

不同碱度钢包渣模拟环境下板状刚玉孔隙结构的抗侵蚀作用

马九宏¹, 赵惠忠¹, 余俊¹, 张寒¹, 谈利强², 赵义³, 何健⁴

(1. 武汉科技大学, 省部共建耐火材料与冶金国家重点实验室, 武汉 430081; 2. 浙江父子岭特种耐火有限公司, 浙江 湖州 313108; 3. 浙江自立新材料股份有限公司, 浙江 绍兴 312300; 4. 江苏晶鑫新材料股份有限公司, 江苏 扬州 225265)

摘 要: 为了探究不同来源板状刚玉的使用性能差异, 从而通过对原料的针对性选择实现耐火制品的长寿化应用。以不同碱度的钢包渣为侵蚀介质对 3 种不同显微结构特征的板状刚玉骨料进行侵蚀实验, 揭示了不同显微结构对板状刚玉骨料抵抗熔渣侵蚀过程中界面反应的影响, 明确了高碱度与低碱度环境下的优势孔隙结构与作用机制。研究表明: 由于气孔簇结构的数量与侵蚀过程中的氧化铝溶解量成正比, 在高碱度条件下(CaO 和 SiO₂ 质量比大于 4), 渣料界面会生成二铝酸钙(CA₂)及六铝酸钙(CA₆)的复合层状结构, 起到一定的保护作用, 复合层的厚度与气孔簇的数量成反比; 在低碱度条件下(CaO 和 SiO₂ 质量比约等于 1), 圆形孔隙结构特点导致熔渣内生成大量 CA₆ 细晶结构, 抗侵蚀效果较差, 而少量的气孔簇结构导致在骨料表面形成 CA₆ 沉积层并生成更大尺寸 CA₆ 晶体桥接区域, 从而抵抗熔渣侵蚀。

关键词: 板状刚玉; 孔隙结构; 钢包渣; 作用机理

中图分类号: TQ175.4 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)12-3284-09
网络出版时间: 2022-11-14



Action Mechanism of Pore Structure of Tabular Alumina in Corrosion Environment of Ladle Slag with Different Basicities

MA Jiuhong¹, ZHAO Huizhong¹, YU Jun¹, ZHANG Han¹, TAN Liqiang², ZHAO Yi³, HE Jian⁴

(1. Wuhan University of Science & Technology, The State Key Laboratory of Refractory and Metallurgy, Wuhan 430081, China; 2. Zhejiang Fuziling Special Fire-resistant Company Limited, Huzhou 313108, Zhejiang, China; 3. Zhejiang Zili Advanced Materials Company Limited, Shaoxing 312300, Zhejiang, China; 4. Jiangsu Jingxin New Materials Company Limited, Yangzhou 225265, Jiangsu, China)

Abstract: To explore the service performance difference of tabular alumina from different sources, the longevity application of refractory products can be realized through the targeted selection of raw materials. In this paper, three types of tabular alumina aggregates with different microstructures were selected for corrosion tests of ladle slag with different basicities. The influence of microstructure on the interface reaction of tabular alumina aggregate to resist slag erosion was investigated, and the dominant pore structure and action mechanism of tabular alumina aggregate under a high basicity and a low basicity environment were analyzed. The results show that the number of cluster porosities is directly proportional to the amount of alumina dissolved in the erosion process. Under high basicity conditions (*i.e.*, the mass ratio of CaO to SiO₂ is greater than 4), the composite lamellar structure of CA₂+CA₆ can be formed at the slag-material interface, which plays a certain protective role. The thickness of composite layer is inversely proportional to the number of cluster porosities. Under the condition of a low basicity (*i.e.*, the mass ratio of CaO to SiO₂ is approximately 1), the cluster pore structure leads to the formation of massive fine CA₆ grains, and the erosion resistance is poor. However, a small amount of pore cluster structure leads to the formation of CA₆ deposition layer on the aggregate surface and the formation of larger-sized CA₆ crystal bridging regions, which can resist the slag erosion.

Keywords: tabular alumina; pore structure; ladle slag; erosion mechanism

收稿日期: 2022-05-17。 修订日期: 2022-06-04。

基金项目: 国家自然科学基金(51804233)。

第一作者: 马九宏(1996—), 男, 博士研究生。

通信作者: 赵惠忠(1961—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2022-05-17. Revised date: 2022-06-04.

First author: MA Jiuhong (1996—), male, Doctoral candidate.

E-mail: majiuhong818@163.com

Correspondent author: ZHAO Huizhong (1961—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: wustnano@163.com

板状刚玉以其大尺寸的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶体和大量的晶内闭口气孔结构而具备良好的抗渣和热震稳定性能^[1-4], 常被用作骨料广泛应用于钢铁冶金领域; 然而由于所用原料的差异, 板状刚玉的结构特点更加多样化, 因此更多的结构特征及其对使用性能的影响机制应该被明确。

制备板状刚玉所用的原料一般为 Bayer 工艺生产的工业氧化铝^[5]。氢氧化铝在铝矾土经苛化后的母液中沉淀析晶, 然后进行煅烧得到具有母盐假象结构^[6-12]的工业氧化铝, 最后经过竖窑的超高温煅烧得到板状刚玉。在近年的研究与应用中发现, 不同来源的板状刚玉骨料内孔隙的形状, 大小, 位置及数量等结构参数的各异导致其物理性能与使用寿命存在明显的差别, 甚至在某些特定应用部位的板状刚玉原料被严格限制来源, 明确工业氧化铝的原料特性与板状刚玉的结构特点及综合性能之间的联系非常有必要。在前期的研究中分析了母盐假象结构材料的烧结机制^[13], 采用 4 种不同来源的工业氧化铝原料制备了 4 种板状刚玉骨料^[14], 验证了工业氧化铝的原料特性与板状刚玉骨料的物理性能与显微结构之间的关系。

为了解孔隙结构对耐火原料溶蚀过程的影响, 对刚玉在熔渣内的侵蚀机理进行了广泛的研究。Sandhage 等^[15-16]发现当 Al_2O_3 在 $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 渣中溶解时, 可以在 Al_2O_3 的表面生成完整的 MgAl_2O_4 尖晶石层, 对熔渣的侵蚀起到抵抗作用。Sarpoolaky 等^[17]报道了 CaAl_2O_4 (CA_2) 层的形成可以有效地防止氧化铝制耐火材料受富 CaO 渣腐蚀。Mukai 等^[18]认为, 为了抑制熔渣的进一步侵蚀, 控制耐火材料的显微结构是一种有效的方法。Oishi 等^[19]对在 $1\,525\sim 1\,600\text{ }^\circ\text{C}$ 之间被 CAS 渣腐蚀的 Al_2O_3 进行了电子探针微分析(EPMA), 认为界面上 CA_6 和 CA_2 的形成源自于发生在液相边界层的渣中更易移动的钙组分的相对富集。Fu 等^[20]通过浸泡法研究了微孔刚玉与板状刚玉抗 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 熔渣侵

蚀的作用机理, 不同的孔隙结构会影响刚玉表面的隔离层厚度及平衡状态。因此, 明确原料与熔渣之间的反应机理对于耐火材料使用性能的优化具有重要的意义。

在高温冶金工业应用过程中, 发现不同来源板状刚玉的使用性能存在明显差异。为了探究不同来源板状刚玉呈现差异化抗侵蚀性的影响因素, 实现板状刚玉的综合性能优化, 以钢包渣为侵蚀介质, 结合实际应用现状对熔渣碱度进行调节, 使用浸泡法对板状刚玉骨料进行侵蚀实验, 明确了不同显微结构的板状刚玉在熔渣侵蚀过程中对应的界面反应特征, 提出了在不同碱度钢包渣侵蚀条件下板状刚玉的优势结构。

1 实验

1.1 样品制备

选择 3 种具有不同孔隙结构直径约为 10 mm 的板状刚玉骨料用作熔渣腐蚀试验的原料, 以分析纯化学试剂配置成不同碱度的钢包熔渣, 熔渣成分如表 1 所示。将配置后的粉末置于球磨机内混合 30 min, 然后在电炉内于 $1\,600\text{ }^\circ\text{C}$ 熔炼 3 h, 冷却至室温。将固化的熔渣破碎成粒径小于 0.088 mm 的粉末。将板状刚玉骨料与破碎后的熔渣以质量比 3:1 的比例分别放入刚玉坩埚内, 将刚玉坩埚置于电炉内以 $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升温至 $1\,600\text{ }^\circ\text{C}$, 在保温 3 h 后自然冷却至室温。将反应后的样品沿垂直方向切割, 并置于树脂中进行固化、抛光、喷金, 用于后续表征。本研究中使用的板状刚玉骨料的物理性质见表 2。

表 1 熔渣的化学成分

Table 1 Chemical composition of slag								w/%
$m(\text{CaO}):m(\text{SiO}_2)$	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Fe ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	MnO	
1.0	27.60	27.60	30.98	9.17	4.40	0.02	0.24	
4.0	44.15	11.04	30.98	9.17	4.40	0.02	0.24	
8.0	49.06	6.13	30.98	9.17	4.40	0.02	0.24	

w is mass fraction; m is mass.

表 2 板状刚玉的物理性能

Table 2 Physical properties of tabular alumina

Sample No.	Bulk density/(g·cm ⁻³)	True density/(g·cm ⁻³)	Water absorption/%	Open porosity/%	Closed porosity/%	Median pore diameter/ μm
T1	3.53±0.01	3.88±0.001	1.07±0.02	3.77±0.2	5.15±0.1	0.5±0.1
T2	3.47±0.01	3.90±0.001	1.39±0.01	4.82±0.1	6.28±0.2	0.5±0.1
T3	3.51±0.01	3.90±0.001	1.37±0.03	4.83±0.3	5.23±0.2	0.5±0.1

1.2 样品表征

用 JSM-6 610 型扫描电子显微镜与附带的 X 射线能量色散光谱仪分析样品的显微结构与成分。对

侵蚀后样品渣料界面附近 3~5 mm 处的样品进行切割, 研磨, 用 Xpert Pro MPD 型 X 射线粉末衍射仪分析侵蚀后样品及板状刚玉试样的物相组成, 测试

条件: Cu 靶, 管电压 40 kV, 管电流 30 mA, 扫描速率 5 (°)/min, 扫描温度 25 °C。

用 Archimedes 法测定了板状刚玉骨料的体积密度, 显气孔率和吸水率。用 ACCUPYC1 330 型自动真密度分析仪测量板状刚玉的真密度。用 AutoPore 9 500 型压汞仪测量了 3 种板状刚玉骨料的平均孔径。

2 结果与讨论

2.1 板状刚玉的结构特征及物相

前期研究^[13–14]表明: 板状刚玉的孔隙结构特征与其所用原料存在必然的联系。板状刚玉的原料为工业氧化铝, 工业氧化铝是一种含有过渡相氧化铝和 α 相氧化铝的细小晶粒集合体, 这种集合体结构被称为母盐假象结构。在板状刚玉的生产过程中通

常会对工业氧化铝原粉进行不同程度的细磨工艺处理, 以破坏母盐假象结构, 降低原料粒度, 达到更高的致密化水平, 然而也存在部分企业选择大粒度的母盐假象结构原粉进行烧结, 因此在整个烧结体的致密化过程中, 母盐假象结构越少的小粒度工业氧化铝的烧结致密化程度越高, 内部孔隙倾向于演变成近圆形孔隙结构(样品 T1), 母盐假象结构原粉倾向于形成气孔簇结构(样品 T2 和样品 T3)。而样品 T2 ($D_{50}=82.98\ \mu\text{m}$) 的工业氧化铝原料粒度小于样品 T3 ($D_{50}=89.86\ \mu\text{m}$), 因此在孔隙排除过程中具有更大的反应活性, 在烧结过程的孔隙排出阶段可以排出更多的气孔, 降低气孔簇的数量, 几种因素的综合作用最终导致了不同的孔隙结构特征。

图 1 为 3 种板状刚玉的显微结构照片, 在同一尺度下 3 种板状刚玉的孔隙结构存在明显的差别。

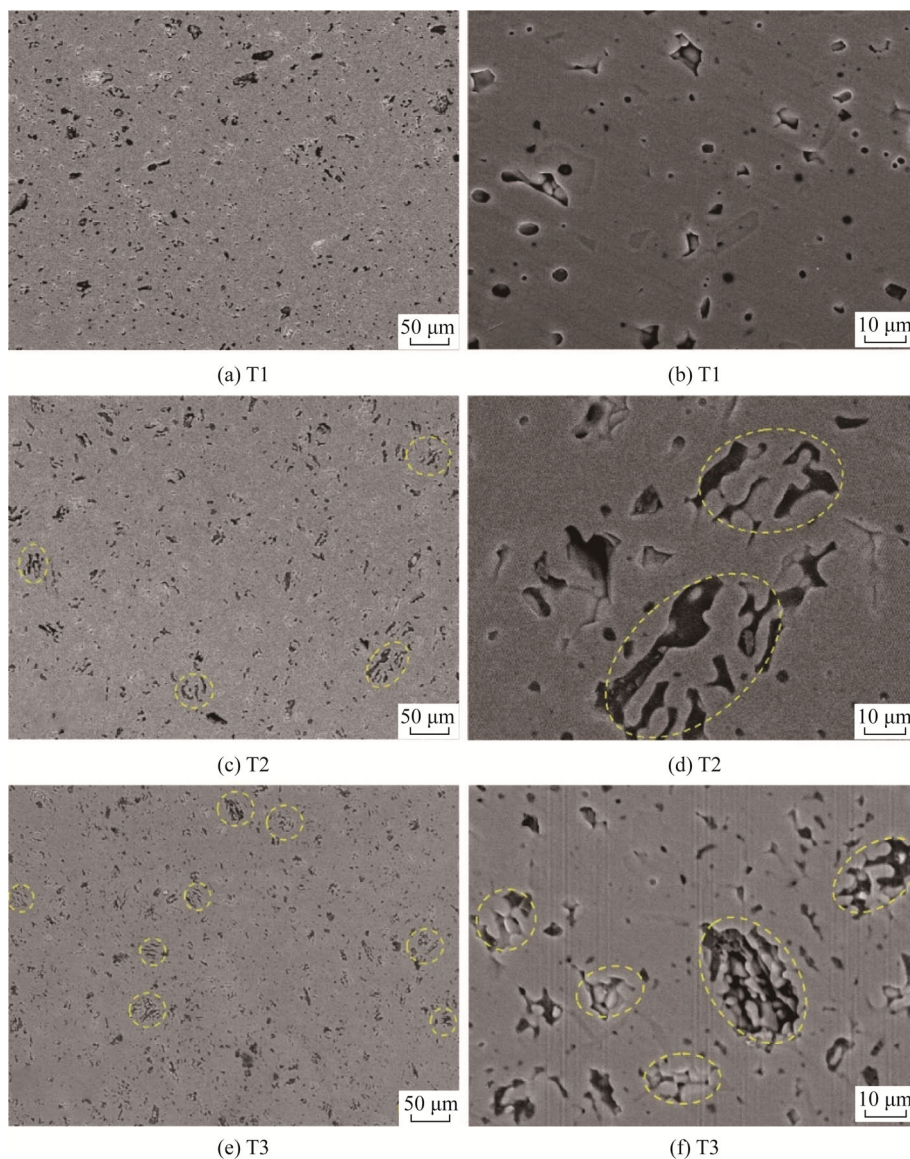


图 1 板状刚玉骨料的显微结构
Fig. 1 Microstructure of tabular alumina aggregate

所用原料为小粒度工业氧化铝原粉的样品 T1 的孔隙形状多以近圆形结构为主,所用原料为母盐假象结构的工业氧化铝原粉的样品 T2 及样品 T3 的孔隙形状包含一定数量的气孔簇结构,工业氧化铝原料粒度较小的样品 T2 的孔隙含有少量的气孔簇结构,粒度较大的样品 T3 相较于样品 T2 含有更多的气孔簇结构。

图 2 为板状刚玉的物相成分。由图 2 可见,3 种板状刚玉的物相均为刚玉相。

2.2 侵蚀样品的显微结构

图 3 是碱度为 8 时熔渣与骨料界面处的显微结构及相应的 X 射线衍射谱。如图 3a~图 3c 所示,3 种板状刚玉表现出相似的侵蚀行为,熔渣与板状刚玉材料的界面处存在连续均匀的层状结构。由图 3d 并结合表 3 各点的 EDX 分析可知,连续均匀的层状结构为二铝酸钙(以下简称 CA_2) (熔渣侧)和六铝酸钙(以下简称 CA_6) (骨料侧)的复合结构,两者均为高熔点相,因此在抵抗熔渣侵蚀过程中可以起到一

定的保护作用。熔渣内以 CA_2 相及熔渣相为主,同时含有少量固溶 Fe_2O_3 和 MnO 的镁铝尖晶石(以下简称尖晶石)。

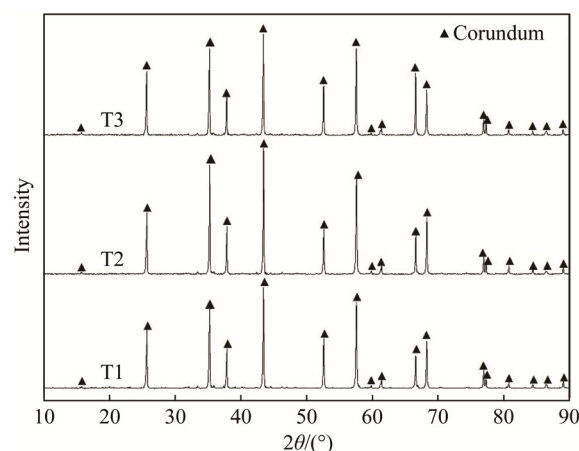


图 2 板状刚玉的物相成分
Fig. 2 Phase composition of tabular alumina

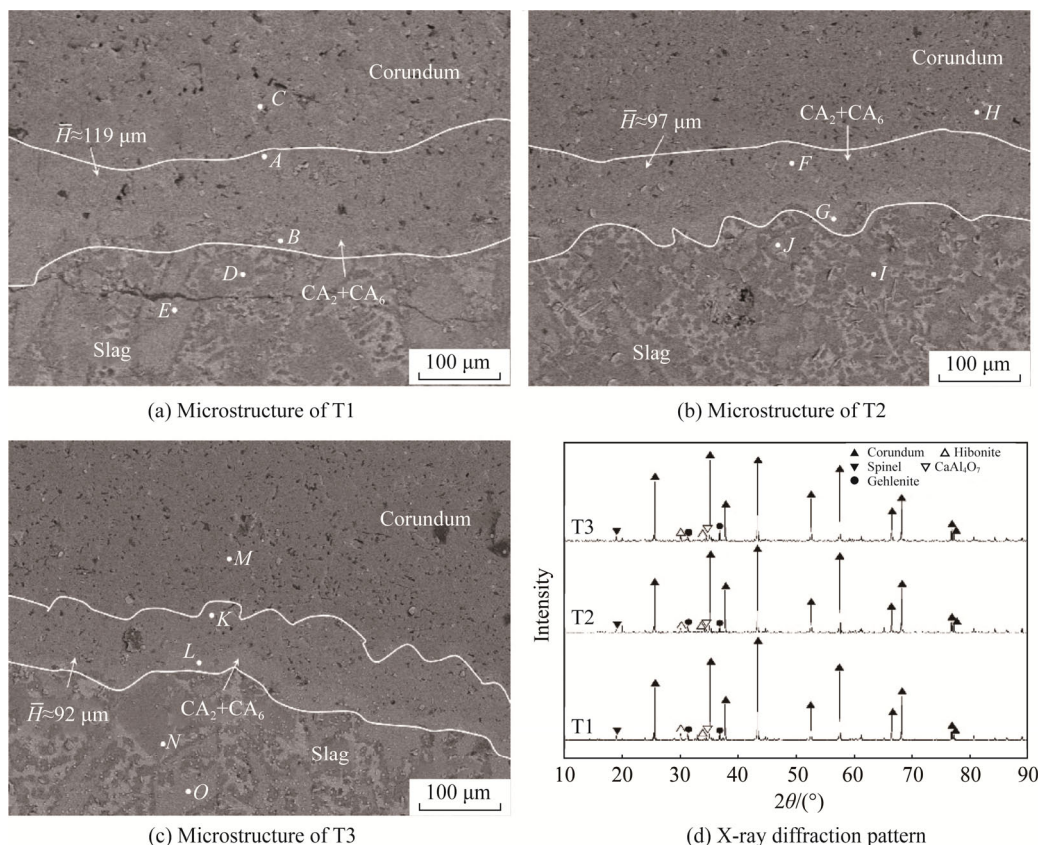


图 3 碱度为 8 时熔渣与骨料界面处的显微结构及相应的 XRD 谱
Fig. 3 Microstructure and XRD diffraction patterns at the interface between slag and aggregate at basicity is 8

为了解不同板状刚玉显微结构对侵蚀行为的影响,使用 FactSage6.2 软件的 Equilib 模块进行了热力学计算,参数“Alpha”用来表示刚玉骨料溶解在熔

渣中的质量。图 4a 代表碱度为 8 的熔渣组分随氧化铝的溶解量增大的组分演变,图 4b 代表熔渣组分经过 CA_2 层过滤后,随氧化铝的溶解量增大的组分演

表 3 图 3 中各点的 EDX 结果
Table 3 EDX analysis of points in Fig. 3

Points	Ca	Al	Si	Mg	Fe	Cr	Mn	O
A	5.4	44.3						50.3
B	9.0	30.2						60.8
C		44.7						55.3
D		31.8		15.1	1.1		0.3	51.7
E	13.6	28.2						58.2
F	5.4	41.3						53.3
G	10.5	30.3						59.2
H		42.3						57.7
I		30.8		14.3	1.1			53.8
J	13.1	27.3						59.6
K	4.2	40.7						55.1
L	10.6	31.6						57.8
M		44.2						55.8
N		30.1		14.6	1.8		0.2	53.3
O	13.5	28.3						58.2

x is mole fraction.

变。通过之前的研究^[21–22]可知,在与熔渣接触的过程中,板状刚玉的气孔簇结构相较于普通圆形气孔具有更大的熔渣与板状刚玉材料接触面积,且气孔簇的细小氧化铝晶粒更易于剥落并溶解于熔渣内,为熔渣提供更多的氧化铝源,因此氧化铝的溶解量与板状刚玉内气孔簇的含量成正比。结合图 4 的热力学数据与(CA₂+CA₆)的复合层状结构形貌可知,

熔渣与板状刚玉接触初期,生成大量 CA₂ 沉积在刚玉表面形成层状结构及少量尖晶石,熔渣消耗 MgO, Fe₂O₃, MnO 及部分 CaO,继续对 CA₂ 层内部的板状刚玉材料进行侵蚀,组分演变由图 4a 转变为图 4b。如图 4b 所示随着氧化铝溶解量的增大,CA₂ 的生成量先增大后减小,内部的 CA₂ 与 Al₂O₃ 反应生成 CA₆^[23],因此图 4b 的 60<Alpha<140 范围为 CA₂ 的转化区间,在此范围内形成 CA₂ 与 CA₆ 的复合结构。从图 3a~图 3c 的复合结构状态可知,大部分的 CA₂ 已经转化为 CA₆,外层的 CA₂ 由于缺乏氧化铝源无法转化为 CA₆,因此三组试样的热力学反应范围位于图 4b 的 Alpha>140。经过 CA₂ 与 CA₆ 的复合层过滤后的熔渣继续通过孔隙对板状刚玉进行侵蚀,在熔渣侵蚀的过程中,气孔簇结构相较于普通圆形孔隙具有更大的熔渣接触面积,提供了更多的氧化铝溶解量,因此在 Alpha>140 后,气孔簇的数量与非 CA₂ 转化的 CA₆ 生成量成反比。由于 CA₂ 向 CA₆ 的转化率与孔隙结构的相关性较低,三组试样的[CA₂+(CA₂ 转化所得)CA₆]复合层厚度近似相等。因此,在碱度为 8 的钢包渣侵蚀环境下,气孔簇的数量与渣料界面复合层的厚度近似成反比关系,该结果与图 3a~图 3c 的层状结构厚度数据相符合。

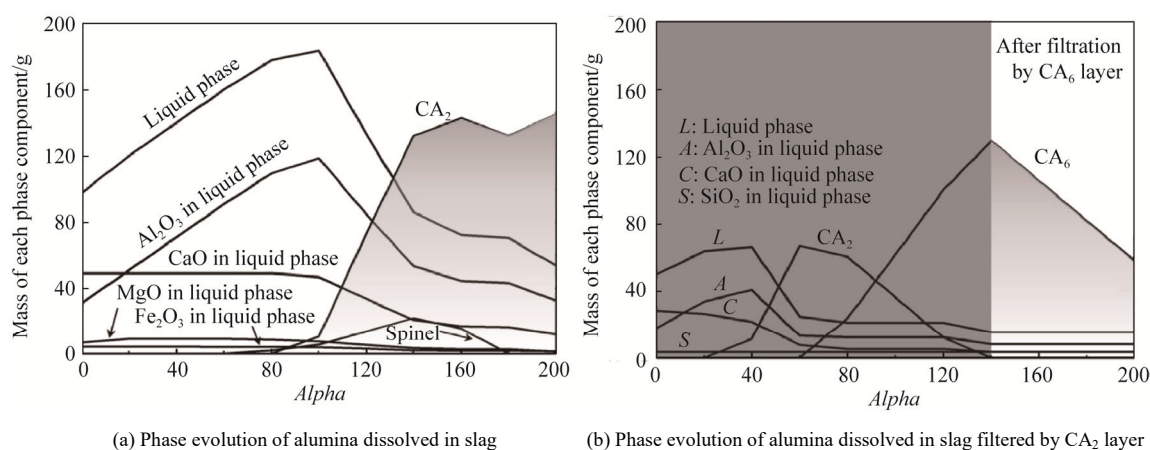


图 4 碱度为 8 时氧化铝溶解过程中的物相演变

Fig. 4 Phase evolution of alumina during dissolution at basicity 8

图 5 是碱度为 4 时熔渣与骨料界面处的显微结构及相应的 X 射线衍射谱。由图 5 并结合表 4 各点的 EDX 分析及可知,3 种板状刚玉在碱度为 4 的环境下的侵蚀行为与碱度为 8 环境下的侵蚀行为相似,渣料界面存在(CA₂+CA₆)的复合层状结构,在抵抗熔渣侵蚀的过程中起到一定的保护作用。

图 6 为碱度为 4 时氧化铝溶解过程中的物相演

变结果,根据图 6 的热力学数据可知,碱度为 4 的条件下的物相演变趋势与碱度为 8 时的热力学数据相近,气孔簇的数量同样与渣料界面保护层的厚度成反比。同时观察到图 5c 的大量气孔簇聚集区域存在厚度突变的保护层结构,该区域由于初始 CA₂ 层的存在,聚集的气孔簇并未向熔渣内溶解,而熔渣向耐火材料的渗透最主要的路径是气孔与裂纹^[24],

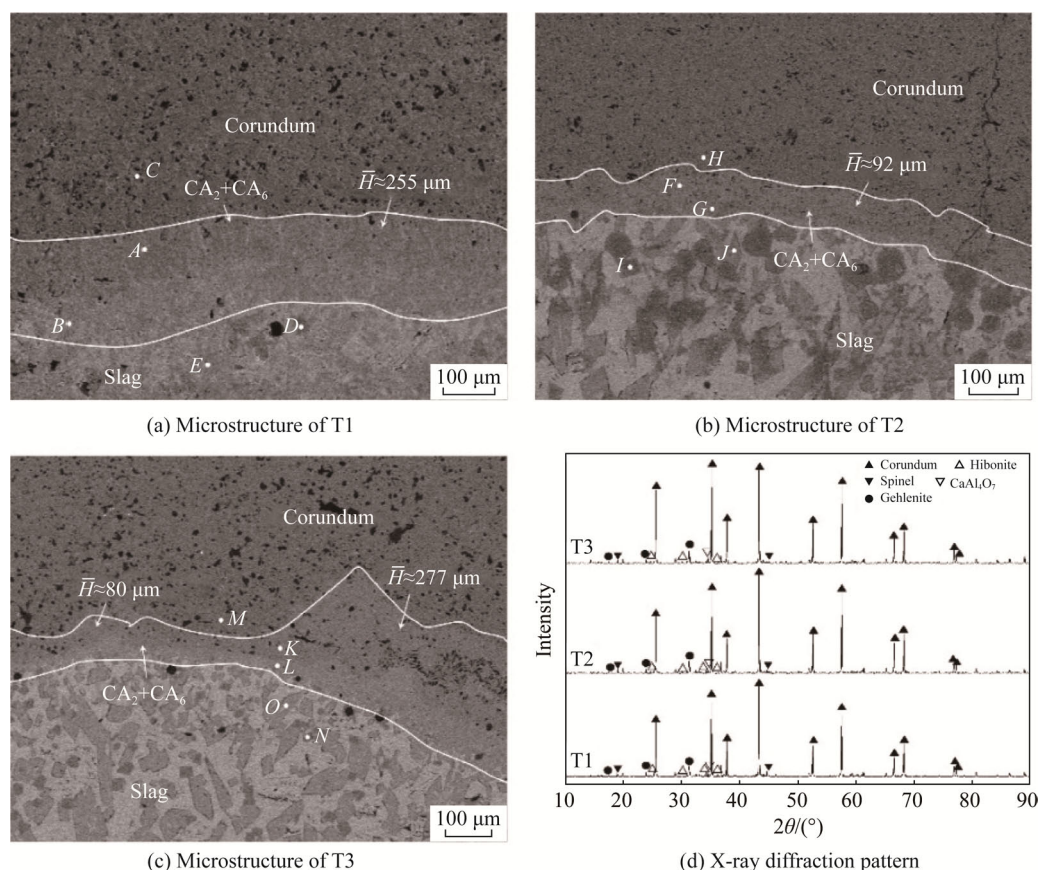


图 5 碱度为 4 时熔渣与骨料界面处的显微结构及相应的 X 射线衍射谱

Fig. 5 Microstructure and X-ray diffraction pattern at the interface between slag and aggregate at basicity is 4

表 4 图 5 中各点的 EDX 结果
Table 4 EDX analysis of points in Fig. 5

Points	Ca	Al	Si	Mg	Fe	Cr	Mn	O
A	5.3	45.7						49.0
B	13.2	36.9						49.9
C		46.5						53.5
D		28.5		14.8	0.8			55.9
E	13.7	37.1						49.2
F	5.5	41.8						53.7
G	13.6	30.0			0.4			56.0
H		47.4						52.6
I		35.4		14.1	0.9		0.2	49.4
J	11.9	31.3						56.8
K	4.9	39.6						55.5
L	11.9	33.3						54.8
M		48.3						51.7
N		31.9		14.4	0.8			52.9
O	14.9	31.6			0.9			52.6

聚集的气孔簇结构为渗透提供大量的渗透路径, 因此导致(CA₂+CA₆)的复合层厚度显著增大。然而由于大量气孔簇结构的集中, 导致该区域的结构强度显著降低, 使板状刚玉材料在熔渣冲蚀及热应力转

变的环境下更易于损毁, 因此虽然该区域保护层厚度较高, 但不会对板状刚玉材料的抗侵蚀能力产生积极的影响。

图 7 是碱度为 1 时熔渣与骨料界面处的显微结构、相应的 XRD 谱及线扫描数据。由图 7a~图 7c 并结合表 5 各点的 EDX 分析及可知, 样品 T2 与样品 T3 的渣料界面存在不同厚度的 CA₆ 层, 同时在 CA₆ 层的外侧存在由大尺寸的 CA₆ 晶体组成的晶体桥接区域, 由于 CA₆ 的高熔点特性及大尺寸晶体结构的桥接作用, 使该区域可以有效地隔离熔渣与板状刚玉材料间的接触, 在侵蚀过程中起到屏障作用。不同于样品 T2 与样品 T3, 样品 T1 与熔渣接触后生成的 CA₆ 相存在的形式多为细小晶粒, 均匀分布在熔渣内, 且在渣料界面未观察到明显的 CA₆ 沉积层。

2 种结构对于板状刚玉材料抗侵蚀性的作用可以从图 7e~图 7g 的线扫描数据得到反馈, 渗透区域范围为渣料界面后的相同深度。由图 7e~图 7g 可以看出, 到样品 T1 内 Ca, Si 元素的渗透深度远大于样品 T2 及样品 T3, 样品 T3 在同等深度下的 Ca, Si 元素含量略大于样品 T2。

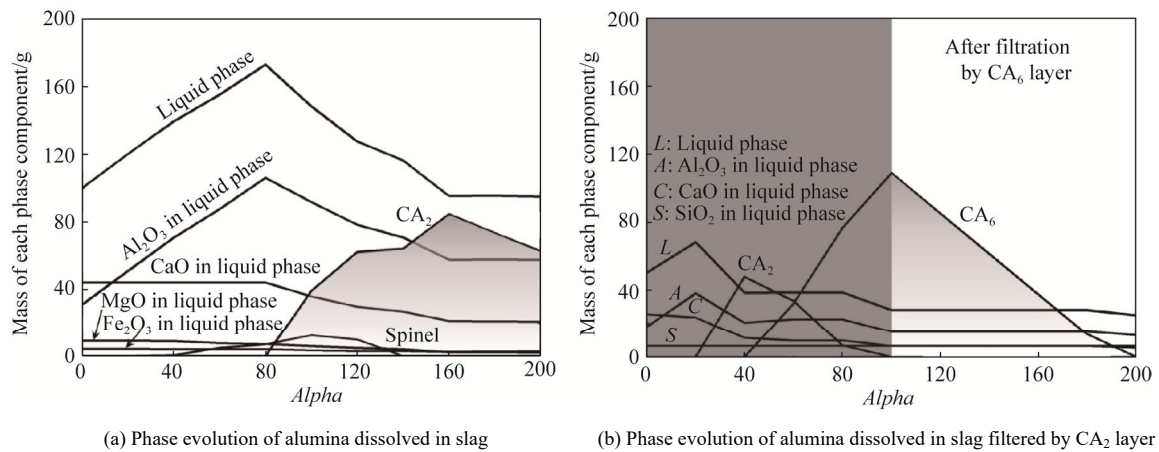


图 6 碱度为 4 时氧化铝溶解过程中的物相演变

Fig. 6 Phase evolution of alumina during dissolution at basicity 4

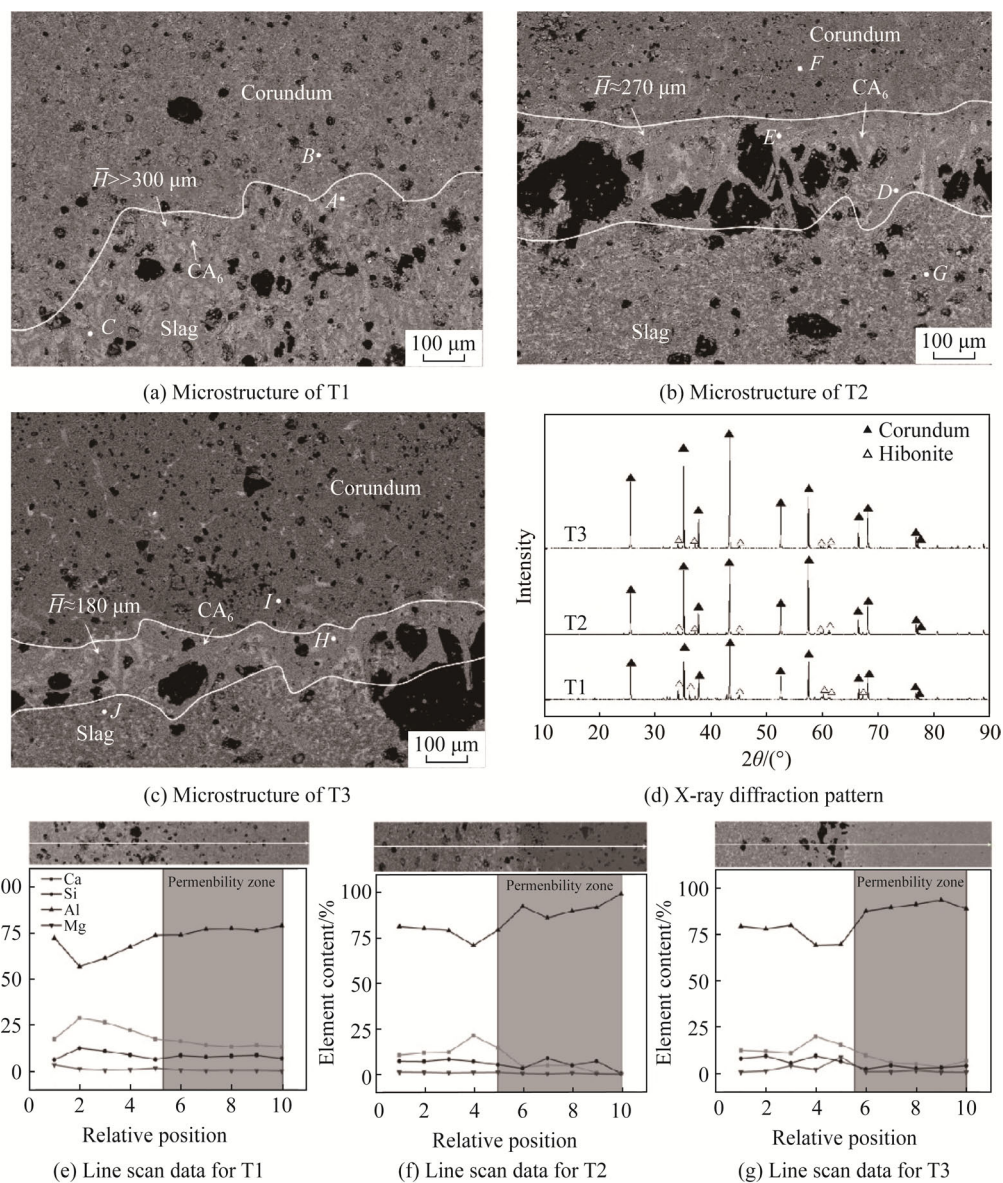


图 7 碱度为 1 时熔渣与骨料界面处的显微结构、相应的 XRD 谱及线扫描数据

Fig. 7 Microstructure and corresponding XRD diffraction patterns and line scan data at interface between slag and aggregate when alkalinity is 1

表 5 图 7 中各点的 EDX 结果
Table 5 EDX analysis of points in Fig. 7

Points	Ca	Al	Si	Mg	Fe	Cr	Mn	O
A	4.9	40.2			0.8			54.2
B	1.4	42.6	2.0					54.0
C	5.2	40.5	1.2	0.7				52.4
D	6.0	39.9			0.5			53.6
E	5.6	40.9						53.5
F		43.9						56.1
G		46.6						53.4
H	4.3	37.9			0.6			57.2
I		43.2						56.8
J		44.3						55.7

3 种板状刚玉呈现出 2 种不同的抗侵蚀行为, 因此对 2 种结构的差异化成因进行进一步分析。图 8 为碱度为 1 时氧化铝溶解过程中的物相演变结果, 根据图 8 的热力学计算数据可知, 由于样品 T1 的熔渣内存在大量 CA_6 细晶, 并且几乎未观察到刚玉相析出, 推测样品 T1 的物相演变范围约为 $90 < \alpha < 100$ 。样品 T2 与样品 T3 的熔渣内观察到大量刚玉相析出, 并且由于样品 T2 相较于样品 T3 具有更少的气孔簇, 刚玉在熔渣中的溶解量相对较少, 推测样品 T2 与样品 T3 的 CA_6 的物相演变范围约为 $\alpha(T3) > \alpha(T2) > (\alpha = 180)$ 。因此 3 组样品析晶前熔渣内的 CA_6 含量顺序为样品 T1 >> 样品 T2 > 样品 T3。

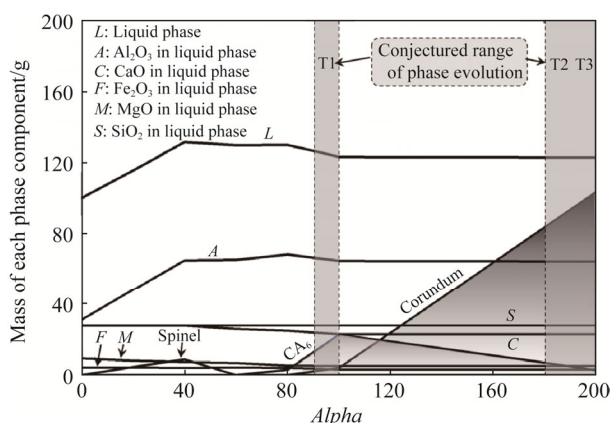


图 8 碱度为 1 时氧化铝溶解过程中的物相演变

Fig. 8 Phase evolution of alumina during dissolution at basicity 1

CA_6 相的结晶析出需要该组分在熔渣的液相内达到饱和, 结晶过程分为晶种的形成和晶体的长大 2 个阶段^[25]: 由于样品 T1 熔渣内的 CA_6 含量过高, 导致 CA_6 过饱和浓度过高, 在第 1 阶段形成的晶种过多, 在形成晶种后, 熔渣内 CA_6 的过饱和度降低

到相对稳定的范围, 大量的晶种在浓度梯度的推动下逐渐生长, 因此样品 T1 在晶体长大的阶段只能得到小尺寸晶粒; 样品 T2 与样品 T3 熔渣内的 CA_6 过饱和度相对较低, 因此在熔渣内不会自发形成晶核, 只能在原有的晶核上进行生长, 因此可以得到更大尺寸的晶粒。同时根据 Ostwald 的过饱和和成核理论, 粗化的驱动力来自总表面自由能的减小, 其外在表现为大颗粒的生长和小颗粒的消失, 大颗粒的尺寸取决于析出相的成核速率, 而成核速率与浓度梯度成正比。由于样品 T1 的晶种更多, 熔渣内的 CA_6 浓度梯度远小于样品 T2 与样品 T3, 因此样品 T2 与样品 T3 的颗粒粗化速率大于样品 T1, 样品 T2 与样品 T3 渣料界面的 CA_6 晶体尺寸大于样品 T1 的细小晶粒, 可以形成桥接区域从而抵抗熔渣侵蚀。因此, 在碱度为 1 的钢包渣侵蚀环境下, 少量的气孔簇结构更有利于提高板状刚玉材料的抗侵蚀性能。

3 结论

1) 在高碱度(CaO 和 SiO_2 质量比大于 4)钢包渣模拟侵蚀环境下, 具有气孔簇结构特征的板状刚玉骨料相较于近圆形孔隙结构具有更大的反应活性和更多的氧化铝溶解量; 根据热力学软件的计算结果, 渣料界面处(CA_2+CA_6)复合层结构的厚度与氧化铝的溶解量成反比。因此近圆形孔隙结构为高碱度环境下的优势结构。

2) 在低碱度(CaO 和 SiO_2 质量比约为 1)钢包渣侵蚀环境下, 由于不同孔隙结构具有各异的氧化铝溶解量, 气孔簇结构特征的板状刚玉骨料相较于近圆形结构特征在渣料界面处具有更大的 CA_6 层析晶尺寸, 有助于提高板状刚玉材料的抗侵蚀性, 同时根据热力学软件的计算结果, CA_6 层的有效厚度与气孔簇的数量成反比, 少量的气孔簇孔隙结构在抵抗低碱度钢包熔渣侵蚀过程中更具优势。

根据不同碱度钢包渣模拟侵蚀环境下的优势结构分析, 在不同的服役环境下使用具有不同优势结构的板状刚玉原料, 将有利于提高耐火制品的抗侵蚀性, 通过原料的针对性选择实现耐火制品的长寿化应用。

参考文献:

- [1] BÜCHEL G, LIU Xinyu, BUHR A, et al. Review of tabular alumina as high performance refractory material[J]. Interceram Refract Manual, 2007: 6–12.
- [2] LEE W E, MOORE R E. Evolution of *in situ* refractories in the 20th century[J]. J Am Ceram Soc, 1998, 81(6): 1385–1410.

- [3] SCHNABEL M, BUHR A, SCHMIDTMEIER D, et al. Perceptions and characteristics of fused and sintered refractory aggregates[J]. *Refract Worldforum*, 2015, 7: 75–81.
- [4] SCHAFFÖNER S, DIETZE C, MÖHMEI S, et al. Refractories containing fused and sintered alumina aggregates: investigations on processing, particle size distribution and particle morphology[J]. *Ceram Int*, 2017, 43(5): 4252–4262.
- [5] 毕诗文. 氧化铝生产工艺[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.
- [6] SANTOSA H S, CAMPOSA T W, SANTOSB P S, et al. Thermal phase sequences in gibbsite/kaolinite clay: Electron microscopy studies[J]. *Ceram Int*, 2005, 31(8): 1077–1084.
- [7] DAMERELL V R, HOVORKA F, WHITE W E. Surface Chemistry of Hydrates II. Decomposition without Lattice Rearrangements[J]. *J Phys Chem C*, 2002, 36(4): 1255–1267.
- [8] 高振昕, 贺中央, 郑小平, 等. 拜耳法三水铝石受热相变的形貌特征[J]. *硅酸盐学报*, 2008(S1): 117–123.
GAO Zhenxin, HE Zhongyang, ZHENG Xiaoping, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2008(S1): 117–123.
- [9] DANA J D, DANA R V, DANA E S. *Dana's New Mineralogy*[M]. New York: John Wiley & Sons, 1997.
- [10] LIU Ye, MA Ding, BLACKLEY R A, et al. Synthesis and characterization of gibbsite nanostructures[J]. *J Phys Chem C*, 2008, 112(11): 4124–4128.
- [11] ACHENBACH H. Thermal decomposition of synthetic hydrargillite (Gibbsite)[J]. *Chem Erde-Geochem*, 1931, 6: 307–356.
- [12] KLEIN C, JR. HURLBUT C. *Manual of Mineralogy*[M]. New York: John Wiley & Sons, 1993.
- [13] MA Jiuhong, ZHAO Huizhong, ZHANG Han, et al. The role of pseudomorphic structure in sintering process[J]. *Mater Lett*, 2021, 301(6): 130307.
- [14] MA Jiuhong, ZHAO Huizhong, YU Jun, et al. Preparation of tabular corundum aggregate from different sources alumina raw powder: Sintering kinetics and establishment of kinetics model[J]. *Ceram Int*, 2022, 48(12): 16544–16553.
- [15] SANDHAGE K H, YUREK G J. Indirect dissolution of sapphire into calcia–magnesia–alumina–silica melts: Electron microprobe analysis of the dissolution process[J]. *J Am Ceram Soc*, 1990, 73(12): 3643–3649.
- [16] SANDHAGE K H, YUREK G J. Direct and indirect dissolution of sapphire in calcia–magnesia–alumina–silica melts: Dissolution kinetics[J]. *J Am Ceram Soc*, 1990, 73(12): 3633–3642.
- [17] SARPOOLAKY H, ZHANG Shaowei, LEE W E. Corrosion of high alumina and near stoichiometric spinels in iron-containing silicate slags[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2003, 23(2): 293–300.
- [18] MUKAI K, MATSUSHITA T, LI Zushu. Direct observation of interfacial phenomena, such as local corrosion, slag and metal penetration into refractories, using a high temperature X-ray radiographic technique[J]. *Adv Sci Technol*, 2003, 35: 23–34.
- [19] OISHI Y, COOPER A R, KINGERY W D. Dissolution in ceramic systems: III, boundary layer concentration gradients[J]. *J Am Ceram Soc*, 1965, 48(2): 88–95.
- [20] FU Lyping, HUANG Ao, LIAN Pengfei, et al. Isolation or corrosion of microporous alumina in contact with various CaO–Al₂O₃–SiO₂ slags[J]. *Corros Sci*, 2017, 120: 211–218.
- [21] MA Jiuhong, ZHAO Huizhong, YU Jun, et al. The critical role of aggregate microstructure in thermal shock resistance and slag resistance of Al₂O₃–SiC–C castable[J]. *Ceram Int*, 2022, 48(8): 11644–11653.
- [22] MA Jiuhong, ZHAO Huizhong, LI Yichong, et al. Erosion mechanism of tabular alumina of various microstructures under different basicity of blast furnace slag[J]. *Ceram Int*, 2022, 48(14): 20409–20417.
- [23] GUHA K H. Reaction chemistry in dissolution of polycrystalline alumina in lime–alumina–silica slag[J]. *Trans Br Ceram Soc*, 1997, 96(6): 231–236.
- [24] 李楠, 顾华志, 赵惠忠. 耐火材料学(第二版)[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2022.
- [25] 丁绪淮, 谈遵. 工业结晶[M]. 北京: 化学工业出版社, 1985.