

# CaO 对烧结镁砂的影响

**摘要:** 钢铁行业利用耐火材料的持续发展为开发新型原料及不定形材料提供了新的机遇。以 MgO 为原料, 利用其物理和化学特性为多种应用领域的不同环境提供合适的材料。

**关键词:** C/S 比; 相图; 烧结镁砂; 颗粒分布

**中图分类号:** TQ175.713

**文献标识码:** B

**文章编号:** 1673-7792 (2013) 03-0030-02

## 1 前言

SMZ 公司拥有欧洲最大的菱镁矿, 通过特殊的地下开采方式提取原料。此类氧化镁的特点是二氧化硅含量低和铁含量较高, CaO 含量的差别则由所生产的最终产品决定。适合制作耐火材料的氧化镁有两种类型: CaO 含量较低的烧结氧化镁 (DBM) 用于生产定型耐火制品; CaO 含量较高的 DBM 主要用于不定形碱性耐火材料的生产。

## 2 氧化镁混合料制备的原理

根据吉布斯自由能, 方镁石属于高稳定性材料, 是氧化镁的稳定形态。用氧化镁制备的耐火材料具有抗碱性渣和抗铁水侵蚀的能力。该性能形成的原因非常复杂, 从图 1 的简化相图中可以解释。

在图 1(a) 中, 根据 MgO-FeO 二元相系可知, FeO 含量为 45% 时熔点为 2 000℃。图 1(b) 的情形与其相似, 但在 1 713℃ 开始形成液相, 且 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量为 70%。MgO 和 CaO 的熔点分别为 2 852℃ 和 2 625℃, 当 MgO 中混有 CaO 时, 情况变化非常明显。如图 1(c) 所示, 低共熔混合物在 1 153℃ 出现。图 1(d) 中 (CaO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相图) 显示低共熔混合物在 1 438℃ 出现, 且液相量也存在较大差异。此理论说明, 将氧化镁制备的耐火材料用于钢铁工业时, 不定形碱性耐火材料使用次数最多、性能最好。

### 2.1 C/S 比

耐火材料很少由一种氧化物构成, 通常是与其它氧化物共同形成固、液相构成的多元相系。可知热力学性能决定了质量等级, 它又取决于热聚合温度的各相比。对于斯洛伐克 SMZ 生产的烧结镁砂, 重点要考虑 4 种氧化物: MgO、CaO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 SiO<sub>2</sub>。

斯洛伐克镁砂最大的优势是其性能能够根据用户需求进行调整, 图 2 显示的是 MgO-CaO-SiO<sub>2</sub> 系统的完整相图。当加入 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 时, 则发生了较大的变化。在具体案例中, 必须重视 90% MgO、C/S 比 ≥ 2、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ≤ 10% 的情况和 1 500 ~ 1 700℃ 的工作环境。在图 3(a) 中示出, 在不含 CaO 和 SiO<sub>2</sub> 情况下, 在 1 500℃ 时没有观察到零点 (10% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 时有液相存在。只有当 CaO 含量为 4%、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量为 6% 时, 液相体积才达到最大值 8.4%。当调整 C/S 比为 2 时, 可以看到, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量为 8% 时也不再液相存在。图 3(b) 显示 1 700℃ 下其开始点非常相似。随着 CaO 含量的增加, 液相量增加, 并达到最大值 9.4%, 即使 C/S 比为 2、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量为 4% 时, 其液相量仍然达到近 8%。而后, 当 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量为 3% 时则突然减少到零起点。将氧化镁含量从 90% 提高到 95%, 液相总量则显著减少, 1 500℃ 时为 3%, 1 700℃ 也仅为 3.3%。在 1 500℃ 高温区, 可通过添加不同含量 C/S 比小于 1 的氧化镁来改变液

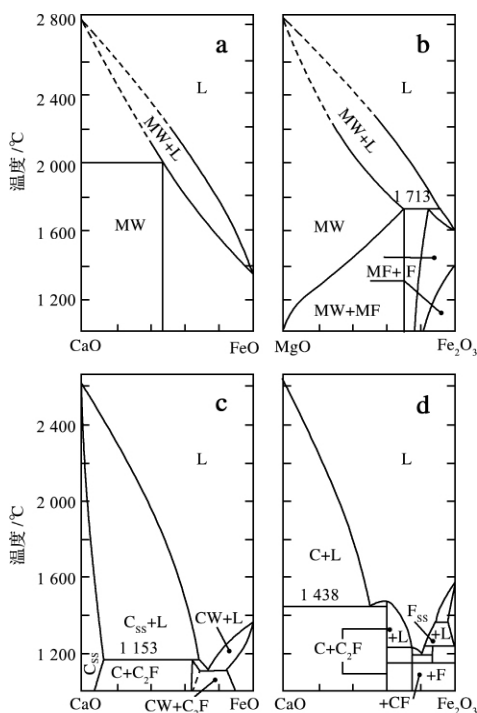


图 1 MgO-FeO (a、b) 与 MgO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (c、d) 的各相比



(5) 含铝的  $B_4C-TiB_2$  样品中的断裂模型是穿晶的和粒间的。

(6)  $B_4C$  基体中存在 Al 和  $TiB_2$  时,其断裂强度、弹性模量、硬度和断裂韧性的最大值分别是 450MPa、500GPa、35GPa 和  $6.2MPa \cdot m^{1/2}$ 。

(7) 在  $B_4C-TiB_2$  的无压烧结中,晶粒生长可

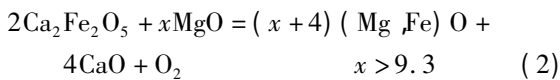
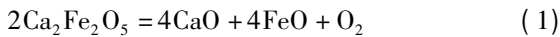
以通过  $TiB_2$  相来控制,Al 改善了烧结行为。

李根 编译  
杨杨 校

收稿日期: 2012-12-22

(上接第 31 页)

要的促进作用。由于窑炉内气压的降低且处于高温状态,减少了铁酸二钙中的三价铁( $Fe^{3+}$ )。反应方程式如下:



根据上述公式可以看出铁酸二钙进一步分解,同时还与过量的  $MgO$  反应形成铁酸镁 MF 和游离  $CaO$ ,大大降低了液相量。

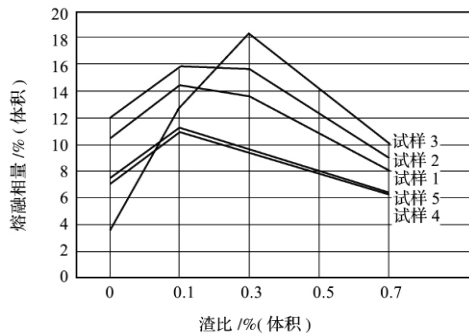


图 4 不同渣反应量与熔融相量的关系

### 3 对粒度和 $CaO$ 含量影响的测定

粒度级配是影响烧结过程的另一个因素,但  $CaO$  含量对烧结表面活性几乎不产生影响,不符合上述所有理论。实验中,为试样 1 和试样 2 准备了 4 种试验材料——两种  $CaO$  含量不同、基质颗粒低于  $90\mu m$ ; 两种  $CaO$  含量不同、粒度为  $2\sim 4mm$ 。烧成温度分别设定为  $1400^\circ C$ 、 $1300^\circ C$ 、 $1200^\circ C$ ,并保温 30min。仅对不同  $CaO$  含量的试样在  $1200^\circ C$  烧后的情况进行了观察,当粒度为  $2\sim 4mm$  时,即使在  $1400^\circ C$  下也不能在表面生成液相(图 5)。在这

种情况下,随着表面扩散,表面活性主要影响液相的形成。同样当材料冷却后也获得了不同的结果。测得陶瓷结合试验样品残余颗粒“松散”,这意味着没有形成作为陶瓷结合剂的液相。

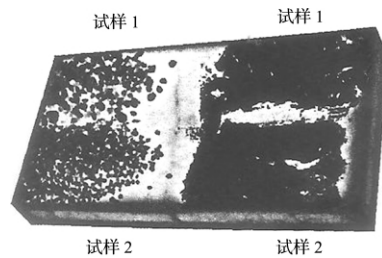


图 5  $1200^\circ C$  烧后试样 1 和试样 2 的结果对比

### 4 结论

镁砂不适用于每种不定形耐火材料。每种耐火材料对应一种特殊的方法,比如不同的炼钢厂其炼钢环境不同。然而能够影响其性能的两主要因素为:合适的粒度级配;调整 C/S 比,甚至两种方法合并使用。C/S 比是一个非常重要的因素,事实证明不仅  $CaO$  含量能够改变最终的液相量, $CaO$  与  $SiO_2$  的比值也对其有所影响。高铁镁砂和低硅镁砂中的  $CaO$  已被证实是以液态氧化物形式存在。通过适当的调整可以控制低共熔混合物总量,并由此制备出适用于特殊使用要求的不定形碱性耐火材料。同时这也有助于预测工作层的磨损率和降低耐火材料维护费用。

徐彩霞 邓俊杰 编译  
杨杨 校

收稿日期: 2012-10-15