



六铝酸钙材料合成与应用研究进展

孙彪, 翟萌萌, 李纯明, 刘爱平, 赵鹏飞

(山东耐火材料集团有限公司 王耐分公司, 山东 淄博 255311)

摘要:对六铝酸钙材料的特性、合成方法、应用及研究现状进行了总结。合成六铝酸钙材料的主要方法有反应烧结法、电熔法、熔盐法。由于六铝酸钙耐火材料熔点较高(转熔温度约 1 830 ℃), 在高温还原气氛下有很好的稳定性, 在碱性环境中有足够的抗侵蚀能力, 在含氧化铁渣中的溶解性低等特点, 使其在钢铁、石化、水泥、炼铝、陶瓷等高温行业具有良好的应用前景, 并在部分行业得到很好的应用。

关键词:六铝酸钙; 性能; 合成; 应用; 研究现状

中图分类号: TQ175

文献标识码: A

文章编号: 1004-4620(2017)05-0039-04

1 前言

六铝酸钙(CaAl_2O_6 或 $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$)简称为 CA_6 , 是 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 二元系统中抗水化性最好、熔点最高的二元化合物。 CA_6 晶粒生长的各向异性及与 Al_2O_3 相近的平均热膨胀系数, 使其可与 Al_2O_3 以任意比例配比而不存在膨胀失配的问题。另外, CA_6 是铝酸钙水泥结合刚玉、刚玉-尖晶石、铝镁浇注料中的反应产物, 其片状晶形穿插于刚玉相或尖晶石相之间, 能改善材料的力学性能。同时, 由于 CA_6 熔点较高(转熔温度约 1 830 ℃), 在高温还原气氛下有很好的稳定性, 在碱性环境中较好的抗侵蚀能力, 在含氧化铁渣中的溶解性低等一系列优良性能, 六铝酸钙材料也被认为是一种有良好的耐火材料^[1]。

2 六铝酸钙的特性

2.1 CA_6 的组成及基本性质

CA_6 的理论组成为 Al_2O_3 91.6%, CaO 8.4%, 是 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 二元系统中 Al_2O_3 含量最高的铝酸钙相^[2], 同时也是 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 二元系统中不水化的耐高温化合物^[3]。 CA_6 因具有许多优异性能, 作为一种重要的耐火原料被应用, 并有广阔的应用范围和前景。

2.2 CA_6 的晶体结构

六铝酸钙的晶体结构由两层沿 C 轴交替堆积而成, 含较大阳离子 Ca 的层成为镜面, 另外一层具有尖晶石结构成为尖晶石基块。六铝酸钙是具有六方片状结构的化合物。关于 CA_6 的六方片状晶体结构, 国内外进行了很多研究。

我国学者高振昕早在 1956 年在烧结矾土的钙

质熔洞中就发现结晶异常完好的自形晶 CA_6 , 做了化学分析和显微结构观察; 在 20 世纪 70 年代末补做了 X-射线衍射分析和扫描电镜形貌分析^[4]。

2003 年高振昕等对纯铝酸钙水泥反应过程中生成 CA_6 的形貌和生长机理作了研究^[5]。他们认为基质部分生成的 CA_6 都成六边形片状结晶。根据析晶自范性原则推测, CA_6 的结晶呈自形必须具备存在液相和有自由空间两个条件, 而 CA_6 结晶的自范性极高, 凡析晶皆为六方片状结构。

太原科技大学的邱葵^[6]通过实验研究证明, 当成型压力小时, CA_6 优先沿基面生长, 而成型压力大时, 晶体则转向等轴方向生长。

3 六铝酸钙的合成

3.1 CA_6 的合成方法

CA_6 的合成方法主要有反应烧结法、电熔法和熔盐法 3 种。

反应烧结法是在烧结过程中原料通过化学反应合成材料, 同时将其烧结成成品, 是合成六铝酸钙最常用的方法。根据 CA 、 CA_2 、 CA_6 吉布斯自由焓公式^[7]可知, 在 1 000 ~ 1 600 ℃ 之间, 相同温度下, 3 种物质的吉布斯自由焓大小顺序为: $0 > \text{CA} > \text{CA}_2 > \text{CA}_6$ 。因此, 只要满足反应动力学条件和化学平衡条件, CA_6 的形成要优先于 CA 、 CA_2 。利用反应烧结法合成 CA_6 的过程中不会大量产生 CA 、 CA_2 。反应烧结法的优点是坯块成型可制作尺寸精确、形状复杂的模具, 工艺简单, 可批量生产。

熔盐法是将产物的原成分在高温下溶解于熔盐熔体中, 然后通过缓慢降温或蒸发熔剂等方法, 形成过饱和溶液而析出。熔盐法的优点是温度低, 时间短, 效率高, 但材料均匀难控制, 且生产过程有毒。

电熔法是将原料完全熔融, 然后在一定的条件下进行下冷却, 从而制得 CA_6 材料。电熔法的优点是材

收稿日期: 2017-05-27

作者简介: 孙彪, 男, 1987 年生, 2010 年毕业于山东农业大学生物技术专业。现为山东耐火材料集团有限公司王耐分公司助理工程师, 从事耐火材料研究和企业管理工作。

料性能较好,但冷却条件很高,难以工业化。

通过对上面3种方法的介绍、对比,反应烧结法最适合在耐火材料行业来用合成 CA_6 材料。

3.2 CA_6 材料的合成研究进展

CA_6 具有熔点高、导热系数低,在还原气氛中稳定性高、在碱性环境中化学稳定性好等许多优异的耐火性能,使其广泛引起人们的重视,但国内外关于合成 CA_6 材料的研究报道不是很多,主要包括致密 CA_6 材料和 CA_6 多孔材料。

关于致密的 CA_6 材料,值得介绍的是刘新彧等报道一种合成致密 CA_6 耐火原料—博耐特(Bonite),是由90%的六铝酸钙(CA_6)、少量的刚玉以及微量的 CA_2 矿物相组成^[8]。博耐特具备 CA_6 的优良特性,利用其研制的博耐特浇注料具有较低的导热率、良好的抗铝液侵蚀性、在CO气氛下有较高的稳定性及良好的抗热震性等特点,在炼铝工业等行业都能够得到很好的应用。

国内外关于 CA_6 多孔材料的合成研究报道较少。目前国外只研制出一种较成熟的 CA_6 多孔材料—超轻质骨料SLA-92。Almatis(安迈)公司生产的 CA_6 超轻质骨料SLA-92,化学组成接近 CA_6 的理论组成,开口气孔率近80%,体积密度为 0.8 g/cm^3 。SLA-92超轻质骨料的显气孔孔径主要集中在 $1\sim 6\ \mu\text{m}$, CA_6 晶体呈片状,大部分片状晶体的厚度 $<100\text{ nm}$,径向尺寸 $<5\ \mu\text{m}$ ^[9]。利用SLA-92骨料研制的隔热浇注料与传统的隔热材料相比,具有较大的性能优势,如:低导热系数、良好的高温体积稳定性、良好的抗热震性及较好的抗侵蚀性等。

国内关于 CA_6 多孔材料的合成研究报道不多,主要是研究起始物料的种类、粒度及合成的工艺方法、煅烧温度等因素对 CA_6 多孔材料性能的影响。

周永生等研究了钙铝质原料、烧结温度对六铝酸钙性能的影响,结果表明:采用氢氧化铝和氢氧化钙合成的 CA_6 性能最优,其最佳的烧结温度为 $1500\text{ }^\circ\text{C}$,可以合成显气孔率达60%、体积密度为 1.55 g/m^3 的六铝酸钙多孔陶瓷^[10]。

田玉明等人研究了六铝酸钙/钙铝黄长石复相隔热保温材料及其制备方法。研究表明: CA_6 和 C_2AS 的形成温度低于 $1300\text{ }^\circ\text{C}$, CA_6 大量生成温度为 $1400\sim 1450\text{ }^\circ\text{C}$,以一定烧结曲线可制备出 CA_6 晶体形貌为六方板状、物理性能良好的 CA_6/C_2AS 复相多孔材料^[11]。

王长宝等人用浇注-烧结法合成六铝酸钙,研究了原料种类、煅烧温度及保温时间对 CA_6 的形成及晶体形貌的影响。研究表明:用浇注成型的生坯合成 CA_6 的起始温度为 $1200\text{ }^\circ\text{C}$,大量生成 CA_6 的温

度为 $1400\text{ }^\circ\text{C}$;合成材料中 CA_6 晶粒发育良好,为典型的 CA_6 片状晶体;适当延长保温时间有利于 CA_6 片状晶的发育^[12]。

李有奇等人进行了六铝酸钙材料的合成及其显微结构的研究。研究表明: $1300\text{ }^\circ\text{C}$ 时,材料的主晶相为刚玉相和 CA_2 ,开始有 CA_6 形成;温度升至 $1400\text{ }^\circ\text{C}$, CA_6 大量生成; $1500\text{ }^\circ\text{C}$ 时反应完全,产物全部为 CA_6 相。并且发现制备片状晶粒的六铝酸钙材料需满足两个条件:晶核有足够的发育空间;从晶核生长形成片状结构需足够的物质扩散^[13]。

目前人们已经开始关注 CA_6 复相多孔材料的研究。最近武汉科技大学李胜等人发表了利用提钛尾渣制备六铝酸钙-镁铝尖晶石多孔材料的研究报道^[14]。中国地质大学刘艳改等人以白云石和工业 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为原料,在不同烧结温度下制备了六铝酸钙/镁铝尖晶石复相材料^[15]。

4 六铝酸钙材料的应用

4.1 钢铁工业的应用

近年来,钢铁工业的发展对耐火材料性能的要求也越来越高,特别是对隔热材料的无纤维化要求。 CA_6 隔热耐火材料以其优良的隔热保温性能、较高的使用温度等性能,成为耐火纤维制品的良好替代材料,在钢铁工业得到应用。水泥结合(1/16)和磷酸盐结合(P9、P14)的SLA-92浇注料在高温下具有较低的导热率,且随温度的变化不大,表明SLA-92浇注料具有良好的隔热保温效果^[16]。

CA_6 隔热耐火材料成为钢包预热器、钢包盖内衬和各种加热炉用料。SLA-92基制品可替代耐火纤维用于步进梁式加热炉的固定片预制块和高铝隔热砖的炉顶预制块。研究表明:常用的标准轻质砖ASTM 30使用18个月后有明显剥落,而SLA-92基预制块由于具有良好的抗热震性能和隔热性能,其使用寿命高达3a以上^[17]。

4.2 炼铝工业的应用

在炼铝工业中使用的耐火材料面对的最主要问题是铝液的侵蚀渗透。应用在炼铝工业中的传统耐火材料主要是焦宝石或矾土质耐火骨料,通常使用过程中通过加入 $BaSO_4$ 和 CaF_2 等抗侵蚀添加剂来减少熔融金属或熔渣的渗透。

荷兰Corus Ijmuiden实验室对Bonite浇注料和炼铝工业中的传统浇注料进行了对比研究(见图1),研究表明,Bonite浇注料由于其低润湿性和独特的微孔结构比传统浇注料具有更好的抗铝液侵蚀能力,传统浇注料中加入的抗侵蚀剂在高温条件下可能发生分解降低其抗侵蚀的作用^[9]。

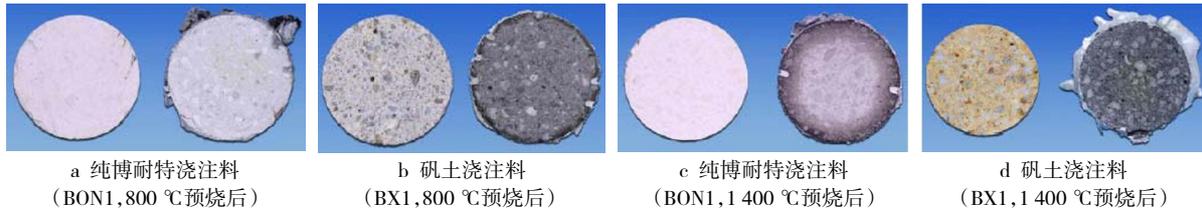


图1 传统矾土浇注料和 Bonite 浇注料抗铝液渗透对比

随着炼铝工业的发展,对合金纯度的要求日益增强。传统耐火材料中的 SiO_2 、 Fe_2O_3 和 TiO_2 等杂质能被铝或合金还原为单质,导致污染合金以及在耐火内衬上产生刚玉沉积层。Bonite 浇注料比传统耐火材料具有更高的化学纯度,杂质含量低,和活性氧化铝制备的耐火内衬抵抗铝液或合金的还原能力更强,性能更稳定,使用寿命更长。

4.3 水泥工业的应用

水泥回转窑内部具有较强碱性,对耐火材料有较强的侵蚀性,会降低耐火材料的使用寿命。对于高铝质耐火材料,氧化铝含量 $<25\%$ 时,具有较好的抗碱侵蚀性能,材料与碱反应生成的碱硅铝化合物,呈玻璃熔融体,形成致密的保护层,阻止了碱的进一步侵蚀,但此种耐火材料耐火度较低。而氧化铝含量较高的耐火材料,其耐火度较高,但抗碱侵蚀能力较差,材料与碱反应发生体积膨胀,使材料损坏、剥落,影响使用寿命。镁质耐火材料侵蚀行为大致可划分为两个温度带的化学反应:即高温区的熟料-砖工作带界面反应和低温区 K 、 S 、 Cl 的冷凝气化学侵蚀

作用。前一过程中碱元素化合物部分地参与熟料液相的形成,降低硅酸盐结合相的熔点和黏度,缓慢地溶解方镁石颗粒表面,虽影响砖的结合强度,但利于窑皮的形成,起到保护耐火材料的作用。后一过程中碱、氯、硫元素化合物与方镁石等矿物发生化学反应,从而使砖产生各种缺陷,影响材料使用寿命。镁铬砖虽具有良好的高温性能,良好的抗 SiO_2 侵蚀和抗氧化还原作用,同时具有优良的高温强度,较好的挂窑皮性,但其在水泥回转窑内使用时,三价铬极易转化为氧化能力极强的六价铬,对人的身体有极大的危害^[18]。

博耐特因为其良好的抗碱侵蚀性,高抗热震性,高耐磨损性和低热导率等重要性能在水泥窑内衬的应用受到高度关注。为了试验博耐特在水泥回转窑的应用,用博耐特、板状刚玉和红柱石3种材质不同的浇注料进行了对比^[19]。试验条件:坩埚尺寸为 $70\text{ mm} \times 70\text{ mm} \times 70\text{ mm}$ 、孔洞 $\Phi 50\text{ mm} \times 45\text{ mm}$ 带有盖子的坩埚,于 $1\ 000\text{ }^\circ\text{C}$ 烧成。坩埚内装满 K_2CO_3 ,试验热处理条件 $1\ 100\text{ }^\circ\text{C} \times 5\text{ h}$ 。试验对比结果见图2。

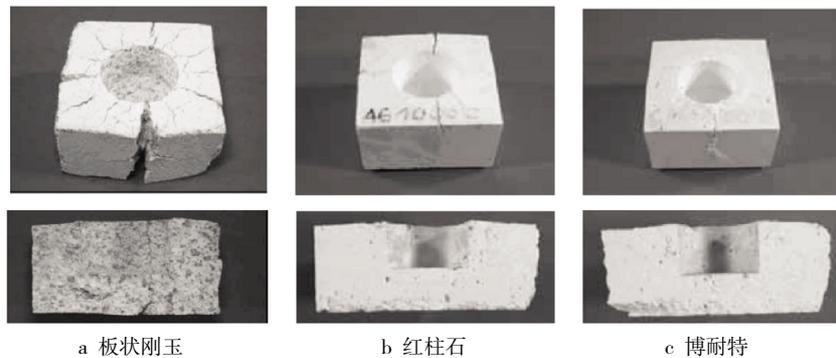


图2 不同耐火材料坩埚抗 K_2CO_3 侵蚀试验前后对比

从图2可以看出,板状刚玉、红柱石、博耐特3种浇注料所做的坩埚在抗 K_2CO_3 侵蚀试验后,博耐特浇注料的抗 K_2CO_3 侵蚀的效果要明显好于板状刚玉浇注料和红柱石浇注料。

4.4 石化工业的应用

在石化应用方面,耐火材料与工艺气氛直接接触的是加氢重整气化装置,该装置是在含有氢气和一氧化碳的还原气氛下工作的,其工艺操作条件为:压力约 2.5 MPa ,温度 $950 \sim 1\ 100\text{ }^\circ\text{C}$ 。此外,催化裂化、乙烯裂解炉、加压流化床锅炉和传输线也需要用到耐火材料^[20]。

在石化工业中应用的耐火材料,最重要的一点就是其氧化物的稳定性,如:抗还原性、抗 CO 侵蚀性。

CA_6 隔热耐火材料主要用于与还原性气体 H_2 和 CO 相接触的内衬部位。德国耐火材料协会(DIFK)/波恩按照ASTM C288-87标准测试了主晶相为 CA_6 博耐特浇注料的抗 CO 侵蚀性。 $540\text{ }^\circ\text{C}$ 预烧后的博耐特试样的抗 CO 侵蚀等级为A级(抗 CO 侵蚀的最高级别), $1\ 095\text{ }^\circ\text{C}$ 预烧后的博耐特试样的抗 CO 侵蚀等级为B级^[19],在石化工业中得到了很好的应用。

4.5 陶瓷工业的应用

随着陶瓷工业的发展,陶瓷制品的烧成周期越来越短,这就对其内衬材料的抗热震性能提出了更高的要求。1999年,Stainer和Kremer就提出SLA-92微孔骨料可以用在陶瓷工业中^[21]。后来,Pörzgen等报道了基于SLA-92隔热浇注料的窑车内衬,这种新型的内衬窑车可用6个月,窑车未出现任何破坏。通过进一步的研究表明,SLA-92基内衬窑车的使用寿命为12~24个月,超过了传统窑车的使用寿命^[22]。这是因为SLA-92隔热浇注料的低热导率和高抗热震性,特别是1450℃以上的抗热震性,几乎没有任何隔热材料可与其相媲美。

5 结 语

六铝酸钙熔点较高(转熔温度约1830℃),在高温还原气氛下有很好的稳定性,在碱性环境中较好的抗侵蚀能力,在含氧化铁渣中的溶解性低等一系列优良性能,被认为是一种良好的耐火原料。利用CA₆材料开发的耐火材料已在钢铁、炼铝、石化等行业得到应用,具有非常好的应用前景。

但是国内外相关的研究报道有限。与国外相比,国内CA₆材料的研究明显落后,还没有研制出可以实现工业化生产的CA₆材料。CA₆材料目前由国外公司控制,价格昂贵,难以在国内推广应用,限制了CA₆材料的应用发展。

参考文献:

- [1] 陈冲,陈海龚,王俊,等.六铝酸钙材料的合成、性能和应用[J].硅酸盐学报,2008,28(Z):201-205.
- [2] Nurse R W,Welch J H,Majumdar A J. The CaO-Al₂O₃ system in a moisture-free atmosphere [J].Trans Br Ceram.Soc,1965,64:409-418.
- [3] 李北星,余其俊,冯修吉.CaO-Al₂O₃系统铝酸钙矿物水化活性差异的SCC-DV-Xα方法研究[J].硅酸盐学报,1998(4):411-416.
- [4] 高振昕.烧矾土中的六铝酸钙[J].硅酸盐学报,1982,10(2):216-220.
- [5] 高振昕,周宁生,黄振武,等.论不定形耐火材料的热反应与显微结构的形成与演变[C]//2003年全国不定形耐火材料学术

- 会议论文集,2003:20-37.
- [6] 邱葵.六铝酸钙/钙长石轻质耐火材料的制备及其性能研究[D].太原:太原科技大学,2013.
- [7] 梁英教,车荫昌.无机物热力学数据手册[M].沈阳:东北工学院出版社,1993:85-86.
- [8] 刘新彧,Andreas Bhur.博耐特(Bonite)一种新型的合成致密CA₆耐火材料[J].耐火材料,2006,40(1):60-64.
- [9] Webb Janich, Mafia, Suszczynski, et al.High temperature insulating refractory monolithics based on microporous aggregates[J].UNITE-CR,1999:177-180.
- [10] 周永生,张礼华,严云.钙铝质原料对六铝酸钙多孔陶瓷性能的影响[J].中国陶瓷,2009,45(3):53-55.
- [11] 田玉明,柴跃生,邱葵,等.六铝酸钙/钙铝黄长石复相隔热保温材料及其制备方法:中国,申请号:103420684[P].2013.
- [12] 王长宝,王玺堂,张保国.浇注-烧结法合成六铝酸钙[J].耐火材料,2008,42(4):264-266.
- [13] 李有奇,李亚伟,金胜利,等.六铝酸钙材料的合成及其显微结构研[J].耐火材料,2004,38(5):318-323.
- [14] 李胜,李友胜,李鑫,等.利用提钛尾渣制备六铝酸钙-镁铝尖晶石多孔材料[J].耐火材料,2010,44(2):100-103.
- [15] 刘艳改,卫李贤,房明浩,等.六铝酸钙/镁铝尖晶石复相材料的制备及性能[J].硅酸盐学报,2010,38(4):1944-1947.
- [16] E.Sol ó rzano, F.Garcia-Moreno, N.Babcs ú n, et al.Thermographic Monitoring of Aluminium Foaming Process [J].Journal of Non-destructive Evaluation,2009,28(3-4):141-148.
- [17] 裴春秋,石干,徐建峰.六铝酸钙新型隔热耐火材料的性能及应用[J].工业炉,2007,1(1):45-49.
- [18] Eva Gregorov ú a, Willi Pabst, Zuzana Zivcov ú et al. Porous alumina ceramics prepared with wheat flour [J].Journal of the European Ceramic Society,2010,30(14):2871-2880.
- [19] 廖佳,李远兵,段斌文,等.SiO₂微粉加入量对高纯氧化铝轻质隔热材料性能的影响[J].耐火材料,2015,49(1):17-19.
- [20] Wen Yan, Junfeng Chen, Nan Li, et al.Preparation and characterization of porous MgO-Al₂O₃ refractory aggregates using an in-situ decomposition pore-forming technique [J].Ceramics International,2015,44(1):515-520.
- [21] Altay A, Carter C B, Rulis P, et al.Characterizing CA₂ and CA₆ using ELNES [J].Journal of Solid State Chemistry,2010,183(8):1776-1784.
- [22] Souza T M, Mati A P M, Brito M A M, et al. Oxidation protection system for hotelastic modulus evaluation of refractory ceramics[J].Ceramics International,2014,40(5):7595-7600.

Research Progress in Synthesis and Application of Calcium Hexaluminate Material

SUN Biao, ZHAI Mengmeng, LI Chunming, LIU Aiping, ZHAO Pengfei

(Wangnai Branch of Shandong Refractories Group Co., Ltd., Zibo 255311, China)

Abstract: This article summarized the characteristics, synthesis, application and current research status about calcium hexaluminate material. The main methods for the synthesis of calcium hexaluminate materials include reactive sintering, electro fusion and molten salt. Because of its higher melting point(peritectic temperature about 1830℃), better stability in reducing atmosphere at high temperature, good enough erosion resistance ability in alkaline environment, low solubility in slag contain iron oxide etc., it has good application prospect in steel, petrochemical, cement, aluminium, ceramic industry, and had been successfully used in some industry.

Key words: calcium hexaluminate; property; synthesis; application; current research status