

# Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO 耐火浇注料中原位尖晶石形成机理的基础与应用

**摘要:** 镁铝尖晶石(MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)原位形成过程中的物理膨胀曾被正面报导过,但是与这一行为相关的一些问题,例如与理论情况相比,在实验中获得的不同体积变化值及反应后气孔的生成仍有待研究。因此,本文的主要目的是通过设计使用不同粒径范围的死烧镁砂来研究水泥结合的铝镁浇注料来说明上述问题。微观结构表明了尖晶石的形成过程中,Mg<sup>2+</sup>的快速迁移导致了空位的聚积,从而生成了气孔,这也是 Kirkendall 效应的直接结果。此外,铝镁浇注料整体膨胀似乎主要由两个因素控制:烧结效率与混合物中的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 MgO 可能存在的不同反应。然而,得益于结构的限制,这样的结果通常不影响浇注料在工业应用中的侵蚀行为。

**关键词:** 微观结构; 扩散; 尖晶石浇注料

中图分类号: TQ175.713.3

文献标识码: A

文章编号: 1673-7792 (2013) 05-0046-07

## 1 引言

Wagner 等人对镁铝尖晶石的形成机理进行了大量的研究。研究结果指出该反应由 Al<sup>3+</sup> 和 Mg<sup>2+</sup> 离子通过固定氧晶格的互扩散机理控制(O<sup>2-</sup>被认为是稳定的,由于其较大的离子半径及相应较低的扩散系数)。因此,如图 1 所示,Al<sup>3+</sup> 由氧化铝颗粒向氧化镁颗粒迁移且 Mg<sup>2+</sup> 向相反的方向扩散,造成在氧化铝与氧化镁颗粒之间的界面处形成尖晶石(MA)层。由于组成的反应,该层将会生长并促进周围形成完全的尖晶石结构,且与最初位置的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 MgO 相比具有较高的体积。考虑到化学计量比例(1:1 摩尔比或 72Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:28MgO 质量比),体积变化伴随着组成物密度的不同产生的位移可由下式计算。

$$\frac{1}{\rho} = \frac{Al_2O_3 wt\%}{\rho Al_2O_3} + \frac{MgO wt\%}{\rho MgO} = \frac{0.72}{3.99} + \frac{0.28}{3.58} = 3.87 g \cdot cm^{-3} \quad (1)$$

由于尖晶石的密度是 3.58g·cm<sup>-3</sup>,密度的不同导致内在体积膨胀了近 8.1% 如下式所示。

$$\Delta V = \frac{3.87 - 3.58}{3.58} \times 100\% \approx 8.1\% \quad (2)$$

这些研究试图解释了试验中得到的尖晶石膨胀值总是高于计算所得的理论值的原因。根据 Wagner 机理,尖晶石反应引起的离子内部扩散必须保持系统的电中性。因此,每 2 个 Al<sup>3+</sup> 向氧化镁边界扩散就必须有 3 个 Mg<sup>2+</sup> 向相反的方向迁移,导致在氧化铝边界尖晶石含量较高。Wagner 机理示于图 2。

考虑到组成物的摩尔体积(MgO 为 11.25cm<sup>3</sup>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为 25.56cm<sup>3</sup>,MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 为 39.77cm<sup>3</sup>),在氧化镁边界的反应会引起体积收缩且不会造成体系的整体膨胀。因此,Wagner 指出伴随着尖晶石产生的永久体积变化与氧化铝的部分膨胀有关。如图 2 所示,4mol 的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 转化为 3mol 的 MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>,导致体积膨胀 ΔV ≈ 16.7%,较高于通常报导的值(ΔV ≈ 8.1%)。

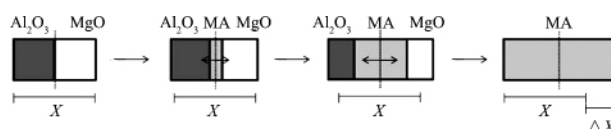


图 1 基于 Mg<sup>2+</sup> 和 Al<sup>3+</sup> 通过氧晶格同时扩散形成尖晶石的过程(反应伴随着体积膨胀)

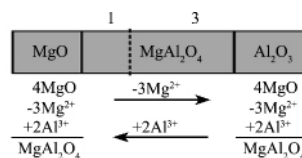


图 2 根据 Wagner 机理形成的尖晶石(虚线表示原来的氧化铝-氧化镁界面)

基于以前的研究,Nakagawa 发现即便是 Wagner 机理也不能确定,根据 R 参数可以得到不同的膨胀值,R 参数代表尖晶石的厚度比并且表示在氧化铝边界形成的尖晶石量(对于 Wagner 机理,例如 R=3 表示尖晶石层是 3 倍于氧化铝边界层的厚度)。Nakagawa 指出许多因素可能影响 R 值和相应

的总膨胀,例如高温下氧化铝的固溶度,氧化镁和氧化铝颗粒的纯度,接触点的数量, MgO 蒸汽的扩散和氧晶格中较高的  $Mg^{2+}$  的运动。根据该作者的观点,对于极限位置当  $R = \infty$  时,反应将按  $Mg^{2+}$  离子的单向流量进行,此时的  $\Delta V$  值可达 56%。

再者,除了影响尖晶石的体积膨胀外,  $R$  值的增加似乎还会引发 Kirkendall 效应,这是由 Smigelskas 和 Kirkendall 首先在 1947 年报导的。当互扩散中一种物相的扩散较快于另一种时就会发生该效应,导致在较低迁移率组成的初始位置处形成气孔。当镁铝尖晶石通过固态反应形成时,将具有高的  $R$  参数值,会有利于  $Mg^{2+}$  的单向扩散。其结果是在 MgO 的初始位置引起空位逆向流出的集聚,从而形成 Kirkendall 气孔。

Fan 等人近年发表了一篇基于 Kirkendall 效应生产锌铝尖晶石纳米管的重要论文。该作者使用均匀的  $Al_2O_3$  层覆盖在纳米 ZnO 线上,热处理后,通过  $Zn^{2+}$  扩散到外部的氧化铝层上形成  $ZnAl_2O_4$  纳米管。图 3 示出了纳米管的制造过程。尽管在本研究中以锌铝尖晶石为例,但是该作者证实了在其它种类的尖晶石生产中这是一个普遍的反应,例如镁铝尖晶石 ( $MgAl_2O_4$ )。

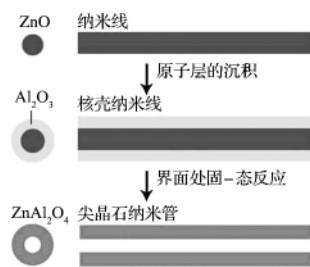


图 3 基于 Kirkendall 效应的  $ZnAl_2O_4$  纳米管的制作

为计算涉及 Kirkendall 效应的反应中的阳离子和空位流量以及空位生成和/或消失的分数,已建立起模型和方程。然而,其目的之一是在基于球形边界状态下,应用复杂的计算机模拟计算体积或容积伴随气孔形成所产生的变化。再者还没有发现关于耐火材料组成的研究,也没有关于尖晶石耐火浇注料中释放的 Kirkendall 效应的报道。因此,关于这些材料的膨胀行为等问题仍是未知的。

一个合适的例子是尖晶石原位反应形成的浇注料中氧化镁颗粒尺寸对总体膨胀的影响。Braulio 等人对此进行了研究并得出结论,氧化镁粗颗粒的增加会导致较高的残余膨胀值。然而,使用相同体

积的氧化镁,不论氧化镁颗粒的尺寸多少,都不希望得到不同的总膨胀值。由 Braulio 等人观察到的这一行为特征在涉及膨胀反应的其它研究中曾被检测到,例如氧化镁的水化或者碳化硅的氧化。在这些例子中,原料粗颗粒的使用会导致较大的体积变化,甚至由于应力的生成而产生裂纹。

另外一个相关的问题是尖晶石耐火浇注料的抗侵蚀性。即使有一个膨胀反应可能导致气孔的形成,然而含有原位反应尖晶石的浇注料在工业装置中仍会表现出优良的性能。Braulio 等人指出化学和微观结构对浇注料中的抗渣行为起到了重要作用,例如基质中钙铝酸盐的分布。由这些作者提出的机理适用于实验条件下的评估,但是它并没有考虑到其它的一些变量,如氧化镁颗粒的尺寸。而且,在抗侵蚀和尖晶石形成的机理之间的关系还不是非常清楚。

考虑到该情况,本工作的目的是分析 Kirkendall 效应间接证据并阐明 3 个有待解决的问题。

- 1) 在尖晶石形成的耐火浇注料中尖晶石形成的反应是否由 Kirkendall 效应控制。
- 2) 浇注料的总膨胀和氧化镁颗粒尺寸之间有何关系。
- 3) 如果原位尖晶石形成后有膨胀和气孔生成,为何尖晶石形成的浇注料在工业应用中表现出了优良的抗侵蚀性能。

## 2 试验过程

使用不同颗粒尺寸的死烧镁砂 (95% MgO,  $C/S = 0.37$ ),  $D_{max} < 13\mu m$ 、 $< 45\mu m$  和  $< 100\mu m$ , 设计了 3 种振动铝镁浇注料 (M1、M2 和 M3)。如表 1 所示,所有的配方都使用板状氧化铝 ( $D_{max} \leq 6mm$ ) 作为耐火骨料,使用铝酸钙水泥 (Secar71) 作为结合剂。浇注料的基质由板状氧化铝细粉 ( $D_{max} < 200\mu m$ )、活性氧化铝 (CL 370,  $D_{max} < 10\mu m$ ) 和硅微粉 (971U) 组成。在所有的浇注料中,氧化镁和氧化铝细粉含量的选择应考虑热处理后潜在的尖晶石形成总量为 21%。

浇注料按 Sako 等人下面的描述统一制备。适于浇注的加水量应在 4.0%~4.4% 之间波动,不考虑氧化镁颗粒尺寸仍具有优良的工作性能。为了评价 Kirkendall 效应是否控制尖晶石的形成,对不同温度下 (1 000℃、1 150℃、1 300℃ 和 1 500℃) 烧后得到的浇注料的微观结构进行了扫描电子显微照像

(SEM)。基于这些图像,也使用 Noran NSS 2.2 分析软件进行了气孔分布检测。

表1 不同浇注料的成分差异(所有的组成均包括62%的粗颗粒板状氧化铝,6%的CAC和1%的硅微粉)

原料	含量/%			
	M1	M2	M3	PF
板状氧化铝( $d < 200\mu\text{m}$ )	18	18	18	10
活性氧化铝 CL 370	7	7	7	-
死烧镁砂( $d < 13\mu\text{m}$ )	6	-	-	-
死烧镁砂( $d < 45\mu\text{m}$ )	-	6	-	-
死烧镁砂( $d < 100\mu\text{m}$ )	-	-	6	-
预合成尖晶石 AR 78( $d < 0.5\text{mm}$ )	-	-	-	21

借助于烧结技术也对浇注料的膨胀行为进行了分析。该试验是在荷重软化温度设备下进行的,对试样加热到 $1500^\circ\text{C}$  ( $3^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ) ,接着在该温度下保温5h且荷重压力0.02MPa的条件下尺寸发生了线性变化。

为了渣侵蚀试验,将试样制作成一个内部带有直径20mm、深25mm孔的圆柱体形状( $\phi 50\text{mm} \times 50\text{mm}$ )。在 $1500^\circ\text{C}$ 预加热5h后,在试样的孔中填入10g的工业渣(如表2),然后在空气中在垂直的管式炉内 $1500^\circ\text{C}$ 下再次加热2h,以便进行试验。

表2 用于侵蚀试验钢包工业渣的化学成分/%

成分	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaO	MnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
含量	8.8	1.7	7.5	34.2	3.6	43.6

为了评价浇注料的膨胀级别对抗侵蚀性能的影响效果,按下面约束条件进行渣侵蚀试验。首先,为了提供理想的约束条件制备一块直径55mm且内部有孔的高强度氧化铝砖。然后预烧材料,制备一个如上描述的内部有砖孔的圆柱形试样。整个过程在 $600^\circ\text{C}$ 下预烧5h,然后按照上述程序进行侵蚀试验。

### 3 结果和讨论

#### 3.1 耐火浇注料中控制尖晶石形成的 Kirkendall 效应

根据上述观点,较快的 $\text{Mg}^{2+}$ 离子扩散和高厚度比的尖晶石形成的可能性控制了镁离子的单向流量,并且相应地产生空位聚集,生成了 Kirkendall 气孔。基于这些特征,本工作给出了最佳的尖晶石形成的描述,并示于图4。 $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ 尖晶石的形成首先在颗粒界面处进行,主要处于氧化铝部分。MA层接着生长并且检测了此处的体积变化( $\Delta X$ )。尽

管如此,由于在氧化铝一侧(高的 $R$ 值)尖晶石有更大的形成量, $\Delta X$ 比内在理论值8.1%稍高。另外也应考虑 Kirkendall 气孔( $P$ )对整体膨胀的贡献。在 $R = \infty$ 时, $P$ 值将代表 $\text{MgO}$ 的原始体积。

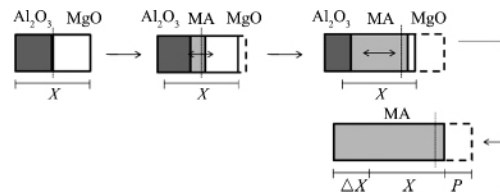


图4 高厚比尖晶石的形成过程中产生的 Kirkendall 气孔

在铝镁耐火浇注料中,由 Kirkendall 效应控制的尖晶石形成会导致平均气孔尺寸随着氧化镁颗粒的逐渐耗尽而增大。为了检查实际中由水泥结合的原位尖晶石生成的浇注料中是否发生该效应,获得了不同烧结温度下的M2混合物( $\text{MgO} < 45\mu\text{m}$ )的SEM图像(图5),并对每个阶段的气孔尺寸分布进行了检测(图6)。

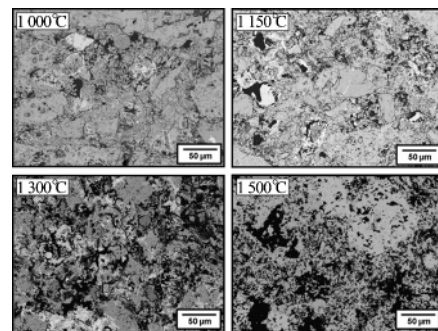


图5  $1000^\circ\text{C}$ 、 $1150^\circ\text{C}$ 、 $1300^\circ\text{C}$ 和 $1500^\circ\text{C}$ 下烧成5h后M2试样的显微照片

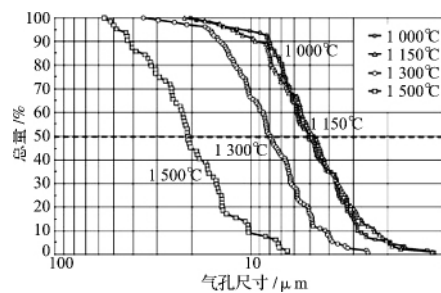


图6  $1000^\circ\text{C}$ 、 $1150^\circ\text{C}$ 、 $1300^\circ\text{C}$ 和 $1500^\circ\text{C}$ 下烧成5h后M2试样的气孔尺寸分布[虚线表示平均气孔尺寸( $d_{50}$ )]

浇注料M2在 $1000^\circ\text{C}$ 下烧成的平均气孔尺寸( $d_{50}$ )接近于 $5\mu\text{m}$ ,并且这个值在烧成温度增加到

1 150℃时几乎没有变化。根据 Zhang 等人的观点,尖晶石的形成通常发生在 1 150℃以上,因此在较低的温度下该反应不会有预期的膨胀与气孔的生成。另外,尽管一些作者认为在水泥结合的浇注料中在该温度下会生成铝酸二钙(CA<sub>2</sub>),导致少量的残余膨胀,但是也有报道说这对浇注料的气孔分布没有明显的影响,很可能是由于在该体系中有硅微粉的存在。

当试样在 1 300℃和 1 500℃热处理时,检测到  $d_{50}$  值都有一个升高(分别是 8μm 和 22μm),这是与伴随着尖晶石形成的 Kirkendall 效应相关的间接证据。该特征示于图 5 和图 6,并证实了 Braulio 等人得到的结果。根据这些研究,在 1 300℃和 1 500℃之间对于含有 MgO 源的铝镁浇注料中测量到的大部分膨胀进行了检测,这也是本工作中检测到气孔尺寸变化较大的温度范围。

除了这些,在铝镁浇注料中 Kirkendall 效应强化的另一方面是在尖晶石反应后的平均气孔尺寸和氧化镁颗粒尺寸之间的关系。图 7 示出了 1 500℃加热 5h 后 M1 和 M2 试样气孔尺寸分布。结果并不包括 M3 试样(MgO < 100μm),这是由于即使在 1 500℃进行热处理后在微观结构的许多区域仍存在残余的 MgO 颗粒,这使浇注料的气孔尺寸与 MgO 颗粒尺寸之间的关系变得复杂(图 8)。

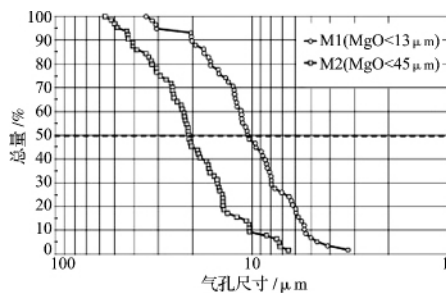


图 7 试样 M1 和 M2 在 1 500℃烧成 5h 后的气孔尺寸分布 [虚线表示的平均气孔尺寸 ( $d_{50}$ ) ]

图 7 中,气孔尺寸分布有明显的不同: M2 试样的  $d_{50}$  接近于 22μm,而 M1 则是 11μm。这些结果表明,含粗 MgO 颗粒的浇注料将会出现较高数量的较大的气孔,表明了气孔直径和氧化镁颗粒尺寸之间存在关系。该关系在图 9 中得到证实,它示出了含有不同 MgO 颗粒尺寸(M1、M2 和 M3)的浇注料经 1 500℃烧后 5h 后的显微图。根据这些图像,在 M3 试样的微观结构中检测到了较大的气孔, M1 试样中的气孔则较小,然而 M2 试样则呈现出居中的气

孔分布。再者,在这些气孔周围存在的尖晶石边缘也很明显,这些位置原先是由 MgO 颗粒占据。因此,在这些浇注料中 Kirkendall 效应通过 Mg<sup>2+</sup> 向周边氧化铝的优先通量控制了尖晶石形成。

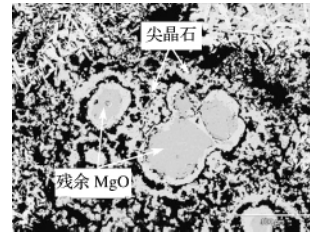


图 8 试样 M3 在 1 500℃烧成 5h 后的微观结构 (突出了残余的氧化镁颗粒)

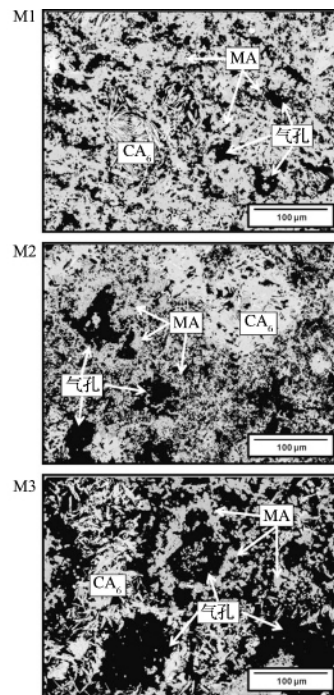


图 9 浇注料 M1、M2 和 M3 在 1 500℃烧成 5h 后的微观结构

### 3.2 浇注料的总体膨胀和氧化镁颗粒尺寸之间的关系

尽管在尖晶石形成的浇注料中 Kirkendall 效应似乎是气孔形成的真正原因,但是它并不能解释当使用不同尺寸的氧化镁颗粒时测量到不同的膨胀值的原因。图 10 示出了 M1、M2 和 M3 达到 1 500℃时的热膨胀分布,强调了总膨胀增加量是 MgO 颗粒粒度的函数。考虑到在 3 种浇注料中添加的死烧镁砂的体积是一样的,不论 MgO 的平均颗粒尺寸为多少,尖晶石反应后生成的总气孔体积都应是一样的。

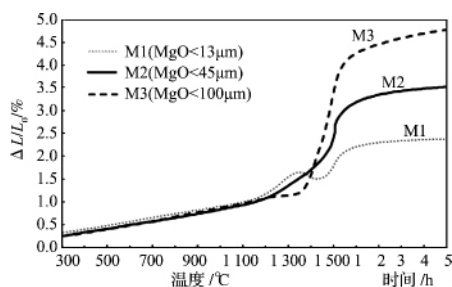


图 10 含有不同颗粒尺寸 MgO 的铝镁浇注料在 1 500℃下保温 5h 的膨胀行为

尽管 M3 试样反应关系到自身较大的反应体积 因此 MgO 颗粒周围的膨胀级别和相应的应力也是较高的 这就是总膨胀值较高的真正原因。根据 Braulio 等人关于 M3 试样得到的结果 在 SEM(图 11) 图像中标记的裂纹是在冷却过程中形成的 不能与图 10 中检测到的反常膨胀关联起来。

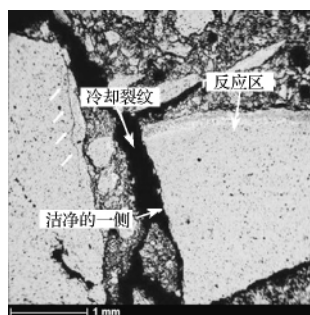


图 11 M3 试样在 1 500℃烧成 5h 后的显微结构 (突出了冷却裂纹)

为了解决这个问题 必须考虑有关尖晶石生成的另外两个方面。首先是在图 4 中提出的当两个颗粒接触时的反应机理 它指出残余膨胀取决于生成气孔的体积( $P$ ) 和氧化铝边界的膨胀( $\Delta X$ )。对于本工作评价的浇注料 因为使用的 MgO 的数量是相同的 气孔对膨胀的贡献不应该有所差异。然而 根据 Nakagawa 等人的观点 在多种颗粒体系中 例如耐火浇注料 其  $\Delta X$  显著地受到接触颗粒的种类和数量的影响。

在含有氧化铝和氧化镁的微粉接触体中 发现有 3 个组合体 MgO - MgO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - MgO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。第 1 种  $\Delta X$  值并不增加 因为收缩产生 Kirkendall 气孔 因此它的结果由  $P$  值进行了解释。然而 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - MgO 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 组合体展现了积极的体积变化 并且它们对膨胀的贡献取决于厚度比值  $R$ 。考虑到两种  $R$  值 表 3 列出了 3 种类型的接

触体及它们对最终膨胀的影响 由 Nakagawa 计算。

表 3  $R=3$  和  $R=\infty$  时对不同铝镁混合物总膨胀的影响

类型	$\Delta X$ 增量/%	
	$R=3$	$R=\infty$
MgO - MgO	0	0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - MgO	2.7	4.0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.3	15.9

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - MgO 的增量稍低于 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 这是由于氧化铝的膨胀和氧化镁的收缩之间的平衡作用。因此 在堆积的粉体中 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 接触体具有较高的数量 因此具有较大的  $\Delta X$  值。为了证实该结果 估算了 M1、M2 和 M3 试样中氧化镁和氧化铝颗粒的数量 考虑到使用组成物的比例(死烧镁砂、活性氧化铝和板状氧化铝细粉 < 200 μm) 和它们平均直径尺寸 应假定颗粒是以球体形状存在。结果示于表 4 中 A/M 比值表示混合物中每个氧化镁颗粒对应的氧化铝颗粒数量。

表 4 浇注料 M1、M2 和 M3 的 A/M 比

浇注料种类	M1	M2	M3
A/M	~5	~100	~5 000

增加氧化镁颗粒的尺寸会降低混合物中 MgO 颗粒的添加量及 MgO - MgO 接触的可能性 因此导致含有粗 MgO 颗粒的试样 (M3) 中具有高 A/M 比。相应地 在 M1 中 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - MgO 组合体的数量较高些 然而在 M3 中 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的接触体就会占多数。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 组合体具有最大比例的  $\Delta X$  主要是高  $R$  值(示于表 3 中) 从图 8 中观察到的不同的膨胀行为也可得到部分解释。

另外 尖晶石的反应不仅是随温度发生的机理 还应考虑到浇注料烧结过程中相关的收缩。在图 8 中可观察到在浇注料基质中由于氧化镁颗粒的较高的活性及氧化铝和氧化镁颗粒之间紧密接触的数量(表 4) 尖晶石在 M1 试样中形成开始得较早。相应地 反应也在较低的温度下完成并且在尖晶石和 CA<sub>6</sub> 峰之间检测到少量的烧结收缩。该方面在图 12 中更加突出 这也是图 10 中所示曲线的变型。对于其它两种试样 当 CA<sub>6</sub> 已经生成时部分尖晶石的形成开始出现。在 M2 和 M3 的曲线中没有发现收缩。

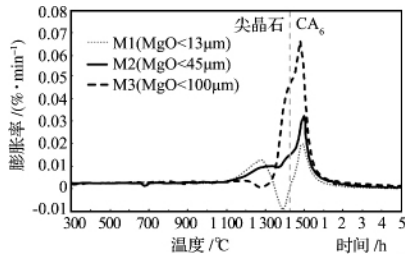


图 12 含有不同颗粒尺寸 MgO 的铝镁质浇注料的膨胀率

此外,伴随着  $CA_6$  的形成,烧结曲线也会影响膨胀。热膨胀曲线中的  $CA_6$  峰是在  $CA_6$  膨胀和烧结收缩之间平衡作用的结果。因此,尖晶石的快速形成归结为较高的烧结效率和较低的  $CA_6$  的膨胀效应。图 9 的显微图突出了当使用较细的氧化镁颗粒时具有较高的致密结构。

### 3.3 产生膨胀和气孔的尖晶石所形成的浇注料其优良的抗侵蚀性能

不考虑厚度比值 ( $R$ ) 和 Kirkendall 效应,尖晶石的固有膨胀使得尖晶石形成浇注料的抗渣性能降低。然而,图 13(a) 示出了通过添加中等颗粒尺寸 MgO 的浇注料 (M2) 中使用含有高铁氧化物的渣 (约 45%) 进行侵蚀试验的结果,指出这种组成具有高抗侵蚀性和渗透性能。

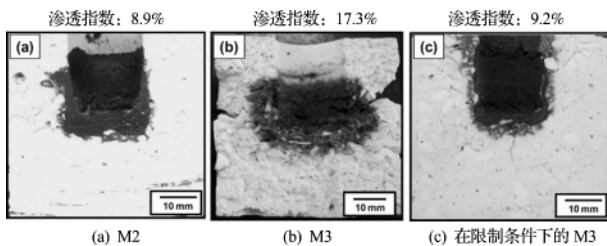


图 13 铝镁浇注料在 1 500 °C 烧成 2h 后的剖面图和渗透指数 (使用含高铁氧化物的渣)

根据 Sako 等人的观点,尽管在原位尖晶石的形成中确实导致了较高的开口气孔率,其物理性能方面的重要性稍低于与熔渣间的化学反应。对于尖晶石形成的浇注料,  $CA_6$  的形成涉及到以  $CM_2A_8$  ( $CaMg_2Al_6O_{27}$ ) 为先驱相的沉积,它的微观结构形态与 MgO 源的初始位置相关。这样在预烧到 1 500 °C 过程中生成的  $CA_6$  晶相就已扩展到整个微观结构中,包括粗的板状氧化铝骨料的边界,有助于用化学方法保护材料免受进一步的渗透。

尽管如此,阐明上述结论对于含中等颗粒尺寸 ( $< 45 \mu m$ ) MgO 的尖晶石形成的浇注料是很重要的。

的。图 13(b) 示出了 M3 组成 ( $MgO < 100 \mu m$ ) 的侵蚀试验结果,表明其具有较高的渗透和侵蚀速率。在这个实例中,原位  $CA_6$  的生成与 M2 试样非常相似。然而,根据图 10 中观察到的,在加热过程中过量膨胀极大地影响了浇注料的物理性能,并且当使用含有高铁氧化物的渣时,相应地对尖晶石形成的浇注料的抗侵蚀性能有负面影响。事实上,在限制条件下进行同样的实验,阻止了微观结构的膨胀并模拟了工业应用,结果发现抗渣蚀性能有所提升,如图 13(c) 所示。

图 14(a) 示出了 3 种试样 (M1、M2 和 M3) 在两种不同的条件 (自由膨胀和限制条件) 下且在 1 500 °C 下烧成 5h 后的显气孔率。结果指出,当试样在限制条件下与在同等条件下进行的试验对比时, M3 的高膨胀会导致显气孔率的下降,并且相应地降低渣渗透指数,如图 14(b) 所示。对于 M1 和 M2 观察到了同样的特征,但是变化幅度较小。结果表明,在工业应用中铝镁浇注料优良的侵蚀性能与周边炉衬材料强加的结构限制有关,这减少了与原位尖晶石形成相关的膨胀缺陷。

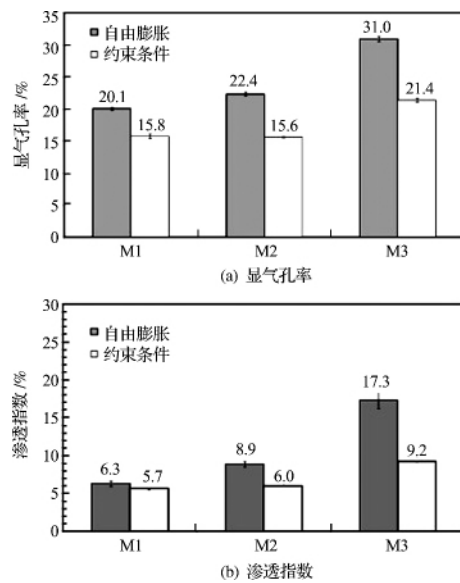


图 14 浇注料 M1、M2 和 M3 在两种条件下 (自由膨胀和约束条件下) 且在 1 500 °C 烧成 5h 的显气孔率和渗透指数

## 4 结论

基于有关水泥结合耐火浇注料提出的 3 个问题,当前工作的主要论点总结如下。

- 1) 在原位尖晶石反应的过程中,  $Mg^{2+}$  的快速

运动和较高厚度比下反应的可能性有可能降低了 Kirkendall 效应。SEM 图像的检测表明,含有 MgO < 45 μm 的试样(M2) 的平均气孔尺寸随着烧成温度升高而增大。另外,也发现了在烧后 1 500℃ 的气孔尺寸和氧化镁颗粒尺寸之间存在一定的关系,这表明 Kirkendall 效应很可能是尖晶石反应中有气孔形成的原因。

2) 在含有不同粒度尺寸 MgO 的铝镁浇注料中观察到的整体膨胀的不同值与 Kirkendall 气孔无关,因为如果不考虑 MgO 的来源,生成气孔的总体积应该相同。含有 MgO 颗粒发生永久体积变化是由于增加了 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 组合体的数量并且降低了 MgO-MgO 接触的可能性。因为这些方面依赖于大量的尖晶石膨胀,因此含有粗 MgO 颗粒的浇注料显

示出较高的膨胀。另外,在含有较细 MgO 颗粒的试样中尖晶石形成的反应较快,这是由于较高的颗粒活性和相近的铝镁接触数量。因此,烧结效率的增加降低了总膨胀值。

3) 关于抗侵蚀性能,除了适当的 CA<sub>6</sub> 分布于整个微观结构中外,通常铝镁浇注料在工业中的较好应用得益于其结构限制。当阻止浇注料膨胀时,即使含粗 MgO 颗粒的组成(M3) 也表现出适当的抗侵蚀性和渗透性能,是由于降低了开口气孔率。

刘会林 编译  
杨 杨 校

收稿日期: 2013-05-02

## 欢迎订阅《耐火与石灰》杂志 欢迎登录《耐火与石灰》网站

《耐火与石灰》原名《国外耐火材料》,创刊于 1964 年,由中冶焦耐工程技术有限公司主管、主办。

《耐火与石灰》致力于总结、宣传和推广耐火材料与石灰领域的国内外最新科技成果,报道耐火材料与石灰生产、科研中具有方向性、前瞻性的问题,有针对性地介绍国内外先进的科技成果、应用技术及相关的技术装备,及时报道国际上的耐火材料和石灰发展信息,反映世界耐火材料和石灰的发展趋势。《耐火与石灰》是全国唯一全面报道国外耐火材料、石灰领域科研、生产、使用及发展动向的国家级科技期刊。

《耐火与石灰》将继续为与耐火及石灰相关的原材料、生产、设备、产品等厂家发布广告,为企业传播经济技术信息、扩大宣传适销产品提供信息平台。

《耐火与石灰》杂志为双月刊,大 16 开,国内公开发行,定价 4.50 元/册,年定价 27.0 元。读者可到当地邮局直接订阅,邮发代号:8-29。也可以从编辑部直接订阅,年邮购价 30.0 元。

《耐火与石灰》自 2014 年始,变更为新的通讯地址。原电话号码继续使用,也可以使用新的电话号码。

地址:辽宁省大连市高新技术产业园区七贤岭高能街 128 号

中冶焦耐工程技术有限公司 《耐火与石灰》编辑部

邮编:116085 电话:0411-82460395 0412-5510206 传真:0411-82460303

E-mail: nhsh\_2007@126.com

网址: <http://www.acre.com.cn>