

提高钢液过滤用氧化钙耐火材料 抗水化性的途径

北京航空材料研究所 袁文明 汤 鑫
西 北 工 业 大 学 商宝禄

本文从提高钢液冶金质量的角度讨论了钢液过滤用 CaO 耐火材料的冶金特性及其存在的问题；评述了改善 CaO 耐火材料抗水化性的各种途径；指出，用化学添加剂方法提高 CaO 的抗水化性是可行而又经济的。

关键词：钢液过滤，CaO 耐火材料，抗水化性

Ways for Improving the Hydration Resistance of CaO Refractories Used in the Filtration of Steel Melt

Yuan Wenming Tang Xin
(Beijing Institute of Aeronautical Materials)
Shang Baolu
(Northwestern Polytechnic Institute)

From the point of improving the metallurgical quality of steel melt, the metallurgical characteristic of CaO refractories, and its disadvantages have been discussed. The various ways for improving the hydration resistance of CaO refractories are summarized and commented on, and it is proposed in this paper that adding chemical additions for improving the hydration resistance of CaO refractories is feasible and economic.

Key Words: filtration of steel melt, CaO refractories, hydration resistance

一、前 言

近几年来，人们为解决连铸中间包钢液夹杂物去除这个难题，进行了多方面的努力。其中利用陶瓷过滤器去除钢液中以 Al_2O_3 为主的细微夹杂物的过滤技术取得了良好的效果。目前，国内外都在致力于这方面的研究。对于陶瓷过滤器的研究，是从两方面进行的：一方面是过滤器材质选择、制作工艺及性能的研究；另一方面是过滤器形状，在中间包内的安装位置和过滤机制、过滤效果的研究。

用于中间包钢液过滤的材料主要有两大类：刚玉质和氧化钙质。刚玉质过滤器对夹杂物的去除主要归结为物理吸附原理，而氧化钙质过滤器对夹杂物的去除则主要归结为强烈的化学反应机制。从过滤效果来看，后者要比前者好得多。因此氧化钙材料对于中间包过滤较其他材料有更大的诱惑力。

二、CaO 材料的冶金特性及存在问题

从优异的耐火度和丰富的资源这个角度出发，研究人员一直试图将 CaO 耐火材料大量地应用于冶金生产，但尚未成功，原因是：（1）需要达到极高的烧结温度（ $>1800^\circ C$ ）才能获得所必需的致密度和机械强度；（2）煅烧的制品极易与水、蒸汽和潮湿的空气作用而被水化，形成消石灰；（3）氧化钙几乎和所有的氧化物发生作用，尤其和酸性氧化物更易发生反应，同时还会生成软化温度低于耐火度下限的化合物（ $CaSiO_3$ $1540^\circ C$ 熔化， $Ca_3Al_2O_6$ $1535^\circ C$ 熔化）。

在上述问题中，特别是 CaO 的强烈水化性严重地限制了它的应用，甚至造成对高钙质耐火材料研究曾一度中断。但是随着钢液质量的优质化，对钢液中夹杂含量提出了严格要求，这样氧化钙耐火材料的优良性能又重新被人们所重视，并引起了钢液过滤技术研究者的极大兴趣。CaO 耐火材料的优点可概括如下：

(1) 耐火度高

纯氧化钙材料的熔点为 2570°C ，在高温下，氧化钙饱和蒸气压较其他碱性氧化物低。

(2) 碱度高

氧化钙耐火材料无疑比其他任何耐火材料的碱度都高，因而在冶金操作中具有明显的优越性。它对低碱度 $\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 的抗侵蚀性比白云石稳定，并有去除钢液中 S、P 的作用。

(3) 钢液过滤效果好

与其他碱性耐火材料相比，氧化钙能够通过化学反应而去除钢液中 Al_2O_3 、 SiO_2 等细小夹杂物，因而过滤性能优异，刘新田对其过滤机制做了详尽的分析^[1]，这种材料的过滤性能已在连铸生产中得到验证。

(4) 氧化钙资源极为丰富

容易就地取材，如石灰石、大理石、白云石等都是氧化钙的主要原材料。

由此可以看出，氧化钙材料对于冶金生产特别作为过滤材料对钢液冶炼质量的控制有着重要意义。如何解决这类材料的水化问题便成了亟需解决的难题。

三、提高 CaO 材料抗水化性的途径

为了解决 CaO 材料的易水化问题，研究者们深入分析了其水化机理，并提出了很多方法来降低水化速率。其目的是获得高致密度、低气孔率、并具有抗水化性能的耐火制品。

R. E. Moore 认为^[2]， CaCO_3 的热解是由表及里的，母体分子裂解生成气相，余下的 CaO 分子作为再结晶的晶核并生成 CaO 晶体。由于水化活性与表面积有关，因而只要将其表面积降至最小就可提高抗水化能力。根据这个原理，在煅烧 CaCO_3 过程中放出 CO_2 ，可降低 CaO 的成核速度，从而得到最高密度和最小表面积的 CaO。在煅烧 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 过程中排出水蒸气也有同样的效果。

Culter 提出^[3]，在 CaO 颗粒表面形成一层 CaCO_3 保护膜可以提高 CaO 的抗水化能力。CaO 制品在高温下于 CO_2 气氛中保温一段时间就可形成 CaCO_3 表面膜。

日本人发展了上述方法，在氧化钙颗粒表面覆盖难溶性磷酸盐或有机树脂形成保护膜^[4]。

Fisher^[5]研究了升温速度对由 CaCO_3 煅烧制成的 CaO 密度和表面积的影响。他发现，在分解阶段升温速度越快，生成的 CaO 试样密度越大，表面积越小，抗水化能力增强。然而在分解结束之后，升温速度对最终密度和表面积再无影响。

卡贝尔指出^[6]，CaO 的水化速率可以用制成高密度的电熔石灰方法得到降低。电熔石灰具有高密度特性 ($>3.2\text{g}/\text{cm}^3$)，在较干燥的大气中 (相对湿度 $40\sim50\%$) 可以保持约 500h 而不崩坏。

研究人员为稳定 CaO 的抗水化性，曾采用了多种化学添加剂，然而在大多数情况下都降低了材料的熔点。

苏联人很早就对 TiO_2 添加剂对氧化钙抗水化性能的影响做了研究^[7]，测试结果表明，没有加入 TiO_2 的 CaO 制品开口气孔率为 15% 左右，而加入 TiO_2 的氧化钙试样开口气孔率为 $1\sim1.5\%$ ，抗水化性能大幅度提高。

约翰逊等人研究了下列添加剂对氧化钙制品水化性能的影响^[8]： Fe_2O_3 、 Cr_2O_3 、 TiO_2 、 MnO_2 、 NiO 、 V_2O_5 、 MoO_3 、 MgO 、 ZnO 、 ThO_2 、 SiO_2 。加入物以一种成分或两种和三种成分在干燥状态下的混合物形式加入，添加剂加入量为 $1\sim5\text{wt}\%$ 。经过实验得出如下结论：

(1) MgO 、 ZnO 、 ZrO_2 、 ThO_2 和 SiO_2 加入物对抵抗水化作用并未显示出重要影响。

(2) Fe_2O_3 、 V_2O_5 、 TiO_2 、 Cr_2O_3 、 MnO_2 、 NiO 等加入物能提高制品抗水化作用稳定性。

并认为联合添加剂效果最好，如 $10\%\text{Fe}_2\text{O}_3+0.1\%\text{MoO}_3$ ， $5\%\text{Fe}_2\text{O}_3+1\%\text{Cr}_2\text{O}_3+0.1\%\text{MoO}_3$ 等。

他们指出，这些加入物在氧化钙晶粒上形成了起保护作用的易熔共融物薄膜，这层薄膜阻碍了氧化钙晶粒与水蒸气的接触。

据文献^[9]报道，日本人在利用 CaCl_2 作抗水化添加剂方面取得了相当的成功。如日本播磨耐火厂用 CaCl_2 作化学添加剂时，不是单独加入的，而是在 $600\sim700^{\circ}\text{C}$ 热压时以“钙盐石灰混合物 ($\text{CaCl}_2+\text{CaCO}_3$)”的形式加入的。

据有关文献报道，作为 CaO 抗水化添加剂的物质还有氯化物、氟化物、金属硼、碳化硼、氮化硼等，这里不再赘述。

在刘新田的工作中^[10]，共试验了六种化学添加剂的影响。蒸气养护发现，其中之一可使 CaO 抗水化性有大幅度提高，在同样条件下，有该种添加剂的 CaO 耐火制品水化增重率仅为纯 CaO 的 $1/3000$ 。

据认为，这种添加剂在烧结初期活化了晶格，增强了 Ca^{2+} 的扩散能力，因而有力地促进了固相烧结过程；在烧结后期，添加剂于高温下能使烧结体内部产生部分液相，而良好的液相烧结使 CaO 晶粒充分发育长大，再结晶后的 CaO 晶粒结合致密，气孔率极低，抗水化性显著提高。

综上所述，提高钢液过滤用 CaO 耐火材料抗水化性的途径可归结如下：

(1) 大力提高 CaO 耐火制品的烧结度，设法得到大结晶粒度，尽可能地减少 CaO 晶体的表面积，降低水化活性。采用超高温煅烧 ($>1800^{\circ}\text{C}$) 或电熔石灰就可达到这样的效果。

(2) 用磷酸和磷酸盐在 CaO 颗粒表面形成一层难溶性钙盐保护膜，或在加热状态下通入 CO_2 在 CaO 表面形成 CaCO_3 保护膜，提高制品的抗水化能力。

(3) 在氧化钙烧成品上涂上焦油或有机树脂薄膜，使制品在存放过程中避免和空气中水分子接触。这种方法可作为一种过渡性措施。

(下转第 32 页)

面上晶格的排列仍保留着一定的方向性,从而导致了电导率值的“各向异性。”而在 495℃ 固溶温度下,溶剂晶格中已充分溶入了溶质原子,晶格严重扭曲畸变,晶格势场的周期性被破坏,电子散射几率显著增加,电导率值降低,不同方向上的晶格排列完全被打乱,横、纵截面上的电导率值差异已经消失。到 505℃ 固溶温度时, Ly12 合金已出现轻微过烧,三元共晶体 ($\alpha+\theta+s$) 已发生重熔,晶格排列被彻底破坏,反映到不同截面上的电导率值“各向异性”现象不复存在。

五、结 论

1. 变形铝合金不同检测面上的电导率测试值差异与固溶温度有关,固溶温度越低,这种差异越显著。

2. 虽然当固溶温度达到某种范围时,检测面对电导率涡流测试值的影响逐渐乃至完全消失,但由于在实际检测时,并不能完全事先确定待检零件的热处理状态,而是要在拒收/接受二者之间作出判断,因此有关标准中关于“变形铝合金电导率测试时,检测面应平行流线方向”的规定应予以遵守。

3. 当待检零件受形状限制实施“检测面应平行于流线方向”的规定有困难时,可参阅本文中的计算方法,通

(上接第 13 页)

可逆缺陷滑移,因而降低了 ξ ,所以当 Ce、Nd 含量不高时,相变驱动力大于相变阻力, M_s 温度升高。并且,加入稀土元素 Ce 使合金相变滞后减小。

五、结 论

1. 稀土元素 Ce、Nd 加入 TiNi 形状记忆合金中可以细化其晶粒。

2. 稀土元素 Ce、Nd 加入 TiNi 合金中,对相变顺序无明显影响。 A_s 点仍落后于 M_s 点,存在 R 相变。

3. 稀土元素 Ce 加入 TiNi 合金使相变滞后变窄。

4. 稀土元素 Ce、Nd 加入 TiNi 合金中都有提高合金相变点的作用。

参考文献

1. W. J. Buehler, J. V. Gilfrich and K. C. Weiley, J. Appl. phys., 34 (1963), 1467
2. C. M. Wayman, J. of metall., 6 (1980), 129
3. G. B. Brood, US Patent Number 4067752., (1978), 285
4. 张春生, 哈尔滨工业大学博士学位论文, 1991
5. Y. C. Lo and S. K. Wu, Script. Met., 15 (1992), 1875
6. M. Nishida, T. Honma, Script. Met., 1985, 19, 983
7. K. I. Eckel Mayer, Script. Met., 1976, 10, 667
8. 徐祖耀, 相变原理, 科学技术出版社, 1980

过对横截面测试值的修正, 作出检测结论。

六、结束语

本文仅对 Ly12 铝合金不同方向测试面上的电导率值差异及修正进行了讨论,至于其它变形铝合金的情况尚未作深入研究,有待于今后工作和同行专家们共同探讨。

本实验得到庆安公司唐孝慈、魏西等同志的支持与协作,在此一并致谢。

参考文献

1. HB-5356-86《铝合金电导率涡流测试方法》
2. DSP1. 05-8《Eddy Current Conductivity Testing—equipment and procedure》
3. BAC 5946 P 版《铝合金状态检验》
4. ARP891A《铝合金热处理状态电导率测量(涡流)》
5. 宋学孟, 金属物理性能分析, 机械工业出版社, P23~28
6. 王福保等, 概率论及数理统计, 同济大学出版社, P220~232
- 7.《有色金属及其热处理》编写组,《有色金属及其热处理》, 国防工业出版社, P96~98

(上接第 18 页)

(4) 在氧化钙中加入少量化学添加剂, 添加剂降低了 CaO 烧结温度, 并在烧结后期使烧结体内部产生部分液相, 促进了 CaO 晶粒的长大。与纯 CaO 相比, 加入合适的添加剂后, 致密度大为提高, 水化活性显著降低, 满足了生产需要。

在上述几种方法中, 加入少量化学添加剂以提高钢液过滤用 CaO 耐火材料抗水化性是一种既适用又经济的途径, 而且很容易在生产中推广应用, 有待于进一步研究。

参考文献

1. 刘新田, 西北工业大学博士论文, 1990. 6
2. R. E. Moore, Interceram., [4] (1986) 19
3. R. A. Culter, Bull. Am. Soc., 44 [9] (1965) 693
4. 特开昭 62-241877
5. Fisher, Cearn. Bull. Vol. 67. No. 7, 1968
6. C. T. 特列斯维亚茨基等, 高级耐火氧化物材料, 冶金工业出版社, 1956
7. Л. X. 契斯捷尔, 炼钢用耐火材料, 冶金工业出版社, 1958
8. П. C. 马梅金, 耐火制品, 冶金工业出版社, 1960
9. 特开昭 62-162666
10. 刘新田等, 抗水化的氧化钙烧结团块, 陕西省硅酸盐学会第二届年会, 1988