

尖晶石包覆骨料对镁铝质耐火材料抗热震性和抗水泥熟料侵蚀的影响

朱方迪, 戴亚洁, 鄢 文, 徐义彪, 汪 丹, 汪 超

(武汉科技大学, 省部共建耐火材料与冶金国家重点实验室, 高温材料与炉衬技术国家地方联合工程研究中心, 武汉 430081)

摘 要: 由于周期性水泥熟料回转以及进出料, 水泥回转窑用耐火材料需要兼顾优异的耐火度、热震稳定性和耐侵蚀性。本研究通过将尖晶石细粉包裹于镁砂骨料表面, 制备出含包覆结构骨料的方镁石-镁铝尖晶石耐火材料, 并采用三点弯曲测试结合数字图像相关以及声发射技术表征其断裂行为, 以及采用静态抗渣法表征其抗侵蚀性能。结果表明: 通过改变尖晶石分布, 形成包覆结构复合骨料, 降低了氧化铝含量, 尖晶石相达到更为均匀且广泛的分散。与氧化铝含量(质量分数)为 10% 的市售预合成尖晶石骨料耐火材料相比, 采用尖晶石包覆骨料的方镁石-尖晶石耐火材料(Al_2O_3 含量为 5%)在保证材料抗热震性能的同时, 提升了力学强度、热震稳定性能以及抗侵蚀能力。

关键词: 方镁石-尖晶石耐火材料; 包覆结构骨料; 热震稳定性能; 抗侵蚀/渗透性能; 无损探伤技术

中图分类号: TQ175 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)03-0658-11

网络出版时间: 2023-02-08



Effect of Spinel-Coated Aggregates on Thermal Shock Resistance and Cement Clinker Corrosion Resistance of Magnesia Spinel Refractories

ZHU Fangdi, DAI Yajie, YAN Wen, XU Yibiao, WANG Dan, WANG Chao

(Wuhan University of Science and Technology, The State Key Laboratory of Refractories and Metallurgy, Wuhan University of Science and Technology, National-provincial Joint Engineering Research Center of High Temperature Materials and Lining Technology, Wuhan 430081, China)

Abstract: Cement rotary kilns using refractories require excellent refractoriness, thermal shock stability and corrosion resistance due to the cyclic rotation and feeding-discharging of cement clinker. In this paper, a kind of magnesia-alumina spinel refractory containing coating structured aggregates were prepared by wrapping spinel fines on the surface of magnesia aggregates. The fracture behavior and corrosion resistance of prepared refractories were characterized by three-point bending test combined with digital image correlation, acoustic emission technique, and static slag resistance method. The results indicate that by changing the distribution of spinel to make coating structure aggregates, the alumina content is effectively reduced while a more uniform and extensive distribution of spinel phase is achieved. Compared with the merchant magnesia-alumina spinel refractory (10% Al_2O_3) with pre-synthetic spinel aggregates, the magnesia-alumina spinel refractory (5% Al_2O_3) with spinel coating aggregates has the improved mechanical strength and corrosion resistance, and maintains the thermal shock resistance.

Keywords: magnesia-alumina spinel refractories; coating structured aggregates; thermal shock stability; corrosion/penetration resistance; nondestructive testing methods

耐火材料作为水泥回转窑用的关键内衬材料: 一方面由于当下水泥错峰生产计划, 导致生产过程

中多次停窑, 以及高温环境中的周期性水泥熟料回转和进出料, 需要其承受往复循环的热震冲击和较

收稿日期: 2022-09-30。 修订日期: 2022-11-02。

基金项目: 国家自然科学基金青年项目(51902228); 国家自然科学基金联合基金(U21A2058, U1908227)。

第一作者: 朱方迪(1997-), 男, 硕士研究生。

通信作者: 戴亚洁(1987-), 女, 博士, 副教授。

Received date: 2022-09-30. Revised date: 2022-11-02.

First author: ZHU Fangdi (1997-), male, Master candidate.

E-mail: 546382802@qq.com

Correspondent author: DAI Yajie (1987-), female, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: yajie.dai@wust.edu.cn

高的机械载荷；另一方面，其身处碱性氛围，长期经受水泥熟料、窑渣的冲刷和侵蚀^[1-3]。这种复合作用的服役环境，对服役中的耐火材料提出了严峻的挑战，其中方镁石-镁铝尖晶石耐火材料由于具有优异的高温性能和热震稳定性，被广泛应用于新一代水泥回转窑中^[4-8]。然而，为了提高材料的热震性能，往往需要引入相当数量的镁铝尖晶石以形成更多的微裂纹增加其韧性，这会导致耐火度及抗水泥熟料侵蚀性能下降，致使其易在渣相的富集和循环高温热冲击的综合作用下产生结构剥落，使用寿命降低^[5,9]。因此，亟待开发一种可以兼顾高强度、高耐火度、高柔韧性以及高抗侵蚀性能的方镁石-尖晶石耐火材料^[10-11]。

目前，在提升方镁石-尖晶石耐火材料的热震性能方面，研究者们多采用骨料改性的方法^[12-13]。骨料作为耐火材料的支撑骨架，对其改性可以显著提高材料的性能，如通过在 MgO 陶瓷材料骨料中添加 ZrO₂ 制备成复合骨料，能有效提升材料的韧性以及抗热震性能^[14]。除了骨料内微结构调整外，骨料表面改性对于材料性能也有重要影响。Ma 等采用 α -Al₂O₃ 超细粉末涂层改性 MgO 骨料，在 MgO 骨料表面原位形成大量发育良好的镁铝尖晶石，其热震后残余强度保持率优于尖晶石细粉分布于基质中的对照样^[15]。而在抗侵蚀能力研究方面，Ghanbarnezhad 等在研究中发现，少量的 TiO₂ 加入，能使材料的烧结程度增加，显气孔率降低，显微结构更加致密，使材料对于水泥生料和熟料都有良好的耐化学性和抗侵蚀性能^[16]。鄢文等则采用微孔骨料代替致密骨料制备轻量方镁石-尖晶石耐火材料，在降低材料导热系数的同时，提升材料的力学强度并保持了较好的抗侵蚀能力^[17-19]。然而，现阶段对于兼顾优异热震和抗侵蚀性能的方镁石-尖晶石耐

火材料改性方向，较少有学者进行研究。

本研究通过在镁砂表面引入包覆层，产生大量微裂纹，一方面弱化骨料-基质界面以提升热震稳定性；另一方面降低氧化铝含量以提高整体抗侵蚀性，从而实现耐火材料服役性能的提升。在采用包覆技术制得方镁石-镁铝尖晶石复合骨料的基础上制备了方镁石-尖晶石耐火材料，并通过与市售方镁石-尖晶石耐火材料对比，研究了镁铝尖晶石分布形式对镁质耐火材料显微结构和性能的影响。

1 实验

1.1 样品制备

主要原料为电熔镁砂(3~1 mm, 1~0 mm, < 80 μ m, w(MgO)≥97.0%, w 为质量分数)，富铝尖晶石(3~1 mm)，其化学组分见表 1。此外，添加少量二氧化钛(2 μ m, w(TiO₂)≥99.0%)作为促烧剂，结合剂采用木质素磺酸盐与水质量比为 6:5 的亚硫酸纸浆废液。现有商用方镁石-尖晶石耐火材料中尖晶石组分多以预合成骨料形式引入，其含量约为 16%，故相应设置尖晶石骨料含量(质量分数)为 16%的参照样(MAT)，各组分级配及组成见表 2。样品 MAT 尖晶石含量高，方镁石-尖晶石耐火材料高温力学强度、耐火度以及抗水泥熟料侵蚀性能均有所下降^[12-13,17]。

表 1 主要原料及水泥熟料化学组成
Table 1 Chemical composition of main raw materials and cement clinker

Raw materials	MgO	Al ₂ O ₃	CaO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O
Fused magnesia	97.35	0.11	1.12	0.50	0.46	0.09
Spinel aggregates	33.95	63.78	0.57	0.66	0.22	0.063
Spinel powders	33.26	64.35	0.39	0.47	0.33	0.032
Cement clinker	4.85	4.55	61.18	23.90	2.19	0.120

w is mass fraction.

表 2 不同原料的配比
Table 2 Proportion of raw material

Sample No.	Fused magnesia			Spinel*		α -Al ₂ O ₃ (2 μ m)	TiO ₂ (2 μ m)	Pulp waste liquid
	3-1 mm	1-0 mm	80 μ m	3-1 mm	45 μ m			
MA@M	37	20	34.5	0	(8)	0	0.5	+5
MAT	29	20	34.5	16	0	0	0.5	+5

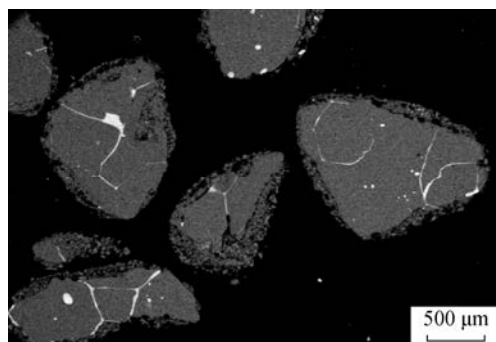
*In the sample MA@M, 8% spinel powder is tightly distributed on the surface of 3-1mm magnesia aggregates;+—Additional binder.

本工作通过降低一半尖晶石含量至 8%，采用包覆技术制备尖晶石壳-镁砂核复合骨料，并制备相应方镁石-尖晶石耐火材料样品(记为样品 MA@M)，研究尖晶石分布形式对方镁石-尖晶石耐火材料的影响。包覆骨料制备步骤如下：首先将 3~1 mm 的镁砂骨料与 3.5% 的纸浆废液在爱立许

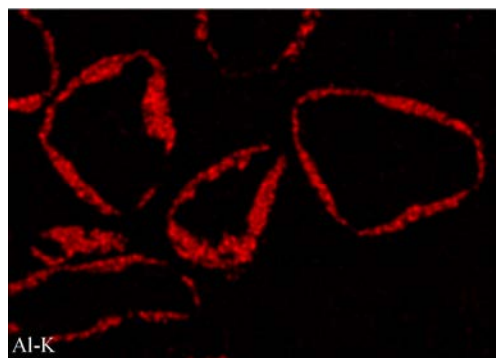
强力混料机中混合，然后将 8% 的尖晶石细粉加入，均匀混合，制备成以镁砂骨料为核心，尖晶石细粉均匀包裹在外的包覆结构改性骨料，最后于 110 ℃ 条件下烘干 24 h。

图 1 为尖晶石包覆镁砂包覆结构复合骨料显微结构和 Al 元素的 EDS 能谱。由图 1 可以看出，镁

铝尖晶石均匀包裹于镁砂骨料表面, 因骨料密度远大于尖晶石细粉包覆层, 核-壳之间存在明显的过渡界面但结合情况良好, 无明显分层。由于细粉团聚、曲率以及比表面积的影响, 小颗粒及形状不规则骨料表面尖晶石包覆层厚度略大于大颗粒光滑骨料, 平均包覆层厚度约为 $80\ \mu\text{m}$ 。



(a) Microstructure of aggregates



(b) EDS of Al element

图1 尖晶石包覆复合镁砂骨料显微结构

Fig. 1 Microstructure of spinel-coated magnesia aggregates

将所有基质细粉在混料机中混合 $15\ \text{min}$ 达到均匀, 完成预混后取出; 然后, 将全部骨料用混料机搅拌, 并加入 5% (质量分数) 的纸浆废液混合; 最后, 加入预混好的细粉, 进一步混合得到均匀混合料。将混合料在室温下经过 $24\ \text{h}$ 困料, 采用液压机以 $150\ \text{MPa}$ 压力压制 $25\ \text{mm} \times 25\ \text{mm} \times 140\ \text{mm}$ 的长条样, 以及带有上孔径 $\phi 25\ \text{mm}$ 、下孔径 $\phi 20\ \text{mm}$ 的内孔、孔径 $\phi 50\ \text{mm} \times 50\ \text{mm}$ 外孔的圆柱坩埚样, 样品成型后在 $110\ ^\circ\text{C}$ 烘干 $24\ \text{h}$, 随后以 $2\ ^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率加热到 $1600\ ^\circ\text{C}$ 烧制 $3\ \text{h}$ 。

1.2 样品表征

基本理化性能: 用 RFDA 型共振频率和阻尼分析仪测量耐火材料的常温弹性模量。用 BD-650F 型数字耐火砖超声波探伤仪测定样品的超声波声速。采用 XQK-04 型气孔体密仪以水作为介质测定样品的显气孔率和体积密度。采用 RPZ17-2PL 型热膨

胀仪测定样品 $20 \sim 1400\ ^\circ\text{C}$ 的热膨胀系数, 升温速率为 $5\ ^\circ\text{C}/\text{min}$ 。采用配备有 QUANTAX200-30 型能量色散光谱仪的 JSM-6610 型扫描电子显微镜以反向散射电子成像(BEI)模式对样品进行观察, 分析样品的微结构和组成。

热震稳定性能及力学损毁实验: 首先采用空气急冷法进行热震实验, 将长条样品放入 $1100\ ^\circ\text{C}$ 的炉内, 在保温 $0.5\ \text{h}$ 后打开炉门将样品从炉中取出, 摆放在处于室温下的透气砖表面, 将空气压缩机的喷嘴至于距样品表面 $10\ \text{cm}$ 高处, 再以压力为 $0.1\ \text{MPa}$ 的气流朝样品喷吹棉中心喷气 $5\ \text{min}$, 最后将样品在空气中冷却至室温。对原始样品以及热震后样品采用 $0.5\ \text{mm}/\text{min}$ 的加载速率进行三点弯曲断裂测试。基于安全考虑, 载荷下降至峰值 20% 时停止加载。为进一步揭示包覆结构复合骨料对方镁石-尖晶石耐火材料断裂行为的影响机制, 本工作在三点弯曲测试过程中, 于样品正前方放置工业相机, 全程记录样品表面照片, 并通过 DIC 分析获得 2 种方镁石-尖晶石耐火材料的全场应变变化、挠度以及裂纹开口位移。采用数字图像相关性技术(DIC)对样品断裂过程演化进行追踪, 首先在样品表面喷涂 1 层黑色油漆, 并喷涂大小均匀、分布随机的白色油漆点, 形成随机散斑图案, 提高样品表面对比度, 降低分析误差。数字图像相关性分析通过在未加载图像中定位 1 个子集, 然后在加载后的图像中搜索该子集, 通过数目众多的子集计算获得全场位移。其中, 2 个连续子集的中心点之间的距离为步长。通过应变窗算法, 可以计算获得全场形变。样品表面对比度、子集、步长、应变窗大小对 DIC 分析结果具有重要影响^[20–21]。三点弯曲试验加载过程中, 在样品前放置 CCD 相机(OPT-C59250-5M)以 $1\ \text{秒}/\text{张}$ 的采集频率拍摄整个加载过程, 所采集照片像素比例尺为 $0.039\ \text{mm}/\text{pixel}$ 。使用 DIC 软件 Match ID-2D 对所采集照片进行分析。设定的子集大小为 $31\ \text{pixel} \times 31\ \text{pixel}$, 步长为 $9\ \text{pixel} \times 9\ \text{pixel}$, 应变计算窗口大小为 $11\ \text{pixel} \times 11\ \text{pixel}$ 。此外, 样品后表面粘接 2 个 $50 \sim 400\ \text{Hz}$ 宽频声发射采集探头, 用于采集加载过程中的声发射(AE)信号。声发射采集的门限为 $30\ \text{mV}$, 前置放大器增益 $40\ \text{dB}$ 。数据分析中设定峰值定义时间 PDT 为 $50\ \mu\text{s}$, 撞击定义时间 HDT 为 $200\ \mu\text{s}$, 撞击闭锁时间 HLT 为 $300\ \mu\text{s}$ 。

图 2 为三点弯曲测试及表面全场纵向位移示意图。由图 2 可见, 基于三点弯曲测试应力分布特点, 采用 DIC 技术分析热震前后样品分析区(如图 2 内黑

框线所示)水平方向的应变演变过程, DIC 分析主要针对所选尺寸为 40 mm×25 mm 的分析区, 其中: M 为样品表面中心点, 该点纵向位移定义为挠度; N 为样品裂纹萌发位置, 以该点为中心, 跨距 20 mm 处横向位移差值为裂纹开口位移(CMOD)。上述 2 个参数随加载时间而演化, 可被用以指示材料断裂过程, 其终值分别揭示材料的抗形变能力以及变形极限承载能力。

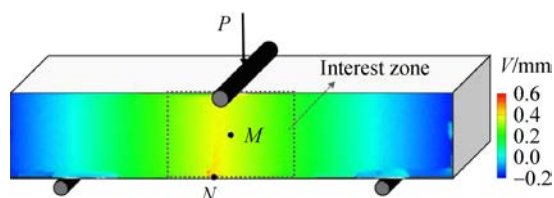


图 2 三点弯曲测试及表面全场纵向位移示意图

Fig. 2 Schematic diagram of three-point bending test and full-field vertical displacement field

抗侵蚀实验: 采用 GB/T8931—20007《耐火材料抗渣性试验方法—静态坩埚方法》, 在坩埚样品中加入 17 g 水泥熟料渣(化学成分见表 1), 于 1600 °C 条件下保温 3 h 进行静态抗渣实验测试。样品随炉冷却后沿坩埚中轴线对半切开, 按照统计像素点的方法计算样品的侵蚀渗透指数。侵蚀指数 I_c 和渗透指数 I_p 按式(1)计算。

$$I_{C(P)} = S_{C(P)} / S_0 \quad (1)$$

其中: S_0 为坩埚空腔截面的原始面积; S_C 为耐火材料与渣完全反应的区域面积; S_P 为渗透区域面积。随后, 采用热力学模拟软件 Factsage (6.2 版本)中的 Equilib 和 Viscosity 模块分析侵蚀过程。

2 结果与讨论

2.1 常温物理性能

表 3 为样品常温物理性能。由表 3 可知, 样品 MAT 的显气孔率为 15.82%, 而样品 MA@M 有更高的显气孔率, 达到了 17.34%。相比于样品 MAT, 样品 MA@M 的体积密度更低, 超声波声速则下降了 14%, 常温弹性模量也下降了 18%, 但其常温抗折强度却比对照样 MAT 高出 36%, 而样品 MAT 中 3~1 mm 尖晶石骨料含量为 16%, 尖晶石骨料体积较大且分布不如镁砂骨料广泛, 样品烧制过程中热应力更高且集中, 故形成的微裂纹数量相对样品 MA@M 少但尺寸更大。样品 MA@M 中的尖晶石相随骨料广泛均匀地分布于基质中, 且壳层厚度小, 从而在材料烧结降温阶段因热失配产生数量多、分布广的微裂纹, 同时微裂纹尺寸较小。因此, 样品 MA@M 弹性模量、体积密度及声速较小, 但常温抗折强度较大。

表 3 样品常温物理性能

Table 3 Physical properties of specimens at room temperature

Sample No.	Cold modulus of rupture/MPa	Elastic modulus/GPa	Apparent porosity/%	Bulk density/(g·cm ⁻³)	Speed of ultrasonic sound/(m·s ⁻¹)
MA@M	8.36±0.49	30.06±1.05	17.34±0.50	2.95±0.02	3 095±78
MAT	6.15±0.29	36.79±2.51	15.82±0.85	3.00±0.03	3 600±117

图 3 为样品热膨胀率随温度变化曲线。由图 3 可见, 在升温至 1400 °C 的过程中, 样品 MA@M 与样品 MAT 在 500 °C 的热膨胀率分别为 0.652 和 0.581, 在 1 000 °C 时分别为 1.34 和 1.315, 差别逐渐减小, 而高温段两者的热膨胀率趋近一致, 在 1400 °C 时分别为 1.857 及 1.856。样品 MA@M 中虽然高热膨胀系数的方镁石相含量更高, 但并没有使材料整体热膨胀系数变大, 易于保持材料稳定性, 这主要得益于含包覆结构方镁石—尖晶石耐火材料中细密分布的微裂纹网络, 其部分吸收了方镁石相热膨胀产生的体积变化。

2.2 断裂行为

图 4 为热震前及热震后样品的载荷位移, 常温抗折强度以及常温弹性模量变化曲线。由 4a 可见, 对照组样品 MAT 强度较低但峰后区域长, 可见尖

晶石骨料的加入对于耐火材料具有良好的增韧效果, 但也因为基质内集中分布的较大尺寸微裂纹使试样强度下降。由图 4b 可见, 样品 MA@M 强度较

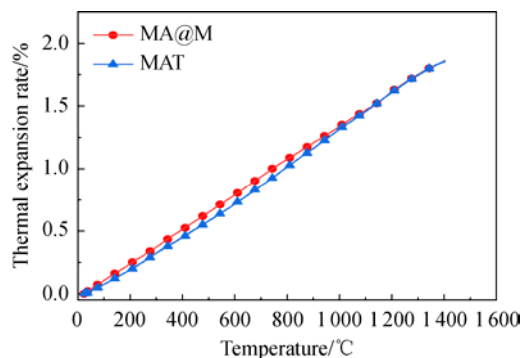
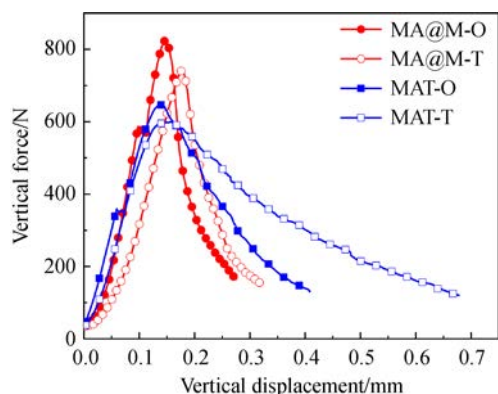


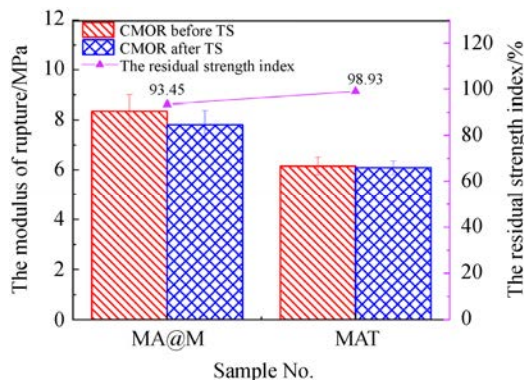
图 3 样品热膨胀率随温度变化曲线

Fig. 3 Change of thermal expansion rate with respect to temperature

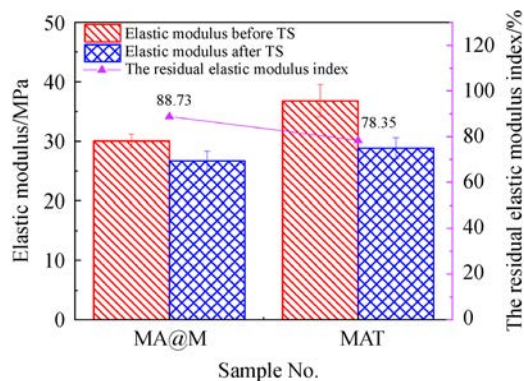
样品 MAT 提高近 30%，而断裂能仅有轻微下降(较样品 MAT 低 16%)。这种现象可以从试样的显微结构中解释。



(a) Force displacement curves



(b) Cold modulus of rupture



(c) Elastic modulus

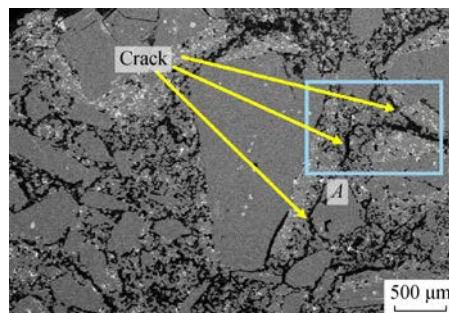
Samples before the thermal shock were labeled as MA@M-O, MAT-O; Samples after the thermal shock were labeled as MA@M-T, MAT-T.

图 4 热震前及热震后样品的载荷位移曲线、常温抗折强度以及常温弹性模量

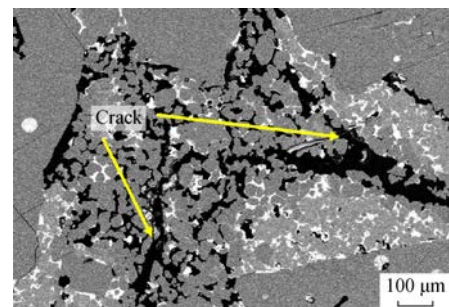
Fig. 4 Force displacement curves, cold modulus of rupture, and elastic modulus at room temperature of specimens before and after thermal shock

图 5 为方镁石-尖晶石耐火材料热震前的显微结构 SEM 照片, 由图 5a、图 5b 可见, 样品 MA@M 中尖晶石含量较少且微小裂纹分布均匀。而由图 5c、

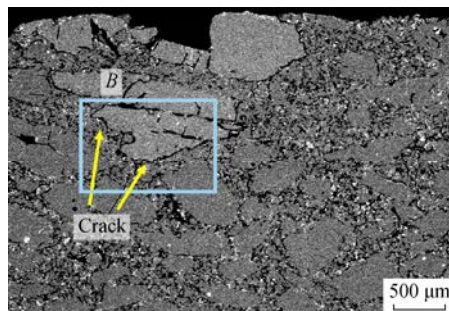
5d 可见, 样品 MAT 中具有较大的微裂纹, 将导致裂纹萌生后更易在微裂纹区产生宏观裂纹, 因而在断裂过程中更易于耗散更多能量。



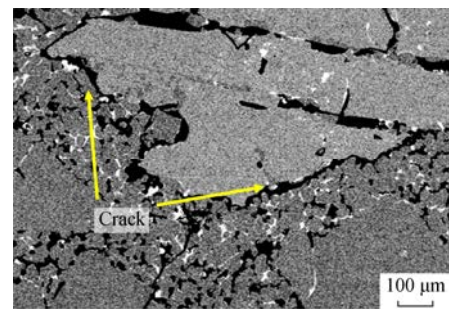
(a) SEM photograph of specimen MA@M



(b) SEM photograph of area A in Fig. 5(a)



(c) SEM photograph of specimen MAT



(d) SEM photograph of area B in Fig. 5(c)

图 5 MA@M 与 MAT 样品显微结构 SEM 照片

Fig. 5 Comparison of the microstructure of MA@M and MAT specimens

图 6 为热震后样品显微结构 SEM 照片。由图 6 可见, 热震冲击过程产生了局部热应力, 将导致方镁石-尖晶石耐火材料样品内部微裂纹进一步延

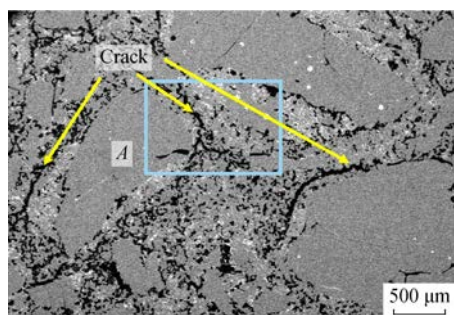
展,并有助于断裂过程区发展,从而耗散更多的能量^[20]。与此同时,热震后 2 组样品的抗折强度和弹性模量均有下降,样品 MA@M 残余强度保持率为 93.45%,略低于样品 MAT 的 98.93%,但热震后其绝对强度为 7.81 MPa,依然高于样品 MAT 原始强度 6.15 MPa,其残余弹性模量保持率为 88.73%,

也高于样品 MAT 的 78.35%,故样品 MA@M 总体热震稳定性更优。

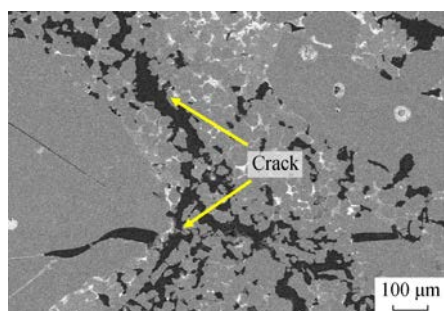
由图 5 可见,5%的尖晶石细粉以包覆层形式随 3~1 mm 镁砂骨料均匀广泛地分布于基质中,高温下,包覆层镁铝尖晶石中所含的杂质 CaO、SiO₂ 相转化为液态,与来自基质中的助烧剂 TiO₂ 共同作用,使包覆层逐渐排出晶粒间气孔、烧结致密,同时,包覆层的尖晶石细粉与镁砂骨料也在这个过程中烧结到了一起,形成了大量 MgO-MgAl₂O₄ 界面。烧成过程降温阶段,在界面处由于方镁石($\alpha=13.5\times10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)与镁铝尖晶石($\alpha=7.6\times10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)热膨胀系数不匹配而产生了大量小尺寸微裂纹,随包覆层分布在镁砂骨料表面,并进一步随着包覆骨料在材料中的广泛分布而形成了微裂纹网络^[5,22]。由于混料过程中颗粒与颗粒,颗粒与搅拌刀之间的刮擦,持续地对骨料表面施加摩擦剪切应力,包覆骨料表面的尖晶石粉部分脱落,较图 1 所示初始包覆骨料包覆层减薄,但整体保持了完整的尖晶石壳层。

由图 6 可见,与原始显微结构相比,热震后样品样品 MA@M 和样品 MAT 中尖晶石包覆层以及尖晶石骨料环向均因热失配产生明显的裂纹。样品 MAT 中由于尖晶石骨料大体积出现,热震过程降温阶段热失配产生的体积收缩量及局部热应力较大,所以骨料周边微裂纹网络清晰且裂纹宽度较大,同时亦可观察到部分骨料破碎现象^[23]。样品 MA@M 中尖晶石以包覆层形式随镁砂骨料广泛分布于基质中,包覆层尺寸小,其热应力集中现象缓解,故样品 MA@M 热震后微裂纹网络分布广泛且尺寸较小。

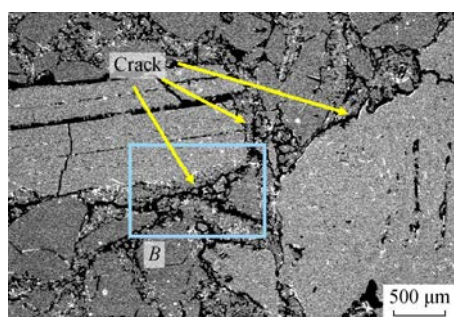
图 7 为热震前后样品的挠度随纵向加载位移变化以及裂纹开口位移随加载时间变化的曲线。由图 7a 和图 7b 可见,两者均随加载位移及时间逐渐增大。样品 MA@M 和样品 MAT 热震前后挠度随加载位移的上升斜率相近,可见断裂过程中相应变形总体相似,但在各自加载终点,样品 MAT 挠度大于样品 MA@M。热震后样品 MA@M 挠度变化较小,而样品 MAT 终态挠度明显增大,这与图 7b 中 CMOD 观察相接近,可见样品 MAT 有更高的致破裂应变,但其受热震冲击影响更大。CMOD 随时间演化可将材料断裂过程总体分为 3 个阶段:1)平台期;2)平缓上升期;3)裂纹扩展线性上升期。样品 MA@M 有更高的强度,其在加载初期 CMOD 有更长的平台期,即在相同初始加载位移下,样品 MA@M 无明显的裂纹开口位移。



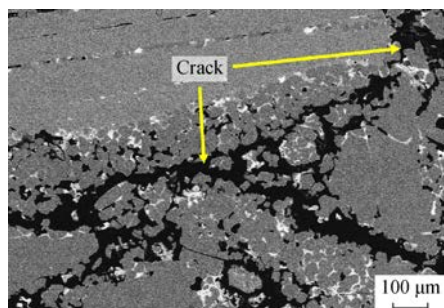
(a) SEM photograph of specimen MA@M



(b) SEM photograph of area C in Fig. 6(a)



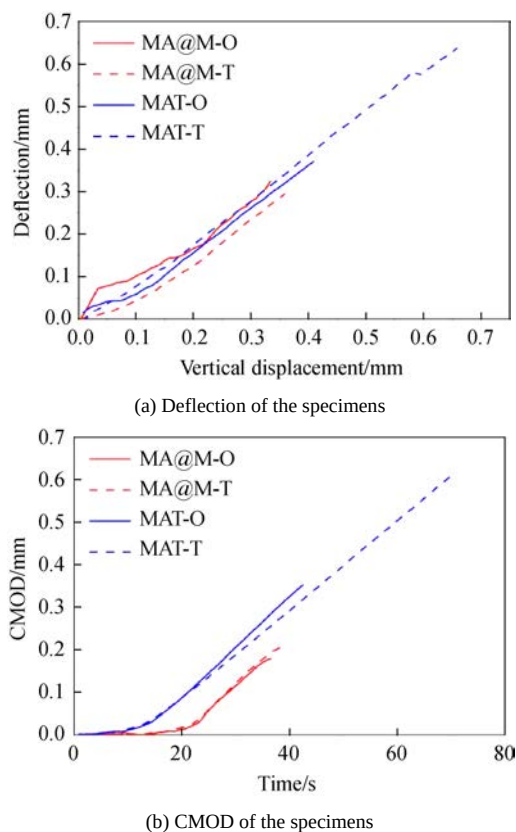
(c) SEM photograph of specimen MAT



(d) SEM photograph of area D in Fig. 6(a)

图 6 样品 MA@M 与样品 MAT 热震后的显微结构 SEM 照片

Fig. 6 Comparison of the microstructure of MA@M and MAT specimens after thermal shock



CMOD is crack mouth opening displacement.

图7 热震前后样品的挠度随纵向加载位移变化以及裂纹开口位移随加载时间变化曲线

Fig. 7 Curves of deflection with vertical loading displacement and crack mouth opening displacement with loading time of the samples before and after thermal shock

图8为不同加载阶段样品水平应变场的演变过程。由图8可见,各材料裂纹均在载荷峰值前萌发于样品底部,在加载中裂纹稳定扩展,逐渐朝上加载点扩展,且多数裂纹扩展发生于峰值后区域。在相同载荷下,样品MA@M应变小于样品MAT。同时,由于微裂纹网络的存在,在裂纹扩展过程中,会引导主裂纹向微裂纹更多的方向拓展,使方镁石-尖晶石耐火材料裂纹路径较脆性耐火材料弯曲,而样品MAT裂纹分支现象更为明显,这是集中较大裂纹分布对裂纹扩展的引导弥散作用引起的。热震后样品,其裂纹弯曲程度、裂纹分支以及应变量均进一步加大。

图9为声发射幅值和声发射归一化累计能量比随加载时间变化曲线,其变化趋势往往被用以指示材料的损毁活度。由图9可见,由于预制微裂纹和断裂过程区的发育,方镁石-尖晶石耐火材料在受载过程中声发射信号密集,裂纹扩展过程稳定,无明显的脆断,且能量主要在峰后区消耗。其中,微裂纹细密分布使样品MA@M峰前不可逆形变相对样品MAT少,近80%的能量在峰后释放。声发射结果显示,样品MAT在较小加载水平已有裂纹萌发,损毁信号分布比较均匀。热震在材料中诱发了更多的微裂纹,热震后2组样品的损毁活度增加且声发射信号随时间分布更为均匀,样品MA@M热震后在载荷峰值前也出现了大量信号。此外,热震

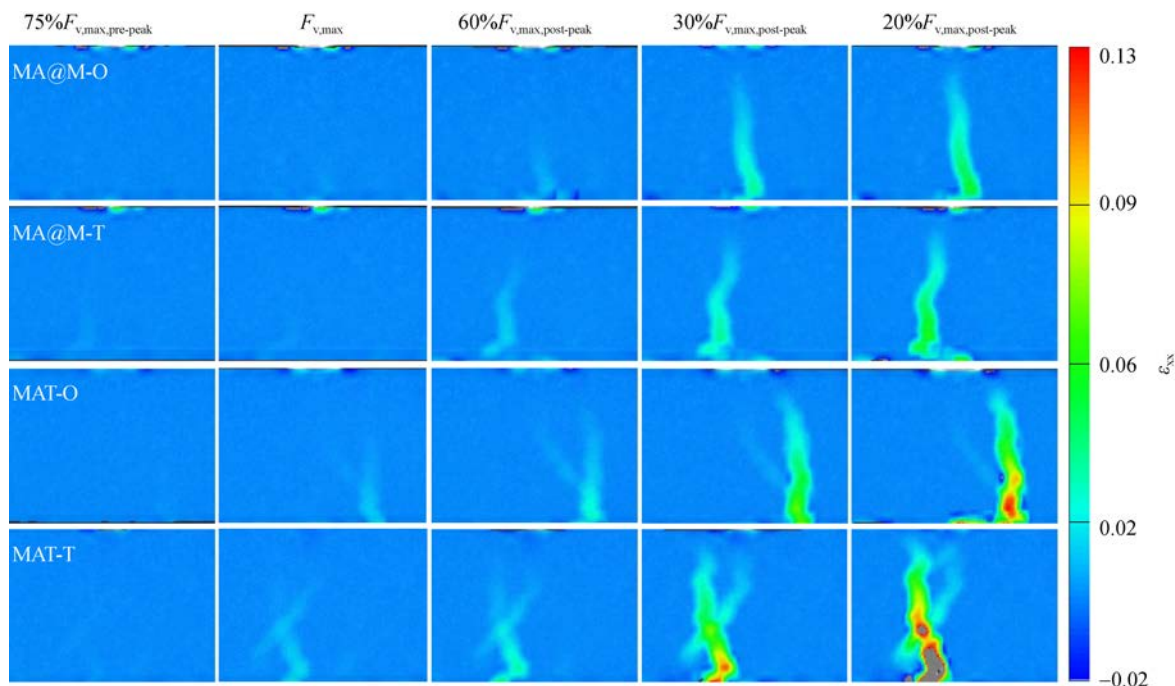


图8 不同加载阶段样品水平应变场的演变过程

Fig. 8 Evolution of horizontal strain field of specimens at different loading stages

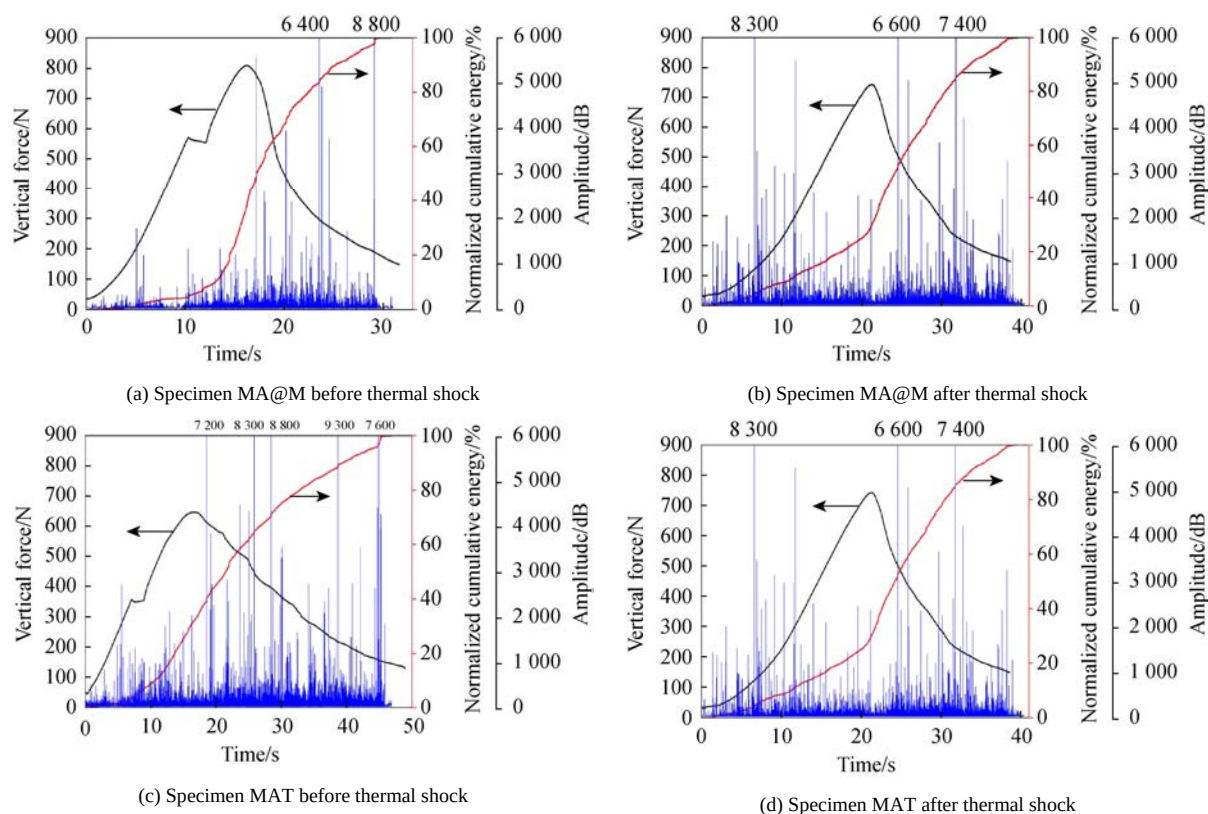


图 9 声发射幅值、归一化累计能量比和纵向载荷随加载时间变化曲线

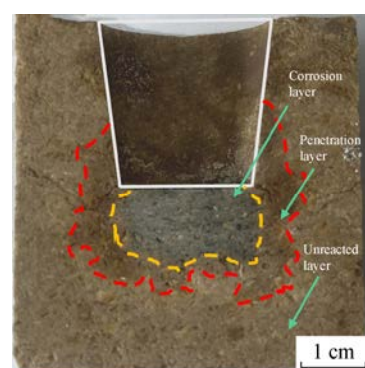
Fig. 9 Variation of acoustic emission amplitude, cumulative energy percentage and vertical force with loading time

前后样品 MAT 声发射能量累计曲线平滑程度更高, 而样品 MA@M 的能量累积上升曲线峰值附近存在斜率的快速上升。结合 DIC 分析结果已知, MA@M 在峰值附近尚未有明显的宏观裂纹产生, 故该快速能量释放多是由于全体积内细密均匀分布的微裂纹间摩擦、变形等产生, 上述微观断裂过程有利于提高包覆结构方镁石-尖晶石耐火材料断裂韧性。

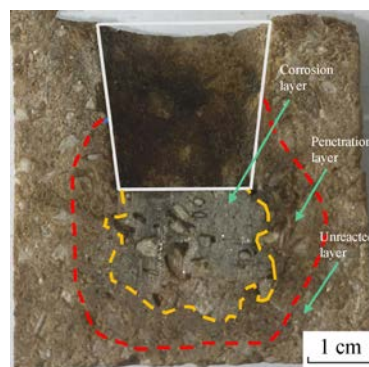
2.3 抗水泥熟料侵蚀性

图 10 水泥熟料于 1 600 °C 静态侵蚀后坩埚样品的剖面照片。由图 10 可见, 整个坩埚由内向外可以分为侵蚀层、渗透层以及原质层, 样品 MA@M 抗侵蚀能力显著优于样品 MAT, 其侵蚀层及渗透层面积远小于样品 MAT。

图 11 为样品 MA@M 及样品 MAT 的侵蚀指数和渗透指数。由图 11 可见, 样品 MA@M 渗透指数为样品 MAT 的 80%, 侵蚀指数则仅为 52%。而由图 10 可以看出, 样品 MA@M 侵蚀层结构相对致密, 而样品 MAT 侵蚀层结构疏松, 侵蚀后的疏松结构在服役过程中易因外力作用而产生剥落, 从而影响方镁石-尖晶石耐火材料服役表现及寿命。



(a) Specimen MA@M



(b) Specimen MAT

图 10 水泥熟料于 1 600 °C 静态侵蚀后坩埚样品的剖面照片
Fig. 10 Photograph of crucible specimen sections after static corrosion of cement clinker at 1 600 °C

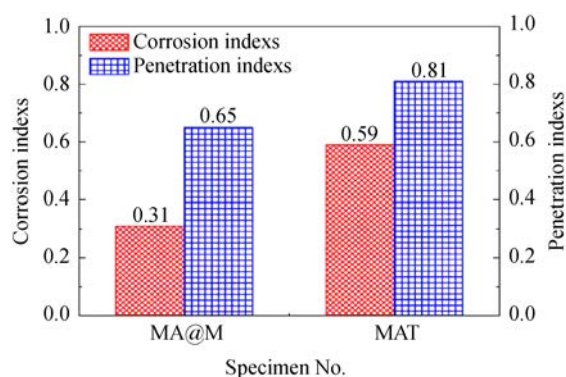
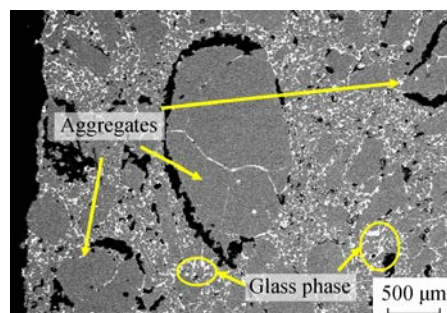


图 11 样品 MA@M 及样品 MAT 的侵蚀指数和渗透指数
Fig. 11 Comparison of corrosion index and penetration index of MA@M and MAT

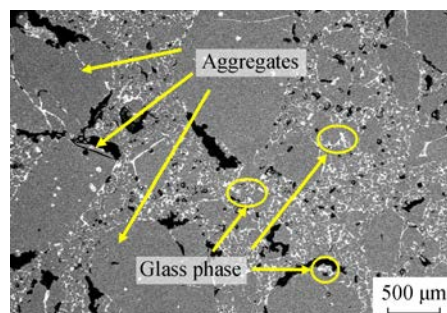
图 12 为样品 MA@M 与样品 MAT 侵蚀层和渗透层的显微结构 SEM 照片。由图 12 可见，水泥熟料中的 CaO/SiO_2 组分易渗透入样品，其中方镁石相与水泥熟料的反应活性很低。根据图 12a 和图 12b 可知，样品 MA@M 在侵蚀层和渗透层中包覆结构与水泥熟料发生反应，尖晶石包覆层蚀损。但由于样品 MA@M 尖晶石含量少、包覆层厚度小且分布均匀，尖晶石与熟料反应生成的液相量较少，故其侵蚀深度较含尖晶石骨料的样品 MAT 浅、微观结构损伤较小。越是靠近渗透层，样品 MA@M 包覆结构越完整。同时， CaO/SiO_2 含量(图 12 中的玻璃相)也随着深度的增加逐渐减少。因为尖晶石相不仅能与水泥熟料中的液相反应，也能与水泥熟料中的硅酸二钙和硅酸三钙发生反应^[24]，样品 MAT 中尖晶石骨料与水泥熟料反应多且集中，侵蚀层及渗透层内可观察到尖晶石骨料部分熔损、体积变小的现象^[25]。

采用 Factsage 软件的 Equilib 和 Viscosity 模块，模拟了 1 600 °C 条件下水泥熟料向材料侵蚀渗透过程，两者相互反应形成的物相、液相以及黏度变化。其中： α 被用于表示反应度，其值为材料质量分数相对材料与水泥熟料质量分数总和的比值。当 $\alpha=0$ 时，表示反应物均为材料； $\alpha=1$ 表示反应物均为水泥熟料； $\alpha=0.5$ 则表示反应物为 50% 的材料与 50% 的水泥熟料。

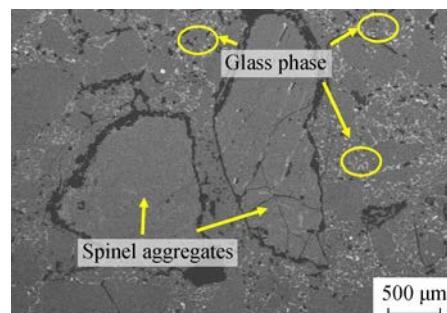
图 13 为样品 MA@M 和样品 MAT 与水泥熟料于 1 600 °C 反应后的理论物相组成以及黏度随反应度 α 变化曲线。由图 13 可见：在 $\alpha=0$ 时，样品 MA@M 未发生侵蚀，其高温下液相含量为 6.4%；随着 α 的逐渐增大，水泥熟料渣量逐渐增多，其液相含量逐渐增加；在 $\alpha=0.3$ 左右，液相量达到了 35.39%，但随着 Ca_2SiO_4 和 Ca_3SiO_5 的出现，增速逐渐减缓；在



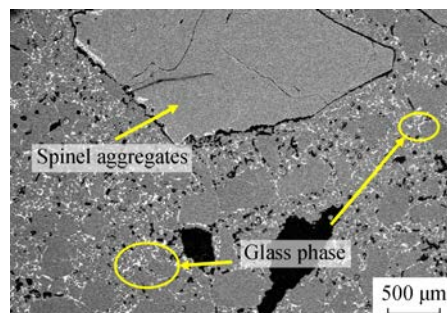
(a) Corrosion layer in specimen MA@M



(b) Penetration layer in specimen MA@M



(c) Corrosion layer in specimen MAT



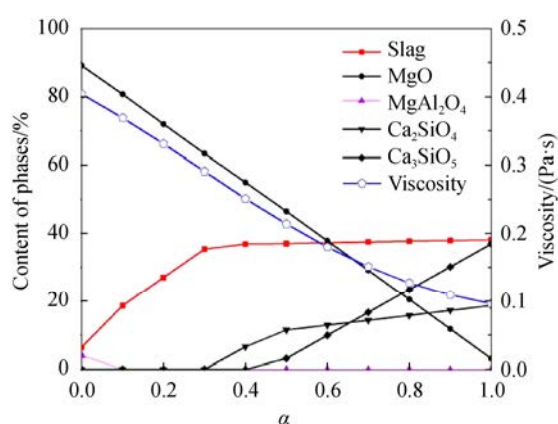
(d) Penetration layer in specimen MAT

图 12 样品 MA@M 与样品 MAT 侵蚀层和渗透层代表性显微结构 SEM 照片

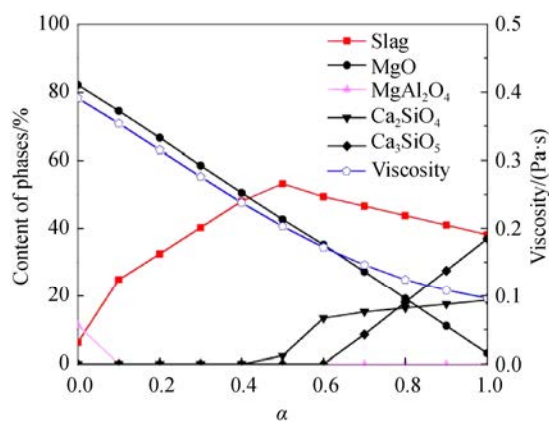
Fig. 12 SEM images of representative microstructures of corrosion layer and penetration layer of specimens MA@M and MAT

$\alpha=0.5$ 时增加到 37.05%；在 $\alpha=0.8$ 时，液相量为 37.93%。样品 MAT 中液相含量先是从 $\alpha=0$ 时的 7.39% 开始增加，在 $\alpha=0.3$ 时液相量达到 40.25%， $\alpha=0.5$ 左右时液相量为 53.18%，此后随着 Ca_2SiO_4 和 Ca_3SiO_5 的出现，液相量逐渐减少，在 $\alpha=0.8$ 时

其液相量为 43.78%, 仍然略高于样品 MA@M。在相同水泥熟料含量时, 样品 MAT 总液相量多于样品 MA@M。另外, 2 组样品中 MgO 以及 MgAl_2O_4 的含量随 α 增大逐渐减少, 且 MgO 含量基本为线性降低。而 2 组样品中 MgAl_2O_4 在 $\alpha=0.1$ 时就已经完全反应, 说明尖晶石与水泥熟料的反应活性很高, 而方镁石较少参与反应。观察 2 组样品与水泥熟料反应产生渣相的变化, 在相同 α 值时样品 MA@M 渣相含量以及黏度始终高于样品 MAT。由此可见, 样品 MAT 因尖晶石含量更高, 在与水泥熟料的反应过程中产生了更多低黏度液相, 致使水泥熟料的侵蚀和渗透深度都高于样品 MA@M。



(a) Specimen MA@M



(b) Specimen MAT

图 13 样品 MA@M 和样品 MAT 与水泥熟料于 1 600 °C 反应后的理论物相组成以及黏度随反应度 α 变化曲线

Fig. 13 Theoretical phase composition and viscosity curves of specimens MA@M and MAT specimens after reaction with cement clinker at 1 600 °C as a function of reactivity α

3 结论

1) 与含预合成尖晶石骨料的方镁石-尖晶石耐火材料 MAT 相比, 样品 MA@M 中 Al_2O_3 含量仅为

样品 MAT 一半, 尖晶石包覆于镁砂骨料表面且随镁砂骨料均匀分布在基质中, 其余成分均保持一致。

2) 样品 MAT 由于尖晶石骨料分布集中且体积大, 物相热失配更易形成较大尺寸的局部微裂纹。而由于尖晶石含量及分布形式的改变, 样品 MA@M 中则产生均匀分布的细小微裂纹网络, 同时由于氧化镁含量增高了 5%, 其强度提高了 30% 左右, 以及抗裂纹萌发能力提高, 在加载的峰后区域才出现宏观裂纹。并且, 样品 MA@M 其弹性模量保持率高出 13% 左右, 强度保持率仅低于样品 MAT 6% 左右且热震后强度仍高于样品 MAT 的未热震强度, 总体而言热震稳定性更优。

3) 此外, 随着尖晶石含量的下降, 样品 MA@M 中尖晶石与熟料反应生成的液相量较少, 且黏度较高, 其侵蚀指数为样品 MAT 的 53%, 渗透指数为样品 MAT 的 80%, 表现出较好的抗侵蚀/渗透能力, 缓解了材料因侵蚀造成的结构失稳。

参考文献:

- [1] 李国华, 田志强, 陈树江, 等. 水泥窑烧成带用方镁石-尖晶石砖的研究[J]. 材料导报: 纳米与新材料专辑, 2014, 28(S1): 328-330.
LI Guohua, TIAN Zhiqiang, CHEN Shujiang, et al. Mater Rep(in Chinese), 2014, 28(S1): 328-330.
- [2] ZHOU W, YAN W, MA S, et al. Degradation mechanisms of periclase-magnesium aluminate spinel refractory bricks used in the upper transition zone of a cement rotary kiln[J]. Constr Build Mater, 2021, 272: 121617.
- [3] TONG S, ZHAO J, ZHANG Y, et al. Corrosion mechanism of Al-MgO-MgAl₂O₄ refractories in RH refining furnace during production of rail steel[J]. Ceram Int, 2020, 46(8): 10089-10095.
- [4] 刘锡俊. 水泥窑用方镁石-尖晶石砖应用进展[J]. 耐火材料, 2000, 34(2): 112-114.
LIU Xijun. Refractories(in Chinese), 2000, 34(2): 112-114.
- [5] 陈娜. 方镁石-尖晶石质耐火材料的制备及其挂窑皮性能的研究[D]. 武汉科技大学, 2013.
CHEN Na. The preparation of periclase-spinel refractories and the study for its cement clinker coating performance(in Chinese, dissertation). Wuhan University of Science and Technology, 2013.
- [6] LIU G, LI N, YAN W, et al. Composition and microstructure of a periclase-composite spinel brick used in the burning zone of a cement rotary kiln[J]. Ceram Int, 2014, 40(6): 8149-8155.
- [7] 汪厚植, 顾华志, 巫云祥, 等. 利用煅烧镁铝尖晶石制造方镁石-尖晶石砖的研究[J]. 武汉钢铁学院学报, 1991, 14(2): 172-177.
WANG Houzhi, GU Huazhi, WU Yunxiang, et al. J Wuhan Univ Sci Technol(in Chinese), 1991, 14(2): 172-177.
- [8] 张平宣, 胡凡. 方镁石-尖晶石砖的生产及在水泥窑上的使用[J]. 武汉冶金科技大学学报, 1999, 022(3): 245-247.
ZHANG Pingxuan, HU Fan. J Wuhan Univ Sci Technol(in Chinese), 1999, 022(3): 245-247.
- [9] DAI Y, LI Y, JIN S, et al. Mechanical and fracture investigation of magnesia refractories with acoustic emission-based method[J]. J Eur Ceram Soc, 2020, 40(1): 181-191.

- [10] 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.
ZHANG Daoyun, XIAO Guoqing, JIANG Mingxue, et al. Refractories(in Chinese), 2012, 46(4): 249–253.
- [11] 师素环, 王宝玉, 蒋明学, 等. 大型干法水泥回转窑过渡带用镁铝尖晶石砖的损毁机理[J]. 耐火材料, 2006, 40(6): 419–42.
SHI Suhuan, WANG Baoyu, JIANG Mingxue, et al. Refractories(in Chinese), 2006, 40(6): 419–42.
- [12] 张根亨, 李新路, 刘昭, 等. 镁铝尖晶石加入量及粒度对镁铝尖晶石砖性能的影响[C]//第十七届全国耐火材料青年学术报告会, 洛阳, 2020: 172–176.
ZHANG Genting, LI Xinlu, LIU Zhao, et al. Influence of addition amount and particle size of magnesia-spinel on the properties of magnesia-spinel bricks. The 17th National Youth Conference of Refractory, Luoyang, 2020: 172–176.
- [13] 陈永强. 直接结合镁铝砖的研究[D]. 唐山: 河北理工大学, 2005.
CHEN Yongqiang. Study of direct bonded magnesium-aluminium bricks(in Chinese, dissertation). Tangshan: Hebei Polytechnic University, 2005.
- [14] MI Y, XU Y, LI Y, et al. Fabrication and thermal shock behavior of ZrO_2 toughened magnesia aggregates[J]. Ceram Int, 2021, 47(18): 26475–26483.
- [15] MA S, SHI K, XIA Y, et al. Effect of modified MgO aggregates on mechanical properties of magnesium aluminate spinel refractories[J]. Ironmak Steelmak, 2020, 47(8): 11063–11071.
- [16] GHANBARNEZHAD S, NEMATI A, BAVAND-VANDCHALI M, et al. New development of spinel bonded chrome-free basic brick[J]. J Chem Eng Mater Sci, 2013, 4(1): 7–12.
- [17] 林小丽. 轻量化方镁石-方镁石-尖晶石耐火材料的组成、结构与性能研究[D]. 武汉: 武汉科技大学, 2017.
LIN Xiaoli. Research on Composition, Structure and properties of lightweight periclase-spinel refractories(in Chinese, dissertation). Wuhan: Wuhan University of Science and Technology, 2017.
- [18] 林小丽, 鄢文, 陈庆洁, 等. 不同尖晶石含量多孔方镁石-尖晶石陶瓷的抗水泥熟料侵蚀性能[J]. 机械工程材料, 2016, 40(8): 58–61, 66.
LIN Xiaoli, YAN Wen, CHEN Qingjie, et al. Mater. Mech. Eng(in Chinese), 2016, 40(8): 58–61+66.
- [19] YAN J, YAN W, SCHAFFÖNER S, et al. Effect of microporous magnesia aggregates on microstructure and properties of periclase-magnesium aluminate spinel castables[J]. Ceram Int, 2021, 47(5): 6540–6547.
- [20] DAI Y, GRUBER D, HARMUTH H, et al. Observation and quantification of the fracture process zone for two magnesia refractories with different brittleness[J]. J Eur Ceram Soc, 2017, 37(6): 2521–2529.
- [21] 戴亚洁, 李亚伟, 金胜利. 耐火材料力学行为表征方法的研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2019, 47(8): 1089–1094.
DAI Yajie, LI Yawei, JIN Shengli. J Chin Ceram Soc, 2019, 47(8): 1089–1094.
- [22] AKSEL C, WARREN P D. Thermal shock parameters [R,R'and R''] of magnesia-spinel composites[J]. J Eur Ceram Soc, 2003, 23(2): 301–308.
- [23] GRASSET-BOURDEL R, ALZINA A, HUGER M, et al. Influence of thermal damage occurrence at microstructural scale on the thermomechanical behaviour of magnesia-spinel refractories[J]. J Eur Ceram Soc, 2012, 32(5): 989–999.
- [24] PENG W, CHEN Z, YAN W, et al. Advanced lightweight periclase-magnesium aluminate spinel refractories with high mechanical properties and high corrosion resistance[J]. Constr Build Mater, 2021, 291(1383): 123–388.
- [25] WU G, YAN W, SCHAFFONER S, et al. Effect of magnesium aluminate spinel content of porous aggregates on cement clinker corrosion and adherence properties of lightweight periclase-spinel refractories[J]. Constr Build Mater, 2018, 185(OCT.10): 102–109.