

高硅渣对不同废砖含量的镁钙耐火材料基质熔蚀行为

李院高¹, 宋金文², 鄢文², 石会营¹, 李凤友¹, 裴强²

(1. 山西禄纬堡太钢耐火材料有限公司, 太原 030100;

2. 武汉科技大学, 省部共建耐火材料与冶金国家重点实验室, 武汉 430081)

摘 要: 以镁钙耐火材料的基质部分为研究对象, 采用 35 钙骨料、镁钙细粉和镁砂细粉为原料, 向其中引入不同含量的回收废砖(0%~50%, 质量分数), 将其混合细磨后, 制备了不同废砖加入量的镁钙耐火材料基质试样, 并采用座滴法研究了高硅渣对不同废砖含量的镁钙耐火材料基质的熔蚀行为。结果表明: 废砖的加入略微增大了高温液相量, 促进了烧结过程, 改变了气孔结构, 进一步影响了镁钙耐火材料基质的抗渣熔蚀能力; 当添加 10% 废砖时, 试样气孔孔径最大(31.2 μm), 孔面积占比 15.9%, 接触角最小, 试样被熔蚀最深, 熔蚀层厚度为 488 μm , 抗渣熔蚀性最差; 随着废砖含量增大, 略多的高温液相促进了基质烧结, 使气孔面积减小, 孔径更加均匀细小, 这改善了基质的抗渣渗透性能, 使熔蚀深度逐渐减小; 当废砖含量为 50% 时, 气孔孔径较小(24.6 μm), 孔面积占比 9.7%, 大幅提升了基质抗渣熔蚀性能, 使熔蚀层厚度仅为 275 μm 。最后, 结合润湿角、熔蚀深度、气孔结构、 MgO-CaO-SiO_2 三元相图、熔蚀模型以及热力学模拟计算, 提出了高硅渣对镁钙耐火材料基质部分的熔蚀行为与反应机理。

关键词: 镁钙耐火材料; 基质; 再生利用; 抗渣性能; 显微结构

中图分类号: TQ175 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2025)01-0114-11

网络出版时间: 2024-11-19



镁钙耐火材料具有耐火度高、热力学稳定性好、抗渣侵蚀性优异等特性^[1-3], 特别是在净化钢液、提高钢质量方面表现出色, 且原料储量丰富, 价格低廉, 在高温工业中发挥了重要作用^[4]。然而, 随着镁钙耐火材料的广泛应用, 废弃镁钙砖的资源利用问题日益凸显^[5-6]。中国用后耐火材料的再利用率亟待提升, 目前仅达到 30% 的水平^[7-8], 这不仅导致资源浪费, 又对环境造成污染。若对废弃镁钙砖进行合理回收利用, 既能避免废砖对环境的污染, 保护珍贵的土地资源, 又能减少部分原料生产过程中的能源成本以及碳排放。因此, 研究废弃镁钙砖在镁钙耐火材料中的高值化利用, 对于实现镁钙耐火材料可持续发展和资源高效利用具有重要意义, 并将在中国迈向“3060”双碳目标(即 2030 年前碳达峰、2060 年前碳中和)的进程中发挥积极作用。

近年来, 废弃镁钙砖在镁钙耐火材料中的回收利用越来越受到重视^[9-13]。例如, 梁义兵等^[9]采用

用后镁钙原料与镁钙砂制备了再生镁钙砖, 发现 5% (质量分数) 废砖含量的再生镁钙砖与原砖物理性能相当; 值得注意的是, 引入 25% 用后镁钙砖显著提高了再生镁钙砖抗低碱度渣($\text{C/S}=0.7$)的侵蚀性能。由此可见, 废弃镁钙砖展现出了较大的潜在价值和应用前景。但需要注意的是, 废砖中的杂质(SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3)含量有所提高, 这将对再生镁钙耐火材料的抗渣侵蚀性能产生较大影响。然而, 此研究并未对再生镁钙砖抗渣过程进行深入分析, 且有关废砖引入对镁钙耐火材料抗侵蚀性能影响的研究报道仍显匮乏, 其影响机理尚不清楚。

目前, 关于渣对镁钙耐火材料的侵蚀机理研究主要集中在以原砖为侵蚀对象的分析上^[14-18]。例如, 黄波等^[14]通过感应炉抗渣试验研究了 CaO-SiO_2 渣与 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ 渣对不同 CaO 含量的镁钙砖的侵蚀行为, 结果表明, 高 CaO 含量有利于镁钙砖抵抗 CaO-SiO_2 渣侵蚀, 而不利于抵抗 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ 渣侵蚀。王恭一等^[15]采用静态坩埚法研

收稿日期: 2024-07-16。 修订日期: 2024-09-03。

基金项目: 国家自然科学基金(U21A2058)。

第一作者: 李院高(1987—), 男, 工程师。

通信作者: 鄢文(1981—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2024-07-16. Revised date: 2024-09-03.

First author: LI Yuangao (1987—), male, Engineer.

E-mail: 13633512860@163.com

Correspondent author: YAN Wen (1981—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: yanwen@wust.edu.cn

究了 AOD 炉(氩氧脱碳法)渣对镁钙砖的侵蚀机理,发现低碱度氧化期炉渣在毛细管力作用下渗透入镁钙砖基质中促进了 CaO 的熔解,破坏了原有结构;而高碱度还原期炉渣主要通过 SiO₂ 的侵蚀渗透、体积效应及温度梯度的共同作用,导致镁钙砖的剥落。冯海霞等^[16]对 VOD 炉(真空氧气脱碳)用后镁钙砖进行分析,发现渣与耐火材料的反应产物产生体积膨胀效应,导致镁钙耐火材料表面粉化和大面积脱落。这些研究^[14-18]主要通过静态、动态抗渣实验或现场工业试验对原砖进行侵蚀机理分析,这对提高镁钙耐火材料原砖的抗渣性能提供了理论指导。

基于上述研究,渣对镁钙耐火材料的渗透与侵蚀主要以基质部分为主,明确回收废砖的引入对镁钙耐火材料基质部分抗渣性能的影响具有重要意义。然而,骨料的分布具有较大的随机性,使用上述手段探究废砖含量对镁钙耐火材料抗渣侵蚀性能影响时,骨料分布产生的偶然性会导致废砖含量对镁钙耐火材料基质部分的抗侵蚀性能影响机理不易探明^[19]。因此,本工作拟将 35 钙骨料、镁钙细粉、镁砂细粉和一定比例回收镁钙耐火原料(0%~50%,质量分数)混合破碎成细粉后,制备六组回收废砖含量不同的镁钙耐火材料基质试样,通过该方式排除骨料分布的影响,重点研究镁钙耐火材料易被侵蚀的基质部分,利于揭示渣对不同废砖含量的镁钙耐火材料基质部分的熔蚀行为,从而探明废砖引入对镁钙耐火材料抗渣侵蚀性能的影响机理。为此,通过座滴法试验,结合润湿角、熔蚀深度、气孔结构、MgO-CaO-SiO₂ 三元相图、熔蚀模型以及热力学模拟计算等数据,综合分析高硅渣对不同废砖含量的镁钙耐火材料基质部分的熔蚀行为。

1 实验

1.1 试样制备

所用原料为山西禄纬堡太钢耐火材料有限公司提供的 35 钙骨料(体积密度: 3.18 g/cm³, 气孔率: 4.96%~6.62%)、回收废砖原料(体积密度: 3.04 g/cm³, 气孔率: 7.34%~7.84%)、镁钙细粉、镁砂细粉以及高硅前期渣。与原始 35 钙骨料相比,回收废砖骨料中 SiO₂、Al₂O₃ 杂质含量有所增加。高硅渣主要成分为 SiO₂、CaO、Fe₂O₃、Al₂O₃, 碱度(C/S)为 0.97, 为弱酸性渣。各组试样的配料组成如表 1 所示,废砖的质量分数分别为 0%、10%、20%、30%、40%、50%,配料后将每

组骨料分别置于振动破碎机中粉碎 1 min,得到均为 200 目(75 μm)的混合粉体,将混合粉体倒入混料桶中与 200 目的镁砂细粉和镁钙细粉均匀混合 30 min。随后,将混合粉体置于模具中于 100 MPa 机压成型为 φ 36 mm 圆柱体。最后,将压制好的生坯在 1600 °C 保温 3 h,随炉冷却,获得不同废砖含量的镁钙耐火材料基质试样,根据废砖含量分别命名为样品 F0、样品 F10、样品 F20、样品 F30、样品 F40、样品 F50。试验所用镁钙骨料、回收废砖、镁钙细粉、镁砂细粉、各组试样与高硅渣的化学成分如表 2 所示。

1.2 高硅渣熔蚀试验

采用座滴法进行高硅渣熔蚀试验,如图 1 所示,将高硅渣压制成 10 mm×10 mm×10 mm 的方块置于镁钙砖试样中间,高硅渣块质量均为 2 g,以 5 °C/min 的升温速率升温到 1600 °C,保温 3 h,随炉冷却。

1.3 性能表征

带有能谱分析仪(EDS, INCA IE 350 Penta FET X-3, Oxford, UK)的场发射扫描电子显微镜(FESEM, Nova 400 NanoSEM, FEI Company, USA)观察渣熔蚀试验后界面处的显微结构,并进行微区成分分析。采用 FactSage6.2 热力学软件 Phase Diagram 模块与 Equilib 模块,在 1600 °C、1.01×10⁵ Pa 下计算 MgO-CaO-SiO₂ 三元相图与各组试样和高硅渣达到热力学平衡时的相组成和液相含量。数据库选择 FactPS、FToxide 和 ELEM,不考虑气相形成,液相假设为理想液体。使用 Image-Pro 软件对试样的气孔孔径分布以及孔面积占比进行统计分析,孔面积占比为孔的面积与图片总面积的比值。

表 1 试样的配料组成
Table 1 Formulas of experiments

Raw material	Particle size/mm	Mass fraction/%					
		F0	F10	F20	F30	F40	F50
MgO-CaO aggregate	4-6	18	16	14	12	10	8
	1.4-4.0	34	30	26	22	18	14
	0-1.4	28	24	20	16	12	8
Used brick	4-6	0	2	4	6	8	10
	1.4-4.0	0	4	8	12	16	20
	0-1.4	0	4	8	12	16	20
MgO-CaO powder	0.075	10	10	10	10	10	10
MgO powder	0.075	10	10	10	10	10	10

表 2 原料、试样与高硅渣的化学组成

Table 2 Chemical compositions of raw materials, specimens and high-silica slag

Specimen	Mass fraction/%								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	B ₂ O ₃
MgO–CaO aggregate	1.32	0.59	0.95	32.35	64.75	0.01	0.01	0.01	0.01
Used brick (4–6 mm)	1.50	0.62	0.83	32.07	64.93	0.01	0.01	0.02	0.01
Used brick (1.4–4.0 mm)	2.34	1.30	0.84	32.61	62.86	0.01	0.01	0.02	0.01
Used brick (0–1.4 mm)	1.80	0.92	0.93	30.74	65.46	0.01	0.11	0.02	0.01
MgO–CaO powder	1.66	0.79	0.93	32.10	64.48	0.01	0.01	0.01	0.01
MgO powder	0.66	0.32	0.87	1.79	96.27	0.01	0.05	0.02	0.01
F0	1.39	0.63	0.94	32.30	64.70	0.01	0.01	0.01	0.01
F10	1.45	0.68	0.94	32.24	64.65	0.01	0.01	0.01	0.01
F20	1.51	0.72	0.93	32.18	64.61	0.01	0.02	0.01	0.01
F30	1.58	0.76	0.92	32.12	64.57	0.01	0.02	0.01	0.01
F40	1.64	0.80	0.91	32.06	64.53	0.01	0.03	0.01	0.01
F50	1.71	0.84	0.91	32.00	64.47	0.01	0.03	0.02	0.01
High-silica slag	45.66	2.09	3.59	43.52	2.67	0.06	0.05	2.36	0.00

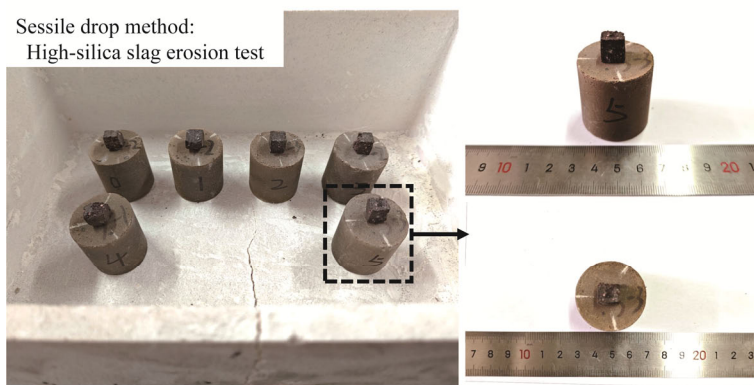


图 1 座滴法探究高硅渣对镁钙耐火材料基质试样熔蚀行为试验

Fig. 1 Sessile drop method: Erosion behavior of high-silica slag on the matrix of MgO–CaO refractories

2 结果与讨论

2.1 熔蚀深度与接触角

图 2 为高硅渣与试样经 1600 °C 保温 3 h 后的试样照片，通过软件统计了渣熔化后在试样表面铺展面积占比(渣面积/上表面面积)、熔蚀深度以及渣与试样之间的接触角。总的来看，添加 10% 废砖时，渣对样品 F10 熔蚀深度最大(1059 μm)，铺展面积占比最大(95%)，接触角最小(19.5°)。此后，随着废砖含量的增大，熔蚀深度缓慢减小。其中样品 F0 与样品 F40 表面渣层与试样脱离，这是匣钵取出炉膛时尾部振动导致。

2.2 界面显微结构分析

为了对比研究各组试样的界面显微结构，熔蚀层厚度，将各组试样沿高硅渣铺展区域的圆心至圆柱顶面圆心的连线处垂直剖切，观察统计区

域均取样于高硅渣铺展圆心处，以确保数据可比性与准确性。图 3 为各组试样经过高硅渣熔蚀实验后界面处的显微结构，与渣紧密连接并与原质层之间存在贯通状裂纹的区域被定义为熔蚀层。由图 3 可见，各组试样与高硅渣的界面均由渣层、熔蚀层和原质层构成，其中，样品 F0 的熔蚀层厚度最小，为 214 μm，添加 10% 废砖样品 F10 界面处的熔蚀层最厚，为 488 μm，当废砖含量大于 30% 后，熔蚀层厚度随着废砖含量的提高而逐渐减小。

经 SEM 检测分析，各组试样之间的显微结构差异较小，因此仅以被熔蚀最深的样品 F10 为代表展示各层显微结构与 EDS 结果。图 4 为样品 F10 经高硅渣熔蚀试验后的界面显微结构照片。表 3 为图 4 中对应的点 1~点 12 的 EDS 结果，根据 EDS 结果在 1600 °C 计算了高温物相组成。渣的主要成分为

SiO_2 、 CaO 和 Fe_2O_3 , 其中, 亮白色区域(点 1、点 5 和点 8)含有更多的 Fe_2O_3 , 高温物相组成主要为液相, 灰色区域(点 2 和点 3)主要由 SiO_2 和 CaO 组成, 高温物相组成主要为 Ca_3SiO_5 , 深色区域(点 4)

还含有较多的 MgO ; 熔蚀层主要由 MgO 、 Ca_3SiO_5 与 CaO 组成, MgO 颗粒中固溶了较多的 Fe_2O_3 和少量的 Cr_2O_3 ; 在裂纹下方的原质层的高温物相组成主要为 MgO 、 CaO 和少量的液相。



图 2 渣熔蚀试验后试样形貌
Fig. 2 Morphologies of specimens after slag-erosion test

2.3 气孔孔径统计

图 5 为各组试样原质层的孔径累积分布图与平均孔径 D_{50} 。由图 5 可见, 随着废砖加入量的增大, 试样的平均孔径大小 D_{50} 呈现先增大后减小的趋

势。当添加 10% 废砖时, 样品 F10 的平均孔径最大, 为 $31.2 \mu\text{m}$; 当添加 50% 废砖时, 样品 F50 的平均孔径较小, 为 $24.6 \mu\text{m}$ 。总体来看, 当废砖含量大于 40% 后, 相比不添加废砖的样品 F0, 气孔孔径更小。

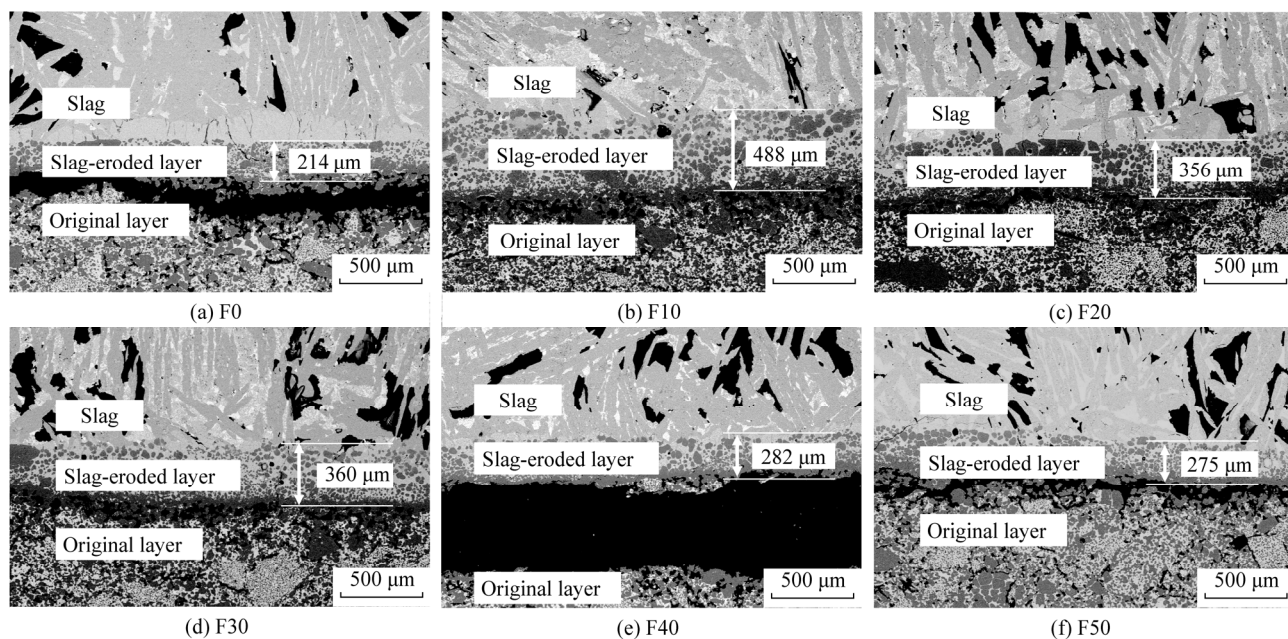


图3 各组试样渣/材料界面显微结构

Fig. 3 Microstructures of the slag/material interfaces after slag-erosion test

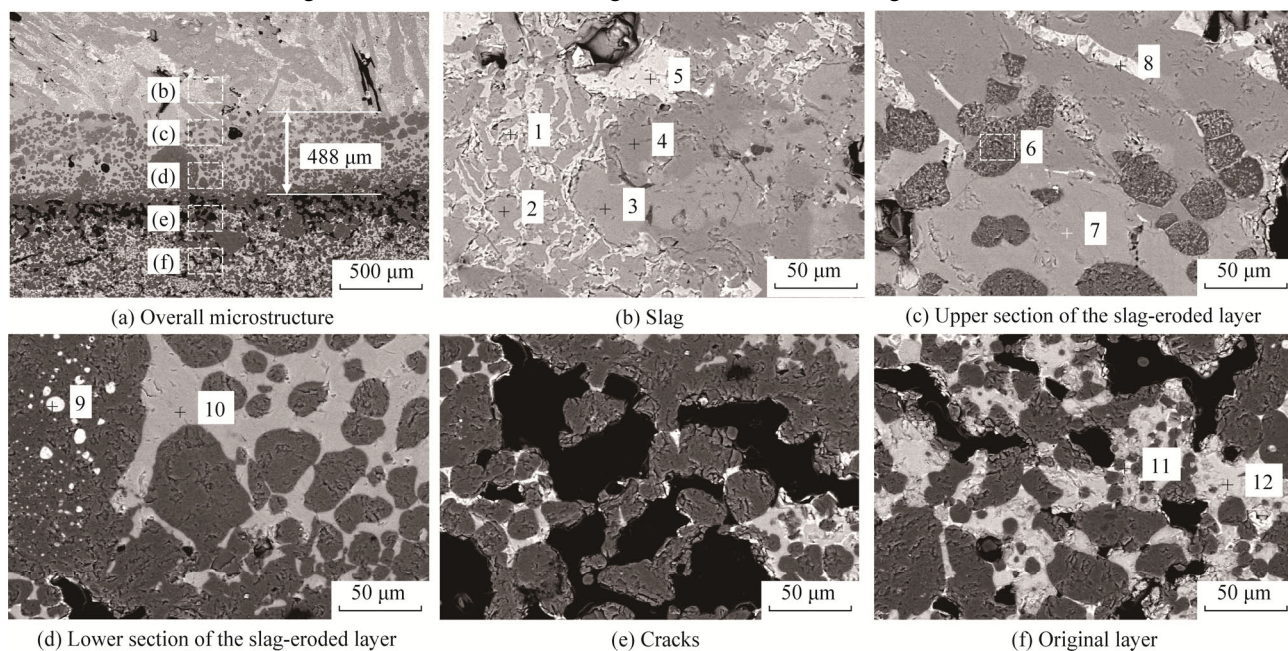


图4 F10 试样经高硅渣熔蚀试验后界面显微结构

Fig. 4 Microstructures of the interface for F10 specimen after slag-erosion test

表3 图4中点1~点12的EDS结果

Table 3 Compositions of points 1–12 in Fig. 4 (EDS results)

Point	Mass fraction/%						Possible compositions (1600 °C)
	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	
1	19.71	8.74		3.04	11.90	56.61	Composite spinel, Liquid
2	0.95		24.47	71.94	2.64		Ca ₃ SiO ₅ , CaO, MgCr ₂ O ₄
3	4.04		23.94	70.40	1.62		Ca ₃ SiO ₅ , MgO, CaO, MgCr ₂ O ₄
4	12.66		25.26	62.08			Ca ₃ SiO ₅ , Ca ₂ SiO ₄ , MgO
5		1.79	4.15	64.35	6.11	23.60	Liquid, CaO, CaCr ₂ O ₄ , Ca ₃ SiO ₅
6	78.99		23.95	69.04	5.18	15.83	MgO, Composite spinel
7	4.94			63.52	2.07		Ca ₃ SiO ₅ , MgO, MgCr ₂ O ₄ , CaO
8		1.85	4.21	63.52	6.07	24.35	Liquid, CaO, CaCr ₂ O ₄ , Ca ₃ SiO ₅
9	1.14	3.70	4.24	46.73		44.19	Liquid
10	4.77		24.06	68.05	3.12		Ca ₃ SiO ₅ , MgO, MgCr ₂ O ₄ , CaO
11	10.28	3.75		66.70		19.27	Liquid, CaO, MgO
12	1.09			98.91			CaO, MgO

为了进一步研究高硅渣在镁钙耐火材料基质中的熔蚀行为,建立熔蚀模型如下:以 100 g 镁钙耐火材料分别与 0~200 g 高硅渣为反应物,对各组试样熔解在高硅渣中的高温物相组成进行计算。高硅渣对各组镁钙耐火材料试样的熔蚀程度用 B 表示,公式为:

$$B = m(R)/m(S) \quad (6)$$

式中: B 为试样与渣的反应程度; $m(R)$ 为参与反应的镁钙耐火材料质量, g; $m(S)$ 为参与反应的渣质量, g; $m(R)=100$ g。例:当 $B=0.5$ 时,则表示 50 g 的高硅渣参与了反应。

图 8 为 1600 °C 各组试样与高硅渣反应后的物相组成及含量与 B 的关系。由图 8 可见,各组试样物相变化趋势相同;随着熔蚀程度 B 值的增大, CaO

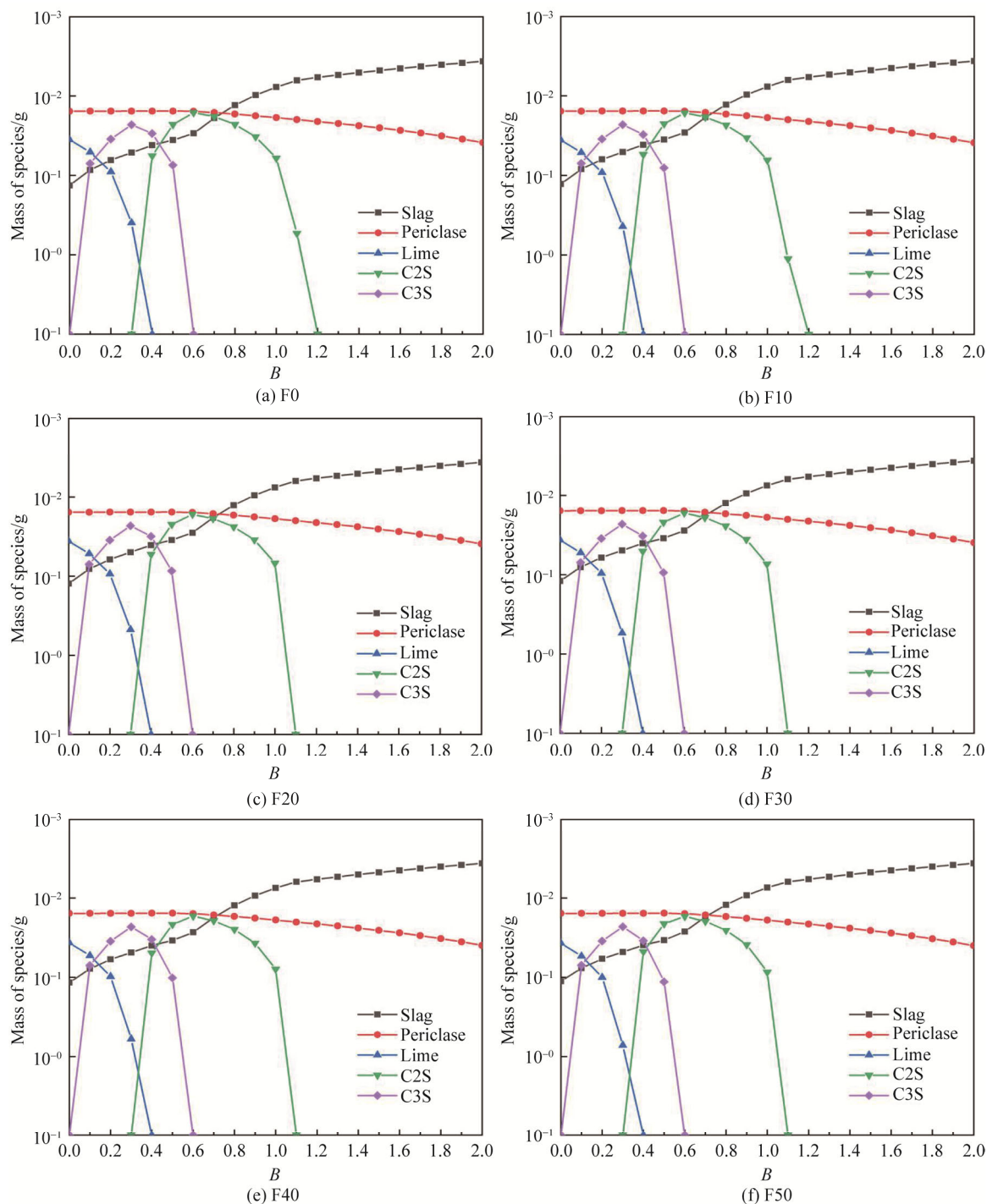


图 8 1600 °C 各组试样与高硅渣反应的物相组成及含量随 B 的变化

Fig. 8 Phase composition and content of the reaction products between each group of specimens and high-silica slag at 1600 °C as a function of B

最先被渣熔蚀, 并于 $B=0.4$ 时完全消失, 在这个过程中 CaO 不断转变为 Ca_3SiO_5 (例如图 4 中点 7 与点 10), Ca_3SiO_5 的含量在 $B=0.3$ 时达到最大, 约为 43 g; 随着熔蚀程度的增大, Ca_3SiO_5 逐渐向 Ca_2SiO_4 转化, 直至在 $B=0.6$ 时完全消失, 此时, Ca_2SiO_4 含量达到最高值, 约为 60 g; 在熔蚀程度 B 超过 0.6 后, Ca_2SiO_4 含量逐渐减小, 并向渣中熔解, 对于样品 F0 与样品 F10, Ca_2SiO_4 在熔蚀程度 B 达到 1.2 时完全熔解, 当废砖含量大于 10% 后, Ca_2SiO_4 在 $B=1.1$ 时提前完全熔解; 在熔蚀程度 B 高于 1.2 后, 高温物相组成仅包括 MgO 与渣相。总的来看, 随着熔蚀程度的增大, CaO 首先转变为 Ca_3SiO_5 , 然后逐渐向 Ca_2SiO_4 转化, 最终完全熔于渣中, 而 MgO 在 $B<0.6$ 时几乎没有变化, 随后缓慢减少。

图 9a 为各组试样与高硅渣反应的液相含量随熔蚀程度 B 的变化图, 当 $B=1$ 时, 液相量的最大差别仅有 5 g, 熔蚀过程中高温液相量的区别不大, 且结合整个熔蚀过程的模拟计算结果(图 8), 物相或成分微小差异并非导致不同熔蚀情况的主导因

素。图 9b 为各组试样在烧结阶段的高温液相含量, 结合各组试样的化学成分(表 2)可知, 废砖的加入使试样中的 SiO_2 、 Al_2O_3 杂质含量略微升高, Fe_2O_3 杂质含量略微减小, 杂质含量的变化主要影响了高温液相含量, 即高温液相含量随着废砖含量的升高逐渐增大。虽然各组试样的液相量在数值上呈现较小的差异, 且这些差异在与高硅渣的熔蚀模型计算中并不明显, 但不容忽视的是, 液相量对材料的烧结行为仍然具有显著且重要的影响。一方面, 适量液相可以改善固相颗粒间的润湿性, 能够促进颗粒间的物质迁移与颗粒重排, 并填充颗粒间的空隙, 形成微小的闭孔结构; 另一方面, 液相的存在能够包裹气孔, 避免其在烧结过程中被晶界的快速移动而包裹在晶体内部, 保持其形状和位置, 有利于形成均匀的孔结构。如图 5 和表 3 所示, 随着废砖加入量的增多, 气孔孔径与孔面积整体上呈现下降的趋势, 当废砖含量为 10% 时, 气孔孔径最大且孔面积占比最大; 当废砖含量为 50% 时, 气孔孔径最大且孔面积占比最小。

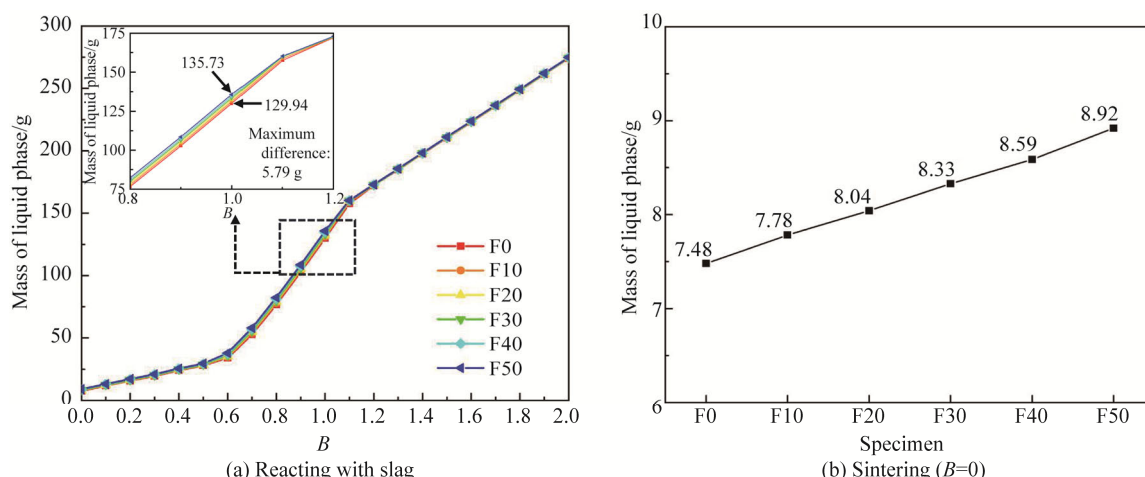


图 9 1600 °C 各组试样与高硅渣反应后的液相含量随 B 的变化

Fig. 9 Liquid phase content of specimens reacting with high-silica slag at 1600 °C as a function of B

根据上述计算结果与分析, 物相或成分微小差异并非导致不同熔蚀情况的主导因素, 实际上, 孔径结构的不同是引发这一差异的主要原因。图 10 为高硅渣对样品 F10 与样品 F50 熔蚀机理示意图, 其中图 10a 和图 10d 为渣熔蚀试验进行前的初始状态, 基体部分使用的图片是样品 F10 与样品 F50 的气孔扫描图。由图 10 可见, 样品 F10 试样的气孔更大更多, 而样品 F50 的气孔较为细小。如图 10b 和图 10e 所示, 随着温度的升高, 高硅渣逐渐融化, 小孔径气孔因其更强的毛细作用, 对渣液显示出更强的吸附力, 更易将熔渣吸入孔内; 而大孔径气孔

虽毛细作用较弱, 但容纳熔渣的量更多, 同时也因其更大的表面积而更易于熔渣的渗透, 因此样品 F10 与熔渣的界面反应更为剧烈, 这也减小了接触角, 同时, 较小的接触角也促进了界面反应。根据先前的深入分析, 试样中的 CaO 相较于 MgO , 展现出与熔渣中 SiO_2 更高的反应倾向, 通过反应式(2)和式(3)与 SiO_2 反应生成 Ca_3SiO_5 或 Ca_2SiO_4 , 进而被渣熔蚀。随着熔渣的不断侵蚀, 脱落的 MgO 颗粒掉落并分散在熔渣中。图 10c 和图 10f 给出了渣熔蚀试验后材料的最终结构, 总体分为渣层、熔蚀层和原质层, 样品 F10 与渣之间的接触角更

小，且熔蚀层更厚。值得注意的是，熔蚀层与原质层之间有着较大的裂纹，这是由于耐火材料与熔渣在冷却的过程中两者热膨胀系数差异导致的

体积收缩不一致产生的应力大于了界面强度，产生了裂纹，这也会导致镁钙耐火材料基质部分的剥落与损毁。

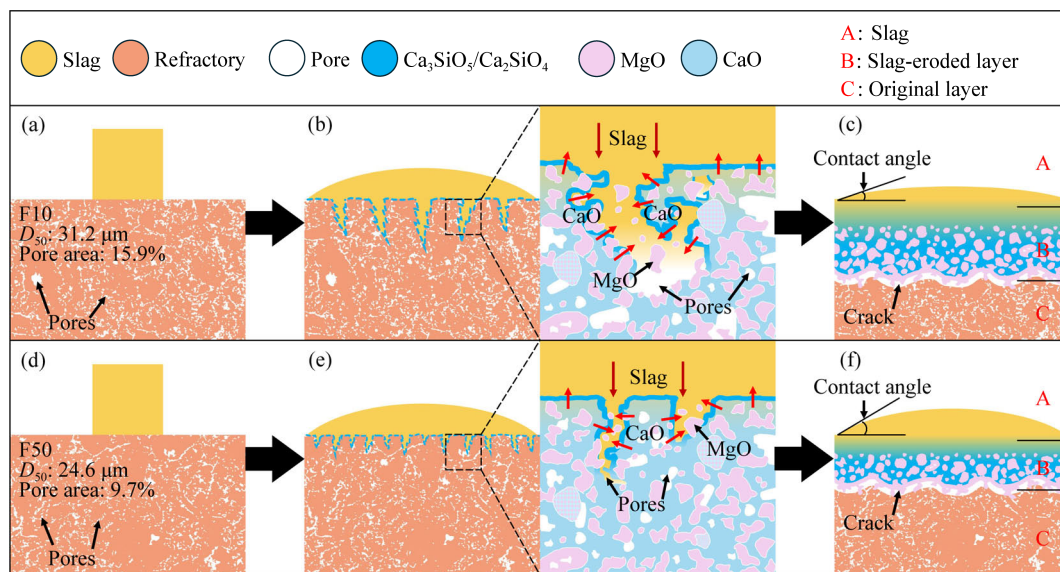


图 10 再生镁钙耐火材料抗高硅渣熔蚀行为示意图

Fig. 10 Schematic illustration of erosion behavior of high-silica slag on regenerated MgO–CaO refractories

综上，高硅渣主要对镁钙耐火材料基质中的 CaO 具有较强的侵蚀作用；在高硅渣的熔蚀模型模拟计算中，废砖的引入略微增大了高温下的液相量，熔蚀过程中物相组成与变化区别不大，这并不是造成不同熔蚀行为的主要原因；值得注意的是，液相量对材料的烧结行为仍然具有显著且重要的影响，当添加 10% 废砖时，气孔孔径最大，随着废砖的含量的升高，基质中气孔孔径变得更加均匀细小，这一变化有利于再生镁钙耐火材料基质部分抗渣熔蚀性能的提升。因此，基于 35 钙骨料、镁钙细粉、镁砂细粉以及回收废砖，适量回收利用废砖能够改善再生镁钙耐火材料基质的抗渣熔蚀性能，在此过程中，可以通过调控材料组成，颗粒级配、成型压力与烧成制度等手段严格控制镁钙耐火材料的气孔孔径，从而进一步提高镁钙耐火材料的抗渣熔蚀性能。

3 结论

以 35 钙骨料、镁钙细粉、镁砂细粉和回收废砖为原料制备了不同废砖含量的镁钙耐火材料基质试样，并通过座滴法研究了高硅渣对不同废砖含量镁钙耐火材料基质部分的熔蚀行为，得到结论：

1) 当废砖含量为 10% 时，试样被熔蚀最深，

熔蚀层厚度为 488 μm，抗熔蚀性最差；此后随着废砖加入量的增大，试样被熔蚀深度逐渐变浅；当废砖含量为 50% 时，试样被熔蚀深度较浅，熔蚀层厚度仅为 275 μm。

2) 高硅渣主要对镁钙耐火材料基质中的 CaO 具有较强的侵蚀作用。在熔蚀模型与热力学计算中，随着熔蚀程度的增大，CaO 首先转变为 Ca_3SiO_5 ，然后逐渐向 Ca_2SiO_4 转化，最终完全熔于渣中，而 MgO 被熔蚀程度较小。熔蚀过程中高温液相量的区别不大，物相或成分微小差异并非导致不同熔蚀情况的主导因素。

3) 高温液相量对镁钙耐火材料的烧结行为仍然具有显著且重要的影响。当废砖加入量为 10% 时，气孔孔径最大 (31.2 μm)，孔面积占比最大 (15.9%)；随着废砖加入量的增大，高温液相量增多，促进了烧结，气孔变得均匀细小；当废砖加入量为 50% (质量分数) 时，气孔孔径较小 (24.6 μm)，孔面积占比比较小 (9.7%)，细小的孔结构有利于镁钙耐火材料基质的抗渣熔蚀性能的提升。

参考文献:

- [1] 魏明坤, 曾利红, 刘丽君. 镁钙系耐火材料的研究进展[J]. 材料与冶金学报, 2005, 4(3): 201–205.
WEI Mingkun, ZENG Lihong, LIU Lijun. J Mater Metall, 2005, 4(3): 201–205.

- [2] REN X M, MA B Y, LI S M, et al. Comparison study of slag corrosion resistance of $\text{MgO-MgAl}_2\text{O}_4$, MgO-CaO and MgO-C refractories under electromagnetic field[J]. *J Iron Steel Res Int*, 2021, 28(1): 38–45.
- [3] 王宏联, 崔庆阳, 薛群虎, 等. MgO-CaO 耐火材料性能研究进展[J]. *耐火材料*, 2010, 44(1): 67–70.
- WANG Honglian, CUI Qingyang, XUE Qunhu, et al. *Refractories*, 2010, 44(1): 67–70.
- [4] 张兴业. 镁钙砖的使用性能及其影响因素分析[J]. *山东冶金*, 2010, 32(3): 3–7.
- ZHANG Xingye. *Shandong Metall*, 2010, 32(3): 3–7.
- [5] BENNETT J, KWONG K S. An overview of recycling refractory materials[J]. *Ind Ceram*, 2004, 24(3): 165–171.
- [6] 陈庆明, 魏同. 中国镁质耐火原料的发展现状和展望[J]. *耐火材料*, 2013, 47(3): 210–214.
- CHEN Qingming, WEI Tong. *Refractories*, 2013, 47(3): 210–214.
- [7] 范志辉, 陈建雄, 徐延庆, 等. 用后耐火材料综合利用现状、问题与建议及产业发展的思考[J]. *耐火材料*, 2011, 45(6): 466–469.
- FAN Zhihui, CHEN Jianxiong, XU Yanqing, et al. *Refractories*, 2011, 45(6): 466–469.
- [8] 黄世谋, 杨源, 薛群虎. 废弃耐火材料再生利用研究进展[J]. *耐火材料*, 2007, 41(6): 460–464.
- HUANG Shimou, YANG Yuan, XUE Qunhu. *Refractories*, 2007, 41(6): 460–464.
- [9] 梁义兵, 申向利. 用后镁钙砖加入量对烧成镁钙砖性能的影响[J]. *耐火材料*, 2008, 42(5): 392–393.
- LIANG Yibing, SHEN Xiangli. *Refractories*, 2008, 42(5): 392–393.
- [10] 邱桂博, 彭霖, 郭敏, 等. 氩氧脱碳炉用后镁钙砖的资源再生利用[J]. *硅酸盐学报*, 2013, 41(9): 1284–1289.
- QIU Guibo, PENG Ben, GUO Min, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2013, 41(9): 1284–1289.
- [11] 李一力, 罗胜. 用后镁钙砖代替轻烧白云石利用研究[J]. *中国资源综合利用*, 2019, 37(8): 5–7.
- LI Yili, LUO Sheng. *China Resour Compr Util*, 2019, 37(8): 5–7.
- [12] 张伟, 石干, 魏发灿, 等. 用后镁钙砖制备镁钙质干式料[J]. *耐火材料*, 2012, 46(2): 126–128.
- ZHANG Wei, SHI Gan, WEI Facan, et al. *Refractories*, 2012, 46(2): 126–128.
- [13] 仪桂兰, 史永林. 用后镁钙砖在粉煤灰标砖和加气混凝土板材中的利用研究[J]. *中国资源综合利用*, 2019, 37(1): 166–170.
- YI Guilan, SHI Yonglin. *China Resour Compr Util*, 2019, 37(1): 166–170.
- [14] 黄波, 张文杰, 顾华志, 等. 不烧镁钙砖的抗精炼炉渣侵蚀性能[J]. *钢铁研究学报*, 2004, 16(1): 10–14.
- HUANG Bo, ZHANG Wenjie, GU Huazhi, et al. *J Iron Steel Res*, 2004, 16(1): 10–14.
- [15] 王恭一, 赵惠忠, 黄日清, 等. AOD 炉渣对镁钙质耐火材料的侵蚀机理[J]. *硅酸盐通报*, 2023, 42(4): 1496–1505.
- WANG Gongyi, ZHAO Huizhong, HUANG Riqing, et al. *Bull Chin Ceram Soc*, 2023, 42(4): 1496–1505.
- [16] 冯海霞, 柳军. VOD 炉用烧成镁钙砖的抗渣侵蚀机制分析[J]. *耐火材料*, 2015, 49(6): 452–453.
- FENG Haixia, LIU Jun. *Refractories*, 2015, 49(6): 452–453.
- [17] 朱伯铨, 方斌祥, 张文杰, 等. LF 炉精炼渣对烧成镁钙砖的侵蚀机制研究[J]. *耐火材料*, 2010, 44(2): 81–84.
- ZHU Boquan, FANG Binxiang, ZHANG Wenjie, et al. *Refractories*, 2010, 44(2): 81–84.
- [18] 梁义兵, 李运平. 镁钙砖的抗渣性研究[J]. *耐火材料*, 2009, 43(4): 263–266.
- LIANG Yibing, LI Yunping. *Refractories*, 2009, 43(4): 263–266.
- [19] REN X M, MA B Y, LI S M, et al. Slag corrosion characteristics of MgO -based refractories under vacuum electromagnetic field[J]. *J Aust Ceram Soc*, 2019, 55(4): 913–920.

Erosion Behavior of High-Silica Slag on MgO-CaO Based Refractories Containing Recycled Brick Materials

LI Yuangao¹, SONG Jinwen², YAN Wen², SHI Huiying¹, LI Fengyou¹, PEI Qiang²

(1. Shanxi Luweibao Taigang Refractories Co., Ltd., Taiyuan 030100, China;

2. The State Key Laboratory of Refractory and Metallurgy, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China)

Extended Abstract

Introduction MgO-CaO refractories exhibit superior characteristics such as high refractoriness, good thermodynamic stability, and superior slag resistance. They perform particularly well in steel purification and improving steel quality, playing an important role in high-temperature industries. However, utilizing used MgO-CaO refractories becomes a challenge as the use of these refractories expands. Effective recycling of used MgO-CaO refractories can mitigate environmental pollution, conserve valuable land resources, and lower energy costs and carbon emissions during raw material production. The high-value utilization of used MgO-CaO refractories is thus critical for sustainable development.

The recycling of used MgO-CaO refractories has attracted recent attention. Some researchers regenerated MgO-CaO refractories using used MgO-CaO bricks, reporting that the regenerated bricks exhibited comparable physical properties to the original ones and showed an enhanced resistance to low-basicity slag. However, the effect of used brick incorporation on the slag resistance of MgO-CaO refractories are still lack, and the underlying mechanism remains unclear.

The existing research on the slag-erosion mechanism of MgO-CaO refractories mainly involves static and dynamic slag resistance experiments or on-site industrial tests to analyze the original bricks. However, the random distribution of aggregates complicates the analysis of the effect of used refractory content on slag resistance, making it difficult to elucidate its impact on the refractory. In this study, six groups of MgO-CaO refractory matrix samples with different used brick contents (*i.e.*, 0%–50%, in mass

fraction) were prepared via mixing MgO-CaO aggregate, MgO-CaO powder, MgO powder, and used MgO-CaO bricks, and crushed into fine powders. This approach eliminated the influence of aggregate distribution and focused on the matrix portion of MgO-CaO refractories. The slag-erosion behavior of the matrix with different used brick contents was analyzed to clarify the impact mechanism of used brick incorporation on the slag resistance of MgO-CaO refractories.

Methods MgO-CaO aggregate (bulk density: 3.18 g/cm³, apparent porosity: 4.96%–6.62%), used brick (bulk density: 3.04 g/cm³, apparent porosity: 7.34%–7.84%), MgO-CaO powder, MgO powder, and high-silica slag, which were provided by ShanXi Luweibao Taigang Refractories Co., Ltd., China, were used as raw materials. After batching, each aggregate was separately crushed in a vibratory crusher for 1 min to obtain a mixed powder with a particle size of 200 mesh (75 μm). The mixed powder was then placed in a mixing barrel and homogenized with 200 mesh MgO-CaO powder and MgO powder for 30 min. Subsequently, the homogenized powder was placed into a mold and pressed into $\phi 36$ mm cylindrical samples under 100 MPa. The green samples were sintered at 1600 °C for 3 h, followed by furnace-cooling. Finally, the high-silica slag-erosion test was conducted by a sessile drop method. High-silica slag was pressed into cubic blocks (2 g) with the sizes of 10 mm×10 mm×10 mm and placed at the center of the MgO-CaO matrix samples. The samples and slag were heated to 1600 °C for 3 h at a rate of 5 °C/min, and then cooled within the furnace.

Results and discussion At the addition of 10% used bricks, F10 exhibits the deepest slag penetration depth (*i.e.*, 1059 μm), the largest spread area (*i.e.*, 95%), and the smallest contact angle (*i.e.*, 19.5°). The slag penetration depth gradually decreases as the used brick content increases. Microscopically, the interface between each sample and high-silica slag is comprised of a slag layer, a slag-erosion layer, and an original layer. F0 has the thinnest slag-erosion layer (*i.e.*, 214 μm), while F10 displays the thickest layer (*i.e.*, 488 μm). The slag-erosion layer thickness decreases when the used brick content exceeds 30%. The pore analysis shows that the average pore diameter is the largest (*i.e.*, 31.2 μm) in F10 and smaller in F50 (*i.e.*, 24.6 μm). The pore diameter is smaller than that of F0 when the used brick content exceeds 40%.

According to the thermodynamic calculation and the MgO-CaO-SiO₂ ternary phase diagram, the primary reaction products between high-silica slag and MgO-CaO refractories are Ca₂SiO₅ and Ca₂SiO₄. The slag-erosion model simulations reveal that the maximum difference in liquid phase content is only 5 g, indicating that minor variations in phase composition are not a main cause of the different erosion behaviors. However, liquid phase content significantly affects the sintering behavior. An appropriate liquid phase content enhances a wettability between solid particles, promoting particle rearrangement and filling voids, forming fine closed pores. Liquid phases encapsulate pores, preventing them from being trapped within crystals and preserving their shape and position, thus leading to a uniform pore structure. F10 has larger and more pores, while F50 exhibits finer pores. As the temperature increases, high-silica slag melts, and smaller pores absorb slag more readily due to the more intense capillary action. In contrast, larger pores with a weaker capillary action accommodate more slag and have a greater surface area, thus increasing slag penetration. The interfacial reaction in F10 is more intense, decreasing the contact angle and promoting further reactions. Compared with MgO, CaO phase exhibits a higher reactivity with SiO₂, forming Ca₃SiO₅ or Ca₂SiO₄, which are gradually eroded by slag.

Conclusions High-silica slag exhibited an erosive effect primarily on CaO in the MgO-CaO refractory matrix. In the slag-erosion model simulations, the introduction of used bricks slightly increased the liquid phase content at 1600 °C, while the composition and variation of the phases during the slag-erosion process showed minimal differences. This was not main factor contributing to the different erosion behaviors. The liquid phase content significantly affected the sintering behavior of the raw materials. The pore diameter reached its maximum when adding 10% used bricks, and as the content of used bricks increased, the pore sizes in the matrix became more uniform and smaller, enhancing the slag-erosion resistance of the regenerated MgO-CaO refractory matrix. Utilizing MgO-CaO aggregate, MgO-CaO powder, MgO powder, and used bricks in appropriate proportions could effectively enhance the slag-erosion resistance of the regenerated MgO-CaO refractory matrix. This improvement could be further optimized via strictly controlling pore size according to the adjustments of material composition, particle size distribution, forming pressure, and sintering conditions, thereby significantly enhancing the slag-erosion resistance of MgO-CaO refractories.

Keywords magnesium oxide–calcium oxide refractory; matrix; regeneration; slag resistance; microstructure