

# 水泥窑材料对碱性耐火材料的化学腐蚀

**摘要:** 在典型的温度范围内对过渡带和烧成带 (1 200~1 450℃) 的烧结材料进行粉末测试和涂覆测试, 以研究水泥窑材料对碱性耐火材料的化学腐蚀。测试的碱性耐火材料是镁尖晶石 (MSp) 和镁锆 (MZ) 耐火砖。用 XRD 和 SEM-EDS 技术观察已使用的和所测试到的显微结构, 经 1 200℃ 下测试后在 MSp (含或不含 ZrO<sub>2</sub>) 砖的试样中检测到的新相有二元相 (C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>, CaZrO<sub>3</sub>) 和三元相 (C<sub>2</sub>AS 或 C<sub>3</sub>MS<sub>2</sub>)。在 1 300℃ 和更高温度下进行测试, 检测到三元相 C<sub>7</sub>A<sub>3</sub>Z 和 CaZrO<sub>3</sub> 以及四元相 Q-C<sub>20</sub>A<sub>13</sub>M<sub>3</sub>S<sub>3</sub> 或 C<sub>6</sub>A<sub>4</sub>(M,F)S。腐蚀测试温度升至 1 300℃, 试样中生成 C<sub>3</sub>A<sub>3</sub>·CaSO<sub>4</sub> 相。MZ 砖试样中形成的新相有熟料相 [β-C<sub>2</sub>S、C<sub>3</sub>A 和 C<sub>2</sub>(A,F)/C<sub>4</sub>AF] 和 C<sub>7</sub>A<sub>3</sub>Z 相。

**关键词:** 电子显微镜; 腐蚀; 碱性耐火材料; 水泥窑; 显微结构; XRD

**中图分类号:** TQ175.14

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1673-7792 (2011) 04-0050-05

## 1 引言

水泥窑烧成带中碱性耐火砖的第二相和次要相首先被水泥熟料相 (C<sub>3</sub>S、C<sub>2</sub>S、C<sub>3</sub>A、C<sub>4</sub>AF 和液相) 腐蚀。这取决于温度。水泥回转窑烧成带的长度通常用熟料相中存在的液相表示。熟料中的液相出现在 1 338℃ CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系统的 C<sub>3</sub>S-C<sub>2</sub>S-C<sub>3</sub>A-C<sub>4</sub>AF 子系统的零点处。液相出现的较早, 约在 1 280℃ 出现, 这与 C<sub>2</sub>S-C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>-C<sub>2</sub>(A, F) 子体系的共熔有关。MgO 和 R<sub>2</sub>O 的存在使得液相出现的温度降至 1 260℃, 而更早的液相可能出现并且与 1 200℃ 左右下 CF-CF<sub>2</sub> 的共熔相关。

近来, 可以看到碱性耐火材料中的镁尖晶石砖被用于水泥回转窑的烧成带。目前进行研究是为了更好的识别出碱性砖 (MSp 和 MZ) 中的相和水泥熟料中的相发生化学腐蚀反应后而形成的新相。

在典型温度下对过渡带和烧成带 (1 200~1 450℃) 的烧结水泥材料进行粉末测试和涂覆测试的研究。耐火材料是镁尖晶石砖和镁锆砖。工业水泥材料 (富硫和富氯) 是从预分解窑中得到的热窑料, 也是后来的波特兰熟料。

## 2 实验步骤

### 2.1 材料

当前, 水泥窑中使用了与传统燃料和原料相同的替代 (二次) 燃料和原料。利用它们可能会影响到过程中的平衡和含氯硫或碱性氧化物的增加。燃料的燃烧受到空气程度的影响。可以确定水泥熟料煅烧的过程通常是在氧化气氛中完成。

燃料燃烧过程的干扰可能是造成局部区域出现还原状态的原因。水泥熟料煅烧过程其步骤的关键就是要确保碱性氧化物和硫之间含量的平衡。平衡用碱性物-硫比率 [ASR=(K<sub>2</sub>O/94+Na<sub>2</sub>O/62-Cl<sub>2</sub>/71)/(SO<sub>3</sub>/80)] 来表示。普遍接受的观点是最佳的 ASR 值在 0.89~1.2 的范围内。决定从同一个水泥预分解窑中取出预分解窑材料和水泥熟料作为研究材料使用。

测试材料为镁尖晶石 (MSp) 和镁锆 (MZ) 耐火材料 (表 1) 热窑料 (富硫和富氯) 以及波特兰熟料 (富硫) (表 2), 是从同一个水泥预分解窑中取出的。用氧化镁熟料和熔融尖晶石 (MSp I、MSp II 和 MSp III) 或尖晶石熟料 (MSp IV) 制成镁尖晶石材料。MSp II 砖有氧化锆成分。镁锆砖用氧化镁熟料和锆酸钙熟料制备。

表 1 碱性砖的标准化学和物理平均值

	MSp型				MZ型	
	I	II	III	IV	I	II
物理性能*						
BD/(g·cm <sup>-3</sup> )	~2.94	~2.99	~2.91	~2.9	~3.0	~3.1
OP/%	14~16	14~16	16~18	~18	~17	~16.5
CCS/MPa	50~70	40~60	50~70	~40	~58.0	~45.0
化学组成/%						
SiO <sub>2</sub>	0.3	0.4	1.1	0.9	0.3	0.3
CaO	0.9	0.8	0.6	0.6	4.5	5.5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.5	12	12.6	7.0	0.2	0.2
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.5	0.4	1.9	1.3	0.4	0.2
ZrO <sub>2</sub>	-	2.7	-	-	8.0	11.0
MgO	92.1	82.7	82.1	89.5	86.0	82.0

\*BD—体积密度; OP—开口气孔率; CCS—常温耐压强度

测试镁尖晶石砖的显微结构示出了方镁石骨料 (烧结颗粒) 和尖晶石骨料 (熔融的或烧结的)

颗粒) 被方镁石基质所包围 (图 1 和图 2)。次要相如硅酸盐相  $\beta\text{-Ca}_2(\text{SiO}_4)$  ( $\text{C}_2\text{S}$ )、 $\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$  ( $\text{C}_3\text{MS}_2$ )、 $\text{CaMg}(\text{SiO}_4)$  ( $\text{CMS}$ )、 $\text{Mg}_2(\text{SiO}_4)$  ( $\text{M}_2\text{S}$ ) 和铝酸钙相  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  ( $\text{CA}$ ) 依赖于  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  和  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  的摩尔比, 均匀分散于方镁石晶粒之间。

表 2 水泥窑材料的不稳定组成/%

组成	热窑料	波特兰熟料
$\text{K}_2\text{O}$	1.7	1.1
$\text{Na}_2\text{O}$	0.1	0.1
$\text{SO}_3$	4.9	2.5
$\text{Cl}^-$	3.5	-

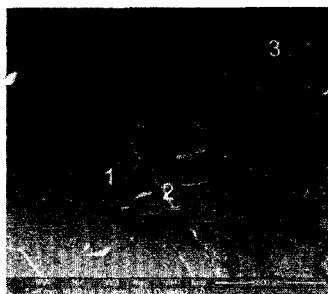


图 1 MSp I 砖

被方镁石基质和气孔 (黑点) 包围的氧化镁熟料和尖晶石骨料  
1—熔融尖晶石; 2— $\text{CA}_m$ ; 3—烧结氧化镁

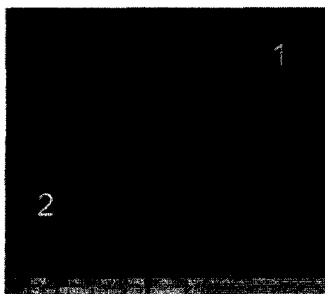


图 2 MSp III 砖

被方镁石基质和气孔 (黑点) 包围的氧化镁熟料和尖晶石骨料  
1—烧结尖晶石; 2—烧结氧化镁

硅酸二钙  $\beta\text{-Ca}_2(\text{SiO}_4)$  和铝酸钙  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  是 MSp I 的结合相。MSp II 的结合相是钙镁硅石  $\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$  和钙镁橄榄石  $\text{CaMg}(\text{SiO}_4)$ 。除了硅酸盐外, 稳定的  $\text{ZrO}_2$  也均匀分散在 MSp II 砖 (图 3) 的方镁石基质中。镁橄榄石  $\text{Mg}_2(\text{SiO}_4)$  和钙镁橄榄石  $\text{CaMg}(\text{SiO}_4)$  是 MSp III 和 MSp IV 的结合相。镁铁素体  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  ( $\text{MF}$ ) 可视为 MSp III 和 MSp IV 砖 (其中  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  含量较高) 中方镁石晶粒内的杂质 (图 4)。

镁锆砖 MZ I 的显微结构示出方镁石烧结颗粒

和锆酸钙烧结颗粒被方镁石基质所包围 (图 5)。与之相反, 镁锆砖 MZ II 的显微结构显示出方镁石烧结颗粒被方镁石和锆酸钙基质包围 (图 6)。次要相如  $\beta\text{-Ca}_2(\text{SiO}_4)$  和  $\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$  硅酸盐相平均分散在方镁石颗粒周围。

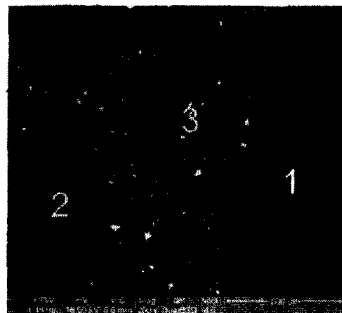


图 3 MSp II 砖

稳定的  $\text{ZrO}_2$  (点 3) 位于氧化镁熟料 (点 2) 包围的基质中的方镁石颗粒与尖晶石 (点 1) 骨料之间, 黑点为气孔



图 4 MSp IV 砖

镁尖晶石 ( $\text{MA}-2$ ) 作为含次要相硅酸盐  $\text{M}_2\text{S}$  间质, 位于方镁石颗粒和固溶体  $\text{MF}$  包含物之间, 黑点为气孔

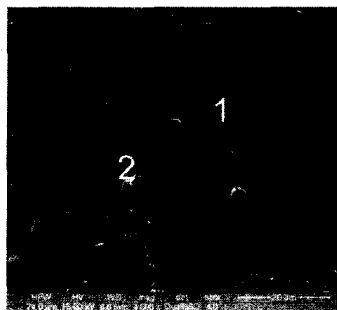


图 5 MZ II 砖

由方镁石基质和气孔 (黑点) 包围的烧结镁砂 (灰色) 和烧结锆酸钙 (白色) 骨料

X-射线分析出热窑料相是二钙硅酸盐  $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 、钙铝石  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{21}$  ( $\text{C}_{12}\text{A}_7$ )、无水石膏  $\text{CaSO}_4$ 、钾盐  $\text{KCl}$  和石英  $\text{SiO}_2$  及方解石  $\text{CaCO}_3$  的残余物。波特兰熟料的主要相为硅酸三钙石  $\text{Ca}_3(\text{SiO}_4)\text{O}$  ( $\text{C}_3\text{S}$ )、

二钙硅酸盐  $\beta$ - $C_2S$ 、铝酸钙  $Ca_3Al_2O_6(C_3A)$  和铝铁酸钙  $Ca_2AlFeO_5(C_4AF)$ 。

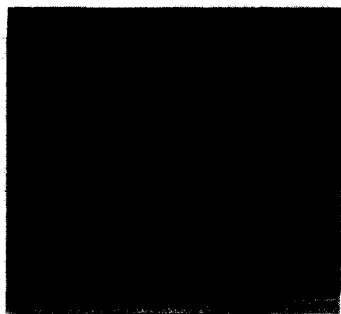


图 6 MZ I 砖

铝酸钙 (白色) 位于基质中被烧结镁砂骨料包围的方镁石 (灰色) 颗粒之间, 黑点为气孔

## 2.2 试样制备和分析手段

粉末测试是把砖 (MSp I、MSp II 和 MSp III) 的混合物加入到热窑料或波特兰熟料中, 质量比为 3:1。测试的材料要求磨至 0.063mm 以下。直径 20mm、高 10mm 的料粒在 100MPa 下压制。热窑料制备的试样加热到 1 200℃, 而熟料制备的试样加热到 1 300℃和 1 400℃, 并在这两个温度下保温 2h, 然后在实验室电炉中同时冷却。用 XRD 分析仪鉴定这些相。

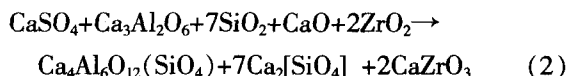
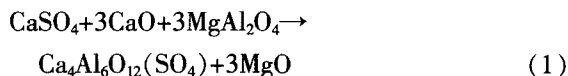
涂覆测试在覆盖了热窑料或波特兰熟料的砖片 (直径 30mm, 高 20mm) 上进行。每个砖片表面先抛光, 然后在直径 50mm 的模具中施压 50MPa 将热窑料或波特兰熟料压在表面上。覆盖热窑料的试样加热到 1 300℃, 覆盖波特兰熟料的试样加热到 1 450℃, 在每个温度下保温 5h 并在实验室电炉中同时冷却。然后, 用带 EDS 化学微量分析仪的扫描电镜 (SEM) 进行观察。

## 3 结果和讨论

### 3.1 粉末测试

热窑料组成和碱性砖组成间的化学反应所生成的新相是硫铝酸钙  $Ca_4Al_6O_{12}(SO_4)(C_3A_3 \cdot CaSO_4)$  (在 MSp I、MSp II 和 MZ 试样中) 和锆酸钙  $CaZrO_3$  (在试样 MSp II 和 MZ 中) (表 3)。镁尖晶石砖中尖晶石和氧化锆的主要相消失了。可能是由于砖中的尖晶石与热窑料 (如  $CaSO_4$  和  $CaO$ ) 中的相发生反应生成了  $C_3A_3 \cdot CaSO_4$  相, 或由热窑料  $CaSO_4$ 、 $Ca_3Al_2O_6$ 、 $CaO$  和  $SiO_2$  与 MZ 砖中的  $ZrO_2$

之间发生反应而形成的。反应式如下:



$C_3A_3 \cdot CaSO_4$  相在 1 350℃ 以下稳定。 $CaZrO_3$  是 MSp II 砖中的氧化锆和热窑料中的  $CaO$  氧化物发生化学反应的结果。试样中发现的硅酸盐相和铝酸盐相能与方镁石共存。

表 3 通过 XRD 分析砖和热窑料混合物得到的分辨相 (温度 1 200℃)

砖	相
MSp I	MgO、 $\beta$ - $Ca_2SiO_4$ 、 $C_3MS_2$ 、 $C_{12}A_7$ 、 $C_3A_3 \cdot CaSO_4$
MSp II	MgO、 $\beta$ - $Ca_2SiO_4$ 、 $CaZrO_3$ 、 $MgAl_2O_4$ 、 $C_{12}A_7$ 、 $C_3A_3 \cdot CaSO_4$
MZ II	MgO、 $CaZrO_3$ 、 $\beta$ - $Ca_2SiO_4$ 、 $C_4AF$ 、 $C_3A_3 \cdot CaSO_4$ 、 $C_3A$

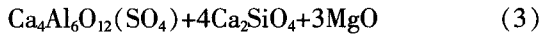
新相的形成是粉末测试波特兰熟料和碱性砖组成在 1 300℃ 下化学反应的结果——铝酸钙 ( $C_{12}A_7$ )、硫铝酸钙  $Ca_4Al_6O_{12}(SO_4)(C_3A_3 \cdot CaSO_4)$ 、锆酸钙  $CaZrO_3$  和  $C_{20}A_{13}M_3S_3$  相, 如表 4 所列。四元  $C_{20}A_{13}M_3S_3$  相也是 1 400℃ 测试温度下的新相。该相在以前的研究中有所报道, 研究中使用水泥熟料和烧结尖晶石混合物。镁尖晶石砖中尖晶石和氧化锆的初相和波特兰熟料中的硅酸盐  $C_3S$  相和  $C_3A$  相消失。试样中的硅酸盐和铝酸盐相可在方镁石中共存。

表 4 通过 XRD 分析砖和波特兰熟料混合物的鉴定相

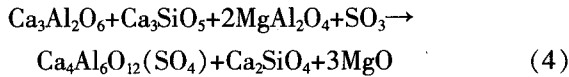
砖	相
1 300℃	
MSp I	MgO、 $\beta$ - $Ca_2SiO_4$ 、 $C_{12}A_7$ 、 $C_3A_3 \cdot CaSO_4$ 、 $C_3A$ 、 $C_4AF$
MSp II	MgO、 $\beta$ - $Ca_2SiO_4$ 、 $CaZrO_3$ 、 $MgAl_2O_4$ 、 $C_{20}A_{13}M_3S_3$ 、 $C_{12}A_7$ 、 $C_3A_3 \cdot CaSO_4$ 、 $C_4AF$
MZ II	MgO、 $CaZrO_3$ 、 $Ca_3SiO_5$ 、 $C_3A$ 、 $C_4AF$
1 400℃	
MSp I	MgO、 $\beta$ - $Ca_2SiO_4$ 、 $C_{12}A_7$ 、 $C_4AF$
MSp II	MgO、 $\beta$ - $Ca_2SiO_4$ 、 $CaZrO_3$ 、 $MgAl_2O_4$ 、 $C_{20}A_{13}M_3S_3$ 、 $C_4AF$
MZ II	MgO、 $CaZrO_3$ 、 $Ca_3SiO_5$ 、 $C_3A$ 、 $C_4AF$

含波特兰熟料的试样中的硫铝酸钙在 1 300℃ 下形成, 可能是由于砖中尖晶石与  $C_3S$  和  $C_3A$  相及  $SO_3$  氧化物之间发生反应而形成, 反应会形成  $K_2SO_4$  和  $CaSO_4$ , 会溶解到来源于熟料的水泥相中, 在存在液相 (L) 的情况下, 按下列反应方程式进行反应:





或



有报道  $\text{C}_3\text{A}_3 \cdot \text{CaSO}_4$  相存在于取自水泥回转窑的煅烧带和过渡带的使用过的镁尖晶石砖中。

### 3.2 涂覆测试

涂覆测试中热窑料在 1 300℃ 下形成的新相为钙铝石  $\text{C}_{12}\text{A}_7$ 、钙铝铁酸盐  $\text{C}_2(\text{A},\text{F})$ 、硫铝酸钙  $\text{C}_3\text{A}_3 \cdot \text{CaSO}_4$  和四元  $\text{Ca}_6\text{Al}_8(\text{Mg},\text{Fe})\text{SiO}_{23}$  [ $\text{C}_6\text{A}_4(\text{M},\text{F})\text{S}$ ] 相(图 7 和图 8)。砖的初始次要相消失。测试温度下的腐蚀反应在液相存在的情况下继续进行。

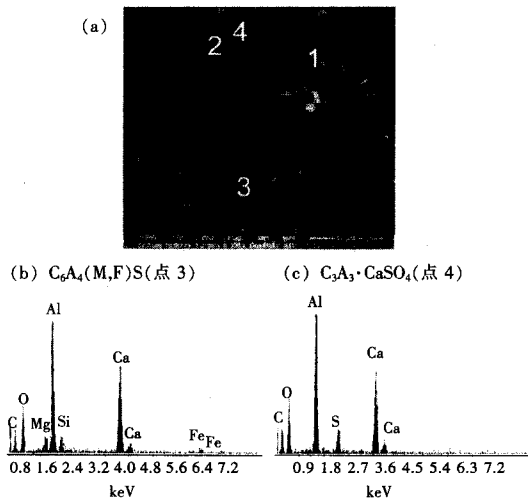


图 7 被铝酸钙相包围的  $\text{C}_3\text{A}_3 \cdot \text{CaSO}_4$  相

- (a) SEM 图像;
  - (b) EDS 分析表明存在  $\text{C}_6\text{A}_4(\text{M},\text{F})\text{S}$  相;
  - (c) EDS 分析表明存在  $\text{C}_3\text{A}_3 \cdot \text{CaSO}_4$  相
- 点 1:  $\text{C}_2(\text{A},\text{F})$ ; 点 2:  $\text{C}_6\text{A}_4(\text{M},\text{F})\text{S}$ ;  
点 3:  $\text{C}_6\text{A}_4(\text{M},\text{F})\text{S}$ ; 点 4:  $\text{C}_3\text{A}_3 \cdot \text{CaSO}_4$

$\text{C}_3\text{A}_3 \cdot \text{CaSO}_4$  相的形成根据方程式(1)的化学腐蚀反应以相似的方式进行。 $\text{C}_3\text{A}_3 \cdot \text{CaSO}_4$  相和铝酸钙 ( $\text{C}_3\text{A}$ 、 $\text{C}_{12}\text{A}_7$  和  $\text{CA}$ ) 在加热到 1 350℃ ( $\text{CaO} - \text{CaAl}_2\text{O}_4 - \text{CaSO}_4$  系中硫铝酸钙的分解点)前相互兼容。

$\text{C}_6\text{A}_4(\text{M},\text{F})\text{S}$  相也是镁尖晶石砖中的新相,它是波特兰熟料在 1 450℃ 下反应形成的(图 9 和图 10)。除了帕克相,也形成了其他相如铝酸盐  $\text{Ca}_6\text{Al}_2\text{FeO}_{15}$  ( $\text{C}_6\text{A}_2\text{F}$ )相、 $\text{C}_3\text{A}$  相和硅酸盐  $\beta - \text{Ca}_2\text{SiO}_4$  相(图 10)。砖中的初始次要相消失了。

除了铝酸钙  $\text{C}_3\text{A}$ 、 $\text{C}_{12}\text{A}_7$  和  $\text{C}_6\text{A}_2\text{F}/\text{C}_4\text{AF}$  外,还

存在  $\text{C}_6\text{A}_4(\text{M},\text{F})\text{S}$  相,这可能是因为在低氧分压下  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的高温分解。 $\text{C}_6\text{A}_4(\text{M},\text{F})\text{S}$  相在 1 380℃ 下发生不一致熔融,发现存在于事后的镁尖晶石砖中。通过 XRD 分析,在粉末测试(表 4)试样中和先前使用含尖晶石(MA)的熟料混合物的腐蚀反应研究中检测出来其他的四元相  $\text{Q} - \text{C}_{20}\text{Al}_{26}\text{Mg}_3\text{O}_{68}$ ,而在涂覆测试中没有发现。

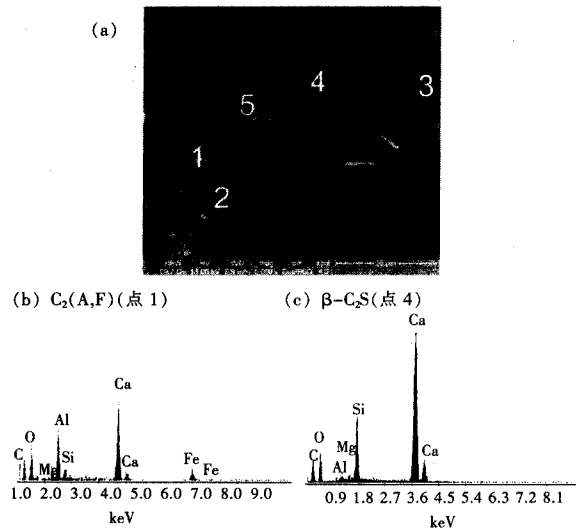


图 8 方镁石颗粒(暗灰色)之间作为间质的板状  $\text{C}_3\text{A}_3 \cdot \text{CaSO}_4$  和铝铁酸盐  $\text{C}_2(\text{A},\text{F})$ 、 $\text{C}_6\text{A}_4(\text{M},\text{F})\text{S}$  及硅酸盐  $\beta - \text{C}_2\text{S}$

- (a) SEM 图像;
  - (b) EDS 分析存在  $\text{C}_2(\text{A},\text{F})$  相;
  - (c) EDS 分析存在含 Mg 和 Al 混合物的  $\beta - \text{C}_2\text{S}$  相
- 点 1:  $\text{C}_2(\text{A},\text{F})$ ; 点 2:  $\text{C}_3\text{A}_3 \cdot \text{CaSO}_4$ ;  
点 3:  $\text{C}_6\text{A}_4(\text{M},\text{F})\text{S}$ ; 点 4:  $\beta - \text{C}_2\text{S}$ ;  
点 5:  $\text{C}_3\text{A}_3 \cdot \text{CaSO}_4$

除了铝酸盐相,高耐火度的锆酸钙(CZ)和铝酸钙锆  $\text{Ca}_7\text{Al}_6\text{ZrO}_{18}$  ( $\text{C}_7\text{A}_3\text{Z}$ ) 作为热窑料(1 300℃)和波特兰熟料(1 450℃)(图 11)的反应产物存在于镁尖晶石砖中,作为含有  $\text{ZrO}_2$  氧化物的镁尖晶石砖中的新相。

四元  $\text{Ca}_7\text{Al}_6\text{ZrO}_{18}$  ( $\text{C}_7\text{A}_3\text{Z}$ ) 相是形成于镁锆砖接触区的新相,是由热窑料和波特兰熟料反应形成的(图 12)。

测试砖中的新相是硫铝酸钙、铝酸钙、钙铝铁酸盐和硅酸盐相的二元、三元、四元相。

由于有热窑料和波特兰熟料存在而形成了硫铝酸钙( $\text{C}_3\text{A}_3 \cdot \text{CaSO}_4$ )。四元相钙铝铁酸盐 [ $\text{C}_6\text{A}_4(\text{M},\text{F})\text{S}$ ] 的形成是由于  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  氧化物的高温分解。

## 4 结论

对富硫的预分解水泥窑材料和取自预分解水泥窑的波特兰熟料对碱性耐火材料的腐蚀进行研究, 分别在 1 200℃、1 300℃、1 400℃和 1 500℃ 下进行。

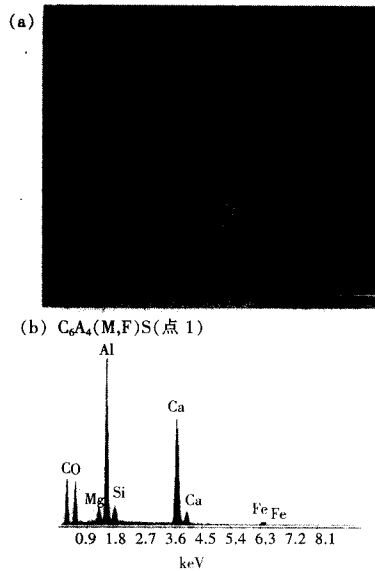


图 9 C<sub>6</sub>A<sub>4</sub>(M,F)S 相和 C<sub>6</sub>A<sub>2</sub>F 相拉长的晶体作为方镁石颗粒 (深灰) 的间质物质 (黑点为气孔)  
(a) SEM 图像; (b)EDS 分析暗示存在含 Mg、Si、Fe 和 K 混合物的 C<sub>6</sub>A<sub>4</sub>(M,F)S 相  
点 1: C<sub>6</sub>A<sub>4</sub>(M,F)S 相; 点 2: C<sub>6</sub>A<sub>2</sub>F 相

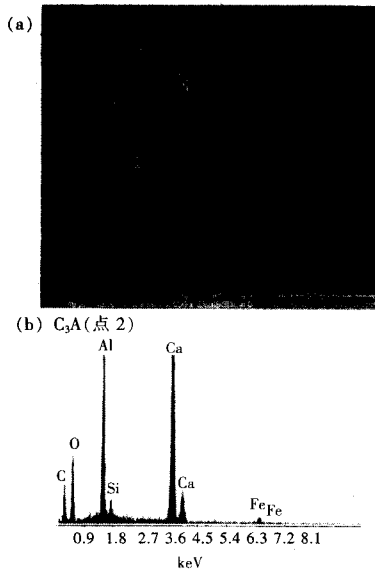


图 10 方镁石颗粒 (深灰) 之间的铝酸盐 C<sub>6</sub>A<sub>2</sub>F、C<sub>3</sub>A 和 C<sub>6</sub>A<sub>4</sub>(M,F)S 相及 β-Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> 相  
(a) SEM 图像;  
(b) EDS 分析暗示了含 Si 和 Fe 混合物的 C<sub>3</sub>A 相  
点 1: C<sub>6</sub>A<sub>2</sub>F; 点 2: C<sub>3</sub>A;  
点 3: C<sub>6</sub>A<sub>4</sub>(M,F)S 相; 点 4: β-Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> 相

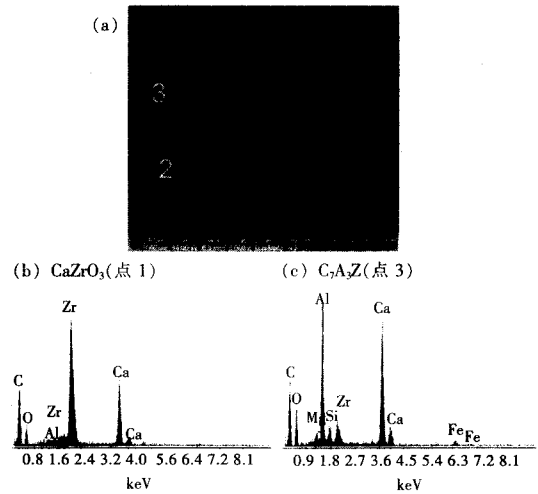


图 11 C<sub>6</sub>A<sub>4</sub>(M,F)S 相和 C<sub>7</sub>A<sub>3</sub>Z 相拉长的晶体作为方镁石颗粒 (深灰) 和锆酸钙颗粒的间质物质  
(a) SEM 图; (b) EDS 分析暗示存在含 Mg、Si、Fe 和 K 混合物的 CaZrO<sub>3</sub> 相; (c) EDS 分析暗示存在含 Mg、Si、Fe 和 K 混合物的 C<sub>7</sub>A<sub>3</sub>Z 相  
点 1: 锆酸钙相; 点 2: C<sub>6</sub>A<sub>4</sub>(M,F)S; 点 3: C<sub>7</sub>A<sub>3</sub>Z

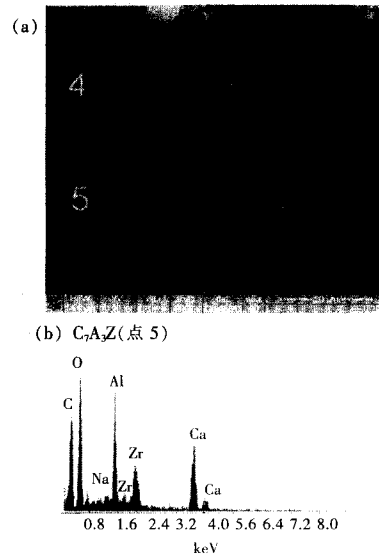


图 12 方镁石晶体被锆酸钙和铝酸盐 (C<sub>3</sub>A 相和 C<sub>7</sub>A<sub>3</sub>Z 相) 所包围  
(a) SEM 图; (b) EDS 分析暗示存在含 Mg、Si、Fe 和 K 混合物的 C<sub>7</sub>A<sub>3</sub>Z 相

MSp 砖的测试试样中发生化学反应而形成的新相是二元相 (C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>: t<sub>mp</sub>—1 392℃, CaZrO<sub>3</sub>: t<sub>mp</sub>—2 345℃)、在 1 200℃下测试后的三元相 (C<sub>2</sub>AS: t<sub>mp</sub>—1 593℃ 或 C<sub>3</sub>MS<sub>2</sub>: t<sub>dp</sub>—1 573℃)、在 1 300~1 450℃下测试后的三元相 C<sub>7</sub>A<sub>3</sub>Z (t<sub>mp</sub>—1 550℃) 和 CaZrO<sub>3</sub> 以及四元相 Q—C<sub>20</sub>A<sub>13</sub>M<sub>3</sub>S<sub>3</sub> 或 C<sub>6</sub>A<sub>4</sub>(M,F)S  
(下转第 58 页)

铝酸钙。在两种试样中二氧化锆均为正方晶系。如图中所示，在未加入二氧化锆的试样中形成了铝酸钙相（C<sub>3</sub>A），与此同时，当有 ZrO<sub>2</sub> 存在时则形成了锆酸钙相，而未形成铝酸钙相（C<sub>3</sub>A）。

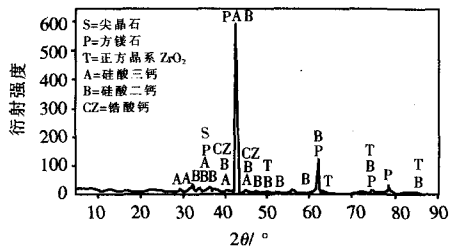


图 11 于 1740°C 进行抗侵蚀性试验之后  
试样 NZ8 的 X-射线相组成分析

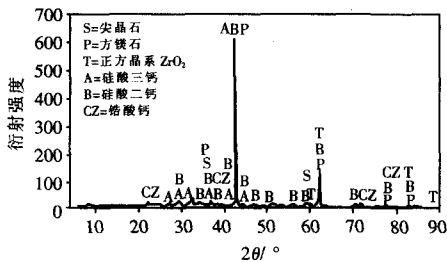


图 12 试样 SZ8 受侵蚀后的 X-射线相组成分析

利用扫描电子显微镜对有水泥熟料扩散的界

(上接第 54 页)

(*t<sub>h</sub>*—1 380°C)。通过 XRD 检测出粉末测试的试样中存在 Q—C<sub>20</sub>Al<sub>26</sub>Mg<sub>3</sub>O<sub>68</sub> 相。但在涂覆测试的事后 MS<sub>p</sub> 砖中利用 SEM 检测到 C<sub>6</sub>A<sub>4</sub>(M,F)S 相。腐蚀测试加热到 1 300°C 的试样中形成了 C<sub>3</sub>A<sub>3</sub>·CaSO<sub>4</sub> 新相 (*t<sub>h</sub>*—1 350°C)。由于水泥窑材料中有硫酸盐存在而生成硫铝酸钙 (C<sub>3</sub>A<sub>3</sub>·CaSO<sub>4</sub>)。钙铝铁酸盐 [C<sub>6</sub>A<sub>4</sub>(M,F)S] 中形成的四元相是由于 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 氧化物的高温分解。镁锆砖试样中形成的新相是砖中氧化锆和水泥窑材料中的 CaO 发生化学反应的结果。试样中的硅酸盐和铝酸盐相可与方镁石共存。

在下列系统中：水泥窑材料—镁尖晶石砖检测到了二元、三元、四元铝酸盐相的存在，这些相是水泥窑材料（如 CaO、CaSO<sub>4</sub>、Ca<sub>3</sub>SiO<sub>4</sub>、Ca<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>6</sub>）与耐火材料中 MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 发生化学反应的结果。

由于水泥窑材料中存在的硫酸盐，在 1 200°C 和 1 300°C 下生成了 Ca<sub>4</sub>Al<sub>6</sub>O<sub>12</sub>(SO<sub>4</sub>)。而在更高的温度下由于其发生分解而没有检测到该相。取自水泥回转窑过渡带的事后镁尖晶石砖中检测到了

面区域（距界面 2mm）内受到侵蚀的试样进行了评估。结果表明，含 ZrO<sub>2</sub> 的试样内水泥熟料的扩散程度小于不含 ZrO<sub>2</sub> 的试样。此结论系根据 CaO 峰值强度小的事实做出的。

#### 4 结论

当 ZrO<sub>2</sub> 数量增大时，体积密度提高，而气孔率则下降。加入 ZrO<sub>2</sub> 之后，随着密度的提高，镁尖晶石耐火材料的耐压强度和抗折强度均有所提高，同时抗侵蚀性也得以提高。

二氧化锆的类型及颗粒组成对性能有着显著的影响。由于材料系统中存在 MgO 细颗粒，可使二氧化锆稳定化。在对颗粒界面上的物相、高温性状及侵蚀程度的检测方面，二氧化锆与氧化钙之间的反应是关键因素。材料系统的抗侵蚀性取决于二氧化锆与水泥原料中的氧化钙之间的反应。

王少立 编译自《Огнеупоры и техническая керамика》

李连洲 校

收稿日期：2011-06-02

Ca<sub>4</sub>Al<sub>6</sub>O<sub>12</sub>(SO<sub>4</sub>)。

镁尖晶石砖的氧化锆决定了高耐火度的 CaZrO<sub>3</sub> 相和铝酸盐 Ca<sub>7</sub>Al<sub>6</sub>ZrO<sub>18</sub> 相的生成。

镁锆砖和水泥窑材料系统中的新相为铝酸盐 Ca<sub>7</sub>Al<sub>6</sub>ZrO<sub>18</sub>，该相是砖中 CaZrO<sub>3</sub> 和水泥窑材料中的一些相发生化学反应的结果。

从已作测试中得出了一些实用结论。最重要的一条是关于替代性应用的陈述，水泥窑中富硫燃料加剧了碱性耐火材料中尖晶石相的化学腐蚀，从而导致了低熔点铝酸盐相 [Ca<sub>12</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>21</sub>、Ca<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>6</sub>、Ca<sub>6</sub>Al<sub>18</sub>(Mg,Fe)SiO<sub>23</sub> 或 Ca<sub>20</sub>Al<sub>26</sub>Mg<sub>3</sub>SiO<sub>68</sub>] 与硫铝酸钙之间发生反应。

镁质耐火材料制品中存在的 ZrO<sub>2</sub> 和 CaZrO<sub>3</sub> 会改善其抵抗水泥熟料化学腐蚀的能力。

张世国 编译自《Ceramic International》，2010，  
Vol.36: 1877~1885

王晓阳 校

收稿日期：2011-01-17

## 水泥窑材料对碱性耐火材料的化学腐蚀

作者: [张世国 \(编译\)](#), [王晓阳 \(校\)](#)  
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. [王少立 \(编译\)](#), [李连洲 \(校\)](#) [添加ZrO<sub>2</sub>对镁尖晶石耐火材料的性能及微观结构的影响](#)[期刊论文]-[耐火与石灰](#)2011, 36(4)
2. [兰海](#) [可同时燃烧固体和液体废弃物的新型DUOFLEX水泥窑用燃烧器](#)[期刊论文]-[建材发展导向](#)2004, 2(6)
3. [崔素萍](#), [吴红](#), [聂祚仁](#), [王志宏](#) [水泥窑处理固体废弃物环境影响评价](#)[期刊论文]-[中国水泥](#)2006(7)
4. [曹慧](#) [水泥窑用耐碱金属盐损毁性镁尖晶石耐火砖的开发](#)[期刊论文]-[国外耐火材料](#)2001, 26(1)
5. [赵守家](#) [水泥窑用耐火材料的损毁及预防](#)[会议论文]-
6. [孙嘉如](#), [梁三定](#) [用水泥窑处理城市废弃物及垃圾的技术现状](#)[期刊论文]-[广东建材](#)2003(11)
7. [尹洪基](#) [MgO和ZrO<sub>2</sub>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)
8. [袁林](#), [陈雪峰](#), [陈松林](#), [王杰曾](#), [刘锡俊](#), [曾鲁举](#), [王俊涛](#) [水泥窑用MgO-MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-ZrO<sub>2</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>复合耐火材料的研究](#)[期刊论文]-[水泥](#)2011(1)
9. [陈必鸣](#), [卢欢亮](#), [陈伟锋](#), [Chen Biming](#), [Lu Huanliang](#), [Chen Weifeng](#) [利用水泥窑处置城市生活垃圾的技术研究](#)[期刊论文]-[环境卫生工程](#)2011, 19(1)
10. [韩仲琦](#) [日本水泥生态化技术的研究与开发](#)[期刊论文]-[中国水泥](#)2003(7)

本文链接: [http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical\\_gwnhcl201104016.aspx](http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical_gwnhcl201104016.aspx)