

# 动态条件下 MgO-C 耐火材料与钢液的界面反应

赵明哲<sup>1</sup> 任强<sup>1</sup> 张立峰<sup>2\*</sup>

(1.燕山大学材料科学与工程学院, 秦皇岛 066004, 2.北方工业大学机械与材料工程学院, 北京 100144)

**摘要:** 在本研究中, 通过将 MgO-C 耐火材料棒浸入到钢液中, 研究了动态条件下 MgO-C 耐火材料与钢液的界面反应。结果表明: 动态条件下钢液对耐火材料的冲刷使得耐火材料边界处的 MgO 剥落进入钢中, 部分 MgO 与钢中的溶解 Al 反应生成 MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 夹杂物, 进入钢中影响钢的洁净度。在耐火材料和钢液的界面处生成了一层致密的 MgO 反应层, 其将钢液与镁碳耐火材料隔离, 抑制了钢液和耐材的相互侵蚀。

**关键词:** MgO-C 耐火材料 动态条件 MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 夹杂物

## Interfacial reaction between MgO-C refractory and steel under dynamic conditions

Zhao Mingzhe<sup>1</sup> Ren Qiang<sup>1</sup> Zhang Lifeng<sup>2\*</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, Yanshan University, Qinhuangdao 066004; 2. School of Mechanical and Materials Engineering, North China University of Technology, Beijing 100144)

**Abstract:** In the current study, laboratory experiments were conducted to investigate the interfacial reaction between steel and MgO-C refractory under dynamic conditions by immersing refractory bars into molten steel. The results show that: under dynamic conditions, the physical scour of molten steel on the refractory makes the MgO at the boundary of refractory peel off and enter the steel, and part of the MgO reacts with dissolved Al in steel to form MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> inclusion, which enters the steel and affects the cleanliness of the steel. A dense MgO reaction layer was formed at the interface between the refractory and the molten steel, which isolated the molten steel from the magnesia carbon refractory and inhibited the mutual erosion between the molten steel and the refractory.

**Key words:** MgO-C refractory, dynamic conditions, MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> inclusion

## 1. 前言

随着对钢铁质量要求的提高, 特别是洁净钢生产的需要, 耐火材料对钢质量的影响越来越受到重视<sup>[1-2]</sup>。但在炼钢过程中耐火材料和钢液的反应是难以避免的, 而耐火材料和钢液的相互侵蚀会严重影响钢的性能和耐火材料的使用寿命, 耐火材料不仅会改变钢中元素的组成及含量, 也会对钢的洁净度造成污染, 虽然耐火材料可以吸附、去除夹杂物, 但也会产生夹杂物, 是钢中非金属夹杂物的主要来源之一; 镁碳质耐火材料具有良好的抗热震性和抗渣性被广泛应用在转炉和电弧炉内衬及钢包渣线处, 其与渣的润湿性要低于与钢液的润湿性, 这就使得其极易与钢液发生相互作用, 影响钢的洁净度及稳定性<sup>[3-4]</sup>; 研究发现, 镁碳耐火材料在与钢液相互作用时可以向钢中提供镁和氧, 从而导致 MgO 和尖晶石夹杂物的形成。此外, 耐火材料对钢液造成污染的同时, 钢液也在侵蚀着耐火材料, 钢液对耐火材料的侵蚀主要为化学侵蚀和物理侵蚀, 其中钢液对耐材的渗透是影响耐材寿命的主要原因<sup>[5-7]</sup>。为了减少耐火材料对钢的污染以及钢液对耐火材料的侵蚀, 研究耐火材料与熔融钢液之间的相互作用是十分必要的。

## 2 实验方法

实验用钢为国内某厂生产的不锈钢铸坯, 成分如表 1 所示。使用的 MgO-C 耐火材料的成分如表 2 所示, MgO 的含量为 77.6 wt.%, C 的含量为 10 wt.%。

表 1 实验用钢的成分 (wt%)  
Table 1 Composition of steel (wt%)

Al	Mg	Ca	Si	Mn	O	C	S	Cr	Ti
0.026	0.0003	0.0002	0.547	1.08	0.0016	0.021	0.0009	11.66	0.117

表 2 镁碳质耐火材料的成分 (wt%)

Table 2 Composition of MgO crucible (wt%)

MgO	C	Al	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	其他
77.6	10	4.91	2.09	0.6	4.41	≤ 0.39

实验步骤如图 1 所示，整个过程都在 Ar 气氛下进行，使用硅钼电阻炉将 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 坩埚中的不锈钢加热到 1873 K，待到钢液熔清后插入 MgO-C 耐火材料棒（耐材棒的直径为 13 mm，长为 95 mm），并通过电机使耐材棒以 120 rpm 的速度旋转，反应五十分钟后，将钢液和 MgO-C 耐火材料棒一同炉冷。使用扫描电镜（SEM-EDS）分析钢液和镁碳耐火材料的界面形貌。

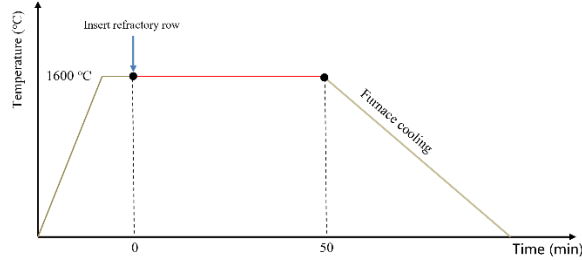


图 1 实验过程

Fig. 1 Experimental procedure

### 3 结果与分析：

图 2 为钢液和镁碳耐火材料反应后界面的面扫描图，图 2 (b) 为 (a) 中 1 处的放大面扫描图，可以看到，在动态条件下，钢液对耐火材料棒的物理冲刷使得耐材界面处的 MgO 剥落进入钢中，其最大尺寸可达到几十微米，这也是钢中大尺寸夹杂物的主要来源。剥落的 MgO 颗粒有两个去向，一个是留在钢中形成含 Mg 夹杂物，另一去向则是上浮去除；进入钢中的 MgO 颗粒一部分形成纯氧化镁夹杂物，另一部分则与钢中的溶解 Al 反应生成 MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 夹杂物如图 3 (a) (b)，化学反应方程是如式 (1)。

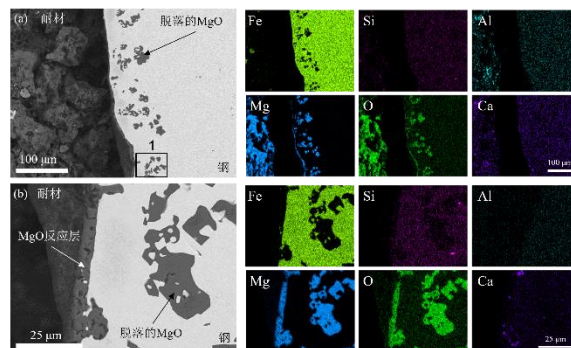


图 2 MgO-C 耐火材料与钢界面处剥落 MgO 的面扫描图

Fig. 2 Elemental mapping of MgO stripping at the interface between MgO-C refractory and steel

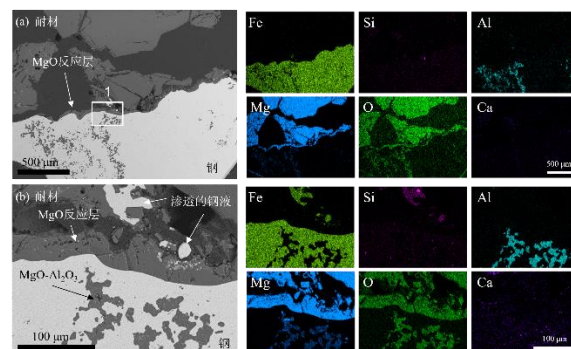
图 3 MgO-C 耐火材料与钢界面处还原生成的 MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的面扫描图Fig. 3 Elemental mapping of MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> generated by reduction at interface between MgO-C refractories and the steel

图 3 为钢液和 MgO-C 耐火材料反应后界面的面扫描图，图 3（b）为（a）中 1 处的放大面扫描图，从图中可以看出，较高的温度下在界面处生成了一层致密的 MgO 反应层，其厚度约为 30  $\mu\text{m}$ ，MgO 反应层的形成，是由于高温下镁碳耐火材料内部的 C 还原 MgO 生成镁蒸气 and 一氧化碳，在浓度梯度的作用下向钢液与耐材的界面处扩散，当到达界面处时，一部分镁蒸气会与生成的一氧化碳气体反应形成较薄的氧化镁反应层，反应方程式如式（2）和式（3），另一部分则会溶解到钢中<sup>[8]</sup>。

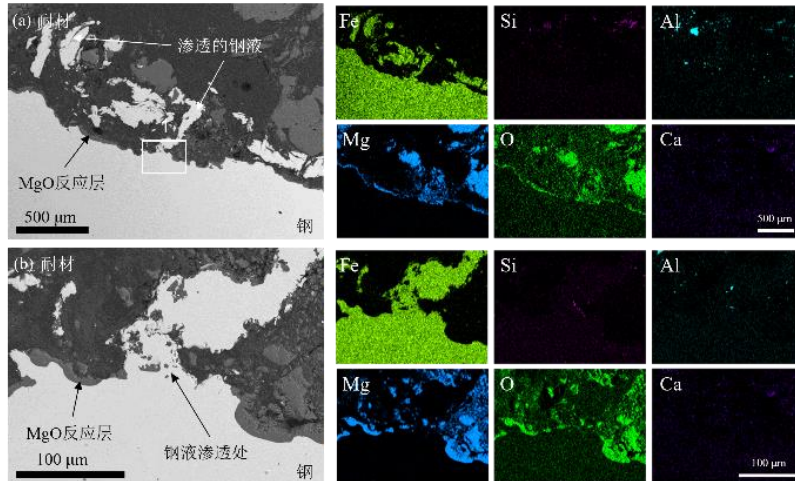
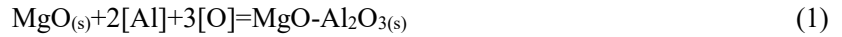


图 4 MgO-C 耐火材料与钢界面处钢液渗透的面扫描图

Fig. 4 Elemental mapping of liquid steel penetration at the interface between MgO-C refractory and steel

图 4 为钢液和 MgO-C 耐火材料反应后界面的面扫描图，图 4（b）为（a）中 1 处的放大面扫描图，从图中可以看出，MgO 反应层的形成可以将耐火材料与钢液隔离，从而阻止钢液对耐材的渗透，但此反应层在钢液的冲刷下会发生断裂，钢液会沿断裂处渗透到镁碳耐火材料内部，从而对耐火材料棒进一步侵蚀。

## 4 结论

（1）动态条件下，钢液对耐火材料的冲刷作用使得耐火材料边界处的 MgO 剥落，进入钢中，其中部分 MgO 与钢中的溶解 Al 反应生成 MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 夹杂物，这些夹杂物的存在会影响钢的洁净度及稳定性。

（2）高温下在钢液与镁碳耐火材料界面处生成了一层致密的 MgO 反应层，其将钢液与耐火材料隔离开，抑制了钢液和耐火材料的相互侵蚀，但是此反应层会在钢液的冲刷下断裂，使得钢液再次渗透到耐火材料中。

## 参考文献

- [1] L. Zhang, B.G. Thomas. State of the Art in Evaluation and Control of Steel Cleanliness[J]. Isij International, 2003, 43(3): 271-291.
- [2] F. Huang, L. Zhang, Y. Zhang, Y. Ren. Kinetic modeling for the dissolution of MgO lining refractory in Al-killed steels[J]. Metallurgical Materials Transactions B, 2017, 48(4): 2195-2206.

- [3] O. Volkova, P.R. Scheller, B. Lychatz. Kinetics and Thermodynamics of Carbon Isothermal and Non-isothermal Oxidation in MgO-C Refractory with Different Air Flow[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2014, 45(5): 1782-1792.
- [4] J. Sune, B. Voicu, P.J. önnsson. Corrosion mechanism and kinetic behaviour of MgO-C refractory material in contact with CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-MgO slag[J]. Scandinavian Journal of Metallurgy, 2005, 34(5): 238-292.
- [5] R. Frank, C. Finn, J. Elliott. Physical chemistry of the carbothermic reduction of alumina in the presence of a metallic solvent Part II. Measurements of kinetics of reaction[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 1989, 20(2): 161-173.
- [6] Y. Wanibe, H. Tsuchida, T. Fujisawa, H. Sakao. Infiltration of Corrosive Liquids into Capillary Tubes[J]. Transactions of the Iron & Steel Institute of Japan, 1983, 23(4): 331-339.
- [7] Y. Wanibe, H. Tsuchida, T. Fujisawa, H. Sakao. Fundamental study on the infiltration of slags into refractories with the slagging reaction[J]. Isij International, 2006, 23(4): 322-330.
- [8] A. Watanabe, H. Takahashi, F. Nakatani. Mechanism of dense magnesia layer formation near the surface of magnesia-carbon brick[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2010, 69(9): 213-214.