

添加 ZrO₂ 对镁尖晶石 耐火材料的性能及微观结构的影响

摘要: 研究了加入未经稳定化处理的 ZrO₂ 对镁尖晶石耐火材料的性能和微观结构的影响。向镁尖晶石耐火材料配料中加入 2%~8%ZrO₂ 制备试样,成型的试样于 1 740℃在隧道窑中烧成,测定了其物理性能和热机械性能。试验结果表明,向配料中加入 5%未经稳定化处理的 ZrO₂,可降低其开口气孔率及提高机械强度。由于形成立方晶系 ZrO₂ 结构,有助于改善耐火材料的抗热震性、热机械性能和抗侵蚀性。

关键词: 镁尖晶石耐火材料; 微观结构; 性能; ZrO₂

中图分类号: TQ175.12

文献标识码: A

文章编号: 1673-7792 (2011) 04-0055-04

1 前言

通过在工业中实施各种创新方案,以投入较低的生产成本来提高生产能力的办法来促进水泥生产工艺及其它高温生产过程不断地得到完善。镁尖晶石耐火材料具有最佳的物理性能和热机械性能,广泛地应用于水泥工业和炼钢工业。尖晶石相或者在基质中于刚玉和 MgO 细粉之间原位形成,或者以加入合成尖晶石的方法形成。不久前通过向镁尖晶石耐火材料中加入超细刚玉粉的方法制取了新一代耐火材料,提高了其抗热震性和抗侵蚀性。向镁尖晶石耐火材料中加入各种添加剂,诸如二氧化锆,有可能使该材料成为用于过渡带和烧结带(1 200~1 500℃)的较好的材料。与镁铬质耐火材料比较,使用改进的镁尖晶石耐火材料更能满足环保安全方面的要求,而且使用寿命较长。此种材料最重要的问题之一就是对于含 CaO 化合物的水泥原料来说,加入 ZrO₂ 之后该尖晶石更稳定。形成锆酸钙相(CZ-相)可以防止尖晶石与 CaO 化合物接触时发生分解,并保证提高耐火材料的抗侵蚀性。此外,加入 ZrO₂ 还可以提高耐火材料的抗热震性。

材料系统中的尖晶石类型,如烧结尖晶石(含有余量的方镁石或者余量的刚玉,或者化学计量的尖晶石)是一项重要的因素,必须关注。本工作中研究了 ZrO₂ 的加入数量对镁尖晶石耐火材料性能的影响。

2 实验

试样一般的制备工序如下:向镁尖晶石耐火材料配料中加入 8%ZrO₂ 制备试样,试样在隧道窑中于 1 740℃烧成,并按 JIS 标准测定其物理性能,诸如:开口气孔率、体积密度、抗折强度、常温耐压强度及永久线性尺寸变化。采用抗侵蚀性静力学测定方法测定了试样对水泥原料混合物的抗侵蚀性。为了评估相组成和微观结构,进行了 X-射线相组成分析、扫描电子显微镜分析和能谱仪分析。本研究工作中所用原料为死烧镁砂(CaO/SiO₂ 比为 2)、含方镁石余量的烧结尖晶石、片状氧化铝和二氧化锆。这些原料的化学成分见表 1。向未经稳定化处理的二氧化锆中加入 5%MgCO₃,并于 1 740℃加热处理 6h,便制成了部分稳定化的二氧化锆。

表 1 原料的化学成分/%

氧化物	MgO	尖晶石	二氧化锆	刚玉
Al ₂ O ₃	0.39	63.29	0.3	99.7
MgO	96.6	32.45	0.01	<0.001
CaO	1.8	0.44	0.12	0.04
Fe ₂ O ₃	0.14	0.1	<0.05	0.07
TiO ₂	-	<0.01	0.24	-
SiO ₂	0.86	1.48	0.75	0.04
Na ₂ O	-	<0.1	<0.01	0.16
K ₂ O	-	<0.01	<0.01	-
ZrO ₂ +HfO ₂	-	-	98.02	-
灼减	0.39	0.64	0.12	-
体积密度/(g·cm ⁻³)	3.27	3.55	5.86	3.5~3.65

图 1 及图 2 中示出未经稳定化处理的二氧化锆(NZ)及部分稳定化的二氧化锆(SZ)的衍射图。从图中可见,部分稳定化的二氧化锆为第二相,其中也观察到某些数量的方镁石。表 2 列出

水泥原料的化学成分。在表 3 和表 4 中列出本研究所采用的未经稳定化处理的二氧化锆含量及其化学计量组成。表 5 中列出每种试样的配料组成。将原料混合之后，在压砖机上成型试样，并于 100℃ 进行干燥，在隧道窑中于 1 740℃ 烧成，保温 5h。烧成之后，测定了体积密度和气孔率。利用烧结试样测定了常温耐压强度和抗折强度。按照 ASTM 标准采用坩埚法在 1 740℃ 历时 6h 的条件下试验了其抗侵蚀性。通过测定水泥熟料渗入砖中的程度及观察所形成物相的种类的方法对侵蚀程度做了定量评估。

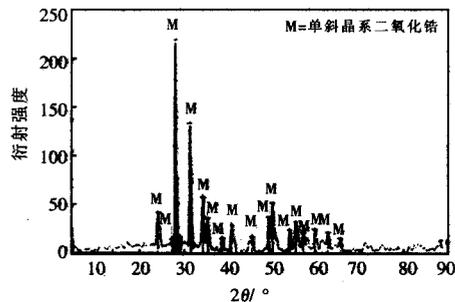


图 1 未经稳定化处理的二氧化锆 (NZ) 的 X-射线衍射图

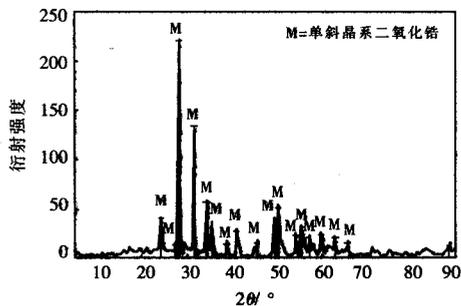


图 2 部分稳定化二氧化锆 (SZ) 的 X-射线衍射图

表 2 水泥原料的化学成分/%

氧化物	水泥熟料
Al ₂ O ₃	2.47
MgO	1.68
CaO	75
Fe ₂ O ₃	4.31
TiO ₂	0.27
SiO ₂	14.6
Na ₂ O+K ₂ O	0.65
MnO	0.20
SO ₃	0.25
P ₂ O ₅	0.18
灼减	0.22

图 3 和图 4 中分别示出未经稳定化处理的及部分稳定化的二氧化锆的含量对气孔率及体积密度的影响。从图 4 中可见，在 ZrO₂ 含量小于 6% 的试样中，随着 ZrO₂ 含量的增加，其体积密度亦相应的提高。其原因是 ZrO₂ 比其它组分具有更大的真比重 (5.68g·cm⁻³)。此后，由于气孔率增大，其密度 (比重) 则减小。烧结后试样的体积变化见图 5。这些结果与过去报道的结果是一致的。上述变化与许多因素有关，特别是与材料系统的化学性能缺陷有关。

表 3 未经稳定化处理的二氧化锆 (NZ) 的含量及化学计量组成/%

试样代码					颗粒粒度
NZ8	NZ6	NZ4	NZ2	NZ0	
27.12	26.84	26.56	26.268	26	1~4mm
19.48	19.36	19.24	19.12	19	0~1mm
27	29	31	33	35	1~75μm
12.88	13.16	13.44	13.72	14	1~4mm
5.52	5.64	5.76	5.88	6	0~1mm
8	6	4	2	0	1~75μm

表 4 部分稳定化处理的二氧化锆 (NZ) 的含量及化学计量组成/%

试样代码					颗粒粒度
SZ8	SZ6	SZ4	SZ2	SZ0	
22.32	23.24	24.16	25.08	26	1~4mm
16.28	16.96	17.64	18.32	19	0~1mm
35	35	35	35	35	1~75μm
12.88	13.16	13.44	13.72	14	1~4mm
5.52	5.64	5.76	5.88	6	0~1mm
8	6	4	2	0	0.5~2mm

表 5 试样的配料组成/%

试样代码	原料				
	MgO	尖晶石	ZrO ₂ (NZ)	ZrO ₂ (SZ)	
NZ0	80	20	0	-	
NZ2	78.4	19.6	2	-	
NZ	NZ4	76.8	19.2	4	
	NZ6	75.2	18.8	6	
	NZ8	73.6	18.4	8	
SZ	SZ0	80	20	-	0
	SZ2	78.4	19.6	-	2
	SZ4	76.8	19.2	-	4
	SZ6	75.2	18.8	-	6
	SZ8	73.6	18.4	-	8

注：NZ—未经稳定化处理的二氧化锆；
SZ—部分稳定化二氧化锆

图 6 和图 7 中示出当二氧化锆含量不同时，其常温耐压强度和抗折强度的变化。据观察发现，由于 ZrO₂ 发生相转化，可使密度增大及基质中形

3 结果与讨论

成微观裂纹。如同文献中报道的一样， ZrO_2 颗粒的相转化将伴随有体积膨胀，导致在材料系统中形成微观裂纹。图 8 (略) 示出采用扫描电子显微镜拍摄的材料系统中的微观裂纹的照片。

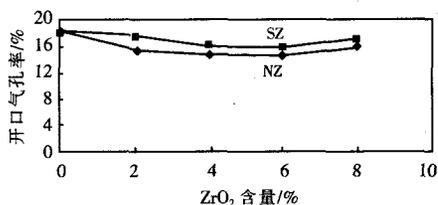


图 3 未经稳定化处理的二氧化锆 (NZ) 及部分稳定化二氧化锆 (SZ) 含量对开口气孔率的影响

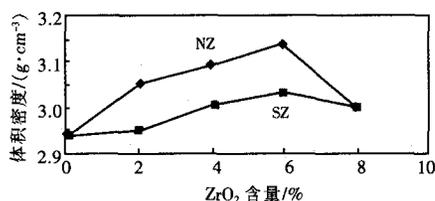


图 4 未经稳定化处理的二氧化锆 (NZ) 及部分稳定化二氧化锆 (SZ) 含量对体积密度的影响

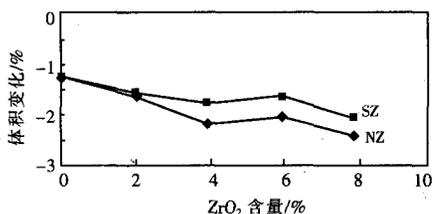


图 5 未经稳定化处理的二氧化锆 (NZ) 及部分稳定化二氧化锆 (SZ) 含量对烧后体积变化的影响

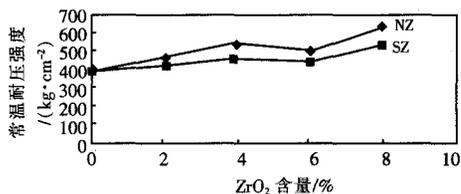


图 6 试样的常温耐压强度与二氧化锆含量之间的关系

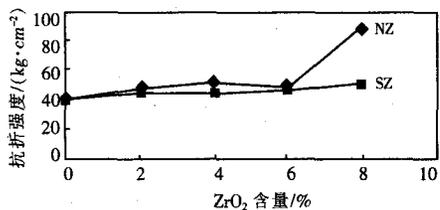


图 7 试样的抗折强度与二氧化锆含量之间的关系

对试样的抗侵蚀性进行了评估。如文献中报

道，水泥熟料及炉渣渗入耐火材料中并形成新的组分是材料系统的热面及内部的化学成分和相组成发生变化的主要原因。另一方面，鉴于耐火材料冷热循环交替，其热膨胀率的差异引起耐火材料开裂，对抗侵蚀性有着显著的影响。研究数据表明，当二氧化锆含量增大时受侵蚀的范围缩小，含未经稳定化处理的及部分稳定化的二氧化锆的两种试样均如此 (见图 9)。据推测，除了材料系统的物理性能和机械性能得到改善之外，在二氧化锆和氧化钙之间发生的反应是出现上述情况的主要原因。并且在有限的范围内形成锆酸钙。烧结之后，在材料系统中发现某些数量的锆酸钙 (根据扫描电子显微镜分析及 X-射线相组成分析的结果)。由未经稳定化处理的二氧化锆及部分稳定化的二氧化锆制备的两种试样之间存在的差异系因其天然性质及颗粒组成不同所致。

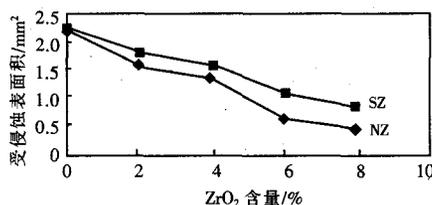


图 9 受侵蚀表面积与二氧化锆含量之间的关系

图 10 和图 11 中示出试样 NZ8 在进行抗侵蚀性试验之后的 X-射线相组成分析。由图中可见，在试验之后发现 C_4A 相的峰值，这表明材料系统中的尖晶石与 CaO 之间发生反应。图 12 中示出试样 SZ0 在进行抗侵蚀性试验之后的 X-射线相组成分析的结果。由该图可见，在抗侵蚀性试验之后并未发现 C_3A 相的峰值。

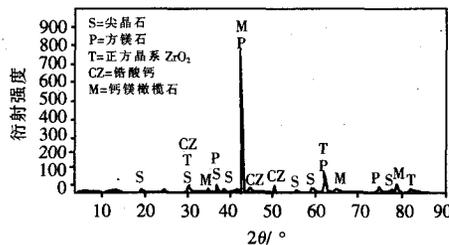


图 10 于 1740°C 烧成之后试样 NZ8 的 X-射线相组成分析

图 11 和图 12 系为试样 NZ8 及 SZ8 受侵蚀之后的 X-射线衍射图，证明形成了锆酸钙 (CZ)、硅酸二钙 (C_2S) 及硅酸三钙 (C_3S)，但是未见

添加ZrO₂对镁尖晶石耐火材料的性能及微观结构的影响

作者: [王少立 \(编译\)](#), [李连洲 \(校\)](#)
作者单位: [不详](#)
刊名: [耐火与石灰](#)
英文刊名: [Foreign Refractories](#)
年, 卷(期): [2011, 36\(4\)](#)

本文读者也读过(10条)

1. [张世国 \(编译\)](#), [王晓阳 \(校\)](#) [水泥窑材料对碱性耐火材料的化学腐蚀](#)[期刊论文]-[耐火与石灰](#)2011, 36(4)
2. [刘国齐](#), [李红霞](#), [杨彬](#), [杨金松](#) [层次分析法及其在耐火材料中的应用](#)[期刊论文]-[耐火材料](#)2001, 35(6)
3. [杨道媛](#), [徐恩霞](#), [余海燕](#), [窦叔菊](#), [刘玉娥](#) [含ZrO₂添加剂对方镁石-尖晶石耐火材料力学性能的影响](#)[期刊论文]-[耐火材料](#)2000, 34(2)
4. [郭伏安](#), [柯昌明](#), [刘开琪](#), [彭达岩](#) [MoSi₂对尖晶石制品烧结性能的影响](#)[期刊论文]-[耐火材料](#)2005, 39(3)
5. [赵瑞](#) [Al₂O₃-MgAl₂O₄-C耐火材料的尖晶石化与性能](#)[期刊论文]-[耐火与石灰](#)2011, 36(3)
6. [尹洪基](#) [MgO和ZrO₂添加剂对镁铬合成耐火材料性能的影响](#)[期刊论文]-[耐火与石灰](#)2007, 32(2)
7. [孙来胜](#), [SUN Lai-sheng](#) [Ausmelt炉耐火材料的改进](#)[期刊论文]-[中国有色冶金](#)2008(3)
8. [霍素真](#), [李连洲](#) [玻璃熔窑蓄热室用镁尖晶石耐火材料](#)[期刊论文]-[国外耐火材料](#)2004, 29(4)
9. [刘开琪](#), [宋慎泰](#), [洪彦若](#), [孙加林](#) [凝胶注模成型制备刚玉-尖晶石耐火材料](#)[期刊论文]-[耐火材料](#)2004, 38(5)
10. [张国富](#) [由尖晶石凝胶体形成的纳米级显微结构](#)[期刊论文]-[耐火与石灰](#)2010, 35(5)

本文链接: http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical_gwnhcl201104017.aspx