

镁钙锆质耐火材料的发展与现状

田晓利^{1,2)} 薛群虎¹⁾ 薛崇勃²⁾ 刘宁²⁾ 徐伟²⁾

1) 西安建筑科技大学材料科学与工程学院 陕西西安 710055

2) 河南濮阳濮耐高温材料(集团)股份有限公司 河南濮阳 457100

摘要 介绍了水泥回转窑用耐火材料的发展历程以及国内外镁钙锆质耐火材料的研究现状。指出 MgO-CaO-ZrO_2 复相材料既具有镁质材料的优点, 矿物相组成中又包含一定数量的钙硅酸盐相, 从而具有良好的抗热震性、较高的荷重软化温度及优异的抗硅酸盐水泥熟料侵蚀性能、适宜的强度等, 具有较高的实用价值。

关键词 水泥回转窑, 镁钙锆砖

水泥作为建筑用的三大主材之一, 在世界经济发展中承担着重大的作用, 其发展相当迅速。进入二十世纪以后, 水泥工业发展有两次重大的技术突破: 第一次是回转窑在二十世纪初得到全面推广应用; 第二次是二十世纪五十年代悬浮预热器和七十年代预分解技术的出现, 大大提高了水泥窑的热效率和单机生产能力, 促进了水泥工业向大型化现代化的发展。

1 水泥窑用耐火材料的发展历程

水泥窑用耐火材料一方面是保护水泥窑窑体, 使之不受火焰和高温物料的损害; 另一方面是减少热损失。最初人们用立窑来煅烧水泥熟料, 窑的规格很小, 煅烧温度也低, 仅使用 $w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 为 30%~40% 单一的粘土砖。初期的回转窑也沿用这一经验。但回转窑内气流与窑衬间的温差大, 熟料熔体对窑衬的侵蚀又较严重, 因而粘土砖的寿命比立窑内短得多。随着立窑和回转窑规格的增大和熟料质量的提高, 粘土砖日益无法适应, 三十年代起开始以高铝砖作为高温带窑衬材料; 四十年代欧美等国首先在水泥窑烧成带使用碱性砖; 1936年, 瑞士首先试用了尖晶石砖(从现代意义来说这种砖应该叫做镁铝砖); 1938年, 意大利首先试用了镁铬砖。1953年, 西欧回转窑开始采用白云石砖^[1]; 五十年代西欧进入战后复兴时期, 水泥需要量剧增, 水泥窑内条件极为苛刻, 几经实践, 形成了以普通镁铬砖或白云石砖作为烧成带窑衬材料的主体局面; 七十年代水泥窑向大型化预分解窑的方向迅猛发展。与传统窑相比, 这种窑的温度增高, 转速增快, 传统镁铬砖和白云石砖已不能适应。七十年代末, 直接结合镁铬砖和尖晶石砖应运而生, 成为这种窑用碱性砖的主体材料。与此同时, 出现了镁铬砖的专利。八十年代后期, 由于消除铬公害的迫切要要和环保意识的增强, 镁铬砖在水泥窑上的使用严重受限。而白云石砖在耐潮和抗化学侵蚀等方面取得决定性的进展, 系列白云石砖加系列尖晶石砖在西方工业发达国家水泥窑上已取代了镁铬砖原来占有的主体地位, 成为新一代的水泥窑用碱性耐火材料。此外, 还有我国研制的抗热震性好、荷重软化温度较高的化学结合砖, 中国建材研究院研制成功的抗碱性盐侵蚀、抗剥落性优良的抗剥落高

铝砖^[2]。九十年代,由于工业废燃料用量的增加,窑炉作业环境发生变化,又出现了改性的方镁石-尖晶石砖、镁铬砖和镁钙铬砖。由此看来,水泥窑用耐火材料已进入碱性砖的时代。

水泥窑用碱性砖的发展历程如图 1 所示。水泥窑用碱性砖在国际上的使用情况及消耗量^[3],总的趋势表现为无铬砖用量逐步上升,镁铬砖用量逐渐下降,九十年代已降至 50% 以下。

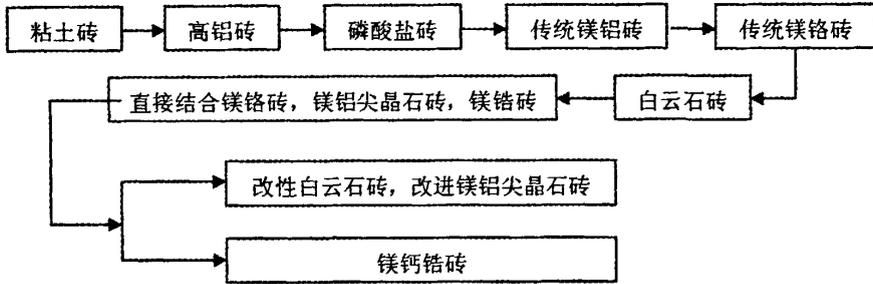


图 1 水泥窑用碱性砖的发展历程

镁钙铬砖今后的用量将会增加,部分尖晶石砖和白云石砖用量也会扩大,无铬化趋势进一步加强。

2 国内外 MgO-CaO-ZrO₂ 砖的研究现状及应用

ZrO₂ 复合碱性耐火材料在最近十余年得到了迅速发展,并已成为耐火材料研究的热点课题。早在二十世纪三十年代初期,对研究的 MgO-ZrO₂ 质和 ZrO₂-MgO 质耐火材料的一个重大发现是这类耐火材料的热稳定性、抗化铁炉渣和平炉炉渣侵蚀性能都比 MgO 质耐火材料的高。据报道,将 ZrO₂ 加入到 MgO 质耐火材料配料中,在 1700 °C 煅烧以后可使制品具有高的抗热震性、密度和荷重软化温度^[4]。别列日诺夫依等研究了 MgO-CaO-SiO₂-ZrO₂ 四元系的相关关系,并制作了该四元系的相关关系图,并且认为,在 1600 °C, MgO-ZrO₂-2CaO-SiO₂ 在该四元系中构成多种耐火材料。

1971 年,英国的耐火材料研究者向日本申请了“直接结合碱性耐火材料”的专利(特开昭 X46-1328),该专利提出直接结合碱性材料的化学组成(w)是: MgO 60%~85%, CaO 7%~14%, ZrO₂ 6%~18%, SiO₂ < 6%。这种材料是在 1700 °C 烧成的,其矿物组成(w)为方镁石 65%~82%, CaO·ZrO₂ 3%~19%,一定数量的硅酸盐相。在这种直接结合碱性耐火材料中,方镁石和 CaO·ZrO₂ 形成了直接结合,因而抗热震性好。

八十年代,日本的耐火材料研究者发现^[5], ZrO₂ 作为添加剂能促进方镁石晶体的长大。例如,在海水镁砂中添加极少量的 ZrO₂ 即能将原来约 50 μm 的方镁石晶体成功地提高到 100 μm 以上。这种添加 ZrO₂ 的镁砂的最显著的特征是方镁石呈镶嵌结合,其中的 ZrO₂ 主要同方镁石晶界区中的 CaO 反应生成 CaO·ZrO₂ 而促进了方镁石晶体的长大。另外,在 MgO 质耐火材料中添加 ZrO₂ 还可以提高其抗渣渗透和抗渣侵蚀性。研究表明,碱性熔渣在 ZrO₂ 复合 MgO 质耐火材料中的侵蚀深度仅为无 ZrO₂ 的一半。

胡延恕等(1995)在研究 ZrO₂ 对碱性耐火材料使用性能的影响时得出了如下结论:(1) 加入 ZrO₂ 在高纯镁砖中生成微裂纹,提高了砖的抗热震性;(2) ZrO₂ 可以孤立硅酸盐相,使之减少对 MgO 的润湿,从而提高砖的强度;(3) 碎裂的 ZrO₂ 吸收液相中的 CaO-SiO₂ 以点晶状分布,从而提高液相粘度和

液相线温度，一方面减小了渣的侵蚀作用，另一方面进一步提高了砖的高温强度^[6]。

D.V.Mallinckrodt(1982)曾经研究过各种氧化物添加剂对于 $ZrO_2(CaO)$ 反应烧结和稳定性的影响。他们发现，在 1500~1800 °C 温度范围内， Na_2O 和 K_2O 对 $ZrO_2(CaO)$ 的烧结只有微不足道的促进作用，而 Fe_2O_3 则几乎不起作用。相反，它们却会引起 $ZrO_2(CaO)$ 的不稳定性。这说明 Na_2O 、 K_2O 和 Fe_2O_3 不适于选作 $ZrO_2(CaO)$ 的烧结促剂。加入 SiO_2 的 $ZrO_2(CaO)$ ，在 1500~1800 °C 温度范围内的任何温度下都能达到最高密度，而且 $ZrO_2(CaO)$ 的不稳定度也小，故 SiO_2 为较好的烧结促剂。 SiO_2 的这种促进作用显然与 $ZrO_2(CaO)$ 在烧结时生成一定数量的液相相联系，其机理包括增加晶粒边界扩散、同时也产生了液相而促进了烧结。液相是作为添加剂和稳定剂的一些氧化物所组成的^[7,8]。当然，它们也是引起 $ZrO_2(CaO)$ 不稳定的因素。因而，只有添加少量(质量分数为 0.2%) SiO_2 时方能获得烧结后密度高并使其在较低的烧结温度下的不稳定度也较小的原料。采用这种原料生产的连铸部件具有很好的综合性能。

R·E·穆尔(Maare,1986)在总结前人提高 CaO 的抗水化性能研究时指出，在 CaO 中添加 ZrO_2 时可提高 CaO 的抗水化性能。采用纯石灰石和锆英石为原料，对含 1% (摩尔分数) $ZrO_2 \cdot SiO_2$ 的 CaO 材料抗水化性能及其他性能进行了详细的研究。试验结果表明，加入 1% (摩尔分数) $ZrO_2 \cdot SiO_2$ 使 CaO 的抗水化性能显著改善。 $CaO-ZrO_2 \cdot SiO_2$ 团块在水蒸气中 24 h 生成的 $Ca(OH)_2$ 质量分数小于 50%，而 CaO 团块在相同条件下仅 40 min 就完全水化了，二者的水化速率分别为 0.03 和 $2.29 \text{ g} \cdot \text{min}^{-1}$ 。这表明， CaO 的水化速率在加入 $ZrO_2 \cdot SiO_2$ 之后大大降低，抗水化性能提高了 75 倍以上。含 $ZrO_2 \cdot SiO_2$ 的 CaO 团块抗水化性能的提高，归因于 $CaO-ZrO_2 \cdot SiO_2$ 团块密实的显微结构。在 CaO 中加入 $ZrO_2 \cdot SiO_2$ 的摩尔分数为 1% 时，使 CaO 烧结达到最高程度，该试样的显微结构是方钙石晶粒长大具有高度的直接结合。与纯 CaO 试样相比，它具有较好的轮廓和更完整的边界；气孔明显减少，并大部分封闭在方钙石之间或内部，而且封闭的某些气孔大部分被高熔点的 C_3S 和 $ZrO_2 \cdot SiO_2$ 所填充，因而使 $CaO-ZrO_2 \cdot SiO_2$ 试样具有更致密的结构。这种结构降低了水蒸气在整个团块中的扩散速率；另外，在 1600 °C 下 $CaO-ZrO_2 \cdot SiO_2$ 团块中形成约 10% 的含 CaO 液相也起了作用。因为这些液相冷却时凝固为含 CaO 相，并包覆了方钙石晶粒，从而使部分方钙石不受水蒸气作用的影响。另外， $ZrO_2 \cdot SiO_2$ 的加入，促进了 CaO 的烧结，形成了致密结构，还改善了 CaO 的其他各项性能，体积密度提高了，显气孔率大大降低，耐压强度提高了 4 倍以上，具有良好的抗热震性能，荷重软化温度也得到了改善。

花桐诚司等(1991)研究了用粉末成型试样的反应性，试验结果得出，单一锆英石试样在 (1300~1500 °C) × 5 h 烧成时没有看到分解产物，也没有看到锆英石的变化，而且该试样不受气氛的影响。当锆英石和氧化镁粉末的混合成型试样在 1300 °C 时，锆英石就开始消失并生成 $m-ZrO_2$ ；在 1400 °C 以上由 $m-ZrO_2$ 向 $t-ZrO_2$ 转变，而且还原性气氛对 $m-ZrO_2$ 向 $t-ZrO_2$ 转化有促进作用。同时，温度对该转化过程的影响很大，显然与 MgO 固溶于 ZrO_2 有密切的关系。用光学显微镜和 SEM-EDX 对在 1500 °C 的焦炭中烧成的 $MgO-ZrO_2 \cdot SiO_2$ 试样的研磨面进行观察发现，其组织呈不均匀状态，在 MgO 颗粒和锆英石颗粒之间有 Mg 、 Si 成分重叠区，经 XRD 分析证实是 $2ZrO_2 \cdot SiO_2$ 。此外，锆英石颗粒内有明显的斑点状组织， Zr 成分与 Si 成分分离，可以认为是锆英石分解反应引起的。由于 MgO 颗粒与锆英石颗粒的反

应,在颗粒组织中观察到有空隙,这也就解释了 $ZrO_2 \cdot SiO_2$ 复合 MgO 质耐火材料的显气孔率有增加趋势的原因。

在水泥回转窑上,为了解决六价铬对环境的污染,烧成带选用 $MgO \cdot MgO \cdot Al_2O_3$ 替代 $MgO \cdot Cr_2O_3$ 。这种 $MgO \cdot MgO \cdot Al_2O_3$ 砖虽具有良好的耐剥落性,但实际使用中挂窑皮性却比较差,从而影响了它们的使用寿命。此外,在烧成带应用时 $MgO \cdot MgO \cdot Al_2O_3$ 砖的耐结构剥落性也有待于进一步提高。为此,林楠(1992)则开发了以海水镁砂为主原料,添加 CaO 和 ZrO_2 制成了 $MgO \cdot CaO \cdot ZrO_2$ 系耐火材料,在水泥回转窑上使用,其挂窑皮性可以同 $MgO \cdot Cr_2O_3$ 砖相比,而且对水泥成分熔融物的抵抗性能优于 $MgO \cdot Cr_2O_3$ 砖^[9]。此外,由于 $MgO \cdot CaO \cdot ZrO_2$ 砖中残存着 $CaO \cdot ZrO_2$ 相,可使砖的组织稳定,因而它们的使用寿命比 $MgO \cdot Cr_2O_3$ 砖长。 $MgO \cdot CaO \cdot ZrO_2$ 砖在烧成带上的初期损伤是由于机械应力造成的剥落, $MgO \cdot Cr_2O_3$ 砖则是因熔融和组织剥落而损毁。由此可见, $MgO \cdot CaO \cdot ZrO_2$ 系耐火材料是在水泥回转窑烧成带使用很有前途的耐火材料。此外,由于添加 ZrO_2 的镁砖改善了其热稳定性,并提高了强度,因而可望于水泥回转窑烧成带代替 $MgO \cdot Cr_2O_3$ 砖,有利于环境保护,减少有害铬盐对人的危害。

在 $MgO \cdot CaO$ 系耐火材料中添加 ZrO_2 或者 $ZrO_2 \cdot SiO_2$ (摩尔分数为 5%) 时,发现最致密的 $MgO \cdot CaO$ 砂中的 CaO/ZrO_2 (ZrO_2/SiO_2)=99/1 (摩尔比)。 $ZrO_2 \cdot SiO_2$ 促进 $MgO \cdot CaO$ 系耐火材料烧结的机理与空位形成相联系,同时也与在烧结过程中出现相当数量的液相有关。因为适当的液相量而促进了 $MgO \cdot CaO$ 系 (当 MgO 的质量分数小于 70% 时) 材料的致密化。 $MgO \cdot CaO \cdot ZrO_2$ 系复合耐火材料用反应烧结的方法制得。在 1600 °C 烧结合成的 $MgO \cdot CaO \cdot ZrO_2 \cdot 2CaO_2 \cdot SiO_2 \cdot 3CaO_2 \cdot SiO_2$ 系材料的显微结构和性能存在如下规律^[4]: 添加 $ZrO_2 \cdot SiO_2$ 的钙白云石质耐火材料,其结构非常致密,气孔封闭,方钙石和方镁石晶粒发育完好,边界非常明显,晶粒间的间隙少,方钙石之间的直接结合程度很高。这种耐火材料与添加 ZrO_2 的白云石质耐火材料相比,其结构进一步改善,方镁石-方钙石接触的方镁石结合晶粒网格出现,方镁石劣型晶粒长大,圆形 CaO 晶粒和其他含 CaO 的物相则被包围在方镁石网络的间隙之中(封闭于方镁石晶粒之间)。随着方镁石结合晶粒的形成,方镁石晶粒长大。但是,同未加 $ZrO_2 \cdot SiO_2$ 的同类材料相比,并未观察到其结晶有明显的变化,说明 $ZrO_2 \cdot SiO_2$ 不会对 $MgO \cdot CaO$ 白云石质耐火材料的显微结构和性能有明显的影响。

原西德和日本均研究了添加 ZrO_2 对镁白云石砖抗热震性的影响,确认添加 ZrO_2 粗颗粒对砖的抗热震性改善有明显的效果。通过研究认为:引入粗颗粒之后,砖的气孔率增加,弹性模量降低,抗热震性提高, ZrO_2 与 CaO 反应生成 $CaO \cdot ZrO_2$,其体积膨胀,在砖的内部生成微裂纹,终止或阻止了裂纹的传播和扩展。加入 ZrO_2 之后不仅镁白云石砖的弹性模量下降(抗热震性提高),而且抵抗熔渣浸透的能力也明显增强。 $MgO \cdot CaO \cdot ZrO_2$ 系耐火材料是在水泥回转窑烧成带很有使用前途的耐火材料。

3 展望

在过去的十余年中,国外水泥窑用碱性砖已发生了近乎根本性的转变。引发这种变化的主要原因是消除铬公害来保护人类的生存环境。德国、美国等西方工业国家在过去近二十年中已制定了相关的卫生

环保法规,并在水泥窑的烧成带禁止使用镁铬砖。这一事实已被许多国家广为接受并正在采取积极措施(停用镁铬砖,研制替代产品)以实现水泥窑用碱性砖的无铬化。

然而,出现的替代镁铬砖的镁白云石砖本身水化性强、热震性差。白云石砖及改进白云石砖代替镁铬砖,但对其的研究更是举步维艰。各国科研工作者十几年来对白云石的水化问题进行了不懈的研究探讨,但都不能解决这一问题。因此,白云石砖在替代镁铬砖在水泥窑上的应用也面临较大的困难。随后出现的镁尖晶石砖是比较成功的替代镁铬砖的无铬产品,但镁尖晶石窑皮黏结性太差和导热率太高,使其在水泥窑上的应用并不十分理想。

镁铬砖的替代品在水泥窑烧成带上的使用都达不到理想的效果,寻找能够在水泥窑烧成带上达到理想使用效果的无铬砖就成了当前非常迫切的问题。因此,开发一种 $MgO-CaO-ZrO_2$ 新型复相材料,从而理想地替代镁铬材料在水泥窑上的应用。 $MgO-CaO-ZrO_2$ 复相材料由于方镁石和 $CaZrO_3$ 直接结合,既具有镁质材料的优点,矿物相组成中又包含一定数量的钙硅酸盐相,从而具有良好的抗热震性、较高的荷重软化温度及优异的抗硅酸盐水泥熟料的侵蚀性能、适宜的力学强度等,这就具有重要的意义和实用价值。

参考文献

- [1] 徐秀芳,译. 波特兰水泥与混合水泥工艺 [M]. 中国建筑工业出版社, 1986: 110.
- [2] 卢一国,译. 水泥窑用耐火材料的化学损毁 [J]. 国外耐火材料, 1993(2): 44.
- [3] 廖建国,译. 水泥窑用耐火材料无铬砖的演变 [J]. 国外耐火材料, 2003 (5): 6-10.
- [4] 金利萍,夏辉,译. 水泥回转窑用碱性炉材的技术进步 [J]. 国外耐火材料, 2005 (4): 2-3.
- [5] Makoto Ohio, Kozo Tokunaga, Yoshihito Tsuchiya, et al. Applications of chrome-free basic bricks to cement rotary kilns in Japan. Proceedings of UN ITECR 2003 Congress, Osaka, Japan: 27-30.
- [6] 胡延树,李振,崔淑贤. 氧化锆对碱性耐火材料使用性能的影响 [J]. 耐火材料, 1995 (3): 149-153.
- [7] 大坪正和. $MgO-ZrO_2$ 质原料的特征 [J]. 耐火物, 1992, 44(7): 427-428.
- [8] 笠井清人. Slag penetration mechanism of magnesia zirconia castable refractories [J]. 耐火物, 1993, 45(8): 491-492.
- [9] 王诚训,张义先. ZrO_2 复合材料 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1997: 16.

田晓利:女,1984年生,博士研究生。

E-mail: txl.sunshine@163.com

镁钙锆质耐火材料的发展与现状

作者: 田晓利, 薛群虎, 薛崇勃, 刘宁, 徐伟

作者单位: 田晓利(西安建筑科技大学材料科学与工程学院 陕西西安 710055 河南濮阳濮耐高温材料(集团)股份有限公司 河南濮阳 457100), 薛群虎(西安建筑科技大学材料科学与工程学院 陕西西安 710055), 薛崇勃, 刘宁, 徐伟(河南濮阳濮耐高温材料(集团)股份有限公司 河南濮阳 457100)

本文链接: http://d.g.wanfangdata.com.cn/Conference_7500131.aspx