第 48 卷第 12 期
2020 年 12 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 48，No. 12
December，2020

http://www.gxyb.cbpt.cnki.net

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20200322

轻量化钢包工作衬浇注料的制备及性能

王志强，朱伯铨，李享成，陈平安

(武汉科技大学，耐火材料与冶金国家重点实验室，武汉 430081)

摘 要：分别以板状刚玉、微孔刚玉和六铝酸钙(CA_6)为骨料，板状刚玉细粉、活性 α-Al_2O_3 微粉、SiO_2 微粉、电熔镁砂粉为基质、纯铝酸钙水泥为结合剂，以及在基质中适当添加 MgO 超微粉(D_{50}=5.4 μm)和 $Al(OH)_3$ 超微粉(D_{50}=8.2 μm)，制备了轻量化钢包工作衬浇注料，研究了以上骨料和超微粉对浇注料物理性能、孔径分布、热导率、抗热震性能、以及抗渣性能的影响。结果表明：六铝酸钙(CA_6)可降低浇注料体积密度，但会导致浇注料内部气孔孔径增大，强度和抗渣性降低；采用微孔刚玉不仅可降低浇注料的体积密度，而且增加浇注料中微气孔的比例，进而降低浇注料的热导率，提高抗热震性能和抗渣渗透性能；引入 MgO 超微粉和 $Al(OH)_3$ 超微粉，一是起到填充作用，可增强流动性，提高浇注料强度，二是利用 $Al(OH)_3$ 超微粉的原位分解成微孔，可提高浇注料中微气孔的比例，进而材料的断裂能、抗热震性能以及抗渣性能。

关键词：钢包工作衬；浇注料；轻量化；微孔刚玉；超微粉
中图分类号：TQ17573　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2020)12–2004–07
网络出版时间：2020–10–13

Preparation and Properties of Lightweight Ladle Working Lining Castable

WANG Zhiqiang, *ZHU Boquan*, *Li Xiangcheng*, *CHEN Pingan*
(The State Key Laboratory of Refractories and Metallurgy, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China)

Abstract: A series of lightweight ladle working lining castables were prepared with tabular alumina, microporous corundum, and calcium hexaaluminate (CA_6) as aggregates, respectively, reactive α-Al_2O_3 ultrafine powder, SiO_2 ultrafine powder, tabular alumina powder, and fused magnesia powder as matrices, calcium aluminate cement as a binder, and MgO ultrafine powder (D_{50}=5.4 μm), $Al(OH)_3$ ultrafine powder (D_{50}=8.2 μm) as additives. The influence of aggregate and ultrafine powder on the physical properties, pore size distribution, thermal conductivity, thermal shock resistance, and slag resistance of lightweight refractory castables was investigated. The results show that calcium hexaaluminate (CA_6) can make the castable lightweight, but increase the pore size and reduce the strength and slag resistance of castable. Using microporous corundum can reduce the bulk density of castble, and increase the proportion of micropores, which is beneficial to reducing the thermal conductivity, and improving the thermal shock resistance and slag resistance of castble. When MgO ultrafine powder and $Al(OH)_3$ ultrafine powder are used as additives, the fluidity and strength of castable can be improved, the ratio of micropores in the castble can be increased, and the fracture energy, thermal shock resistance and slag resistance can be improved.

Keywords: ladle working lining; castable; lightweight; microporous corundum; ultrafine powder

随着低碳钢、超低碳钢等品种钢冶炼需求的大幅增加，钢包用耐火材料面临的服役环境日趋苛刻，钢包内衬材料正在向着高档次、高纯度、高性能方向发展，无碳化便是发展方向之一，刚玉(或刚玉–尖晶石)质浇注料正在以预制或整体浇注的形式逐渐广泛应用于钢包工作衬。然而，这类材料属于重质致密性浇注料，在使用过程中存在抗热震性较差、易剥落、热散失严重等缺点。此外，随着资源的日趋紧缺，工业窑炉的节能保温工作也是迫在眉睫[1–3]。

近年来，为了解决上述问题，具有良好的抗热震性和低热导率的轻量化耐火材料的开发工作逐渐受到了研究者的关注[3–14]。其中，CHEN 等[4]利用一

收稿日期：2020–05–07。　修订日期：2020–05–12。
基金项目：国家自然科学基金 51374162 资助。
第一作者：王志强(1982—)，男，博士研究生。
通信作者：朱伯铨(1955—)，男，教授。

Received date: 2020–05–07.　**Revised date:** 2020–05–12.
First author: WANG Zhiqiang (1982–), male, Doctoral candidate.
E-mail: fairman888@163.com
Correspondent author: ZHU Boquan (1955–), male, Professor.
E-mail: zhuboquan@wust.edu.cn

种低密度刚玉–尖晶石骨料制备了钢包用刚玉–尖晶石浇注料，与普通刚玉–尖晶石浇注料性能相比，发现该浇注料其热导率明显更低。SALOMAOA 等[5]通过分解铝–碳酸镁的方法制备多孔氧化铝–尖晶石陶瓷材料。LYCKFELDT 等[6]利用淀粉固溶法制备多孔陶瓷材料。顾华志等[7–12]研究了轻量化的微孔矾土、微孔刚玉、微孔刚玉–CA_6等材料的制备方法，以及这些材料在对钢包工作衬浇注料各种性能的影响。研究发现这些轻量化的材料可以制备出性能优异的轻量化的浇注料，在热导率和抗热震性能显著改善的同时，其抗渣性能没有降低，反而因其微孔的存在有所提高。

浇注料内部微气孔的增加势必对材料的各方面性能造成影响，朱伯铨等[15–17]在研究刚玉质浇注料气孔孔径与其性能相关性发现：浇注料中的微细气孔不仅与浇注料强度间具有很高的相关性，而且对浇注料抗热震性、热导率的影响十分显著。

本工作分别以板状刚玉、微孔刚玉和六铝酸钙(CA_6)为骨料，以及在基质中适当添加 MgO 超微粉和 $Al(OH)_3$ 超微粉，利用骨料的轻量化和基质中超微粉的细化烧结作用，制备出使用性能优异的轻量化钢包工作衬浇注料。研究了以上骨料和超微粉对钢包工作衬浇注料物理性能、热导率、弹性模量、抗热震性能以及抗渣性能的影响。

1　实验

1.1　样品制备

所用原料包括：板状刚玉、微孔刚玉、六铝酸钙(粒度为 10~5、5~3、3~1 和≤1 mm)，板状刚玉细粉(粒度≤0.088 mm)、活性 α-Al_2O_3 微粉(D_{50}=1.2 μm)、SiO_2 微粉(D_{50}=11.6 μm)、电熔镁砂细粉(≤0.088 mm)、MgO 超微粉[纯度≥96.7%(质量分数)，D_{50}=5.4 μm，比表面积=2.3 $m^2\cdot g^{-1}$]、$Al(OH)_3$ 超微粉(纯度≥98.7%，D_{50}=8.2 μm，比表面积=25.6 $m^2\cdot g^{-1}$)、纯铝酸钙水泥、以 FS65 为分散剂。

其中，板状刚玉、微孔刚玉及六铝酸钙(CA_6)，3 种骨料的物理性能典型指标如表 1 所示。

按照表 2 配比，将原料干混 5 min，加入 4.8%的水后混合 2~3 min 停止，置于 40 mm×40 mm×160 mm、70 mm×70 mm×70 mm(孔径为 φ(20~30) mm×40 mm)和 φ180 mm×20 mm 的模具中，最后在振动台上振动成型。样品经 24 h 自然养护后脱模，再将样品置于自然条件下养护 24 h，然后于 110 ℃干燥 24 h，自然冷却后备用。

表 1　3 种骨料的物理性能典型指标

Table 1　Typical index of physical properties of three kinds of aggregate

Type of aggregate	Bulk density/($g\cdot cm^{-3}$)	Apparent porosity/%	Closed porosity/%	Pore size D_{50}/μm	w (Water absorption)/%
Tabular alumina	3.58	3.1	5.5	3.23	0.9
Microporous corundum	3.38	5.2	11.2	0.75	1.8
Calcium hexaaluminate	3.03	9.4	10.3	2.98	2.3

w—Mass fraction.

表 2　样品的配方组成

Table 2　Compositions of the samples　　w/%

Sample No.	Tabular alumina	Microporous corundum	Calcium hexaaluminate	Tabular alumina powder	Reactive α-Al_2O_3 powder	SiO_2 micro powder	CA70 cement	Fused magnesia powder	MgO ultrafine powder	$Al(OH)_3$ ultrafine powder
A0	72			10	8	0.5	4.5	5		
A1		72		10	8	0.5	4.5	5		
A2			72	10	8	0.5	4.5	5		
A3		72		10	7	0.5	4.5	3	2	1

1.2　样品表征

将 40 mm×40 mm×160 mm 的样品在 1 600 ℃保温 3 h 热处理后，按照 YB/T 5200—1993 测定样品显气孔率和体积密度，按照 YB/T 5201—1993 测定样品常温抗折强度和耐压强度。将ϕ180 mm×20 mm 的样品在 1 600 ℃保温 3 h 热处理后，按照 YB/T 4130—2005 利用平板导热仪测试样品在 350、600 和 800 ℃条件下的热导率。用 IV9500 型压汞仪按照 YB/T 118—1997 测定各样品的气孔孔径分布及中位径。

用动态脉冲激振法测定样品的共振频率，其弹性模量 E 由测定值通过以下公式计算[18–19]：

$$E = 0.946\,5\cdot\left(\frac{m\cdot f^2}{b}\right)\cdot\left(\frac{L^3}{d^3}\right)\cdot T_1 \qquad (1)$$

其中：m 为样品质量；f 为样品共振频率；L 为样品长度；b 为样品宽度；d 为样品厚度；T_1 为校正因子。

将 40 mm×40 mm×160mm 的样品在 1 600 ℃保温 3 h 热处理后，按照 RILEM 方法[20]，通过对抗折强度的测定(设定加载速率为 0.15 mm·min^{-1})，计算得出样品的断裂能。

抗渣试验采用静态坩埚法，试验用钢渣为钢包渣(其化学成分：CaO 46.46%，SiO_2 14.15%，Al_2O_3 2.10%，MgO 4.93%，Fe_2O_3 25.49%，MnO_2 2.45%)。将样品放入钢渣 20 g，于 1 600 ℃保温 3 h，将冷却的样品沿中心线切开，测量并计算其侵蚀与渗透面积比。

2 结果与讨论

2.1 物理性能

图 1 为各样品经过 110 ℃干燥与 1 600 ℃保温 3 h 处理后的体积密度和显气孔率测试结果。

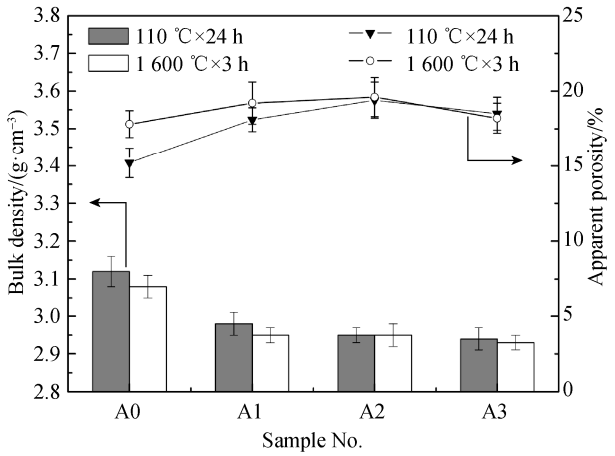


图 1 各样品的体积密度和显气孔率

Fig. 1 Bulk density and apparent porosity of samples

由图 1 可知，不论是常温还是高温处理后，与板状刚玉制备的样品 A0 相比，其他 3 组样品的体积密度均低于样品 A0(低于比例为 4.5%~5.8%)，显气孔率均高于样品 A0(高于比例为 2.3%~7.6%)。说明采用后 3 种方案可使钢包工作衬浇注料轻量化。这主要得益于微孔刚玉和 CA_6 骨料的气孔率较高、体积密度较低。

尽管高温处理后样品的显气孔率和体积密度变化趋势大致相同，但也存在微小不同之处：样品 A3 经过高温处理后，显气孔率比常温下的要降低，而体积密度也进一步降低。样品 A3 中两种超微粉促进基质中镁砂粉和刚玉粉反应生成尖晶石，会堵塞部分气孔，造成显气孔率有所降低。因此，可以看出引入微孔骨料可以一定程度上降低钢包浇注料的体积密度，另外基质中引入 MgO 超微粉和 $Al(OH)_3$ 超微粉可以进一步降低浇注料的体积密度同时不提高材料的显气孔率。说明材料可以达到一个较好的轻量化状态。

表 3 不同温度处理后各样品的强度

Table 3 Strength of the samples treated after different temperature treatment

Sample No.	Cold modulus of rupture/MPa		Cold crushing strength/MPa	
	110 ℃	1 600 ℃	110 ℃	1 600 ℃
A0	12.6	20.2	100	122
A1	11.7	19.5	92	115
A2	10.2	18.6	88	111
A3	12.9	21.1	93	125

表 3 为样品经 110 ℃和 1 600 ℃处理后样品的抗折强度和耐压强度。由表 3 可知，在 110 ℃干燥后样品 A1、A2 强度低于样品 A0，其原因在于样品 A1 中的微孔刚玉骨料和样品 A2 中的 CA_6 骨料中显气孔率较高、吸水率偏高(由表 1 可知分别为 1.8%和 2.3%)。而样品 A3 的强度却高于样品 A0，这是由于引入的 MgO 超微粉 $Al(OH)_3$ 超微粉可起到填充作用，增强流动性，降低加水量，进而提高强度。1 600 ℃处理后样品的抗折强度和耐压强度与 110 ℃干燥后有相同的差异状态，这是由于样品 A0、样品 A1、样品 A2 这 3 组样品基质相同，烧结作用基本一致，而样品 A3 中引入超微粉后，其促进烧结的作用有效弥补了微孔骨料带来的强度下降的缺陷。因此，采用微孔骨料和超微粉制备的钢包衬浇注料在达到轻量化的同时，避免材料的机械强度下降，可达到较好的抗冲刷性能，从而满足炼钢的使用要求。

2.2 气孔孔径分布和热导率

热导率是衡量轻量化钢包工作衬材料保温性能一个重要的指标。

在不同温度下各组样品的热导率见图 2。从图 2 可以看出，与板状刚玉制备的样品 A0 相比，由微孔刚玉制备的样品 A1 和 A3 及六铝酸钙制备的样品 A2 在各温度下的热导率均明显较低，其中样品 A3 最低。在 350 ℃、600 ℃和 800 ℃时，样品 A3 的热导率仅为样品 A0 的 85.7%、75.3%和 71.9%。

图 3 为 4 组样品经过 1 600 ℃高温处理后的气孔分布。由图 3 可以看出，样品 A1、A2、A3 都在不同程度上降低了浇注料的气孔率，增加了微小气孔的分布。尤其以样品 A1 和样品 A3 的气孔分布峰值都集中在 1 μm 左右，这说明采用微孔刚玉可提高浇注料中微气孔的数量，而使用超微粉有利于浇注料基质中的微气孔数量的增加，这些微气孔分布可使材料达到轻量化和隔热的作用。

耐火材料浇注料中气孔可有效阻击热量的传导，其基本原理[21]为：因为气体本身的热导率很低，而且气孔的存在能引起声子的散射，导致声子的平均自由程减小，使热传导作用减弱。另外，气孔率越高，样品内部的总反射界面就越大，使样品的热辐射吸收能力降低，因此，气孔率越大，样品的热导率越小。文献[22–23]研究发现，耐火材料的热导率与总气孔率的关系可由以下公式表示：

$$k = \alpha + \beta e^{-cp} \quad (2)$$

其中：α、β、c 都为常数；k 和 p 分别为材料的热导率和总气孔率。由此可见，材料的热导率 k 随总气孔率 p 的增加呈指数关系减小。

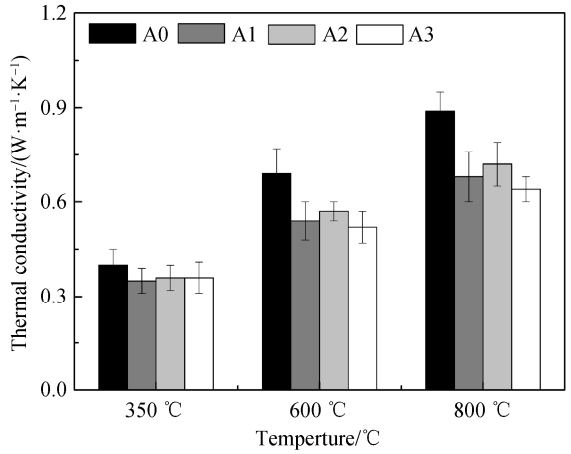


图 2　不同温度下各组样品的热导率

Fig. 2　Thermal conductivity of samples at different temperatures

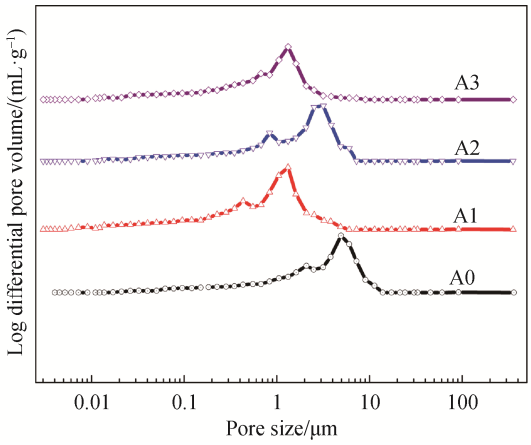


图 3　各组样品的孔径分布

Fig. 3　Pore size distribution of samples

由图 1 可见，样品 A1~样品 A3 的气孔率均显著高于样品 A0，所以其热导率随之低于样品 A0。

除了气孔率之外，气孔的孔径大小也影响热导率的重要因素之一。这是因为在传热过程中，温度升高，气体分子的运动加剧，其平均自由程因碰撞几率加大而有所缩小[21]，气体分子运动的平均自由程就越接近于甚至大于该范围内气孔的尺寸，从而使气孔内对流传热作用减弱，气体的导热效果大受影响。因此，温度越高，微小气孔对热导率的影响越显著。魏国平等[23]借助于回归分析理论和灰色相关理论研究了浇注料中气孔孔径分布与热导率的相关性，认为孔径小于 150 μm 范围内的气孔与热导率具有很高的关联度，且微小气孔对热导率的影响比大气孔大。NAIF-ALI 等[24]研究了有纳米尺寸气孔的陶瓷材料的热导率，认为当气孔孔径小于 10 μm 以后，随孔径减小，热导率迅速下降。

表 4　各组样品的气孔体积中位径

Table 4　Median pore diameter (volume) of samples

Sample No.	Median pore diameter (volume)/μm
A0	4.46
A1	1.22
A2	3.28
A3	1.15

图 3 和表 4 分别为各组样品的气孔孔径分布曲线和体积中位径值。从图 3 可看出，各组样品的气孔孔径均分布在一个相对较窄的范围内。利用六铝酸钙和微孔刚玉取代板状刚玉均可降低浇注料中的气孔孔径，其中微孔刚玉降低作用更为明显。

六铝酸钙骨料中 CA_6 呈片状晶体，其晶体间属于点接触，可有效降低热导率。由表 1 可知，板状刚玉、微孔刚玉和六铝酸钙骨料的闭口气孔分别为 5.5%、11.2%、10.3%。虽然六铝酸钙骨料中闭口气孔率略低于微孔刚玉，但微孔刚玉的气孔集中在 1 μm 以下，而六铝酸钙骨料气孔大多在 1~3 μm，孔径≤1 μm 的气孔较少。所以六铝酸钙骨料本身的热导率大于微孔刚玉，导致由六铝酸钙制备的样品 A2 的热导率大于微孔刚玉制备的样品 A1 和 A3。

样品 A3 中引入 MgO 超微粉和 $Al(OH)_3$ 超微粉，由于 $Al(OH)_3$ 超微粉在升温过程中原位分解制造微孔，提高材料中微气孔的比例。同时，MgO 超微粉与刚玉粉原位反应生成微细尖晶石促使浇注料进一步微孔化，因此，样品 A3 热导率显著低于样品 A1。

2.3　弹性模量和抗热震性能

由于耐火浇注料是一种含有多相、多尺寸结构、且含有大量孔隙、微裂纹的材料，在其受到热冲击断裂过程中，存在许多非线性现象，比如微裂缝、集料互锁、粗糙表面的接触和摩擦等，这些导致材料的断裂行为呈现非线性特性。依据 Griffith 断裂力学的观点[25]，采用第五抗热应力断裂因子(R''')对抵抗热冲击断裂性能即抗热震稳定性进行评价更为合

适。其计算公式为：

$$R''''=\frac{2E\gamma_f}{(1-\mu)\sigma_f^2} \tag{3}$$

其中：E 为 Young's 弹性模量；γ_f 为断裂能；σ_f 为抗折强度；μ 为材料的 Poisson 比。

从式(3)可以看出，弹性模量和断裂能是计算第五抗热应力断裂因子(R'''')的 2 个重要的指标。因此，将 4 组样品经过 1 600 ℃保温 3 h 处理后，对其弹性模量和断裂能进行测定，结果见图 4。

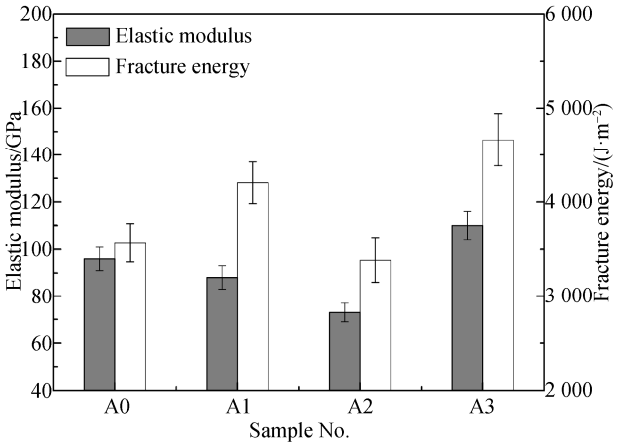


图 4 1 600 ℃处理后 4 组样品的弹性模量和断裂能

Fig. 4 Elastic modulus and fracture energy of samples heated at 1 600 ℃

由图 4 看出，4 组样品的弹性模量大小顺序为：E_{A3}，E_{A0}，E_{A1}，E_{A2}，这与图 2 中样品经过 1 600 ℃处理后的气孔率变化趋势正好相反，说明弹性模量随气孔率的增大呈降低趋势。这是因为材料在发生应力应变时，裂纹扩展遇到气孔要走曲折的道路，使材料的弹性模量降低。这与文献[26]研究结果一致。此外样品 A3 中添加两种超微粉烧结作用会使得浇注料结合强度更高，弹性模量随之增大。

由图 4 可以看出，断裂能的大小顺序为：γ_{fA3}，γ_{fA1}，γ_{fA0}，γ_{fA2}。断裂能是反映材料承载时裂缝扩展单位面积所需要的能量，与材料的物相组成和显微结构有关。样品 A2 中六铝酸钙骨料承载能力低于刚玉，因此其断裂能较低。由于样品 A0 和样品 A1 基质相同，基质在高温处理时，基质部分镁砂粉和刚玉粉反应生成尖晶石势必引起材料的体积膨胀，在一定程度上导致结构疏松，强度下降。然而由于微孔刚玉吸水率大于板状刚玉，在干燥过程中水份挥发留下的空位会更大，而这些空位会对上述体积膨胀起到缓冲作用，以致于样品 A1 的结构不会变得疏松，因此样品 A1 中骨料与基质的结合的紧密度大于样品 A0，所以样品 A1 的断裂能大于样品 A0。比较样品 A1 和 A3，样品 A3 中添加两种超微粉烧结作用也会促使 A3 结合强度更高，因此其断裂能最大。

Asmani 等研究表明[26]，对于陶瓷材料，随着气孔率的增大，其 Poisson 比 μ 减小，但是气孔率在 15~20%之间，μ 值相差并不大(约为 0.2~0.21)。根据 μ 随气孔率的变化趋势，以及测定了 E、γ_f、σ_f 值，计算得出第五抗热应力断裂因子 R''''值见表 5。

比较表 5 中各样品的第五抗热应力断裂因子(R'''')可以发现，样品 A2 的 R''''最小，即其抗热震性能最差。微孔刚玉制备的样品 A1 和 A3 的 R''''均大于板状刚玉制备的样品 A0，相比之下 A3 的 R''''最大。其原因在于：一方面，微孔刚玉中含有较大量的微米级气孔，可吸收因急冷急热给材料带来的热应力，有效地阻止裂纹的扩展；另一方面，这些微气孔可以缓解样品在高温下因发生尖晶石化引起的体积膨胀，体积更为稳定致密。此外，样品 A3 中添加两种超微粉烧结作用也会促使样品 A3 结合强度更高，抗热应力的能力更强。

表 5 各样品 R''''的计算结果

Table 5 R'''' calculation result of samples

Sample No.	E/GPa	σ_f/MPa	$\frac{\sigma_f^2}{E}\times10^{-4}$/Pa^{-1}	$\gamma_f\times10^3$/(J·m^{-2})	$E\cdot\gamma_f/\sigma_f^2$	μ	R''''
A0	96	20.2	2.35	3.567	0.838	+++	++
A1	88	19.5	2.31	4.202	0.971	++	+++
A2	73	18.6	2.11	3.385	0.714	+	+
A3	110	21.1	2.47	4.662	1.151	++	++++

2.4 抗渣性能

图 5 为 4 组样品抗渣实验后的剖面图。分别测量各样品侵蚀层和渗透层面积，并计算其面积比，结果如图 6 所示。

由图 6 可知，侵蚀面积比(PCA)和渗透面积比(PPA)由大到小的顺序分别为 PCA_{A2}，PCA_{A1}，PCA_{A0}，PCA_{A3} 和 PPA_{A2}，PPA_{A0}，PPA_{A1}，PPA_{A3}，说明了样品 A2 抗渣侵蚀和渗透性均最佳，而样品

样品 A3 抗渣侵蚀和渗透性最差。

钢渣对耐火材料的侵蚀与渗透是一个交互作用过程，初期钢渣通过气孔渗透进入耐火材料中，与材料中局部原料发生反应，导致材料被渗透区域组成和结构发生质变，形成结构疏松的变质层，该处材料发生剥落进入钢水或者钢渣中，这就留下了更大的空洞，给钢渣渗透提供了更为宽广的通道，渗透作用加剧，这样反复交替，使得耐火材料熔损加剧[27]。由此可见，提高材料的抗渗透性能可有效阻止钢渣对材料的侵蚀作用。对于浇注料而言，控制其气孔率的大小和气孔孔径大小对材料的抗渗透性能至关重要。

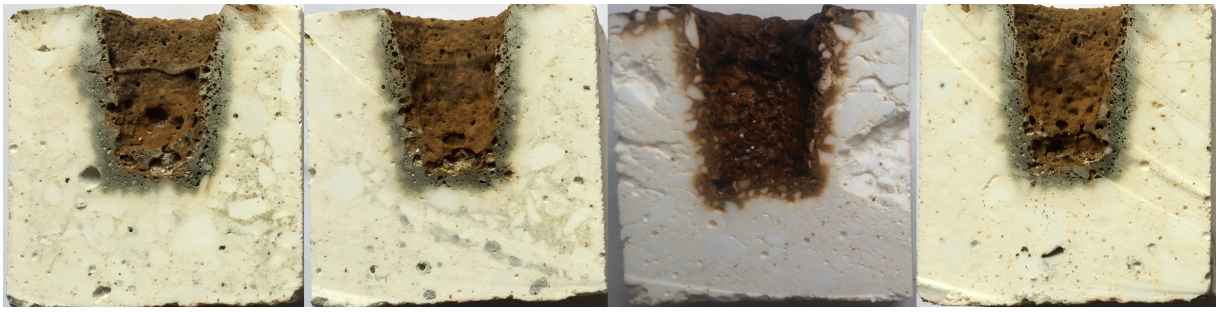
根据 Washburn 理论[27]，钢渣的渗透深度与材料中气孔孔径存在以下关系：

$$L=\left(\frac{rt\sigma\cos\theta}{2\eta}\right)^{\frac{1}{2}} \tag{4}$$

其中：L 为熔渣渗透深度；r 为材料的孔径；t 为渗透时间；σ 为熔渣的表面张力；θ 为熔渣与耐火材料之间的润湿角；η 为渗入耐火材料中熔渣的黏度。

对于同样实验条件，θ、σ、η、及 t 是定值，渗透深度 L 与孔径 r 的 1/2 次方成正比。可见，材料的气孔孔径越小，其抗渣的渗透能力越强。

由图 6 可以看出，与样品 A0 相比，样品 A2 的侵蚀层和渗透层面积比均较大，说明采用六铝酸钙制备的样品抗渣性能较差。从图 1 可以看出，样品 A2 气孔偏多，从图 3 可以看出，样品 A2 的孔径较大，这两个方面原因造成了样品 A2 的抗渣性能较差。



(a) Sample A0　(b) Sample A1　(c) Sample A2　(d) Sample A3

图 5　各样品抗渣实验后的剖面图

Fig. 5　Profile of samples after slag resistance test

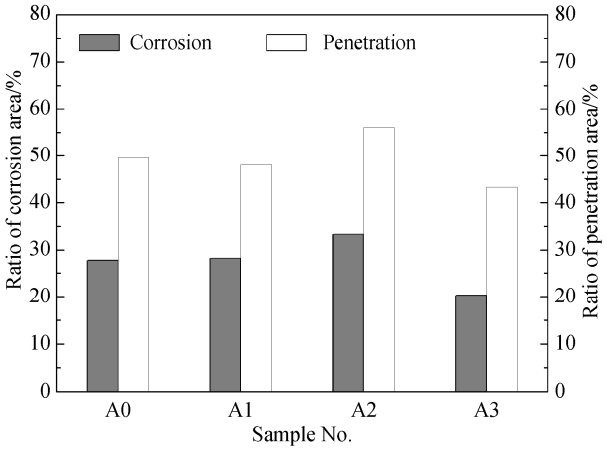


图 6　样品侵蚀和渗透层面积比

Fig. 6　Ratio of corrosion and penetration area of samples

样品 A1 与抗侵蚀性都与样品 A0 相差不大，但其抗渗透性明显优于样品 A0。这是由于微孔刚玉骨料中含有大量的微气孔，依据 Washburn 理论，可以有效提高骨料本身和浇注料的抗渗透性能。此外，文献[28]研究了气孔尺寸对材料抗渣性能的影响认为：在渣溶液中第二物相(例如 CA_2 和 CA_6 等)会更容易在具有更小尺寸孔隙的材料的表面达到饱和，从而快速生成大量的晶核。所以小尺寸的孔隙可以促进渣与材料接触表面生成大量的第二物相，从而阻碍渣的进一步侵蚀。

四者相比较，样品 A3 抗渣侵蚀和渗透性能均最佳，这是由于样品 A3 中除了含有微孔刚玉外，还添加 MgO 超微粉和 $Al(OH)_3$ 超微粉，不仅发挥出微孔刚玉带来的微气孔提高材料抗渗透性能的优势，而且由于 MgO 超微粉和 $Al(OH)_3$ 超微粉的引入，提高了基质的微孔化程度，降低了材料的显气孔率，同时还原位生成尖晶石物相，提高了材料的抗渗透性。

3　结论

1) 采用六铝酸钙(CA_6)可降低浇注料体积密度，因 CA_6 骨料中气孔孔径偏大，导致样品内部气孔孔径增大，强度和抗渣性能有所降低；

2) 采用微孔刚玉不仅可降低浇注料的体积密度，而且增加浇注料中微气孔的比例，进而降低浇

注料的热导率，并改善抗热震性能和抗渣性能；

3) 引入 MgO 超微粉和 $Al(OH)_3$ 超微粉，一是起到填充作用，可增强流动性，提高浇注料强度，二是利用 $Al(OH)_3$ 超微粉原位分解成微孔的效应，可提高浇注料中微气孔的比例，进而提高样品断裂能、抗热震性能及抗渣性能。

参考文献:

[1] ZOU Y, GU H Z, HUANG A. Effect of MgO micropowder on micro-structure and resistance coefficient of Al_2O_3–MgO castable matrix[J]. Ceram Int, 2014, 40: 7023–7028.

[2] 朱伯铨, 魏国平, 李享成, 等. 刚玉质微孔耐火材料的制备及性能[J]. 硅酸盐学报, 2013, 41(3): 422–426.
ZHU Boquan, WEI Guoping，LI Xiangcheng，et al. J Chin Ceram Soc, 2013, 41(3): 422–426.

[3] FU L P, HUANG A, GU H Z, et al. Properties and microstructures of lightweight alumina containing different types of nano-alumina[J]. Ceram Int, 2018, 44(15): 17885–17894.

[4] CHEN R R, HE P X, WANG N, et a1. Development of a low density castable for steel ladle[C] //Proceedings of UNITECR2003, Osaks, Japan, 2003: 670–672.

[5] SALOMAOA R, BOASA M V, PANDOLFELLIA V C. Porous alumina–spinel ceramics for high temperature applications[J]. Ceram Int, 2011, 37(4): 1393–1399.

[6] LYCKFELDT O, FERREIRA J M F. Processing of porous ceramics by starch consolidation[J]. J Eur Ceram Soc, 1998, 18(2): 131–140.

[7] FU L P, GU H Z, HUANG A, et al. Correlations among processing parameters and porosity of a lightweight alumina[J]. Ceram Int, 2018, 44(1): 14076–14081.

[8] 方义能, 王落霞, 顾华志, 等. 不同轻质骨料对高铝浇注料性能的影响[J]. 耐火材料, 2012, 46(6): 446–449.
FANG Yineng, WANG Luoxia, GU Huazhi, et al. Refractory (in Chinese), 2012, 46(6): 446–449.

[9] ZOU Y, GU H Z, HUANG A. Slag corrosion mechanism of lightweight Al_2O_3–MgO castable in different atmospheric conditions[J]. J Am Ceram Soc, 2018, 101(5): 2096–2106.

[10] FU L P, HUANG A, GU H Z, et al. Effect of MgO micropowder on sintering properties and microstructures of microporous alumina aggregates[J]. Ceram Int, 2015, 41(4): 5857–5862.

[11] FU L P, GU H Z, HUANG A, et al. Possible improvements of alumina-magnesia castable by lightweight microporous aggregates[J]. Ceram Int, 2015, 41(1):1263–1270.

[12] HUANG A, GU H Z, ZOU Y, et al. An approach for modeling slag corrosion of lightweight Al_2O_3–MgO castables in refining ladle[J]. Ceram Trans, 2016, 256: 101–111.

[13] YAN W, LI N, HAN B Q. Influence of microsilica content on the slag resistance of castables containing porous corundum–spinel aggregates[J]. Int. J Appl Ceram Technol, 2008, 5(6): 633–640.

[14] YAN W, LI N, MIAO Z, et al. Influence of the properties of corundum aggregates on the strength and slag resistance of refractory castables[J]. J Ceram Process Res, 2012, 13(1): 278–282.

[15] 朱伯铨, 方斌祥, 李享成, 等.刚玉质浇注料气孔孔径分布及其与强度的相关性[J]. 硅酸盐学报, 2009, 37(6): 994–999.
ZHU Boquan, FANG Bingxiang, LI Xiangcheng, et al. J Chin Ceram Soc, 2009, 37(6): 994–999.

[16] 朱伯铨, 方斌祥, 李享成, 等. 刚玉质浇注料孔结构的分形特征[J]. 硅酸盐学报, 2010, 38(4): 730–734.
ZHU Boquan, FANG Bingxiang, LI Xiangcheng, et al. J Chin Ceram Soc, 2010, 38(4): 730–734.

[17] 朱伯铨, 魏国平, 李享成. 基于图像分析技术的多孔隔热耐火材料气孔孔径分布特征[J]. 硅酸盐学报, 2012, 40(9): 1369–1375.
ZHU Boquan, WEI Guoping, LI Xiangcheng. J Chin Ceram Soc, 2012, 40(9): 1369–1375.

[18] DAHLEM E, MANHART C, GRASSET–BOURDEL R, et al. Resonant frequency and damping analysis technique as a tool to investigate elastic moduli by the microstructure alteration of refractories at elevated temperature[C]//11th Unified International Technical Conference on Refractories, Salvador, Brazil, 2009: 42–46.

[19] SOUZA T M, LUZ A P, BRITO M A M, et al. In situ elastic modulus evaluation of Al_2O_3–MgO refractory castables[J]. Ceram Int, 2014: 40(1) Part B: 1699–1707.

[20] PENG G F, CHAN W W, ZHAO J, Explosive spalling and residual mechanical properties of fiber–toughened high–performance concrete subjected to high temperatures[J]. Cem Concr Res, 2006, 36(4): 723–727.

[21] 关振铎, 张中太, 焦金生. 无机材料物理性能[M]. 北京: 清华大学出版社, 1992. 131–138.

[22] LI L Z, ZHONG M, ZHANG J, et al. The thermal insulation theoretics of SiO_2 mesoporous film[J]. J Funct Mater, 2010, 41(6): 927–930.

[23] 魏国平, 朱伯铨, 李享成, 等.气孔结构参数与漂珠隔热耐火材料热导率的相关性研究[J]. 功能材料, 2013, 44(2): 281–286.
WEI Guoping, ZHU Boquan, LI Xiangcheng, et al. J Funct Mater (in Chinese), 2013, 44(2): 281–286.

[24] NAIF-ALI B, HABERKO K, VESTEGHEM H, et al. Thermal conductivity of highly porous zirconia[J]. J Eur Ceram Soc, 2006, 26(16): 3567–3574.

[25] RIBEIRO S, RODRIGUES J A. The influence of microstructure on the maximum load and fracture energy castables[J]. Ceram Int, 2010, 36(1): 263–274.

[26] ASMANI M, KERMEL C, LERICHE A, et al. Influence of porosity on Young's modulus and Poisson's ratio in alumina ceramics[J]. J Eur Ceram Soc, 2001, 21(8): 1081–1086.

[27] 李楠, 顾华志, 赵惠忠. 耐火材料学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2010: 59–60.

[28] FU L P, GU H Z, HUANG A, et al. Slag Resistance Mechanism of Lightweight Microporous Corundum Aggregate[J]. J Am Ceram Soc, 2015, 98(5): 1658–1663.