

顶吹炉镍渣作用下碱/弱酸性耐火材料的侵蚀行为对比

袁蝴蝶¹, 刘宇驰¹, 尹洪峰¹, 辛亚楼¹, 汤 云¹, 任小虎¹, 高云琴^{1,2}, 归冬云¹, 张新悦¹

(1. 西安建筑科技大学材料科学与工程学院, 西安 710055;

2. 矿山生态修复与固废资源化厅市共建山西省重点实验室培育基地, 山西 阳泉 045000)

摘 要: 镁铬砖以其优异的高温使用性能常被用于镍熔炼炉的工作衬, 随着国家环保监管力度不断加强, 环境执法力度持续强化, 镁铬砖使用过程中产生的 Cr^{6+} 对环境与人体的危害不容忽视。为明晰不同性质耐火材料与镍渣的侵蚀作用机理, 从相组成和显微结构入手, 对比了半再结合镁铬砖、高铝砖和黏土砖与镍渣的侵蚀行为变化。借助高温热力学计算, 构建 3 种耐火材料与镍渣的界面侵蚀反应模型。结果表明: 镁铬砖与镍渣侵蚀反应过程中生成的尖晶石隔离层阻滞了熔渣向材料内部的渗透; 当刚玉相在渣中达到饱和溶解度后, 高铝砖中可形成侵蚀隔离层; 黏土砖无法通过侵蚀反应形成隔离层, 但随着莫来石向渣中的不断溶解, 熔渣中 SiO_2 含量增加, Si-O 的网状结构增大了熔渣黏度, 使得渣向黏土砖中的渗透减少。

关键词: 镍渣; 显微结构; 热力学结算; 界面侵蚀反应模型; 黏度

中图分类号: TQ175.7 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2025)09-2568-09

网络出版时间: 2025-07-24



作为制造业的重要基础产业之一, 有色金属是我国国民经济、人民生活及国防工业、科学技术发展必不可少的基础材料和重要战略物资, 是我国实现制造强国的重要支撑^[1-2]。金属镍, 以其良好的延展性、磁性和抗侵蚀性被应用于飞机、雷达等各种军工制造业和民用机械制造业、电镀工业等^[3-6]。随着金属冶炼技术的发展, 富氧顶吹熔炼技术逐渐在镍金属冶炼上应用^[7-9]。而冶炼技术的革新对窑炉稳定生产提出了更高的要求。

耐火材料作为高温炉衬, 不仅直接影响着熔炼炉的使用寿命, 同时是金属冶炼过程中夹杂物的来源之一^[10-12]。为实现金属镍冶炼过程的提质增效, 富氧顶吹熔炼炉, 尤其是熔池部位用炉衬材料的性能需要得到关注。作为工作衬使用时, 耐火材料除受机械应力和热应力作用外, 炉内介质侵蚀也是导致其失效的重要因素。高温下, 炉内物料与耐火材料接触后, 物料不断向耐火材料内部渗透并发生反应, 反应产物相的性质关系着耐火材料的使用寿命, 影响着冶金产品的洁净度。因此, 对耐火材料抗侵蚀性能的研究, 是提高材料使用寿命和保证产品质

量的前提。从抑制高温下熔渣对耐火材料的侵蚀考虑, 侵蚀隔离层的形成能阻止熔渣与材料的直接接触, 减少熔渣对材料的渗透和反应。例如: Zhang 等^[13]在研究硅酸盐类熔渣对氧化镁晶粒的侵蚀和渗透时发现, 渣中 Fe 和 Mn 在实验温度下均发生了向氧化镁晶粒扩散的现象。并且扩散形成的镁方铁石(magnesiowüstite)具有比方镁石更大的晶粒尺寸, 能在 $\text{MgO}/\text{渣}$ 的界面处阻止熔渣向氧化镁晶粒内部渗透。Li 等^[14]在关于钢渣对 $\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-C}$ 耐火材料的侵蚀研究中同样发现, 当 SiC 的加入量为 6%(质量分数)时, 渣与耐火材料接触界面会形成液相隔离层, 避免了渣与耐火材料之间的直接物质交换, 提高了耐火材料的抗侵蚀性能。

半再结合镁铬砖以其优异的高温使用性能在富氧顶吹炉熔池部位工作衬上大量应用^[15-18]。研究发现, 侵蚀反应后, 镍渣/耐火材料界面能形成尖晶石相所组成的隔离层, 保证了半再结合镁铬砖优异的抗侵蚀性能^[19]。然而, 随着环保要求的不断提高, 镁铬砖使用后 Cr^{6+} 存在的危害不容忽视。因此, 开发具有优异高温使用性能的半再结合

收稿日期: 2024-12-04。 修订日期: 2024-12-26。

基金项目: 陕西省自然科学基金基础研究计划一般项目(青年)(2025JC-YBQN-646)。

第一作者: 袁蝴蝶(1982—), 女, 博士, 高级实验师。

通信作者: 刘宇驰(1997—), 男, 博士, 讲师。

Received date: 2024-12-04. Revised date: 2024-12-26.

First author: YUAN Hudie (1982—), female, Ph.D., Senior-Experimentalist.

E-mail: yuanhudie@xauat.edu.cn

Correspondent author: LiU Yuchi (1997—), male, Ph.D., Lecturer.

E-mail: liuyuchi@xauat.edu.cn

镁铬砖替代品应用于富氧顶吹炉熔池部位十分有必要。目前，针对顶吹炉镍渣侵蚀后耐火材料的失效分析研究较少。

本工作以镁铬砖、高铝砖和黏土砖为研究对象，结合相组成和显微结构分析结果，利用界面反应模型对比分析镍渣与碱性和弱酸性耐火材料的高温侵蚀作用机制，归纳了界面隔离层出现对耐火材料抗镍渣侵蚀性能的影响规律。

1 实验

1.1 样品制备

半再结合镁铬砖(北京冶耐基业新技术有限公司，北京)、高铝砖(郑州荣盛窑炉耐火材料有限公司，河南)和黏土砖(郑州荣盛窑炉耐火材料有限公

司，河南)作为被侵蚀对象，理化性能指标如表 1 所示。本工作采用静态坩埚法对 3 种耐火材料抗镍渣侵蚀性能进行了测试。利用岩石钻孔取芯机(YBZS-50B)分别钻取中心具有 $\phi 20\text{ mm}\times 20\text{ mm}$ 圆柱型孔洞的 $\phi 50\text{ mm}\times 50\text{ mm}$ 坩埚样品，图 1 为 3 种耐火材料的坩埚样品。钻取后所得坩埚样品置于鼓风干燥箱中 $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ 干燥 4 h 用于侵蚀实验。以顶吹炉镍渣(金川集团股份有限公司，甘肃，325 目)为侵蚀源，分别向每种耐火材料坩埚中填入 25 g，镍渣组成见表 2。将装入镍渣的坩埚试样置于高温炉中，于 $1450\text{ }^{\circ}\text{C}$ 分别侵蚀 3、7、11 h。侵蚀后的样品利用切割机沿坩埚轴线平均切割，对侵蚀后样品截面状态进行记录。并利用环氧树脂固定侵蚀后样品，打磨抛光后用于显微结构观察。

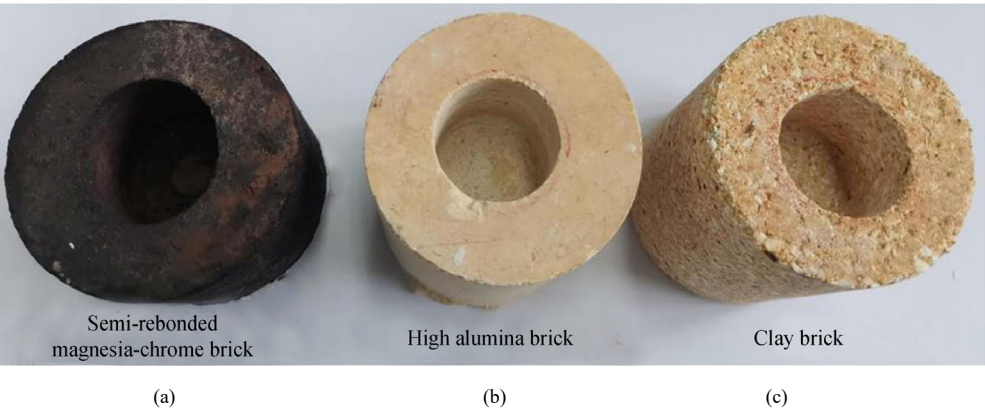


图 1 3 种耐火材料坩埚
Fig. 1 Three distinct varieties of refractory crucibles

表 1 3 种耐火材料理化性能指标

Brand	w/%				Apparent porosity/%	Compressive strength/MPa	RUL (0.2 MPa, $T_{0.6}$)/ $^{\circ}\text{C}$
	MgO	Cr ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂			
Semi-rebonded magnesia-chrome brick	≥58.0	≥18.0		≤2.0	≤16.0	≥40.0	≥1700
High alumina brick			≥80.0		≤21.0	≥70.0	≥1530
Clay brick			≥42.0		≤20.0	≥45.0	≥1400

w—mass fraction.

表 2 侵蚀实验所用镍渣的组成

Table 2 Formulation of slag utilized in corrosion experiment									w/%
Raw material	TFe ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	CaO	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Ni	Cu
Top-blown slag	35.36	47.26	3.50	3.02	1.86	0.46	0.20	4.60	1.47

1.2 样品表征

用 D/MAX 2000PC 型 X 射线衍射分析仪分析侵蚀前后样品的物相组成，测试条件：Cu 靶 K_{α} 辐射源， $\lambda=1.541\ 84\text{ \AA}$ ，工作电流为 40 mA，扫描速率

为 $10\text{ }(^{\circ})/\text{min}$ 。侵蚀后样品的取样位置为图 2 红色与蓝色虚线之间区域。用装配有 GY250 型能谱分析仪的 ZEISS Gemini 500 扫描电子显微镜观察样品显微结构，测试条件：背散射电子成像模式。用

热力学模拟软件 FactSage 7.0 的 Reaction 模块、Equilib 模块和 Viscosity 模块对侵蚀反应过程进行了模拟计算。

2 结果与讨论

2.1 侵蚀后样品外观分析

图 2 为半再结合镁铬砖、高铝砖和黏土砖经过静态坩埚侵蚀实验后坩埚轴向截面。由图 2 可见，镁铬砖侵蚀后坩埚截面可见渣层，未能观察到明显的侵蚀反应层出现。高铝砖和黏土砖坩埚截面除渣层存在外，还具有明显的侵蚀反应层，对比高铝砖和黏土砖侵蚀反应层的表观状态可知，高铝砖侵蚀反应层厚度更为均匀，黏土砖侵蚀反应层厚度变化较大，说明镍渣与黏土砖的侵蚀反应由于黏土砖组成而出现选择性，在某些区

域侵蚀的更为剧烈。

2.2 侵蚀前后样品物相分析

图 3 为半再结合镁铬砖样品侵蚀前后的衍射物相分析结果。由图 3a 可见，侵蚀反应前，半再结合镁铬砖中以方镁石相(periclase)和镁铁铝尖晶石相(MgFeAlO_4)作为主相。除此之外，还有铬镁尖晶石相(MgCr_2O_4)和少量的铝铁尖晶石相(AlFe_2O_4)存在。由图 3b 可见，与半再结合镁铬砖的物相组成相比，除方镁石相和镁铬尖晶石相外，与镍渣侵蚀反应 3 h 后样品中出现了大量的镁橄榄石相(olivine)和镍铬尖晶石相(NiCr_2O_4)。由于顶吹炉镍渣的化学组成中高的铁、硅含量，半再结合镁铬砖中镁铁铝尖晶石和铝铁尖晶石与镍渣侵蚀反应生成较多镁橄榄石相，且有少量镍铬尖晶石生成。

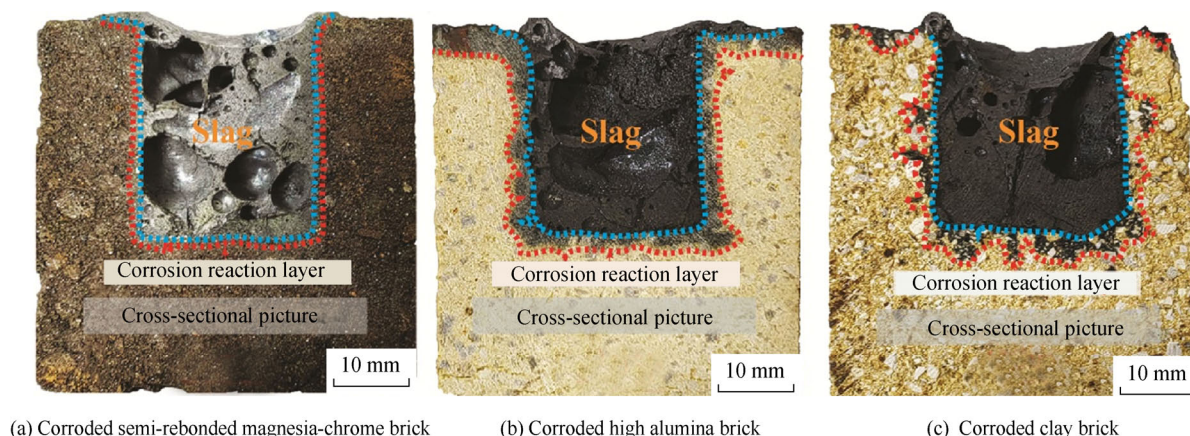


图 2 3 种耐火材料侵蚀后样品
Fig. 2 Three distinct categories of refractory materials after corrosion

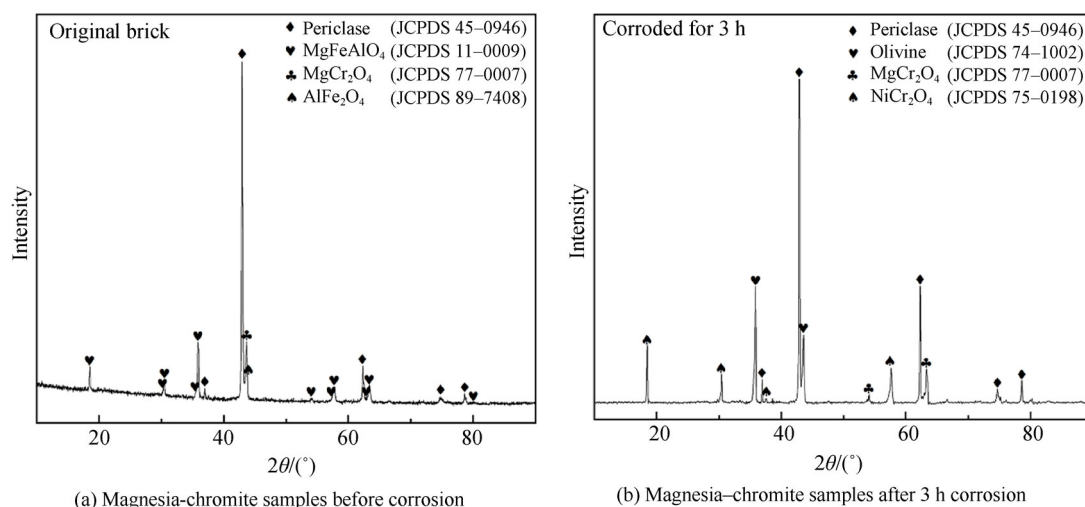


图 3 镁铬砖侵蚀前后衍射分析结果

Fig. 3 Results of the diffraction analysis of magnesia-chrome bricks before and after corrosion

图 4 和图 5 分别为高铝砖和黏土砖样品与镍渣侵蚀反应前后的衍射分析结果。由图 4 可见, 侵蚀前高铝砖中以莫来石和刚玉为主晶相, 同时, 还出现了少量的石英相和 Al_2SiO_5 。而与镍渣侵蚀反应 3 h 后, 除石英相无明显变化外, 莫来石相和刚玉相的衍射峰强度均出现降低。且高铝砖和镍渣侵蚀反应后出现钙铝黄长石、 $(\text{Ca}, \text{Fe})\text{SiO}_3$ 和

$\text{Ca}_2(\text{SiO}_4)$ 等物相。由黏土砖和镍渣侵蚀反应前后样品的衍射分析结果可知。由图 5 可见, 黏土砖侵蚀反应前主要以莫来石相、石英相和方石英相为主, 同时, 还有少量的刚玉相, 而侵蚀反应后, 侵蚀产物相种类与图 4 相近, 同样出现了钙铝黄长石、 $(\text{Ca}, \text{Fe})\text{SiO}_3$ 和 $\text{Ca}_2(\text{SiO}_4)$ 等物相, 这与 2 个黏土砖中较高的石英含量有关。

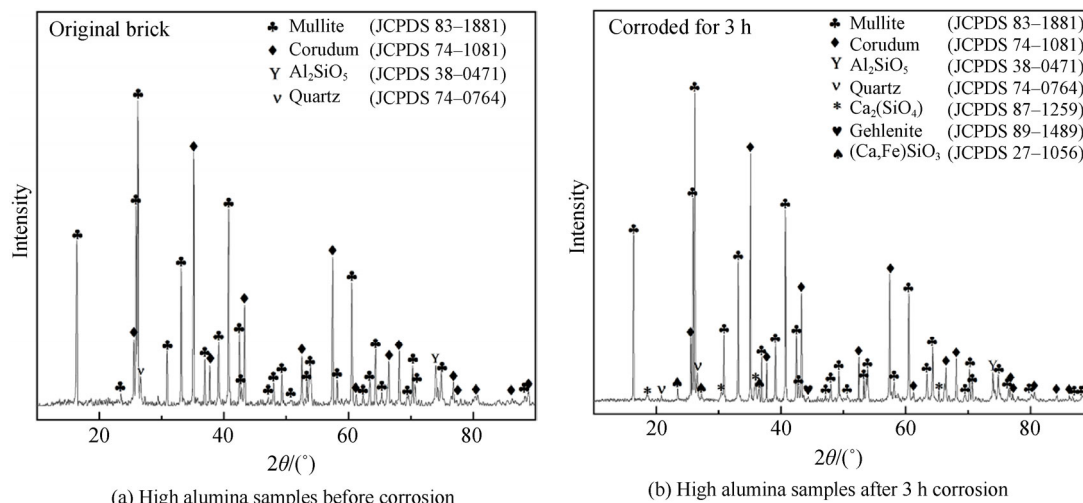


图 4 高铝砖侵蚀前后衍射分析结果

Fig. 4 Results of the diffraction analysis of high alumina bricks

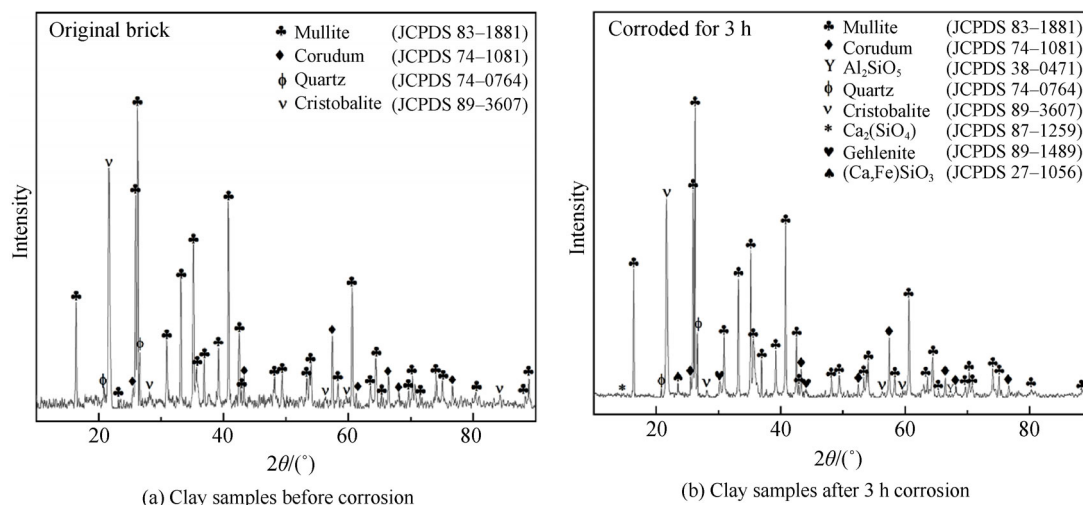


图 5 黏土砖侵蚀前后衍射分析结果

Fig. 5 Results of diffraction analysis of clay bricks before and after corrosion

2.3 侵蚀后样品显微结构

半再结合镁铬砖、高铝砖和黏土砖与镍渣侵蚀反应 3 h 后样品的显微结构如图 6 所示。由图 6 可见, 镁铬砖侵蚀反应后渣/耐火材料界面出现了密集分布的连续白色物相。在高铝砖中虽然同样能观察到侵蚀反应界面物相的聚集, 但未形成连续致密的结构。而在黏土砖中, 并未观察到明显的反应产物

层出现, 镍渣与黏土砖直接接触。对比 3 种耐火材料与镍渣侵蚀反应后样品渣层的显微结构可见, 渣层部分均出现了较为明显的白色物相。根据背散射电子成像原理, 半再结合镁铬砖样品和高铝砖样品渣层中所出现白色物相与渣/耐火材料处侵蚀反应产物层的物相组成相近, 而黏土砖除了并未观察到侵蚀产物层外, 其渣层区域内白色物相较少。

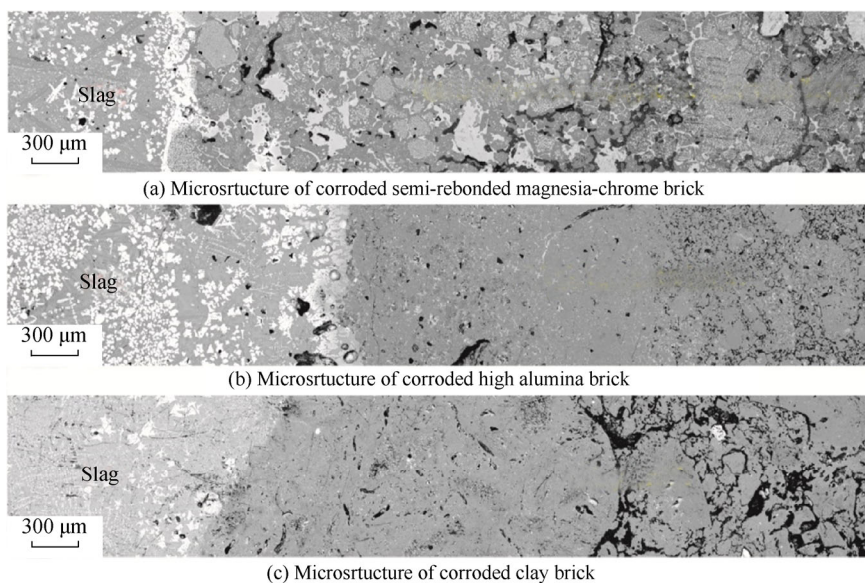


图6 侵蚀后样品显微结构

Fig. 6 Microstructure of corroded samples

2.4 侵蚀行为对比分析

图7为结合镁铬砖与镍渣侵蚀反应后样品的SEM照片。由图7可见，渣/耐火材料接触界面出现了白色的隔离层，隔离层厚度可达51.08 μm。结合表3中点D的EDS分析结果可知，隔离层的物相组成为铬尖晶石相。对比镍渣区域处同样为白色物相的点A可知，点A处物相中Cu含量较高，说明Cu未参与侵蚀隔离层的形成。除点A之外，渣层位置点B和点C均为侵蚀反应产物相。在靠近隔离层的半再结合镁铬砖区域，点E和点F的EDS A~点C和点E~点F的能谱分析结果可知，镍渣中所含的Cu、Ni、Ca、Si均在镍渣渣层和隔离层区结果证实为Fe含量不同的镁铬尖晶石相。对比点域，

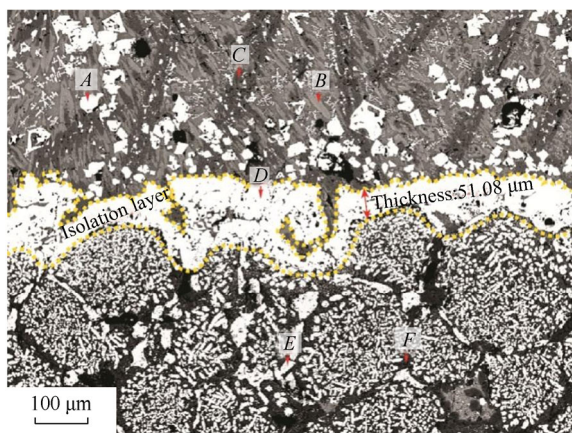


图7 半再结合镁铬砖侵蚀3 h SEM照片

Fig. 7 SEM image of semi-rebonded magnesia-chrome brick after 3 h of corrosion

表3 图7中点A~点F的EDS分析结果

Table 3 Results of EDS spectra analysis for points A–F in Fig. 7

Points	O	Mg	Si	Al	Cr	Fe	Ni	Cu	Ca
A	19.5	3.0		0.8	14.9	45.7	5.1	13.1	0.3
B	41.4	10.8	23.8	0.8	36.4	10.8			12.4
C	40.7	28.9	18.0			8.8	3.6		
D	22.3	4.9		1.0	18.1	48.5	5.3		
E	26.8	12.2		5.8	35.8	19.4			
F	32.9	48.9		0.6	9.9	7.7			

未在半再结合镁铬砖区域内发现。而镍渣中所含的Fe可在半再结合镁铬砖区域内发现(见点E、点F)，这说明，渣/耐火材料界面隔离层的出现阻滞了镍渣中 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Ca^{2+} 和 Si^{4+} 向半再结合镁铬砖内部的渗透，而镍渣中Fe通过隔离层向半再结合镁铬砖内部渗透后，被隔离层附近的镁铬尖晶石骨料和基质吸收。

图8为高铝砖与镍渣侵蚀反应3 h后样品的SEM照片。由图8a可见，高铝砖侵蚀反应后在渣/耐火材料界面处同样可见隔离层，并且，镍渣与骨料和基质侵蚀后表现出不同的显微结构。由图8b可见，结合表4能谱分析结果可知，骨料为含少量Fe的刚玉相(点D)。靠近骨料处的点G为镍渣与刚玉相反应生成的尖晶石类产物相。而基质中除侵蚀反应生成的长石类物相(点J)外，同时可见Fe含量更高的条状刚玉相(点K)。并且，在骨料和基质附近发现了反应生成的铝酸钙相(点H)。可见，虽然

高铝砖与镍渣侵蚀反应可在高铝砖中刚玉骨料表面生成尖晶石类物相,但未能形成连续致密的隔离层。并且,镍渣对高铝砖基质渗透和反应较半再结合镁铬砖更为剧烈。

表 4 图 8 中点 G~点 K 的 EDS 分析结果

Table 4 Results of EDS spectra analysis for points G~K in Fig. 8

Points	O	Mg	Al	Si	Ca	Fe	Ni	Cu
G	34.4	10.2	25.5			24.9	2.9	2.1
H	57.7		23.8		15.4	3.0		
I	46.1		52.5			1.4		
J	33.7	4.1	15.0	5.1	8.7	33.4		
K	44.8		51.5			3.7		

图 9 为黏土砖与镍渣侵蚀反应 3 h 后的 SEM 照片。表 5 为图 9 中部分点的能谱分析结果。由图 9

可见,黏土砖与镍渣侵蚀反应后未能观察到明显的隔离层。并且,对比高铝砖侵蚀后显微结构可知,黏土砖与镍渣侵蚀反应后的显微结构与其相近,同样出现了尖晶石相(点 L)和刚玉相(点 O 和点 N),但是,黏土砖与镍渣侵蚀反应生成了更多的长石类物相(点 M),由于黏土砖中更高的 Si 含量,侵蚀反应后未能发现铝酸钙相。

表 5 图 9 中点 L~点 O 的 EDS 分析结果

Table 5 Results of EDS spectra analysis for points L~O in Fig. 9

Points	O	Mg	Al	Si	Ca	Fe	Ni
L	33.8	9.7	26.6			27.2	2.7
M	45.1		18.5	21.6	12.3	2.5	
N	41.9		49.8			8.3	
O	44.4		55.6				

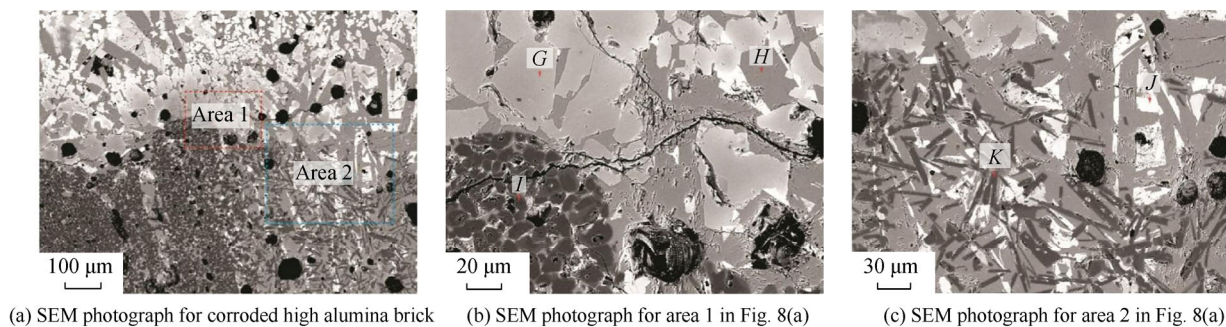


图 8 高铝砖侵蚀 3 h 后 SEM 照片

Fig. 8 SEM images of high alumina brick after 3 h of corrosion

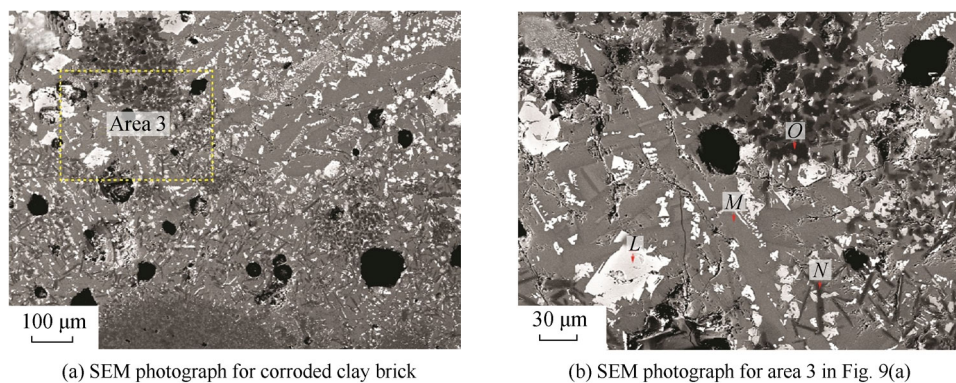


图 9 黏土砖侵蚀 3 h SEM 照片

Fig. 9 SEM images of clay brick after 3 h of corrosion

综上所述,侵蚀过程中界面隔离层的形成对熔渣与耐火材料的高温侵蚀行为影响较大。因此,利用 FactSage 相平衡模块建立 3 种耐火材料与熔渣的界面反应模型,对侵蚀反应过程中界面隔离层的形成和侵蚀过程进行分析。

图 10 为界面反应模型示意图。由图 10 可见,定义 $\text{Alpha} = W_R / (W_R + W_S)$ 为反应度,且满足 $W_R + W_S = 1$,其中: W_R 和 W_S 分别为耐火材料的质量分数和熔渣的质量分数。由图 10 可见,Alpha 代表了熔渣-耐火材料在侵蚀反应过程中的反应程度,当

Alpha 趋近于 0 时, 模拟体系中熔渣占比较高, 反应程度较低, 当 Alpha 趋近于 1 时, 模拟体系耐火材料占比较高, 反应程度较高。

图 11 为 3 种耐火材料与熔渣界面反应模型的模拟结果。由图 11a 可见, 当半再结合镁铬砖与熔渣接触反应时, 随着 Alpha 的增大, 侵蚀反应程度增加, 且侵蚀产物相中以尖晶石为主, Slag 含量不断降低, 说明侵蚀反应时, 在耐火材料较外侧生成了大量的尖晶石。与图 7 显微结构一致, 侵蚀生成的尖晶石在耐火材料表面形成保护层, 阻滞了熔渣对半再结合镁铬砖的进一步侵蚀。由图 11b 可知, 随着 Alpha 的增大, 尖晶石和莫来

石的含量逐渐提高, 且在 Alpha>0.4 后, 莫来石含量逐渐降低。结合图 6 显微结构和图 8 中点 G 的能谱分析结果可知, 在熔渣与刚玉砖侵蚀过程中尖晶石的出现同样形成了隔离层, 而刚玉仅在 Alpha>0.4 后才开始出现, 说明熔渣对高铝砖的侵蚀在达到熔渣中刚玉的饱和溶解度后逐渐减缓。而由图 11c 可知, 与高铝砖不同, 熔渣与黏土砖的界面侵蚀反应模拟结果中未出现刚玉相, 说明刚玉相在熔渣中大量溶解。而随着 Alpha 的逐渐增大, 莫来石的含量不断增加, 说明在侵蚀过程中, 黏土砖未能形成侵蚀反应隔离层, 熔渣与黏土砖直接接触。

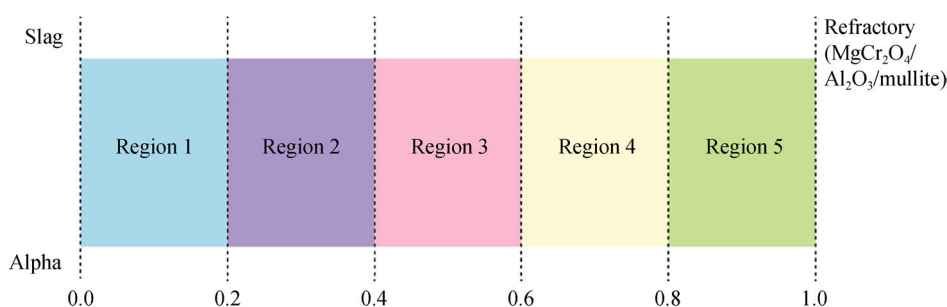


图 10 界面反应模型示意图

Fig. 10 Schematic diagram of the interface reaction model

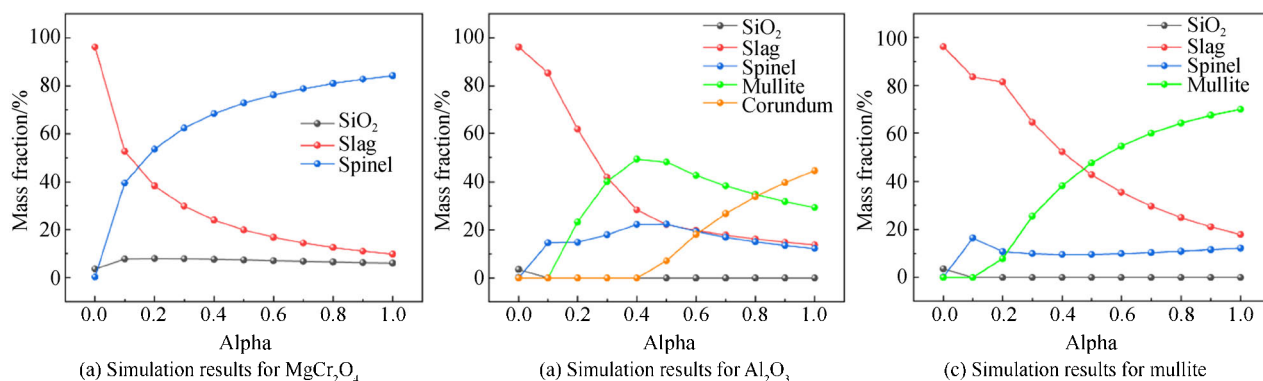


图 11 1450 °C 下耐火材料与渣的界面侵蚀反应模拟结果

Fig. 11 Simulation results of interfacial corrosion reaction between refractories and slag at 1450 °C

图 12 为高铝砖和黏土砖与镍渣在 1450 °C 侵蚀反应过程中熔渣的黏度变化。由 12 图可见, 随着刚玉含量的增加, 熔渣的黏度先增加后减少, 这与熔渣中刚玉的饱和析出有关, 而随着莫来石含量的增加, 熔渣的黏度迅速上升且呈现持续上升的趋势, 这是由于随着莫来石不断向熔渣中溶解, 熔渣中 SiO₂ 含量升高, Si—O 形成的网状结构使得熔渣黏度增加。半再结合镁铬砖、高铝砖和黏土砖面对镍渣侵蚀时, 由于界面隔离层的形成, 半再结合镁铬

砖抗镍渣侵蚀能力更强, 且通过隔离层向镁铬砖内部渗透的 Fe 会被镁铬尖晶石吸收。高铝砖与镍渣侵蚀反应同样可在界面处形成隔离层, 但隔离层的出现仅在刚玉向渣中溶解并达到饱和溶解度之后。黏土砖与镍渣侵蚀反应过程中难以形成隔离层, 熔渣与耐火材料直接接触, 故黏土砖抗镍渣侵蚀的能力更弱。但随着黏土砖中 Si 向渣中的大量溶解, Si—O 形成的网状结构使得熔渣黏度逐渐增加, 减少了熔渣向黏土砖内部的渗透。

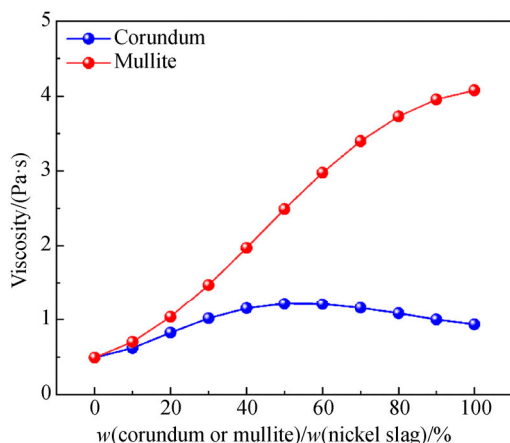


图 12 1450 °C 熔渣黏度变化模拟结果

Fig. 12 Simulation results of the variation in slag viscosity at a temperature of 1450 °C

3 结论

半再结合镁铬砖表现出良好的抗镍渣侵蚀性能, 高温下侵蚀反应生成的尖晶石相在耐火材料/镍渣侵蚀界面形成隔离层, 阻滞了熔渣向材料内部的渗透, 已渗透的 Fe 被基质和骨料中的镁铬尖晶石吸收。虽然, 高铝砖与镍渣侵蚀反应也可生成隔离层, 但隔离层仅出现在刚玉大量溶解在渣中并达到饱和溶解度之后。由于 Si 向渣中的大量溶解, 黏土砖与镍渣侵蚀反应无法形成隔离层, 但熔渣中 Si 含量的上升使得熔渣黏度逐渐增大, 提高了黏土砖抗熔渣渗透的能力。

参考文献:

- [1] 中国政府网. 三部门关于印发有色金属行业碳达峰实施方案的通知: 工信部联原发[2022]153 号[EB/OL]. (2022-11-10).https://www.gov.cn/zhengceku/2022-11/15/content_5727056.htm.
- [2] 刘京青. 中国有色金属行业的八个维度[N]. 中国有色金属报, 2022-10-22.
- [3] 董波, 田庆华, 许志鹏, 等. 新能源战略金属镍钴锂资源清洁提取研究进展[J]. 材料导报, 2023, 37(22): 123-137.

- DONG Bo, TIAN Qinghua, XU Zhipeng, et al. Mater Rep, 2023, 37(22): 123-137.
- [4] 黄尊月, 杨柳青, 王艳杰. 泡沫金属镍为夹层的多层轻质材料超声波焊接研究[J]. 北华航天工业学院学报, 2022, 32(6): 14-16.
- HUANG Zunyue, YANG Liuqing, WANG Yanjie. J N China Inst Aerosp Eng, 2022, 32(6): 14-16.
- [5] Adriano D C, Adriano D C. Nickel[M]. New York: Springer, 2001.
- [6] Mankins W L, Lamb S. Nickel and nickel alloys[J]. 1990.
- [7] LI S, WEI X L, YU L X. Numerical simulation of off-gas formation during top-blown oxygen converter steelmaking[J]. Fuel, 2011, 90(4): 1350-1360.
- [8] Ramaseder N. Technological developments in oxygen converter steelmaking[J]. Steel Times Int. 2002; 26(7/8):15-16, 18-19.
- [9] LI H B, WANG H, QI Y L, et al. Ilmenite smelted by oxygen-enriched top-blown smelting reduction[J]. J Iron Steel Res Int, 2011, 18(2): 7-13.
- [10] ZOU Y S, HUANG A, FU L P, et al. Chemical interactions between a calcium aluminate glaze and molten stainless steel containing alumina inclusions[J]. Ceram Int, 2018, 44(1): 1099-1103.
- [11] ZOU Y S, HUANG A, GU H Z. Novel phenomenon of quasi-volcanic corrosion on the alumina refractory-slag-air interface[J]. J Am Ceram Soc, 2020, 103(11): 6639-6649.
- [12] ZHAO S Z, GU H Z, HUANG A, et al. Effect of magnesia-calcium hexaaluminate refractories on the quality of low-carbon alloy steel[J]. Ceram Int, 2022, 48(21): 31181-31190.
- [13] ZHANG S, SARPOOLAKY H, MARRIOTT N J, et al. Penetration and corrosion of magnesia grain by silicate slags[J]. Br Ceram Trans, 2000, 99(6): 248-255.
- [14] LI T Q, CHEN J F, XIAO J L, et al. Formation of liquid-phase isolation layer on the corroded interface of MgO/Al₂O₃-SiC-C refractory and molten steel: Role of SiC[J]. J Am Ceram Soc, 2021, 104(5): 2366-2377.
- [15] LIU G F, LI Y W, ZHU T B, et al. Influence of the atmosphere on the mechanical properties and slag resistance of magnesia-chrome bricks[J]. Ceram Int, 2020, 46(8): 11225-11231.
- [16] XU T T, XU Y B, LI Y W, et al. Corrosion mechanisms of magnesia-chrome refractories in copper slag and concurrent formation of hexavalent chromium[J]. J Alloys Compd, 2019, 786: 306-313.
- [17] LIU W, WANG L, MA B Z, et al. Reactions between magnesia-chrome refractories and copper converter slags: Corrosion behavior and prevention by Fe-rich layer formation[J]. Ceram Int, 2022, 48(10): 14813-14824.
- [18] 李红霞. 耐火材料手册[M]. 冶金工业出版社, 北京, 2001.
- [19] ZONG H X, LU M M, ZHENG J H, et al. Corrosion mechanism and behavior of nickel slag on semi-rebonded magnesia-chrome brick for top-blown furnace[J]. Int J Appl Ceram Technol, 2024, 21(3): 2357-2368.

Corrosion Behaviors of Basic and Weak Acid Refractories with Nickel Slag from Top-Blown Furnaces

YUAN Hudie¹, LIU Yuchi¹, YIN Hongfeng¹, XIN Yalou^{1,2}, TANG Yun¹, REN Xiaohu¹, GAO Yunqin^{1,2},
GUI Dongyun¹, ZHANG Xinyue¹

(1. College of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Architecture & Technology, Xi'an 710055, China;

2. The Cultivation Base of Shanxi Key Laboratory of Mining Area Ecological Restoration and Solid Wastes Utilization, Shanxi Institute of Technology, Shanxi Yangquan 045000, China)

Extended Abstract

Introduction To improve the quality and efficiency of the nickel metal melting process, the performance of oxygen-rich top-blown

melting furnaces must be considered, particularly the furnace lining material used in the melt pool area. As a furnace lining, the refractory material is exposed to the mechanical and thermal stresses, and the corrosion of the refractories by the slag is an important cause of their failure. Investigating the corrosion resistance of refractories is thus a prerequisite to improve the service life of materials and ensure the product quality. Semi-rebonded magnesia–chrome bricks with a superior high-temperature performance is currently the first option for oxygen-rich top-blown furnace linings. However, the effect of Cr^{6+} after using magnesia–chrome bricks should not be ignored due to environmental protection requirements. The development of refractories with a superior high-temperature performance can replace the semi-rebonded magnesia–chrome bricks used directly in the oxygen-rich top-blown molten furnace bath, which is imperative. In this paper, different types of bricks (*i.e.*, semi-rebonded magnesia–chrome bricks, high alumina bricks, and clay bricks) were used, and their phase compositions and microstructures were analyzed. In addition, the mechanism of high-temperature corrosion of nickel slag and refractories was also investigated *via* thermodynamic simulations, thus providing a theoretical reference for the design and manufacture of environmentally friendly furnace lining materials.

Methods The corrosion resistances of semi-rebonded magnesia–chrome bricks (Beijing Yenai Jiye New Technology Co., China), high alumina bricks (Zhengzhou Rongsheng Kiln Refractories Co., China), and clay bricks (Zhengzhou Rongsheng Kiln Refractories Co., China) to nickel slag with the size of 325 mesh (Jinchuan Group Co., Ltd., China) from the top-blown furnaces were analyzed by a static crucible method. The crucible specimens used were cylindrical specimens with a diameter of $\phi 50\text{ mm} \times 50\text{ mm}$ and holes with a diameter of $\phi 20\text{ mm} \times 20\text{ mm}$ in the center, which were drilled with a rock drilling and coring machine. The dried crucible was filled with 25 g of nickel slag powder and reacted at $1450\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 3, 7, and 11 h to obtain specimens after corrosion. The corroded specimens were then cut uniformly along the axial direction, and their cross-sections were analyzed. After fixing the corroded specimens with epoxy resin, the specimens were polished to obtain specimens for microstructure analysis.

The microstructures of the corroded specimens were determined by field-emission scanning electron microscopy in the back-scattered electron mode (FE-SEM, Gemini 500, ZEISS Co., Germany). The phase compositions of the corroded specimens were analyzed by X-ray diffraction (XRD; D/MAX 2000PC, Rigaku Co., Japan). The corrosion reaction was simulated by a software named Factsage (version 7.0) for thereaction, equilib, and viscosity modules of the thermodynamics simulation.

Results and discussion The semi-rebonded magnesia–chrome bricks, high alumina bricks, and clay bricks are exposed to nickel slag corrosion at high temperatures. The semi-rebonded magnesia–chrome bricks are found to be more resistant to nickel slag corrosion and penetration because of the formation of a spinel isolation layer at the interface between the slag and the refractory. The slag content in both the high alumina bricks and clay bricks during reaction with nickel slag corrosion is higher than that in the semi-rebonded magnesia–chrome bricks under the same conditions. Al_2O_3 in the clay bricks continuously dissolves in the slag due to the presence of more SiO_2 in the slag, resulting in a poor resistance of the clay brick to nickel slag corrosion. The viscosity of the slag gradually increases due to the grid structure formed by Si–O, weakening the penetration of the slag into the clay brick. Although high alumina bricks have some resistance to nickel slag corrosion, their resistance to nickel slag penetration is worse than that of clay bricks.

Conclusions The spinel isolation layer formed during the corrosion reaction between the semi-rebonded magnesia–chrome bricks and nickel slag effectively blocked the penetration of slag into the interior of the material. High-alumina bricks could only form a corrosion isolation layer when corundum reached a saturation solubility in the slag. A corrosion isolation layer could not be formed during the corrosion reaction of the clay bricks. However, as mullite continued to dissolve in the slag, SiO_2 content in the molten slag increased and the network structure composed of Si–O enhanced the viscosity of the slag, thus weakening its ability to penetrate the interior of the clay bricks.

Keywords nickel slag; microstructure; thermodynamic calculation; interface corrosion reaction model; viscosity