

板状刚玉粒度和加入量对高铁镁砂-烧结刚玉复合材料性能的影响

林 鑫¹⁾ 李 勇¹⁾ 李燕京^{1 2)} 张军杰²⁾ 高长贺³⁾ 张积礼³⁾

1) 北京科技大学 材料科学与工程学院 北京 100083

2) 北京通达耐火技术股份有限公司 北京 100085

3) 巩义通达中原耐火技术有限公司 河南巩义 451200

摘 要: 以粒度为 3~1、≤1、≤0.088 mm 的高铁镁砂, ≤0.088 mm 的高纯镁砂为主要原料, 分别研究了不同加入量(质量分数分别为 3%、6%、9%、12%、15%) 和不同粒度(3~2、2~1、≤1 mm) 的烧结合板状刚玉对试样性能的影响, 并分析其物相组成和显微结构。结果表明: 当烧结合板状刚玉细粉加入量为 6% (*w*) 时, 试样的显气孔率 16%, 体积密度 2.99 g·cm⁻³, 常温耐压强度 80.9 MPa, 荷重软化温度 1 609 °C, 抗热震性达到 20 次, 综合性能最好; 改变加入刚玉的粒度, 可以控制刚玉反应速度, 同时影响高铁镁砂中 Fe 的扩散; 铁在方镁石中固溶度大, 高铁镁砂的引入可以起到方镁石改性的作用; 由于铁氧化物的存在, 高铁镁砂-刚玉体系在高温下易于促进镁铝尖晶石和铁铝尖晶石固溶体的形成。

关键词: 高铁镁砂; 烧结合刚玉; 镁铝尖晶石; 铁铝尖晶石; 水泥窑

中图分类号: TQ175

文献标识码: A

文章编号: 1001-1935(2014)06-0432-04

DOI: 10.3969/j.issn.1001-1935.2014.06.009

为了解决水泥窑用传统镁铬砖带来的六价铬污染问题, 国内无铬碱性材料的生产和应用已取得了长足的进展^[1-3]。氧化镁-铁铝尖晶石砖是将方镁石(MgO)和预合成铁铝尖晶石(FeAl₂O₄)混合成型, 在一定的工艺下高温烧成的^[4], 由于其具有良好的挂窑皮性、抗碱侵蚀性、柔韧性等, 得到了科研工作者的广泛研究, 并且在国内水泥窑烧成带和过渡带广泛应用^[5]。张君博等^[6]报道了以铁鳞、Fe₂O₃粉及 Al₂O₃粉为原料, 分别采用烧结法、电熔法进行铁铝尖晶石的合成。陈俊红等^[7]采用烧结工艺在埋炭气氛下合成出了较为均匀、纯净的铁铝尖晶石。周勇等^[8]以电熔合成铁铝尖晶石-刚玉复合材料和电熔镁砂为原料, 制得了铁铝尖晶石-镁铝尖晶石复合材料。Fumi-hito Ozeki^[9]、Isao Nimura^[10]等均研究了添加 Fe₂O₃ 的 MA 尖晶石砖, 与原来的 MA 尖晶石砖相比, 其强度、抗组织脆化性、粘附性都有所提高。

方镁石-铁铝尖晶石砖存在的主要问题: (1) 铁铝尖晶石多以电熔合成为主, 工艺较为复杂且难以控制, 成本较高; (2) 在铁铝尖晶石原料的合成过程中, 很难控制合成的 FeO·Al₂O₃ 中不含有 FeO·Fe₂O₃ 及 Fe₂O₃ 等其他化合物, 亦无有效手段检测原料中铁铝尖晶石含量; (3) 随着未来我国固体废物水泥窑共

处置技术的开发和应用, 废物的焚烧将使窑内气氛复杂化, 而在高温和氧化-还原气氛下, 铁铝尖晶石中的 Fe 存在变价, 铁铝尖晶石不能稳定存在。方镁石-铁铝尖晶石砖能否满足我国未来水泥窑烧成带和过渡带的长寿和稳定运行值得探究。而高铁镁砂与烧结合刚玉复合后具有高温稳定性等优点, 水泥窑用高铁镁砂-烧结合刚玉复合耐火材料未见系统报道。在本工作中, 主要研究了板状刚玉对高铁镁砂-烧结合刚玉复合材料性能的影响。

1 试验

以粒度为 3~1、≤1 mm 的高铁镁砂, 3~2、2~1、≤1 mm 的烧结合板状刚玉为骨料, 分别引入高铁镁砂粉和高纯镁砂粉(≤0.088 mm), 其化学组成见表 1。

按表 2 和表 3 配料, 以亚硫酸纸浆废液为结合剂混练均匀后, 在 630 t 摩擦压力机下压制成型为 198 mm×211 mm×76 mm 的砖样, 经 110 °C 干燥 24 h

* 林鑫: 男, 1991 年生, 硕士研究生。

E-mail: 935955136@qq.com

指导老师: 李勇, 男, 1964 年生, 教授。

E-mail: lirefractory@vip.sina.com

收稿日期: 2014-01-15

编辑: 周丽红

后, 试样 A1—A5 在 1 475 °C 隧道窑中保温 10 h 烧成; 试样 B1—B4 在 1 580 °C 电炉中保温 4 h 烧成。

表 1 原料的化学组成

Table 1 Chemical compositions of starting materials

原料	w/%					
	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	Na ₂ O
高铁镁砂	93.12		5.13	0.64	1.01	
高纯镁砂	96.99		0.63	0.93	1.39	
板状刚玉		99.56	0.11	0.04		0.25

分别利用 GB/T 2997—2000、GB/T 5072—2008、GB/T 5989—2008 和 YB/T 376.1—1995 测试试样的显气孔率和体积密度、常温耐压强度、荷重软化温度和抗热震性。利用 XRD 测定 1 580 °C 烧后试样的物相组成; 用 SEM 和 EDS 观察 1 580 °C 烧后试样的显微结构和微区成分。

表 2 不同板状刚玉加入量的试样配比

Table 2 Formulations of specimens A1—A5 with different tabular corundum additions

原料	w/%				
	A1	A2	A3	A4	A5
高铁镁砂	3 ~ 1 mm	48	48	48	48
	≤ 1 mm	24	24	24	24
	≤ 0.088 mm	25	22	19	16
板状刚玉粉 (≤ 0.088 mm)	3	6	9	12	15

表 3 不同板状刚玉粒度的试样配比

Table 3 Formulations of specimens B1—B4 with different particle sizes of tabular corundum

原料	w/%			
	B1	B2	B3	B4
板状刚玉	3 ~ 2 mm	0	0	0
	2 ~ 1 mm	0	0	0
	≤ 1 mm	0	6	0
高铁镁砂	≤ 0.088 mm	6	0	0
	3 ~ 1 mm	48	48	42
高纯镁砂粉	≤ 1 mm	24	18	24
	≤ 0.088 mm	22	28	28

2 结果与讨论

2.1 烧结板状刚玉细粉加入量对试样性能的影响

表 4 示出了板状刚玉细粉加入量对试样物理性能的影响。由表 4 可以看出, 随着板状刚玉加入量的增加, 显气孔率逐渐升高, 体积密度逐渐降低。这是

表 4 试样 A1—A5 的物理性能指标

Table 4 Physical properties of specimens A1—A5

项目	A1	A2	A3	A4	A5
显气孔率/%	16	17	19	22	26
体积密度/(g·cm ⁻³)	2.99	2.96	2.91	2.80	2.63
常温耐压强度/MPa	106	81	55	39	11
荷重软化温度/°C (0.2 MPa, 0.6%)	1 562	1 609	1 542	1 455	1 409
抗热震性/次	2	20	13	11	1

由于随着板状刚玉细粉加入量的增加, 反应生成的镁铝尖晶石含量增加, 而镁铝尖晶石的合成是一个体积膨胀的过程。常温耐压强度逐渐下降, 荷重软化温度和抗热震性都是先上升后下降。其中, 板状刚玉细粉加入量为 6% (w) 的试样 A2 的综合性能最好。

2.2 板状刚玉粒度对试样性能的影响

表 5 示出了板状刚玉不同粒度试样的物理性能。可以看出, 随着刚玉粒度的增大, 显气孔率和体积密度波动范围较小; 常温耐压强度和荷重软化温度都是先下降再上升; 抗热震性呈下降趋势。

表 5 试样 B1—B4 的物理性能指标

Table 5 Physical properties of specimens B1—B4

项目	B1	B2	B3	B4
显气孔率/%	17	19	19	18
体积密度/(g·cm ⁻³)	2.95	2.88	2.92	2.94
常温耐压强度/MPa	74	58	59	70
荷重软化温度/°C (0.2 MPa, 0.6%)	> 1 700	1 643	1 668	> 1 700
抗热震性/次	18	18	8	6

2.3 板状刚玉粒度对试样物相组成的影响

1 580 °C 4 h 烧后试样 B1—B4 的 XRD 图谱如图 1 所示。可以看出: 试样 B1 和试样 B2 的主要物相为氧化镁和镁铝尖晶石, 并含有少量的铁铝尖晶石和镁铁铝尖晶石固溶体, 几乎没有看到刚玉衍射峰的存在。这是因为试样 B1、B2 中加入的刚玉粒度较小, 于 1580 °C 反应较为完全。

试样 B3 和试样 B4 的主要物相为氧化镁和刚玉, 而镁铝尖晶石的衍射峰和镁铁铝尖晶石固溶体的衍射峰较弱, 因为试样 B3 和试样 B4 中加入的刚玉粒度较大, 因此反应较为困难, 经 4 h 的保温后依然残留有大部分的刚玉。

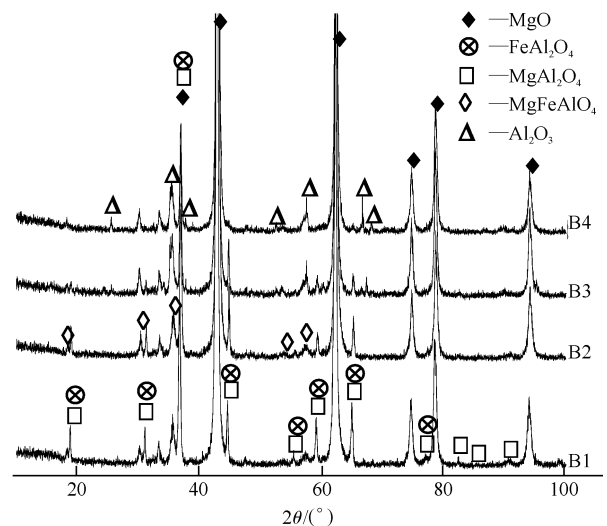


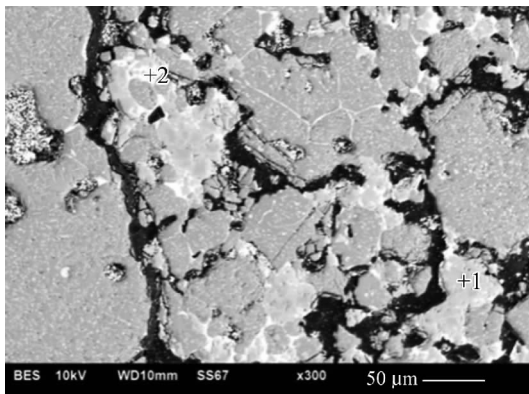
图 1 1 580 °C 烧后试样 B1—B4 的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD patterns of specimens B1—B4 fired at 1 580 °C

总之,试样 B1—B4 都有镁铝尖晶石的生成,一般烧结法合成镁铝尖晶石的温度应该在 1 800 °C 以上^[11],而本试验中在 1 580 °C 保温 4 h 即有镁铝尖晶石的生成,这大概是因为高铁镁砂中铁的扩散促进了镁铝尖晶石的生成。随着刚玉粒度的增大, Mg、Fe、Al 各元素之间的扩散逐渐降低,从而导致反应生成的镁铝尖晶石和镁铁铝尖晶石固溶体逐渐减少,刚玉相逐渐增加。

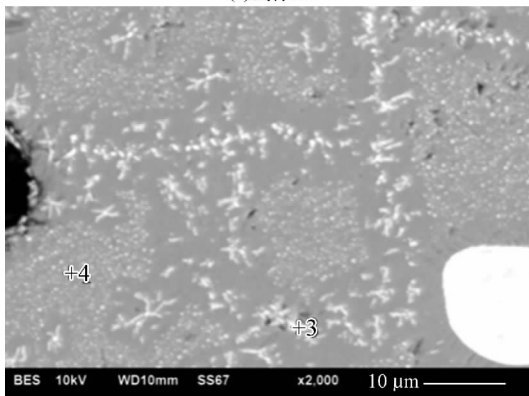
2.4 烧结板状刚玉粒度对试样显微结构的影响

加入不同粒度烧结板状刚玉烧后试样的显微结构如图 2 所示,其能谱分析如表 6 所示。

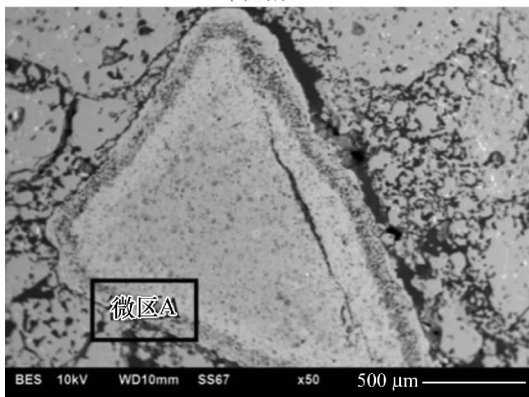
从图 2(a) 中可以看出,加入板状刚玉细粉试样 B1 的基质部分主体是氧化镁,对微区(点 1) 能谱分析可知其为生成的镁铝尖晶石,同时含有微量铁,说



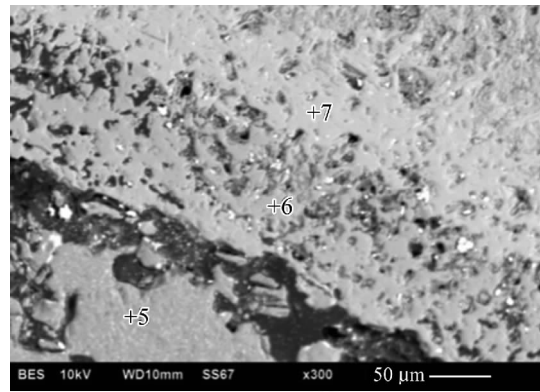
(a) 试样 B1



(b) 试样 B2



(c) 试样 B4



(d) 微区 A 的显微结构照片

图 2 试样 B1、B2 和 B4 的 SEM 照片
Fig. 2 SEM photographs of specimens B1, B2 and B4

明铁的扩散促进了镁铝尖晶石的形成。整体来看,图中镁铝尖晶石呈现较为均匀的分布,被镁砂所包围,不见刚玉相的存在,说明加入 ≤ 0.088 mm 刚玉细粉的反应较为完全。对亮白色区域(点 2) 能谱分析发现主要为 Ca、Si、Mg、O,这应该是原料中带入的钙硅杂质所形成的硅酸盐相,其在图中主要填隙在晶粒与晶粒的结合部分,呈孤岛状分布。砖内的硅酸盐相主要为钙镁橄榄石和硅酸二钙,材料中液相量极少,这有利于材料的高温性能。

图 2(b) 为高铁镁砂颗粒的微区图。明显可见其中白色小亮点呈现两种分布状态,在点 3 位置亮点呈团聚状态,另一种(如点 4) 则是亮点均匀分布在镁砂颗粒中。根据其聚集形态的不同可以分析,铁在镁砂中有两种存在形式,一种是铁酸镁;另一种是镁铁富士体。能谱还发现在点 3 和点 4 的位置都有少量 Al 存在,大概是因为刚玉细粉的扩散,在镁砂颗粒中生成少量的镁铝尖晶石。

图 2(c) 为加入 3~2 mm 板状刚玉试样 B4 低倍下的显微结构照片。可以看出,在刚玉颗粒周围形成一圈尖晶石反应带。图 2(d) 为刚玉颗粒边缘反应带的微观形貌图,对这块区域能谱分析发现,反应带靠外侧(点 5) 为镁砂,其中有及少量的刚玉;反应带中间(点 6) 为镁铝尖晶石;反应带靠内侧(点 7) 为刚玉。通过图中亮白色微区的分布情况也可以看出从镁砂到刚玉,铁的含量是逐渐减少的。

表 6 图 2 中各点的能谱分析
Table 6 EDS results of points in Fig. 2

元素	w/%						
	1	2	3	4	5	6	7
O	56.94	59.70	49.86	50.02	51.72	56.35	58.25
Mg	13.85	6.20	40.74	45.58	47.37	14.91	2.03
Al	27.78	—	1.36	0.59	0.91	28.73	37.22
Fe	1.43	—	8.01	3.81	—	—	—
Ca	—	22.10	—	—	—	—	—
Si	—	12.03	—	—	—	—	—

综上所述,加入板状刚玉细粉的试样反应较为完全,生成镁铝尖晶石和铁铝尖晶石,几乎看不到刚玉相的存在,这和前面的XRD结果也是相符的。而加入刚玉颗粒的试样在刚玉周围形成一层镁铝尖晶石反应带,并明显发现Fe扩散进入周边的刚玉中,伴随着部分 Mg^{2+} 的扩散,同时少量 Al^{3+} 扩散进入镁砂颗粒。这说明随着刚玉粒度的增加,反应程度下降,加入的刚玉颗粒还剩有大量刚玉相;铁的存在促进了镁铝尖晶石和镁铁尖晶石的合成,铁在镁砂中均匀分布也起到改善方镁石抗热震性能和降低热导率等作用。需要强调的是,Fe离子、 Mg^{2+} 和 Al^{3+} 之间的相互扩散是在高温下持续进行,同时由于尖晶石的生成产生的微裂纹使得高铁镁砂-烧结刚玉复合耐火材料在使用过程中具有良好的柔韧性^[12]。通过改变刚玉粒度等工艺参数应该能获得综合性能优良的水泥窑内衬材料。

3 结论

(1) 改变板状刚玉细粉加入量时,当加入量为6% (w),试样的综合性能最好。

(2) 改变板状刚玉粒度,可以控制刚玉反应速度,同时影响高铁镁砂中Fe的扩散。刚玉细粉几乎完全反应为镁铝尖晶石和铁铝尖晶石,刚玉颗粒边缘会形成一层反应带,并且颗粒越大反应程度越低。

(3) 铁在方镁石中固溶度大,高铁镁砂的引入可以起到方镁石改性的作用。由于铁的氧化物的存在,在烧结过程中Fe的扩散有利于镁铝尖晶石和铁铝尖

晶石的形成,即高铁镁砂-刚玉体系在高温下易于促进镁铝尖晶石和铁铝尖晶石的形成。

参考文献

- [1] 李红霞,王金相. 水泥窑用碱性耐火材料无铬化的技术进展[J]. 中国水泥, 2004(10): 79-82.
- [2] Buchebner G, Arnuth H H, Molam I T. Magnesia-hercynite bricks, an innovative burnt basic refractory [C] // Proc of UNITECR '06, Berlin, Germany, 1999: 201-203.
- [3] Murolo P. First work experience with Japanese periclase-spinel bricks in the burning zone of an Italian cement kiln [J]. Interceram [Special Issue on Refractories], 1984, 33: 6.
- [4] 郭宗奇. 氧化镁-铁铝尖晶石耐火材料在水泥回转窑中的应用[J]. 中国水泥, 2007(5): 64-65.
- [5] 马淑龙,李勇,孙加林,等. 添加MgO对铁铝尖晶石合成和烧结的影响[J]. 耐火材料, 2010, 44(5): 334-337.
- [6] 张君博,张刚,肖国庆. 铁铝尖晶石的制备[J]. 硅酸盐通报, 2007(10): 1003-1006.
- [7] 陈俊红,封吉圣,孙加林,等. 镁铁铝尖晶石砖的研制及在水泥回转窑上的应用[J]. 耐火材料, 2011, 45(6): 316-321.
- [8] 周勇,李楠. 镁砂与电熔合成铁铝尖晶石-刚玉复合材料的反应[J]. 耐火材料, 2010, 44(6): 419-422.
- [9] Fumihito Ozeki, Toshinori Shimizu, Hisao Kozuka. New. Magnesia-spinel brick for cement rotary kilns utilizing waste in large quantities [J]. Taikabustu, 2002, 22(2): 147-152.
- [10] Nimura I, Kume H, Kenmochi I. Spinel brick for burning zone in cement rotary kiln [J]. Taikabustu, 1996, 48(2): 78-79.
- [11] 张兴业. 镁铝尖晶石的合成和应用[J]. 山东冶金, 1996(8): 11-14.
- [12] Shubin V I, Nikonov. Periclase-spinel refractories for rotary cement kilns [J]. Refract Ind Ceram, 1996, 37: 1-2.

Effects of tabular corundum particle size and addition on properties of iron-rich magnesia-sintered corundum composite/Lin Xin, Li Yong, Li Yanjing, Zhang Junjie, Gao Changhe, Zhang Jili//Naihuo Cailiao. - 2014, 48(6): 432

Abstract: Specimens were prepared using iron-rich magnesia (3-1, ≤ 1 and ≤ 0.088 mm) and high purity magnesia (≤ 0.088 mm) as the main starting materials. The effects of particle size (3-2, 2-1, and ≤ 1 mm) and addition (3%, 6%, 9%, 12% and 15% in mass, the same hereinafter) of sintered tabular corundum on specimen properties were studied. The phase composition and microstructure of the specimens were analyzed. The results show that specimen with 6% corundum possesses the best performance: apparent porosity 16%, bulk density $2.99 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, cold crushing strength 80.9 MPa, refractoriness under load 1609 °C, thermal shock resistance 20 cycles; adjusting particle size of corundum can control the reaction speed and influence the diffusion of Fe in iron-rich magnesia; Fe has a large solid solution in periclase thus iron-rich magnesia can modify periclase; the formations of magnesium aluminate spinel and hercynite solid solution are accelerated at high temperatures in the iron-rich magnesia-corundum system at the presence of iron oxides.

Key words: iron-rich magnesia; sintered corundum; magnesium aluminate spinel; hercynite; cement kilns
First author's address: School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China