


图1 杂质含量与镁碳砖失重率的关系

1.1.2 石墨的选择

石墨选用 $w[\text{C}] > 98\%$ 的石墨。作为生产镁碳

砖的原料,石墨的组成、结构、粒度是很重要的,其灰分组成主要是 SiO_2 、 Al_2O_3 和 Fe_2O_3 ,它们的质量分数波动在40%~62%、11%~20%和10%~30%之间,石墨灰分的耐火度在1230~1270℃之间,在配料时,随着石墨的加入,必然带入大量的灰分,即 SiO_2 随之带入。在高温下,必然会改变镁碳砖中的 $\text{CaO}:\text{SiO}_2$ 值,使之由生成高熔点的 C_2S 和 C_3S 转而生成低熔点的硅酸盐相,降低镁碳砖的抗渣性、抗侵蚀性。

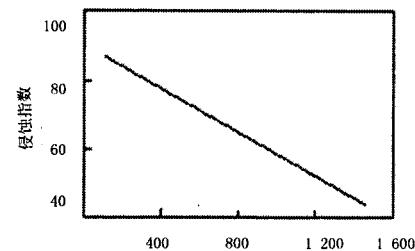


图2 方镁石晶粒直径与侵蚀指数的关系

1.1.3 添加剂

为了防止镁碳砖中的碳氧化而失去,在生产过程中加入金属铝粉和硅粉作为抗氧化剂。在高温使用过程中,镁碳砖中添加抗氧化剂作用可分为两个方面:(1)从热力学观点出发,在工作温度下,防氧化剂与氧的亲和力比碳与氧的亲和力大,优先于碳被氧化从而起到保护碳的作用。(2)从动力学的角度出发,添加剂与 O_2 、 CO 或碳的反应生成的化合物改变了镁碳砖的显微结构,增加了镁碳砖的致密度、堵塞气孔,阻碍氧化及反应产物的扩散等。

1.2 产品的制备

所用原料,其理化性能见表1。

表1 所用原料的理化性能

原料	MgO/%	CaO/%	SiO ₂ /%	C/%	体积密度/(g·cm ⁻³)	Al/%	Si/%
镁砂	96.52	1.25	0.54			3.41	
石墨					98.48		
铝粉						98.2	
硅粉							95.6

表2 镁碳砖的理化指标

品种	MgO/%	C/%	显气孔率/%	体积密度/(g·cm ⁻³)	常温耐压强度/MPa	高温抗折强度/MPa
原镁碳砖	82.42	12.36	2.4	3.06	25	7
			2.9	3.05	26	8
			2.7	3.05	26	7
			1.8	3.12	32	12
新镁碳砖	85.74	8.62	2.1	3.11	34	12
			2.0	3.12	32	13

试验设计了多个配方，并从中优选了一个配方进行生产。具体配方为：大结晶电熔镁砂 89%；石墨 8%；金属铝粉 1.5%；硅粉 1.5%；热固性酚醛树脂 3.5%。按该配方进行生产。新研制生产的镁碳砖理化指标与原来镁碳砖的理化指标见表 2。

2 结果与分析

2.1 理化性能

新研制生产的渣线镁碳砖常温耐压强度和高温抗折强度都比传统渣线镁碳砖高。这是因为新研制的渣线镁碳砖比传统的渣线镁碳砖碳含量低以及在高温埋碳的环境下，添加的金属铝粉和硅粉与石墨中的碳发生反应生成相应的碳化物，另外，在高温埋碳的情况下，体系中还会有少量的空气存在，这些添加物还会和空气中的氮及氧发生反应，生成相应的氮化物和氧化物。这些非氧化物在制品中的桥联作用、锚固作用等对制品起到增强、增韧作用，从而提高了制品的高温抗折强度。

2.2 使用效果

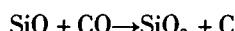
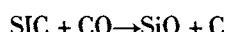
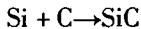
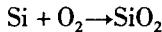
新研制生产的渣线镁碳砖比原来传统的渣线镁碳砖使用寿命高主要有以下几个方面原因。

(1) 采用了 $\text{CaO} : \text{SiO}_2 > 2$ 的大结晶电熔镁砂及 L - 198 石墨。

(2) 添加抗氧化剂的作用。添加的金属铝粉和金属硅粉，在炼钢的温度下，防止了镁碳砖中碳的氧化。其作用机理如下：

添加金属铝粉的与 CO 反应生成碳和 $\text{Al}_2\text{O}_{3(s)}$ ，即： $2\text{Al}_{(L)} + 3\text{CO}_{(g)} = \text{Al}_2\text{O}_{3(s)} + 3\text{C}_{(s)}$ 。并伴随体积膨胀 2.4 倍，促使结构致密，堵塞气孔，从而起到抑制氧化的作用。同时，随着 $\text{Al}_2\text{O}_3(s)$ 的生成，在高温下与镁碳砖中的 MgO 发生反应，生成高熔点的镁铝尖晶石 ($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$)，提高了镁碳砖的高温强度，增强了制品的抗冲刷性及抗侵蚀性。

添加金属硅粉的作用是：



生成的 SiO_2 堵塞镁碳砖的部分气孔，且生成的碳又补充了镁碳砖中部分损耗的碳，有效地改善了镁碳砖的抗氧化性，随着温度的提高，生成的 SiO_2 与镁砂中的 MgO 反应，生成高熔点的 $\text{M}_2\text{S}(2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2)$ ，并伴随一定的体积膨胀，致使材料致密化，从而有效的抑制了碳的氧化并提高了制品的强度。

同时添加金属铝粉、硅粉还能在高温下生成了碳化物及氮化物^[2]，提高了镁碳砖的强度。

(3) 气孔率的作用。镁碳砖中的开空气孔，可视为毛细管，是熔渣侵入的通道。

镁碳砖的开孔气孔率越高，熔渣的侵入速度也越快，侵入比率约与显气孔率成正比，显气孔率越大，熔渣的侵入量也越大，镁碳砖中的碳氧化的几率也越大。从理化指标看，新研制生产的镁碳砖的显气孔率比传统镁碳砖的显气孔率有较大幅度的降低，从而熔渣对新研制生产的镁碳砖侵蚀较轻，进而提高了渣线镁碳砖的使用寿命。

3 结束语

结合包钢的实际情况，在生产钢包渣线镁碳砖时，采用大结晶电熔镁砂和 L - 198 石墨，同时降低镁碳砖中的碳含量，并引入铝硅合金粉作为抗氧化剂，生产出的渣线镁碳砖具有显气孔率低、抗氧化、抗侵蚀、抗冲刷性能强的特点。该镁碳砖在钢厂的实际应用中，使用寿命比以前生产镁碳砖的使用寿命有较大的提高，使钢厂制钢三部的精炼钢包罐龄由原来的 55 次左右提高到现在 70 次左右。

参 考 文 献

- [1] 张文杰, 李楠. 碳复合耐火材料 [M]. 北京: 科学技术出版社, 1991.
- [2] 蒋明学, 李勇, 陈肇友. 耐火材料论文集 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1998.

低碳镁碳砖的研制和应用

作者: 石永午, 贾新军, 魏鹏程, SHI Yong-wu, JIA Xin-jun, WEI Peng-cheng
作者单位: 内蒙古包钢钢联股份有限公司新型耐火材料厂, 内蒙古包头, 014010
刊名: 包钢科技
英文刊名: Science & Technology of Baotou Steel (Group) Corporation
年, 卷(期): 2012, 38(1)

本文读者也读过(10条)

1. 谭晓莲. 韩彦虎. 王翔. TAN Xiao-lian. HAN Yan-hu. WANG Xiang MODBUS ON TCP技术的试验与应用 [期刊论文]-包钢科技 2012, 38(1)
2. 王刚. 邬锡麟. WANG Gang. WU Xi-lin 动态软压下技术在包钢宽厚板生产中的应用 [期刊论文]-包钢科技 2012, 38(1)
3. 石磊. 李强. SHI Lei. LI Qiang 包钢架空煤气管道外腐蚀原因分析及应对措施 [期刊论文]-包钢科技 2012, 38(1)
4. 沈翠良. SHEN Cui-liang 选矿过程监控与自动控制的应用 [期刊论文]-包钢科技 2012, 38(1)
5. 张玉. ZHANG Yu 变电站VQC技术的仿真分析及节电效果评价 [期刊论文]-包钢科技 2012, 38(1)
6. 陆斌. 王宏盛. 王建林. LU Bin. WANG Hong-sheng. WANG Jian-lin 210t RH精炼炉脱氢工艺研究与应用 [期刊论文]-包钢科技 2012, 38(1)
7. 王洪章. 刘诗薇. WANG Hong-zhang. LIU Shi-wei 低碳镁碳砖抗氧化剂的研究 [期刊论文]-材料与冶金学报 2012, 11(1)
8. 黄晓光. HUANG Xiao-guang 包钢可逆式冷轧机的生产实践 [期刊论文]-包钢科技 2012, 38(1)
9. 石琳. SHI Lin ICP-MS测定钢中痕量元素A1、B [期刊论文]-包钢科技 2012, 38(1)
10. 信息动态 [期刊论文]-包钢科技 2012, 38(1)

本文链接: http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical_bgkj201201007.aspx