

# 抗水化镁钙质涂料的研制与应用

张晓樵<sup>1)</sup> 张建伟<sup>2)</sup> 姜楠<sup>2)</sup> 何宇智<sup>3)</sup>

(1. 上海大学, 上海 200444; 2. 辽宁中兴矿业集团有限公司, 海城 114206;

3. 海城新华矿产有限公司, 海城 114000)

**摘要:** 采用石灰石(或方解石)、消石灰制取镁钙质涂料, 材料具有抗水化、耐侵蚀、净化钢水的特点。

**关键词:** 镁钙质涂料; 抗水化; 耐侵蚀

**中图分类号:** TQ175.73      **文献标识码:** A      **文章编号:** 1673-7792 (2014) 03-0005-05

## Development and application of anti-hydrated magnesium calcium coating

Zhang Xiaoqiao<sup>1)</sup> Zhang Jianwei<sup>2)</sup> Jiang Nan<sup>2)</sup> He Yuzhi<sup>3)</sup>

(1. Shanghai University, Shanghai 200444, China; 2. Liaoning Zhongxing Mining Group Co. Ltd., Haicheng 114206, China;

3. Haicheng Xinhua Mines Ltd., Haicheng 114000, China)

**Abstract:** Preparing magnesium calcium coating with limestone (or calcite), the material has the characteristics of hydration resistance, corrosion resistance and purifying molten steel.

**Key words:** Magnesium calcium coating; Hydration resistance; Corrosion resistance

### 1 前言

钢铁冶炼过程中,连铸中间包是与钢液接触的最后一个容器,对提高钢的质量,制得洁净钢十分重要。因此要求中间包工作衬对钢液污染少,并能吸收钢液中非金属夹杂物。

目前中间包工作衬主要采用涂料或干式料,材质有镁质、镁钙质和橄榄石质。镁质是比较通用的材料,主体原料是镁砂,比较贵,橄榄石质 SiO<sub>2</sub> 含量高,容易形成夹杂;而镁钙质材料中的 CaO 具有较强的去除钢液中 Al、Si、S 等夹杂物的能力,但极易水化,因此研制既抗水化、成本又低的镁钙质涂料,一直是国内外耐火材料科技工作者努力的方向。

### 2 试验与分析

#### 2.1 原料的选择

##### (1) CaO 源的选择

实验用三种含 CaO 的天然碳酸盐矿物原矿石(石灰石、方解石、白云石)和两种镁钙砂(镁钙砂

20、镁钙砂 55)。其理化指标列于表 1,显微结构示于图 1 和图 2。

表 1 实验用主料理化指标

料种	化学成分/%						体积密度 /(g·cm <sup>-3</sup> )
	IL	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	
石灰石	45.93/ 0	0.45	0.20	0.52	49.07/ 90.75	5.03	
方解石	43.93/ 0	0.45	0.20	0.12	53.59/ 95.57	4.16	
白云石	46.82/ 0	0.16	0.2	0.06	26.18/ 49.23	26.58	
镁钙砂 20			2.98		21.81	75.32	3.22
镁钙砂 55			1.13		56.63	41.68	3.28

从表 1 可以看出,仅从 CaO 含量角度,含 CaO 天然碳酸盐矿物原矿石(石灰石、方解石、白云石)的含 CaO 数量并不低,经过高温烧成或在高温使用条件下 CaO 含量更高,尤其是石灰石和方解石中的 CaO 含量都在 90% 以上,这是任何镁钙砂都无法媲美的。它可以更好地满足连铸中间包工作衬吸附钢水中的非金属夹杂物,提高铸坯质量的目的。

收稿日期: 2013-12-20

作者简介: 张晓樵 (1990-), 男, 硕士研究生

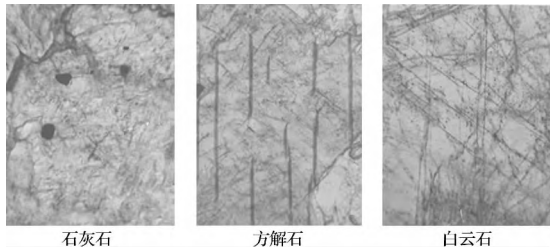


图1 碳酸盐矿物显微结构

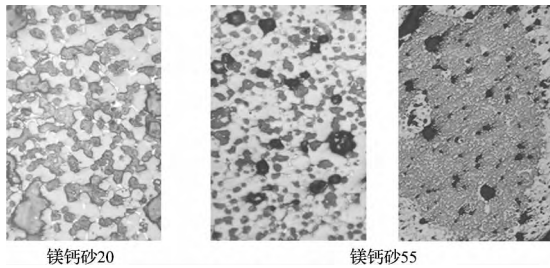


图2 典型镁白云石砂显微结构

从图1和图2可以看出,三种天然碳酸盐矿物原矿石(石灰石、方解石、白云石)矿物组成中主晶相都是CaCO<sub>3</sub>,但都不含CaO,是稳定性原料,遇水或水汽不存在水化问题;而镁钙砂(镁钙砂20、镁钙砂55)的矿物组成中主晶相都是方镁石(MgO)和方钙石(CaO),即镁钙砂中都含有大量的游离氧化钙,是半稳定性原料。遇水或水汽极易水化。

选择XHTL-C35S手涂料产品,按照表2的基础配方,分别采用上述5种CaO源制作涂料试样(40mm×40mm×160mm),进行观察和检测。实验结果示于表3。

表2 镁钙涂料配料

原料	粒级	手涂料	机喷料
CaO源	大颗粒度	A%	0
	中颗粒度 D1		a%
MgO源	大颗粒度	B%	0
	中颗粒度 D2		b%
	细粉	C%	c%
含钙无机结合剂		-	-
无机微粉结合剂		-	-
有机增塑剂		-	-
高效减水剂		-	-
抗爆裂剂1		-	-
抗爆裂剂2		-	-
抗爆裂剂3		-	-

从表3可见,尽管尽量控制搅拌时间、养生温度时间以及热处理时间,即便市场上抗水化性能最好的镁钙砂55在热处理过程中也发生水化,而镁钙砂20在养生过程中就发觉开始水化了。采用天然碳酸盐矿物原矿石(石灰石、方解石、白云石)的试样

在任何情况下均未水化,但是,其中的白云石试样烧成后收缩和强度过大。

因此确定CaO源选用石灰石或方解石。

表3 不同CaO源制作XHTL-C35S手涂料试样的性能比较

	石灰石	方解石	白云石	镁钙砂20	镁钙砂55
加水搅拌(15min)	正常	正常	正常	正常	正常
养生(25℃,180min)	正常	正常	正常	略鼓	正常
热处理(110℃,24h)	正常	正常	正常	膨胀	略胀
体积密度/(g·cm <sup>-3</sup> )					
110℃,24h	1.88	1.87	1.87	1.63	1.67
1100℃,3h	1.84	1.82	1.83	-	-
1500℃,3h	2.09	2.06	2.06	-	-
抗折强度/MPa					
110℃,24h	0.51	0.51	0.53	0.19	0.22
1100℃,3h	0.57	0.61	0.69	-	-
1500℃,3h	3.77	3.85	4.83	-	-
耐压强度/MPa					
110℃,24h	0.80	0.77	0.85	0.00	0.00
1100℃,3h	1.11	1.33	1.35	-	-
1500℃,3h	5.22	5.31	11.94	-	-
线变化率/%					
1100℃,3h	+0.17	+0.19	+0.17	-	-
1500℃,3h	-2.64	-2.51	-3.57	-	-

(2) CaO源的粒度确定

CaO源的选择确定,经历大量实验研究,因为即便采用石灰石或方解石,若加入方式不当,实验样品性能就不合格,尤其是烧后线收缩过大。表4示出不同加入方式对镁钙涂料样品烧后线收缩的影响结果。

表4 CaO源不同加入方式对涂料试样的体积稳定性的影响

	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#	8#
石灰石或方解石	大粒	加	加	加	加	加	加	加
	中粒	加	加	加	加	加	加	加
	中粒0.2细粉		加		加		加	加
重烧镁砂	大粒			加	加			加
	中粒			加	加			加
	细粉	加	加	加	加	加		加
线变化率/%	不	合格	不	合格	不	不	不	不
1500℃,3h	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格

从表4可以看出,无论是石灰石或方解石,只要不以细粉方式引入(或不带入细粉),不会造成涂料体积稳定性不合格,并且数量可以按照预定粒度配比的上限实施。

因此,确定石灰石或方解石尽量以上限粒级加入,避免以细粉方式加入,并尽量减少带入细粉。

(3) CaO源的热态相变化和体积稳定性

众所周知,含CaO天然碳酸盐矿物原矿石(石灰石、方解石、白云石)中的CaCO<sub>3</sub>经过高温死烧都

会转变成方钙石疏松体。图3示出镁钙质涂料中的石灰石经干燥、中高温处理后的显微结构。可见,经过干燥后的石灰石没有水化膨胀等任何变化(与图1左侧的石灰石原矿石对比)。中温处理后,主晶相变暗,仍然呈现原来的母盐假象,次晶相反而变得更亮,此时体积基本没有变化。高温处理后,主晶相摆脱母盐假象,呈现出方钙石的形态,单晶体细小,且疏松多孔,整个颗粒略有收缩。

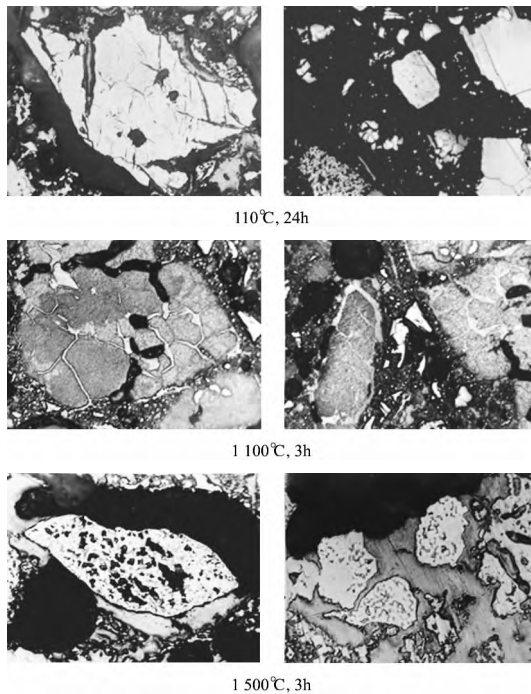


图3 石灰石的热态相变化

镜下仔细比较,发现在石灰石、方解石、白云石三种含CaO天然碳酸盐矿物原矿石中,经过高温处理后体积收缩最大的是白云石,这与表3中的结果是一致的。进一步从微观领域印证了“CaO源选用石灰石或方解石”的正确性。况且CaO源选用石灰石或方解石时,比选择白云石更易于提高CaO含量。

#### (4) 镁砂的选择

实验选用重烧镁砂、电熔皮砂、中档镁砂和高纯镁砂进行对比。这几种镁砂理化性能指标列于表5。

表5 试验用镁砂的理化性能

料种	化学成分/%						体积密度 /(g·cm <sup>-3</sup> )
	IL	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	
重烧镁砂	0.26	4.40	0.97	0.45	2.66	91.20	3.16
电熔皮砂	0.22	4.38	0.69	0.43	2.73	93.70	3.26
中档镁砂	0.26	4.40	0.95	0.43	2.66	91.20	3.22
高纯镁砂	0.17	1.02	0.63	0.23	2.22	97.20	3.28

在MgO-CaO材料中引入SiO<sub>2</sub>,会使熔点急剧下降,但只要SiO<sub>2</sub>的数量不超过MgO-C<sub>3</sub>S连线,在含有游离CaO的组成范围内,仍具有较高的耐高温性能(图4)。这是因为在CaO-MgO-SiO<sub>2</sub>系中,MgO的初晶区比较大,与MgO相毗邻的化合物受CaO/SiO<sub>2</sub>比控制,并由小到大依次形成M<sub>2</sub>S(1890℃),CMS(1498℃),C<sub>3</sub>MS<sub>2</sub>(1575℃),C<sub>2</sub>S(2130℃),C<sub>3</sub>S(2070℃)。这些化合物中,CMS和C<sub>3</sub>MS<sub>2</sub>为低熔点物质,是耐火制品中的有害矿物。与此相应的,同MgO相关的组成三角形有5个:①ΔM-M<sub>2</sub>S-CMS(1502℃);②ΔM-CMS-C<sub>3</sub>MS<sub>2</sub>(1498℃);③ΔM-C<sub>3</sub>MS<sub>2</sub>-C<sub>2</sub>S(1575℃);④ΔM-C<sub>2</sub>S-C<sub>3</sub>S(1790℃);⑤ΔM-C<sub>3</sub>S-C(1850℃)(括号内为该系统开始出现液相时的温度)。这就告诉我们,即便采用最低档的重烧镁砂,由于CaO在这里是有益组分,重烧镁砂与其它镁砂中的Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含量相差不大,两者含量都不高,所差的主要是SiO<sub>2</sub>,而重烧镁砂中SiO<sub>2</sub>的副作用也可以通过添加基质部分中结合剂的种类来调整CaO/SiO<sub>2</sub>比例予以弥补。

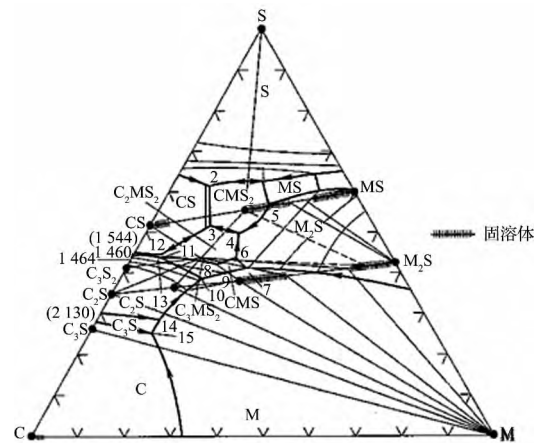


图4 CaO-MgO-SiO<sub>2</sub>系三元相图

镁钙质涂料的优良性能不是依靠采用高档次镁砂来完成,而是主要依靠调整CaO/SiO<sub>2</sub>、尽量控制Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含量来实现。

因此确定镁钙质涂料用镁砂首选重烧镁砂。

#### (5) 结合系统的优化

含结合剂、增塑剂、抗爆裂剂与减水剂在内的结合系统的选择确定是研制镁钙质涂料的关键。表6示出以石灰石为CaO源、重烧镁砂为镁源,不同结合系统对相同原料粒度配比组成镁钙质涂料性能的影响。

表6 不同结合系统镁钙质手涂料的性能差别

结合系统	含钙无机结合剂	-	-
	无机微粉结合剂	微硅粉	微硅粉
	有机增塑剂	黏土	膨润土
	高效减水剂	六偏磷酸钠	六偏磷酸钠
	抗爆裂剂1	纸纤维	纸纤维
	抗爆裂剂2	麻纤维	-
	抗爆裂剂3	有机纤维	有机纤维
加水搅拌(15min)	正常	正常	正常
自然养生(180min 25℃)	正常	正常	正常
抗爆裂性	优	表面硬化快	表面硬化快
体积密度/(g·cm <sup>-3</sup> )		一般	一般
110℃ 24h	1.88	1.87	1.87
1 100℃ 3h	1.84	1.83	1.83
1 500℃ 3h	2.09	2.09	2.09
抗折强度/MPa			
110℃ 24h	0.51	0.66	0.73
1 100℃ 3h	0.57	0.73	0.79
1 500℃ 3h	3.77	4.95	5.31
耐压强度/MPa			
110℃ 24h	0.80	0.98	0.89
1 100℃ 3h	1.11	1.66	1.74
1 500℃ 3h	5.22	6.33	10.24
线变化率/%			
1 100℃ 3h	+0.17	-0.39	-0.37
1 500℃ 3h	-2.64	-4.11	-4.17

可见,通常以硅微粉为结合剂、黏土或膨润土为增塑剂、六偏磷酸钠为减水剂的结合系统试样由于表面硬化快,在养生时间欠充分时往往暴露出抗爆裂性不理想的弱点,并且存在烧后收缩率相对过大和烧后强度相对略高的不足,估计也会影响到解体性。而以含钙无机物为主结合剂、辅以有机增塑剂和高效减水剂的结合系统试样具有优良的从施工到烘烤使用以至解体的一系列综合性能。

另外,在实验过程中,我们还体会到:仅就抗爆裂性而言,纸纤维、有机纤维和麻纤维中的任何一种,都可达到比较好的效果,其中性价比最高的是纸纤维。实际应用,当必须兼顾保温性能和节约用料量时,同时采用两种或两种以上的纤维,更能取得良好的技术和经济效益,尤其是以稻草碎屑为主要抗爆裂剂,不仅提高抗爆裂性能,而且大幅度降低成本。

## 2.2 抗渣侵试验

试验采用静态坩埚法。试验温度为1540℃,保温3h。

渣取自太钢35t中包连浇6h后注流部,其化学成分为: MnO 13.2%, (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + FeO) 37.7%, CaO 6.3%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 7.8%, SiO<sub>2</sub> 31.0%, MgO 3.1%, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0.2%。

坩埚材质采用镁钙质、镁钙铁质和镁质三种。抗渣性能优劣通过渣侵蚀坩埚侧壁和底部的深度来衡量,如图5所示。从图5(a)中可以清晰看出,镁钙质涂料渗透层和侵蚀层基本一致,都最薄;镁钙铁质涂料渗透层和侵蚀层也基本同步,但比镁钙质的厚;而镁质涂料不仅侵蚀层最厚,而且渗透层已经充斥整体样品。从图5(b)中可以更清晰看出,镁钙质涂料基本保持着原来的显微结构,而镁质涂料不仅基质中充满硅酸盐相,而且骨料中方镁石主晶相也已经全部解体失去,直接结合熔入液相当中。

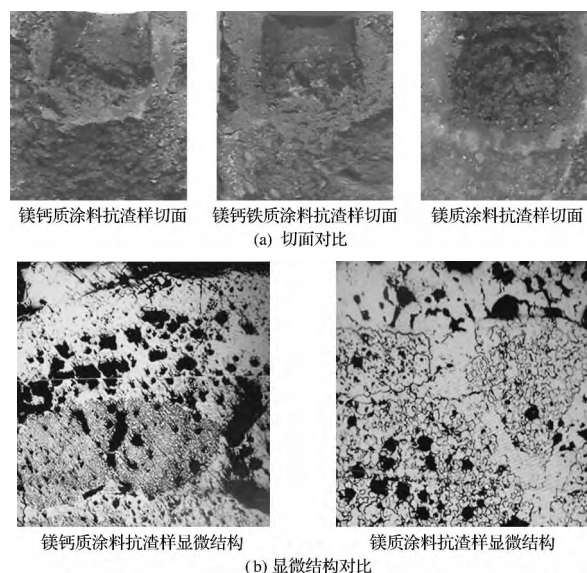


图5 不同材质涂料抗渣性对比

在现有实验和生产条件下,抗渣性能最好的材质当属镁钙质。

## 3 性能与应用

根据以上研究结果,生产制作连铸中间包工作层用抗水化镁钙质涂料,其检验结果列于表7。将涂料分别涂在室温和温度较高的黏土砖砌体上,涂料均有很好的手感,无回落、流淌、塌落、渗水等不良现象;在较高温度下,材料的透气性好,涂抹后未发生裂缝等现象。在一直立的黏土砖墙壁上涂试验料1~2m<sup>2</sup>,然后用氧乙炔焰加热,高温、大气流下,涂层没有爆。烧样放置逐渐粉化,遇水迅速膨胀,由此估计解体容易。

抗水化镁钙质涂料已应用于多家钢厂,均取得良好效果,得到推广应用,带来了较大的社会效益和经济效益,达到了预期效果。例如,东北特钢主要冶炼军工用钢,在30t中间包上进行了工业性试验和

表7 抗水化镁钙质涂物理性能指标

性能	XHTL-C20J	XHTL-C20S	XHTL-C35J	XHTL-C35S
施工方式	机喷	手涂	机喷	手涂
极限粒度/mm	1.0	3.0	1.0	3.0
化学成分/(1500℃, 3h)				
MgO	69.93	69.66	55.78	54.86
CaO	21.33	21.52	35.52	36.11
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.25	1.19	1.13	1.22
SiO <sub>2</sub>	6.46	6.57	6.35	6.67
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.03	1.06	1.22	1.14
体积密度/(g·cm <sup>-3</sup> )				
110℃ 24h	1.53	1.97	1.44	1.87
1 100℃ 3h	1.51	1.94	1.40	1.84
1 500℃ 3h	1.63	2.14	1.48	2.01
抗折强度/MPa				
110℃ 24h	0.27	0.58	0.27	0.51
1 100℃ 3h	0.33	0.63	0.31	0.55
1 500℃ 3h	3.47	3.67	3.76	3.63
耐压强度/MPa				
110℃ 24h	0.72	0.89	0.72	0.82
1 100℃ 3h	0.77	1.14	0.83	1.03
1 500℃ 3h	4.28	5.65	6.02	5.27
线变化率/%				
1 100℃ 3h	+0.09	+0.07	+0.18	+0.19
1 500℃ 3h	-2.26	-2.05	-2.87	-2.69

批量使用 XHTL-C20S 镁钙质涂料; 新余钢铁有限责任公司第三炼钢厂在 40t 和 20t 中间包试用 XHTL-C35S 镁钙质涂料。现场反映: 施工性能好, 烘烤时不爆裂, 抗钢水和熔渣的侵蚀, 解体容易; 起到了净化钢水, 明显降低了钢中夹杂物含量, 减少了生成镁铝尖晶石的可能性的作用。

#### 4 结论

采用石灰石(或方解石)颗粒制取镁钙质涂料, 具有体积稳定、抗水化、涂抹性好等特点。该镁钙质涂料烘烤时不爆裂, 抗侵蚀性可与镁质涂料相比拟, 解体容易, 并取得净化钢水的良好效果。满足了冶炼高级洁净钢的需要。

王守权 编辑



(上接第4页)

模型名称: 卸料主支撑梁1  
算例名称: 算例1  
图解类型: 静态 应力 应力1  
压缩体积=100.00%

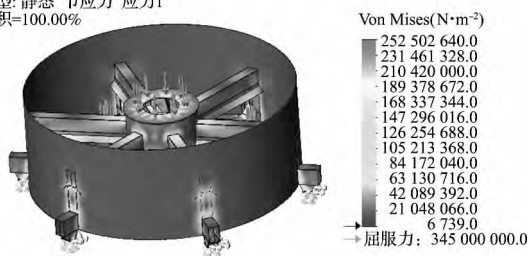


图15 结构优化后出料机的应力分布图

全及稳定运行, 给业主带来时间和经济上的双重效益, 保证了我在双膛竖窑低热值煤气应用技术上的领先地位。

今后将对 JNH 系列回转窑和 JNS 系列竖窑进行更为系统的三维设计, 不仅可以让用户更易了解先进的生产工艺和核心设备, 而且设计人的更精细的设计计算可以进一步降低工程成本; 同时, 针对重要结构和零部件进行仿真模拟计算, 可以改善窑炉的工艺操作以提高石灰窑的节能环保性能。

#### 5 结论与展望

在三钢 400t·d<sup>-1</sup> 双膛石灰竖窑设计过程中引进了三维软件设计和仿真模拟研发手段, 完成了整个工程的三维结构设计, 通过数值仿真软件模拟计算出窑内流场和温度场分布情况, 并对 JNS800 竖窑的出料机进行了应力分析和结构优化。不仅节省了竖窑的实验中试环节, 缩短了 400t·d<sup>-1</sup> 双膛石灰竖窑设计和研发时间, 也提前预知了工程设计中出现的风险并提出合理的解决方案, 保证了窑炉的整体安

#### 参考文献

- [1] 张超. 燃低热值煤气双膛竖窑应用情况的讨论[J]. 耐火与石灰, 2013, 38(5): 1-4.
- [2] 陈超祥, 叶修梓. Solidworks Simulation 基础教程[M]. 北京: 机械工业出版社, 2010.
- [3] 陶文铨. 数值传热学[M]. 西安: 西安交通大学出版社, 2001.
- [4] 王福军. 计算流体力学分析—CFD 软件原理与运用[M]. 北京: 清华大学出版社, 2004.

王晓阳 编辑