

镁锆砖的制备工艺参数与抗 RH 炉渣侵蚀的相关性

陈松林¹⁾ 孙加林¹⁾ 袁学韬¹⁾ 熊小勇²⁾ 李勇¹⁾ 王健东^{1,3)} 潘波^{1,3)}

1) 北京科技大学材料科学与工程学院, 北京 100083 2) TRB, 7 Rue de la Neuville F-62152, Neskes, 法国

3) 营口青花耐火材料股份有限公司, 营口 115100

摘要 通过对比镁锆砖和镁铬砖抗 RH 炉渣侵蚀机理以及简化模型法, 研究了镁锆砖的制备工艺参数与抗 RH 炉渣侵蚀的相关性. 利用正交试验的方法分析了颗粒级配、助烧剂、烧结温度、氧化锆含量和氧化锆种类对镁锆砖抗渣性能的影响, 确立影响镁锆砖抗渣性能的关键因素为烧结温度和氧化锆含量. 在此基础上进一步分析烧结温度和氧化锆含量对镁锆砖抗渣侵蚀性能的影响. 通过统计分析手段, 利用中心复合设计, 建立镁锆砖的抗侵蚀统计模型, 并作响应曲面图形.

关键词 镁锆砖; 镁铬砖; 炉渣侵蚀; 响应曲面; 简化模型

分类号 TQ 175.73

Relation between preparing parameters of magnesia-zirconia bricks and their resistance to RH slag corrosion

CHEN Song-lin¹⁾, SUN Jia-lin¹⁾, YUAN Xue-tao¹⁾, XIONG Xiao-yong²⁾, LI Yong¹⁾, WANG Jian-dong^{1,3)}, PAN Bo^{1,3)}

1) School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

2) TRB 7, Rue de la Neuville F-62152, Neskes, France

3) Yingkou Qinghua Refractory Co. Ltd., Yingkou 115100, China

ABSTRACT The relation between preparing parameters of magnesia-zirconia bricks and their resistance to RH slag corrosion was studied by contrasting the slag resistance behaviors of magnesia-zirconia bricks and magnesia-chromite bricks and by a simplified model. The preparing parameters that influence the RH slag resistance properties of magnesia-zirconia bricks, such as grain mixture ratio, agglutinant, sintering temperature, zirconia content, and variety of zirconia, were analyzed by orthogonal experimental design (OED). The results indicate that sintering temperature and zirconia content are two key influencing factors. The effects of sintering temperature and zirconia content on the ratio of infiltrate depth were further examined by the steepest ascent method and central composition design (CCD), and a statistic analysis model of resistance corrosion of magnesia-zirconia bricks eroded by RH slag was built.

KEY WORDS magnesia-zirconia brick; magnesia-chromite brick; slag erosion; response surface; simplified model

由于 ZrO_2 的优异高温性能和良好的化学惰性, 使得 $MgO-ZrO_2$ 材料作为一种替代镁铬的材料而备受关注. 用镁锆砖替代镁铬砖在 RH 炉中使用, 提高材料抗渣侵蚀性能, 对工艺进行优化是十分必要的. 本文在实验的基础上, 利用数学手段, 提出镁锆砖抗渣侵蚀工艺的经验模型, 计算出最佳的工艺范围.

1 实验方法

实验采用的主要原料有电熔镁砂(有 3~1 mm、 ≤ 1 mm 和 ≤ 0.088 mm 三种粒级)、电熔镁锆砂(有

3~1 mm、 ≤ 1 mm 和 ≤ 0.088 mm 三种粒级)、单斜锆(≤ 0.045 mm) 和脱硅锆(≤ 0.045 mm). 原料的主要化学组成见表 1. 制备试样时, 预先把 ≤ 0.088 mm 的镁砂粉和不同的含锆原料粉一起研磨、混合成基体粉料, 然后将镁砂的粗、中颗粒和占物料总质量 3.5% 的废纸浆一起混合, 加入基体粉料后混 3 min, 在 200 MPa 下成型为 $\phi 50$ mm \times 50 mm 的圆柱试样, 再在给定的温度下保温 3 h 烧成. 将烧成后的圆柱试样铣出 $\phi 25$ mm \times 35 mm 孔洞, 制成镁锆坩埚试样. 实验采用的镁铬砖为服役于某钢厂 RH 炉下部槽的再结合镁铬砖, 制成与镁锆坩埚同

尺寸的试样. 镁铬砖的化学组成(质量分数)如下: MgO, 64.4%; Cr₂O₃, 22.8%; Fe₂O₃, 6.5%; Al₂O₃, 3.3%; SiO₂, 1.2%; CaO, 0.6%. 渣蚀实验用渣为某钢厂 RH 炉渣钢炉渣, 其化学组成(质量分数)如下: Al₂O₃, 30.6%; CaO, 29.7%; SiO₂, 10.8%; MgO, 8.52%; Fe₂O₃, 7.53%; MnO, 2.26%; F, 1.57%; TiO₂, 0.686%; Cr₂O₃, 0.185%; ZrO₂, 0.095%. 此渣属 Al₂O₃ 含量高且 CaO/SiO₂ 大的 RH 炉渣系.

表 1 原料的主要化学组成(质量分数)

Table 1 Compositions of experimental starting materials %

原料	MgO	CaO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	ZrO ₂
电熔镁砂	98.10	0.10	0.40	0.13	0.60	0.004
电熔镁铬砂	89.57	1.24	2.28	0.62	0.38	5.79
单斜锆	—	0.27	0.37	0.03	0.23	> 99
脱硅锆	—	0.09	0.13	0.08	0.31	> 99

用静态坩埚法测材料的抗 RH 炉渣侵蚀性能. 将制好的坩埚中分别装入 35 g 的 RH 炉渣, 置高温炉中于 1650 °C 煅烧 4 h, 自然冷却后取出, 从中心处纵向剖开, 观察坩埚内壁的侵蚀情况, 分析坩埚内的残余渣, 并对渣蚀后的坩埚进行 SEM 和能谱分析.

2 结果和讨论

2.1 建立数学模型的几个前提

2.1.1 RH 炉渣侵蚀镁铬砖和镁铬砖的机理对比

镁铬砖的抗 RH 炉渣侵蚀机理是炉渣沿着晶界和气孔向镁铬砖渗透扩散, 炉渣中的 CaO 和镁铬砖中的 ZrO₂ 发生反应, 生成高熔点致密的 CaZrO₃ (2345 °C) 层或高熔点致密的 CaZrO₃ 和 C₂S 层. 这种致密层既强化了材料, 改善了材料的高温性能, 又堵塞了气孔, 阻止了钢渣的进一步渗透扩散. 一方面由于砖中固溶了 MgO 的 ZrO₂ 可以与渣中的 CaO 反应生成锆酸钙相, 而锆酸钙相的生成伴随着体积膨胀, 使渣流通的路径变窄, 从而提高了抗渣渗透性; 另一方面, 由于 CaZrO₃ 相的形成吸收了渣中的 CaO 从而使渣中的 C/S 比降低, 渣的黏度提高. RH 炉渣对镁铬砖的侵蚀往往是炉渣中的 Al₂O₃、Fe₂O₃ 和 SiO₂ 共同参与镁铬砖中的 MgO 反应. 在 Al₂O₃ 含量高时, Al₂O₃ 和 MgO 反应生成具有体积效应的 Al₂MgO₄ 尖晶石导致裂纹; 在 Al₂O₃ 含量低时, Fe₂O₃、SiO₂ 和 MgO 反应生成低熔点的 Fe₂MgO₄ 和低熔点的硅酸盐相降低了渣液的黏度并导致溶洞穿孔, 如图 1^[1-4].

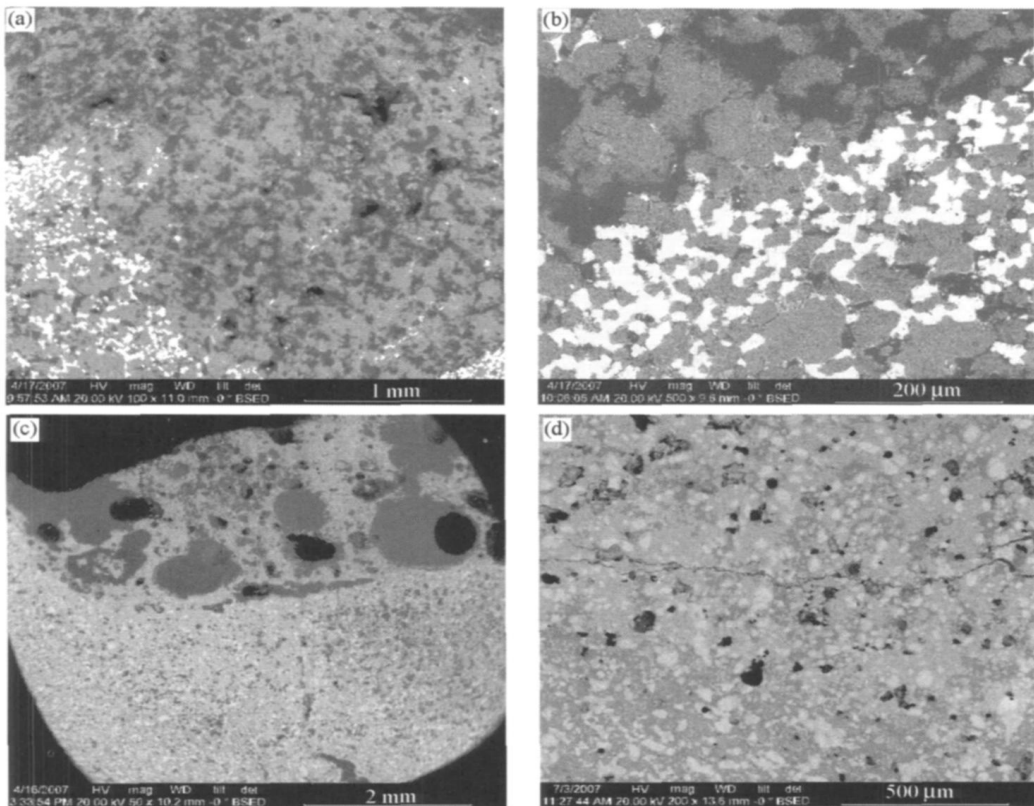


图 1 RH 炉渣侵蚀后的镁铬砖和镁铬砖 SEM 形貌. (a, b) 镁铬砖被侵蚀后; (c, d) 镁铬砖被侵蚀后

Fig. 1 SEM photographs of a magnesia-zirconia brick (a, b) and a magnesia-chromite brick (c, d) after slag corrosion

2.1.2 RH 真空炉中镁锆砖和镁铬砖蒸气分压对比

在高温下,耐火材料中的组分的蒸发会造成材料组成与结构的变化,影响材料的烧结和使用性能.图 2 反映出氧化物的挥发状况, P 为物质的分解压或蒸汽压, P^\ominus 为标态下的大气压;从图 2 知在高温下 Cr_2O_3 是易挥发的氧化物,而 ZrO_2 是难挥发的氧化物.一般地,RH 钢水温度为 $1650\text{ }^\circ\text{C}$ 左右,在吹氧或投加铝粉时温度更高,出钢时钢水温度在 $1570\text{ }^\circ\text{C}$ 左右.常压下温度在 $1600\sim 1700\text{ }^\circ\text{C}$ 时, Cr_2O_3 的蒸气压比 ZrO_2 的蒸气压大六个数量级,在 RH 炉真空状态下,这种差异会更加显著^[5].

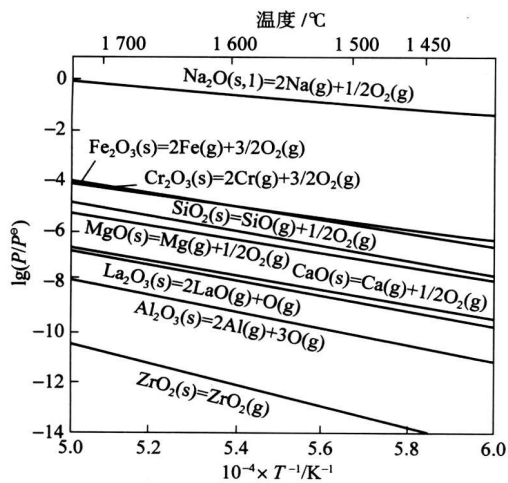


图 2 氧化物在不同温度下的蒸气压或分解压

Fig. 2 Vapor or decomposition pressures of oxides at different temperatures

2.1.3 镁锆砖和镁铬砖耐磨和抗机械力冲刷对比

氧化锆熔点高达 $2680\text{ }^\circ\text{C}$,挥发性小,莫氏硬度超过 7,耐磨性能非常好,常用来制备球磨珠.相比之下,在 RH 炉真空和 $1600\text{ }^\circ\text{C}$ 以上的高温条件下,由于 Cr_2O_3 的蒸气压远远大于 ZrO_2 的蒸气压,所以 Cr_2O_3 耐机械磨损和冲刷的能力也比 ZrO_2 要差.

2.2 镁锆砖抗 RH 炉渣的数学模型的建立

通过以上分析知:镁锆砖的抗机械磨损能力比镁铬砖的强;在 RH 真空炉和高温下镁锆砖的蒸气压远远低于镁铬砖蒸气压;在与炉渣发生化学反应时,镁锆砖是生成致密的保护层有利于抵抗炉渣的进一步侵蚀,而镁铬砖的体积效应和穿孔都导致材料的被侵蚀加剧.因此,可以简化模型认为,对比 RH 炉渣在镁锆砖和镁铬砖的扩散和渗透深度来评价镁锆砖抗 RH 炉渣的侵蚀能力^[6-7].

目前 RH 炉上使用的是镁铬砖,即镁铬砖能胜任 RH 炉使用环境.要考察镁锆砖能否应用于 RH

炉,可通过静态坩埚抗渣法将镁锆砖和镁铬砖对比重量.现假设 RH 炉渣在镁锆砖的渗透比率 η 如下式:

$$\eta = \frac{h_{\text{MK}}}{h_{\text{MZ}}} \quad (1)$$

式中, h_{MZ} 和 h_{MK} 分别为 RH 炉渣在镁锆砖和镁铬砖的平均渗透深度.在相同的条件下,用静态坩埚抗渣法做镁锆砖和镁铬砖的抗 RH 炉渣对比实验,然后用扫描电镜测量 RH 炉渣在材料中的平均渗透深度(为了减少偶然性带来的误差,实验时测量六个以上数据,取其平均值),如图 3.当 $\eta > 1$,可以认为镁锆砖能胜任 RH 炉的工作环境;当 $\eta < 1$ 时,镁锆砖性能有待提高;当 $\eta = 1$ 时,镁锆砖和镁铬砖的抗 RH 炉渣侵蚀相当,也能到 RH 炉上服役.

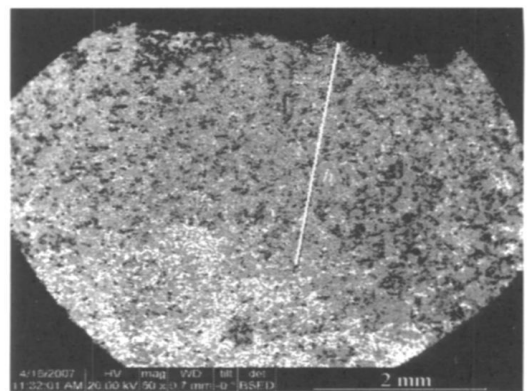


图 3 试样平均渣蚀深度的测量

Fig. 3 Measurement of average slag corroded depth of a sample

用 SEM 测量平均渣透深度是一种半定量的测量方法(semi-quantitative measurement),不可能精确地测量;但利用适当的数学处理方法可使得其不会影响到统计的规律性,也即不会影响到数学模型的统计显著性.为有效地找到影响镁锆砖抗渣性能的制备工艺和影响的最主要因素,利用响应曲面分析方法(response surface methodology, RSM)和方差分析法(analysis of variance of variables, ANOVA)找出具有统计显著性的因素.响应曲面法(RSM)包括两个步骤:第一步,利用正交试验设计,找出一个适当的数学模型,定义这个模型和最速上升或最速下降(the steepest ascend/descent)的方向,得到这个模型的最优值;第二步,拟合出二次回归方程,作响应曲面和等高图.响应曲面法(RSM)有许多设计方法,最普通的是中心复合设计法(central composite design, CCD)^[8-9].相比较其他的统计分析方法,如田口方法(Taguchi method)和多因子试验法(factorial experiment),响应曲面法(RSM)能够优化二次

圆锥曲线而避免了部分的优化, 并且能够方便地在研究范围内上任意取点分析.

实验考察氧化锆含量、颗粒级配、烧结温度、添加单斜锆或脱硅锆、是否添加 1%Y₂O₃(文献报道添加助烧剂能促进镁锆耐火材料中的方镁石和氧化锆的相互稳定, 本文考察添加氧化钇对镁锆砖的抗渣性能影响^[10-13]) 等五个工艺因素对镁锆砖抗 RH 炉渣侵蚀的影响, 根据实验值可以得出一个经验公式.

2.2.1 正交试验设计

正交试验设计是重要的分离影响因子的方法, 目的是通过一些有代表性的实验筛选出影响镁锆砖抗渣性能的最主要因素, 并从实验结果分析出各影响因子在不同水平下对实验指标的影响, 以及它们的交互影响. 表 2 为设计的正交表, 影响因素有 A (颗粒级配)、B (添加助烧剂 Y₂O₃)、C (烧结温度)、D (氧化锆含量) 和 E (添加氧化锆种类), 影响水平为两个.

表 2 正交试验 L₁₆(2¹⁵) 设计表

Table 2 Factors and levels of L₁₆(2¹⁵) orthogonal experimental design

影响因素	影响水平	
	1	2
A: 颗粒配比方案	方案一	方案二
B: 添加 1%Y ₂ O ₃ 助烧剂	添加	不添加
C: 烧结温度/ °C	1600	1800
D: 氧化锆质量分数/ %	6	18
E: 添加氧化锆种类	单斜锆	脱硅锆

按照正交设计的方案, 制备 16 个样品, 把烧结好的 16 个样品和镁锆砖放在相同的环境里进行静态坩埚抗渣实验, 剖开试样制备扫描电镜试样, 用扫描电镜测量 RH 炉渣在每个样品中的平均渗透深度, 把炉渣在镁锆砖的平均渗透深度和在镁锆砖中的平均渗透深度作比较, 按照式(1) 算出渗透比率 η . 把实验结果值填入正交表 L₁₆(2¹⁵), 如表 3, 表中 i 为影响因素在正交表中的列数.

因为影响因素的交互作用很复杂, 低维交互作用能够讨论分析, 而高维(三维、四维和五维) 交互影响非常复杂, 且一般都不是最重要的影响因子, 因此通常忽略高维因素的交互作用. 表 4 是影响因素(或叫变量、变异数) 的方差分析表, 表中列出单个因素和每两两个交互因素对镁锆砖抗渣性能的影响.

F 定义为因素或交互因素的均方(mean square of factors or interactions, MSF) 和误差的均方(mean square of errors, MSE) 之比, 如下式:

$$F = \frac{MSF}{MSE} \quad (2)$$

表 3 正交试验 L₁₆(2¹⁵) 的矩阵设计和渗透比率 η

Table 3 Design matrix and experimental data for the ratio of infiltrate depth (η) in L₁₆(2¹⁵) orthogonal experimental design

试样	影响因素					η
	A(1)	B(2)	C(4)	D(8)	E(15)	
正 1 #	1	1	1	1	1	0.978
正 2 #	1	1	1	2	2	1.930
正 3 #	1	1	2	1	2	0.789
正 4 #	1	1	2	2	1	1.130
正 5 #	1	2	1	1	2	0.816
正 6 #	1	2	1	2	1	1.580
正 7 #	1	2	2	1	1	0.327
正 8 #	1	2	2	2	2	0.837
正 9 #	2	1	1	1	2	0.886
正 10 #	2	1	1	2	1	1.790
正 11 #	2	1	2	1	1	0.834
正 12 #	2	1	2	2	2	1.080
正 13 #	2	2	1	1	1	0.667
正 14 #	2	2	1	2	2	1.620
正 15 #	2	2	2	1	2	0.710
正 16 #	2	2	2	2	1	0.767

表 4 影响镁锆砖抗渣性能的 L₁₆(2¹⁵) 正交设计方差分析

Table 4 Analysis of variance for the ratio of infiltrate depth (η) of magnesia-zirconia bricks in L₁₆(2¹⁵) orthogonal experimental design

影响因素	SS	df	MS	F	F_{α} ($\alpha=0.1$)	统计显著性
A	0.000	1	0.000	0.000	3.07	否
B	0.277	1	0.277	1.357	3.07	否
AB	0.013	1	0.013	0.064	3.07	否
C	0.902	1	0.902	4.417	3.07	是
AC	0.027	1	0.027	0.132	3.07	否
BC	0.005	1	0.005	0.024	3.07	否
DE	0.002	1	0.002	0.010	3.07	否
D	1.404	1	1.404	6.876	3.07	是
AD	0.011	1	0.011	0.054	3.07	否
BD	0.002	1	0.002	0.010	3.07	否
CE	0.001	1	0.001	0.005	3.07	否
CD	0.367	1	0.367	1.797	3.07	否
BE	0.029	1	0.029	0.142	3.07	否
AE	0.001	1	0.001	0.005	3.07	否
E	0.022	1	0.022	0.108	3.07	否
误差	3.060	15	0.204			

注: df 为变量的自由度(degree of freedom), SS 为偏差平方和(sum of squares), MS 为偏差均方(mean square).

因为用扫描电镜(SEM) 的方法测量平均渗透深度 h_{MK} 、 h_{MZ} 是半定量的测量方法, 根据统计学原

理,为尽量减少测量误差带来的影响,需选择显著因子大的 F 临界值作为判断显著性的依据,因此选择显著因子 $\alpha=0.1^{[14]}$. 如果计算的 F 值大于临界值 $F_{\alpha}[F_{0.1}(1, 15) = 3.07]$, 则变异数或交互作用是统计上的显著影响因数 (statistically significant factor).

在表 4 中,显著水平 $\alpha=0.1$ 时,因素 C (烧结温度) 和因素 D (氧化锆含量) 是影响镁锆砖材料抗渣性能的显著因素,而因素 E (添加单斜锆或脱硅锆) 对材料抗渣性能影响不大,因素 A (颗粒级配) 对材料抗渣性能几乎没有影响;尽管当显著水平 $\alpha=0.1$ 时,因素 B (添加 1% 助烧剂 Y_2O_3) 和交互因素 $C \times D$ 不是统计的显著因素,但它们的 F 比值都大于 1,也是不能忽视的因素. 因此,在对镁锆砖抗渣性能的影响因素中,影响最大的工艺因素是氧化锆含量 D、烧结温度 C,然后依次为是否添加助烧剂 B、 $C \times D$ 的交互影响,这就可认为因素 B、因素 C、因素 D 和交互因素 $C \times D$ 是影响镁锆材料的渣渗透性的几个独立因素,镁锆材料的渗透比率 η 是依赖于以上几个独立因数的回归分析. 根据 ANOVA 法和变量实验实际测量值的评价可以拟合出一个数学模型,用多项式来表示 η ,如下式:

$$\eta = -0.793 + 0.263X_B + 0.656X_C + 0.479X_D - 0.252X_C X_D (R^2 = 0.963) \quad (3)$$

式中, X_i 为因素 B、因素 C 和因素 D 的真实值, F 比为 71.82, 远大于显著水平 $\alpha=0.01$ 时的临界值 $F_{\alpha}[F_{0.01}(4, 11) = 5.67]$, 说明拟合的数学模型 (式 (3)) 具有统计的显著性意义,是能定量表示 F 比值大于 1 的因素和镁锆砖炉渣渗透比率 η 的关系. 式 (3) 计算的拟合优度 R^2 为回归平方和 (sum of squares about regression, SSR) 与总平方和 (total sum of square, TSS) 之比,如下式:

$$R^2 = \frac{SSR}{TSS} \quad (4)$$

因为剩余平方和 (residual sum of square, RSS) 满足下式:

$$TSS = SSR + RSS \quad (5)$$

所以拟合优度也可表示为下式:

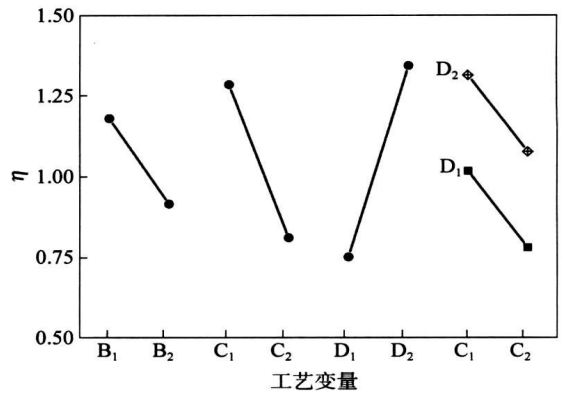
$$R^2 = 1 - \frac{RSS}{TSS} \quad (6)$$

拟合优度 R^2 越接近于 1, 实验数据和模型理论值越接近, 则拟合得越好. 式 (3) 中 R^2 为 0.963 说明式 (3) 是理论值和实验值很接近的模型.

2.2.2 最速上升/下降法

在正交设计方差分析和数学模型的基础上, 现

引入最速上升法 (the steepest ascent/descent method) 来分析镁锆砖的 η 性能. 由上节讨论知, 具有统计显著性的因素为 B (烧结温度) 和 C (氧化锆含量); 而因素 B (是否添加 1% 的 Y_2O_3) 对材料的 η 性能影响不具有统计显著性, 也就是助烧剂不是关键影响因素; A 因素 (颗粒配比) 和 E 因素 (添加单斜锆或脱硅锆) 对 η 性能影响不明显. 图 4 反映出各个影响因素对 η 影响效果. 从 B 因素效果看, 加入助烧剂 Y_2O_3 时比不加入助烧剂时效果好; 从 C 因素看, 并不是烧结温度越高越好; 从 D 因素看, 添加的氧化锆含量多比添加少抗渣要好; 从因素 C 和因素 D 的交互影响看, 式 (3) 的 $X_C X_D$ 的系数为负, 说明因素 C 和因素 D 应在适当的范围.



B: 助烧剂; C: 烧结温度; D: ZrO_2 含量; $C \times D$: 烧结温度和 ZrO_2 含量的交互影响; 1, 2 表示在正交设计中的两个影响水平

图 4 主要影响因素或交互影响因素对 η 的影响效果

Fig.4 Effects of main influencing factors or interactive influencing factors on the ratio of infiltrate depth (η)

设计如表 5 的最速上升法实验方案, 把 A 因素固定选用方案一, E 因素固定选单斜锆, 因素 B 不是关键因素, 且考虑到将来实际生产中由于成本等原因添加 Y_2O_3 作为助烧剂的可能性很小, 因此 B 因

表 5 最速上升/下降设计实验表

Table 5 Points on the steepest ascent/descent path

试样	因素		η
	C (烧结温度/1000 °C)	D (氧化锆质量分数/%)	
最 1 #	1.79	6	1.03
最 2 #	1.76	8	1.44
最 3 #	1.73	10	1.66
最 4 #	1.70	12	1.55
最 5 #	1.67	14	1.32
最 6 #	1.64	16	0.96
最 7 #	1.61	18	0.80
最 8 #	1.58	20	0.63

素采用不添加 Y_2O_3 的方案. 按照实验方案制备样品, 和镁铬砖作对比抗渣实验, 结果列在表 5 中. 从实验结果看出, η 随着烧结温度的升高先增后减, 也随着氧化锆含量增大先增后减, 在这组实验中最 3[#] 试样中出现最优.

2.2.3 中心复合设计

由最速上升/下降实验看出, η 大于 1 时烧结温度在 1670~1790 °C, 氧化锆质量分数在 6%~14% 范围, η 在最 3[#] 试样(烧结温度 1730 °C, 氧化锆质量分数为 10%) 出现最高值, 因此在中心复合设计 (central composite design) 中以烧结温度 1730 °C, 氧化锆质量分数 10% 为设计中心设计实验. 表 6 列出了实验的因数水平和实验结果.

表 6 镁铬砖抗渣渗透性能中心复合设计实验表

Table 6 Design matrix and experimental data for the ratio of infiltrate depth (η) of magnesia-zirconia bricks in central composite design

试样	因素		η
	C(烧结温度/1000 °C)	D(氧化锆质量分数/%)	
中 1 [#]	1.69	8	0.7
中 2 [#]	1.71	8	0.85
中 3 [#]	1.73	8	1.01
中 4 [#]	1.75	8	1.08
中 5 [#]	1.77	8	0.80
中 6 [#]	1.69	9	0.64
中 7 [#]	1.71	9	1.21
中 8 [#]	1.73	9	1.38
中 9 [#]	1.75	9	1.43
中 10 [#]	1.77	9	1.28
中 11 [#]	1.69	10	0.90
中 12 [#]	1.71	10	1.29
中 13 [#]	1.73	10	1.66
中 14 [#]	1.75	10	1.80
中 15 [#]	1.77	10	1.74
中 16 [#]	1.69	11	0.83
中 17 [#]	1.71	11	1.36
中 18 [#]	1.73	11	1.67
中 19 [#]	1.75	11	1.91
中 20 [#]	1.77	11	1.81
中 21 [#]	1.69	12	0.67
中 22 [#]	1.71	12	1.19
中 23 [#]	1.73	12	1.49
中 24 [#]	1.75	12	1.69
中 25 [#]	1.77	12	1.65

式所示. 在数学模型中, 除了交互因素 $C \times D$, 不具有 ANOVA 统计显著性的回归系数都忽略不计.

$$\eta = -641.7 + 748.6X_C - 2.537X_D - 221.1X_C^2 - 0.086X_D^2 + 2.535X_CX_D \quad (R^2 = 0.969) \quad (7)$$

上式反映了镁铬砖 η 和因素的关系是非常具有统计显著的. 统计计算的 F 比值为 120.2, 远大于显著水平 $\alpha = 0.01$ 时临界值 $F_{\alpha}[F_{0.01}(5, 19) = 9.6]$, 说明该模型具有统计显著性意义; 拟合优度 $R^2 = 0.969$, 说明拟合得很好, 理论公式和试验实际值相差小.

对公式(7)求偏导, 并令 $\frac{\partial \eta}{\partial X_C} = 0$ 和 $\frac{\partial \eta}{\partial X_D} = 0$, 计算 η 取最大值时的 X_C 和 X_D , 如下式:

$$\begin{cases} \frac{\partial \eta}{\partial X_C} = 748.6 - 442.2X_C + 2.535X_D = 0 \\ \frac{\partial \eta}{\partial X_D} = -2.537 - 0.172X_D + 2.535X_C = 0 \end{cases} \quad (8)$$

得到 η 出现最大值时的 $X_C = 1.75677$, $X_D = 11.142$, 也即理论上的最佳工艺参数点为氧化锆质量分数取 11.14%, 烧结温度取 1756.77 °C.

2.2.4 响应曲面图和等高图

根据模型(式(7))作响应曲面图(response surface), 如图 5. 图 5 反映出镁铬砖的抗渣渗透比率 η 与因素 C(烧结温度)和因素 D(氧化锆含量)的直观对应关系, 也就是在烧结温度坐标上和氧化锆含量坐标上任一点, 对应着镁铬砖的抗 RH 炉渣渗透比率, 反映出此时的抗渣性能.

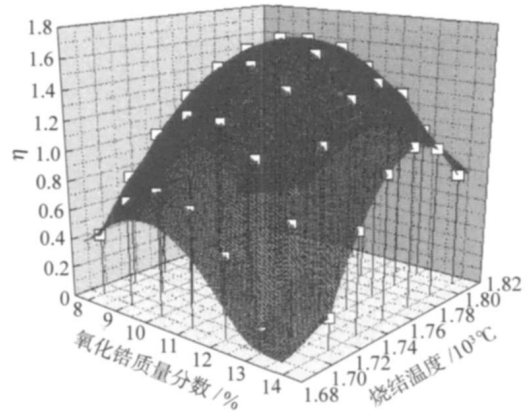


图 5 烧结温度和氧化锆含量对镁铬砖 η 性能的响应曲面
Fig. 5 Response surface for the ratio of infiltrate depth (η) against sintering temperature (X_C) and zirconia content (X_D)

为进一步直观, 采用截取等 η 的方法将图 5 的立体图作等高线(或称等势线, contour plot)如图 6, $\eta = 1.0$ 的等势线是个封闭的曲线. $\eta < 1.0$, 表明在对应的烧结温度和氧化锆含量的工艺条件下制备的镁铬砖抗 RH 炉渣能力不如镁铬砖; $\eta > 1.0$, 表明

设计影响镁铬砖渣透比率 η 的二次模型, 如下

在对应的烧结温度和氧化锆含量的工艺条件下制备的镁锆砖抗 RH 炉渣能力优于镁铬砖, 在氧化锆质量分数为 10.80% ~ 11.64%、烧结温度在 1749 ~ 1768 °C 之间的封闭范围内, 制备的镁锆砖抗渣渗透比率 η 大于 1.7; $\eta = 1.0$, 表明此时对应的工艺条件为镁锆砖的极限工艺条件, 制备的镁锆砖和镁铬砖抗渣能力相当, 此时烧结温度在 1698 ~ 1836 °C 之间, 氧化锆质量分数在 8.12% ~ 15.16% 之间. 理论上的最佳工艺参数点为氧化锆质量分数取 11.14%, 烧结温度取 1756.77 °C.

2.3 模型的验证

按照理论模型, 取氧化锆质量分数为 11.14%、烧结温度为 1757 °C 时烧结镁锆砖四个样品(验证 1[#]、验证 2[#]、验证 3[#] 和验证 4[#]), 用坩埚静态抗渣法进行实验, 测得制备的镁锆砖抗渣渗透比率 η 平

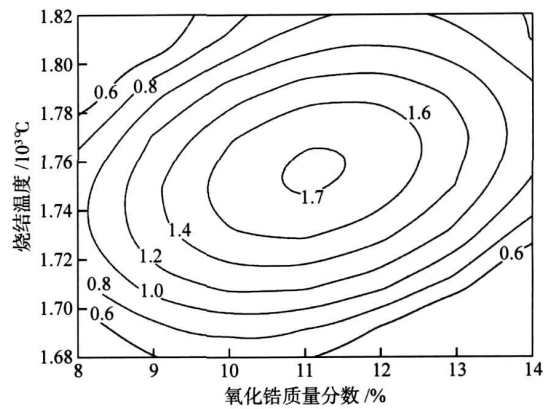


图 6 烧结温度和氧化锆含量影响镁锆砖 η 性能的等高图
Fig. 6 Contour plots for the ratio of infiltrate depth (η) against sintering temperature (X_C) and zirconia content (X_D)

均值为 1.71. 图 7 为渣蚀后的 SEM 形貌.

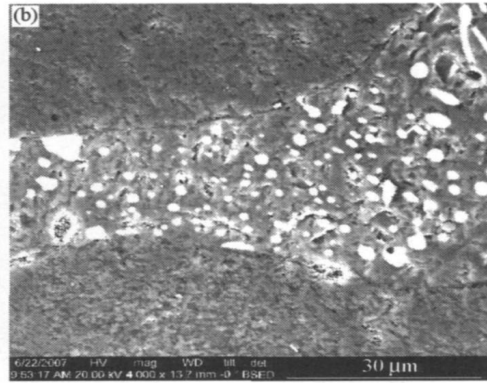
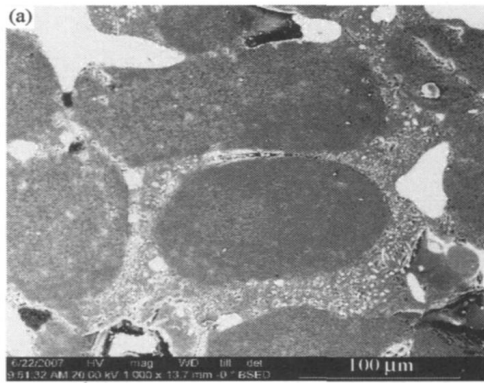


图 7 氧化锆质量分数为 11.14%、烧结温度为 1757 °C 的镁锆砖渣蚀后 SEM 形貌. (a) 低倍; (b) 高倍

Fig 7 SEM photographs of a magnesia-zirconia brick with 11.14% zirconia sintered at 1757 °C after slag corrosion: (a) low magnification; (b) high magnification

渣蚀后的镁锆砖晶界间气孔减少, 组织变得更加致密. 分析方镁石晶体间的致密层知含有大量的 CaZrO_3 、 $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ 和 C_2S 成分. 正是这种致密的结构保护了镁锆砖受到进一步侵蚀, 起到良好的抗渣侵蚀效能.

3 结论

(1) 通过响应曲面分析方法, 在实验的基础上, 建立了镁锆砖抗渣侵蚀的统计分析模型, 找到用于 RH 炉的镁锆砖最优的抗渣侵蚀性能的工艺条件.

(2) 通过方差分析得出烧结温度和氧化锆含量是影响镁锆砖抗渣性能的最主要因素.

(3) 利用响应曲面图和等高图直观地反应不同制备工艺下对应的镁锆砖抗渣性能.

(4) 根据数学模型得到镁锆砖制备工艺应为烧结温度 1698 ~ 1836 °C, 氧化锆质量分数 8.12% ~

15.16%, 理论上最佳工艺参数点为氧化锆质量分数 11.14%, 烧结温度 1756.77 °C.

参 考 文 献

- [1] Joo H P. Formation of CaZrO_3 at the interface between $\text{CaO-SiO}_2\text{-MgO-CaF}_2\text{-ZrO}_2$ slags and magnesia refractories: computational and experimental study. *Comput Coupl Phase Diagr Thermochem*, 2007, 31: 149
- [2] Serena S. Experimental determination and thermodynamic calculation of the $\text{ZrO}_2\text{-CaO-MgO}$ system at 1600 °C, 1700 °C and 1750 °C. *J Am Ceram Soc*, 2004, 87(12): 2268
- [3] Li L S, Chen Z Y. Dissolution kinetics of magnesite-chrome refractories with various Cr_2O_3 contents in secondary steelmaking slag. *J Chin Ceram Soc*, 1988, 16(2): 154
(李柳生, 陈肇友. Cr_2O_3 含量不同的镁铬耐火材料在炉外精炼渣中的熔蚀. 硅酸盐学报, 1988, 16(2): 154)
- [4] Geng X, Zhan D P, Jiang Z H. Effect of slag composition on the corrosion of $\text{MgO-Cr}_2\text{O}_3$ refractory used for RH lining. *J Mater*

- Metall*, 2004, 13(14): 255
(耿鑫, 战东平, 姜周华. 预熔精炼渣组成对 RH 用镁铬砖侵蚀的影响. 材料与冶金学报, 2004, 13(14): 255)
- [5] Toshiyuki S. High temperature vaporization from multi-component oxide materials in various atmospheres. *Rep Res Lab Eng Mater*, 1978(3): 41
- [6] Kiyoto K. Slag penetration mechanism of magnesia-zirconia castable refractories. *Taikabutsu*, 1994, 46(10): 496
- [7] Toshio K. Development of a high corrosion resistance material for the powder line of submerged nozzles. *Taikabutsu Overseas*, 1998, 18(2): 44
- [8] Editor Group of Orthogonal Experimental Design. *The Method of Orthogonal Experimental Design*. Beijing: National Defence Industrial Press, 1976
(《正交设计法》编写组. 正交设计法. 北京: 国防工业出版社, 1976)
- [9] Mao S S. *Regression Analysis and Experimental Design*. Shanghai: Shanghai Education Press, 1978
(茆诗松. 回归分析及其试验设计. 上海: 上海教育出版社, 1978)
- [10] Nasara R S. The effect of ZnO on the sintering and stabilization of ZrO₂-MgO system. *Ceram Int*, 1999, 2: 593
- [11] Nasar R S. Sintering mechanisms of ZrO₂-MgO with addition of TiO₂ and CuO. *Ceram Int*, 2004, 30: 571
- [12] Aneziņš C G. Fine grained Mg-PSZ ceramics with titania and alumina or spinel additions for near net shape steel processing. *J Eur Ceram Soc*, 2000, 20: 1729
- [13] Lin C L. The effects of TiO₂ addition on the microstructure and transformation of ZrO₂ with 3 and 6 mol% Y₂O₃. *Mater Sci Eng A*, 1990, 129: 147
- [14] Mathematics Institute of Chinese Academy of Science. *Common Mathematical Statistic Chart*. Beijing: Science Press, 1979
(中国科学院数学研究所. 常用数理统计表. 北京: 科学出版社, 1979)

(上接第 206 页)

- [5] Fu Y M, Bai X Z, Zheng L J, et al. Advance of research on crack arrest in metal die by using electromagnetic heating. *J Yanshan Univ*, 2007, 3(31): 95
(付宇明, 白象忠, 郑丽娟, 等. 金属模具电磁热裂纹止裂研究的新进展. 燕山大学学报, 2007, 3(31): 95)
- [6] Zheng L J, Fu Y M. Analysis on the temperature field when crack arresting in an axial symmetry metal die by pulse current discharged. *Key Eng Mater*, 2007, 348/349: 765
- [7] Ou H, Armstrong C G. Evaluating the effect of press and die elasticity in forging of aerofoil sections using finite element simulation. *Finite Elem Anal Des*, 2006, 42(1): 856
- [8] Kamara A M, Davey K. A numerical and experimental investigation into residual stress in thermally sprayed coatings. *Int J Solids Struct*, 2007, 44(12): 8532
- [9] Wu J, Li X H, Bai X Z. Application of high voltage pulse discharging in metal crack arrest. *J Exp Mech*, 2005, 20(3): 411
(吴杰, 李晓慧, 白象忠. 高压脉冲放电技术在金属裂纹止裂中的应用. 实验力学, 2005, 20(3): 411)
- [10] Liu J J, Bai X Z, Zheng J. Temperature field and thermal stress intensity factors of a current-carrying plate with two collinear cracks. *J Mech Strength*, 2007, 29(1): 103
(刘俊杰, 白象忠, 郑坚. 带有两个共线裂纹载流薄板的温度场及热应力强度因子. 机械强度, 2007, 29(1): 103)
- [11] Roham S, Hight T. Role of residual stress on crack penetration and deflection at a bimaterial interface in a 4-point bend test. *Microelectron Eng*, 2007, 84(1): 72