

镁-钙锆复合材料作为 碱性耐火材料骨料的开发

摘要: MgO-CaZrO₃ 基复合材料骨料通过白云石和 ZrO₂ 的烧结反应制得。通过对烧结骨料 MgO-CaZrO₃ 体积密度、显微结构、热膨胀、断裂和抗热震性等一系列的表征, 结果发现白云石的石灰相转化成了高熔 CaZrO₃, 其较高的热膨胀性与 MgO 不匹配, 产生骨料的抗热震性是由于晶界处微裂纹的作用。该产品可能作为水化和抗热震稳定的碱性耐火材料使用。

关键词: MgO-CaZrO₃; 骨料; 碱性耐火材料; 添加剂; Fe₂O₃

中图分类号: TQ175.7 **文献标识码:** B **文章编号:** 1673-7792 (2011) 03-0024-02

1 引言

天然白云石的烧结是一个非常艰难的过程, 致密化程度要高于理论密度的 95%, 仅能通过加热到 1 900℃ 或更高温度完成。由于其氧化物的高耐火度 (MgO 的熔点为 2 800℃, CaO 的熔点为 2 572℃), 通过双级烧结和液态添加剂作用下的单级烧结进行低温致密化是有可能的。直到最近, 沥青或焦油浸渍白云石砖才被广泛应用, 因为它们具有较好的抗水化作用。萌生一个很重要的构思, 即通过利用如 Fe₂O₃、SiO₂、Al₂O₃ 等作为添加剂来防止水化的侵蚀。加入 2%Fe₂O₃ 不仅有助于液相烧结, 而且能够促进 CaO 晶体生长。晶粒尺寸越大, 抵抗水分侵蚀和腐蚀的作用就越好。掺杂白云石这种情况可根据液相烧结机理解释烧结动力学和温度的影响。阻止白云石水化的另一种方法就是加入氧化锆使氧化钙相不断转化为高熔钙锆。白云石-氧化锆耐火材料有一些优点, 因为氧化锆相不需要被稳定。事实是白云石分解而原位生成的氧化镁有助于稳定。

2 实验

原料化学成分如表 1 所示。将氧化锆粉末和所得到的白云石按照所要生成的 MgO-CaZrO₃ 化学计量比进行混合。制备实验批次, 将这 2 种材料放在氧化锆球作为研磨介质的氧化锆罐磨浆机中进行混合。准备了 2 种批次, 一种加入添加剂 Fe₂O₃, 另一种则不加。这 2 批被分为 3 类: 1) 不研磨; 2) 研磨 1h; 3) 研磨 4h。加入异丙醇后进

行湿法研磨, 在烘箱中 110℃ 下干燥 24h 后将泥浆放置风干。将干燥后的材料用 60 目的筛子进行筛分, 作为细分批次。所有批次都与 5% 聚乙烯醇完全混合以实现坯体成型。试样通过等静压单轴加压 (总压力约为 222MPa) 制成条形试样 (65mm×6mm×6mm)。成型后将试样风干, 并将其在烘箱中 110℃ 干燥 24h, 然后在 1 600℃ 下烧制 2h。以 5℃·min⁻¹ 的速度将温度升到 1 000℃, 随后以 3℃·min⁻¹ 的速度升温到 1 600℃。最后在物理、力学、热机械、热物理、矿物学和微观性质等方面对烧结试样进行表征。

表 1 原料的化学成分

化学成分/%	氧化锆	白云石
SiO ₂	1.67	1.73
Al ₂ O ₃	痕量	痕量
Fe ₂ O ₃	-	适量
TiO ₂	-	适量
CaO	-	31.05
MgO	-	19.54
Na ₂ O	-	0.52
K ₂ O	-	0.18
灼减	3.17	44.82
ZrO ₂	94.76	-

3 结果与讨论

如表 1 所示, 2 种材料其品质较纯, 只含有最低限度的氧化硅杂质。不同烧结试样的体积密度随着研磨时间的增加而增大 (图 1)。通过磨浆机的研磨, 前驱材料的表面积有所增加, 为试样更好的烧结提供最重要的驱动力。与含有 Fe₂O₃ 的试样相比, 不含添加剂的试样显示出低体积密度值,

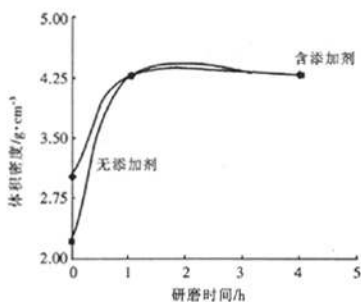


图1 烧结镁-钙锆复合材料的体积密度

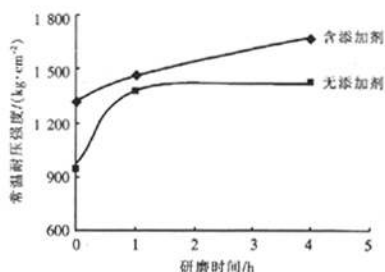


图4 烧结镁-钙锆复合材料的常温耐压强度

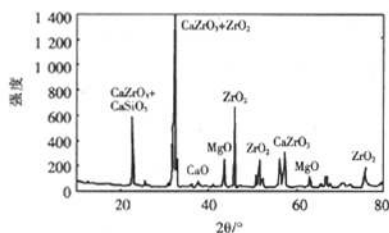


图2 烧结镁-钙锆复合材料的X-射线衍射图

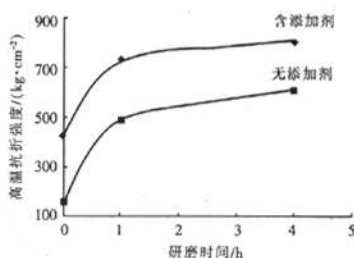


图5 烧结镁-钙锆复合材料的的高温抗折强度

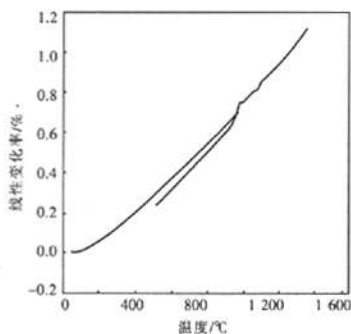


图3 烧结镁-钙锆复合材料的线性变化百分数

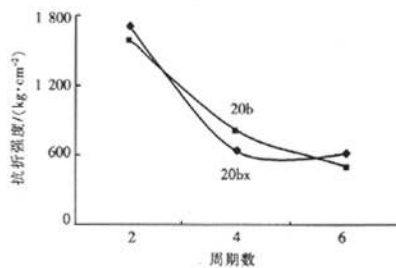


图6 烧结镁-钙锆复合材料的抗热震性

Fe_2O_3 有助于液相烧结, 烧结温度为 1600°C 时气孔率几乎为零。 Fe_2O_3 形成有白云石石灰的 $2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$, 在 1450°C 温度以上形成液体, 因此对烧结过程有所加强。通过 X-射线分析该烧结试样 (图 2) 表明, 随着 MgO 、 CaO 和 ZrO_2 成为次要相, CaZrO_3 将成为主要相。图 3 所示试样的热膨胀曲线揭示了氧化锆从单斜晶系向四方晶系转化的过程中, 大约在 975°C 时的加热周期内伴随有体积收缩; 从四方晶系向单斜晶系转化中, 伴随有体积膨胀, 这一现象在冷却过程中也很明显。这点非常重要, 因为它表明了氧化锆轴承材料中转型增韧的开始。图 4 表明了室温条件下试样良好的耐

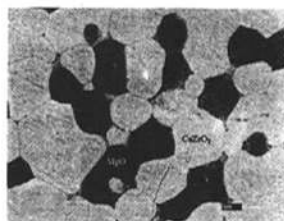


图7 烧结 MgO-CaZrO_3 复合材料的 SEM 显微照片

压强度。图 5 表明高温抗折强度 (HMOR) 随着研磨时间的增加而增大。生成方镁石的性质取决于菱镁矿的性质、烧成温度和时间。烧结和晶粒
(下转第 27 页)

3 工业炉应用结果

以使用粒度不同的两种碳黑为特点的开发品应用结果示于表2。使用开发品的结果是损耗速度减慢了。在开发品中没有发现普通浇注料发生的裂纹(图4),获得良好的效果。

表1 试样的性能

性能指标	普通材料	试样1	试样2	试样3
碳黑A含量/%	2	8	-	4
<75μm碳黑A含量/%	6	24	-	12
碳黑B含量/%	-	-	4	1
<75μm碳黑B含量/%	-	-	12	3
侵蚀指数/-	100	68	69	72
1500℃加热后的抗折强度/MPa	5.0	2.7	0.9	3.2
显气孔率/%	16.4	17.8	24.2	17.2
爆裂极限温度/℃	600	500	700	600

表2 实际应用结果

	铁水区	
	普通品(低碳)	开发品
最大磨损量/mm·(万t) ⁻¹	3.9	2.9
备注		裂纹较少

4 结语

为了开发出更高性能的出铁沟浇注料,反复研究的结果得出以下结论:

(上接第25页)

长大过程通过扩散机制来完成。扩散速率取决于初始晶粒的尺寸、时间和组成。方镁石晶体结构中的四价离子导致的晶格缺陷以阳离子或阴离子空缺的形式存在,这种晶格缺陷在相对较低的温度下也能推动物质的转移和烧结。对于这些缺陷结构而言,最有效的材料是可构成非化学计量物质或与氧化镁形成固熔化合物的材料。ZrO₂就是这样的材料,而且已经证明它是一种有效的致密化助剂。图6表明在第6周期测量了烧结镁-钙锆试样的抗热震性。第2周期后含有Fe₂O₃试样的抗折强度为165MPa,第6周期后降至约55MPa。图7的SEM显微照片中CaZrO₃的变化可以通过EDX分析得到证实。显微照片示出了一个氧化镁和钙锆两相均匀分布的紧密结构。

4 结论

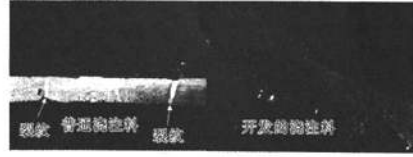


图4 使用后的出铁沟照片

(1) 在仅有基体的抗侵蚀试验中,碳黑加入量越多,抗侵蚀性就越高。

(2) 在含有骨料的配料中,抗侵蚀性的提高效果虽小,但抗侵蚀性同样得到了提高。

(3) 大量添加单一品种碳黑时,除抗侵蚀性外的特性出现问题,但是,通过组合加入碳黑可以解决这些问题。

(4) 工业炉应用这次开发的浇注料的结果,除损耗速度减慢以外,还发现有抑制裂纹和剥落的效果。

王振良 编译自《Shinagawa Technical Report》,

2010, Vol.53

王守权 校

收稿日期:2011-01-20

MgO-CaZrO₃基复合骨料可以由白云石和氧化锆通过烧结反应制得。骨料的体积密度可通过添加Fe₂O₃来提高,而Fe₂O₃有助于液相烧结。X-射线分析清楚的表明了作为主要相的CaZrO₃的形成。骨料的抗热震性令人满意,主要由于低热膨胀在MgO和CaZrO₃之间不匹配。骨料降低了白云石水化的敏感性,提高了氧化镁的抗热震性。因此,在生产碱性耐火材料时该材料可能成为一种有潜力的前体作为骨料在适当的应用领域中进行使用。

李吉利 孙红梅 编译自《Industrial Ceramics》,

2009(3), Vol.29: 165~168

杨 杨 校

收稿日期:2010-08-05

镁-钙锆复合材料作为碱性耐火材料骨料的开发

作者: [李吉利](#), [孙红梅](#)
作者单位:
刊名: [耐火与石灰](#)
英文刊名: [REFRACTORIES & LIME](#)
年, 卷(期): 2011, 36(3)

本文读者也读过(10条)

1. [范勇](#), [李正德](#), [秦锋](#) [含硼玻璃窑炉蓄热室格子体材料选择](#)[会议论文]-2006
2. [李从波](#) [白云石粉填料对玻璃纤维增强氯氧镁水泥复合材料力学性能的影响](#)[期刊论文]-[广东建材](#)2003(10)
3. [袁林](#) [水泥窑用环境友好碱性耐火材料的技术进展](#)[会议论文]-2010
4. [陈大年](#) [碱性耐火材料在回转窑上的应用](#)[期刊论文]-[新世纪水泥导报](#)2002(3)
5. [张世国](#) [替代燃料对碱性耐火材料内衬腐蚀的影响](#)[期刊论文]-[耐火与石灰](#)2011, 36(3)
6. [寇小川](#), [周国林](#) [碱性耐火材料在浮法玻璃窑上的配套应用](#)[会议论文]-2000
7. [施惠生](#), [赵玉静](#), [杜家桢](#), [岳亮](#) [利用白云石开发膨胀水泥的初步研究](#)[期刊论文]-[水泥](#)2001(3)
8. [徐鸿文](#), [薛建鹏](#), [解青霞](#), [王英](#) [碱性耐火材料在空气蓄热室中的应用](#)[期刊论文]-[河南建材](#)2005(4)
9. [孙光](#) [大型浮法玻璃窑蓄热室配套系列碱性耐火材料开发与应用](#)[会议论文]-2001
10. [刘景林](#) [采用白云石砂和聚磷酸盐结合剂低温制取耐热浇注料](#)[期刊论文]-[耐火与石灰](#)2007, 32(6)

本文链接: http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical_gwnhcl201103009.aspx