

CaCl₂ 对高炉用 β-SiAlON 结合刚玉耐火材料的侵蚀

□ 黄朝晖¹⁾ 潘伟¹⁾ 孙加林²⁾ 王金相^{2,3)} 洪彦若²⁾

1)清华大学材料科学与工程系 北京 100084

2)北京科技大学材料科学与工程学院

3)洛阳耐火材料研究院

摘要 在还原气氛及碱金属(钾)共存条件下,进行了CaCl₂对高炉用β-SiAlON结合刚玉耐火材料在930℃、1200℃和1500℃下侵蚀行为的研究,测试并计算了CaCl₂作用前后试样的质量变化、气孔率变化、体积密度变化和常温抗折强度变化。并对侵蚀后的试样进行显微结构观察和EDAX分析。结果表明:在低于1200℃时,CaCl₂基本没有与β-SiAlON结合刚玉耐火材料试样发生反应;1500℃时,Ca²⁺与试样工作面反应生成六铝酸钙(CA₆)和玻璃相,试样工作层原有的致密结构遭到破坏,造成试样的强度下降了约23%;SEM研究发现,Cl⁻基本未参加对材料的侵蚀反应,低温下以KCl析出。

关键词 刚玉耐火材料,β-SiAlON,高炉,CaCl₂,侵蚀机理

对炼铁烧结矿喷洒微量CaCl₂溶液可以改善烧结矿的低温还原粉化率,但进入高炉内的CaCl₂影响着炼铁工艺参数和高炉寿命。采用喷洒CaCl₂的烧结矿后,除了排出炉体外的气体中Cl⁻浓度和铁渣中Ca²⁺浓度有所增加外,在高炉内衬耐火材料表面富集物中,Cl⁻浓度也有所增加^[1]。该富集物中Cl⁻会不会对耐火材料产生侵蚀,进而影响耐火材料内衬的工作寿命,在此方面国内外的研究报道尚少。从高炉长寿的目的出发,在模拟高炉还原气氛和碱金属(钾)共存条件下,针对大中型高炉用系列高级耐火材料,研究了CaCl₂对β-SiAlON结合刚玉耐火材料的侵蚀行为。

1 实验方法

β-SiAlON结合刚玉耐火材料的试样制备与文献[2]采用的方法相同。考虑到实际生产条件下高炉中存在有水蒸气,高温水蒸气会和β-SiAlON结合刚玉耐火材料中的β-SiAlON发生氧化反应,因此,将制备

好的β-SiAlON结合刚玉耐火材料试样预先经过1400℃30h水蒸气氧化处理,以便更好地模拟在高炉工作环境中耐火材料的工作表面。

水蒸气氧化预处理后的试样用工业无水K₂CO₃、焦炭粉和工业CaCl₂的混合粉(K₂CO₃:CaCl₂:C=2:2:1,质量比)掩埋填实于SiC质坩埚中。坩埚加盖密封后置于电炉中分别在930℃、1200℃和1500℃下保温10h进行CaCl₂的侵蚀试验。测定CaCl₂作用前后试样的质量变化、气孔率变化、体积密度变化、常温抗折强度变化及显微结构变化等。

2 实验结果

与CaCl₂作用前后试样的性能变化见表1。从表1可见,试样在各试验温度下都有少量增重。试样的常温抗折强度在930℃和1200℃基本没有变化,在1500℃下急剧下降。说明在1500℃的高温下,CaCl₂在K₂CO₃与C共存的条件下对β-SiAlON结合刚玉耐火材料产生了侵蚀,影响了材料的强度。

表1 不同温度下CaCl₂侵蚀后试样的性能变化
Table 1 The change rate of the properties of specimens attacked by CaCl₂ at different temperatures %

温度/℃	质量变化率	气孔率变化率	体积密度变化率	常温抗折强度变化率
930	+3.3	-26.7	+1.1	+0.71
1200	+4.6	-10.3	+0.3	+0.2
1500	+5.1	-24.3	+1.0	-23.8

注: +表示增加, -表示减少。

3 显微结构研究及讨论

930℃时,受CaCl₂作用后试样的SEM显微结构观察结果示于图1。试样从表层(照片上部)到内部都维持原始结构未变,材料基本没有受影响。

* 黄朝晖:男,1963年生,博士(后),高级工程师。

收稿日期:2003-10-13

编辑:李光辉

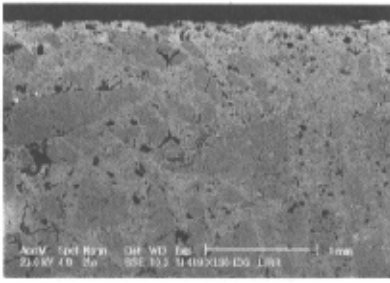


图1 930 °C下受CaCl₂作用后试样的SEM照片
Fig.1 SEM photograph of specimen attacked by CaCl₂ at 930 °C

1200 °C时,受CaCl₂作用后试样的SEM照片示于图2。图2上部为试样的侵蚀工作面,被侵蚀后反应层厚约0.8 mm,反应程度比较轻微。结合能谱分析,得到的反应产物为极少量的含钾、钙硅酸盐的玻璃相和钙长石类矿物,其形貌表现为基质部分和刚玉颗粒周围极少量的灰白相。从图2看,照片下部试样内部的基质部分β-SiAlON相与刚玉颗粒仍保持良好的结合程度。可以得出:在1200 °C下,试样受到轻微侵蚀,但试样基本保持原有强度。

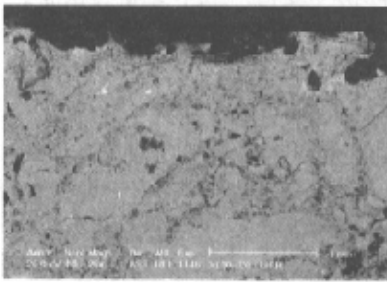


图2 1200 °C下受CaCl₂作用后试样的SEM照片
Fig.2 SEM photograph of specimen attacked by CaCl₂ at 1200 °C

图3为1500 °C时在K₂CO₃和C共存条件下,试样与CaCl₂作用后工作表面的SEM照片。图3上部为试样的侵蚀工作面,可以清楚地看出试样表面明显被侵蚀,反应层的厚度约2.0mm左右。反应产物的

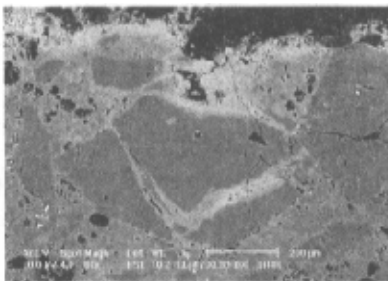


图3 1500 °C下受CaCl₂作用后试样工作表面的SEM照片
Fig.3 SEM photograph of the working surface of specimen attacked by CaCl₂ at 1500 °C

EDAX 分析结果为:Al₂O₃ 29.34%,SiO₂29.66%,CaO 41.00%。刚玉颗粒之间的基质被侵蚀而形成了空洞使得刚玉颗粒部分失去结合相,造成试样强度损失23.8%。照片下部试样的原始结构保持不变。在试样中未发现Cl⁻参与反应而生成的物质。

对在1500 °C下CaCl₂侵蚀后试样的反应层进行了光学显微镜观察,发现侵蚀后试样断面可分为两个区域:即工作带和未变区,见图4。

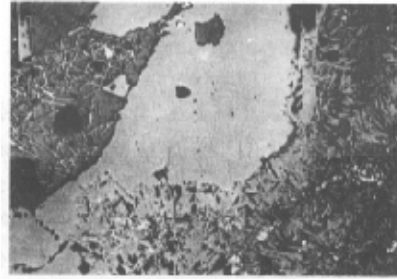


图4 1500 °C下试样反应层的光学显微照片
Fig.4 Optical micrograph of the reaction layer of specimen attacked by CaCl₂ at 1500 °C

未变区:即试样未受到侵蚀变化的区域,不同粒径的电熔刚玉颗粒约占未变区总量的70%。刚玉晶体包裹有β-Al₂O₃柱状晶体,长径×短径为(20~50) μm×10 μm,约占总量的5%~10%。基质由电熔刚玉小颗粒和β-SiAlON构成。β-SiAlON由柱状的小晶体粒子聚集而生,β-SiAlON反射率较高,矿物相呈网状断续相连。

工作带:玻璃相侵入深度为1800~2880 μm,反应产物为六铝酸钙或钙铝榴石,六铝酸钙与柱状刚玉聚集而生。β-SiAlON包裹刚玉颗粒,玻璃相充填在β-SiAlON和刚玉之间,β-SiAlON相占总量的15%~20%,玻璃相在此带占25%~30%。同时,距试样工作表面深处约2100 μm有新生柱状SiAlON出现,其长径×短径为(86~20) μm×(1~2) μm。此区域还伴生有莫来石,它自玻璃相中析出,长径×短径为(5~40) μm×(1~3) μm,占玻璃相的30%~40%。电熔刚玉颗粒周边向工作面一侧形成密集的六铝酸钙(CA₆)区,六铝酸钙(CA₆)柱状晶体长径×短径为(2.0~40) μm×(3~5) μm。电熔刚玉另一侧(图4左侧)基质内形成新生柱状SiAlON聚集区,晶体尺寸为(15~35) μm×(1~3) μm,其间玻璃相约占40%。分析认为,该区域新生成的柱状SiAlON应该是高温下β-SiAlON在液相中的二次结晶和长大所致。

CaCl₂在高炉生产中除了用于改善烧结矿的低温还原粉化率外,也有将CaCl₂作为排碱剂引入高炉内

的报道^[3]。CaCl₂在高炉内能够与碱金属的硅酸盐生成 KCl 或 NaCl,主要化学反应见文献 [4]。结合相关反应的热力学计算可知,所列的化学反应在 1200 °C ~ 1500 °C 能够进行,反应产物都出现有 KCl 和 NaCl。NaCl 和 KCl 在高温下具有较高的平衡蒸气压力^[1,3],这使得碱金属氯化物在高温下以气相形式存在,而且很容易渗透到耐火材料的孔隙内部。本实验研究中,在 K₂CO₃和 C 共存条件下,高温下 Cl⁻实际上与 K⁺反应生成了 KCl,Cl⁻没有直接参与 β-SiAlON 结合刚玉耐火材料的侵蚀反应。KCl 渗透到试样孔隙内并在常温下析晶。图 5 为 1500 °C 时,CaCl₂作用后试样孔隙内析晶的 KCl 形貌(图中的白色)。结合图 5 和各温度下侵蚀试样的显微结构,未发现 KCl 对试样造成的侵蚀现象。

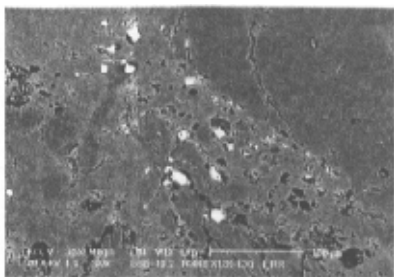


图 5 1500 °C 下试样内 KCl(白色)在室温下的析晶形貌
Fig.5 Micrograph of KCl(white) in the pore of the specimens at room temperature (attacked by CaCl₂ at 1500 °C)

综上所述,在 1500 °C 下, CaCl₂与 β-SiAlON 结合刚玉耐火材料的作用行为是:Ca²⁺与 β-SiAlON 结合刚玉耐火材料中的 Al₂O₃和 SiO₂(β-SiAlON 氧化反应

的产物)反应,在试样表面生成六铝酸钙(CA₆)、玻璃体长石类矿物相,使得材料表层原有的致密结构逐渐疏松,影响了 β-SiAlON 结合刚玉耐火材料的性能和结构,造成 β-SiAlON 结合刚玉耐火材料的强度下降。Cl⁻没有参与试样的侵蚀反应。这里也证明了 β-SiAlON 被氧化而影响 β-SiAlON 结合刚玉耐火材料的化学稳定性。

4 结论

(1)在 K₂CO₃与 C 共存条件下, CaCl₂与高炉用 β-SiAlON 结合刚玉耐火材料在 930 °C、1200 °C 时基本没有发生侵蚀反应;在 1500 °C 下, Ca²⁺与试样反应生成六铝酸钙(CA₆)和玻璃体长石类矿物相,破坏了材料表面的致密结构,使得试样的强度有较大下降。

(2)在各试验条件下侵蚀后的试样中未发现含有 Cl⁻参与侵蚀反应而生成的物质。说明 Cl⁻基本未参与对 β-SiAlON 结合刚玉耐火材料的侵蚀反应,而是在低温下以 KCl 析出。

参考文献

- 1 黄朝晖. β-SiAlON - Al₂O₃ - SiC 系复相材料的制备、性能及显微结构研究:[博士学位论文]. 北京:北京科技大学,2002
- 2 Huang Z H, Sun J L, Wang J X, et al. β-SiAlON - Al₂O₃ - SiC composite refractories. *Key Engineering Materials*, 2002, 224 ~ 226; 275 ~ 280
- 3 周世倬, 许汝雄. 包钢高炉炉瘤及炉渣排碱实验研究. *钢铁*, 1982, 17(9): 1 ~ 8
- 4 黄朝晖, 潘伟, 孙加林, 等. 高炉用 β-SiAlON - SiC 复相材料与 CaCl₂的作用行为. *稀有金属材料与工程*, 2002, 31(Supple): 473 ~ 476

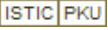
Erosion behavior of CaCl₂ to β-SiAlON bonded corundum refractories for blast furnace/Huang Zhao-hui, Pan Wei, Sun Jialin, et al//Naihuo Cailiao. -2004, 38(1): 1

The erosion behaviors of CaCl₂ to β-SiAlON bonded corundum refractories in reducing atmosphere with alkali metals at 930 °C, 1200 °C and 1500 °C respectively were studied, the changes in mass, apparent porosity, bulk density and CMOR of the specimens after attacked by CaCl₂ were determined and calculated, the microstructure observation and EDAX analysis to the attacked specimens were also conducted. The results reveal that the specimens show good resistance to CaCl₂ below 1200 °C, and the strength of the specimens goes down about 23% after attacked at 1500 °C due to the structure damage caused by reaction between Ca²⁺ and the specimen forming mineral phase as CA₆ and glass. The Cl⁻ has hardly reacted with the specimen at high temperature and exists in form of KCl at room temperature.

Key words: Corundum refractories, β-SiAlON, Blast furnace, Calcium chloride, Erosion mechanism

Author's address: Department of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China

CaCl₂对高炉用β-SiAlON结合刚玉耐火材料的侵蚀

作者: [黄朝晖](#), [潘伟](#), [孙加林](#), [王金相](#), [洪彦若](#)
作者单位: [黄朝晖, 潘伟\(清华大学材料科学与工程系, 北京, 100084\)](#), [孙加林, 洪彦若\(北京科技大学材料科学与工程学院\)](#), [王金相\(北京科技大学材料科学与工程学院; 洛阳耐火材料研究院\)](#)
刊名: [耐火材料](#) 
英文刊名: [REFRACTORIES](#)
年, 卷(期): 2004, 38(1)
被引用次数: 2次

参考文献(4条)

1. [黄朝晖](#) β-Sialon-Al₂O₃-SiC系复相材料的制备、性能及显微结构研究[学位论文] 2002
2. [Huang Z H; Sun J L; Wang J X](#) β-SiAlON - Al₂O₃ - SiC composite refractories[外文期刊] 2002(224/226)
3. [周世倬; 许汝雄](#) 包钢高炉炉瘤及炉渣排碱实验研究 1982(09)
4. [黄朝晖; 潘伟; 孙加林](#) 高炉用β-SiAlON-SiC复相材料与CaCl₂的作用行为 2002(ZK)

本文读者也读过(10条)

1. [薄壁金刚石钻头的研制和在电熔锆刚玉耐火材料中的应用](#)[期刊论文]-[超硬材料工程](#)2006, 18(3)
2. [张洪雷. 徐国涛. 王悦. 刘国明](#) 高炉硬质压入修补料的研究与应用[会议论文]-2005
3. [何金桥. 陈冬林. 曾竞. HE Jin-qiao. CHEN Dong-lin. ZENG Jing](#) 刚玉质耐火板上灰沉积量对结渣的影响[期刊论文]-[硅酸盐通报](#)2011, 30(2)
4. [邹慧宁. 程金树. 李宏](#) 谈池壁耐火材料侵蚀对微晶玻璃结构性能影响的研究[期刊论文]-[云南建材](#)2002(2)
5. [黄足兵. 马钢](#)2500 m³高炉压入造衬实践[期刊论文]-[炼铁](#)2000, 19(4)
6. [李勇. 薄钧. 张建芳. 刘雄章](#) 大型高炉用非氧化物复合耐火材料的演变及性能[期刊论文]-[耐火材料](#)2009, 43(2)
7. [李宏. 程金树. 邹慧宁](#) 电熔AZS砖侵蚀对CAS系统微晶玻璃质量影响的研究[会议论文]-2003
8. [许文年. 夏振尧. 周宜红. 戴方喜. XU Wen-nian. XIA Zhen-yao. ZHOU Yi-hong. DAI Fang-xi](#) 植被混凝土无侧限抗压强度试验研究[期刊论文]-[水利水电技术](#)2007, 38(4)
9. [程金树. 李宏. 汤李缨](#) CaO-AL₂O₃-SiO₂系统微晶玻璃熔化过程对池壁耐火材料电熔锆刚玉砖侵蚀行为的研究[会议论文]-2001
10. [李化建. 孙恒虎. 肖雪军](#) 植被混凝土的研究[会议论文]-

引证文献(2条)

1. [陈伟鹏](#) 废塑料作为高炉喷吹辅助燃料的基础性研究[学位论文]硕士 2005
2. [巩甘雷](#) 氮化物耐火材料凝胶注模成型及其性能的研究[学位论文]博士 2005

本文链接: http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical_nhcl200401001.aspx