

复合添加 TiO₂ 和 ZrO₂ 对 MgO-MA 材料性能的影响

陈娜¹⁾ 赵惠忠¹⁾ 周芬¹⁾ 张寒¹⁾ 崔江涛²⁾ 慕松林²⁾ 吕永峰²⁾ 余强²⁾

1) 武汉科技大学 耐火材料与高温陶瓷国家重点实验室培育基地 湖北武汉 430081

2) 郑州汇特集团有限公司 河南郑州 452370

摘要:以电熔镁砂、高纯烧结镁砂、烧结富镁尖晶石和 α -Al₂O₃ 为主要原料,在实验室制备了可替代水泥回转窑烧成带用镁铬砖的方镁石-镁铝尖晶石(MgO-MA)质耐火材料,研究了复合添加 1.2% (w) 的非晶 TiO₂ 粉和 2.3% (w) 的单斜 ZrO₂ 粉对 MgO-MA 材料性能的影响。结果表明:复合添加 TiO₂ 和 ZrO₂ 能促进 MgO-MA 材料的烧结;复合添加 TiO₂ 和 ZrO₂ 的 MgO-MA 材料的晶界处生成了 CaTiO₄ 和 Mg₂Zr₅O₁₂ 固溶相,有利于提高 MgO-MA 材料的挂窑皮性能。

关键词:方镁石-镁铝尖晶石;氧化钛;氧化锆;复合添加剂;挂窑皮性能;水泥回转窑

中图分类号:TQ175

文献标识码:A

文章编号:1001-1935(2013)04-0259-04

DOI:10.3969/j.issn.1001-1935.2013.04.005

方镁石-镁铝尖晶石(MgO-MA)材料具有良好的抗蠕变性和抗热震性,是水泥回转窑烧成带用镁铬材料的理想替代品^[1-2],但 MgO-MA 材料的挂窑皮性能较差^[3],且 MgO-MA 材料中的 MA 与水泥熟料中的 C₃S 反应生成大量低熔点的 C₁₂A₇,导致尖晶石的蚀损及窑皮的烧流。因此有必要寻找一种添加剂,既不影响 MgO-MA 材料的高温性能,又能与水泥熟料反应生成高熔点、高黏度反应物将窑皮粘挂在材料工作面上,以提高 MgO-MA 材料的使用性能。

适量加入 TiO₂ 能促进 MgO-MA 材料的烧结^[5-6],且 TiO₂ 与水泥熟料中的 C₃S 反应生成高熔点相 CaTiO₃。适量加入 ZrO₂ 可以减少 MgO-MA 材料晶间玻璃相的数量,提高玻璃相黏度,改善材料的高温力学性能^[7],且 ZrO₂ 在高温下能与 CaO 反应生成高温相 CaZrO₃,有助于窑皮的粘挂。鉴于此,在本工作中研究了复合添加 TiO₂ 和 ZrO₂ 对 MgO-MA 材料的性能尤其是挂窑皮性能的影响。

1 试验

1.1 原料

试验用主要原料有:3~1 mm 的电熔镁砂颗粒,≤1 mm 的高纯烧结镁砂颗粒及≤0.088 mm 的高纯烧结镁砂粉,3~1 mm 的烧结富镁尖晶石颗粒,≤0.088 mm 的 α -Al₂O₃ 粉、非晶 TiO₂ 粉、单斜 ZrO₂ 粉和水泥熟料。主要原料的化学组成见表 1。

表 1 原料的化学组成
Table 1 Chemical composition of starting materials

原料	w/%				
	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	SiO ₂
烧结富镁尖晶石	29.45	68.62	1.31	0.26	0.02
电熔镁砂	96.68	0.23	0.69	1.00	1.09
高纯烧结镁砂	96.11	0.22	1.01	1.23	0.86

1.2 试样制备

试验设计了未添加 TiO₂ 和 ZrO₂ 的 MgO-MA 质试样和复合添加 TiO₂ 和 ZrO₂ 的 MgO-MA 质试样,分别标记为 S0 和 S1。试样配比见表 2。

表 2 试样配比
Table 2 Formulations of specimens

原料	S0	S1	
电熔镁砂	3~1 mm	41	41
烧结尖晶石	3~1 mm	9	9
高纯烧结镁砂	≤1 mm	15	15
	≤0.088 mm	33	29.5
α -Al ₂ O ₃ 粉		2	2
非晶 TiO ₂ 粉		0	1.2
单斜 ZrO ₂ 粉		0	2.3

注:加入 α -Al₂O₃ 粉是为了增加水泥熟料的浸润性,以增大试样中水泥熟料与 TiO₂ 粉和 ZrO₂ 粉的反应面积。

按表 2 配料,以亚硫酸纸浆废液(pH=6)为结合

* 陈娜:女,1987 年生,硕士研究生。

E-mail:513364076@qq.com

指导老师:赵惠忠,男,1961 年生,博士,教授。

E-mail:wustnano@163.com

收稿日期:2012-11-30

编辑:黄卫国

剂混练均匀后,以 150 MPa 压力压制成 125 mm × 25 mm × 25 mm 的试样坯体,经 110 °C 24 h 干燥后,在硅钼棒电炉中经 1 600 °C 3 h 煅烧,随炉冷却后测量其尺寸,并计算试样的烧后线变化率: (烧后试样长度 - 烧前试样长度) ÷ 烧前试样长度 × 100%。

1.3 性能检测

按 GB/T 2997—2000 检测烧后试样的体积密度和显气孔率,按 GB/T 5072—1985 和 GB/T 3001—2000 分别检测烧后试样的常温耐压强度和常温抗折强度。

按 YB/T 2206—1977 对烧后试样进行热震试验 (ΔT = 950 °C, 风冷) 检测试样热震 5 次后的常温抗折强度,并计算其抗折强度保持率: 热震后抗折强度 ÷ 热震前抗折强度 × 100%, 以此表征试样的抗热震性。

将烧后试样切割成长度相等的两个半块,在两个半块之间夹入一层厚度约 5 mm 的水泥熟料细粉,经 1 600 °C 3 h 煅烧,冷却后检测试样的粘结抗折强度,并与镁铬砖相比,计算试样的相对粘结强度: 试样与水泥熟料的粘结强度 ÷ 镁铬砖与水泥熟料的粘结强度 × 100%, 以此表征试样的挂窑皮性能,同时测量反应(或渗透)层厚度。

使用 X'Pert Pro MPD 型 X 射线衍射仪对试样进行物相分析,用 Philips XL30 TMP 型扫描电子显微镜观察试样的显微结构,并结合 EDAX Phoenix 能谱仪分析试样的微区成分。

2 结果与讨论

2.1 复合添加剂对试样性能的影响

1 600 °C 烧后试样 S₀ 和 S₁ 的烧后线变化率、显气孔率、体积密度、常温抗折强度、常温耐压强度和抗热震性对比见表 3。可以看出,与无添加剂的试样 S₀ 相比,含添加剂试样 S₁ 的烧后线收缩率增大、体积密度和热震后抗折强度保持率均提高,而显气孔率、抗折强度和耐压强度均略有降低。

表 3 试样性能
Table 3 Properties of specimens

项目	S ₀	S ₁
烧后线变化率 / %	-0.23	-1.07
显气孔率 / %	16.7	15.0
体积密度 / (g · cm ⁻³)	2.96	3.05
常温抗折强度 / MPa	7.8	6.4
常温耐压强度 / MPa	77.9	65.1
热震后抗折强度保持率 / %	80	90

试样的挂窑皮性能见表 4。可以看出: 试样 S₀ 挂不上窑皮, 试样 S₁ 的挂窑皮性能较好, 但仍比镁铬砖的差。试样的渗透层厚度与此相反, 镁铬砖的最小, 试样 S₀ 的最大, 试样 S₁ 的居中。

表 4 试样的挂窑皮性能
Table 4 Coating adhering performance of specimens

项目	镁铬砖	试样 S ₀	试样 S ₁
相对粘结强度 / %	100	0	65
渗透层厚度 / mm	4.0	7.2	4.2

2.2 复合添加剂对试样相组成和显微结构的影响

烧后试样的 XRD 图谱见图 1。可以看出, 两种试样的主晶相均为方镁石和尖晶石, 但次晶相差别较大: 试样 S₀ 的次晶相主要为镁蔷薇辉石 (3CaO · MgO · 2SiO₂, JCPDS 卡片号 04-0728, 熔点 1 550 °C); 而试样 S₁ 的次晶相主要为钙钛矿 (CaTiO₃, JCPDS 卡片号 03-0808, 熔点 1 901 °C) 和镁锆氧化物 (JCPDS 卡片号 41-0185)。

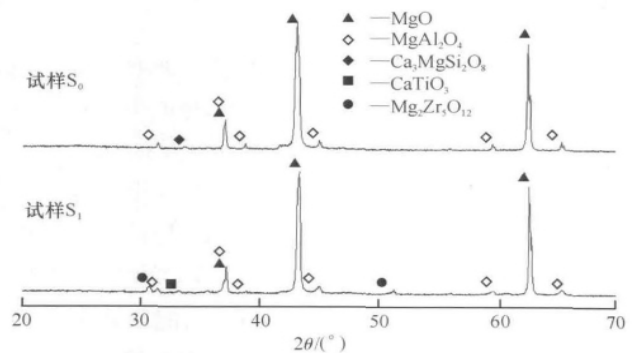


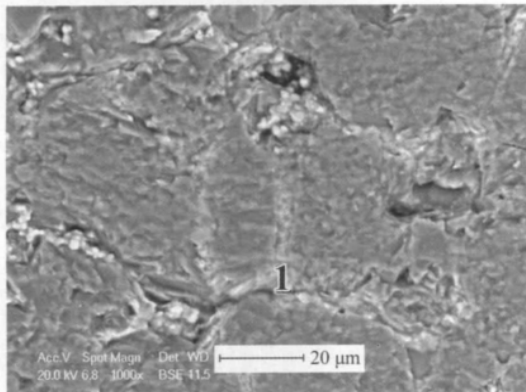
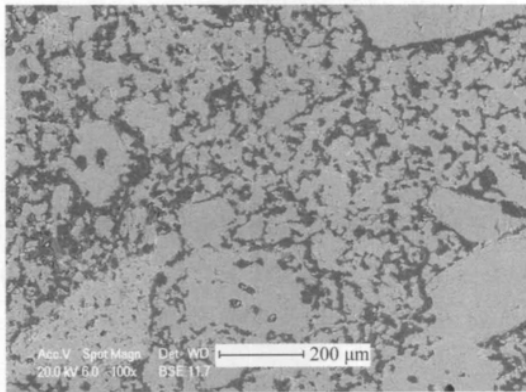
图 1 试样的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD patterns of specimens

烧后试样不同放大倍数 (100 × 和 1 000 ×) 的 SEM 照片见图 2 图中对应点的 EDS 分析结果见表 5。

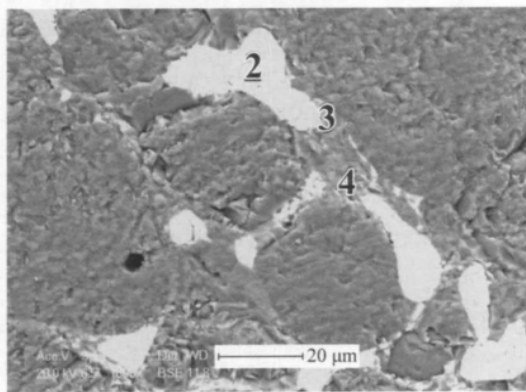
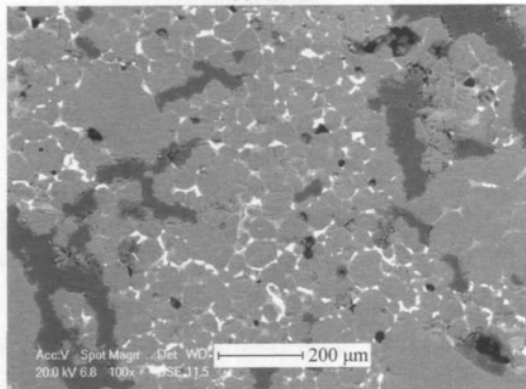
表 5 的 EDS 分析结果表明: 点 1 处灰白色物质的主要化学成分为 CaO、SiO₂ 和 MgO, CaO、SiO₂ 的物质的量比大约为 1.5, 结合图 1 的 XRD 分析推测其为 Ca₃MgSi₂O₈; 点 2 处白色物质的主要化学成分为 ZrO₂、MgO、TiO₂ 和 CaO, 结合图 2 的 XRD 分析推测其为 Mg₂Zr₅O₁₂ 以及 ZrO₂ 与少量 CaTiO₃ 的固溶物; 点 3 处灰白色物质的主要化学成分为 TiO₂ 和 CaO, 结合图 2 的 XRD 分析推测其为 CaTiO₃; 点 4 处灰白色物质的主要化学成分为 MgO、SiO₂ 和 CaO, CaO、SiO₂ 的物质的量比小于 1, 推测其为 Mg₂SiO₄ 和 CMgSiO₄ 的混合物。

从图 2 的 SEM (100 ×) 照片可以看出, 试样 S₀ 的闭气孔多而小, 试样 S₁ 的闭气孔少而大。从 SEM

(1 000 ×) 照片可以看出: 试样 S₀ 中的晶粒(灰色)被 Ca₃MgSi₂O₈ 胶结在一起; 试样 S₁ 中的 Mg₂Zr₅O₁₂、CaTiO₃、Mg₂SiO₄、CMAgSiO₄ 主要聚集在晶界处。



(a) 试样 S₀

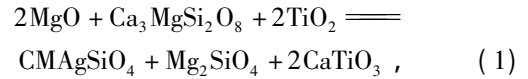


(b) 试样 S₁

表 5 图 2 中各微区的 EDS 分析结果
Table 5 EDS analysis results of microzones in Fig. 2

微区	x/%							
	O	Mg	Al	Si	Ca	Fe	Ti	Zr
1	54.12	9.56	0.00	14.16	21.19	0.00	0.00	0.00
2	47.53	5.97	0.48	0.69	5.64	1.39	3.69	34.61
3	40.62	4.64	1.68	2.73	24.19	1.41	20.01	4.73
4	45.77	27.99	0.00	18.25	6.26	0.00	0.54	1.19

在 1 600 °C 保温 3 h 煅烧过程中, 试样 S₁ 中的 ZrO₂ 和 TiO₂ 与方镁石及镁蔷薇辉石发生如下固相反应:

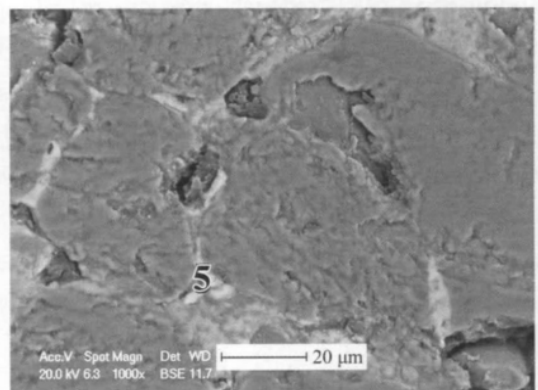


生成高熔点的固溶相 CaTiO₃ 和 Mg₂Zr₅O₁₂; ZrO₂ 有助于高温下分解的尖晶石产生的 Al₂O₃ 和 MgO 再次反应生成二次尖晶石, 促进试样的烧结。因此, 与试样 S₀ 相比, 试样 S₁ 的烧后线收缩率和体积密度较大, 显气孔率较小。但是, 试样 S₁ 在反应过程中较大的体积收缩造成局部形成较大闭气孔, 且反应生成钙钛矿、镁锆氧化物和二次尖晶石的过程中伴随的体积变化形成微裂纹, 导致试样的常温抗折强度和常温耐压强度下降。试样 S₁ 中晶体间玻璃相的数量减少, 形成高粘弹玻璃相即晶界处的固溶有 ZrO₂ 和 CaTiO₃ 的硅酸盐相, 以及微裂纹的产生, 均有利于提高其抗热震性能。

2.3 复合添加剂对试样挂窑皮性能的影响

挂窑皮试验后试样的 SEM (1 000 ×) 照片见图 3 图中对应点的 EDS 分析结果见表 6。点 5 灰白色物质的主要化学成分为 Al₂O₃ 和 CaO, 推测为 Ca₁₂Al₁₄O₃₃。点 6 和点 7 的晶间白色物质的主要化学成分 TiO₂、ZrO₂ 和 CaO, 推测分别为 CaZrO₃ 和 CaTiO₃ 及其固溶相。

挂窑皮过程主要是耐火材料与水泥熟料发生反应形成高熔点高黏度反应层并将水泥熟料黏附在耐



(a) 试样 S₀

图 2 试样的 SEM (100 × 和 1 000 ×) 照片
Fig. 2 SEM photographs of specimens

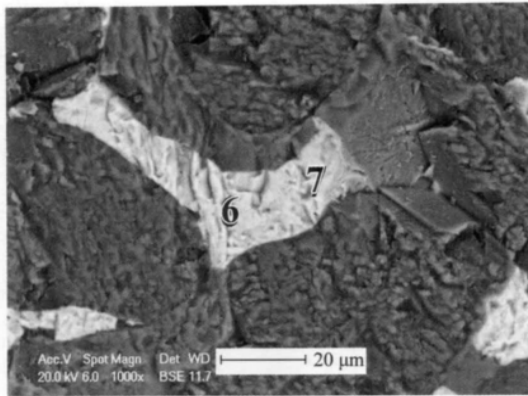
(b) 试样 S_1

图 3 挂窑皮试验后试样反应层的 SEM(1 000 ×) 照片
Fig. 3 SEM photographs of reaction layer of specimens after coating adhering test

表 6 图 3 中各微区的 EDS 分析结果
Table 6 EDS analysis of each microzone in Fig. 3

微区	x / %							
	O	Mg	Al	Si	Ca	Fe	Ti	Zr
5	40.97	2.80	30.76	0.00	22.57	2.90	0.00	0.00
6	45.88	0.61	0.35	0.35	25.74	1.1	6.68	19.3
7	43.24	3.35	3.87	0.9	22.78	1.15	16.45	8.27

耐火材料工作面上。试样 S_0 的显气孔率较大, 结构相对疏松, 扩散通道较多, 与水泥熟料反应的有效面积较大, 但是由于试样中尖晶石与水泥熟料反应形成了低熔点物相 $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$, 无法黏附在耐火材料工作面上, 不能形成挂窑皮层结构; 并且由于低熔点物相 $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ 沿气孔不断向耐火材料内部渗透, 因此 S_0 反应层厚度较大。试样 S_1 晶界处的主要次晶相为高熔点的镁锆氧化物和钛酸钙, 它们与水泥熟料反应形

成高熔点、高黏度的固溶相 $CaZrO_3$ 和 $CaTiO_3$ 等, 并牢牢地黏附在试样的工作面上, 因此具有较好的挂窑皮性能; 试样 S_1 的气孔率较低, 结构相对致密, 且反应形成高熔点、高黏度的固溶相 $CaZrO_3$ 和 $CaTiO_3$ 等会进一步阻碍水泥熟料向耐火材料内部渗透, 因此 S_1 反应层厚度较小。

3 结论

复合添加 TiO_2 、 ZrO_2 能促进 $MgO-MA$ 材料的烧结, 且在晶界处形成 $CaTiO_4$ 和 $Mg_2Zr_5O_{12}$ 固溶相, 有利于提高 $MgO-MA$ 材料的挂窑皮性能。

参考文献

- [1] Kuennecke M, Wieland K. The correlation between burning zone linings and operation of cement rotary kilns —Part 2[J]. World Cem, 1996(8): 247–253.
- [2] Bernard M, Martyn F, David E. Developments in basic refractories for cement kilns[J]. World Cem, 1991(12): 1–7.
- [3] 章道运, 肖国庆, 蒋明学, 等. 水泥熟料及碱盐对方镁石-镁铝尖晶石砖的侵蚀行为[J]. 耐火材料, 2012, 46(4): 249–253.
- [4] 袁林, 陈雪峰, 陈松林, 等. 水泥窑用 $MgO-MgAl_2O_4-ZrO_2-La_2O_3$ 复合耐火材料的研究[J]. 水泥, 2011, 38(1): 4–7.
- [5] 张智慧, 李楠. TiO_2 加入量对富镁尖晶石烧结性能的影响[J]. 耐火材料, 2005, 39(2): 151–152.
- [6] 刘全超. 大型干法水泥窑用镁尖晶石砖的研制[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2003.
- [7] 孙加林, 洪彦若. ZrO_2 对镁尖晶石耐火材料力学性能的影响[J]. 北京科技大学学报, 1996, 18(3): 280–283.

Influence of TiO_2 and ZrO_2 complex additive on properties of $MgO-MA$ refractories/Chen Na, Zhao Huizhong, Zhou Fen, Zhang Han, Cui Jiangtao, Mu Songlin, Lyu Yongfeng, Yu Qiang//Naihuo Cailiao. —2013, 47(4): 259

Abstract: Periclase-magnesium aluminate spinel ($MgO-MA$) refractories were prepared using fused magnesia, high purity sintered magnesia, magnesia-rich sintered spinel and $\alpha-Al_2O_3$ powder as main starting materials to substitute magnesia chrome bricks in the rotary kiln sintering zone. Influence of complex additive composed of 1.2 mass% non-crystal TiO_2 powder and 2.3 mass% monoclinic ZrO_2 powder on properties of $MgO-MA$ refractories was researched. The results show that the complex additive can accelerate the sintering of $MgO-MA$ refractories; and the solid solutions containing $CaTiO_4$ and $Mg_2Zr_5O_{12}$ are generated in grain boundary and improve the coating adhering performance of $MgO-MA$ refractories.

Key words: periclase-magnesium aluminate spinel; titania; zirconia; complex additive; coating adhering performance; cement rotary kiln

First author's address: The Key State Laboratory Breeding Base of Refractories and Ceramics, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, Hubei, China