

文章编号:1671-6833(2011)01-0043-04

水泥对刚玉-尖晶石浇注料抗侵蚀性影响研究

贾全利, 叶方保, 钟香崇

(郑州大学 高温材料研究所, 河南 郑州 450052)

摘 要:以板状刚玉为骨料, 电熔白刚玉、电熔尖晶石、 Al_2O_3 微粉和纯铝酸钙水泥为基质, 研究了纯铝酸钙水泥加入量对刚玉-尖晶石浇注料抗侵蚀性能的影响。结果表明:纯铝酸钙水泥加入量为4%时, 浇注料的侵蚀、渗透指数最大, 抗渣侵蚀性能最差;水泥含量 $\geq 6\%$ 时抗渣侵蚀、渗透指数明显下降, 抗渣性逐渐改善。水泥加入量影响浇注料的抗侵蚀性能主要与基质中的物相组成和显微结构有关。随水泥加入量的增加, 水泥中的CaO与 Al_2O_3 反应形成六铝酸钙, 基质中刚玉的含量减少;渣中的CaO与刚玉颗粒反应形成六铝酸钙, 产生体积膨胀堵塞气孔, 抑制了渣的渗透, 使得抗渣侵蚀性能得到改善。

关键词:纯铝酸钙水泥;抗侵蚀性能;刚玉-尖晶石浇注料;六铝酸钙

中图分类号: TQ175.1

文献标志码: A

0 引言

纯铝酸钙水泥结合的刚玉-尖晶石浇注料具有优良的高温强度、抗侵蚀性能, 在大型精炼钢包包衬和作为透气砖用材料方面得到了广泛应用^[1-3]。Chan等^[4]研究表明:随CaO含量的增加(1.36%、1.70%和2.04%), 浇注料在1400℃的高温抗折强度逐渐增加, 1500℃的高温强度明显高于1400℃时的高温强度。文献[5]研究表明随纯铝酸钙水泥加入量增加刚玉-尖晶石浇注料的抗热震性能提高。田守信等^[6]研究表明:对于转炉钢包渣和转炉末期渣, 随着水泥含量的增加, 刚玉-尖晶石的抗渗透性增强, 抗熔蚀性变差。目前纯铝酸钙水泥结合高纯刚玉-尖晶石浇注料在抗精炼钢包渣方面的研究报道较少, 笔者研究了纯铝酸钙水泥加入量对刚玉-尖晶石浇注料抗精炼钢包渣侵蚀性能的影响。

1 实验部分

实验用原料为板状刚玉(6~3 mm、3~1 mm和1~0 mm)、电熔白刚玉粉(<0.088 mm和<0.044 mm)、电熔尖晶石(<0.044 mm)、 Al_2O_3 微粉($d_{50}=1.2\text{ }\mu\text{m}$)、纯铝酸钙水泥(Secar 71)等。

浇注料中骨料与基质的质量比为70:30。基质中固定 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 微粉的加入量为6%, 电熔尖晶石细粉为10%, 用水泥等量替代电熔白刚玉细粉(<0.044 mm), 其加入量分别为2%、4%、6%、8%和10%, 对应试样编号为C2、C4、C6、C8和C10, 试样的常规性能指标见文献[5]。

抗渣实验用坩埚法, 坩埚外形尺寸为 $\varphi 50\text{ mm}\times 50\text{ mm}$, 内孔为 $\varphi 20\text{ mm}\times 25\text{ mm}$ 。110℃烘干的坩埚先经1600℃保温3h预烧, 然后装精炼钢包渣(渣的主要成分质量分数为/%:CaO:52.31, SiO_2 :14.36, Fe_2O_3 :14.3, Al_2O_3 :7.79, MnO :2.36)20g在1600℃保温3h进行实验, 待坩埚自然冷却后沿中轴线剖开, 测量侵蚀和渗透面积, 比较不同试样的抗渣性能, 并用扫描电镜进行显微结构和微区成分分析。

2 结果与讨论

2.1 试样的抗渣侵蚀性能

图1为在1600℃经3h抗渣侵蚀后坩埚剖面照片, 由图1可以看出所有坩埚外形完整, 在渣-气-材料界面处有轻微侵蚀, 其中纯铝酸钙水泥为2%的C2试样有少量侵蚀和渗透, 坩埚内残渣较多, 水泥加入量从2%增加到4%时, 侵蚀和

收稿日期:2010-08-03;修订日期:2010-09-11

基金项目:河南省基础与前沿技术研究计划资助项目(092300410065);河南省教育厅自然科学基金资助项目(2009B430012)

作者简介:贾全利(1972-),男,河南周口人,博士,郑州大学副教授。主要从事高温功能材料方面的研究, E-mail: jiaquanli@zzu.edu.cn.

渗透面积明显增加,坩埚中的残渣明显减少,抗渣性变差;水泥为6%时试样的侵蚀、渗透面积以及残渣与C2试样相当;当水泥为8%~10%时,侵蚀和渗透面积明显减少,残渣逐渐增加.由表1可以看出,水泥加入量为4%时侵蚀、渗透指数最大,其抗渣侵蚀性能最差(目前不清楚抗侵蚀性能下降的原因),水泥含量 $\geq 6\%$ 时抗渣侵蚀、渗透指数明显下降,抗渣性逐渐改善.

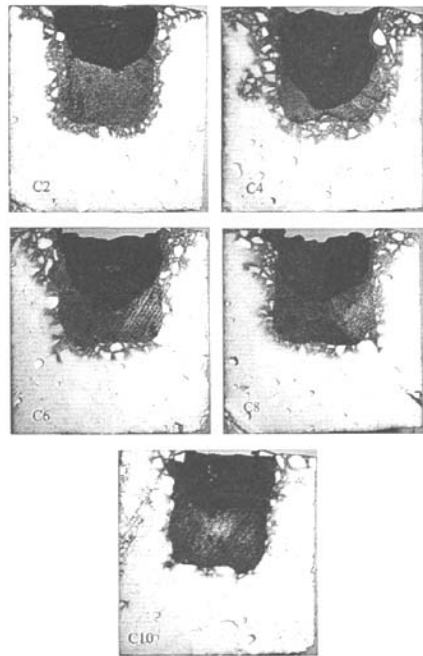


图1 渣侵蚀后坩埚剖面照片

Fig.1 Photos of crucibles after slag corrosion tests

表1 渣蚀后试样的抗侵蚀性能参数

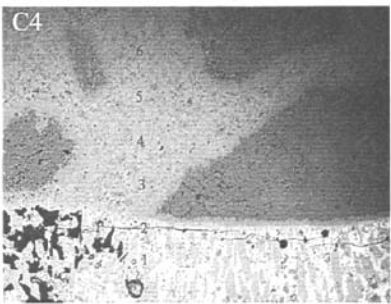
Tab.1 Parameters of specimens after slag corrosion resistance

项目	C2	C4	C6	C8	C10
侵蚀面积/mm ²	290	354	285	200	195
渗透面积/mm ²	200	350	190	145	76
渗透深度/mm	3.5	5.5	3.0	2.0	1.0
侵蚀指数/%	14.50	17.70	14.25	10.00	9.98
渗透指数/%	10.00	17.50	9.5	7.25	3.78

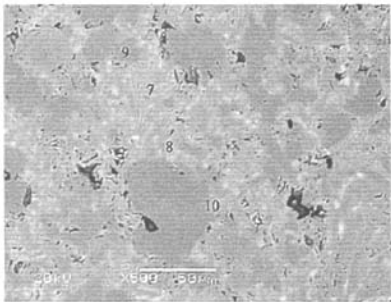
2.2 渣侵蚀后试样的显微结构分析

用扫描电镜对渣侵蚀后的试样进行了显微结构分析.图2为C4试样渣蚀后的显微结构照片.由图2(a)可以看出渣层存在裂纹和孔洞,白色的低熔相填充在灰色柱状晶体之中.EDS分析白色的低熔相为固溶有Fe、Mn的钙黄长石(C_2AS)(图2(a)中点1);灰色的长柱状晶体为固溶有

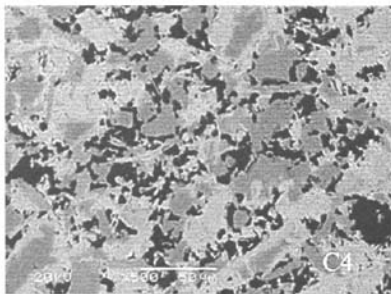
Fe、Mn的六铝酸钙(CA_6)(图2(a)中点2).图2(b)为侵蚀层基质的SEM照片.与原砖层基质的SEM照片相比,侵蚀层非常致密,气孔较少.图中深灰色小颗粒为固溶有Mn、Fe离子的尖晶石(见图2(b)中点9).颗粒之间被灰色的固溶Fe离子的 CA_6 (见图2(b)中点7)和白色的低熔物 C_2AS 所填充,刚玉颗粒的周围有少量的Ca、Fe与刚玉颗粒反应(见图2(b)中点10).图2(c)为原砖层的500倍的SEM照片,气孔、粒状尖晶石、刚玉颗粒及粒状、长条状和板状的六铝酸钙在基质中分布均匀.



(a) 35 倍



(b) 500 倍



(c) 500 倍

图2 渣侵蚀后C4试样的显微结构照片

Fig.2 SEM photographs of Sample C4 after slag corrosion

表 2 图 2 中各点摩尔分数的能谱分析结果
Tab.2 EDS results of points in Fig. 2

点	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	MnO	Fe ₂ O ₃
1	9.28	40.03	12.84	33.83	1.02	3.00
2	17.18	43.90	9.10	25.34	1.25	3.23
3	12.36	66.85	2.45	15.34	0.74	2.26
4	11.92	68.01	2.64	14.43	1.14	1.86
5	0.13	0.59	0.02	0.14	0.01	0.02
6	14.68	66.66	3.09	13.38	0.67	1.52
7	1.53	81.79	1.28	14.92	—	0.49
8	1.41	75.63	6.86	15.82	—	0.28
9	17.11	58.80	13.93	9.57	—	0.58
10	—	97.95	—	1.72	—	0.33

图 3 为 C10 试样渣蚀后的显微结构照片。由图 3(a)可以看出渣层存在裂纹和孔洞,白色的低熔相填充在灰色柱状晶体之中。EDS 分析可知,白色的低熔相为固溶有 Fe、Mn 的钙黄长石(C₂AS)(图 3(a)中点 1);灰色的长柱状晶体为六铝酸钙(CA₆)(图 3(a)中点 2)。侵蚀层厚度约为 1.0 mm,在刚玉颗粒的周围有厚度为 50~100 μm 的环状物包裹,其结构较致密,结合能谱分析可知其为六铝酸钙(图 3(a)中点 3)。对比水泥含量较低的 C4 试样,可以看出随水泥加入量的增加,渣蚀后侵蚀层中包裹刚玉颗粒的“CA₆ 环”的厚度逐渐增加。根据文献[3]可知,基质中的氧化铝已全部反应生成了铝酸钙,渣中的 CaO 只能与刚玉颗粒反应生成 CA₆,产生较大的体积膨胀堵塞气孔。图 3(b)为侵蚀层基质 500 倍的显微结构照片,图中深灰色小颗粒为固溶有 Mn、Fe 离子的尖晶石(图 3(b)中点 8)、固溶 Fe 离子的 CA₆(图 3(b)中点 7)和白色的低熔物 C₂AS(图 3(b)中点 9)。与图 2(b)相比较,侵蚀层相对疏松,气孔较多,表明其侵蚀程度较轻。图 3(c)为原砖层的 SEM 照片,粒状尖晶石、刚玉颗粒和板状的六铝酸钙在基质中均匀分布。

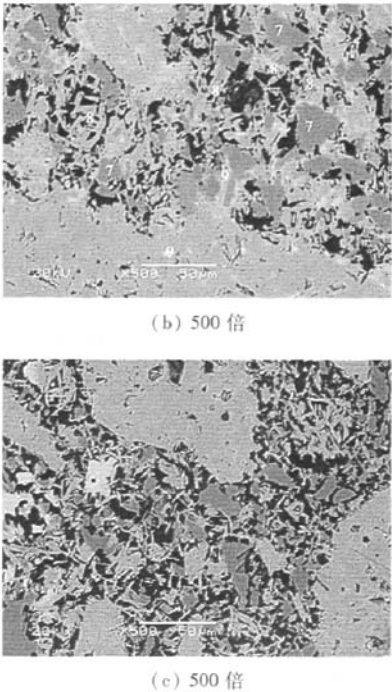
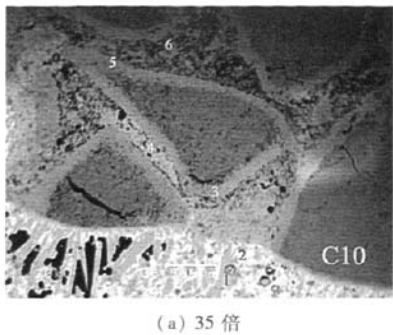


图 3 渣侵蚀后 C10 试样的显微结构照片
Fig.3 SEM photographs of Sample C10 after slag corrosion

表 3 图 3 中各点摩尔分数的能谱分析结果
Tab.3 EDS results of points in Fig. 3

点	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	MnO	Fe ₂ O ₃
1	—	63.24	1.25	34.20	—	1.31
2	7.85	64.12	—	26.03	0.41	1.59
3	1.54	80.77	1.96	14.81	—	0.92
4	7.01	61.98	1.17	27.88	0.81	1.15
5	6.00	74.77	3.66	14.85	—	0.73
6	18.17	67.91	3.58	9.85	—	0.48
7	45.33	52.82	—	0.37	0.69	0.80
8	4.01	82.35	—	13.27	—	0.37
9	1.91	62.96	9.58	23.98	—	1.56

水泥加入量影响浇注料的抗渣性主要与基质中的物相组成和显微结构有关。随 CaO 含量的增加,基质中反应生成的铝酸钙逐渐增加,氧化铝含量逐渐减少,生成了更多板状或片状的六铝酸钙,改善了浇注料的显微结构,提高了浇注料的抗热震性^[5]。当渣侵入时,渣中 CaO 首先与基质中的 Al₂O₃ 反应生成高熔点的 CA₆ 等。当基质中 Al₂O₃ 不足时(水泥>6%),CaO 与刚玉颗粒反应生成铝酸钙(见图 3),导致体积膨胀,堵塞气孔,由于 CA₆ 为高熔点相,抑制熔渣的进一步渗透,渣中的 Fe、Mn 被尖晶石吸收形成复合尖晶石;随着渣

中CaO含量的不断降低, SiO₂含量增加熔渣的黏度增大, 熔渣的渗透能力不断降低, 抗侵蚀性能得到改善^[7].

3 结论

随纯铝酸钙水泥加入量从2%增加到4%, 刚玉-尖晶石浇注料的侵蚀、渗透指数增加, 抗侵蚀性能变差; 水泥含量≥6%时浇注料的抗渣侵蚀、渗透指数明显下降, 抗渣性逐渐改善.

水泥加入量对浇注料抗渣性的影响, 主要与基质中的物相组成和显微结构有关. 随水泥加入量的增加, 基质中生成了更多板状或片状的六铝酸钙, 基质中刚玉含量逐渐降低; 渣中的CaO与刚玉颗粒反应形成铝酸钙, 使得体积膨胀堵塞气孔, 抑制了渣的渗透, 使得抗侵蚀性能得到改善.

参考文献:

- [1] ETO S, JONO K, MORI J, et al. Effect of CaO content on the properties of alumina - spinel castable for steel Ladle [C]. Proceedings of UNITECR '93, Sao Paulo, Brazil, 1993; 1289 - 1300.
- [2] CHEN S W, CHENG M Y, LIN S J, et al. Thermal characteristics of Al₂O₃ - MgO and Al₂O₃ - spinel castables for steel ladles [J]. Ceramics International, 2002, 28(7): 811 - 817.
- [3] MOHD B, MISHRA N K, PANI K C, et al. Studies on purging plug behavior in various steel treatment ladles [C]. Proceeding of UNITECR '2003, Tokyo, 2003; 472 - 476.
- [4] CHAN C F, KO Y C. Effect of CaO content on the hot strength of alumina - spinel castables in the temperature range of 1 000 °C to 1 500 °C [J]. J Am Ceram Soc, 1998, 81(11): 2957 - 2960.
- [5] 贾全利, 叶方保, 钟香崇. 纯铝酸钙水泥对刚玉-尖晶石浇注料性能的影响 [J]. 硅酸盐通报, 2008, 27(6): 1104 - 1108.
- [6] 田守信, 陈荣荣, 姚金甫, 等. 水泥含量对高纯铝尖晶石自流浇注料性能的影响 [J]. 耐火材料, 2003, 37(5): 252 - 255.
- [7] KORGUL P, WILSON D R, LEE W E. Microstructural analysis of corroded alumina - spine castable refractories [J]. J Eur Ceram Soc, 1997, 17: 77 - 84.

Effects of Cement Addition on the Slag Resistance of Alumina-spinel Castables

JIA Quan-li, YE Fang-bao, ZHONG Xiang-chong

(High Temperature Ceramics Institute, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052, China)

Abstract: Alumina-spinel castables were prepared by using tabular alumina as aggregates, fused white corundum, fused spinel, ultra-fine alumina and calcium aluminate cement (CAC) as matrix. Effect of calcium aluminate cement on the slag resistance of alumina-spinel castables was investigated. The results show that the penetration and corrosion index of specimens increase with increase in CAC content from 2% to 4%, indicating that slag resistance of specimens deteriorated. Slag resistance of castables is improved with increase in CAC content from 4% to 10%. The influence of CAC on the slag resistance of specimens is mainly correlated to the phase compositions and microstructure of matrix in castables. The calcium hexaluminate (CA₆) formed by CaO reacting with Al₂O₃, which leads to decrease the content of alumina in the matrix; CaO in slag reacts with alumina aggregates to form CA₆, which results in volume expansion and pore size reduction, and consequently prevent slag penetration into the matrix.

Key words: calcium aluminate cement; slag resistance; alumina-spinel castable; calcium hexaluminate