

氧化钛对镁砂抗热震性能及抗渣渗透性能的影响

李真真¹, 徐义彪¹, 王庆虎¹, 朱天彬¹, 戴亚洁¹, 周 芬², 徐 超²

(1. 武汉科技大学, 省部共建耐火材料与冶金国家重点实验室, 武汉 430081; 2. 武汉钢铁集团耐火材料有限公司, 武汉 430082)

摘 要: 为改善镁砂抗水化性能、抗热震性能及抗熔渣渗透性能, 在轻烧氧化镁粉中添加 1% (质量分数)、2% 及 3% 的 TiO_2 微粉制备镁质复合材料, 研究了 TiO_2 含量对材料烧结行为、显微结构及各性能的影响。结果表明: 随 TiO_2 添加量增加, 游离 CaO 及部分 MgO 相继转化为 CaTiO_3 及 Mg_2TiO_4 相, 且 MgO 晶粒尺寸增大, 样品抗水化性能显著提高。 CaTiO_3 及 Mg_2TiO_4 晶间相的形成降低了样品的热膨胀系数, 诱导裂纹发生偏转, 因此, 样品的抗热震性能也随 TiO_2 增加逐步提高。此外, 添加 1% 的 TiO_2 样品, 因 MgO 晶粒增大及高稳定性的 CaTiO_3 晶间相形成, 抗渣性能明显提高。然而, 进一步增加 TiO_2 , 低稳定性的 Mg_2TiO_4 晶间相的生成显著降低了样品的抗渣渗透性能。

关键词: 氧化镁; 游离氧化钙; 氧化钛; 抗水化性能; 抗热震性能; 抗渣渗透性能

中图分类号: TQ175 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)03-0602-08

网络出版时间: 2023-02-08



Effect of TiO_2 on Thermal Shock Resistance and Slag Penetration Resistance of Magnesite

LI Zhenzhen¹, XU Yibiao¹, WANG Qinghu¹, ZHU Tianbin¹, DAI Yajie¹, ZHOU Fen², XU Chao²

(1. The State Key Laboratory of Refractories and Metallurgy, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China;
2. Wugang Refractory Co. Ltd., Wuhan 430082, China)

Abstract: To improve the resistance to hydration, thermal shock and slag penetration of magnesite, a magnesite based composite was prepared via adding TiO_2 powder (i.e., 1% (in mass fraction), 2% and 3%) into a light burned magnesite powder. The effect of TiO_2 content on the sintering behavior, microstructure and properties of the composite was investigated. The results show that free CaO and some MgO transform into CaTiO_3 and Mg_2TiO_4 and the size of MgO grains increases as TiO_2 addition increases, leading to an improvement in the hydration resistance. The formed CaTiO_3 and Mg_2TiO_4 phases reduce the thermal expansion coefficient and induce the crack deflection as TiO_2 content increases, therefore improving the thermal shock resistance of the specimens. Besides, as 1% TiO_2 is added, the slag penetration resistance of the specimens is enhanced due to the increase in MgO grain size and the formation of high stable intergranular CaTiO_3 phase. However, the further increasing TiO_2 content reduces the slag penetration resistance due to the formation of low stable Mg_2TiO_4 phase at MgO grain boundaries.

Keywords: magnesium oxide; free calcium oxide; titanium oxide; hydration resistance; thermal shock resistance; slag penetration resistance

镁砂具有熔点高(约 2 800 °C)及抗碱性渣侵蚀性能优良的特点, 是炼钢转炉、钢包和其他工业冶金炉衬广泛使用的一种耐火原料^[1-4]。生产过程中

采用高品质菱镁矿是制备高性能镁砂的关键, 在我国, 隐晶质菱镁矿生产的镁砂因 Fe_2O_3 和 SiO_2 含量很低, 具有良好的化学稳定性和热机械性能。然而,

收稿日期: 2022-10-12。 修订日期: 2022-10-28。

基金项目: 国家自然科学基金联合基金重点项目(U1908227); 湖北省重点研发计划(2020BHB010)。

第一作者: 李真真(1997—), 女, 硕士研究生。

通信作者: 徐义彪(1986—), 男, 博士, 副教授。

Received date: 2022-10-12. Revised date: 2022-10-28.

First author: LI Zhenzhen (1997—), female, Master candidate.

E-mail: zhenzhen_li97@163.com

Correspondent author: XU Yibiao (1986—), male, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: xuyibiao@wust.edu.cn

这种镁砂含有一定量游离 CaO, 抗水化性能较差, 限制了其使用^[5]。此外, 镁砂原料还存在抗热震性能和抗熔渣渗透性能差的固有缺点, 缩短了镁质炉衬耐火材料的使用寿命^[6-8]。

引入适当的氧化物添加剂, 可以有效提高镁砂的抗水化性能。在镁砂中添加 NiO, 高温下 NiO 将固溶于 MgO 晶格中, 降低镁砂的水化速率^[9]。Ding 等^[10]发现, 添加 Al₂O₃ 的镁砂晶间原位形成了尖晶石相, 进而有效抑制了镁砂水化过程。Hu 等^[11]在镁砂中引入 ZrO₂, 利用 ZrO₂ 将游离 CaO 转变为 CaZrO₃ 高抗水化相, 显著提高了镁砂的抗水化性能。文献[12-13]研究表明, 添加 MgAl₂O₄、ZrO₂ 和 Al₂TiO₅ 等氧化物是有效的措施。引入的 MgAl₂O₄ 和 ZrO₂ 相分布于 MgO 晶界并产生“钉扎效应”, 诱导裂纹发生偏转, 可以有效提高镁砂的抗热震性能。引入 Al₂TiO₅ 则能显著降低镁砂的热膨胀系数, 使得镁砂抗热震后的残余抗折强度显著提高^[14]。此外, 抗侵蚀实验表明, 炉渣成分及镁砂显微结构是影响镁砂抗渗透性能的关键因素。Zhang 等^[15]研究表明, 降低渣中 CaO/SiO₂ 质量比会促进侵蚀过程低熔相的形成, 加速熔渣对镁砂的渗透过程。Mukai 等^[16]研究了高温下熔渣在不同镁砂中的渗透过程, 发现气孔率及孔径的增加均会加剧高温熔渣对镁砂的渗透。Zhang 等^[17]发现, 熔渣主要沿致密镁砂的 MgO 晶界渗透, 因而晶粒较大且 MgO 晶间低熔相较少的镁砂具有更高的抗渣渗透性能。基于上述研究工作, 认为 TiO₂ 可能是含游离 CaO 镁砂合适的添加剂。首先, TiO₂ 烧结过程会与 CaO 反应生成 CaTiO₃, 消除镁砂中游离 CaO, 提高其抗水化性能^[11]。其次, TiO₂ 与 MgO 反应生成 Mg₂TiO₄ 相将促进镁砂致密化及 MgO 晶粒长大^[18], 有可能减缓熔渣对镁砂的渗透。最后, 生成的 CaTiO₃ 及 Mg₂TiO₄ 相分布于 MgO 晶界处, 可诱导裂纹偏转, 提高镁砂抗热震性能。

本工作将 TiO₂ 微粉引入到含游离 CaO 的轻烧氧化镁粉中, 系统研究了 TiO₂ 对镁砂烧结行为、物相组成、显微结构、抗水化性能、抗热震性能和抗熔渣渗透性能的影响。

1 实验

1.1 样品制备

以轻烧 MgO 粉体[(D₅₀=15.1 μm, w(MgO)≥96.06% (质量分数); w(CaO)=0.97%, w(SiO₂)=0.05%, w(Fe₂O₃)=0.07%, w 为质量分数, 烧失量为 1.97%]

和 TiO₂ 粉体[锐钛矿型, D₅₀=1.98 μm, w(TiO₂)≥99%]为原料、无水乙醇稀释的质量分数为 10% 的树脂为结合剂, 设计了 TiO₂ 质量分数为 0、1% (质量分数)、2% 及 3% 的 4 组样品, 并分别标记为样品 MT0、样品 MT1、样品 MT2 和样品 MT3。首先, 采用机械球磨法得到复合粉体, 球磨时间为 12 h, 球磨介质为无水乙醇。然后, 将干燥后的混合粉过 100 目筛(筛孔尺寸为 150 μm), 放入混合机内, 并喷入 10% 的结合剂, 混合均匀后在 100 MPa 压力下成型为尺寸 φ50 mm×10 mm 的素坯。最后将坯体在 1600 °C 条件下保温 3 h 烧成, 制得镁质复合材料样品。

1.2 样品表征

采用 Archimedes 排水法测定样品的体积密度和显气孔率。采用 X'Pert Pro 型 X 射线衍射仪检测样品的物相组成, 测试条件: Cu 靶, K_α 射线, 工作电压 40 kV, 扫描速率为 1(°)/min, 测试温度为 16 °C。采用 Nova Nano SEM400 型扫描电子显微镜观察样品的显微结构并结合 IE 350 Pental FET X-3 型能谱仪对样品微区成分进行分析。采用 402 Expedis Classic 型热膨胀仪测量样品的热膨胀系数, 测试条件: 升温速率为 5 °C/min。

采用油冷法测定样品的抗热震性能^[19]。将尺寸为 3 mm×4 mm×34 mm 的条状样品置于马弗炉中, 在空气中加热至 1100 °C 并保温 10 min, 然后取出迅速放入油中急冷。采用三点弯曲测定各样品热冲击前后的抗折强度, 测试跨距为 30 mm, 加载速率为 0.5 mm/min, 取 8 个样品的平均值。

为测试样品抗水化性能, 将尺寸 φ20 mm×10 mm 的样品放入高压釜中, 并在 134 °C 条件下将高压釜加热至 0.14 MPa。保持该压力和温度 3 h 后, 将样品在 110 °C 的烘箱中烘干。通过样品质量分数增加比表征样品的抗水化性能^[20]。

通过座滴法测试样品的抗熔渣渗透性能^[21]。将 13 mm×13 mm×2 mm 的样品抛光, 制得光滑的基底。随后, 将组成如表 1 所示的炉渣放在基板中央, 并送入管式炉内(TA-Z16B01, 天津中环电炉股份有限公司, 中国)。随后, 按图 1 所示的升温制度将管式炉从室温加热至 1500 °C, 并在此温度下保温 10 min。

表 1 渣的化学组成

Table 1 Chemical compositions of the slag

w/%

Al ₂ O ₃	MgO	CaO	SiO ₂	Na ₂ O	FeO	TiO ₂	MnO
2.87	7.56	49.07	14.46	0.54	23.74	0.69	1.07

w—Mass fraction.

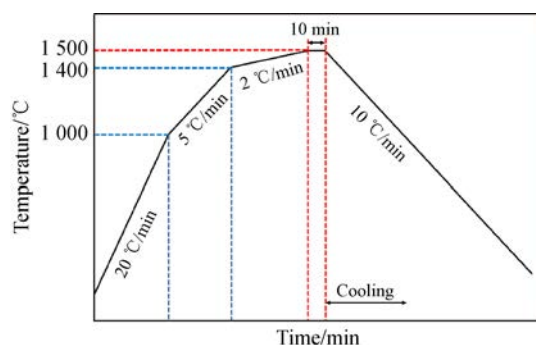


图1 熔渣渗透实验升温制度

Fig. 1 Heating rule of the slag penetration experiment

2 结果与讨论

2.1 物相组成

图2为样品经1600℃烧结后的XRD谱。由图2可知,因轻烧MgO粉体纯度较高,不含TiO₂的样品MT0中仅检测到方镁石相(JCPDS 01-089-4248)的衍射峰。添加1%TiO₂的样品中,除方镁石主晶相外,还检测到新生成的CaTiO₃相(JCPDS 01-082-0228),说明高温下TiO₂与CaO间发生了如式(1)的化学反应^[22]。进一步增加TiO₂的添加量,样品中还出现了Mg₂TiO₄相(JCPDS 00-002-1032),且随TiO₂添加量的增加,Mg₂TiO₄相衍射峰强度也随之增加。

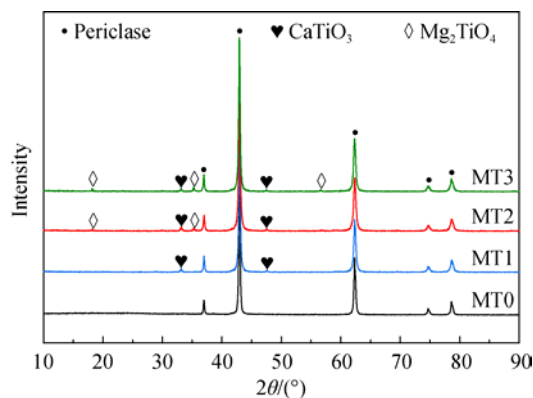
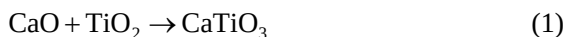
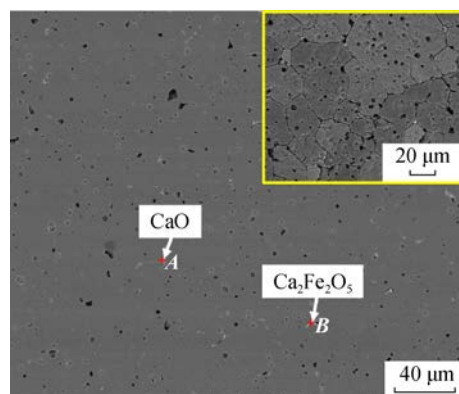


图2 样品经1600℃烧结后的XRD谱

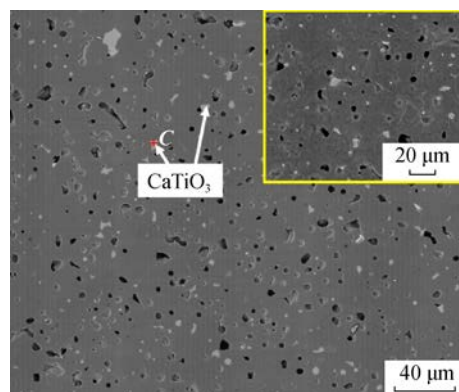
Fig. 2 XRD patterns of the specimens fired at 1600 °C

2.2 显微结构及烧结性能

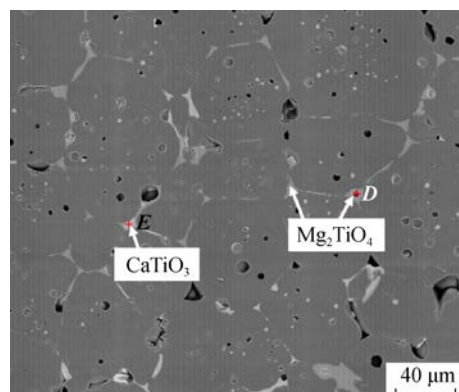
样品经1600℃烧结后的SEM照片如图3所示,相应各点的EDS分析结果见表2。由图3可以看出,样品MT0结构较致密,仅存在少量气孔,方镁石晶粒尺寸主要介于10~30 μm之间;样品MgO晶界处存在少量游离CaO相,但因其含量较低,未能在XRD谱中观察到方钙石的衍射峰。添加1%的TiO₂样品中,游离CaO基本消失,同时



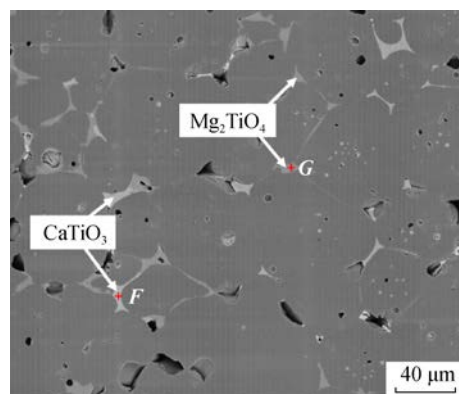
(a) MT0



(b) MT1



(c) MT2



(d) MT3

图3 样品的显微结构照片

Fig. 3 SEM micrographs of the specimens

表 2 图 3 中相应各点的 EDS 结果
Table 2 EDS results of the corresponding phases
of points shown in Fig. 3

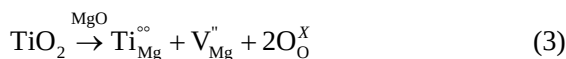
Points	O	Mg	Ca	Ti	Fe	Si
A	51.42	10.12	36.72		0.05	0.60
B	35.87	5.92	28.65		27.64	
C	50.07	1.43	22.46	23.76	0.28	1.41
D	48.79	32.79	0.04	16.77	1.60	
E	49.34	0.53	23.92	26.05	0.17	
F	49.80	0.82	23.42	25.76	0.19	
G	46.89	33.90	0.02	17.80	1.39	

x—Mole fraction.

MgO 晶界处生成新相 CaTiO_3 。进一步增加 TiO_2 的添加量, 除 CaTiO_3 相外, MgO 晶界处还出现了 Mg_2TiO_4 相, 且其含量随 TiO_2 的增加而增多, 这与 XRD 测试结果相一致。此外, 如表 3 所示, 随 TiO_2 含量的增加, 样品 MgO 晶粒尺寸呈增大趋势。样品 MT0、MT1、MT2 及 MT3 的平均 MgO 晶粒尺寸分别为 20.3、25.0、48.4 μm 和 47.9 μm 。

基于上述结果可知, 当样品中 TiO_2 为 1% 时, TiO_2 仅与 CaO 反应生成 CaTiO_3 ; 当 TiO_2 为 2% 或更多时, 游离 CaO 均转化为 CaTiO_3 , 剩余 TiO_2 与 MgO 发生如式(2)的反应生成 Mg_2TiO_4 相。上述反应及新生物相对样品的显微结构及致密性影响显著(表 2)。对于 MT1 样品, 高熔点 CaTiO_3 相(2 000 $^{\circ}\text{C}$)

的形成阻碍了烧结过程, 降低了样品致密性^[23]。而当 TiO_2 为 2% 时, 剩余 TiO_2 通过反应式(3)固溶于 MgO, 超过固溶限度(0.3%)的 TiO_2 则与 MgO 反应生成 Mg_2TiO_4 相, 促进了传质及晶粒长大, 有效提高样品的致密性^[18]。随着 TiO_2 增加至 3%, 过多晶间 Mg_2TiO_4 相形成阻碍了 MgO 的晶界移动及长大, 样品致密性略有降低。



2.3 力学性能及抗热震性能

图 4 为各样品抗热震实验前后的抗折强度及残余抗折强度保持率。由图 4 可以看出, 抗热震实验前, 随着 TiO_2 含量从 0 增加到 3%, 样品的抗折强度从 161.4 MPa 逐渐下降至 113.6 MPa。添加 1% 的 TiO_2 后, 样品致密性下降, MgO 晶粒长大, 导致样品的抗折强度降低^[24]。进一步增加 TiO_2 添加量, 样品强度的下降主要是由于 MgO 晶粒尺寸显著增大所致^[25]。然而, 抗热震实验后, 随 TiO_2 含量从 0 增加至 3%, 样品的残余抗折强度及残余抗折强度保持率分别从 24.2 MPa 及 15.1% 逐步增加至 36.9 MPa 及 32.1%。

依据热弹性理论, 陶瓷材料的抗热震性能与其热膨胀系数密切相关^[14]。由图 5 可知, 增加 TiO_2 含

表 3 样品的平均 MgO 晶粒尺寸、体积密度、气孔率及相对密度
Table 3 Mean MgO grain size, bulk density, porosities and relative density of the specimens

Sample No.	Mean MgO grain size/ μm	Bulk density/($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	Apparent porosity/%	Closed porosity/%	Relative density/%
MT0	20.3	3.41	0.7	3.5	95.89
MT1	25.0	3.37	0.8	5.4	93.81
MT2	48.4	3.42	0.4	4.4	95.14
MT3	47.9	3.42	0.4	5.0	94.64

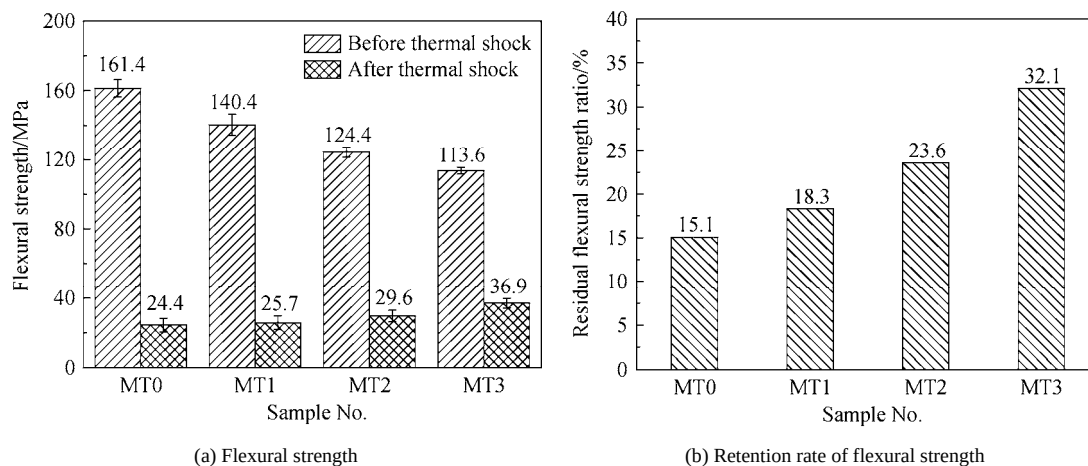


图 4 样品热震实验前后抗折强度和残余抗折强度保持率
Fig. 4 Flexural strength and retention rate of flexural strength of the specimens

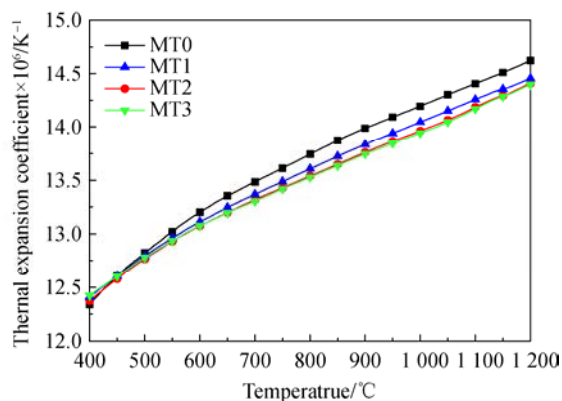


图5 样品的热膨胀系数

Fig. 5 Thermal expansion coefficient of the specimens

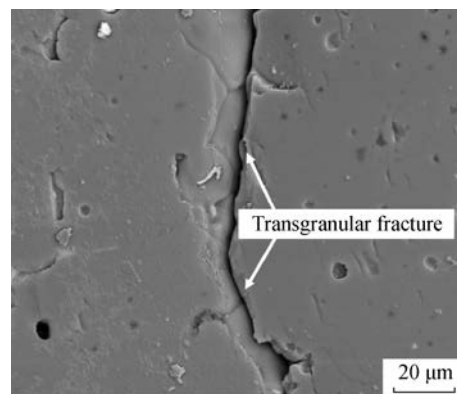
量可以有效降低样品的热膨胀系数,这是因为相较 MgO ($13.8 \times 10^{-6}/K$), 新生成的 $CaTiO_3$ ($12.2 \times 10^{-6}/K$) 及 Mg_2TiO_4 ($10.1 \times 10^{-6}/K$) 相的热膨胀系数更低^[26–27]。为此,热冲击下 TiO_2 含量较高的样品表面产生的热应力更小,有利于改善样品的抗热震性能。此外,热应力条件下,裂纹扩展方式是影响陶瓷材料抗热震性能的另一个关键因素^[28–29]。由图6可见,抗热震实验后,未添加 TiO_2 的 MT0 样品表面裂纹较粗且路径较直,扩展方式以穿晶断裂为主。而添加 TiO_2 样品表面裂纹较细小,且由于 $CaTiO_3$ 和 Mg_2TiO_4 晶间相与 MgO 热膨胀系数不匹配,晶界处形成残余应力,诱导裂纹偏转^[27],裂纹扩展以沿晶断裂为主。裂纹偏转增加了裂纹扩展路径,吸收了更多断裂能量,进而提高了样品的抗热震性能^[29]。

2.4 抗水化性能

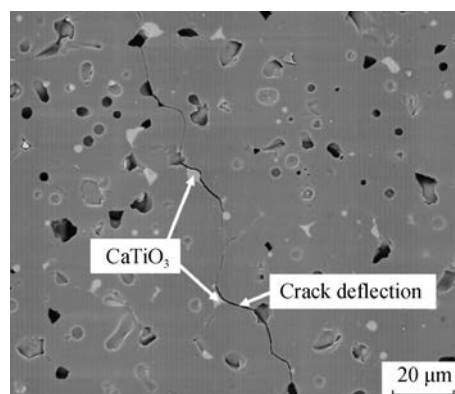
图7为抗水化试验后样品的质量增加率。由图7可以看出,当引入 1% 的 TiO_2 后,样品的质量增加率从 1.16% 迅速降低至 0.37%; 进一步增加 TiO_2 , 样品质量增加率也略有降低,表明添加 TiO_2 可以有效改善含游离 CaO 镁砂的抗水化性能。

图8为抗水化实验后样品表面的 SEM 照片。由图8可见,对于未添加 TiO_2 的样品,其表面形成了大量的粒状 $Ca(OH)_2$ 和片状 $Mg(OH)_2$ 水化产物,表明样品表面发生了严重的水化反应。对于 MgO – CaO 材料体系, CaO 将优先发生水化反应,导致样品表面开裂以及内部 CaO 和 MgO 的持续水化^[23]。对于含有 TiO_2 的样品,其表面仅观察到少量的 $Mg(OH)_2$ 水化产物,表明添加 TiO_2 有效抑制了样品水化过程。

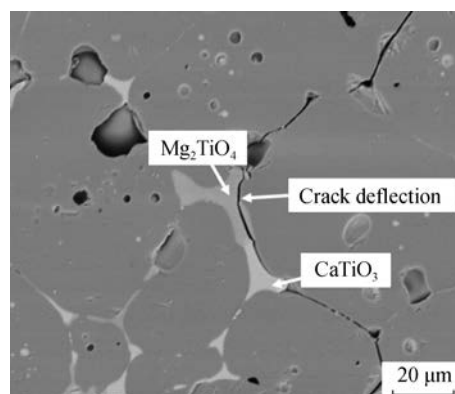
镁砂的水化过程中,水蒸气通过气孔及 MgO 晶界渗入材料内部,随后在抗水化性差的 MgO 晶界部位开始发生水化反应^[5]。基于水化质量增加率和水化后样品表面显微结构可知,增加 TiO_2 样品抗



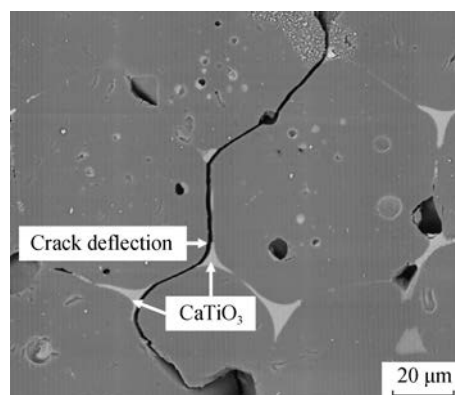
(a) MT0



(b) MT1



(c) MT2



(d) MT3

图6 抗热震实验后样品表面裂纹扩展行为

Fig. 6 Crack propagation behavior on the surface of the specimens after thermal shock test

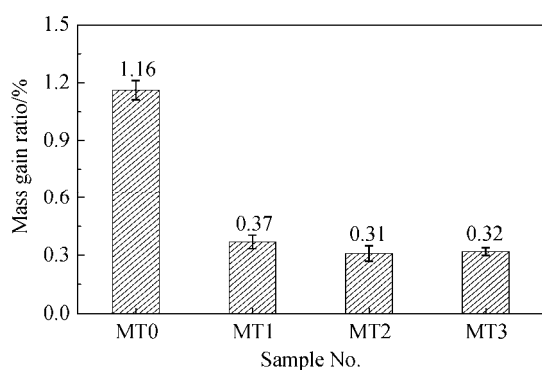


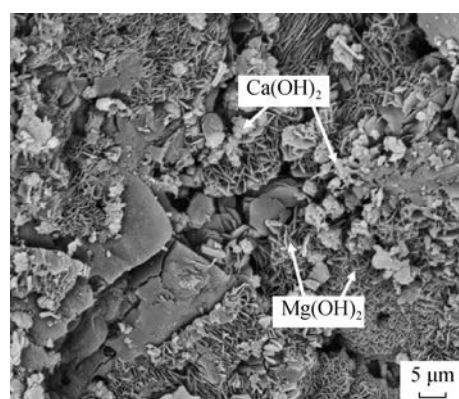
图 7 水化试验后样品的质量增加率

Fig. 7 Mass gain rate of the specimens after the hydration test

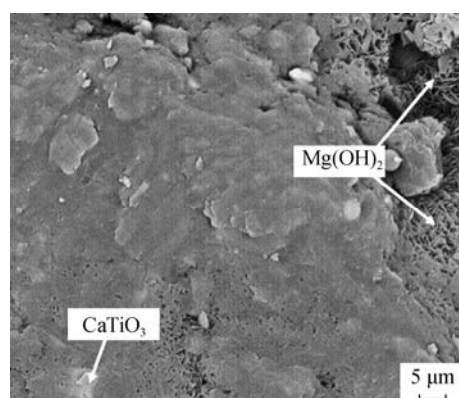
水化性能提高的原因主要为以下 3 个方面: 1) 添加 1% 的 TiO_2 样品, 尽管致密性降低, 但游离 CaO 转化为高抗水化相 CaTiO_3 , 消除了 CaO 的水化, 样品抗水化性能显著提高^[23]; 2) 进一步增加 TiO_2 , 高抗水化相 Mg_2TiO_4 的生成消耗部分 MgO 水化相, 同时 MgO 晶粒长大, 减少了水蒸气进入样品内部的扩散通道及抗水化性差的 MgO 晶界, 从而延缓了水化反应的发生^[13]; 3) 生成的 CaTiO_3 及 Mg_2TiO_4 相分布于抗水化性差的 MgO 晶界部位, 同时很好地包裹了 MgO 晶粒, 有效提高样品的抗水化性能。

2.5 抗渣渗透性能

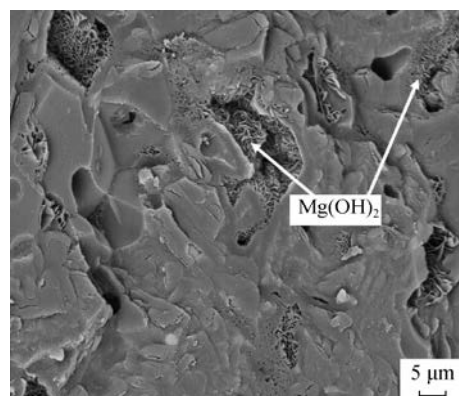
表 4 为抗侵蚀实验后渣在各样品中的平均渗透深度。由表 4 可知, 添加 1% 的 TiO_2 后, 样品中渗透层(PL)厚度从 $78\ \mu\text{m}$ 降至 $51\ \mu\text{m}$, 然而, 进一步增加 TiO_2 显著加剧了渣的渗透, 样品 MT2 及 MT3 中渗透层的厚度分别达到 $380\ \mu\text{m}$ 及 $1080\ \mu\text{m}$ 。侵蚀样品表面 SEM 照片及相应各点的 EDS 分析结果分别如图 9 及表 5 所示。对于所有样品, 渣层均主要由 Ca_2SiO_4 (点 H) 及 $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ (点 I) 组成; 渣中 Ca_2SiO_4 沿晶界渗入到样品内部(点 J、点 L 和点 N), 而渣中 Fe^{2+} 扩散到样品表面 MgO 颗粒中^[30], 形成了 $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{O}$ 固溶体(点 K)。对于样品 MT0, 渣层相邻的 MgO 晶界处观察到较多熔渣, 导致较明显的 MgO 晶界溶解和晶粒剥落。相较样品 MT0, 样品 MT1 表面熔渣渗入量明显减少, 减缓了晶界溶解及晶粒剥落。然而, 进一步增加 TiO_2 又加剧了熔渣的渗透, 导致渣渗入到样品内部更深的部位。此外, 由 EDS 分析可知, 样品 MT2 及样品 MT3 渗透层中的 Mg_2TiO_4 晶间相消失, MgO 晶界处仅有 CaTiO_3 (点 M) 和 Ca_2SiO_4 (点 N) 相存在。上述结果表明, 添加 1% 的 TiO_2 可提高样品的抗渗透性能, 但 TiO_2 为 2% 或更高时, 样品的抗渗透性能将显著降低。



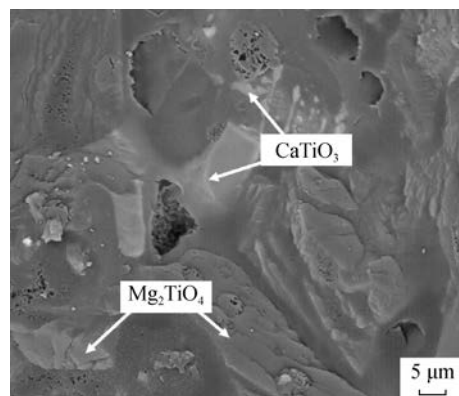
(a) MT0



(b) MT1



(c) MT2



(d) MT3

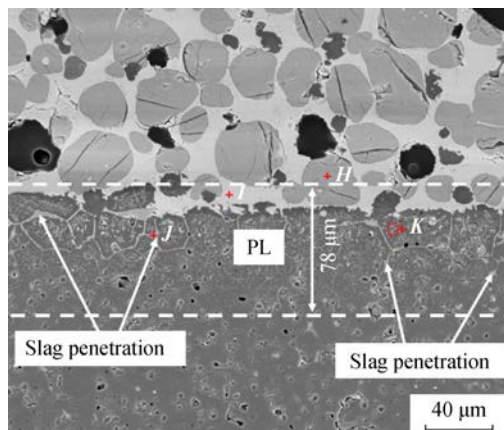
图 8 水化试验后样品的 SEM 照片

Fig. 8 SEM images of the specimens after the hydration test

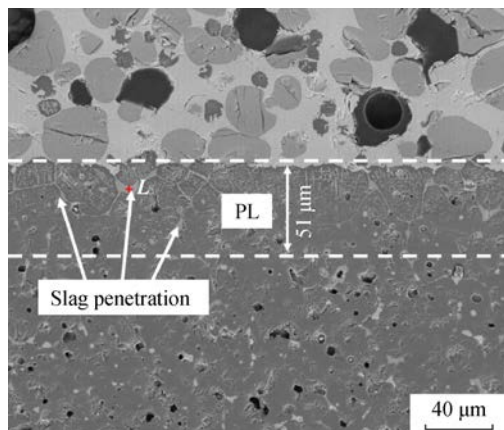
表 4 样品的平均渗透层厚度

Table 4 Average thickness of the penetration layer on the specimens

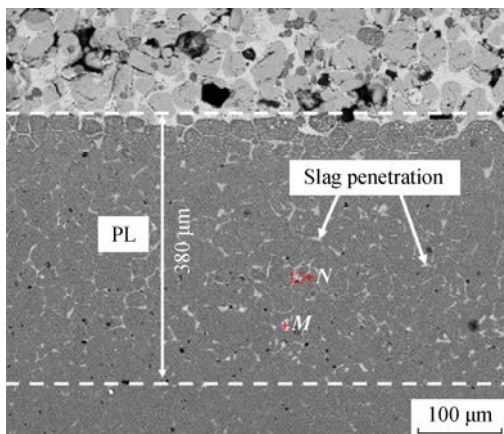
Sample No.	MT0	MT1	MT2	MT3
Penetration layer thickness/ μm	78	51	380	1080



(a) MT0



(b) MT1



(c) MT2

图 9 抗侵蚀试验后样品的 SEM 照片

Fig. 9 SEM images of the specimens after the corrosion test

2.6 讨论

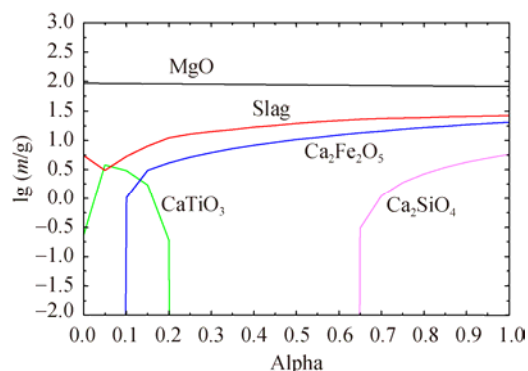
为探明 TiO_2 对样品抗渣渗透性能的影响机理, 利用热力学软件 FactSage 6.2 模拟计算了 1 500 $^{\circ}\text{C}$ 条

件下样品 MT3 在渣中的物相演变过程^[31]。图 10 为 1 500 $^{\circ}\text{C}$ 条件下样品 MT3 和渣反应后各物相质量与 Alpha 的关系 $[m(\text{矿渣})/m(\text{耐火材料})]$, 当 $\text{Alpha}=0.5$ 时, 则体系为 100 g 样品与 50 g 渣反应后的组成。由图 10 可以看出, 随 Alpha 值增加, MgO (含少量 Fe) 质量不断减少, Ca_2SiO_4 及 $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ 在出现后逐渐增多。体系中引入熔渣后, Mg_2TiO_4 相即已完全消失, 而 CaTiO_3 相却随 Alpha 增加至 0.05 过程中逐渐增加, 随后才逐渐减少并在 Alpha 为 0.2 时完全消失。上述计算结果表明, 熔融渣中, CaTiO_3 化学稳定性较 MgO 更高, 而 Mg_2TiO_4 相的稳定性则显著低于 MgO 。

表 5 图 9 中相应各点的 EDS 结果

Table 5 EDS results of the corresponding phases shown in Fig. 9

Points	Si	Ca	Fe	Ti	Mg	Mn	O
H	19.68	36.40	0.61	0.10	1.00	0.07	42.37
I	5.90	29.05	22.83	0.90	0.98	1.41	38.71
J	13.96	24.21	1.67	0.33	17.24	0.10	42.71
K	0.60	3.17	38.72	0.10	20.68	1.38	34.35
L	13.96	24.71	1.67	0.33	17.24	0.10	42.71
M	0.16	22.22	0.24	23.47	2.14		51.90
N	18.65	29.73	0.11	0.42	9.43	0.09	41.85

Fig. 10 1 500 $^{\circ}\text{C}$ 条件下样品 MT3 在熔渣中的物相演变Fig. 10 Phase evolutions of the specimen MT3 in the molten slag at 1 500 $^{\circ}\text{C}$

镁砂的抗渣渗透性能与其致密性、晶间相及晶粒尺寸密切相关^[16–17]。 TiO_2 添加量为 1% 时, 虽然样品致密性稍有降低, 但晶粒尺寸增大, 且 MgO 晶界处生成了高化学稳定性的 CaTiO_3 相, 有效改善了样品的抗渣渗透性能。进一步增加 TiO_2 含量, 尽管样品致密性提高, MgO 晶粒尺寸进一步增大, 但样品中生成了化学稳定性低的 Mg_2TiO_4 晶间相。由图 9 中样品 MT2 渗透层的 EDS 分析可知, 当熔渣沿 MgO 晶界渗透时, Mg_2TiO_4 晶间相很容易被渗入的渣侵蚀溶解, 从而加速了熔渣的进一步渗透。

3 结论

1) 添加 1% 的 TiO_2 样品晶间形成高熔点 CaTiO_3 相, 样品的致密性降低; 进一步增加 TiO_2 , 晶间 Mg_2TiO_4 的形成促进了传质及 MgO 晶粒长大, 加速了样品致密化。引入 TiO_2 使得游离 CaO 转化为 CaTiO_3 相, 同时促进了 MgO 晶粒生长, 显著提高了样品抗水化性能。

2) 添加 TiO_2 导致晶粒粗化, 降低了样品抗折强度。然而, 由于 CaTiO_3 及 Mg_2TiO_4 晶间相的形成降低了样品热膨胀系数, 诱导裂纹发生偏转, 样品抗热震性能随 TiO_2 添加量增加不断提高。

3) 添加 1% 的 TiO_2 样品, 因 MgO 晶粒尺寸增大及高稳定性的 CaTiO_3 晶间相形成, 抗渣性能明显提高。然而, 进一步增加 TiO_2 , MgO 晶界处由于形成稳定性低的 Mg_2TiO_4 相, 样品的抗渗透性能显著降低。

参考文献:

- [1] 陈洋, 邓承继, 王杏, 等. 原位催化 Si 粉制备 Si_3N_4 复合 MgO-C 耐火材料[J]. 硅酸盐学报, 2019, 47(12): 1834–1840.
CHEN Yang, DENG Chengji, WANG Xing, et al. J Chin Ceram Soc, 2019, 47(12): 1834–1840.
- [2] JIN E D, YU J K, WEN T P, et al. Fabrication of high-density magnesia using vacuum compaction molding[J]. Ceram Int, 2018, 44(6): 6390–6394.
- [3] 张宁轩, 肖国庆, 段锋, 等. 铜冶炼阳极炉镁铬质耐火材料损毁机理[J]. 硅酸盐学报, 2021, 49(9): 2025–2035.
ZHANG Ningxuan, XIAO Guoqing, DUAN Feng, et al. J Chin Ceram Soc, 2021, 49(9): 2025–2035.
- [4] CHEN L G, LI S L, JONES P T, et al. Identification of magnesia–chromite refractory degradation mechanisms of secondary copper smelter linings[J]. J Eur Ceram Soc, 2016, 36(8): 2119–2132.
- [5] CHEN M, LU C Y, YU J K. Improvement in performance of MgO-CaO refractories by addition of nano-sized ZrO_2 [J]. J Eur Ceram Soc, 2007, 27(16): 4633–4638.
- [6] GRUBER D, SISTANINIA M, FASCHING C, et al. Thermal shock resistance of magnesia spinel refractories-investigation with the concept of configurational forces[J]. J Eur Ceram Soc, 2016, 36(16): 4301–4308.
- [7] WAGNER C, WENZL C, GREGUREK D, et al. Thermodynamic and experimental investigations of high-temperature refractory corrosion by molten slags[J]. Metall Mater Trans B, 2017, 48: 119–131.
- [8] CHEN L G, GUO M X, SHI H Y, et al. Influence of FeO/SiO_2 and CaO/SiO_2 ratios in iron-saturated ZnO -rich fayalite slags on the corrosion of MgO [J]. J Am Ceram Soc, 2016, 99: 3754–3760.
- [9] 宋玉海. 镁砂纯度及玻璃熔料添加量对 MgO 质材料抗水化性的影响[J]. 耐火材料, 2014(2): 115.
SONG Yuhai. Refractories (in Chinese), 2014(2): 115.
- [10] Ding J, Yuan W J, Li J, et al. Preparation and hydration resistance of $\text{MgO-MgAl}_2\text{O}_4$ composite refractory[J]. Adv Mater Res, 2012, 399–401: 851–854.
- [11] HU Z, XU Y B, LI Y W, et al. Role of ZrO_2 in sintering and mechanical properties of CaO containing magnesia from cryptocrystalline magnesite[J]. Ceram Int, 2022, 48(5): 6236–6244.
- [12] GU Q, LIU G Q, LI H X, et al. Synthesis of $\text{MgO-MgAl}_2\text{O}_4$ refractory aggregates for application in MgO-C slide plate[J]. Ceram Int, 2019, 45(18): 24768–24776.
- [13] 糜瑶, 徐义彪, 李亚伟, 等. MgO-ZrO_2 耐火骨料的制备及其抗热震行为[J]. 硅酸盐学报, 2021, 49(12): 2760–2766.
MI Yao, XU Yibiao, LI Yawei, et al. J Chin Ceram Soc, 2021, 49(12): 2760–2766.
- [14] ZHAO J L, HAO X, WANG S Y, et al. Sintering behavior and thermal shock resistance of aluminum titanate (Al_2TiO_5)-toughened MgO -based ceramics[J]. Ceram Int, 2021, 47: 26643–26650.
- [15] ZHANG S, SARPOOLAKY H, MARRIOTT N J, et al. Penetration and corrosion of magnesia grain by silicate slags[J]. Br Ceram Trans, 2000, 99(6): 248–255.
- [16] MUKAI K, TAO Z, GOTO K, et al. *In-situ* observation of slag penetration into MgO refractory[J]. Scand J Metall, 2002, 31(1): 68–78.
- [17] ZHANG W X, HUANG A, ZOU Y S, et al. Corrosion modeling of magnesia aggregates in contact with CaO-MgO-SiO_2 slags[J]. J Am Ceram Soc, 2020, 103(3): 2128–2136.
- [18] LEE Y B, Park H C, OH K D, et al. Sintering and microstructure development in the system MgO-TiO_2 [J]. J Mater Sci, 1998, 33(17): 4321–4325.
- [19] LIAO N, Jia D C, Yang Z H, et al. Mechanical properties and thermal shock resistance of $\text{Si}_2\text{BC}_3\text{N}$ ceramics with ternary Al_4SiC_4 additive[J]. Ceram Int, 2018, 44(8): 9009–9017.
- [20] XU T T, SU Y, SHI T, et al. Improving hydration resistance of MgO-CaO ceramics by *in situ* synthesized CaZrO_3 coatings prepared using a non-hydrolytic sol[J]. Ceram Int, 2021, 47(2): 2165–2171.
- [21] WANG Q H, HE G, DENG S X, et al. Wetting behavior and reaction mechanism of molten Si in contact with silica substrate[J]. Ceram Int, 2019, 45(17): 21365–21372.
- [22] PASSI M, PAL B. A review on CaTiO_3 photocatalyst: Activity enhancement methods and photocatalytic applications[J]. Powder Technol, 2021, 388: 274–304.
- [23] GHASEMI-KAHRIZSANGI S, DEHSHEIKH H G, KARAMIAN E, et al. A comparative evaluation of the addition impact of nanometer-sized tetravalent oxides on the performance of doloma–magnesia ceramic refractories[J]. Ceram Int, 2018, 44 (2): 2058–2064.
- [24] LUO Y J, GU H Z, ZHANG M J, et al. Research on thermal shock resistance of porous refractory material by strain-life fatigue approach[J]. Ceram Int, 2020, 46(10): 14884–14893.
- [25] BUCEVAC D, OMERAJEVI M, EGELJA A, et al. Effect of YAG content on creep resistance and mechanical properties of Al_2O_3 -YAG composite[J]. Ceram Int, 2020, 46(10): 15998–16007.
- [26] JIANG Y J, GUO R Y, BHALLA A S. Growth and properties of CaTiO_3 single crystal fibers[J]. J Electroceram, 1998, 2(3): 199–203.
- [27] SZCZERBA J, PEDZICH Z, NIKIEL M, et al. Influence of raw materials morphology on properties of magnesia–spinel refractories[J]. J Eur Ceram Soc, 2007, 27(2–3): 1683–1689.
- [28] 潘波, 倪箐, 殷波, 等. Mullite- $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ 复相陶瓷的制备及性能[J]. 硅酸盐学报, 2016, 44(9): 1259–1264.
PAN Bo, NI Jing, YIN Bo, et al. J Chin Ceram Soc, 2016, 44(9): 1259–1264.
- [29] 陈丽敏, 索相波, 王安哲, 等. ZrB_2 基超高温陶瓷材料抗热震性能及热震失效机制研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2018, 46(9): 1235–1243.
CHEN Limin, SUO Xiangbo, WANG Anzhe, et al. J Chin Ceram Soc, 2018, 46(9): 1235–1243.
- [30] HAN J S, HEO J H, PARK J H. Interfacial reaction between magnesia refractory and “FeO”-rich slag: Formation of magnesio-wüstite layer[J]. Ceram Int, 2019, 45(8): 10481–10491.
- [31] 马三宝, 鄢文, 林小丽, 等. 钢包渣对轻质方镁石-镁铝尖晶石耐火材料的侵蚀机理[J]. 硅酸盐学报, 2018, 46(3): 443–448.
MA Sanbao, YAN Wen, LIN Xiaoli, et al. J Chin Ceram Soc, 2018, 46(3): 443–448.