

# 风淬钢渣的微观结构变化研究

汪志勇, 朱宗建, 林春红, 陈儀涛

(中铁四局安徽中铁工程材料科技有限公司, 安徽 合肥 230041)

**摘 要:** 通过观察风淬钢渣中各物相随时间的变化, 利用 Photoshop 和 Image J 软件计算各物相的颗粒个数与面积, 研究风淬钢渣的微观结构变化。结果发现, 风淬钢渣的物相种类随时间不发生变化, 衍射峰强度略有降低。渣中硅酸二钙相的颗粒个数随时间延长而明显减少, 相的总面积变化很小。20 天内, 颗粒平均尺寸由  $4.96 \mu\text{m}$  增长到  $6.06 \mu\text{m}$ , 而其他物相没有明显变化。可见, 硅酸二钙颗粒尺寸的增大, 不是由其他物相转变而来, 而是其自身发生了重组现象。风淬钢渣中硅酸二钙的相变方程为  $1 - (1 - \alpha)^{1/3} = 0.039 T$ 。

**关键词:** 风淬钢渣; 微观结构; 硅酸二钙; 铁酸二钙; 重组

中图分类号: TQ177; X757

文献标识码: B

文章编号: 1009-5438(2024)03-0028-05

## Study on Changes of Microstructure for Air Quench Steel Slag

Wang Zhi-yong, Zhu Zong-jian, Lin Chun-hong, Chen Yi-tao

(Anhui Engineering Material Technology Co., Ltd. of CTCE Group, Hefei 230041, Anhui, China)

**Abstract:** The changes of microstructure for air quench steel slag are studied by observing the changes of various phases in air quench steel slag with time as well as calculating the numbers and area of particles for various phases with the softwares of Photoshop and Image J. The results showed that the phase types of air quench steel slag were not changed with time and diffraction peak intensity was slightly decreased. The number of particles for dicalcium silicate phase in slag is decreased significantly with time and total area of the phase is changed a little. Within 20 days, the average particle size is increased from  $4.96 \mu\text{m}$  to  $6.06 \mu\text{m}$ , while there are no significant changes for other phases. It can be seen that the increase of particle size for dicalcium silicate is due to its own recombination, not the change of other phases. The equation of phase change for dicalcium silicate in air quench steel slag is  $1 - (1 - \alpha)^{1/3} = 0.039 T$ .

**Key words:** air quench steel slag; microstructure; dicalcium silicate; dicalcium ferrite; recombination

2023 年底, 国家颁布了 GB 175—2023《通用硅酸盐水泥》新标准, 强制要求了钢渣不能作为混合材料用于通用硅酸盐水泥的生产, 这对本来就资源化利用率较低的钢渣来说, 提出了寻求新利用途径和领域的迫切要求。制约钢渣大宗资源化利用的根本原因, 还是与其自身特性有关, 即钢渣稳定性

差<sup>[1-9]</sup>、易磨性低<sup>[10-14]</sup>、胶凝活性低<sup>[15-18]</sup>等。因此, 要拓展钢渣新的利用途径, 除了粗放型的宏观研究外, 更需要对其微观结构等进行全面系统研究, 为其资源化利用奠定科学基础。

风淬钢渣是由高速空气对熔融钢渣进行冲击得到的细小液滴落入水池后得到的<sup>[19]</sup>。渣粒呈球状,

粒径较小,在 5 mm 以下。风淬过程将熔渣中的大块石灰击碎,落入水中后随即消解,因此风淬钢渣的  $f\text{-CaO}$  含量较低,通常在 1% 以下。由于经急冷形成,渣内积聚的大量能量来不及释放,风淬钢渣内部处于亚稳状态,这直接影响其物理化学性能,进而影响其后续利用方式。然而,关于这方面的研究报道较少。

表 1 风淬钢渣的化学成分(质量分数)

CaO	TFe	SiO <sub>2</sub>	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MnO	TiO <sub>2</sub>	其他
47.13	26.62	13.15	4.96	2.07	2.37	2.19	1.15	0.36

## 1.2 仪器

镶嵌机: XQ-2B 型, 上海光相制样设备有限公司; X 射线荧光光谱仪: ARL Advant' X Intellipower 3600 型, 赛默飞世尔科技公司; X 射线衍射仪: Ultima IV 型, 日本理学公司; 扫描电子显微镜: JSM-6490LV 型, 日本电子公司。

## 1.3 实验过程

(1) 选取 3 颗新鲜的风淬钢渣颗粒放入镶嵌机内, 加入镶嵌粉覆盖, 转动手柄压实后, 在 145 °C 下保温 10 min。冷却硬化后, 将含渣面进行打磨、抛光, 最后进行超声波清洗。

(2) 镶好的样品表面喷金后, 采用扫描电镜对第 1 天、第 5 天、第 12 天和第 20 天渣中的各物相进行观察。物相尺寸主要通过 Photoshop 和 Image J 软件进行计算, 先用 Photoshop 软件的钢笔工具将所需物相准确选出, 通过反选和删除键将其他相删除, 所选物相图片再通过 Image J 软件计算, 即得到所选物相颗粒的数量和面积。颗粒当量直径 ( $L$ ) 的计算公式<sup>[20]</sup>为:

$$L = 2 \sqrt{\frac{\text{area}}{\pi}} \quad (1)$$

式中:  $L$  为颗粒当量直径,  $\text{area}$  为颗粒面积,  $\pi$  为圆周率。

由于当量直径  $L$  是一个球体的切面, 而实际直径 ( $D$ ) 需要经过矫正<sup>[21]</sup>, 即:

$$D = \frac{4}{\pi} L \quad (2)$$

风淬钢渣的化学成分采用 X 射线荧光光谱仪进行测定, 其第 1 天和第 20 天的物相结构采用 X 射线衍射仪进行测定。

基于此, 本文针对风淬钢渣, 研究其微观结构各物相的变化规律, 为风淬钢渣的合理利用提供科学依据。

## 1 实验部分

### 1.1 材料

实验所用风淬钢渣取自马鞍山钢铁公司, 其化学成分见表 1。

## 2 实验结果与讨论

图 1 是风淬钢渣的 XRD 图谱。从图 1 中可以看出, 风淬钢渣的主要物相包括硅酸二钙、铁酸二钙、硅酸三钙、RO 相和方镁石。第 1 天和第 20 天相比, 渣中每个物相的衍射峰位置基本保持一致, 可见, 风淬钢渣的物相种类不会随着时间延长发生变化。注意到, 衍射峰强度在 20 天后变弱, 这可能是由于渣中少量  $f\text{-CaO}$  与  $\text{FeO}$  形成了固溶体。

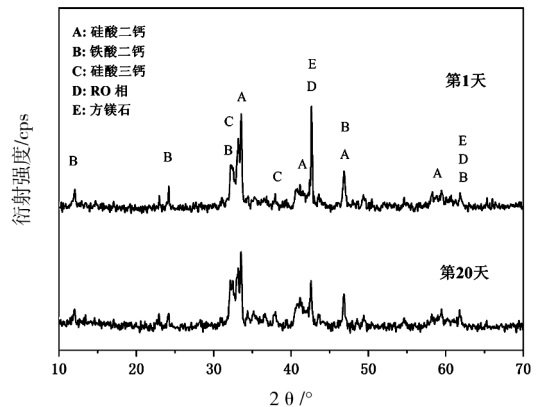


图 1 风淬钢渣的 XRD 图谱

风淬钢渣的 SEM 图和 Photoshop 软件选取的各物相如图 2 所示。通过 Photoshop, 将 3 个样品分别选取 5 张以上 SEM 图片, 利用 Image J 软件将物相颗粒的数量和面积计算出来。表 2 是风淬钢渣中硅酸二钙相的颗粒数量和面积。由表 2 结果可得, 硅酸二钙相的面积变化较小, 最大面积差的百分比仅为 1.8%, 其余两个样品的面积差不超过 1%。综合考虑统计过程中的误差影响, 可以推断风淬钢渣中

硅酸二钙相的面积随时间不发生变化。

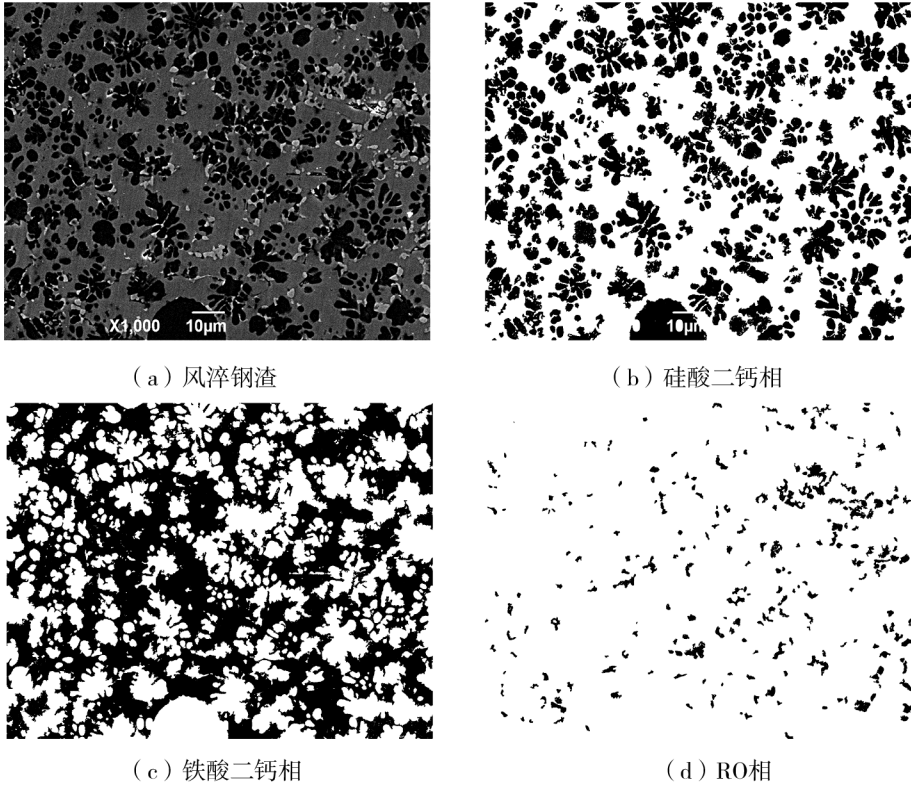


图 2 风淬钢渣的 SEM 图和各物相 Photoshop 图

表 2 风淬钢渣中硅酸二钙相的颗粒数量和面积

项目	样品 1			样品 2			样品 3		
	1 天	20 天	面积差	1 天	20 天	面积差	1 天	20 天	面积差
颗粒数/个	165	139		216	197		171	156	
面积/ $\mu\text{m}^2$	352 741	359 102	6 361	372 300	369 651	-2 649	410 365	411 728	1 363

注意到,硅酸二钙相的颗粒个数随着时间延长而明显减少,但是其面积又没有明显变化。根据硅酸二钙相的面积,利用式(1)和式(2)计算得到硅酸二钙相的颗粒尺寸,并拟合为对数正态分布曲线,如图 3 所示。从图 3 中可以看出,硅酸二钙颗粒在第 1 天相对频率最高的尺寸为  $3.1 \mu\text{m}$ ,第 5 天相对频率最高的尺寸为  $3.4 \mu\text{m}$ ,第 12 天相对频率最高的尺寸为  $4.3 \mu\text{m}$ ,第 20 天相对频率最高的尺寸为  $4.8 \mu\text{m}$ 。硅酸二钙相的尺寸分布曲线随时间延长整体向右移动,表现为小颗粒出现的频率随着时间延长变小,大颗粒出现的频率变大。可见,硅酸二钙相的颗粒尺寸随着时间延长而变大。

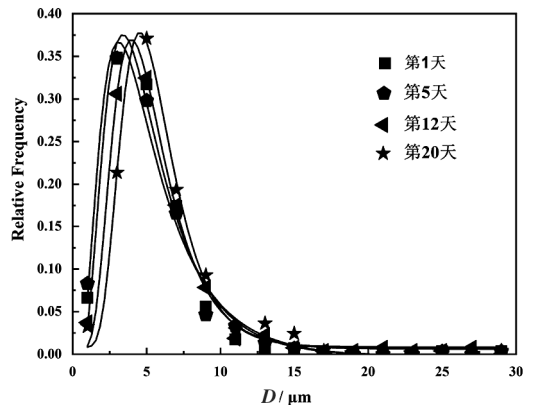


图 3 风淬钢渣中硅酸二钙相的尺寸分布

风淬钢渣经急冷形成,内部积聚的大量能量来不及释放,内能较大,处于亚稳状态。自然状态下,其内部会通过各种途径释放能量,使其处于低能量的稳定态。根据上述结果推断,风淬钢渣内部通过硅酸二钙小颗粒组合为大颗粒的方式,减少界面能,从而降低内能,趋于稳定态。表3是风淬钢渣中硅酸二钙的平均尺寸和尺寸变化的转化率。由表3可以看出,20天内硅酸二钙颗粒的平均尺寸由4.96  $\mu\text{m}$ 增长到6.06  $\mu\text{m}$ 。以表3中时间为横坐标,  $(1 - \alpha)^{1/3}$  为纵坐标作图,如图4所示。图中四点基本为一条直线,满足方程  $1 - (1 - \alpha)^{1/3} = kT$ , ( $\alpha$  为转化率,  $k$  为反应速率常数,  $T$  为时间)。该方程为固相反应三维界面反应模型方程<sup>[22]</sup>,从图4中求出  $k$  值约为0.039,因此,风淬钢渣中硅酸二钙的相变方程为  $1 - (1 - \alpha)^{1/3} = 0.039 T$ 。

表3 风淬钢渣中硅酸二钙相的平均尺寸和尺寸变化转化率

天数	平均尺寸/ $\mu\text{m}$	转化率 $\alpha/\%$
1	4.96	0
5	5.40	39.70
12	5.87	82.67
20	6.06	100.00

表4 风淬钢渣中铁酸二钙相的颗粒数量和面积

项目	样品1			样品2			样品3		
	1天	20天	面积差	1天	20天	面积差	1天	20天	面积差
颗粒数/个	328	320		283	269		306	291	
面积/ $\mu\text{m}^2$	170 485	169 536	-949	167 235	164 287	-2 948	180 212	178 139	-2 073

### 3 结论

(1) 风淬钢渣的物相种类随时间延长不发生变化,衍射峰强度略有降低。

(2) 风淬钢渣中硅酸二钙相的颗粒个数随时间延长而明显减少,相的总面积变化很小。20天内,颗粒平均尺寸由4.96  $\mu\text{m}$ 增长到6.06  $\mu\text{m}$ ,而其他物相没有明显变化。硅酸二钙颗粒尺寸的增大,不是由其他物相转变而来,而是其自身发生了重组现象。

(3) 风淬钢渣中硅酸二钙的相变方程为

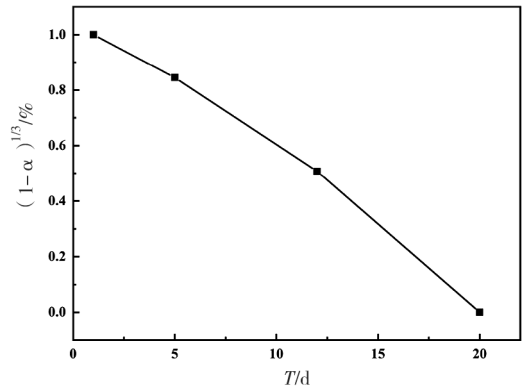


图4 风淬钢渣中硅酸二钙相  $(1 - \alpha)^{1/3}$  与  $T$  的关系曲线

由上可知,硅酸二钙相随着时间延长而逐渐增大。除了小颗粒组合为大颗粒外,为了验证增大的硅酸二钙相是否由其他物相转变,统计了铁酸二钙相的颗粒数量和面积,结果如表4所示。由表4结果可得,铁酸二钙相的颗粒个数随时间延长而略有减少,面积差百分比较小,在1%左右,说明铁酸二钙相的面积随时间不发生变化。同样方法也可以证实,RO相、方镁石相和少量硅酸三钙相的面积随时间均不发生变化。因此,风淬钢渣中硅酸二钙颗粒尺寸的增大,不是由其他物相转变而来,而是其自身发生了重组现象。

$$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = 0.039 T。$$

### 参 考 文 献

- [1] Wang Qiang, Wang Dengquan, Zhuang Shiyu. The Soundness of Steel Slag with Different Free CaO and MgO Contents [J]. Construction and Building Materials, 2017, 151: 138 - 146.
- [2] Feng Jingjing, Sun Jianwei. A Comparison of the 10 - Year Properties of Converter Steel Slag Activated by High Temperature and An Alkaline Activator [J]. Construction and Building

- Materials,2020,234:1-10.
- [3] 刘仕业,王占军,彭霖,等.高炉渣对钢渣改性的物理化学基础研究[J].工程科学学报,2018,40(5):557-564.
- [4] Lian Fang, Ma Laijun, Chou Kuochih. Industrial Research on the High-Temperature Modification of Basic Oxygen Furnace Slag with Solid Waste Compound[J]. Journal of Cleaner Production,2017,143:549-556.
- [5] 肖文斌,李兰兰,赵风清.钢渣体积稳定性处理及应用研究[J].环境科学与技术,2015,38(12):194-198.
- [6] 黄世烁,郭敏,张梅.酸性氧化物对转炉钢渣的改性作用[J].钢铁研究学报,2015,27(11):38-42.
- [7] 张玉柱,邢宏伟,雷云波,等.高碱度钢渣添加铁尾矿消解f-CaO的机理研究[J].环境工程学报,2012,6(5):1687-1691.
- [8] Krishna R Reddy, Jyoti K Chetri, Girish Kumar, et al. Effect of Basic Oxygen Furnace Slag Type on Carbon Dioxide Sequestration from Landfill Gas Emissions[J]. Waste Management, 2019, 85:425-436.
- [9] Sara Ghasemi, Giulia Costa, Daniela Zingaretti, et al. Comparative Life-cycle Assessment of Slurry and Wet Accelerated Carbonation of BOF Slag[J]. Energy Procedia, 2017, 114:5393-5403.
- [10] 孔令种,王珏,陈来柱.钢渣成分变化对其矿物相及易磨性影响的研究[J].中国冶金,2013,23(4):56-59.
- [11] 蒋亮,吴婷,马良富,等.改质转炉钢渣的易磨性研究[J].硅酸盐通报,2018,37(12):4034-4039.
- [12] Cao Liu, Shen Weiguo, Huang Jiaqi, et al. Process to Utilize Crushed Steel Slag in Cement Industry Directly: Multiphasedclinker Sintering Technology[J]. Journal of Cleaner Production,2019,217:520-529.
- [13] Zhu Xi, Hou Haobo, Huang Xuquan, et al. Enhance Hydration Properties of Steel Slag Using Grinding Aidsby Mechanochemical Effect[J]. Construction and Building Materials, 2012,29:476-481.
- [14] 刘思,李灿华.钢渣助磨剂选择性试验研究[J].武钢技术,2011,49(1):18-20.
- [15] 侯贵华,李伟峰,王京刚.转炉钢渣中物相易磨性及胶凝性的差异[J].硅酸盐学报,2009,37(10):1613-1617.
- [16] 胡天麒,杨景玲,朱桂林,等.重熔改性后钢渣成分与胶凝性能的研究[J].中国钢铁业,2013(4):19-21.
- [17] Sun Jianwei, Zhang Zengqi, Zhuang Shiyu, et al. Hydration Properties and Microstructure Characteristics of Alkali-Activated Steel Slag[J]. Construction and Building Materials, 2020,241:1-9.
- [18] Zhao Jihui, Yan Peiyu, Wang Dongmin. Research on Mineral Characteristics of Converter Steel Slag and Its Comprehensive Utilization of Internal and External Recycle[J]. Journal of Cleaner Production,2017,156:50-61.
- [19] 刘玉兰,陈广言,叶平.钢渣综合利用途径及处理工艺的选择[C]//冶金循环经济发展论坛论文集.北京:冶金工业出版社,2008:300-303.
- [20] R Heilbronner, D Bruhn. The Influence of Three-Dimensional Grain Size Distributions on the Rheology of Polyphase Rocks[J]. Journal of Structural Geology, 1998, 20:695-705.
- [21] F Chayes. On the Bias of Grain-Size Measurements Made in Thin Section[J]. Journal of Geology,1950,58:156-160.
- [22] 罗世永,张家芸,周土平.固/固相反应动力学模型及其应用[J].材料导报,2000,14(4):6-8.