LF 渣和 p-Al₂O₃结合铝镁质浇注料的相互作用

李艳华 韩兵强 贺恒星 刘延山 李 楠

武汉科技大学 省部共建耐火材料与冶金国家重点实验室 湖北武汉 430081

摘 要:以5~3 mm 棕刚玉和3~1、≤1 mm 板状刚玉为骨料,以0.074 mm 电熔白刚玉、0.088 mm 电熔镁砂和 0.061 mm 尖晶石为细粉,以ρ-Al₂O₃ 微粉为结合剂,研究了加入质量分数8%的90 尖晶石和加入质量分数7% 的97 电熔镁砂细粉的铝镁质浇注料常温物理性能、抗 LF 渣的侵蚀和渗透性能。采用 SEM 对侵蚀后试样进行 了显微结构分析,并利用热力学软件 Factsage 6.2 对侵蚀过程进行了模拟。结果表明:加入质量分数8%的90 尖晶石的铝镁浇注料比加入质量分数7%的97 电熔镁砂的铝镁浇注料在各温度处理后的常温强度高,显气孔 率低,体积密度大,抗 LF 渣渗透性能优异。铝镁浇注料中引入较多 MgO 在高温下大量形成原位尖晶石,易造 成较大的体积膨胀,对抗渣渗透性能不利,但有利于吸收渣中 FeO、MnO,提高渣的黏度,对抗渣侵蚀性能有利。 试验结果与热力学软件模拟结果吻合。

关键词:铝镁浇注料;ρ-Al₂O₃;尖晶石;抗渣性能;热力学模拟

中图分类号: TQ175.1+2 文献标识码: A DOI: 10.3969 / j. issn. 1001 - 1935.2014.05.010

采用预合成尖晶石或原位生成尖晶石的铝镁质 浇注料具有耐火度高,热膨胀系数低,化学稳定性好, 抗渣和熔融金属侵蚀性能优良等特性,在钢包内衬的 包底和包壁部位逐渐得到应用。目前,广泛应用的铝 酸钙水泥结合的铝镁浇注料主要特点是抗碱性渣侵 蚀和渗透性能优良,但铝酸钙水泥带入的 CaO 对浇注 料的高温性能不利^[1-2],使材料在高温下的使用受到 限制。 ρ -Al₂O₃结合剂不含 CaO,在常温下水化形成 三羟铝石(Al(OH)₃)和勃姆石凝胶(AlOOH),起到 胶结和硬化作用;在高温下完全转化为 α -Al₂O₃,起到 促进烧结的作用^[3]。因而 ρ -Al₂O₃ 结合剂等新型高 性能结合剂逐渐受到重视^[4-5]。在本工作中,以 ρ -Al₂O₃为结合剂,研究其结合的铝镁质浇注料的物 理性能及抗 LF 渣侵蚀和渗透的能力。

1 试验

试验采用棕刚玉(5~3 mm) 和板状刚玉(3~1、 ≤1 mm) 为骨料 电熔白刚玉细粉(0.074 mm)、97 电 熔镁砂细粉(0.088 mm)、90 尖晶石细粉(0.061 mm)、97SiO₂ 微粉和 α-Al₂O₃ 微粉为细粉,结合剂采 用 ρ-Al₂O₃ 微粉,减水剂为 FS2O。主要原料的化学组 成如表 1 所示。 文章编号:1001-1935(2014)05-0359-06

表1 主要原料的化学组成 Table 1 Chemical compositions of main starting materials

та р	w/%					
坝日	MgO	$\mathrm{Al}_2\mathrm{O}_3$	CaO	SiO_2	$\mathrm{Fe}_2\mathrm{O}_3$	TiO ₂
棕刚玉	0.07	95.36	0.56	1.43	0.55	2.48
板状刚玉		99.42		0.02	0.02	
电熔白刚玉细粉		98.51	0.06	0.22	0.20	
90 尖晶石细粉	10.81	88.29	0.30	0.30	0.29	0.01
97 电熔镁砂细粉	96.85	0.24	1.51	0.72	0.63	0.012
ρ-Al ₂ O ₃ 微粉		90.80	0.10	0.20		

根据 Andreasen 紧密堆积理论公式计算各粒级原 料的加入量 其中 q 取 0.26。试验分为 A 组和 B 组, A 组加入 8%(w)的 90 尖晶石 ,B 组加入 7%(w)的 97 电熔镁砂细粉 ,具体配方如表 2 所示。根据表 2 配 料组成 将原料加水搅拌均匀后倒入 40 mm × 40 mm ×160 mm 的模具中振动成型。考虑到减水剂 FS20 的分散效果 将减水剂预先溶解于水中随水加入。试 样经 24 h 自然养护后脱模 ,再于 110 ℃ 24 h 烘干 ,然 后分别进行 1 100 ℃ 3 h 和 1 600 ℃ 3 h 热处理。

* 李艳华: 女 ,1988 年生,硕士研究生。
 E-mail: anyunjane@ yeah. net
 指导老师: 韩兵强,男, 1973 年生,博士,教授。
 E-mail: hbqref@ wust. edu. en
 收稿日期: 2013-12-30

编辑:周丽红

http://www.nhcl.com.cn 2014/5 耐火材料/REFRACTORIES 359

表 2 试验配方 Table 2 Formulations of specimens

	w /	w / %		
坝	Ħ	А	В	
棕刚玉(5	~3 mm)	12	12	
板井刚士	$3 \sim 1 \text{ mm}$	22	22	
	$\leqslant 1 \text{ mm}$	27	27	
电熔白刚玉(0.074 mm)	24.5	24.5	
97 电熔镁砂(0.088 mm)	0	7	
90 尖晶石(0	0.061 mm)	8	0	
97 SiO ₂	。微粉	0.5	0.5	
ρ -Al ₂ O	3 微粉	2	2	
$\alpha - Al_2 O$	3 微粉	4	4	
FS20(:	外加)	0.2	0.2	
水(夘	、加)	6	6	

采用静态坩埚法测定浇注料的抗渣性能。坩埚 试样的具体制备过程为:将搅拌均匀后的混合料倒入 坩埚中振动成型为 70 mm × 70 mm × 70 mm ,内孔 R₊ $= 20 \text{ mm} R_{\tau} = 30 \text{ mm} H = 40 \text{ mm}$ 的试样。脱模后经 110 ℃ 24 h 烘干,然后分别放入 35 g 某钢厂的 LF 渣 其化学组成(w): SiO, 23.99%、Al,O, 32.84%、 CaO 34% 、MgO 5. 94% 、TiO₂ 0. 72% 、MnO 1. 02% 、 Fe₂O₃1.13%。于1600 ℃ 3 h 热处理 冷却后再放入 27 g LF 渣进行第二次 1 600 ℃ 3 h 热处理 沿中心线 切开 测量截面侵蚀(或渗透)面积 S,计算侵蚀(或渗 透) 指数 = $S/S_0 \times 100\%$ (S_0 为原坩埚中心孔的截面 积,本试验使用的坩埚孔中心截面积为1000 mm²)。 将抗渣试验后的坩埚试样沿坩埚孔底部切成截面为 正方形的试样,按环氧树脂:三乙醇胺质量比为8:1 对试样进行真空渗胶处理 然后磨平成电镜分析用试 样。用场发射扫描电镜(Nova NanoSEM 400, FEI 型) 对试样进行显微结构分析 并利用其自带的能谱分析 仪(Phoenix) 对微区进行电子能谱分析。

2 结果与讨论

2.1 试样的常温物理性能对比

试样的常温物理性能如表 3 所示。由表 3 看出, 两组试样经 110 \mathbb{C} 24 h 烘干后的强度、体积密度和 显气孔率相差不大。经 1 100 \mathbb{C} 3 h 热处理后,试样 A 的体积密度比试样 B 的稍大,显气孔率稍小,且试 样 A 发生较小的线收缩,而试样 B 则出现较小的线 膨胀。这说明试样 A 随着温度的升高逐渐致密,而试 样 B 则在 1 100 \mathbb{C} 左右开始有原位尖晶石生成,产生 了微膨胀。经 1 600 \mathbb{C} 3 h 烧后,试样 A 的强度显著 大于试样 B 的,体积密度明显较试样 B 的大,显气孔 率明显较试样 B 的小。由烧后线变化率可以看出,试 样 A 的体积稳定性较好,试样 B 则发生较大的体积 膨胀。这是由于随着温度的升高,试样 B 中形成大量 的原位尖晶石,导致体积发生较大的膨胀,试样结构 疏松,强度降低。

由表3还可以看出,两组试样的中温强度均稍低 于烘干后强度。这是由于经1100℃中温处理后, ρ-Al₂O₃的水化物已脱水完毕,而陶瓷结合又尚未 形成^[6]。

える 以件的吊温初理性能					
Table 3 Cold physical properties of specimens					
试样绯	号	Α	В		
	110 °C 24 h	4.1	4.0		
抗折强度/MPa	1 100 °C 3 h	3.1	3.0		
	1 600 °C 3 h	14.3	3.2		
	110 °C 24 h	16.7	16.5		
耐压强度/MPa	1 100 °C 3 h	16.1	16.5		
	1 600 °C 3 h	122.8	16.6		
(4:11) 穷 庆 (110 °C 24 h	2.90	2.90		
14积密度/ (a.e. am ⁻³)	1 100 °C 3 h	2.90	2.83		
(g·cm)	1 600 °C 3 h	2.91	2.45		
	110 °C 24 h	19.9	20.8		
显气孔率/%	1 100 °C 3 h	23.5	25.0		
	1 600 °C 3 h	23.4	34.3		
楼后伏亦化变100	1 100 ℃ 3 h	-0.05	0.17		
况口线变化率/%	1 600 °C 3 h	-0.99	4.84		

2.2 试样的抗渣性能对比

坩埚试样经1600 ℃3h渣蚀1次后的形貌如 图1(a)所示。观察试样的坩埚孔及坩埚口发现,坩 埚试样A孔底部残留物较多,约达半个坩埚孔深,表 面看渗透不明显,且烧后体积出现一定的收缩;坩埚 试样B孔内基本无残留,从表面看渗透亦不明显。

坩埚试样经1600 ℃3h渣蚀2次后的形貌及剖 面如图1(b)所示。可以看出,坩埚试样A有明显的 渣溢出现象,坩埚结构致密,底部有较多残留物,侵蚀 和渗透层明显;坩埚试样B基本无渣溢出现象,坩埚 结构疏松,基本无残留物,坩埚侵蚀和渗透层明显,尤 其是渗透比试样A的显著。

试样经两次抗渣试验后的侵蚀和渗透指数如 图 2所示。可以看出,试样 A 的渣侵蚀和渗透指数都 明显低于试样 B 的,这可能与试样的致密程度有关。 试样 A 在烧成过程中由于没有原位尖晶石的形成,因 而没有伴随体积膨胀,且 ρ -Al₂O₃ 结合剂在高温下完 全转化为 α -Al₂O₃ ,会促进烧结致密;此外,试样中加 入的预合成尖晶石亦有利于提高试样的抗渣侵蚀性 能。试样 B 在烧成过程中由于形成大量原位尖晶石 的,导致体积膨胀过大,组织结构疏松,从而引起渣渗 透和试样熔损增大。

360 NAHUO CALLAO / 耐火材料 2014 / 5 http://www.nhcl.com.cn









 Fig. 2 Slag corrosion (penetration) indexes of specimens

 对试样 A、B 进行显微结构和能谱分析如图 3 及

 表 4 所示。由图 3 及表 4 可以看出,试样 A 结构致

 密,气孔较少,试样 B 结构疏松,气孔多。试样 A 在

 被侵蚀的骨料周围形成六铝酸钙(CA₆) 层,CA₆ 又与

 渣中的 CaO 继续反应形成二铝酸钙(CA₂) 层;试样的

 基质中分布有针状的 CA₆ 和少量的复合尖晶石相

 ((Mg Mn ,Fe)(Al ,Fe) $_2O_4$),系统中的低熔点相主要

 为钙铝黄长石(C₂AS)。试样 B 和 LF 渣反应情况和

试样 A 的类似,反应层的骨料周围形成六铝酸钙 (CA₆)层 基质中均匀分布着较多晶粒细小的原位合 成复合尖晶石相((Mg,Mn,Fe)(Al,Fe)₂O₄),以及针 状或柱状的 CA₆,低熔点相主要为钙铝黄长石 (C₂AS)。试样 A 中复合尖晶石相的来源可能有两 种:引入的预合成尖晶石固溶渣中的 Mn²⁺、Fe²⁺、 Fe³⁺形成复合尖晶石固溶体;渣中的 MgO 与耐火材 料或渣中的 Al₂O₃反应生成二次尖晶石,然后固溶渣 中的 Mn²⁺、Fe²⁺、Fe³⁺形成复合尖晶石固溶体,反应 分别如公式(1) 和(2) 所示,公式中 R 代表耐火材料, S 代表熔渣。试样 B 中复合尖晶石相的来源则如公 式(2) 和(3) 所示,即二次尖晶石或原位合成尖晶石 固溶渣中的 Mn²⁺、Fe²⁺、Fe³⁺形成复合尖晶石固溶 体,但两种尖晶石相在扫描电镜图片中难以区分。

对比图 3(a) 和(b) 可以看出,试样 B 的气孔较 多,反应层的基质中分布着较多原位生成尖晶石。一 方面原位生成尖晶石特别是富铝原位尖晶石,由于晶 粒细小,表面活性大,在浇注料基质中分布均匀,因而 能够更有效地吸收渣中的 FeO 和 MnO,提高渣的黏 度,从而提高渣的抗侵蚀能力^[7-8]。但可能在本试验



361

http://www.nhcl.com.cn 2014/5 耐火材料/REFRACTORIES



图 3 试样反应层的显微结构形貌 Fig.3 Microstructure photographs of realtion layers of specimens

中由于 MgO 的加入量较多,试样基质中原位尖晶石 的生成量过多,导致试样的体积膨胀量过大,气孔率 增大,使得熔渣通过气孔的渗透速度大于通过液相渗 透和固相扩散,因而试样的抗渣渗透性能反而降 低^[9]。因此,在铝镁浇注料中 MgO 的加入量过大是 不合适的,需要在抗侵蚀性和体积稳定性之间达到 平衡。

$$\longrightarrow$$
 (Mg ,Mn ,Fe) (Fe ,Al) $_2O_4 _{\circ}$ (3)

2.3 试样与 LF 渣反应的热力学模拟

采用热力学软件 Factsage6.2 中的 Equilib 模块模 拟两组试样在1600 ℃、0.1 MPa 的条件下与 LF 渣的 反应情况。熔渣与耐火材料的反应速率模型如图 4 所示,其中 *S* 为渣的质量 *R* 为耐火材料的质量,定义 反应速率A = R/(R+S),且R+S=1 0 ≤ $A \le 1$ 。在模 拟过程中 *A* 值从 0 开始,每次递增 0.01,直到 *A* 值为 1 为止,该过程包含了熔渣与耐火材料所有组成的反 应。模拟中采用的数据库为 FToxid-SLAGA、FToxid-AlSp 和 FToxid-MeO_A。热力学模拟的计算结果如 图 5所示,试样 B 模拟计算中复合尖晶石的成分如 图 6所示。

表4 图3中各微区的EDS分析 Table 4 EDS analysis of micro zones in Fig.3

	微区	x/%							
坝日		Mg	Al	Si	Ca	Fe	Mn	0	一 初作
试样 A 骨料 反应层	1	—	40	—	—	—	—	60	刚玉
	2	—	37.34	—	3.33	—	—	59.33	六铝酸钙(CA ₆)
	3	—	33.29	—	8.39	—	—	58.32	二铝酸钙(CA ₂)
	4	—	16.01	9.52	15.70	—	—	58.76	钙铝黄长石(C ₂ AS)
	5	12.70	28.83	_	_	0.47	0.79	57.21	复合尖晶石 ((Mg _{0.88} Mn _{0.06} Fe _{0.03}) Al ₂ O _{3.97})
试样 B 骨料 反应层	6	—	40	—	—	—	—	60	刚玉
	7	—	37.26	—	3.42	—	—	59.32	六铝酸钙(CA ₆)
	8	—	16.37	9.59	15.15	—	—	58.89	钙铝黄长石(C ₂ AS)
	9	12.39	29.36	_	—	0.47	0.44	57.34	复合尖晶石 ((Mg _{0.84} Mn _{0.03} Fe _{0.03})Al ₂ O _{3.91})





由图 5(a) 可以看出,对于试样 A,当 A < 0.43 时,系统中只存在液相,说明此区域内为耐火材料的 直接溶解阶段,渣中的 Al₂O₃ 尚未达到饱和; 当 A = 0.43时,开始出现 CA₆ 相,此后随着 A 值的增大,CA₆ 含量增加且在 A = 0.62 时达到最大,液相量相应降 低; 0.62 < A < 0.9 时,CA₆ 含量减少,系统中开始析出

362 NAHUO CALLAO / 耐火材料 2014 / 5 http://www.nhcl.com.cn

刚玉相且含量逐渐增加,液相量继续降低但速率减小;A = 0.9时,系统中开始出现尖晶石相(AlSp),此后随着A值的增加,尖晶石和刚玉相含量增加,液相量降低但速率变大,表明尖晶石相的存在有利于抑制熔渣相的生成。由图 5(b)看出,试样 B 的尖晶石相在A = 0.48时已出现,液相量开始降低,CA₆在A = 0.51出现,在A = 0.69时 CA₆含量达到最大值,且刚玉相开始析出;此后随着A值的增加,CA₆含量减少,液相量降低但速率减小,刚玉和尖晶石相含量增加;在A = 0.93时,CA₆消失,刚玉和尖晶石相含量继续增加,液相量降低的速率又变大。









对比图 5(a) 和图 5(b) 可以看出,两组试样中尖 晶石的存在均对抑制熔渣相的生成有利,但试样 B 尖 晶石的生成量远大于试样 A 的,且生成范围广,这与 实际试验在试样B的显微结构中观察到尖晶石分布 范围较广、含量较多相吻合。由图 6 看出,试样 B 的 尖晶石成分中固溶有少量的 MnAl₂O₄ 和 FeAl₂O₄,这 与实际试验的结果一致。但是在对两组试样的热力 学模拟中没有二铝酸钙(CA₂)相,而实际试验时试样 的显微结构中可以观察到 CA₂ 相,这可能是由于试样 在实际的烧成过程中局部反应的不平衡导致的。

3 结论

(1)引入预合成 90 尖晶石的铝镁浇注料比引入 原位尖晶石的铝镁浇注料常温强度高,体积密度大, 显气孔率低,抗 LF 渣渗透和熔损性能优异。

(2) 铝镁浇注料中 MgO 的引入量较多时,在烧成 过程中反应生成大量原位尖晶石,对吸收渣中的 FeO、MnO 有利,但体积膨胀过大,对抗渣渗透性能 不利。

(3) 利用 Factsage 6.2 软件模拟计算熔渣与耐火 材料反应的结果与实际试验的结果吻合较好。

参考文献

- [1] Diaz L A ,Torrecillas R ,de Aza A H. Alumina-rich refractory concretes with added spinel ,periclase and dolomite: A comparative study of their microstructural evolution with temperature [J]. J Eur Ceram Soc 2005 25(9): 1499 – 1506.
- [2] Vessa T F ,Richter T ,Landy R A. Slag corrosion mechanisms of cement-free Al₂O₃-MgO castables [C]//Proc of UNITECR'97 ,New Orleans ,US ,1997: 23 - 32.
- [3] Braulio M A L ,Bittencourt L R M , Pandolfelli V C. Selection of binders for in situ spinel refractory castables [J]. J Eur Ceram Soc , 2009 29:2727 – 2735.
- [4] 吴秋玲. 无水泥 Al₂O₃-MgO 浇注料的渣蚀机理[J]. 国外耐火材
 料,1998 23(5):38-43.
- [5] 王黔平. 无水泥浇注料性能的改进[J]. 国外耐火材料,1998,23
 (3):27-29.
- [6] 刘国涛,吴晓,秦岩.ρ-Al₂O₃加入量对刚玉-尖晶石浇注料性能 的影响[C]//第十三届全国耐火材料青年学术报告会暨 2012 年六省市金属(冶金)学会耐火材料学术交流会论文集,郑州, 中国 2012:135-139.
- [7] Yung Chao Ko. Role of spinel composition in the slag resistance of Al₂O₃-spinel and Al₂O₃-MgO castables [J]. Ceram Int 2002 28: 805 - 810.
- [8] Sarpoolaky H , Zhang S , Lee W E. Corrosion of high alumina and near stoichiometric spinel in iron-containing silicate slags [J]. J Eur Ceram Soc 2003 23: 293 – 300.
- [9] 王玮.不同结合系统铝镁浇注料的性能研究[D]. 武汉: 武汉科 技大学 2009.

http://www.nhcl.com.cn 2014/5 耐火材料/REFRACTORIES 363

Interaction of LF slag and ρ -Al₂O₃ bonded alumina – magnesia castables/Li Yanhua , Han Bingqiang , He Hengxing ,Liu Yanshan ,Li Nan//Naihuo Cailiao. - 2014 A8(5) : 359

Abstract: Two batches of alumina-magnesia castables were prepared by using brown corundum (5 - 3 mm) and tabular corundum (3 - 1 and ≤ 1 mm) as aggregates fused white alumina (0.074 mm) fused magnesia (0.088 mm) and spinel powder (0.061 mm) as matrix ρ -Al₂O₃ as binder and adding 8 *mass*% 90 spinel and 7 *mass*% 97 fused magnesia ,respectively. Cold physical properties ,corrosion and penetration resistance to LF slag of the two castables were compared. Microstructures of the two kinds of corroded specimens were investigated with SEM and the corrosion process was thermodynamically simulated by software Factsage 6.2. The results show that: compared with the castable with 7 *mass*% 97 fused magnesia the alumina-magnesia castable containing 8 *mass*% 90 spinel has a higher cold strength a higher bulk density a lower apparent porosity and a better penetration resistance to LF slag at all temperatures; high MgO content in alumina-magnesia castables results in more *in-situ* formed spinel during firing ,expanding the volume ,which is not beneficial to slag penetration resistance; but the *in-situ* formed spinel is advantageous to absorbing FeO and MnO from the slag ,increasing the viscosity of the slag ,which is favorable to enhancing the slag corrosion resistance. The experimental results are in good agreement with the thermo-dynamic simulation results.

Key words: alumina-magnesia castables; ρ-alumina; spinel; slag resistance; thermodynamic simulation First author's address: The Key State Laboratory of Refractories and Metallurgy, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, Hubei, China

(上接358页)

Influence of charcoal addition on properties of porous mullite ceramics/Yuan Yongbing ,Liu Kaiqi ,Liu Yong-feng//Naihuo Cailiao. -2014 48(5):356

Abstract: Sintered mullite(0.25 - 0.3 mm), SiO₂ micropowder ,Al₂O₃ micropowder ,talc powder ,ball clay , amargosite ,methylcellulose and charcoal powder($\leq 0.044 \text{ mm}$) were used as main starting materials to improve the properties of porous mullite ceramics with charcoal powder as the pore former. The influences of charcoal powder addition (extra-added 0.2% A% 6% 8% ,10% and 12% ,respectively in mass ,the same hereinafter) on moldability of green bodies ,CCS of dried specimens ,CCS and AP of specimens treated at 1.400 °C for 3 h were studied ,and the microstructure of porous mullite specimens was analyzed. The results show that: the mullite green bodies with $\leq 8\%$ charcoal powder has good moldability; compared with the specimens without charcoal powder increasing ,the AP of the heat-treated specimens increases and CCS decreases. Thus ,the appropriate charcoal addition in porous mullite ceramics shall not be more than 8%. Key words: porous mullite; charcoal; addition; cold crushing strength; apparent porosity

First author's address: Beijing Key Laboratory of Advanced Ceramics and Refractories ,China Iron & Steel Research Institute Group ,Beijing 100081 ,China

364 NAHUO CALLAO / 耐火材料 2014 / 5 http://www.nhcl.com.cn