

尖晶石含量对氧化镁-尖晶石 复合耐火材料性能的影响

摘要: 在 1 400℃ 下通过常规的固体氧化物反应合成镁铝尖晶石,然后将重量百分数在 0%~30% 范围内的镁铝尖晶石加入到镁质耐火砖复合材料中。氧化镁-尖晶石耐火复合材料的最佳烧成温度由致密化研究和相分析决定。最终耐火制品用热膨胀、荷重软化温度、常温强度、经热震后常温强度的保持率、不同温度的高温强度和显微结构分析来表征。含有氧化镁成分的尖晶石含量为 20% 时,材料具有优越的性能。

关键词: 复合材料; MgO; MgAl₂O₄; 热力学性能; 热膨胀; 显微结构; 耐火材料

中图分类号: TQ175.713.3 **文献标识码:** B **文章编号:** 1673-7792 (2013) 06-0033-05

1 引言

众所周知,镁铝尖晶石在室温和高温下均具有优良的机械、化学和热力学性能,但由于很难烧结而使它们未能广泛应用到商业上。从氧化物组成上来看,尖晶石的形成是 Mg²⁺ 离子和 Al³⁺ 离子反向扩散的过程。尖晶石的合成和尖晶石耐火材料的制备已经发展了一个世纪了,但是从氧化物组成 MgO、Al₂O₃ 合成尖晶石的过程中,5% 的体积膨胀使得材料在同样的烧成工序中难以致密。因此采用两步烧成,第一步是形成尖晶石,第二步是使尖晶石致密化。具有类似性质的镁铬耐火材料虽经济实用,但含铬的材料具有有害特性,因此将镁铝作为一种可供选择相应于镁质耐火材料中已成为一种趋势。尖晶石耐火材料主要的应用领域是:水泥回转窑的过渡区和燃烧区作为氧化镁-尖晶石耐火材料,钢包的边墙和底部作为氧化铝-尖晶石浇注料,玻璃罐熔炉蓄热室中作为格子体。

对于各种应用和对此系统深入研究的工作者而言,氧化镁-镁铝化合物是很重要的。Alper 等人研究 MgO-MgAl₂O₄ 体系的相图时发现,在氧化镁占 45% 的 MgO-MgAl₂O₄ 二元系中在 1 995℃ 下有一个低共熔点。他们也报道了氧化镁在尖晶石相中的固溶度,而且溶解度可达到 39% MgO 和 61% Al₂O₃。Bailey 等人发现过量的氧化镁对尖晶石的致密化十分有用。方镁石作为第二相限制了晶界移动,产生了具有卓越力学性能的致密小晶粒。随着氧化镁-镁铝熟料研究工作的进展,Cooper 等人发现,氧化镁-尖晶石砖中含有 40% 的尖晶石(含有氧化镁-镁铝熟料)时,具有最好的性能。作者同样发现了对热

震破坏以及许多应用上砖的侵蚀和腐蚀的良好抵抗性。Consalves 和其他人研究许多应用于水泥回转窑的氧化镁-尖晶石砖。他们发现从天然菱镁矿制造并熔融尖晶石颗粒的砖比从海水镁砂和烧结尖晶石制造的类似产品显示出了更高的抗水合作用、抗碳酸盐化和硫酸盐侵蚀性。前者的结合物也被报道在更高的液相和易变的涂料状态下表现的更好。Eusner 等人用 92% 的纯方镁石和 8% 的氧化铝作为原材料研制出了一种碱性耐火材料。他们发现在烧成或使用过程中,方镁石和矾土的细颗粒间反应生成尖晶石,这表现得和砖中的反应结合一样。他们同样获得了杰出的抗载重变形、抗渣和抗剥落性能。

有报道指出,方镁石砖中添加尖晶石能改善抗热震性,也有人称在水泥回转窑中与传统镁铬砖相比服役时间是其 2~3 倍长。抗热震性改善的原因与氧化镁和尖晶石之间热膨胀行为有很大不同是相关的。热膨胀的不均匀导致大量拉伸压力环和微裂纹沿着尖晶石颗粒形成,这阻止了由于热震性而产生的裂纹的蔓延。Aksel 等人总结出:在一个热压的致密氧化镁-尖晶石复合体的方镁石-尖晶石界面上形成的微裂纹和界面分离,是起源于冷却过程中的热膨胀不均匀和二次尖晶石的晶化作用。他们也报道了裂纹作为关键因素由于增加了局部拉伸应力区域的范围,伴随着尖晶石的量和尺寸大小的增加,而引起载重的失效与强度和模量的损失。但是,本工作中随着尖晶石的增加,断裂值显著增加,这是能够增加氧化镁尖晶石材料抗热震破坏性的一个主要因素。

本工作中,化学计量的镁铝尖晶石是由煅烧氧化镁和煅烧氧化铝在 1 400℃ 下制得,然后碾磨以增

加细度或活性。然后将细的尖晶石加到烧结氧化镁颗粒组分中,以 10%、20% 和 30% 来取代氧化镁的细粉部分。通过烧后产品的相分析和致密化分析来选择最佳的烧成温度。将含有不同组分的尖晶石与纯的氧化镁组分烧后的不同特性进行对比,如热膨胀、常温强度、不同温度下的高温强度、荷重软化温度、热震后的强度保持率和显微结构分析。

2 实验

煅烧氧化镁和煅烧氧化铝进行化学分析、相分析、比重和比表面积测定(表 1)。氧化物按照尖晶石的化学计量组成配成后,在氧化铝内衬的罐里研磨 30min。混合好后的松散粉末在 1 400℃ 下的高铝坩埚中煅烧 2h。然后将烧后的尖晶石组分用罐磨机、搅拌机和由氧化锆组成的研磨介质在丙醇中碾磨 3h。碾磨后的尖晶石进行各种物化性能的检测(表 2)。

表 1 原料的物化性能

项目	煅烧 MgO	煅烧 Al ₂ O ₃	烧结 MgO
化学分析 / %			
SiO ₂	0.16	0.08	0.13
Al ₂ O ₃	0.27	99.2	0.06
Fe ₂ O ₃	0.52	0.12	0.48
TiO ₂	微量	0.04	微量
B ₂ O ₃	0.01	微量	0.01
CaO	0.7	0.08	0.6
MgO	98.1	微量	98.5
Na ₂ O	0.04	0.3	0.08
K ₂ O	0.05	0.05	0.04
物理性能			
表面积 / (m ² ·g ⁻¹)	4.6	1.8	
比重	3.56	3.98	3.57
相分析	方镁石	刚玉	方镁石
体积密度 / (g·cm ⁻³)			3.43
显气孔率 / %			4.0

表 2 研磨后尖晶石的物化性能

物化性能	指标
化学分析 / %	
SiO ₂	0.11
Al ₂ O ₃	71.42
Fe ₂ O ₃	0.26
TiO ₂	微量
ZrO ₂	微量
B ₂ O ₃	微量
CaO	0.22
MgO	27.61
Na ₂ O	0.22
K ₂ O	0.04
物理性能	
比重	3.60
相成分	尖晶石
比表面积 / (m ² ·g ⁻¹)	4.0

碾磨后的尖晶石最终与烧结氧化镁颗粒混合用来制砖。烧结氧化镁的各种物化性能在表 1 中已经列出。制备了 4 个不同批次的材料,记为 A、B、C 和 D,各含尖晶石 0%、10%、20% 和 30%。尖晶石在颗粒组成中取代氧化镁颗粒中最细的部分。包含不同量的尖晶石批次的颗粒级配见表 3。将各批次用 6% PVA 溶液混合,且在 125MPa 的特定压力下单向压成标准砖形(230mm × 115mm × 75mm)。砖坯在空气中干燥 1 天,随后在 110℃ 的烘箱中干燥 1 天。接着砖在 1 600℃、1 650℃ 和 1 700℃ 下煅烧,保温 2h。烧后的制品进行相分析和致密化研究以确定最佳的烧成温度。所有的组分都在最佳烧成温度下煅烧,烧后产品检测 1 400℃ 下的线性热膨胀、常温抗折强度 (MOR)、荷重软化温度 (RUL) 以及在 1 000℃、1 200℃ 和 1 400℃ 下保温 30min 的高温强度 (MOR)、热震后的常温 MOR 保持率(热循环包括 1 000℃ 下加热 10min 和空气中急冷 10min),用扫描电镜观察热震后的显微结构。

表 3 不同批次组成 / %

颗粒级配	A	B	C	D
烧结 MgO / μm				
2 500	30	30	30	30
1 100	20	20	20	20
375	5	5	5	5
175	15	15	15	15
< 100	30	20	10	0
研磨尖晶石 / μm	0	10	20	30

试样的化学分析按照常规的酸溶解法来测定。通过用二甲苯作为液体介质运用比重瓶的方法来测定比重。所有的相分析用衍射角为 20~60° 的带 Cu-Kα 射线的 X 射线衍射仪进行研究。比表面积是在液氮温度下用氮气作为吸附气体引用 BET 原理进行测量。烧后的尖晶石在研磨机上进行碾磨,各批次成型是在重型液压机上进行。所有的煅烧均在一个电加热程序控制的加热炉中进行。致密化研究是在二甲苯介质中运用阿基米德原理通过常规液体置换法测量。通过高温膨胀仪来研究热膨胀行为。所有的常温 MOR 值是在一台通用的测试机上进行测定,高温 MOR 是在德国耐驰制造的设备上进行。RUL 是在常规设备上测定的,测量从最大膨胀值至 6% 的变形量的温度 (T_a)。显微结构分析是在扫描电镜上进行的。

3 结果与讨论

原料的物化性能表明其纯度都大于 98%。煅

烧 MgO 中含有的石灰和铁的氧化物是主要杂质, B₂O₃ 的含量很少。煅烧氧化铝中碱是主要杂质。尖晶石原料的比重和相分析也反映出高纯度, 比表面积表明原料为亚微米尺寸。烧结 MgO 中石灰和铁的氧化物也为主要杂质, 含有少量的 B₂O₃, 且烧结达到高于 96% 的真密度。比重和相分析也反映出材料的高纯度。

烧后的和碾磨后的尖晶石 X 射线衍射图谱 (图 1) 表明, 仅有尖晶石相且无自由组成的氧化物, 这标志着各批次进行了完全的尖晶石化反应。根据表 2 可知, 研磨后的尖晶石粉具有化学计量组成, 并含有微量的 ZrO₂ (这消除了研磨过程中 ZrO₂ 污染的可能性)。碾磨粉的比表面积表明材料具有亚微米颗粒尺寸。

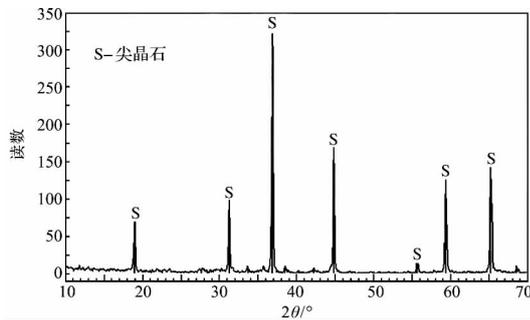


图 1 研磨后尖晶石的 X 射线衍射图谱

3.1 相分析

相分析研究表明, 在组成中除了方镁石相外还有尖晶石相的存在, 且随着尖晶石含量的增加, 尖晶石相峰值强度逐渐增加, 方镁石相峰值强度下降。我们观察的烧结温度对不同批次的相含量几乎没有影响。图 2 列出了含有氧化镁, 且尖晶石量为 20% 的批次在 1 650℃ 下烧后的 X 射线衍射图谱的典型曲线。

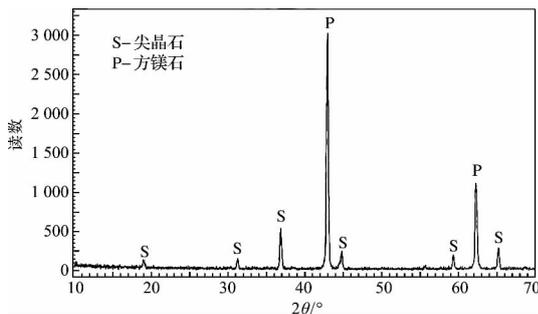


图 2 含 20% 尖晶石的批次在 1 650℃ 烧后的 X 射线衍射图谱

3.2 致密化研究

如图 3 所示, 不同批次的体积密度图表明, 随着尖晶石的量增加到 20%, 密度值逐渐增加, 但变化较小。烧结温度增加到 1 650℃ 时, 对密度值同样也十分有利, 但是温度继续增加, 密度值没有任何的提高。对于所有的组分, 1 650℃ 为最佳的烧结温度。显气孔率的研究也同样证明了这一点, 如图 4 所示。尖晶石掺入的烧后产品在密度值上少许的增加可能是由于细的活性尖晶石相的存在及扫描电子显微照片 (见 3.7 节) 中观察到的更细的尖晶石相填充在氧化镁晶粒间的空隙中, 基体更加紧密, 从而使试样烧结更好所致。然而, 对不同的批次的致密化研究, 都没有发现重大差异, 这可能由于尖晶石相和方镁石相有着相似的真密度值。

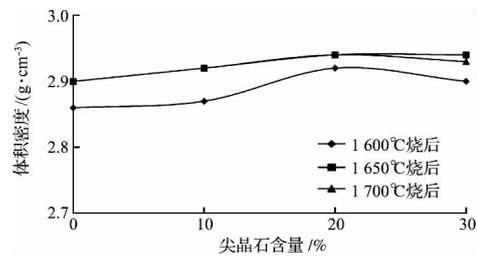


图 3 体积密度与氧化镁-尖晶石复合材料中尖晶石含量的关系

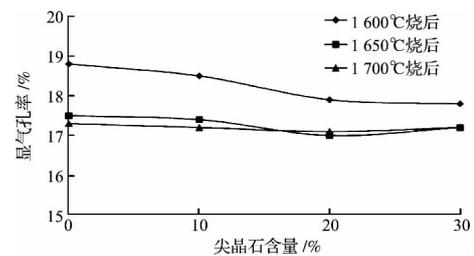


图 4 显气孔率与氧化镁-尖晶石复合材料中尖晶石含量的关系

3.3 热膨胀研究

如图 5 所示, 不同批次的线性热膨胀百分比曲线表明, 随着尖晶石量的增加, 热膨胀值逐渐降低。这是由于尖晶石相比方镁石相有更低的热膨胀行为。不含尖晶石 A 批的膨胀值为 1.66%, 而当温度在 1 400℃, 尖晶石含量为 30% 时, 其值下降为 1.36% (D 批)。各批次复合耐火材料的线性膨胀系数在表 4 中列出, 表明随着尖晶石量的增加, 其值逐渐降低。

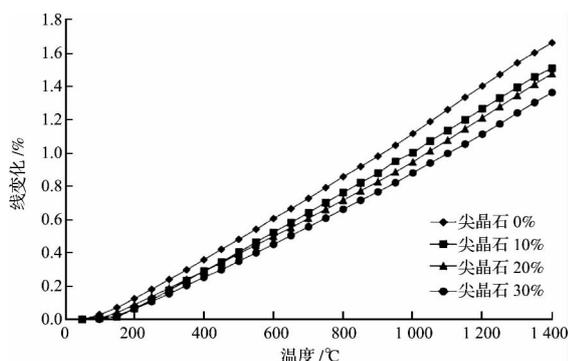


图5 各批次氧化镁-尖晶石复合材料的线性热膨胀率

表4 各批次的线性热膨胀系数值(α)

α /批次	A	B	C	D
室温到 1 000°C / ($10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$)	11.58	10.83	10.05	9.48
室温到 1 400°C / ($10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$)	12.20	11.37	11.01	10.26

3.4 RUL 研究

图6显示尖晶石掺入纯氧化镁后极大的提高了RUL值(6%变形时的温度)。然而,当尖晶石含量超过20%后,RUL值达到了临界值。用尖晶石粉取代细的氧化镁,可以降低低熔点相从杂质中形成的可能性,且尖晶石也能在它的结构中吸收 Fe_2O_3 (氧化镁的主要有害杂质)。掺入尖晶石能减小恶化的可能性,增加抗变形的强度。对于纯氧化镁基体[面心立方结构, $\{111\} \langle 110 \rangle$ 滑移系统]来说,含尖晶石批次中的二次相尖晶石的存在限制了机械滑移所引起的变形。氧化镁和尖晶石相之间的热膨胀失配使基体中出现微裂纹,这将有助于相互连接而起到抑制裂纹的扩展。尖晶石量越多,微裂纹就越多,这同样提高了基体的力学性能。但是微裂纹更多时,大量存在的裂纹的扩展就会损耗强度,这可以从含30%的尖晶石基体中观察到。

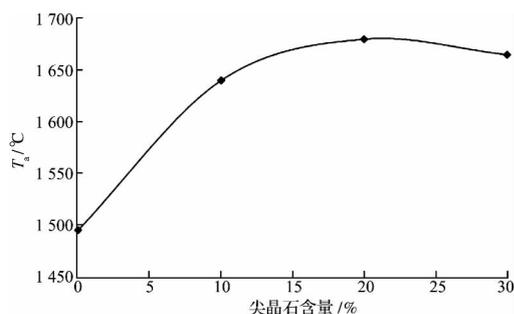


图6 RUL与氧化镁-尖晶石复合材料中尖晶石含量的关系

3.5 热震后的残余强度

如图7所示,不同批次的常温抗折强度(MOR)表明,含20%尖晶石的组成其强度值几乎相同。含30%尖晶石的D批次其强度值相对更低,可能是因为大量的微裂纹的存在,能在一个比较低的压力水平下,扩展至失效。不含尖晶石的A批在热震下,强度急剧下降。热震使烧结体出现裂纹,而使其在更低压力下失效。在仅有方镁石相的组成中,杂质在高温烧结中出现黏性液相,热震产生的裂纹导致较低的残余强度。尖晶石的引入极大地提高了残余强度值。存在于不同批次尖晶石中的微裂纹阻止了热震过程中产生的裂纹的扩展,因而强化了基体,增加了残余强度。在更多次数的热震循环下,微裂纹的影响更加显著。在含30%尖晶石的D批中也同样观察到了残余强度的下降。大量的微裂纹在热震过程中可能已经扩展和蔓延,导致更低的残余强度值。

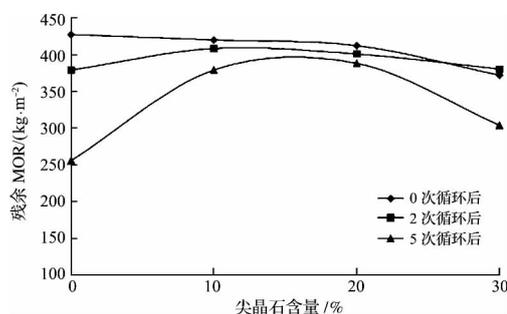


图7 热震后残余强度与氧化镁-尖晶石复合材料中尖晶石含量的关系

3.6 高温强度

如图8所示,不同批次在不同的温度下显示出相似的高温强度特征。在方镁石组成中引入尖晶石,强度得到了极大的提高。尖晶石的量从20%增加到30%时,高温强度降低,但是强度仍要高于不含尖晶石的A批。尖晶石颗粒周围的微裂纹和周向拉应力的影响是高温强度值得提高的原因。但是这些大范围的微裂纹可能会降低含30%尖晶石试样的强度。测试温度的升高导致所有批次强度的大幅减小,这可能是由于更高的温度加速和恶化了损毁机制。

3.7 显微结构

不含尖晶石的A批次粒径的不均匀性见图9(a)。通过粒间类型的多孔性观察到了方镁石互相挤压,且为角形颗粒。方镁石的颗粒的平均粒径为

6 μm 。氧化镁组分中添加尖晶石改变了显微结构的特性。观察到尖晶石颗粒尺寸小,且大部分存在于方镁石晶粒间的空隙,见图9(b)。除了晶粒间的颗粒外,也能观察到颗粒内的气孔,这表明了颗粒的生长。方镁石颗粒中有熔融的尖晶石相(颗粒上观察到的白色点)。尖晶石在高温下可溶于方镁石,但是冷却过程中会成为熔融相从方镁石晶粒中析出。含20%尖晶石的C批的方镁石颗粒的平均粒径为18 μm ,见图9(b)。

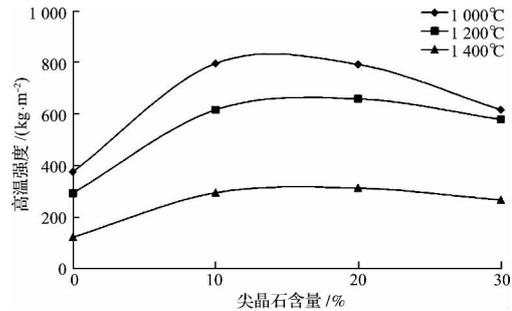
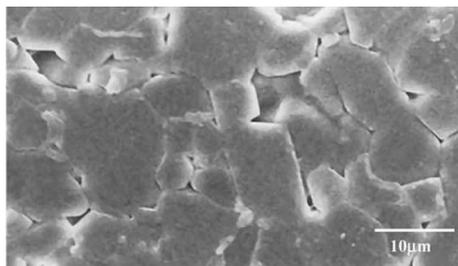
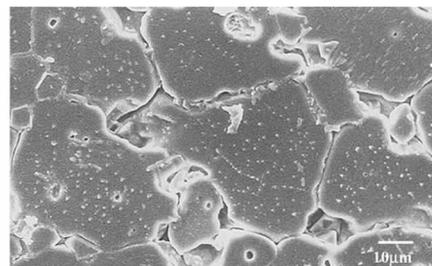


图8 高温强度与氧化镁-尖晶石复合材料中尖晶石含量的变化关系



(a) 含0%尖晶石的A批次



(b) 含20%尖晶石的C批次

图9 扫描电子显微照片

4 结论

- (1) 化学计量的镁铝尖晶石在1400 $^{\circ}\text{C}$ 下制备。
- (2) 氧化镁-尖晶石复合耐火材料的最佳烧成温度为1650 $^{\circ}\text{C}$ 。
- (3) 随着尖晶石含量的增加,热膨胀逐渐降低。
- (4) 掺入尖晶石后极大地改善了荷重软化温度、热震后的残余强度和方镁石基体的抗折强度特性。
- (5) 显微结构表明,尖晶石作为晶间颗粒和熔融相存在于方镁石颗粒间。尖晶石也能促进方镁石

颗粒的显著生长。

(6) 含尖晶石(20%)的基体显示出了卓越特性。方镁石和尖晶石相间的热膨胀失配,在尖晶石周围产生了微裂纹和周向拉应力,通过微裂纹的互联增强了复合基体。但是大量的微裂纹引起基体中存在的微裂纹在较低应力水平下的扩展或蔓延,形成了相对较低的力学或热力学性能。

徐勇 编译
杨杨 校

收稿日期: 2013-07-29

(上接第32页)

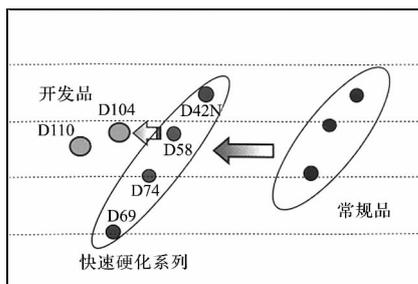


图3 新开发修补料的硬化时间和流动性

如上所述,将对应超高温施工型碳结合喷补料和快速硬化高温浇注修补料结合,可以显著提高转炉的热态修补效率。此外,最近作为减轻环境负荷的措施之一,耐火材料开始循环利用,品川公司也开展了采用转炉使用后的MgO-C砖的对应超高温型碳结合喷补料和快速硬化高温浇注修补料的开发。认为今后将扩大这些循环利用制品的使用。

王艳红 编译
全荣 校

收稿日期: 2013-05-20

4 今后的方向