

耐火材料抗冰晶石侵蚀测试方法的发展现状

章 艺 彭西高

中钢集团洛阳耐火材料研究院 洛阳 471039

摘 要 详细介绍了近年来国内外铝电解槽用耐火材料抗冰晶石侵蚀测试方法的现状,系统分析比较了各种测试方法的优缺点。从耐火材料检测实践出发,提出了根据耐火材料实际应用状况和材料种类来选择适当的检测方法。全部浸入法和半浸入法适用于电解槽侧壁耐火材料,坩埚法主要适用于散状耐火材料。

关键词 铝电解槽 耐火材料 检测 冰晶石 抗侵蚀

近 10 年来,我国电解铝行业发展非常迅速,许多煤、电、铝(煤矿、火力发电厂、电解铝厂)一体化项目上马,铝电解槽用耐火材料的需求量大增^[1]。对于铝电解槽用耐火材料而言,抗熔融冰晶石电解液侵蚀性是影响其使用寿命的决定性因素^[2-6]。目前,对于耐火材料(砖、泥浆、干式防渗料)抗熔融冰晶石电解液侵蚀性检测方法,国内尚缺乏统一的标准,电解铝厂不能在耐火材料使用前很好地了解其抗熔融冰晶石电解液侵蚀性能。由于电解槽是昂贵而复杂的设备,希望有较长的使用寿命,采用工业试验的方法来评估耐火材料的抗冰晶石侵蚀性能显然是不够的,因此,研究在实验室条件下检测耐火材料的抗冰晶石侵蚀性能是十分必要的。在我国,东北大学和中钢集团洛阳耐火材料研究院在抗冰晶石检测方法方面做了大量的工作,在国外,瑞典、德国、加拿大和美国等研究较多^[7-10]。本文较系统地介绍了国内外耐火材料抗冰晶石检测方法。

1 抗冰晶石测试方法的现状

目前,耐火材料抗冰晶石侵蚀检测方法大致分为固态冰晶石测试方法、熔融电解液测试方法和模拟电解槽测试方法 3 类。

1.1 固态冰晶石测试方法^[11-13]

1.1.1 致密材料的固态冰晶石测试方法

制备 9 个尺寸为 35 mm × 35 mm × 65 mm 的试样,测量每个试样的质量和尺寸。取 3 个石墨坩埚,每个坩埚各放入 3 个试样,然后分别按下面的方法进行:第一个坩埚不放冰晶石,加热到 800 °C 保温 24 h;第二个坩埚放入冰晶石,加热到 800 °C 保温 24 h;第三个坩埚放入冰晶石,加热到 500 °C 保温 24 h。冷却

后将每个坩埚中的试样取出,清理掉冰晶石,再次测量试样的质量和尺寸,根据试样质量与尺寸的变化来评价材料的抗冰晶石性能。

1.1.2 保温材料的固态冰晶石测试方法

制备 6 个 150 mm × 150 mm × 150 mm 的试样。在其中 3 个试样的中部钻一个 $\phi 44$ mm 的通孔,然后将它们分别放在另 3 个未钻孔的试样上面,组成 3 组试样。在 3 组试样的孔内装入 15 g 冰晶石粉末,分别加热到 800 °C、900 °C 和 930 °C 保温 24 h。通过比较试验前后试样尺寸的变化来评价其抗冰晶石性能。

1.2 熔融电解液测试方法

1.2.1 全部浸入法^[7]

DIN 59069 的测试方法:将试样浸入熔融的电解液中,在 1100 °C 保温 4 h,然后比较测试前后试样质量的变化,以此评价材料的抗冰晶石性能。

另一种方法^[14]是将 $\phi 35.7$ mm × 25 mm 的试样浸入 1000 °C 的比率(NaF 与 AlF_3 的物质的量比,用 CR 表示)为 5 的熔融电解质中保温 4 h,测量试样的质量损失率,以此衡量材料的抗冰晶石性能。

1.2.2 部分浸入法^[8]

1980 年,德国 VAW 公司提出了粘土质耐火材料抗冰晶石侵蚀试验方法:将一定比率的电解质(冰晶石、NaF 和 CaF_2 的质量分数分别为 87%、10% 和 3%)放入石墨坩埚中,加热坩埚到 (980 ± 20) °C,将 30 mm × 30 mm × 150 mm 的试样长度的 2/3 浸入熔融电解质中保温 2 h,测定试验后试样的质量变化和显气孔率的变化,以此评价耐火材料的抗冰晶石性能。此试验装置的示意图见图 1。由于该方法简便,可动态地测试

* 章艺,女,1973 年生,工程师。

收稿日期 2006-03-31

编辑 黄卫国

耐火材料的抗冰晶石性能,因此目前应用也很广泛。洛阳耐火材料研究院正在以该方法为基础制定铝电解槽侧壁用耐火材料抗冰晶石性能的试验方法标准。

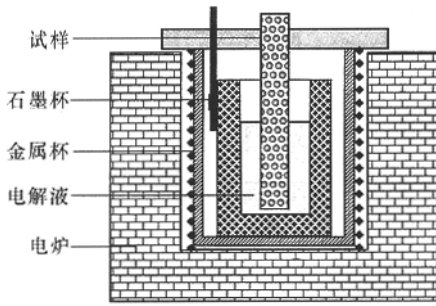


图1 部分浸入式测试方法的试验装置示意图

1.2.3 坩埚法^[15-19]

坩埚法分为2种:

1)对于定形耐火制品,在尺寸为76 mm×76 mm×76 mm的耐火材料试样中心钻取一个φ50 mm×30 mm的盲孔作为试验坩埚;对于散状耐火材料,在圆桶形的容器中捣实成带有一个锥形孔的坩埚,见图2。在坩埚内装入约100 g电解质(CR=2.4~6.4),加热到950℃保温48 h。如果需要在还原气氛下测试试样的抗侵蚀性,只需将装有电解质的坩埚在埋炭条件下加热到950℃保温48 h。

2)制取2个尺寸为100 mm×100 mm×64 mm的方形试样,在其中一个试样的中心钻取一直径40 mm的通孔,然后把它放在另一个试样的上面。在孔里装入40 g电解质(CR=6.32),如果要加强电解质的还原性,可在电解质中按1:1的质量比加入铝颗粒。然后将试样加热到930℃保温48 h。冷却后沿坩埚孔的轴线切开,测量电解质的渗透深度、不同区域的线性尺寸和试样被侵蚀的面积等,其示意图见图2。可用侵蚀系数(CRS)来评价耐火材料的抗冰晶石侵蚀性能^[17,19],计算公式如下:

$$CRS(d_5, d_{10}, d_{max}, \Delta p, S_R) = \frac{[(X_1 X_2 X_3 X_4 X_5^2)^{1/6} - 1] \times 100\%}{S_0}$$

式中, $X_1 = (h_i + \Delta p)/h_i$, $X_2 = d_5/d_0$, $X_3 = d_{10}/d_0$, $X_4 = d_{max}/d_0$, $X_5^2 = S_R/S_0$ 。其中, S_0 和 S_R 分别为侵蚀前后坩埚孔轴向切面面积, d_0 、 d_5 、 d_{10} 和 d_{max} 分别表示距坩埚孔原底部0 mm、5 mm、10 mm 处的直径和最大侵蚀处的直径, h_i 和 Δp 分别为坩埚孔的原始深度和向下垂直侵蚀的最大深度。

侵蚀系数也可以用已反应的试样体积与反应前试样的圆形孔的体积之比来计算。因而这时所得到的侵蚀系数与被测耐火材料的体积密度有紧密联系,体积密度越大,显气孔率越小,试样的抗冰晶石性能

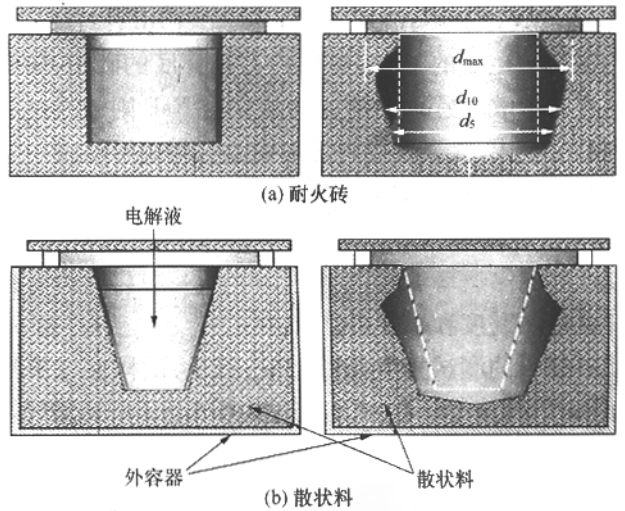


图2 耐火砖和散状料的坩埚法抗冰晶石测试方法示意图就越好。这种关系的偏差可通过引入适当的参数进行修正。

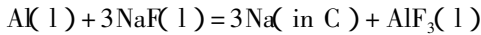
目前,坩埚法在评价抗冰晶石侵蚀性试验中得到广泛的应用。各国采用的坩埚法在试样尺寸、电解质组成、试样与电解质的质量比、气体介质的氧化还原气氛、侵蚀系数的计算等方面有所不同,这使耐火材料抗冰晶石侵蚀性的比较变得更加复杂。美国材料试验学会的“耐火材料抗熔融冰晶石电解液侵蚀的试验方法”目前已进入“草案三”阶段。目前,中钢集团洛阳耐火材料研究院正在依据此方法并结合我国的具体情况制定耐火材料抗熔融冰晶石侵蚀试验的标准。

1.2.4 石墨杯法^[20]

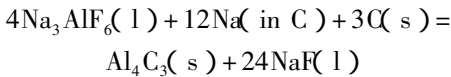
该测试方法的设计思想是在尽量接近铝电解槽槽底耐火材料实际使用环境的条件下进行测试,其示意图见图3(a)。将直径与石墨杯内径相配的试样放入外石墨杯下部,并在试样与外石墨杯内壁接触的缝隙处用炭质泥浆粘住,同时用一个石墨底盖将外石墨杯底部封住。对于干式防渗料,可将其捣打在外石墨杯底部。将80 g铝粉和300 g侵蚀剂(CR=6.4)混合后放入内石墨杯中。选用高CR的侵蚀剂有以下几个原因:第一,高CR能在较低的温度出现液相;第二,与实际电解槽中阳极块下发现的电解液成分相同;第三,它比低CR的侵蚀剂能产生大量的Na。

石墨坩埚放入一个密闭的钢制容器中,一起放入电炉内。往钢制容器内通入Ar气,将炉子慢慢升温至950℃,并在此温度下保温24~36 h(根据待测试材料的稳定性来确定保温时间)。

可以看出,Na蒸气和氟化物是透过内石墨杯底对耐火材料试样产生侵蚀的。Na由放入内石墨杯的NaF和Al反应生成:



上述反应生成的 Na 溶解在内石墨杯底的碳中,向试样扩散。另一个侵蚀剂氟化物 NaF 则是通过下列反应生成,渗透石墨杯底对耐火材料进行侵蚀:



侵蚀剂的渗透率和 Na 对氟化物的比率可以通过石墨杯材料的密度和厚度来控制。

简化的测试方法如图 3(b)所示,试样在电解液下面,电解液中没有 Al。其他步骤与上面所述相同。

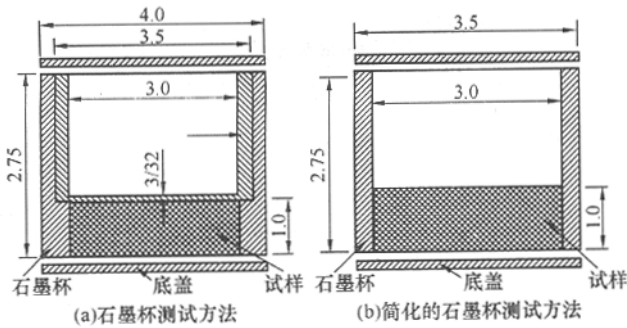


图 3 石墨坩埚法抗冰晶石测试方法示意图(图中单位为 cm)

随炉冷却至室温后,将试样沿厚度方向纵向剖开。由于电解液定向地侵蚀,侵蚀线基本上呈直线。试样的抗冰晶石侵蚀性用试样平均侵蚀深度来表征。而且,如有需要,还可以很方便地对反应区的化学组成和矿物组成进行分析,以便更深入地考察其侵蚀机理。

1.3 模拟电解槽测试方法^[9-10, 21-23]

模拟电解槽测试方法首先由 Alcan 公司研发,其示意图如图 4 所示。将直径为 82.5 mm,高 63.5 ~ 76.2 mm 的试样放入作为阴极的内石墨杯中(内石墨杯内径与试样直径相匹配),然后将内石墨杯置入装有电解质的作为阳极的外石墨杯中。电解质的 CR = 3.2,此外还加入 8%(质量分数)的氯化钙和 2.3%(质量分数)的铝粉。在内、外石墨杯上通上 30 A 的

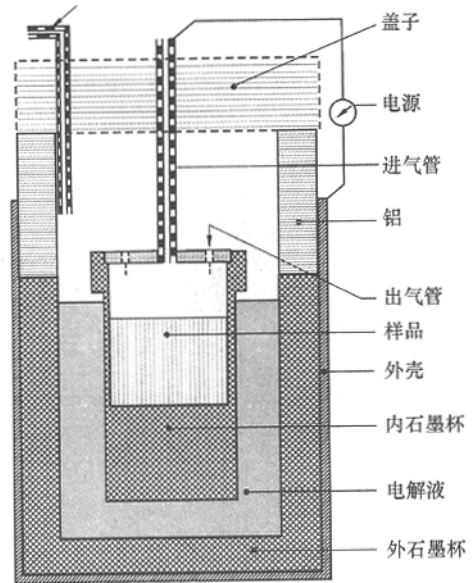


图 4 模拟电解槽测试方法示意图

直流电,在还原气氛中于 950 °C 保持 24 h。由于内石墨杯侧壁很薄,电解液在不到 15 min 的时间内就可以扩散到试样上。耐火材料的抗冰晶石性能用试验前后试样的体积变化率来表征。

其他模拟电解槽的测试方法在原理上与 Alcan 公司的测试方法并没有多大的差别。

2 各方法的优缺点比较

从上述对近年来国内外抗冰晶石测试方法的介绍可以看出,每种测试方法都有其优缺点。表 1 示出了每个测试方法的优缺点。可以看出,模拟铝电解槽测试方法最接近耐火材料的实际使用情况,因为它近似地模拟了铝电解槽用耐火材料在实际应用中的两个最主要的情况:1)阴极内衬材料暴露于碱金属蒸气和熔融电解质的侵蚀下;2)侵蚀剂在阴极内衬材料中从上到下的渗透作用^[21-23]。因此,采用该方法得到的检测结果对耐火材料在铝电解槽的使用效果提供

表 1 各种抗冰晶石评价方法的优缺点

方法	优点	缺点
固态冰晶石测试方法	技术简单,节省材料、费用和时间	试验条件与实际使用条件相差很远,很难区分高温或者冰晶石的影响,不适合散装材料。用于一些特定场合下初步比较材料的抗冰晶石性能。
全部浸入/部分浸入测试法	试验温度和侵蚀介质与实际工况较为接近,特别是可旋转的部分浸入测试法可以控制气氛,与实际工况更为接近,重复性较好,技术简单,节省材料、费用与时间。	与实际使用条件还存在一定差距,电解液对试样的质量比太高,很难形成粘性的保护层。
熔融电解液测试方法	坩埚法: 试验条件如温度、气氛、侵蚀介质与实际工况较为接近,技术简单,适合各种材质的检测,重复性好,节约材料、费用和时间,现已被各国广泛采用。 石墨杯法: 试验条件如温度、气氛、侵蚀介质与实际工况较为接近,且设备简单,可操作性强。	坩埚法: 与实际使用条件有一定差距,反应区形状复杂,在确定侵蚀系数时需要一定的经验。 石墨杯法: 侵蚀深度的测量误差较大,可重复性较差。
模拟电解槽测试方法	试验条件如温度、气氛、侵蚀介质与铝电解槽的实际工况最为接近。	技术复杂,很难在实验室实现。

了相对可靠的预测。然而这种方法太过复杂,一般情况下实验室难以实现,只能根据耐火材料的使用环境和材料性质选择其他较为简便的方法。例如:对于侧壁用氮化硅结合碳化硅材料,其破坏主要是由于氧化和冰晶石的侵蚀,为此可以采用控制气氛的部分浸入测试方法来评价其抗冰晶石性能,而对于电解槽底部耐火材料和防渗料等,可采用坩埚法和石墨杯法来评价其抗冰晶石性能。

3 结语

总之,由于抗冰晶石试验方法的复杂性,本文介绍的很多试验方法还没有形成正式标准,因此,有些地方还不太规范。在耐火材料检测实践中,可以根据耐火材料使用的部位和测试方法的可操作性来选择合适的抗冰晶石测试方法。

参考文献

[1] 陈肇友. 炼铝工业用耐火材料及其发展动向. 耐火材料, 1996, 30(1) : 46 - 53

[2] 杨建红, 李庆余, 王先黔, 等. 现代工艺条件下预焙铝电解槽破损原因及解决对策. 矿业工程, 2000, 20(4) : 7 - 9

[3] 董建存, 赵俊国, 张治平, 等. 结合相对 SiC 质材料抗冰晶石侵蚀性能的影响. 轻金属, 2003, 18(2) : 43 - 46

[4] Stig F J, Signe K. Penetration force of bath components into pot linings described by nonequilibrium thermodynamics. Light Met, USA, 1997, 287 - 294

[5] Allaire C, Pelletier R, Siljan O J *et al.* An improved corrosion test for potlining refractories. Light Met, USA, 2001, 245 - 249

[6] Brunk F, Becker W, Lepere K. Cryolite influence on refractory bricks. Influence of SiO₂ content and furnace atmosphere. Light Met, UAS, 1993, 315 - 320

[7] Olsen E, Randas U. A refractory castable for potline and casthouse. Aluminium, 1987, 63(9) : 879 - 880

[8] Feuge R, Balk H J. Cryolite stability of fireclay lining material for aluminium electrolysis cells. Int Feuerfest - Kolloq, 23rd, Deutsch-

land, 1980, 334 - 343

[9] Allaire C. Electrolysis bath testing of refractories at ALCAN. J Can Ceram Soc, 1991, 60(2) : 47 - 52

[10] Allaire C. Refractory lining for alumina reduction cell. J Am Ceram Soc, 1992, 75(8) : 2308 - 2311

[11] Huwyler S, Schmidt - Hatting W. Process for testing nonoxidizable insulating lining materials for aluminium electrolysis units for cryolite resistance. DE patent 2133847, 1970 - 7 - 17

[12] Pawlek R. Refractory materials for aluminium electrolysis. Intereram, 1976, 25(1) : 25 - 26

[13] Tabereaux A T. Thermal insulation method for reduction cell cathodes. Light Met, UAS, 1982, 571 - 593

[14] Guangchun Y, Wangxi Z, Zhuxian Q. On the MgO - C composite refractory diffusion barrier in alumina reduction cellcathodes. Light Met, UAS, 1993, 349 - 351

[15] Steward D V, Tabereaux A T. Refractory castable for alumina reduction cells. Ceram Eng Sci Proc, 1998, 9 : 39 - 42

[16] Steward D V, Tabereaux A T. Evaluation of castable refractory barriers reduction cell cathodes. Light Met, UAS, 1989, 153 - 160

[17] Edwards L C, Crozier C L. Evaluation of a bauxite lowcement castable in aluminium smelting applications. Light Met, UAS, 1992 : 407 - 412

[18] Oprea G. Wettability and reactivity of silica - alumina refractories in contact with cryolitic bath. Aluminium of Sibiria, Sibiria, 1996 : 106 - 131

[19] Harris D, Oprea G. Cryolite penetration studies on barrier refractories for aluminium electrolytic cells. Light Met, UAS, 2000, 419 - 427

[20] Simakov D A, Proshkin A V, Polyakov P V. Tests for resistance to cryolite methods and comparative evaluation. Refractories and Industrial Ceramics, 2004, 45(3) : 190 - 195

[21] Pawlek R P. Methods to test refractories against bath attack in aluminium electrolysis pots. Aluminium, 1994, 70(9 - 10) : 555 - 559

[22] Johanson S F. An alternative method for evaluation of resistance of pot insulation to bath attack. Light Met, UAS, 1986, 501 - 514

[23] Siljan O J, Grande T, Schoning Ch. Refractories for aluminium electrolysis cells. Part IV : Comparison of laboratory investigations and autopsies of pot linings. Aluminium, 2001, 77(5) : 809 - 814

State-of-the-art of test method for corrosion resistance of refractories to cryolitic/Zhang Yi, Peng Xigao// Naihuo Cailiao. - 2006, 40(6) : 460

Test methods for corrosion resistance of refractories for aluminium electrolytic cells to molten cryolitic are introduced by systematically comparing advantages and disadvantages of each method. It is proposed that test methods should be selected depending on the actual operation condition and properties of refractories. It is concluded that the immersion and partial immersion method are used for testing the side-wall linings, and the crucible methods for bulk refractories.

Key words : Aluminium electrolytic cell, Refractories, Test method, Cryolitic, Corrosion resistance

Author's address : Luoyang Institute of Refractories Research, Sinosteel Corporation, Luoyang 471039, China

耐火材料抗冰晶石侵蚀测试方法的发展现状

作者: 章艺, 彭西高, Zhang Yi, Peng Xigao
作者单位: 中钢集团洛阳耐火材料研究院, 洛阳, 471039
刊名: 耐火材料 ISTIC PKU
英文刊名: REFRACTORIES
年, 卷(期): 2006, 40(6)
被引用次数: 1次

参考文献(23条)

1. 陈肇友 炼铝工业用耐火材料及其发展动向 1996(01)
2. 杨建红;李庆余;王先黔 现代工艺条件下预焙铝电解槽破损原因及解决对策[期刊论文]-矿业工程 2000(04)
3. 董建存;赵俊国;张治平 结合相对SiC质材料抗冰晶石侵蚀性能的影响[期刊论文]-轻金属 2003(02)
4. Stig F J;Signe K Penetration force of bath components into pot linings described by nonequilibrium hermdynamics 1997
5. Allaire C;Pelletier R;Siljan O J An improved corrosion test for potlining refractories[外文会议] 2001
6. Brunk F;Becker W;Lepere K Cryolite influence on refractory bricks. Influence of SiO₂ content and furnace atmosphere 1993
7. Olsen E;Randas U A refractory castable for potline and casthouse 1987(09)
8. Feuge R;Balk H J Cryolite stability of fireclay lining material for aluminium electrolysis cells 1980
9. Allaire C Electrolysis bath testing of refractories at ALCAN 1991(02)
10. Alliare C Refractory lining for alumina reduction cell 1992(08)
11. Huwyler S;Schmidt-Hatting W Process for testing nonoxidizable insulating lining materials for aluminium electrolysis units for cryolite resistance 1970
12. Pawlek R Refractory materials for aluminium electrolysis 1976(01)
13. Tabereaux A T Thermal insulation method for reduction cell cathodes 1982
14. Guangchun Y;Wangxi Z;Zhuxian Q On the MgO-C composite refractory diffusion barrier in alumina reduction cellcathodes 1993
15. Steward D V;Tabereaux A T Refractory castable for alumina reduction cells 1998
16. Steward D V;Tabereaux A T Evaluation of castable refractory barriers reduction cell cathodes 1989
17. Edwards L C;Crozier C L Evaluation of a bauxite lowcement castable in aluminium smelting applications 1992
18. Oprea G Wettability and reactivity of silica-alumina refractories in contact with cryolitic bath 1996
19. Harris D;Oprea G Cryolite penetration studies on barrier refractories for aluminium electrolytic cells 2000
20. Simakov D A;Proshkin A V;Polyakov P V Tests for resistance to cryolite:methods and comparative evaluation[外文期刊] 2004(03)
21. Pawlek R P Methods to test refractories against bath attack in aluminium electrolysis pots 1994(9-10)
22. Johanson S F An alternative method for evaluation of resistance of pot insulation to bath attack 1986
23. Siljan O J;Grande T;Schoning Ch Refractories for aluminium electrolysis cells. Part IV:Comparison of laboratory investigations and autopsies of pot linings[外文期刊] 2001(05)

本文读者也读过(10条)

1. [李红霞](#) [与时俱进开拓创新再创辉煌](#)[期刊论文]-[耐火材料](#)2006, 40(2)
2. [张成祥](#). [刘洪超](#) [熟料化学和显微学及其应用\(一\)](#)[期刊论文]-[水泥工程](#)2001(3)
3. [松柏](#) [中国中钢集团公司着力打造中国最具竞争力的耐火材料研发、产业基地](#)[期刊论文]-[中国钢铁业](#)2007(4)
4. [李媛](#) [耐火材料教学初探](#)[期刊论文]-[宿州学院学报](#)2010, 25(5)
5. [邢启邦](#). [刘永杰](#). [孙杰璟](#). [刘修和](#). [徐文相](#). [郑学杰](#) [山东钢铁工业用耐火材料发展方向及建议](#)[期刊论文]-[山东冶金](#)2004, 26(4)
6. [潘尚心](#). [张钟祺](#). [初国生](#). [王铁铮](#) [我国耐火制品与原料进出口状况](#)[期刊论文]-[耐火材料](#)2000, 34(4)
7. [徐国涛](#) [耐火材料学术文章编写之我见](#)[期刊论文]-[耐火材料](#)2006, 40(6)
8. [刘素健](#) [硅石原料的物理性能和显微结构与相转变特性之关系](#)[期刊论文]-[国外耐火材料](#)2001, 26(5)
9. [朱子](#). [苏云峰](#) [情系“纳米”自主创新——记太原高科耐火材料有限公司董事长高树森](#)[期刊论文]-[财经界\(学术\)](#)2010(17)
10. [刘鸿权](#) [中国耐火原料发展与市场](#)[会议论文]-2001

引证文献(1条)

1. [葛山](#). [尹玉成](#) [Si₃N₄结合SiC材料在铝电解槽中的损毁机理研究](#)[期刊论文]-[轻金属](#) 2008(5)

本文链接: http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical_nhcl200606017.aspx