

不同耐火原料的耐碱腐蚀性能分析

谢 静¹, 顾华志¹, 段 辉¹, 邵志君², 李洪明², 孙光思¹

(1. 武汉科技大学耐火材料与高温陶瓷国家重点实验室培育基地, 湖北 武汉, 430081;

2. 宜兴市炉顶密封工程有限公司, 江苏 宜兴, 214225)

摘要: 采用快速圆片试验法, 对白刚玉、板状刚玉、红柱石、 $\text{CaAl}_2\text{O}_7/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ (CA_2/MA) 复相材料、富铝镁铝尖晶石 AR90 和 AR78 试样进行热力学分析和显微结构观察, 研究其耐碱腐蚀性能。结果表明, AR90、AR78 和 CA_2/MA 与碱盐反应后生成了少量的低密度钾 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($\text{K}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$) 和 $\text{KMg}_2\text{Al}_5\text{O}_{25}$, 所引起的体积膨胀较小, 线变化率满足耐碱腐蚀标准; 板状刚玉、白刚玉和红柱石与碱盐反应后生成了大量的低密度化合物 $\text{K}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 KAlSiO_4 , 所引起的体积膨胀较大, 线变化率不满足耐碱腐蚀标准。

关键词: 镁铝尖晶石; 刚玉; 红柱石; 耐碱腐蚀性能

中图分类号: TB333 文献标志码: A 文章编号: 1674-3644(2014)06-0428-04

碱回收炉炉衬材料^[1-2]无铬化是指用不含铬的炉衬耐火材料取代镁铬质炉衬材料。镁铝尖晶石砖对窑炉内气氛的敏感性较低, 热震稳定性及抗碱、硫和氯的反应能力好。镁铝尖晶石砖在水泥回转窑上的使用寿命比普通镁铬砖长 2~3 倍^[3]。刚玉热力学强度高、抗热震性能和化学稳定性好。姜永奇^[4]对不同制作材料的钢包抗渣蚀性能研究发现, 熔渣对白刚玉的侵蚀与渗透最小, 棕刚玉次之, 特级矾土熟料最差。曹建湘^[5]对铅锌密闭鼓风炉用红柱石砖研究结果显示, 红柱石砖抗热震性能优良, 高温强度高。本文对镁铝尖晶石、刚玉和红柱石等耐火原料进行耐碱腐蚀性能试验, 旨在为强耐碱腐蚀性能耐火材料的研发提供指导意见。

1 试样制备及试验方法

试验原料为: 富铝镁铝尖晶石 (AR90)、富铝镁铝尖晶石 (AR78)、白刚玉、板状刚玉和红柱石, 粒度 $d \leq 0.088 \text{ mm}$; CA_2/MA 复相材料^[6]经实验预合而成, 粒度 $d \leq 0.088 \text{ mm}$ 。碱盐由 KCl 、 K_2CO_3 和 K_2SO_4 按 1:1:1 的质量比组成, 其中 KCl 的纯度为 99.5%, K_2CO_3 和 K_2SO_4 的纯度均为 99.0%。采用快速圆片试验法, 其耐碱腐蚀标准是线变化率为 $-2\% \sim 2\%$ ^[7]。分别将各原料

与碱盐按 7:3 (质量比) 的配比混匀, 在行星球磨机上干法混磨 1 h ($258 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$), 在液压机上以 100 MPa 压力压制成 $\phi 50 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ 的试样, 经 110 °C 干燥 24 h, 于 1300 °C 下保温 5 h 备用。

按 GB/T5988—2007 测量试样加热永久线变化率 (L_c), 并进行热力学分析, 分别用 X 射线衍射仪 (X'Pert Pro, Philips) 和扫描电镜 (Philips, XL-30-TMP) 对试样进行物相分析和显微结构分析。

2 试验结果与分析

2.1 线变化率

试样线变化率如表 1 所示。

表 1 含碱盐试样线变化率

Table 1 Linear change of the samples after alkali erosion

试样	$L_c/\%$	试样	$L_c/\%$
白刚玉	4.41	AR78	1.69
板状刚玉	5.61	AR90	0.62
红柱石	5.08	CA_2/MA	0.44

由表 1 中可知, AR78、AR90 和 CA_2/MA 复相材料试样的线变化率较小, 均满足耐碱腐蚀标准 ($-2\% \sim 2\%$)。板状刚玉、白刚玉和红柱石试样的线变化率较大, 均不满足耐碱腐蚀标准。

2.2 热力学分析

刚玉和尖晶石与碱盐在高温下发生的主要化

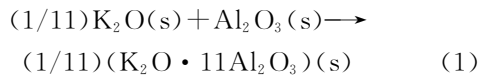
收稿日期: 2014-03-31

基金项目: 国家 973 计划前期研究专项 (2012CB722702); 湖北省自然科学基金重点项目 (2011CDA053)。

作者简介: 谢 静 (1988-), 女, 武汉科技大学硕士生。E-mail: 798012270@qq.com

通讯作者: 顾华志 (1964-), 男, 武汉科技大学教授, 博士生导师。E-mail: guhuazhi@163.com

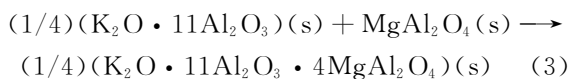
学反应为



式(1)中的反应可以看作是 K_2O 和 Al_2O_3 在一定温度和压力下形成固溶体钾 $\beta-Al_2O_3(K_2O \cdot 11Al_2O_3)$ 的过程^[8], 将上述固溶体近似视为理想溶液, 则反应式(1)的吉布斯函数可表示为

$$\Delta G_m = RT(X_{Al_2O_3} \cdot \ln X_{Al_2O_3} + X_{K_2O} \cdot \ln X_{K_2O}) = RT((11/12)\ln(11/12) + (1/12)\ln(1/12)) \quad (2)$$

$K_2O \cdot 11Al_2O_3$ 和 $MgAl_2O_4$ 在一定温度和压力下形成固溶体 $KMg_2Al_{15}O_{25}$ 的过程为



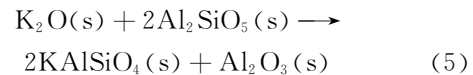
式(3)的吉布斯函数可表示为

$$\Delta G_m = RT(X_{MgAl_2O_4} \cdot \ln X_{MgAl_2O_4} + X_{K_2O \cdot 11Al_2O_3} \cdot \ln X_{K_2O \cdot 11Al_2O_3}) = RT((4/5)\ln(4/5) + (1/5)\ln(1/5)) \quad (4)$$

由式(2)可以计算出 1300 °C 下反应式(1)的

吉布斯自由能为 -3570.75 J/mol , 由计算可知, 在实验温度及 K_2O 存在的条件下, Al_2O_3 变成钾 $\beta-Al_2O_3(K_2O \cdot 11Al_2O_3)$ 是一个热力学自发过程, 而且温度越高, 其自发过程能量越大。由式(4)可以计算出 1300 °C 下反应式(3)的吉布斯自由能为 -6538.96 J/mol , 表明由 $K_2O \cdot 11Al_2O_3$ 和 $MgAl_2O_4$ 反应生成 $KMg_2Al_{15}O_{25}$ 也是一个热力学自发过程。

红柱石与碱盐在高温下的主要化学反应过程为



对反应式(5)中不同加热温度下的热力学数据加以整理, 结果如表 2 所示。反应式(5)中反应吉布斯自由能随温度的变化关系如图 1 所示。

由图 1 可知, 反应式(5)中反应吉布斯自由能均为负值, 表明在 1300 °C 温度下红柱石容易与

表 2 反应式(5)中各物质吉布斯自由能及反应吉布斯自由能^[9]

Table 2 Thermodynamic data of the phases in Reaction (5) at different temperatures

T/K	$\Delta G^\theta/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$				$G_R^\theta/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
	$K_2O(s)$	$Al_2SiO_5(s)$	$KAlSiO_4(s)$	$Al_2O_3(s)$	
298	-391.24	-2619.86	-2161.63	-1690.46	-382.76
400	-402.12	-2631.45	-2177.19	-1696.99	-386.35
600	-430.06	-2665.13	-2217.70	-1716.78	-391.86
800	-464.52	-2710.54	-2269.09	-1744.06	-396.64
1000	-504.30	-2765.31	-2329.46	-1777.39	-401.39
1200	-552.27	-2827.86	-2396.88	-1815.74	-401.51
1400	-603.78	-2897.11	-2470.26	-1858.37	-400.89
1600	-658.36	-2972.26	-2548.80	-1904.76	-399.48
1800	-715.62	-3052.71	-2631.90	-1954.49	-397.25

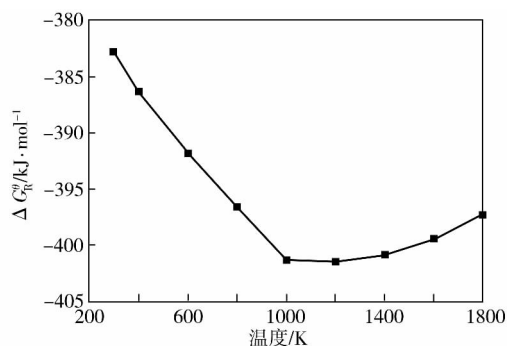


图 1 反应式(5)中反应吉布斯自由能随温度的变化关系
Fig. 1 Relationship between Gibbs free energies and temperatures in Reaction (5)

K_2O 反应生成钾霞石和刚玉, 且在生成钾霞石和刚玉的同时伴随有一定的体积膨胀, 其体积膨胀率高达 44.2%^[10]。

2.3 XRD 物相分析

1300 °C × 5 h 条件下不同试样与碱盐反应后

的 XRD 图谱如图 2 所示。由图 2 中可看出, AR78 和 AR90 与碱盐反应生成钾 $\beta-Al_2O_3(K_2O \cdot 11Al_2O_3)$ 、 $KMg_2Al_{15}O_{25}$ 和 K_2SO_4 , CA₂/MA 与碱盐反应生成钾 $\beta-Al_2O_3$ 和 $KMg_2Al_{15}O_{25}$, 其生成物相衍射峰强度低, 表明材料与碱盐反应程度小, 所引起的体积膨胀较小。这是由于实验选用的尖晶石均为富铝尖晶石, 其在固溶 Al_2O_3 时发生了 $3Mg^{2+} - 2Al^{3+}$ 非等价置换, 结果导致晶面间距和晶格常数减小, 使尖晶石材料结构致密, 从而能有效抑制碱盐的渗透和侵蚀^[11]。白刚玉和板状刚玉与碱盐反应生成 $K_2O \cdot 11Al_2O_3$, 红柱石与碱盐反应生成 $KAlSiO_4$ 和 Al_2O_3 , 其生成物的衍射峰强度较高。这是由于与碱盐反应生成的新矿物相密度小于耐火材料原始相密度, 从而引起较大的体积膨胀。对应于表 1 中较大线变化率的试样, 其材料抗碱性能较差。

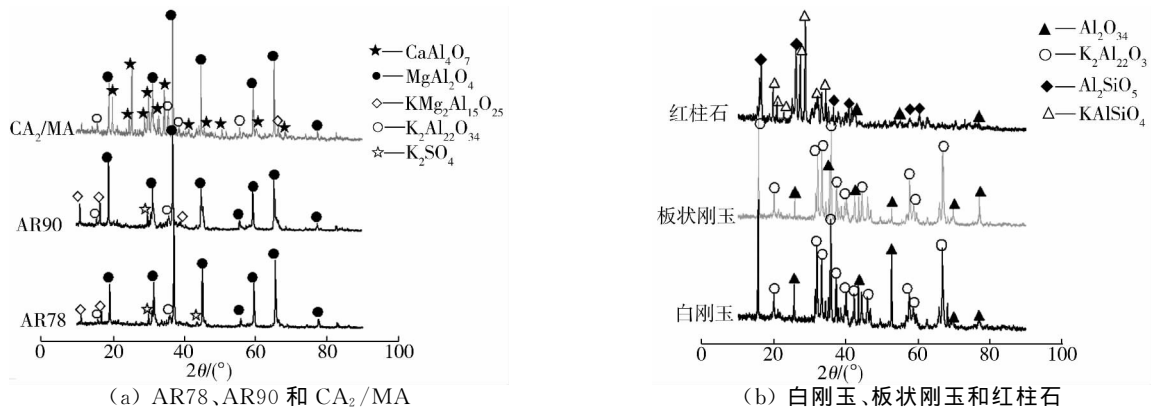


图2 1300 °C × 5 h 条件下不同试样与碱盐反应后的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of different samples after alkali erosion (1300 °C × 5 h)

2.4 SEM 显微结构分析

1300 °C × 5 h 条件下不同试样与碱盐反应后的 SEM 照片如图 3 所示, 图 3 中各微区成分如表 3 所示。由图 3 及表 3 可知, AR90 与碱盐反应极少, 尖晶石形貌结构较完整, 成台阶状分布, 残留的成块状团聚的 K₂SO₄ 分散于尖晶石表面。从图 3(b) 可看出, 球状 CA₂ 晶粒细小, 晶粒呈团簇状分布于 MA 晶间, 在 CA₂ 及 MA 表面均有一种针状物质存在, 通过表 3 分析, 该针状物质是 CA₂/MA 与碱盐反应后生成的钾 β-Al₂O₃ (K₂O · 11Al₂O₃)。由图 3(c) 可知, 红柱石的晶形呈放射

状集合体, 结构疏松, 放射状集合体被大量亮白色的物质隔断, 结合表 3 分析, 亮白色的物质是红柱石与碱盐反应生成的 KAISiO₄。由图 3(d) 及表 3 可知, 刚玉与碱盐发生反应后生成了大量的钾 β-Al₂O₃, 板状刚玉晶粒被厚厚一层针状的钾 β-Al₂O₃ 所包裹, 刚玉几乎被碱腐蚀尽。

总之, 对于尖晶石质材料, 其抗碱侵蚀性强, 碱盐对其显微结构影响不大; 对于刚玉质耐火材料, 碱盐对其晶粒表面的侵蚀由表及里, 反应生成的大量低密度化合物产生了较大体积膨胀, 致使材料结构疏松; 红柱石材料与碱盐反应后, 其晶粒

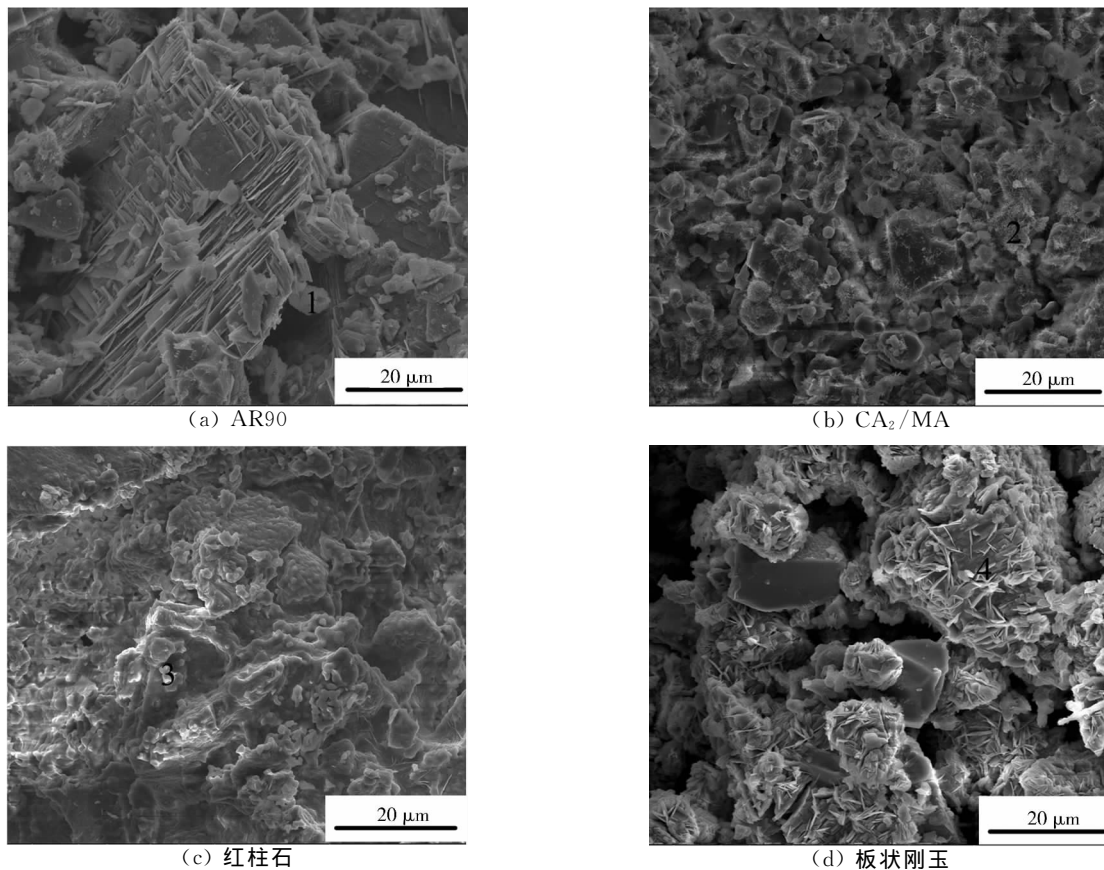


图3 1300 °C × 5 h 条件下不同试样与碱盐反应后的 SEM 照片

Fig. 3 SEM photographs of different samples after alkali erosion (1300 °C × 5 h)

表3 图3中各微区成分($x_B/\%$)

Table 3 Micro-area molar compositions in Fig. 3

微区	Mg	Al	Ca	Si	K	S	Cl	O
1	1.39	8.06	—	—	13.16	6.84	—	70.55
2	1.18	24.71	0.56	—	3.94	—	—	69.62
3	—	10.89	—	12.31	7.67	—	—	69.13
4	—	44.56	—	—	5.78	—	—	49.66

表面生成了大量的 $KAlSiO_4$, 严重破坏了红柱石的显微结构, 且有较大的体积膨胀发生, 致使材料结构极为疏松。

3 结论

(1) AR90、AR78 和 CA_2/MA 与碱盐反应后生成少量的低密度钾 $\beta-Al_2O_3 (K_2O \cdot 11Al_2O_3)$ 和 $KMg_2Al_{15}O_{25}$, 所引起的体积膨胀较小, 线变化率满足 $-2\% \sim 2\%$ 耐碱腐蚀标准。

(2) 板状刚玉、白刚玉和红柱石与碱盐反应后生成大量的低密度化合物, 所引起的体积膨胀较大, 线变化率均不满足耐碱腐蚀标准。

(3) AR90、AR78 和 CA_2/MA 复相材料的耐碱腐蚀性能均优于白刚玉、板状刚玉和红柱石。

参 考 文 献

[1] 陈秉铨. 碱回收炉的发展趋势[J]. 轻工机械, 2004(2):16-17.
 [2] 王仁义. 碱回收喷射炉炉衬的敷设[J]. 安装, 2000(5):17-18.
 [3] 徐庆斌. 镁铝尖晶石复合耐火材料的发展[J]. 耐火与石灰, 2010, 35(2):23-29.

[4] 姜永奇. 骨料对钢包砖性能的影响[J]. 包钢科技, 2009, 35(6):20-21.
 [5] 曹建湘, 董红芹. 红柱石砖在铅锌密闭鼓风炉上的应用[J]. 耐火材料, 2005, 39(6):480-481.
 [6] 罗琼, 顾华志, 李正坤, 等. CA_2-MA 复相材料的合成与性能研究[J]. 硅酸盐通报, 2012, 31(6):1631-1635, 1640.
 [7] Tobias Hölischer, Ernst Schlegel. A new approach for an alkali resistant thermal insulation material[C] // UNITECR' 07. Dresden; Unitecr, 2007: 121-124.
 [8] 张国, 栋李纯, 高礼让, 等. NSP 窑用刚玉质浇注料侵蚀损毁的热力学分析[J]. 硅酸盐通报, 2000, 19(4):48-49.
 [9] 梁英教, 车荫昌. 无机物热力学数据手册[M]. 沈阳: 东北大学出版社, 1993:49-195.
 [10] Buhr A. Tonerreiche feuerfestbetone für den ein-satz in der stahlindustrie[D]. Aachen; RTWH, 1996.
 [11] 顾华志, 韦勳方, 汪厚植, 等. 富铝尖晶石的烧结特性及其对抗渣性能的影响[J]. 硅酸盐通报, 1997(3):29-33.

Anti-alkali corrosion properties of different refractory raw materials

Xie Jing¹, Gu Huazhi¹, Duan Hui¹, Shao Zhijun², Li Hongming², Sun Guangsi¹

(1. The State Key Laboratory Breeding Base of Refractories and Ceramics, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China; 2. Yixing Furnace Roof Sealing Industry Co., Ltd., Yixing 214225, China)

Abstract: The anti-alkali corrosion properties of white corundum, tabular corundum, andalusite, $CaAl_4O_7/MgAl_2O_4 (CA_2/MA)$ composites, alumina enriched magnesia-alumina spinel AR90 and AR78 were studied by thermodynamic analysis and microstructure observation. Results show that alkali salts react with AR90, AR78, CA_2/MA , respectively, to form a small amount of low density potassium $\beta-Al_2O_3 (K_2O \cdot 11Al_2O_3)$ and $KMg_2Al_{15}O_{25}$; the volume expansion of these refractory raw materials by these reactions is smaller and the linear change rate of the materials satisfies the standard requirements of anti-alkali corrosion. Alkali salts react with white corundum, tabular corundum and andalusite, respectively, to form a large amount of low density $K_2O \cdot 11Al_2O_3$ and $KAlSiO_4$ compounds; the volume expansion of these refractory raw materials by these reactions is larger and the linear change rate of the materials can not meet the standard requirements of anti-alkali corrosion.

Key words: magnesia-alumina spinel; corundum; andalusite; anti-alkali corrosion property

[责任编辑 彭金旺]