

熔铸锆铬刚玉耐火材料抗硼硅酸盐熔体的侵蚀行为

魏 瀚^{1,2}, 毛利民^{1,2}, 王俊涛^{1,2}, 陈海山^{1,2}, 杨海云², 刘继旺², 卿晓斌², 周章怀²,
刘 强², 苏士勋², 李 欢^{1,2}

(1. 中国建筑材料科学研究总院, 北京 100024; 2. 瑞泰科技股份有限公司, 北京 100024)

摘 要: $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2\text{--Cr}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ (AZCS) 材料是一种新型熔铸耐火材料, 该材料在高温、高侵蚀性条件下的抗侵蚀性能优于其他类型的电熔耐火材料。为了研究该材料对硼硅酸盐玻璃熔体的抗侵蚀行为, 利用含 B_2O_3 质量分数约 12% 的硼硅酸盐玻璃固化体对 AZCS 材料在 1 500 °C 条件下进行侵蚀试验。结果表明: AZCS 材料在侵蚀后, 按照侵蚀程度可划分为变质层、过渡层、中心层。中心层变化很小, 该层仍存在大量的铝-铬固溶体和斜锆石相, 只有少量新形成的镁铝尖晶石相; 渗入材料的 MgO 与固溶体反应, 在原位形成镁铝尖晶石, 并部分取代原有位置上的铝-铬固溶体。在过渡层中镁铝尖晶石形成的量达到最大, 铝-铬固溶体溶解消失, 该层存在的相为镁铝尖晶石相与斜锆石相; 在变质层中基本只存在未被溶解的 Cr_2O_3 相, Cr_2O_3 结构松散, 呈蠕虫状形貌, 铝-铬固溶体、斜锆石及镁铝尖晶石均溶解消失。

关键词: 熔铸; 锆铬刚玉材料; 硼硅酸盐玻璃熔体; 抗侵蚀

中图分类号: TQ175 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)12-3196-08

网络出版时间: 2023-09-12



Corrosion Resistance of Fused-Cast AZCS Refractory by Borosilicate Melt

WEI Han^{1,2}, MAO Limin^{1,2}, WANG Juntao^{1,2}, CHEN Haishan^{1,2}, YANG Haiyun², LIU Jiawang², QING Xiaobin²,
ZHOU Zhanghuai², LIU Qiang², SU Shixun², LI Huan^{1,2}

(1. China Building Materials Academy Co., Ltd., Beijing 100024, China;

2. Ruitai Materials Technology Co., Ltd., Beijing 100024, China)

Abstract: The $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2\text{--Cr}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ (AZCS) material as a new type of fused-cast refractory has better corrosion resistance than other fused refractories under high-temperature and high-corrosion resistance conditions. To investigate the erosion resistance behavior of the material to the borosilicate glass melt, the AZCS material was subjected to an erosion test at 1 500 °C, by using borosilicate glass waste-forms containing B_2O_3 of 12% (in mass fraction). The samples before and after erosion were analyzed by chemical analysis, X-ray diffraction, scanning electron microscopy and energy disperse spectroscopy. The results show that AZCS material can be divided into the metamorphic layer, transitional layer and central layer based on the degree of corrosion. The central layer changes little, there are still a large amount of aluminum-chromium solid solution and baddeleyite, and only a small amount of newly formed magnesia-alumina spinel. MgO infiltrating the material reacts with the solid solution to form the MA spinel *in situ* and partially replaces the aluminum-chromium solid solution in the original position. In the transitional layer, the maximum amount of MA spinel is formed, and the Al-Cr solid solution dissolves and disappears. Therefore, the phases in this layer are MA spinel and baddeleyite. In the metamorphic layer, there is basically only undissolved Cr_2O_3 phase with a loose Cr_2O_3 structure and a worm-like morphology. Aluminum-chromium solid solution, baddeleyite and MA spinel dissolve and disappear.

Keywords: fused-cast; zirconium-chromium corundum refractory; borosilicate glass melt; corrosion resistance

收稿日期: 2023-06-25。 修订日期: 2023-07-10。

基金项目: 中国建材集团攻关专项资助项目—高放核废液玻璃固化关键技术及工程化应用(2021HX0809)。

第一作者: 魏 瀚(1988—), 男, 高级工程师。

通信作者: 毛利民(1965—), 男, 教授。

Received date: 2023-06-25. Revised date: 2023-07-10.

First author: WEI Han (1988—), male, Senior Engineer.

E-mail: 417132289@qq.com

Correspondent author: MAO Limin (1965—), male, Professor.

E-mail: mlim@bjruitai.com

核能作为一种高效清洁的能源,对于解决能源供需矛盾、维持经济可持续发展具有重要意义。截至 2022 年,中国核能发电量为 417.78 TWh,同比增长了 4.7%。随着中国核能发电的发展,核燃料循环不可避免地会产生高放废液,具有半衰期长、核素危害性大等特点^[1-4]。目前,高放废液玻璃固化技术是唯一实现工程化应用的处理高放废液的成熟工艺技术,是将高放废液玻璃固化后,置于由包装容器、缓冲回填材料和围岩等构成的多屏障系统中进行深地质处置^[5-7]。硼硅酸盐玻璃因具有良好的抗辐照性能和化学稳定性等优点,是国内外固化高放废液的首选基材。玻璃固化的关键设备是 joule 加热陶瓷熔炉,由于具有熔炉尺寸不受限制、单位时间的玻璃固化体产率高、贵金属的相容性好等优势,在高放废液的玻璃固化工程领域占据着主要地位。该熔炉是在 1 150~1 200 ℃的工作温度下,将高放射性废物与硼硅酸盐玻璃一起混熔,以形成硼硅酸盐玻璃固化体。为了提高焦耳加热熔炉的使用寿命,熔炉内衬需要采用抗玻璃液侵蚀性能优异的熔铸耐火材料,国际上普遍采用的是熔铸锆铬刚玉(AZCS)

材料。目前,中国已开始进行该新型熔铸耐火材料的研制工作,研究表明^[8],AZCS 的主晶相为铝-铬固溶体,次晶相为斜锆石,无定形的玻璃相充填于晶体之间,不存在刚玉和 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 共晶体,也无游离的 Cr_2O_3 晶体存在。由于 $(\text{Al,Cr})_2\text{O}_3$ 固溶体具有良好的化学稳定性,而且 ZrO_2 有阻碍 $(\text{Al,Cr})_2\text{O}_3$ 固溶体晶粒过分长大的作用,提高了材料结构的致密化程度。但对于该材料在硼酸盐玻璃固化体中的侵蚀研究未见报道。

本工作研究了 AZCS 材料在硼硅酸盐玻璃固化熔体中的侵蚀机理,对于进一步优化该材料的物相组成和结构,进行材料制备及其性能质量升级具有参考意义。

1 实验

1.1 样品制备

采用国内某科技企业研发的熔铸锆铬刚玉(AZCS)耐火材料作为研究对象,其化学成分如表 1 所示。所用玻璃熔体为一种模拟硼硅酸盐玻璃固化体,化学组成如表 2 所示。

表 1 熔铸锆铬刚玉(AZCS)耐火材料的化学组成

Table 1 Chemical composition of fused-cast zirconium-chromium corundum (AZCS) refractory

Composition	SiO_2	Na_2O	ZrO_2	Al_2O_3	Cr_2O_3	MgO	Fe_2O_3	TiO_2
w/%	12.31	0.80	25.32	29.7	31.22	0.26	0.32	0.07

w—Mass fraction.

表 2 玻璃固化体的主要化学组成

Table 2 Main chemical composition of the glass waste-forms

Composition	SiO_2	B_2O_3	Na_2O	Li_2O	Al_2O_3	CaO	MgO	BaO	Sb_2O_5
w/%	44.89	12.26	11.06	2.18	5.11	6.72	4.37	3.51	0.50

首先,对尺寸为 400 mm×500 mm×500 mm 的 AZCS 原始样砖进行对称取样,切取样块;然后利用样块,进行实验材料的抗侵蚀试样的制备,试样尺寸为 10 mm×10 mm×70 mm,每组 4 根。按照行业标准 JC/T 806—2013《玻璃熔窑用耐火材料静态下抗玻璃液侵蚀试验方法》对试样进行抗硼酸盐玻璃熔体的侵蚀实验。由于按照其工作温度 1 150 ℃,进行了熔铸 AZCS 材料在模拟硼硅酸盐玻璃固化体中的抗侵蚀试验,发现试样在玻璃液面线处和液面线下二分之一处基本不发生侵蚀,难以观察到材料的侵蚀和蚀变现象,导致无法对该材料在硼硅酸盐玻璃熔体中的抗侵蚀性能进行深入研究。因此,提高上述侵蚀试验温度,设定试验温度为 1 500 ℃,升温速率:室温~1 000 ℃,8 ℃/min;1 000~1 500 ℃,4 ℃/min;在 1 500 ℃条件下的侵蚀时

间为 36 h。

达到预定试验时间后,用坩埚钳将铂金坩埚从炉中取出,在玻璃熔体未变黏前,从玻璃熔体中取出试样自然冷却。用厚度小于 0.5 mm 的金刚石锯片将试样沿纵向对半切开,如图 1 所示。

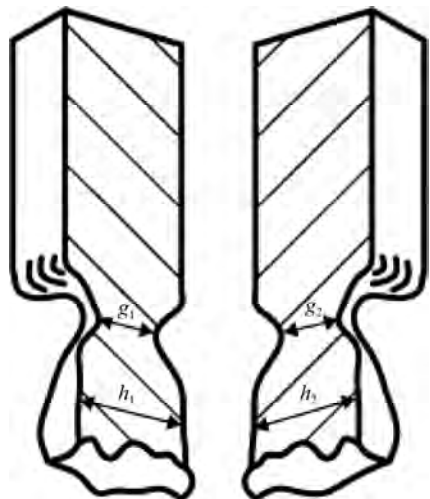
然后,在测量显微镜下测量试样液面线处和液面线下二分之一处的宽度,计算试样被玻璃熔体单方向侵蚀的深度。液面线处和液面线下二分之一处的侵蚀量分别按等式(1)和式(2)计算:

$$G_c = \frac{1}{2} \left[G - \frac{1}{2}(g_1 + g_2) \right] \quad (1)$$

$$H_c = \frac{1}{2} \left[H - \frac{1}{2}(h_1 + h_2) \right] \quad (2)$$

其中: G_c 为试样液面线处侵蚀量,单位为 mm; H_c 为试样液面线下 1/2 处侵蚀量,单位 mm; G 为试验

前试样液面线处的宽度, 单位 mm; g_1 、 g_2 分别为切开后的 2 块试样液面线处的宽度, 单位 mm; H 为试验前试样液面线下 1/2 处的宽度, 单位为 mm; h_1 、 h_2 分别为切开后的 2 块试样液面线下 1/2 处的宽度, 单位 mm。



g_1 and g_2 is width or diameter of two halves of cut specimen at glass line, after test, measured on cut face (mm); h_1 and h_2 is width or diameter of two halves of cut specimen at half-down level, after test, measured on cut face (mm).

图 1 抗侵蚀实验后试样和测量位置

Fig. 1 View of cut specimen and measurement position after erosion test

1.2 样品表征

在侵蚀试验结束后, 剔除样品表面附着的残留玻璃, 制备侵蚀后样品的 XRD 试样。然后, 采用 Miniflex-600X 型射线衍射仪分别对熔铸 AZCS 材料侵蚀后的试样和初始材料进行 XRD 衍射分析。采用 INSSPECT S50 型扫描电子显微镜, 观察侵蚀后试样微观形貌分析, 并利用扫描电子显微镜的 EDS 能谱仪, 通过激发不同元素的特征 X 射线, 分析鉴别试样界面附近的元素及其分布情况。

2 结果与讨论

2.1 试样侵蚀形貌观察

图 2 为试样侵蚀前后形貌。由图 2a~图 2b 可见, 尽管试样表面粘附残留有硼硅酸盐玻璃, 试样在液面线处和液面线下都被硼硅酸盐玻璃熔体所侵蚀, 尤其是试样在液面处的侵蚀现象较为严重, 在液面线处呈现凹颈状轮廓。

硼硅酸盐玻璃固化体的成分特点是 B_2O_3 的含量高, Na_2O 与 Li_2O 的含量较高(见表 2), 该玻璃熔体与 AZCS 材料接触时, 其中的碱金属及碱土金属离子的浓度比 AZCS 材料中浓度大, 因此, 这些侵

蚀性金属离子会向材料内部扩散。硼硅酸盐玻璃由于含有 B_2O_3 成分, 能降低其高温黏度, 导致硼硅酸盐玻璃熔体更容易渗透到 AZCS 材料中, 随着 B_2O_3 、 Na_2O 和 Li_2O 向 AZCS 材料内部扩散, 使 AZCS 材料中的玻璃相熔解, 进而使铝-铬固溶体中的 Al_2O_3 熔解, 随后 AZCS 材料中的 ZrO_2 和 Cr_2O_3 也开始逐渐熔解到侵蚀玻璃液中。与此同时, 侵蚀玻璃液中来自 AZCS 材料的 Al_2O_3 等成分的浓度变得较高, 也将扩散进入材料-玻璃界面附近的玻璃液中, 从而使试样的表层损毁。由于 Al_2O_3 易于溶解到 SiO_2 、碱金属和碱土金属氧化物形成的玻璃液中, 因此新型熔铸 AZCS 材料不得含有游离的、单独存在刚玉, 以提高材料的抗侵蚀性能。



(a) Before erosion



(b) After erosion



(c) Cut specimens

图 2 试样侵蚀前后形貌

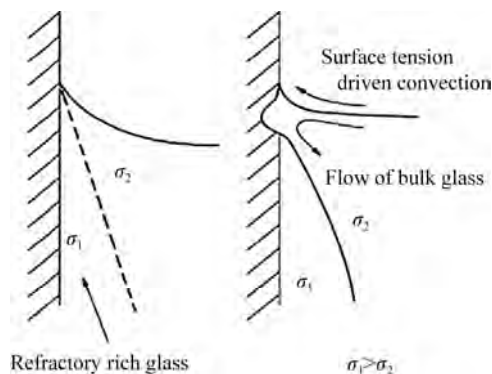
Fig. 2 Morphology of test specimens before and after erosion

AZCS 试样在液面线处形成凹颈状特殊侵蚀形貌的原因, 是因为随着试样的侵蚀, 材料中的 Al_2O_3 等成分向外迁移, 改变了材料-玻璃界面处的界面层玻璃的物理性能, 增强了其表面张力 σ_1 , 在液面线附近, 表面张力高的玻璃(界面玻璃)将被表面张力

σ_2 低的硼硅酸盐玻璃(主体玻璃)所覆盖, 如图 3 所示, 此种现象产生了一股局部的玻璃“对流”——即 Marangoni 对流效应, 其结果是引入新玻璃液与耐火材料接触, 不断地更新试样液面线处的界面层^[9]。从而, 导致熔铸 AZCS 材料液面线处的快速侵蚀, 并且产生特殊的侵蚀形貌。

对切开后试样的剖面(图 2c)进行观察, 发现试样与玻璃之间的界线较清晰, 试样除了液面线处发生严重侵蚀之外, 液面线之下的区域也出现了较为明显的侵蚀现象, 熔铸 AZCS 材料的侵蚀试验结果见表 3。前期研究表明: 新型熔铸 AZCS 耐火材料由 Al_2O_3 - Cr_2O_3 固溶体、斜锆石及玻璃相组成, 不含游离的刚玉和 Cr_2O_3 晶体。由于 Al_2O_3 - Cr_2O_3 固溶体和斜锆石都是抗侵蚀性强的物相, 而且分布均匀, 致密结合, 极大提高材料的抗侵蚀性能^[8]。因此, 经硼硅酸盐玻璃侵蚀试验后, AZCS 试样三相界面

处和液面下 1/2 处的侵蚀速率都远小于 $1.0 \text{ mm} \cdot \text{d}^{-1}$, 表明该材料具有较好的抗硼硅酸盐玻璃侵蚀性能。



σ_1 is surface tension of refractory rich glass; σ_2 is surface tension of bulk glass.

图 3 熔铸 AZCS 材料液面线处侵蚀机理示意图
Fig. 3 Schematic diagram of erosion mechanism at the glass line of AZCS material

表 3 试样在液面线处和液面线下 1/2 处的侵蚀速率
Table 3 Erosion rates of samples at the glass line /at the half-down level

Measurement position	Single value /($\text{mm} \cdot \text{d}^{-1}$)				Average value/($\text{mm} \cdot \text{d}^{-1}$)
	Sample 1	Sample 2	Sample 3	Sample 4	
Glass line	0.52	0.56	0.51	0.54	0.53
1/2 down below glass line	0.04	0.22	0.15	0.11	0.13

表 3 为试样在液面线处和液面线下 1/2 处的侵蚀速率。由表 3 可知, 试样三相界面处侵蚀速率平均值为 $0.53 \text{ mm} \cdot \text{d}^{-1}$, 液面下 1/2 处侵蚀速率平均值为 $0.13 \text{ mm} \cdot \text{d}^{-1}$, 试样液面线处的侵蚀速率是液面下 1/2 处侵蚀速率的 4 倍。试样三相界面处较大的侵蚀速率是 Marangoni 对流效应导致的结果, 而试样液面下较小的侵蚀速率则印证了熔铸 AZCS 材料具有较好的抗侵蚀性能。除此之外, 试样底部区域的侵蚀现象更为明显。这很可能是由于材料底部区域与接触玻璃熔体的垂直面相比其接触面积小, 导致在相同的侵蚀时间内, 界面玻璃粘附保护程度较低, 从而使 AZCS 试样底部区域的侵蚀程度变大。

2.2 材料的抗侵蚀机理

图 4 为 AZCS 材料侵蚀前与侵蚀后试样的扫描角度区间在 $10^\circ \sim 90^\circ$ 的 XRD 谱。由图 4 可见, 侵蚀前的材料具有较明显特征峰的物相为斜锆石相、铝-铬固溶体与少量的镁铝尖晶石相, 侵蚀后的试样中斜锆石明显下降, 相比侵蚀前, 28.25° 、 31.48° 处氧化锆的特征峰出现明显下降; 而 24.74° 、 37.01° 、 51.38° 处的铝-铬固溶体的特征峰消失, 伴随铝-铬固溶体特征峰值的下降, Cr_2O_3 的特征峰值增强, 并且出现了多个峰值较高的特征峰, 如 25.00° 、 34.50° 、

37.87° 。侵蚀后试样的 XRD 特征曲线还出现了多个镁铝尖晶石特征峰, 且特征峰的强度明显高于侵蚀前试样的对应特征峰, 如: 18.63° 、 36.79° 、 60.01° 。

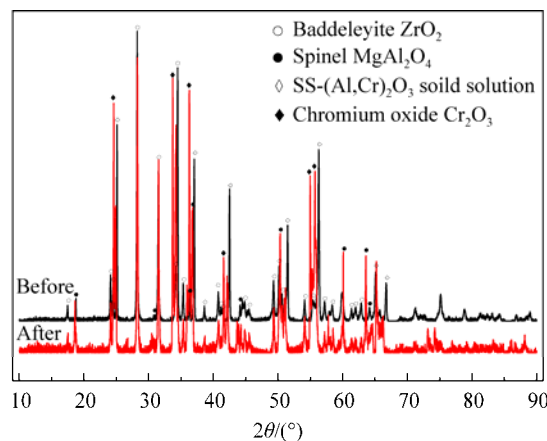


图 4 试样侵蚀前后的 XRD 衍射特征曲线
Fig. 4 XRD diffraction characteristic curves of the samples before and after erosion

通常, 耐火材料在与玻璃液接触时, 材料的 Al_2O_3 会与玻璃液中 SiO_2 、碱金属或碱土金属氧化物结合形成低共熔物并结晶析出, 从而可在侵蚀后的耐火材料中发现霞石($\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{SiO}_2$)、透辉石($\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$)及钙长石($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)

等侵蚀产物。然而, 尽管熔铸 AZCS 材料的 Al_2O_3 含量较高(见表 1)。在 AZCS 侵蚀试样的 XRD 分析中, 既未发现霞石、透辉石和钙长石, 也未发现锂辉石($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$), 检测到侵蚀蚀变产物只有镁铝尖晶石。这可能是由于硼硅酸盐玻璃液中存在较多的 B_2O_3 , 当 B 离子处于三配位状态时, 硼氧三角体 $[\text{BO}_3]$ 是玻璃网络外体, 会引起玻璃网络骨架破坏^[10], 疏松的玻璃网络结构促使熔液黏度降低, 有利于碱金属或碱土金属离子的扩散迁移, 使得侵蚀玻璃液的熔解度增强; 另一方面, B—O 键能为 497.9 kJ/Mol, 而 Si—O 键能为 372.4 kJ/Mol, 与硅氧结构相比, 硼氧结构对 O^{2-} 的结合力更大, 从而, 最终导致霞石和长石类等低共熔物难以结晶析出。因而, 在 AZCS 侵蚀试样中未发现上述低共熔物的形成。

图 5 为侵蚀后试样的微观形貌及分区。通过 XRD 分析可知, AZCS 材料在侵蚀后, 材料的物相组成发生了明显的变化。根据侵蚀程度, 可在侵蚀后的试样上划分为变质层、过渡层和中心层(见图 5), 其中, 区域 A、区域 B、区域 C 所表示的区域分别为变质层、过渡层、中心层。在图 5 中各个区域之间的界限以虚线的方式分别进行了分割标识。

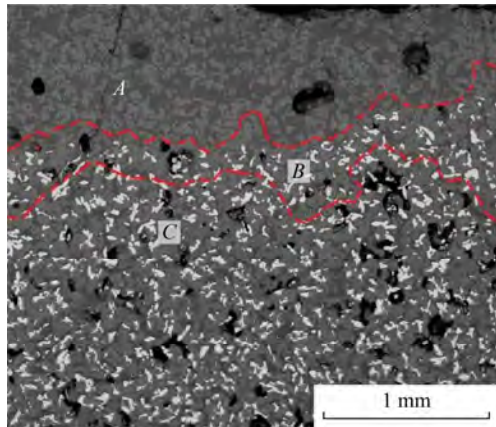


图 5 侵蚀后试样的微观形貌及分区

Fig. 5 Micro-morphology and zoning of corroded sample

图 6 为变质层与过渡层的最大厚度。由图 6 可见, 变质层的最大厚度为 943 μm , 过渡层的最大厚度为 648 μm , 因而中心层的剩余厚度至少达 6 818 μm , 相当于试样初始厚度的 68%, 各层的分界较为明显。

由于变质层直接与高温侵蚀性玻璃熔液接触, 并且该区域在三相液面线附近由于受 Marangoni 效应^[11]的影响, 材料表面受到高温液体强烈的对流冲刷, 导致该区域侵蚀严重。

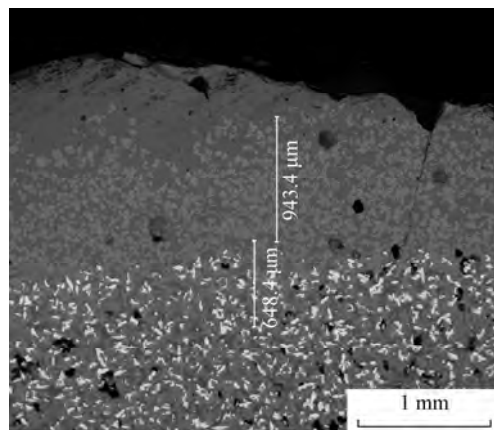


图 6 变质层与过渡层的最大厚度

Fig. 6 Maximum thickness of metamorphic and transitional layers

图 7 为变质层中氧化铬的形貌及其 EDS 检测结果。经过 EDS 点测定, 变质层中所存在的主要物相为 Cr_2O_3 (见图 7a), 图 7b 进一步验证了上述结论。通过物相形貌可以发现, Cr_2O_3 的形貌多呈现蠕虫状结构, 物相界面外边缘圆滑, 且内部出现了镂空的区域, 该镂空区域内成分与侵蚀性熔体的成分相同(见图 7c)。由于硼硅酸盐玻璃固化体富含 B_2O_3 、 Na_2O 和 Li_2O 等侵蚀性的成分, 反应活性大, 在耐火材料中容易渗透扩散, 对 AZCS 材料中 Al_2O_3 — Cr_2O_3 固溶体进行熔解破坏, 使固溶体中的 Al_2O_3 熔失, 残留下 Cr_2O_3 物相结构松散, 形成蠕虫状的残余形貌。

图 8 为沿变质层垂直方向进行 EDS 线扫描结果。图 9 为 Al_2O_3 从铝-铬固溶体中脱溶并在固溶体的边缘形成很薄的氧化铝脱溶层。由图 8~图 9 可知, 变质层内的铝-铬固溶体发生了 Al_2O_3 的脱溶。由于铝-铬固溶体是一种由氧化铝和氧化铬构成的固溶体晶体, 而且 Al_2O_3 和 Cr_2O_3 , 其正、负离子半径比分别为 0.36 和 0.40, 两者相差仅 10%, 加上两者结构类型相同, Al_2O_3 和 Cr_2O_3 在高温下极易形成连续固溶体。然而, 两者的熔点分别是 2 054 $^{\circ}\text{C}$ 和 2 435 $^{\circ}\text{C}$, 两者相差较大, 在某些情况下固溶体中的 Al_2O_3 也容易发生脱溶作用, 从固溶体中脱溶析出。由图 8 还可以看出, 对试样的变质层进行 EDS 线扫描后, 发现当扫描路径经过变质层的玻璃相区域时, Na、Fe、Ca 和 Mg 等元素含量变化不大, 而 Si、Al 和 Cr 元素含量的波动较大。其中, Al 元素含量出现明显增长, 然而, 当扫描经过铝-铬固溶体残留物时, Al 元素比含量明显下降, 说明铝-铬固溶体在 1 500 $^{\circ}\text{C}$ 的高温 and 富碱条件下, 固溶体发生脱溶, 脱溶的 Al_2O_3 成分已迁移到变质的玻璃相中,

进而提高了变质层外界面玻璃的表面张力。

在变质层中 Cr 元素形成的 Cr_2O_3 相对比较稳定, 从而在变质层中得以残留。由图 9 还可以看出, 变质层中的铝-铬固溶体发生了脱溶作用, 铝-铬固溶体边缘部分存在很薄的氧化铝脱溶层(图 9a 中以箭头所示), 厚度为 $2\sim 4\ \mu\text{m}$ 。对蚀变的铝-铬固溶体进行 Al、Cr 元素的面扫描分析(见图 9b~图 9c), 可见在蚀变的铝-铬固溶体边缘部分铝元素的分布

出现明显下降, 说明在随后的侵蚀过程中, 固溶体边缘的氧化铝脱溶层很快发生熔解, 以至熔失。

过渡层与中心层由于距离侵蚀界面较远, 避免了高温侵蚀溶液对这 2 层材料强烈的侵蚀作用, 蚀变程度低于变质层。过渡层存在的物相: 单斜氧化锆、镁铝尖晶石、 Cr_2O_3 、玻璃相; 中心层存在的物相为: 单斜氧化锆、铝-铬固溶体、玻璃相、少量的 Cr_2O_3 及镁铝尖晶石。

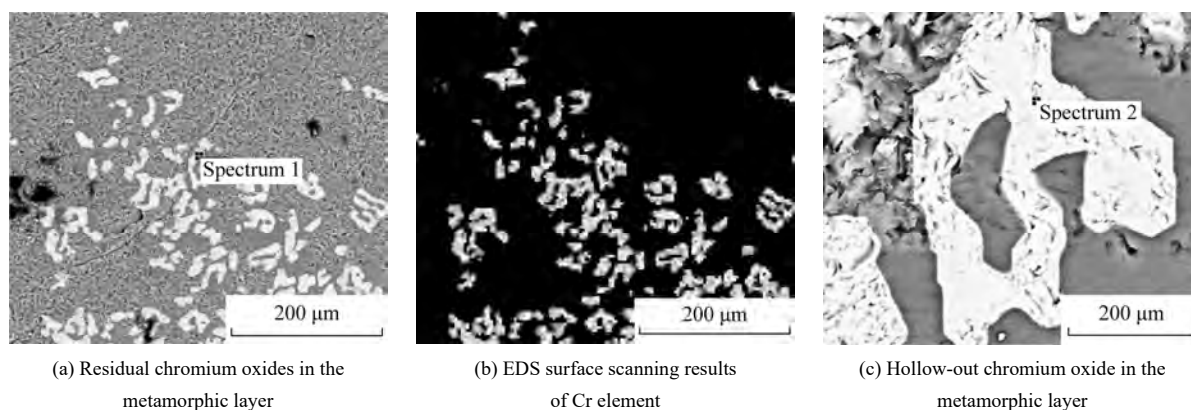


图 7 变质层中氧化铬的形貌及其 EDS 检测

Fig. 7 Morphology of chromium oxide and its EDS detection in metamorphic layer

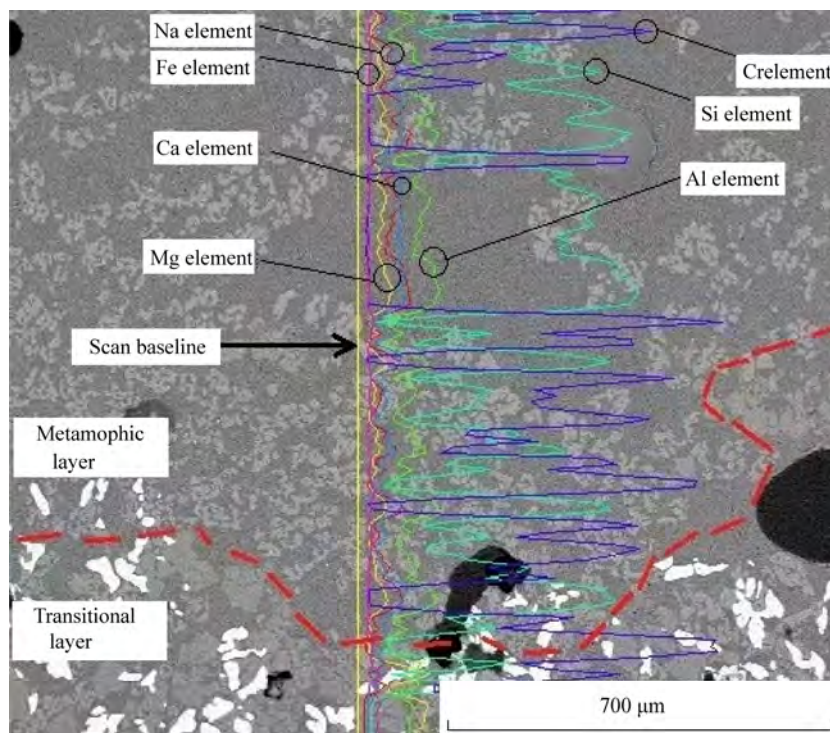


图 8 变质层 EDS 线扫描中元素含量的波动情况

Fig. 8 Fluctuation of element content in EDS line scanning of metamorphic layer

图 10 为过渡层和中心层的显微形貌及分界。由图 10a 可见, 过渡层与中心层具有不同的物相组成, 且同一物相在这 2 层中的显微形貌各不相同。

通过 EDS 定点分析可知, 图 10b 中物相界面平直的晶体同时包含 Cr_2O_3 与原位生成的镁铝尖晶石(MA)新相, 该混合型晶体边缘平直, 有时顶部呈

现 90° 的拐角。而单斜氧化锆以柱状结晶形式存在, 外边缘浑圆。由图 10c 可见, 中心层的主晶相为铝-铬固溶体与氧化锆。其中铝-铬固溶体边界较

清晰, 且未发生明显的蚀变作用, 与此相反, 过渡层中蚀变的铝-铬固溶体出现溶解的形貌, 形成了圆弧形边缘。

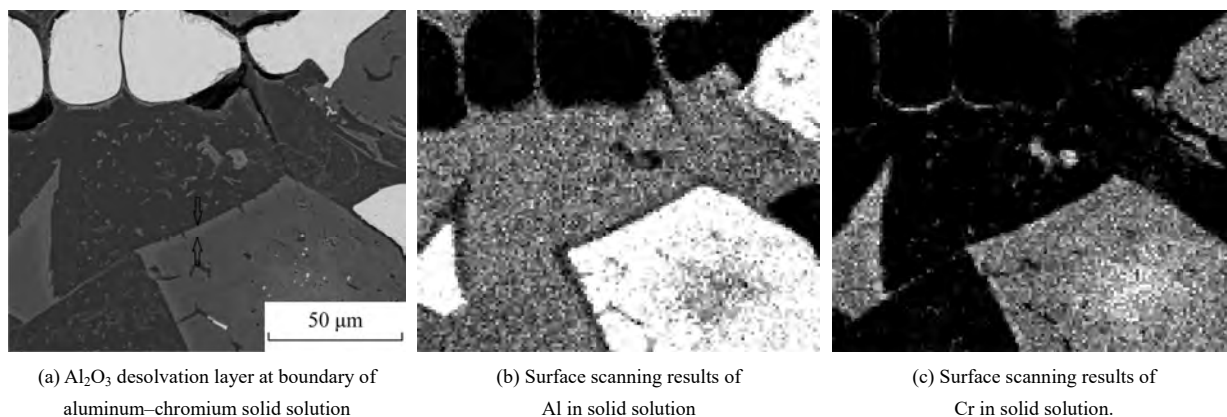


图 9 Al_2O_3 从铝-铬固溶体中脱溶
Fig. 9 Desolvation of Al_2O_3 from the aluminum-chromium solid solution

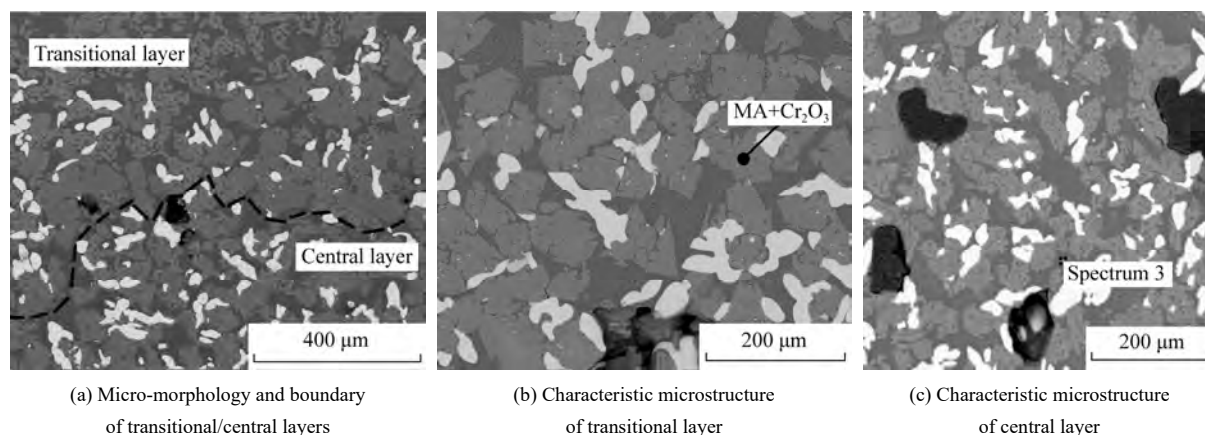
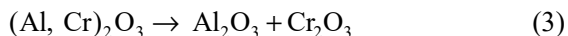
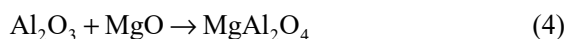


图 10 过渡层和中心层的显微形貌
Fig. 10 Microscopic morphology of the transitional and central layers

铝-铬固溶体在过渡层中出现溶解, 说明 $(\text{Al}, \text{Cr})_2\text{O}_3$ 在高温高碱条件下发生了一定的脱溶及热分解反应^[12], 如式(3)所示:



由于 Cr_2O_3 在 1 500 °C 时, 仍具有较高的化学稳定性, 故不易与侵蚀性熔体发生直接反应, 但 Al_2O_3 会在 1 500 °C 时与从侵蚀性熔体中向材料内部渗透迁移的氧化镁成分反应生成镁铝尖晶石^[13], 如式(4)所示。



在熔铸 AZCS 试样中心层的局部位置, 当渗透扩散到材料内部的氧化镁浓度足够大, 而且铝-铬固溶体发育相对不完整的条件下, 也偶有发现脱溶的 Al_2O_3 与渗透的 MgO 发生原位反应生成的镁铝尖晶石(MA), 与残余的 Cr_2O_3 一起形成混合型晶体

(见图 11)。

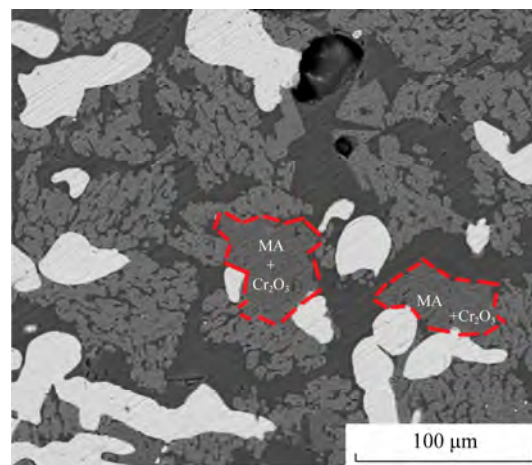


图 11 中心层中 MA 新相/ Cr_2O_3 构成的混合型晶体
Fig. 11 Mixed crystal composed of MA new phase/ Cr_2O_3 in the central layer

上述反应主要发生在侵蚀蚀变程度较大的变质层及过渡层。在高温高碱条件下,由于 Al_2O_3 逐渐与固溶体脱溶导致铝-铬固溶体在降解蚀变的过程中很容易产生疏松的结构,此外,脱溶析出的 Al_2O_3 浓度相对较大,容易与渗透扩散进材料中的 MgO 发生原位反应,从而形成镁铝尖晶石新相及混合型晶体。

3 结论

1) 侵蚀试验表明,熔铸AZCS耐火材料液面线处的侵蚀速率为 $0.53 \text{ mm} \cdot \text{d}^{-1}$,而液面下1/2处侵蚀速率仅为 $0.13 \text{ mm} \cdot \text{d}^{-1}$,具有较好的抗硼硅酸盐玻璃侵蚀性能。按其侵蚀程度可划分为变质层、过渡层和中心层,其中变质层的最大厚度为 $943 \mu\text{m}$,过渡层的最大厚度为 $648 \mu\text{m}$,中心层的剩余厚度至少达 $6818 \mu\text{m}$,相当于试样初始厚度的68%,各层分界较为明显。

2) 变质层的侵蚀程度最大,铝-铬固溶体和斜锆石消失,基本只存在未被溶解的 Cr_2O_3 相,残留的 Cr_2O_3 结构松散,呈蠕虫状形貌。过渡层与中心层的蚀变程度较低,过渡层存在的物相为单斜氧化锆、镁铝尖晶石、 Cr_2O_3 、玻璃相;中心层存在的物相为单斜氧化锆、铝-铬固溶体、玻璃相、少量的 Cr_2O_3 及镁铝尖晶石。

3) 铝-铬固溶体的脱溶及热解反应主要发生在侵蚀程度较大的变质层及过渡层,会导致铝-铬固溶体在降解蚀变的过程中产生疏松的结构,从固溶体脱溶的 Al_2O_3 与渗透扩散进材料中的 MgO 发生原位反应,生成镁铝尖晶石新相,并与残余的 Cr_2O_3 一起就地形成混合型晶体。

参考文献:

- [1] GIN S, ABDELOUAS A, CRISCENTI L J, et al. An international initiative on long-term behavior of high-level nuclear waste glass[J]. *Mater Today*, 2013, 16(6): 243–248.
- [2] MCCLOY J S, GOEL A. Glass-ceramics for nuclear-waste immobilization[J]. *MRS Bull*, 2017, 42(3): 233–240.
- [3] MORGAN S, HAND R J, HYATT N C, et al. Interactions of simulated high level waste (HLW) calcine with alkali borosilicate glass[J]. *MRS Online Proc Libr*, 2003, 807(1): 122–127.
- [4] CAROL M J, JAMES C M. High level waste (HLW) vitrification experience in the US: Application of glass product/process control to other HLW and hazardous wastes[J]. *MRS Online Proc Libr*, 2008, 1107(1): 1–8.
- [5] FISHER A J, IMRAN M N B, MANN C, et al. Short communication: the dissolution of UK simulant vitrified high-level-waste in groundwater solutions[J]. *J Nucl Mater*, 2020, 538: 152245.
- [6] OJOVAN M I, LEE W E. An Introduction to Nuclear Waste Immobilisation[M]. Amsterdam, Elsevier, 2014.
- [7] LEE W E, OJOVAN M I, STENNETT M C, et al. Immobilisation of radioactive waste in glasses, glass composite materials and ceramics[J]. *Adv Appl Ceram*, 2006, 105(1): 3–12.
- [8] 毛利民, 杨海云, 王俊涛, 等. 玻璃工业熔铸AZCS耐火材料的研制[C]//第25届全国玻璃窑炉技术研讨交流会, 长沙, 2022: 46–52.
MAO Limin, YANG Haiyun, WANG Juntao, et al. Development of the fused-cast AZCS material for glass industry[C]//The 25th national glass furnace technology seminar conference, Changsha, 2022: 46–52.
- [9] TOPERESUPM, KALEGM, DAJII, et al. Static and dynamic corrosion behavior of SnO_2 -doped AZS slip cast refractory in SLS glass[J]. *Int J Appl Ceram Technol*, 2022, 19(2): 1160–1170.
- [10] 刘小青, 何峰, 房玉. 硼硅酸盐玻璃结构与其熔体性质研究[J]. *硅酸盐通报*, 2013, 32(5): 804–807.
LIU Xiaoqing, HE Feng, FANG Yu. *Bull Chin Ceram Soc(in Chinese)*, 2013, 32(5): 804–807.
- [11] 王伟. 马兰戈尼效应致动器的制备与多场驱动研究[D]. 长春: 吉林大学, 2021: 6–10.
WANG Wei. Research on the fabrication of Marangoni actuators and their multi-field coupled manipulation (in Chinese, dissertation). Changchun: Jilin University, 2021: 6–10.
- [12] 张晓序. Al_2O_3 - Cr_2O_3 固溶体烧结致密化的研究[D]. 鞍山: 辽宁科技大学, 2021: 9–15.
ZHANG Xiaoxu. Study on densification of Al_2O_3 - Cr_2O_3 solid solution sintering (in Chinese, dissertation). Anshan: University of Science and Technology Liaoning, 2021: 9–15.
- [13] 李楠, 顾华志, 赵惠忠. 耐火材料学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2010: 197.