

MgO - CaO - ZrO₂ 耐火材料的性能、制备与应用

□ 王领航¹⁾ 高里存²⁾

1) 西北工业大学材料科学与工程学院 西安 710072

2) 西安建筑科技大学材料科学与工程学院

摘 要 系统地介绍了 MgO - CaO - ZrO₂ 耐火材料的性能特点、应用领域、制备与使用情况。指出, 利用高纯原料制备 MgO - CaO - ZrO₂ 耐火材料已取得成功, 而利用天然原料低成本地制备 MgO - CaO - ZrO₂ 耐火材料将成为今后研究的主要课题, 同时指出, MgO - CaO - ZrO₂ 耐火材料的剥落现象是影响其使用寿命的主要原因, 还有待于进一步研究改进。

关键词 MgO - CaO - ZrO₂ 耐火材料, 抗侵蚀性, 热震稳定性, 挂窑皮性, 水泥回转窑, 精炼炉

由于六价铬对环境的危害, 含铬耐火材料的使用受到限制。MgO - CaO - ZrO₂ 复合耐火材料由于具有热震稳定性好, 抗侵蚀能力强, 荷重软化温度高等优点, 已成为替代含铬耐火材料的理想材料被用作水泥窑烧成带内衬和炉外精炼炉衬, 且取得了良好的使用效果^[1]。因此, 对于 MgO - CaO - ZrO₂ 耐火材料的研究愈来愈受到重视。

1 MgO - CaO - ZrO₂ 耐火材料的性能特点

在镁质耐火材料中引入 CaO 和 ZrO₂, 在烧成过程中可生成高熔点的 CaZrO₃ 而改善材料的性能。所形成的 MgO - CaO - ZrO₂ 耐火材料的性能特点如下:

(1) 高温强度高

MgO - CaO - ZrO₂ 材料中的方镁石呈镶嵌结合, 在方镁石晶界区中反应生成的高熔点相 CaZrO₃ 与方镁石形成了直接结合, 提高了砖的高温强度^[1]。从 MgO - CaO - ZrO₂ 相图^[2] (见图 1) 中也可看出, 其最低共熔温度 E₂ 与 E₃ 分别高达 1960 °C 与 1990 °C, 在 1700 °C 以下该系统不会形成液相, 因而会有较

多的方镁石与 CaZrO₃ 形成直接结合, 其晶粒间不易被液相或熔渣渗透, 从而提高了材料的高温强度和抗侵蚀能力。同时, 这种直接结合也提高了材料的荷重软化温度和在高温下抵抗破坏的能力。

(2) 热震稳定性较好

MgO - CaO - ZrO₂ 砖具有良好的热震稳定性^[3]。即使添加少到 2% 的 ZrO₂ 也会提高砖的热震稳定性^[4]。其中存在的 ZrO₂ 和 CaZrO₃ 提高了砖的韧性。ZrO₂ 的热导率只有方镁石的 1/2, 而 CaZrO₃ 的则比方镁石的低得多^[5]。这种热导率之间的差异, 导致砖中产生微裂纹, 微裂纹的存在可以吸收、分散材料内的热应力, 从而提高材料的韧性和抗热震性能^[6]。

(3) 抗侵蚀性好

MgO - CaO - ZrO₂ 耐火材料具有很好的抗化学侵蚀性。MgO - CaO - ZrO₂ 耐火材料的主晶相为方镁石, 次晶相为锆酸钙。方镁石和 CaZrO₃ 之间形成直接结合, 提高了材料的抗侵蚀渗透能力^[1]。

(4) 抗水化性好

含游离 CaO 材料最大的缺点就是 CaO 易水化而导致材料粉化。而 MgO - CaO - ZrO₂ 材料结构致密, 气孔封闭, 方镁石晶粒发育完好, 边界非常明显, 晶粒间的间隙少, 直接结合程度高。其中的圆形 CaO 晶粒和其他含 CaO 的物相被包围在方镁石网格的间隙中(封闭于方镁石晶粒之间), 极大地减少了 CaO 水化的几率, 并且由于 CaZrO₃ 的形成, 一部分 CaO 被 ZrO₂ 固定结合, 不易发生水化反应, 从而使 MgO - CaO - ZrO₂ 材料抗水化性能提高了 75 倍以上^[1], 明显优于白云石砖。

(5) 挂窑皮性好

由于 MgO - CaO - ZrO₂ 材料中的 ZrO₂ 易与水泥熟料中的 CaO 反应生成高熔点的 CaZrO₃, 同时其中的 CaO 也易与水泥熟料中的 SiO₂ 及 C₂S 反应而生成 C₃S^[7], 因此, 其用于水泥窑上会有良好的挂窑皮性。而高熔点的保护性窑皮的形成, 将有助于提高砖的抗侵蚀性。

2 MgO - CaO - ZrO₂ 材料的应用领域

水泥窑内衬用耐火材料不仅要具有良好的高温强度和热震稳定性, 还有一个重要条件是应具有良好的挂窑皮性能, 以

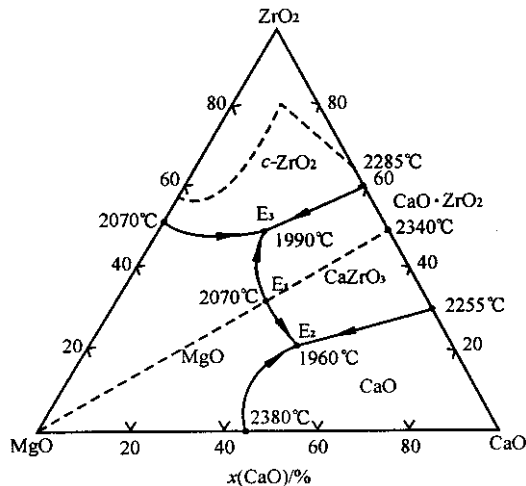


图 1 MgO - CaO - ZrO₂ 相图

* 陕西省科技攻关项目(99K10 - G - 7)。

王领航: 男, 1976 年生, 博士研究生。

收稿日期 2003 - 11 - 24

修回日期 2004 - 06 - 28

编辑 柴剑玲

保护窑衬免受水泥熟料的进一步侵蚀。而 $MgO - CaO - ZrO_2$ 耐火材料具有良好的高温强度、抗热震性、抗侵蚀性以及挂窑皮性能,是水泥回转窑烧成带很有前途的耐火材料,可代替镁铬砖,减少有害盐类对环境的污染。另外,由于 $MgO - CaO - ZrO_2$ 耐火材料不含炭,且 CaO 可以净化钢液,同时具有良好的耐高温性能、抗渣性、热震稳定性、高温真空下体积稳定性等优点,因此,还可用于炉外精炼,如作为超低碳钢精炼的造渣剂和炉外精炼钢包的内衬材料等。

陈肇友^[2]也从有关相图讨论了 $MgO - CaO - ZrO_2$ 耐火材料抗炉外精炼渣以及硅酸钙水泥、铝酸钙水泥的侵蚀。结果表明, $MgO - CaO - ZrO_2$ 材料对 Al_2O_3 含量不高的碱性渣与硅酸盐水泥的抗侵蚀性较好,但对含 Al_2O_3 高的炉外精炼渣特别是酸性渣或铝酸钙水泥(包括高铝水泥)的抗侵蚀性则不太好。由 $MgO - CaO - SiO_2$ 系 1700 °C 等温截面图(图 2)可知, $MgO - CaO$ 材料在受到 $m(CaO) : m(SiO_2) > 2$ 的 $CaO - SiO_2$ 渣侵蚀时,处于 $CaO + MgO + C_2S$ (或 C_3S) 固相区。这表明 $MgO - CaO - ZrO_2$ 材料抗 $m(CaO) : m(SiO_2) > 2$ 的 $CaO - SiO_2$ 精炼渣或硅酸钙水泥的侵蚀很好。

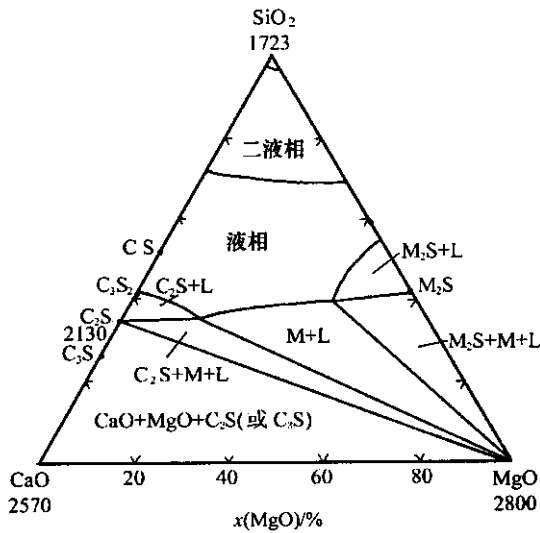


图 2 $MgO - CaO - SiO_2$ 系 1700 °C 等温截面图

除了能应用于水泥和钢铁工业外,由于 $MgO - CaO - ZrO_2$ 耐火材料的抗渣蚀性好,能耐玻璃窑中特有的碱蒸气及芒硝的侵蚀,且不粘挂玻璃,因此,还可应用在玻璃窑蓄热室格子体、墙体的中部或中上部等条件较苛刻的高温部位。

3 $MgO - CaO - ZrO_2$ 材料的制备与使用情况

$MgO - CaO - ZrO_2$ 耐火材料大多采用预合成钙锆砂和纯 ZrO_2 等高纯原料制备,成本较高;而利用天然原料低成本制备 $MgO - CaO - ZrO_2$ 耐火材料的研究报道不多。这主要是因为天然原料的杂质含量较高,使制品中的玻璃相含量较高,高温性能较差。

有文献报道^[1]采用纯 ZrO_2 粉研制的 $MgO - CaO - ZrO_2$ 耐火材料在日本申请了“直接结合碱性耐火材料”的专利(特开昭 46 - 1328)。该专利中的直接结合碱性耐火材料是在 1700 °C 下烧成制得的,其化学组成(w)如下: MgO 60% ~ 85%, CaO 7% ~ 14%, ZrO_2 6% ~ 18%, $SiO_2 < 6%$;矿物组成为:方镁石

65% ~ 82%, 锆酸钙 3% ~ 19% 和一定数量的硅酸盐相。在这种直接结合碱性耐火材料中,方镁石和锆酸钙形成了直接结合,制品强度较高。

1993 年的国际耐火材料会议报道^[8],用镁砂和预合成钙锆砂等原料开发了新型 $MgO - CaO - ZrO_2$ 砖,使用效果较好。这种砖由于化学性能与水泥熟料相近,具有很好的抗水泥熟料侵蚀性能和挂窑皮性,但在苛刻受力区域,也易发生剥落。

Mino Yogyo 公司^[3,9]使用镁砂、钙锆砂及一些添加剂制备了改进型 $MgO - CaO - ZrO_2$ 砖,不仅保留了普通 $MgO - CaO - ZrO_2$ 砖的优点(具体指标见表 1),而且大大改进了其抗剥落性。与镁铬砖相比,改进型 $MgO - CaO - ZrO_2$ 砖具有很好的抗侵蚀性能和很强的挂渣性(粘附性),但剥落仍然是引起砖损坏的原因。这种砖很适合用于水泥回转窑烧成带,其使用寿命大于或等于其他碱性砖^[10]。

表 1 镁钙锆砖的理化性能指标^[9,11]

项 目	普通型砖	改进型砖	
显气孔率/%	15.4	17.1	
体积密度/($g \cdot cm^{-3}$)	3.19	3.09	
常温耐压强度/MPa	67	56	
热膨胀率/%(1000 °C)	1.14	1.20	
高温抗折强度/MPa	1000 °C	9.6	8.3
	1400 °C	6.3	6.5
化学组成(w)/%	MgO	76	82
	CaO	6	6
	ZrO_2	15	9.5

林楠^[1]则以海水镁砂为主原料,添加 CaO 和 ZrO_2 制成了 $MgO - CaO - ZrO_2$ 耐火材料。在水泥回转窑烧成带上使用,其挂窑皮性可以同 $MgO - Cr_2O_3$ 砖媲美,而且对水泥熔融物的抵抗能力优于 $MgO - Cr_2O_3$ 砖。此外,由于 $MgO - CaO - ZrO_2$ 砖中存在 $CaZrO_3$ 相,提高了砖的韧性,可使砖的组织稳定,因此,其使用寿命也比 $MgO - Cr_2O_3$ 砖的长。

也有人利用天然白云石和锆英砂制备 $MgO - CaO - ZrO_2$ 复合耐火材料。该材料中存在大量的 MgO 和 $CaZrO_3$,对高铁炉渣(托马斯转炉炉渣)的侵蚀具有很高的抵抗能力。同时,该材料的结构也非常致密,气孔封闭,方钙石和方镁石晶粒发育完好,边界非常明显,晶粒之间的间隙少,方钙石之间的直接结合程度很高。与添加 ZrO_2 的白云石质耐火材料相比,此材料中出现了方镁石-方钙石接触的方镁石结合晶粒网格,能诱使未完全发育的方镁石晶粒长大,圆形 CaO 晶粒和其他含 CaO 的物相则被包围在方镁石网格的间隙之中(封闭于方镁石晶粒之间)^[1]。

王华等人研究了添加 ZrO_2 对镁白云石砖热震稳定性的影响,确认添加 ZrO_2 粗颗粒对砖的热震稳定性有明显改善^[12]。研究认为:引入 ZrO_2 粗颗粒之后,砖的气孔率增加,弹性模量降低,热震稳定性提高; ZrO_2 和 CaO 反应生成 $CaZrO_3$,伴随体积膨胀而在砖的内部生成微裂纹,终止或阻止了裂纹的传播和扩展。因此,加入 ZrO_2 之后,不仅砖的弹性模量降低(热震稳定性提高),而且其抵抗熔渣渗透的能力也明显增强。

文献^[13]报道,在 NSP 回转窑($\phi 5.4 m$)的烧成带中心烧结区 9.0 ~ 11.4 m 处使用 5 个月后的 $MgO - CaO - ZrO_2$ 砖,与其邻

接部位使用的镁铬砖相比,结构剥落较轻,而且窑皮附着性好,具有良好的抗侵蚀性和抗熔蚀性。其邻接部位的镁铬砖出现了局部熔损,而 $MgO - CaO - ZrO_2$ 砖没有熔损,还可稳定使用。

张干通^[14]研究了镁钙锆砖在新型干法回转窑烧成带上的应用情况。在 $\phi 4.2\text{ m} \times 65\text{ m}$ 悬浮预热器窑烧成带 $6 \sim 7\text{ m}$ 处使用镁钙锆砖,停窑后发现,镁钙锆砖与窑皮的粘结性比较好,形成一个完整的结合体,残余厚度为 170 mm 。从镁钙锆砖与窑皮的结合部位取样作岩相分析,能比较明显地分辨出砖体和窑皮,但其结合非常紧密,不存在空隙,已经形成了一个整体。这表明镁钙锆砖具有较高的荷重软化温度和较好的挂窑皮性能,且能与窑皮形成比较完整的结合体,抗化学侵蚀能力强,有较高的热态机械强度。但不足之处是镁钙锆砖的隔热性能稍差,有待改进。

文献[10]报道,在 $\phi 4.8\text{ m}$ NSP 回转窑距窑头 $7.9 \sim 12\text{ m}$ 的烧成带处砌筑 $MgO - CaO - ZrO_2$ 砖,使用 2760 h 后,距窑头 9.5 m 以下部位的 $MgO - CaO - ZrO_2$ 砖迅速破坏,其残余厚度为 $50 \sim 100\text{ mm}$,而 9.5 m 以上部位的残余厚度为 $140 \sim 160\text{ mm}$ 。这种残余厚度的差别可能是由于在操作期间侵入的液相量不同所致。碱盐侵入砖内至 90 mm 处, $3CaO \cdot SiO_2$ 仅侵入到热面层处,因而仅在 90 mm 以上处有气孔,未发现有反应矿物相与低共熔物。砖的这种破坏主要是由剥落引起的。

4 结语

$MgO - CaO - ZrO_2$ 耐火材料属于高级氧化物复合耐火材料系列,是一种很有潜力的优质耐火材料,对于 $MgO - CaO - ZrO_2$ 质复合耐火材料的应用,尚处于开发阶段,但已显示出了较好的使用效果。 $MgO - CaO - ZrO_2$ 耐火材料现已应用于水泥、钢铁、陶瓷、玻璃等行业,随着对 $MgO - CaO - ZrO_2$ 耐火材料研究的不断深入,性能的不断优化,其应用范围也会愈加广泛,具有很好的发展前景。

我国具有丰富的耐火材料资源,如何结合我国的资源特点,利用天然原料制备 $MgO - CaO - ZrO_2$ 耐火材料,降低生产成本,提高性价比,应是下一步研究的重点。利用高纯原料制备 $MgO - CaO - ZrO_2$ 耐火材料已经取得了成功,并且也有了应用经验,但其使用中存在的主要问题是剥落,严重影响了砖的

使用寿命,这也是今后研究中要改进的主要性能之一。

参考文献

- 1 王诚训,张义先,于青. ZrO_2 复合耐火材料. 北京:冶金工业出版社, 1997
- 2 陈肇友. 从相图讨论 $MgO - CaO - ZrO_2$ 耐火材料抗炉外精炼渣与水泥的侵蚀. 耐火材料, 2002, 36(2): 107 ~ 110
- 3 Hisao Kozuka. Further improvement of $MgO - CaO - ZrO_2$ bricks for burning zone of rotary cement kiln. Proceedings of UNITECR '95, 1: 256 ~ 263
- 4 Christopher L Macey. Refractory solutions for high wear in cement kiln transition zones. Proceedings of UNITECR '97, 3: 1625 ~ 1631, New Orleans, Louisiana, USA
- 5 孙加林,洪彦若,龚叔菊. 耐火材料的显微结构分析. 耐火材料, 1996, 30(5): 255 ~ 258
- 6 徐延庆,叶国田. 水泥回转窑用含 ZrO_2 耐火材料. 耐火材料, 2003, 37(2): 105 ~ 107
- 7 Glyn Cox. Selecting refractory materials. World Cement, 2000, 31(3): 48 ~ 56
- 8 Hisao Kozuka, Yoshiharu Kajita, Yoshiki Tuchiya, et al. New kind of chrome-free $MgO - CaO - ZrO_2$ bricks for burning zone of rotary kiln. UNITECR '93 Congress, 1027 ~ 1037
- 9 Hisao Kozuka, Yoshiharu Kajita, Koza Tokunaga, et al. Further improvement of $MgO - CaO - ZrO_2$ refractory bricks. World Cement, 1996, (4): 32 ~ 34
- 10 李鑫译. 水泥回转窑用 $MgO - CaO - ZrO_2$ 砖的改进. 国外耐火材料, 1996, (8): 25 ~ 28
- 11 Fumihito Ozeki, Yoshiharu Kajita, Toru Honda, et al. Chrome-free basic bricks for cement rotary kilns. Journal of the Technical Association of Refractories. Japan, 2001, 21(2): 78 ~ 84
- 12 王华,王杰曾,夏霞云,等. 水泥窑用烧成富镁白云石砖抗热震性的研究. 耐火材料, 1999, 33(5): 250 ~ 253
- 13 廖建国译. 水泥回转窑用无铬砖的演变. 国外耐火材料, 2003, 28(5): 6 ~ 10
- 14 张干通. 镁钙锆砖在新型干法回转窑烧成带的应用. 新世纪水泥导报, 2001, (4): 32

Properties, development and application of $MgO - CaO - ZrO_2$ refractories/Wang Linghang, Gao Licun//Naihuo Cailiao. -2004, 38(5): 350

The research status and development of $MgO - CaO - ZrO_2$ refractories are reviewed together with the characteristics of such materials. And the application of $MgO - CaO - ZrO_2$ refractories are discussed. It is found that $MgO - CaO - ZrO_2$ refractories can be manufactured successfully with high pure raw materials, but at present the main investigation subject is to manufacture $MgO - CaO - ZrO_2$ refractories with natural raw materials at low cost. The peeling off is the main reason of shortening service life of $MgO - CaO - ZrO_2$ refractories in application. Further investigations on $MgO - CaO - ZrO_2$ refractories are still underway to continually improve peeling resistance performance.

Key words: $MgO - CaO - ZrO_2$ refractories, Chemical corrosion resistance, Thermal shock resistance, Coating adherence, Cement rotary kiln, Refining furnace

Author's address: College of Material Science & Engineering, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China

作者: [王领航](#), [高里存](#)
作者单位: [王领航\(西北工业大学材料科学与工程学院, 西安, 710072\)](#), [高里存\(西安建筑科技大学材料科学与工程学院\)](#)
刊名: [耐火材料](#) ISTIC PKU
英文刊名: [REFRATORIES](#)
年, 卷(期): 2004, 38(5)
被引用次数: 2次

参考文献(14条)

1. [王诚训;张义先;于青](#) [ZrO₂复合耐火材料](#) 1997
2. [陈肇友](#) [从相图讨论MgO-CaO-ZrO₂耐火材料抗炉外精炼渣与水泥的侵蚀](#)[期刊论文]-[耐火材料](#) 2002(02)
3. [Hisao Kozuka](#) [Further improvement of MgO-CaO-ZrO₂ bricks for burning zone of rotary cement kiln](#)
4. [Christopher L Macey](#) [Refractory solutions for high wear in cement kiln transition zones](#)
5. [孙加林;洪彦若;窦叔菊](#) [耐火材料的显微结构分析](#) 1996(05)
6. [徐延庆;叶国田](#) [水泥回转窑用含ZrO₂耐火材料](#)[期刊论文]-[耐火材料](#) 2003(02)
7. [Glyn Cox](#) [Selecting refractory materials](#) 2000
8. [Hisao Kozuka;Yoshiharu Kajita;Yoshiki Tuchiya](#) [New kind of chrome-free Mgo-Cao-ZrO₂ bricks for burning zone of rotary kiln](#)
9. [Hisao Kozuka;Yoshiharu Kajita;Kozo Tokunaga](#) [Further improvement of MgO-CaO-ZrO₂ refractory bricks](#) 1996
10. [李鑫](#) [水泥回转窑用MgO-CaO-ZrO₂砖的改进](#) 1996(08)
11. [Fumihito Ozeki;Yoshihatu Kajita;Toru Honda](#) [Chrome-free basic bricks for cement rotary kilns](#) 2001
12. [王华;王杰曾;夏霞云](#) [水泥窑用烧成富镁白云石砖抗热震性的研究](#) 1999(05)
13. [廖建国](#) [水泥回转窑用无铬砖的演变](#)[期刊论文]-[国外耐火材料](#) 2003(05)
14. [张干通](#) [镁钙锆砖在新型干法回转窑烧成带的应用](#)[期刊论文]-[新世纪水泥导报](#) 2001(04)

本文读者也读过(4条)

1. [高里存. 孙义](#) [水泥窑烧成带用MgO-CaO-ZrO₂材料的研制](#)[期刊论文]-[耐火材料](#)2005, 39(6)
2. [王领航. 高里存. Wang Linghang. Gao Lichun](#) [水泥窑高温带用MgO-CaO-ZrO₂耐火材料的研制](#)[期刊论文]-[新世纪水泥导报](#)2005, 11(2)
3. [张干通. 张保玉. 张素芳](#) [镁钙锆砖在新型干法回转窑烧成带的应用](#)[期刊论文]-[新世纪水泥导报](#)2001(4)
4. [胡四海. 朱伯铨](#) [MgO-ZrO₂-CaO合成料抗水化性的研究](#)[期刊论文]-[武钢技术](#)2004, 42(3)

引证文献(2条)

1. [王宏联. 徐德龙. 薛群虎. 赵军](#) [MgO-ZrO₂材料的抗水泥熟料侵蚀性能研究](#)[期刊论文]-[西安建筑科技大学学报\(自然科学版\)](#) 2009(2)
2. [LIU Jiehua](#) [A Review on Some Applications of Magnesia in Current China Refractories Industry](#)[期刊论文]-[中国耐火材料\(英文版\)](#) 2006(2)

本文链接: http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical_nhcl200405016.aspx