

# MgO-CaO 耐火材料性能研究进展

王宏联 崔庆阳 薛群虎 闫振华 宋鹏涛 田晓丽

西安建筑科技大学 材料科学与工程学院 陕西西安 710055

**摘要** 介绍了 MgO-CaO 耐火材料的特性,总结了提高 MgO-CaO 耐火材料的抗水化性、烧结性、抗渣性、抗剥落性等的技术措施。提出了 MgO-CaO 耐火材料的发展方向,即:开发高 CaO 含量的 MgO-CaO 耐火材料;进一步开发不烧 MgO-CaO 耐火材料;开发水泥回转窑用 MgO-CaO 耐火材料。

**关键词** MgO-CaO 耐火材料,抗水化,应对措施

随着我国不锈钢、洁净钢、超低碳钢等优质钢种的生产发展,炉外精炼、连铸钢包、精炼炉和转炉等主要采用 MgO-CaO 耐火材料<sup>[1]</sup>,因为它具有吸附钢液中的 S、P 以及 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub> 等非金属夹杂物的特性,且原料资源丰富。但是,MgO-CaO 材料也存在易水化、难烧结、抗剥落性差等缺点,欲制备性能优良的 MgO-CaO 耐火材料,克服这些缺点势在必行。

## 1 MgO-CaO 耐火材料的特性

### 1.1 耐火度高

MgO 熔点高达 (2 825 ± 10) °C, CaO 熔点 (2 570 ± 10) °C, 两者的最低共熔点为 2 370 °C, 因而 MgO-CaO 耐火材料的耐火度一般在 1 850 °C 以上。

### 1.2 净化钢液

CaO 质量分数高于 30% 的 MgO-CaO 耐火材料对钢液的脱 P、S、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等非金属杂质的效果突出。在一定范围内,随着 CaO 含量增加,钢液中的非金属杂质含量进一步降低。由 CaO 质量分数为 50% ~ 70% 的天然白云石砂制成的 MgO-CaO 耐火材料,其对钢液的脱硫能力超过 CaO 耐火材料的<sup>[2-4]</sup>。

### 1.3 抗热震性好

高温下,MgO-CaO 耐火材料中游离 CaO 的再结晶作用使得裂纹在使用中得到愈合,因而具有较好的蠕变特性,高温韧性好<sup>[5]</sup>。因此,MgO-CaO 耐火材料在高温使用过程中应力缓和性好,抗热冲击性强,且在高温下具有很高的塑性,可以缓冲因温度波动产生的热应力,加上使用时不会产生厚的变质层,其抗热震性比镁铬砖的好。

### 1.4 抗渣性好

MgO-CaO 耐火材料中 CaO 活性较大,因而首先与渣中的 SiO<sub>2</sub> 反应生成 C<sub>2</sub>S 和 C<sub>3</sub>S,并使渣的黏度增大,

阻止渣继续向砖的内部侵入,避免了变质层变厚<sup>[6]</sup>。然而,不同的使用条件对耐火材料工作衬的蚀损也是不同的,对于一个特定冶炼过程的熔渣来说,MgO-CaO 耐火材料须有一个最佳  $m(\text{CaO})/m(\text{MgO})$ ,该值取决于熔渣特性、熔渣黏度和出钢温度<sup>[7]</sup>。

### 1.5 资源丰富 价格低廉

我国白云石蕴藏量丰富,主要集中在辽宁和山东等地,对发展 MgO-CaO 耐火材料有着得天独厚的优势,且价格低廉,约为 MgO-C 砖的 1/3 ~ 1/2。

## 2 MgO-CaO 耐火材料缺点及其应对措施

### 2.1 MgO-CaO 耐火材料的抗水化性及其应对措施

一直以来,MgO-CaO 耐火材料中游离 CaO 的易水化性是限制其应用的主要因素,目前的首要任务是解决 MgO-CaO 耐火材料的易水化性。

#### 2.1.1 活化烧结

高温煅烧法就是把 MgO-CaO 材料的烧成温度提高到 2 000 °C 左右,使 MgO 和 CaO 晶粒充分结晶长大,减少晶粒表面存在的缺陷,稳定性较好,并使材料具有较高的致密度,较小的气孔率,从而改善其抗水化性能。但该方法对烧结设备要求高,成本较高<sup>[8]</sup>。

二步煅烧是生产 MgO-CaO 耐火材料广泛使用的一种烧结工艺,我国从 20 世纪 70 年代就开始使用二步煅烧法合成 MgO-CaO 耐火材料。主要是将白云石原料一步煅烧后将其充分水化,生成氢氧化物,在二次烧成过程中,氢氧化物容易形成双空位而增加原料的活性,可有效提高其烧结性,从而增强其抗水化性

\* 王宏联:男,1967 年生,博士,教授。  
E-mail: cuiqingyang1982@yahoo.com.cn  
收稿日期:2009-05-31

编辑:张子英

能<sup>[9]</sup>。不同的轻烧烧成制度以及水化方式对二步煅烧后试样的致密度皆有很大影响<sup>[10]</sup>。但此方法的缺点是生产工艺较复杂,生产周期长,成本投入也较高。

### 2.1.2 引入添加剂

引入添加剂是提高 MgO-CaO 耐火材料抗水化性的主要方法之一。目前常用的氧化物添加剂有  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ <sup>[11]</sup>、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>[12]</sup>、 $\text{MgO}$ 、 $\text{ZrO}_2$ <sup>[13-14]</sup>、 $\text{TiO}_2$ <sup>[15]</sup> 和稀土氧化物等。引入添加剂能提高 MgO-CaO 耐火材料抗水化性能的原因主要是:可与 MgO、CaO 在较低的温度下生成低熔点物质,包裹 CaO 晶粒的表面,使水或者水蒸气与 CaO 直接接触的面积减少;抑制 MgO、CaO 晶粒的异常长大,成为稳定的大晶粒,从而提高抗水化性能;与 MgO、CaO 生成固溶体,产生大量  $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$  空位,为离子扩散提供迁移的途径,促进 MgO-CaO 材料的烧结。

另外,也可以选择引入盐类添加剂以提高 MgO-CaO 耐火材料抗水化性。MgO-CaO 耐火材料在制备过程中产生较大的收缩,表面产生较大的张应力,致使大量裂纹出现,不利于坯体的致密烧结,在原料中加入钙盐,它在 500 ℃ 左右熔化,使得坯体在脱水的温度区间内有一定的塑性变形能力,从而缓和了坯体中的应力,有效地防止了坯体低温加热时的开裂<sup>[16]</sup>。

在以后的研究中,趋于使用复合添加剂。各种添加剂的作用机理不一,复合添加剂的效果远比单一添加剂的好。目前更趋向于使用廉价的复合添加剂,如钢渣、钛铁矿等<sup>[17-19]</sup>,在取得更好抗水化效果的前提下降低其成本;另外,也趋于使用具有更好分散性的可溶性添加剂,可使得 MgO-CaO 耐火材料具有更好的抗水化性能。然而,添加剂总的来说还是杂质,其加入量不能过大,否则会大大降低 MgO-CaO 耐火材料的高温性能和抗渣性能。

### 2.1.3 表面处理

可用酸性溶剂表面改性方法来提高 MgO-CaO 耐火材料抗水化性,所采用的酸性溶液一般有磷酸、草酸及硫酸等。这些酸性溶液都可以与 MgO-CaO 耐火材料或 CaO 系耐火材料表面的游离 CaO 反应生成难溶或者微溶物,并附着在材料表面,从而起到稳定表面 CaO 的作用<sup>[20]</sup>。但是,这种方法往往会带来一定的有害杂质,如 P、S 等,对钢水造成一定程度的污染,而且在施工中包裹层容易脱落,造成材料的抗水化性能降低;抗水化膜中磷酸盐较稳定,难以分解、挥发,对脱硫、脱磷存在着“钝化”作用。

对 MgO-CaO 砂的表面进行水化碳酸化处理,在其表面生成碳酸盐薄膜,可以取得较好的抗水化效

果。根据 Chen Min 等<sup>[21]</sup>的研究,经水化碳酸化处理后的 MgO-CaO 砂,覆盖在其表面碳酸盐薄膜的厚度约为 0.5 μm,阻断了外界水分与 MgO-CaO 砂内部 CaO 直接接触的通道,从而有效提高了 MgO-CaO 砂的抗水化性。然而,其缺点是在 MgO-CaO 砂表面形成碳酸盐薄膜时体积增大,因此在 MgO-CaO 砂和碳酸盐之间会发生应变而导致其间有层裂出现甚至脱落,给施工带来很大麻烦,导致抗水化性能提高不明显<sup>[22]</sup>;若使用温度高于碳酸盐的分解温度,则抗水化薄膜完全消失,效果全无。

采用无水有机物对 MgO-CaO 耐火材料表面进行处理的这种防水化处理,不仅抗水化效果明显,而且具有工艺简单、操作简便等特点。通常所用的有机溶液有焦油、沥青、脂醇类、单羟基纤维素<sup>[23]</sup>、甲醇<sup>[24]</sup>以及各种树脂。近年来,有研究者<sup>[25-26]</sup>提出用一定浓度的有机硅溶液涂覆 MgO-CaO 砂的表面,经干燥后在其表面形成  $\text{SiO}_2$  覆盖层,可起到防水化的作用。此种方法虽然简便可行,能有效提高其抗水化性,但在 MgO-CaO 耐火材料净化钢液的同时也引入了大量的  $\text{SiO}_2$  等杂质。

表面处理是提高 MgO-CaO 耐火材料抗水化的发展方向。基于用酸性溶液或有机物包覆 MgO-CaO 耐火材料成本较高及对环境不利等因素,材料表面包裹层趋向于使用可溶性盐类,如  $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$  等<sup>[27-28]</sup>,并采用电化学方法将各类物质对 MgO-CaO 耐火材料进行综合包裹。这有待于进一步研究。

另外,对 MgO-CaO 耐火材料采取有效的包装,从某种程度上也能大大降低材料的水化。对成品砖坯进行聚乙烯薄膜或铝薄膜抽真空包装等,尽量不使 MgO-CaO 砖表面与大气接触,可避免其在长期存放、运输过程中发生水化。

综上,提高 MgO-CaO 材料抗水化性的方法虽有很多,但大多数只是建立在实验室基础上的,很难实现工业化生产。研究出成本低、更简便可行的抗水化方法,将其推广应用,将是耐火工作者的研究重点。

## 2.2 MgO-CaO 耐火材料的难烧结性及其应对措施

### 2.2.1 二步煅烧和引入添加剂

MgO-CaO 材料难于烧结,其主要原因是:(1) CaO 的熔点高(2 570 ℃),其理论烧结温度也相当高;(2) CaO 在烧结过程中重结晶很难,因为 CaO 晶体界面上有杂质与 CaO 生成的晶间薄膜出现,阻碍了 CaO 晶粒的生长。

利用二步煅烧来烧结白云石,增加其晶格缺陷,提高了原料的活性,可使其烧结温度降低 150 ~ 200

℃<sup>[29]</sup>;加入添加剂,可以在较低的温度下生成液相,利用液相传质阻力小的特性提高其烧结性。

### 2.2.2 调节 $m(\text{CaO})/m(\text{MgO})$

原料中  $m(\text{CaO})/m(\text{MgO})$  对 MgO-CaO 耐火材料的烧结性能有很大影响。 $m(\text{CaO})/m(\text{MgO})$  约等于 65/35(即接近天然白云石组成)时,其烧结性最差,体积密度最小。混合料中 MgO 的质量分数为 50%~70% 的烧结性较好,体积密度较大,并在  $w(\text{MgO})$  为 70%~75% 时达到最高。MgO-CaO 系物料的烧结性与 MgO 和 CaO 两相的互溶度有关。

在天然白云石中加入适量的石灰石、方解石或者菱镁矿,适当调节其  $m(\text{CaO})/m(\text{MgO})$ ,以增加 CaO-CaO、MgO-MgO 的接触机会,因其具有较小的晶界二面角而容易发生颗粒重排,从而有效促进烧结;同时,在高温下有利于增加 CaO 和 MgO 的互溶度,而使其烧结性能得到改善<sup>[30]</sup>。

另外,轻烧物料的纯度及活性、原料的细度、烧结助剂、烧结制度等一系列因素,都会对 MgO-CaO 耐火材料的烧结性产生影响。

### 2.3 MgO-CaO 耐火材料的抗渣渗透性及其应对措施

渣的碱度及其各组分含量是 MgO-CaO 质炉衬蚀损的重要因素。碱度较高和低含量  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$  等渣对炉衬的侵蚀性较小<sup>[31]</sup>。熔渣对 MgO-CaO 炉衬侵蚀的主要途径是开口气孔,熔渣对耐火材料表面的润湿性及熔渣与耐火材料形成的液相量等都会影响 MgO-CaO 炉衬的抗渣性。熔渣对耐火材料的侵蚀可以看做是由扩散速率和化学反应 2 个步骤构成,扩散速率起主要作用。

首先应尽量制备高致密度、显气孔少的 MgO-CaO 耐火材料,减少熔渣进入耐火材料内部的通道;高钙 MgO-CaO 材料对酸性和碱性熔渣的抗渣性都比较强,因此需提高材料中游离 CaO 的含量,并使得 CaO 在材料中均匀分布;提高熔渣的碱度,增加渣中 CaO 等含量;再者,稳定炉内气氛,特别是炉内  $\text{O}_2$  分压等因素,都可以适当提高 MgO-CaO 耐火材料对渣尤其是高  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  含量渣的耐蚀性<sup>[32]</sup>。另外,也可以在材料中加入少量的石墨,即为 MgO-CaO-C 耐火材料,实践表明其对高  $\text{FeO}$ 、低 CaO-SiO<sub>2</sub> 等渣有优异的抗侵蚀性。这是因为:一方面,碳的润湿性差,熔渣不易在材料的表面铺展开,难以进入到耐火材料的内部;另一方面,在高温下,碳氧化后 CO、CO<sub>2</sub> 产生的压力也是阻止熔渣渗透的一个重要因素。MgO-CaO-C 耐火材料是将 MgO、CaO 和石墨的优点融为一体的新型优质炉衬材料,能够适应钢包的工作特点,其在 LF

炉精炼包上的使用寿命比镁砖提高 2~3 倍,侵蚀速率仅是镁铬砖的 1/10<sup>[33]</sup>。

研究 MgO-CaO 材料在真空条件下的抗渣性,能更好地认识 MgO-CaO 材料在炉外精炼中使用时的损毁情况,是今后抗渣研究的一个方向。

### 2.4 MgO-CaO 耐火材料的剥落性及其应对措施

MgO-CaO 耐火材料之所以抗渣侵蚀性能好,其主要原因是在耐火材料的热面(工作层)和原砖层之间形成  $\text{C}_3\text{S}(3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2)$  和  $\text{C}_2\text{S}(2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2)$  致密层,阻碍渣对耐火材料的侵蚀。然而,此致密层容易剥落是 MgO-CaO 耐火材料损毁的重要因素之一。因此,在使用过程中,为保护 MgO-CaO 耐火材料中的致密层,应该适当提高 1 250~1 100 ℃ 的冷却速度,尽量阻止  $\text{C}_3\text{S}$  分解为 CaO 和  $\text{C}_2\text{S}$ ,从而防止  $\text{C}_2\text{S}$  发生晶形转变,产生体积效应而导致基体剥落<sup>[34]</sup>;或者在材料中加入少量稳定剂,如加入质量分数为 0.25% 的  $\text{B}_2\text{O}_3$  或者 1% 的  $\text{P}_2\text{O}_5$  等,这些稳定剂可与  $\text{C}_2\text{S}$  生成少量的固溶体以稳定其存在;也可在 MgO-CaO 耐火材料中加入少量石墨,采用长时间加热的工艺,在尽量减少钢水对耐火材料中碳吸收的前提下,大大降低其剥落性。

## 3 MgO-CaO 耐火材料的发展方向

### 3.1 开发高 CaO 含量的 MgO-CaO 耐火材料

提高 CaO 含量是 MgO-CaO 材料发展的一个趋势。从矿产资源特点考虑,我国白云石资源相对菱镁矿较为丰富;从净化钢液角度考虑,在一定范围内 CaO 含量越高,净化钢液效果越好;从抗渣性角度考虑,随着 CaO 含量的增加,抵抗 CaO-SiO<sub>2</sub> 渣的能力越强<sup>[35]</sup>。

### 3.2 进一步开发不烧 MgO-CaO 耐火材料

目前,生产 MgO-CaO 耐火材料的缺点就是工艺复杂,周期长,成本高。所以,目前大量工作是研制出具有高抗水化性能的不烧 MgO-CaO 耐火材料。现阶段的不烧 MgO-CaO 耐火材料主要包括中间包涂料、耐火浇注料及干式捣打料等<sup>[36]</sup>。

不烧 MgO-CaO 耐火材料较之传统用镁质绝热板和镁质耐火喷涂料具有较大的优越性。随着我国连铸比的不断提高及品种钢特别是特种合金钢的比例增加,MgO-CaO 质耐火喷涂料将会得到广泛应用。今后应继续研制应用于 AOD 炉侵蚀严重的风眼侧上端熔池至渣线之间的不烧镁钙砖<sup>[37]</sup>。

### 3.3 开发水泥回转窑用 MgO-CaO 耐火材料

国外许多水泥回转窑的烧成带和过渡带已经实现了无铬化,MgO-CaO 耐火材料也已经应用在了水

泥回转窑。但现阶段我国水泥回转窑仍是以  $MgO-Cr_2O_3$  耐火材料为主。因此,必须借鉴国外的经验,利用我国丰富的天然白云石资源,开发水泥回转窑用  $MgO-CaO$  耐火材料。

今后,要在以前工作的基础上,继续进行水泥回转窑用  $MgO-CaO$  砖的开发。通过在  $MgO-CaO$  材料中引入  $ZrO_2$  等成分,开发出抗水化性、抗侵蚀性、挂窑皮性和抗热震性均优良的  $MgO-CaO-ZrO_2$  砖,以满足我国水泥回转窑生产的需要,并尽早实现我国水泥窑用耐火材料的无铬化<sup>[38-39]</sup>。

### 参考文献

- [1] 陈肇友. 炉外精炼耐火材料提高寿命的途径及其发展方向[J]. 耐火材料, 2007, 41(1): 1-12.
- [2] Soltanieh M, Payandeh Y. The relationship between oxygen chemical potential and steel cleanliness[J]. Journal of Iron and Steel Research, International, 2005, 12(5): 28-34.
- [3] 廖建国. 耐火材料中的氧化钙[J]. 国外耐火材料, 1996(8): 52-55.
- [4] Monroe R W, Blair M. Important Factors in production of clean steel continuous casting industry[J]. AFS Trans, 1995(103): 633-640.
- [5] Davis N E, Kronenberg A K, Newman J. Plasticity and diffusion creep of dolomite[J]. Tectonophysics, 2008(456): 127-146.
- [6] Antonov G I, Nedovstii V P, Kulik A S, et al. Stabilized dolomite refractories[J]. Refractories and Industrial Ceramics, 2004, 45(3): 160-164.
- [7] Wang Jiandong, Ge Changchun, Shen Weiping. Corrosion mechanism of  $MgO-CaO$  brick for AOD furnace[J]. China's Refractories, 2006, 15(3): 13-17.
- [8] Shi Huisheng, Zhao Yujing, Li Wenwen. Effects of temperature on the hydration characteristics of free lime[J]. Cement and Concrete Research, 2002(32): 789-793.
- [9] Yu Yanwen, Wang Ning. Study on corrosion mechanism between  $MgO-CaO$  refractories and slag[J]. China's Refractories, 2006, 15(4): 25-28.
- [10] Bhattacharya T K, Ghosh A, Das S K. Densification of reactive lime from limestone[J]. Ceramics International, 2001(27): 455-459.
- [11] Ayg'ul Yeprem H. Effect of iron oxide addition on the hydration resistance and bulk density of doloma[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2007(27): 1 651-1 655.
- [12] 于景坤, 戴文斌. 氧化铝微粉对镁钙系耐火材料性能的影响[J]. 东北大学学报: 自然科学版, 2003, 24(11): 1 068-1 070.
- [13] Chen Min, Lu Caiyun, Yu Jingkun. Improvement in performance of  $MgO-CaO$  refractories by addition of nano-sized  $ZrO_2$  [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2007(27): 4 633-4 638.
- [14] Rodriguez J L, Rodriguez M A. Reaction sintering of zircon-dolomite mixtures[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2001(21): 343-354.
- [15] 张芸, 陈树江, 窦叔菊.  $TiO_2$  对烧成镁钙砖烧结性能的影响[J]. 耐火材料, 2003, 37(1): 38-39.
- [16] 小田康义. 防止石灰和镁钙砂的水化[J]. 国外耐火材料, 1990(9): 56-65.
- [17] 罗明, 李楠, 郑海忠, 等. 外加剂对白云石烧结及抗水化性的影响[J]. 耐火材料, 2001, 35(1): 14-15, 18.
- [18] Othman A C M, Abou M A, Serry M A, et al. Hydration-resistant lime refractories from Egyptian limestone and ilmenite raw materials[J]. Ceramics International, 2001(27): 801-807.
- [19] 陈树江, 程继健, 田凤仁. 铁钛复合添加剂对提高合成镁钙砂抗水化性的研究[J]. 华东理工大学学报, 2000, 26(2): 165-167.
- [20] Gropyjanov A V. Hydrated binders and preserving agents for lime refractories[J]. Refractories and Industrial Ceramics, 2003, 44(2): 99-100.
- [21] Chen Min, Wang Nan, Yu Jingkun, et al. Effect of porosity on carbonation and hydration resistance of  $CaO$  materials[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2007(27): 1 953-1 959.
- [22] 梁永和, 吴芸芸, 沈伟英. 氧化钙砂表面改性及其抗水化性能研究[J]. 武汉科技大学学报, 2008, 31(3): 247-249.
- [23] Barbara Lothenbach, Gwenn Le Saout, Emmanuel Gallucci, et al. Influence of limestone on the hydration of Portland cements[J]. Cement and Concrete Research, 2008(38): 848-860.
- [24] Nikolaos Kantiranis. Hydration of high-calcium quicklime with methanol-water mixtures[J]. Construction and Building Materials, 2003(17): 91-96.
- [25] 任魁锋, 杨景魁.  $MgO-CaO$  砂的抗水化研究[J]. 耐火材料, 2001, 35(3): 174-175.
- [26] 李苏锋, 张锡宽.  $MgO-CaO$  砂抗水化性研究[J]. 鞍山钢铁学院学报, 2000, 23(6): 410-412.
- [27] Gu Huazhi, Wang Houzhi, Sun Jialin, et al. Hydration kinetics of  $CaO-MgO$  clinker after surface treatment through  $H_3PO_4$  or  $Al(H_2PO_4)_3$  solution[J]. Key Engineering Materials, 2002(224): 378-384.
- [28] 顾华志, 汪厚植, 洪彦君, 等.  $Al(H_2PO_4)_3$  溶液表面包覆提高镁钙熟料抗水化性能研究[J]. 武汉科技大学学报, 2003, 26(3): 229-233.
- [29] Suvorov S A, Nazmiev M I, Polovinkina R S. Water-resistance lime-magnesia clinker[J]. Refractories and Industrial Ceramics, 2006, 47(5): 291-294.
- [30] 郁国城. 碱性耐火材料理论基础[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1982: 302-306.
- [31] 陈肇友, 吴学真, 叶方保. 转炉渣中钒、钨、铝氧化物对  $MgO-CaO$  材料的侵蚀影响[J]. 硅酸盐通报, 1985(6): 475-485.
- [32] 于景坤, 姜茂发. 耐火材料性能测定与评价[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2001: 35-42.
- [33] 王健, 刘环, 崔雅茹, 等. 镁钙碳砖应用于 25 t LF 精炼炉包上的试验[J]. 铸造技术, 2005, 26(8): 689-690.
- [34] 王诚训, 栾永杰, 李洪申. 炉外精炼用耐火材料[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1996: 128-133.
- [35] Serry M A, El-Kholi M B, Elmaghaby M S, et al. Characterization of Egyptian dolomitic magnesite deposits for the refractories industry[J]. Ceramics International, 2002(28): 575-583.
- [36] 黄波, 张文杰, 顾华志. 不烧镁钙砖的抗精炉渣侵蚀性能[J]. 钢铁研究学报, 2004, 16(1): 10-14.
- [37] 王庆贤, 毕研虎, 孟庆云. 不锈钢冶炼用不烧镁钙砖的研制及应用[J]. 耐火材料, 2003, 37(6): 323-325.
- [38] 廖建国. 水泥回转窑用  $MgO-CaO$  砖添加  $ZrO_2$  后的性能改进. 国外耐火材料 2008, 28(4): 29-33.
- [39] Rodriguez Galicia, de Aza J L, et al. The mechanism of corrosion of  $MgO-CaZrO_3$ -calcium silicate materials by cement clinker[J]. J Eur Ceram Soc, 2007, 27(1): 79-89.

(下转 74 页)

### 1.4 烧结机理

焦油结合料:结合剂中含多种高分子碳氢化合物,在常温下是固态,加热软化熔融,随温度升高黏度降低,产生良好的流动性,继而低分子组分挥发,并发生分解聚合反应,黏度又逐渐升高,大约在 600 ℃ 以上形成碳系前驱体,最终炭化。整个过程缓慢,约需 60 min 左右,并伴有发烟情况。

水结合大面补炉料:结合剂在补炉前先溶解在水中,并与材料搅拌均匀。在倾入转炉后,由于水分子沸点低,所以在铺展的过程就开始挥发,烧结时间很短,约 20 min 左右。

## 2 使用情况

### 2.1 修补方法

焦油结合料需烧结 45 ~ 60 min,流动性差,不能与操作很好配合,不能充分修补;而且因是固体小料块,人工投补,投入人力多,劳动强度大,操作时间长;另外,有冒烟等作业环境问题。

水结合大面补炉料,烧结时间短(15 ~ 25 min),炉前将料与水混合搅拌均匀,装袋,用装料斗投入炉内,将炉子倾动,使之流到应修补的部位。由于其流动性好,故可通过改变其投入量,任意调整施工厚度。

### 2.2 使用情况

图 3 示出了投入 1 000 kg 水结合补炉料时的烧结时间(从料投入到装入铁水的时间)与使用 1 次后残存率(与原面积的比)的关系。可见,烧结 10 min 以内耐用性较差,烧结 15 min 以上,残存率为 80% 左右,即使延长时间也没有太大的效果。所以,烧结时

间以 15 ~ 25 min 为标准。

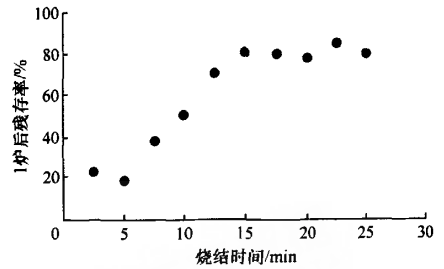


图 3 水结合补炉料的烧结时间

焦油结合料和水结合大面补炉料的实际使用情况见表 2。由表 2 看出,与焦油结合料相比,水结合大面补炉料因烧结时间短,操作人数少等而具有良好的耐用性。

表 2 焦油结合料和水结合料实际使用情况对比

项 目	焦油结合料	水结合料	
		1#	2#
包 装	固体小料块	1 000 kg 软袋	1 500 ~ 2 000 kg 软袋
投料方法	人工	机械	机械
操作人数	3 ~ 4	1	1
操作时间/min	4 ~ 5	4	4
烧结时间/min	45 ~ 60	15 ~ 20	20 ~ 25
使用寿命/炉次	15 ~ 20	>20	>18

## 3 结论

水结合大面补炉料的性能和使用情况皆优于焦油结合料,解决了转炉用焦油结合修补料存在的问题。该补炉料能缩短养护、操作时间,及时修补,且能降低劳动强度,改善作业环境,取得了较好的使用效果。

(上接 70 页)

Research progress of MgO-CaO refractories/Wang Honglian, Cui Qingyang, Xue Qunhu, et al//Naihuo Cailiao. -2010,44(1):67

Characteristics of MgO-CaO refractories are introduced. Measures to enhance the hydration resistance, sintering, slag resistance and spalling resistance of MgO-CaO refractories are summarized. Developing trend of MgO-CaO refractories is pointed out, such as developing MgO-CaO refractories with high CaO content, further developing unfired MgO-CaO refractories, and developing MgO-CaO refractories for cement rotary kiln.

Key words: Magnesia-calcia refractories, Hydration resistance, Solution

Author's address: School of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, Shaanxi, China

# MgO-CaO耐火材料性能研究进展

作者: [王宏联](#), [崔庆阳](#), [薛群虎](#), [闫振华](#), [宋鹏涛](#), [田晓丽](#)  
作者单位: [西安建筑科技大学, 材料科学与工程学院, 陕西西安, 710055](#)  
刊名: [耐火材料](#) [ISTIC](#) [PKU](#)  
英文刊名: [REFRACTORIES](#)  
年, 卷(期): 2010, 44(1)

## 参考文献(39条)

1. [陈肇友](#) 炉外精炼耐火材料提高寿命的途径及其发展方向[期刊论文]-[耐火材料](#) 2007(01)
2. [Soltanieh M;Payandeh Y](#) The relationship between oxygen chemical potential and steel cleanliness[期刊论文]-[Journal of Iron and Steel Research International](#) 2005(05)
3. [廖建国](#) 耐火材料中的氧化钙 1996(08)
4. [Monroe R W;Blair M](#) Important Factors in production of clean steel continuous casting industry 1995(103)
5. [Davis N E;Kronenberg A K;Newman J](#) Plasticity and diffusion creep of dolomite 2008(456)
6. [Antonov G I;Nedosvitii V P;Kulik A S](#) Stabilized dolomite refractories[外文期刊] 2004(03)
7. [Wang Jiandong;Ge Changchun;Shen Weiping](#) Corrosion mechanism of MgO-CaO brick for AOD furnace[期刊论文]-[China's Refractories](#) 2006(03)
8. [Shi Huisheng;Zhao Yujing;Li Wenwen](#) Effects of temperature on the hydration characteristics of free lime[外文期刊] 2002(32)
9. [Yu Yanwen;Wang Ning](#) Study on corrosion mechanism between MgO-CaO refractories and slag[期刊论文]-[China's Refractories](#) 2006(04)
10. [Bhattacharya T K;Ghosh A;Das S K](#) Densification of reactive lime from limestone[外文期刊] 2001(27)
11. [Aygünlü Y;Yeprem H](#) Effect of iron oxide addition on the hydration resistance and bulk density of dolomite[外文期刊] 2007(27)
12. [于景坤;戴文斌](#) 氧化铝微粉对镁钙系耐火材料性能的影响[期刊论文]-[东北大学学报\(自然科学版\)](#) 2003(11)
13. [Chen Min;Lu Caiyun;Yu Jingkun](#) Improvement in performance of MgO-CaO refractories by addition of nano-sized ZrO<sub>2</sub> 2007(27)
14. [Rodriguez J L;Rodriguez M A](#) Reaction sintering of zircon-dolomite mixtures[外文期刊] 2001(21)
15. [张芸;陈树江;窦叔菊](#) TiO<sub>2</sub>对烧成镁钙砖烧结性能的影响[期刊论文]-[耐火材料](#) 2003(01)
16. [小田康义](#) 防止石灰和镁钙砂的水化 1990(09)
17. [罗明;李楠;郑海忠](#) 外加剂对白云石烧结及抗水化性的影响[期刊论文]-[耐火材料](#) 2001(01)
18. [Othman A G M;Abou M A;Serry M A](#) Hydration-resistant lime refractories from Egyptian limestone and ilmenite raw materials[外文期刊] 2001(27)
19. [陈树江;程继健;田凤仁](#) 铁钛复合添加剂对提高合成镁钙砂抗水化性的研究[期刊论文]-[华东理工大学学报](#) 2000(02)
20. [Gropyjanov A V](#) Hydrated binders and preserving agents for lime refractories[外文期刊] 2003(02)
21. [Chen Min;Wang Nan;Yu Jingkun](#) Effect of porosity on carbonation and hydration resistance of CaO materials[外文期刊] 2007(27)
22. [梁永和;吴芸芸;沈伟英](#) 氧化钙砂表面改性及其抗水化性能研究[期刊论文]-[武汉科技大学学报](#) 2008(03)

23. [Barbara Lothenbach;Gwenn Le Saout;Emmanuel Gallucci](#) [Influence of limestone on the hydration of Portland cements](#)[外文期刊] 2008(38)
24. [Nikolaos Kantiranis](#) [Hydration of high-calcium quicklime with methanol-water mixtures](#)[外文期刊] 2003(17)
25. [任魁锋;杨景魁](#) [MgO-CaO砂的抗水化研究](#)[期刊论文]-[耐火材料](#) 2001(03)
26. [李苏锋;张锡宽](#) [MgO-CaO砂抗水化性研究](#)[期刊论文]-[鞍山钢铁学院学报](#) 2000(06)
27. [Gu Huazhi;Wang Houzhi;Sun Jialin](#) [Hydration kinetics of CaO-MgO clinker after surface treatment through H3PO4 or Al\(H2PO4\)3 solution](#) 2002(224)
28. [顾华志;汪厚植;洪彦若](#) [Al\(H2PO4\)3溶液表面包覆提高镁钙熟料抗水化性能研究](#)[期刊论文]-[武汉科技大学学报](#) 2003(03)
29. [Suvorov S A;Nazmiev M I;Polovinkina R S](#) [Water-resistance lime-magnesia clinker](#) 2006(05)
30. [郁国城](#) [碱性耐火材料理论基础](#) 1982
31. [陈肇友;吴学真;叶方保](#) [转炉渣中钒、钛、铝氧化物对MgO-CaO材料的侵蚀影响](#) 1985(06)
32. [于景坤;姜茂发](#) [耐火材料性能测定与评价](#) 2001
33. [王健;刘环;崔雅茹](#) [镁钙碳砖应用于25 t LF精炼炉包上的试验](#)[期刊论文]-[铸造技术](#) 2005(08)
34. [王诚训;栾永杰;李洪申](#) [炉外精炼用耐火材料](#) 1996
35. [Serry M A;El-Kholi M B;Elmaghraby M S](#) [Characterization of Egyptian dolomitic magnesite deposits for the refractories industry](#)[外文期刊] 2002(28)
36. [黄波;张文杰;顾华志](#) [不烧镁钙砖的抗精炼炉渣侵蚀性能](#)[期刊论文]-[钢铁研究学报](#) 2004(01)
37. [王庆贤;毕研虎;孟庆云](#) [不锈钢冶炼用不烧镁钙砖的研制及应用](#)[期刊论文]-[耐火材料](#) 2003(06)
38. [廖建国](#) [水泥回转窑用MgO-CaO砖添加ZrO2后的性能改进](#)[期刊论文]-[国外耐火材料](#) 2008(04)
39. [Rodriguez Galicia;de Aza J L](#) [The mechanism of corrosion of MgO-CaZrO3-calcium silicate materials by cement clinker](#)[外文期刊] 2007(01)

#### 本文读者也读过(10条)

1. [黄学辉.陶志南.唐辉.陈浩.HUANG Xue-hui.TAO Zhi-nan.TANG Hui.CHEN Hao](#) [提高MgO-CaO系材料抗水化性能的研究](#)[期刊论文]-[武汉理工大学学报](#)2007, 29(12)
2. [王宏联.崔庆阳.薛群虎.闫振华.田晓丽.宋鹏涛.WANG Honglian.CUI Qingyang.XUE Qunhu.YAN Zhenhua.TIAN Xiaoli.SONG Pengtao](#) [CaO耐火材料抗水化性的研究进展](#)[期刊论文]-[材料导报](#)2009, 23(z2)
3. [陆彩云.陈敏.于景坤](#) [ZrO2添加剂粒度对MgO-CaO耐火材料性能的影响](#)[会议论文]-2007
4. [孙杰璟.尹超男.董彦峰.Sun Jiejing.Yin Chaonan.Dong Yanfeng](#) [复合型添加剂LaCrO3对MgO-CaO材料抗水化性能的影响](#)[期刊论文]-[耐火材料](#)2010, 44(5)
5. [马艳龙.尹洪峰.史绪波.寿科迪.MA Yanlong.YIN Hongfeng.SHI Xubo.SHOU Kedi](#) [含游离氧化钙耐火原料的抗水化研究进展](#)[期刊论文]-[材料导报](#)2009, 23(z1)
6. [刘永杰.尹超男.孙杰璟.董彦峰.LIU Yong-jie.YIN Chao-nan.SUN jie-jing.DONG Yan-feng](#) [LaCrO3对MgO-CaO材料的结晶及抗水化性能的影响](#)[期刊论文]-[硅酸盐通报](#)2010, 29(4)
7. [任魁锋.杨景奎.王诚训.王振武](#) [MgO-CaO砂的抗水化性研究](#)[期刊论文]-[耐火材料](#)2001, 35(3)
8. [胡四海.朱伯铨](#) [MgO-ZrO2-CaO合成料抗水化性的研究](#)[期刊论文]-[武钢技术](#)2004, 42(3)
9. [陈敏.王楠.王洋.宋玉龙.CHEN Min.WANG Nan.WANG Yang.SONG Yu-long](#) [合成抗水化性致密氧化钙砂的研究](#)[期刊论文]-[东北大学学报\(自然科学版\)](#) 2007, 28(2)

10. [张芸](#) [添加剂对烧成镁钙砖烧结性能的影响](#) [期刊论文] - [冶金能源](#) 2002, 21 (6)

本文链接: [http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical\\_nhcl201001018.aspx](http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical_nhcl201001018.aspx)