

## 方镁石-铁铝尖晶石材料与水泥熟料间的作用行为

刘宇驰, 尹洪峰, 辛亚楼, 汤 云, 左 斌, 袁蝴蝶

(西安建筑科技大学材料科学与工程学院, 西安 710055)

**摘 要:** 方镁石-铁铝尖晶石耐火材料在水泥回转窑烧成带取得良好使用效果, 这与其高温下同水泥熟料之间的反应行为密不可分。利用扫描电子显微镜、X 射线衍射仪与 Factsage 模拟等手段研究了镁砂和铁铝尖晶石颗粒以及方镁石-铁铝尖晶石砖高温下与水泥熟料的作用行为。结果表明: 镁砂具有优异的抗水泥熟料侵蚀性能, 铁铝尖晶石与水泥熟料高温反应生成大量高温液相, 并逐渐被蚕蚀。对于方镁石-铁铝尖晶石砖, 方镁石物相和铁铝尖晶石颗粒高温下抵抗水泥熟料侵蚀表现出协同作用。以方镁石为主晶相的基质与水泥物料反应生成高熔点物相, 在晶界相内形成骨架结构, 提高了晶界相的高温粘度, 促进了水泥熟料与耐火材料的结合。同时, 铁铝尖晶石与方镁石之间的离子交换促进了铁铝尖晶石颗粒与方镁石基质的结合, 抑制了高温下与水泥物料反应时长石类低熔点相的产生, 提高了铁铝尖晶石的高温稳定性, 有利于该类耐火砖在烧成带使用时窑皮的稳定。

**关键词:** 方镁石-铁铝尖晶石耐火材料; 抗侵蚀性能; 水泥熟料; 窑皮  
**中图分类号:** TQ175.7   **文献标志码:** A   **文章编号:** 0454-5648(2023)03-0641-08  
**网络出版时间:** 2023-02-07



## Interaction Behavior of Periclase-Hercynite Material with Cement Clinker

LIU Yuchi, YIN Hongfeng, XIN Yalou, TANG Yun, ZUO Bin, YUAN Hudie

(College of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Architecture & Technology, Xi'an 710055, China)

**Abstract:** Periclase-hercynite refractories are used in the firing zone of the cement rotary kiln, which is inextricably linked to their reaction behavior with cement clinker at high temperatures. In this paper, the corrosion behavior of magnesite aggregate and hercynite aggregate as well as periclase-hercynite refractory with cement clinker at high temperatures was investigated by scanning electron microscopy, X-ray diffraction, and Factsage simulation, respectively. The results show that magnesite particles have a superior corrosion-resistance to cement clinker, and the reaction of hercynite with cement clinker produces massive high-temperature liquid phase, which is gradually corroded. The periclase phase and hercynite particles have a synergistic effect on resisting the cement clinker corrosion in periclase-hercynite bricks at high temperatures. The periclase matrix as a major crystalline phase reacts with cement to generate a high melting point phase, forming a skeletal structure in the grain boundary phase, improving the grain boundary phase's high-temperature viscosity, and promoting the combination of clinker and refractory. Also, ion exchange between hercynite and magnesite promotes the combination of hercynite and matrix, while inhibiting the formation of low melting point feldspar phases at high temperatures. Furthermore, the high-temperature stability of hercynite is improved, which benefits the kiln coating stability when using the refractory in the firing zone.

**Keywords:** periclase-hercynite refractory; corrosion resistance; cement clinker; kiln coating

水泥干法回转窑是水泥工业大型化、自动化的转型成果。回转窑的稳定运行与窑用耐火材料的性能息息相关, 尤其是工作环境恶劣的烧成带部

位<sup>[1-3]</sup>。理想的烧成带内衬应具有优良的抗热震稳定性, 抗侵蚀、磨蚀性能, 良好的挂窑皮性能。直接结合镁铬砖以其挂窑皮性能和高温性能好等特点在

收稿日期: 2022-10-13。    修订日期: 2022-10-30。

基金项目: 国家自然科学基金(51572213)。

第一作者: 刘宇驰(1997—), 男, 博士研究生。

通信作者: 尹洪峰(1965—), 男, 博士, 教授。

**Received date:** 2022-10-13.    **Revised date:** 2022-10-30.

**First author:** LIU Yuchi (1997—), male, Doctorial Candidate.

**E-mail:** lyc1534963251@163.com

**Correspondent author:** YIN Hongfeng (1965—), male, Ph.D., Professor.

**E-mail:** yinhongfeng@xauat.edu.cn

烧成带取得较好的使用效果,但残砖中  $\text{Cr}^{6+}$  的存在造成了严重的环境污染<sup>[4-6]</sup>。为促进回转窑用砖的无铬化,白云石砖、镁铝尖晶石砖、方镁石-尖晶石砖和镁铬砖等陆续被使用,但仍存在着稳定性差、易水化和难以形成窑皮等问题<sup>[7-12]</sup>。

实践证明,方镁石-铁铝尖晶石砖取代镁铬砖用于水泥窑烧成带具有良好的使用性能,取得很好的使用效果,一度成为研究热点。陈俊红等<sup>[13-14]</sup>研究了方镁石-铁铝尖晶石砖在回转窑烧成带的应用及预合成与原位合成铁铝尖晶石对方镁石-铁铝尖晶石砖性能的影响,深入分析了方镁石-铁铝尖晶石砖的挂窑皮机理,认为回转窑窑皮的形成与铁铝酸四钙牢固结合硅酸二钙和方镁石所形成的“树根”结构密不可分。郑玉等<sup>[15]</sup>研究了电熔铁铝尖晶石加入量对镁铁铝尖晶石浇注料挂窑皮性能的影响。结果证明当电熔铁铝尖晶石加入量为 10% 时,镁铁铝尖晶石浇注料的体积密度和常温耐压强度最大,挂窑皮性能最优。可见,烧成带窑皮的形成与稳定存在与耐火材料的体系组成和微结构密切相关。

本工作通过显微结构、相组成分析和 Factsage 软件模拟等手段从原料入手研究了回转窑烧成带用方镁石-铁尖晶石砖中配料所用的镁砂和铁铝尖晶石颗粒在高温下与水泥物料的反应行为,以及水泥物料与方镁石-铁铝尖晶石砖的高温反应行为。研究耐火原料对于方镁石-铁铝尖晶石砖在水泥窑烧成

带取得良好使用效果的贡献以及不同物相之间的协同效应,以便厘清水泥回转窑烧成带用方镁石-铁铝尖晶石砖体系构组的物理化学基础,为生产和使用奠定理论基础。

## 1 实验

### 1.1 样品制备

烧结镁砂颗粒(3~1 mm, 郑州瑞泰耐火科技股份有限公司)和电熔铁铝尖晶石颗粒(3~1 mm, 营口高科合成耐火材料有限公司)作为侵蚀实验所用耐火原料。将耐火原料颗粒与水泥生料按质量比 1:1 进行混合,混匀的物料成型为圆柱试样( $\phi 10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ )。干燥后试样分别于 1450 °C 保温 1 h 和 6 h,用于研究 2 种颗粒与水泥物料的高温反应行为。郑州瑞泰耐火科技有限公司生产的方镁石-铁铝尖晶石砖作为研究对象,将水泥物料压制成圆柱试样( $\phi 10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ )并置其表面在 1450 °C 进行 6 h 侵蚀实验。所使用的方镁石-铁铝尖晶石砖性能见表 1。侵蚀后利用环氧树脂固定并以无水乙醇为介质进行打磨抛光,抛光完成的试样喷金后用于显微结构观察。上述所使用原料的化学组成和物相组成如表 2 所示。所用烧结镁砂颗粒的钙硅(质量)比为 1.09 (C/S 为 1.09)。所用水泥生料的石灰饱和系数  $K_H=0.991$ ,硅率  $SM=2.34$ ,铝率  $IM=1.39$ ,均符合水泥生料的标准规定。

表 1 方镁石-铁铝尖晶石砖性能指标  
Table 1 Performance index of periclase-hercynite brick

| Brand     | w/%   |                  |                                | Apparent porosity/% | Bulk density/<br>( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ) | Cold crushing strength/<br>( $\text{N} \cdot \text{mm}^{-2}$ ) | RUL/°C | Thermal conductivity/<br>( $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ) |
|-----------|-------|------------------|--------------------------------|---------------------|------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------|--------|---------------------------------------------------------------------------------|
|           | MgO   | SiO <sub>2</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |                     |                                                      |                                                                |        |                                                                                 |
| RTMFe-80A | ≥85.0 | ≤1.5             | 5.0–8.0                        | 18.0                | 3.0                                                  | 50.0                                                           | 1 650  | 2.6                                                                             |

w—Mass fraction.

表 2 所用原料化学组成和物相组成  
Table 2 Chemical composition and phase composition of the used raw materials

| Raw material        | w/%              |                                |                   |       |                                |       |                  |       | Main phase                                     |
|---------------------|------------------|--------------------------------|-------------------|-------|--------------------------------|-------|------------------|-------|------------------------------------------------|
|                     | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Na <sub>2</sub> O | CaO   | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | MgO   | K <sub>2</sub> O | loI   |                                                |
| Magnesia            | 1.76             | 0.44                           |                   | 1.92  | 0.87                           | 95.01 |                  |       | Periclase                                      |
| Hercynite           | 3.72             | 44.63                          | 0.60              | 0.18  | 49.91                          | 0.28  |                  |       | Hercynite                                      |
| Cement raw material | 12.96            | 3.23                           | 0.29              | 42.09 | 2.31                           | 2.64  | 0.51             | 35.97 | Calcite, Quartz, Dolomite, Hematite, Kaolinite |

### 1.2 样品表征

X-射线荧光光谱仪(XRF, PANalytical Axios)被用来测试所用原料的化学成分,测试采用压片法进行,测试范围 Na–U。X-射线衍射仪(XRD, Bruker D8 Advance)被用于分析试样的物相组成。场发射扫描电子显微镜(SEM, ZEISS Gemini 500)采用背散射电子成像模式(BSE)观察侵蚀前后试样的显微结构,利

用配备的能谱仪(EDS)表征试样的元素分布及微区内的元素含量。用热力学模拟软件 Factsage version 7.0 模拟计算相平衡及黏度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 2 种耐火原料与水泥物料的作用行为

图 1 为镁砂和铁铝尖晶石颗粒与水泥生料侵蚀

反应前后的照片。由图 1 可见, 侵蚀前试样均为  $\phi 10\text{ mm} \times 10\text{ mm}$  的圆柱,  $1450\text{ }^{\circ}\text{C}$  分别保温 1 h 和 6 h 后, 含镁砂颗粒试样仍为较规则圆柱, 说明高温下侵蚀反应形成的液相量不多, 液相黏度较高, 未导致试样变形。含铁铝尖晶石颗粒试样侵蚀反应后出现明显塌缩, 说明形成的高温液相量较多, 液相黏度较低。对侵蚀前后试样质量称量后发现, 除高温灼减外, 产生了较大的质量流失。随着高温反应时间的增加, 试样外观变化更为显著, 这与高温下 2 种原料与水泥物料之间发生反应引起的物相变化密切相关。



图 1 耐火材料颗粒侵蚀前后的照片

Fig. 1 Photos of refractory aggregates before and after corrosion

图 2 为镁砂颗粒与水泥物料  $1450\text{ }^{\circ}\text{C}$  条件下侵蚀反应 1 h 和 6 h 及水泥生料在相同条件下烧成后的衍射分析结果。由图 2 可见, 水泥生料在  $1450\text{ }^{\circ}\text{C}$  烧成后出现了水泥熟料中常见的硅酸三钙( $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$ ,  $\text{C}_3\text{S}$ )、硅酸二钙( $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ,  $\text{C}_2\text{S}$ )、铝酸三钙( $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ ,  $\text{C}_3\text{A}$ )和铁铝酸四钙( $\text{Ca}_4\text{Fe}_2\text{Al}_2\text{O}_{10}$ ,  $\text{C}_4\text{AF}$ ), 同时有七铝酸十二钙( $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ ,  $\text{C}_{12}\text{A}_7$ )和氧化镁( $\text{MgO}$ )的存在。其中, 氧化镁相的出现为水泥生料中本身所含; 而镁砂颗粒与水泥物料反应后物相仍以  $\text{MgO}$  相为主, 同时生成了 2 种四元化合物  $\text{Ca}_{54}\text{MgAl}_2\text{Si}_{16}\text{O}_{90}$  和  $\text{Ca}_2\text{Al}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{SiO}_7$ , 以及方钙石( $\text{CaO}$ )相, 未出现水泥熟料中常见的  $\text{C}_3\text{S}$ 、 $\text{C}_2\text{S}$ 、 $\text{C}_3\text{A}$  及  $\text{C}_4\text{AF}$  相。

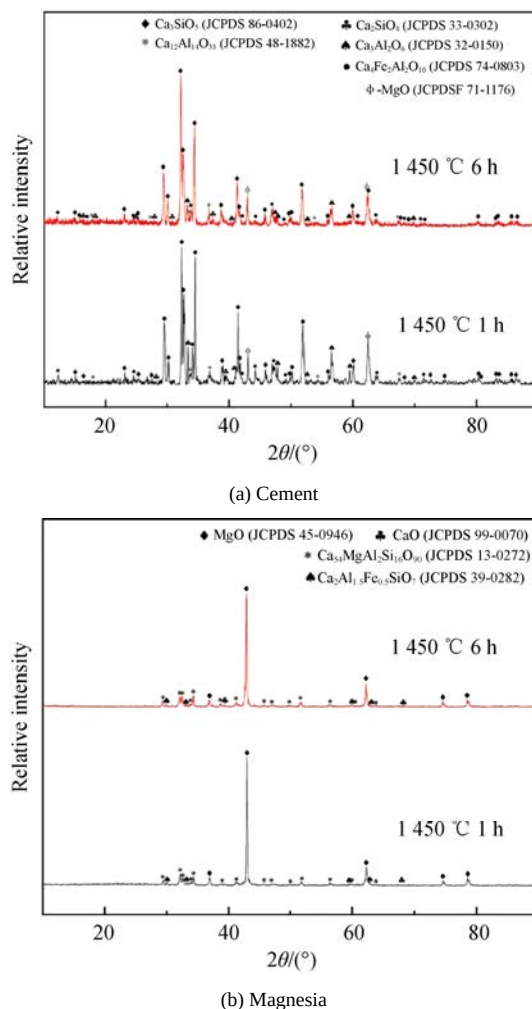


图 2 水泥熟料以及镁砂颗粒侵蚀后 XRD 谱

Fig. 2 XRD results of cement clinker and magnesia particles after corrosion

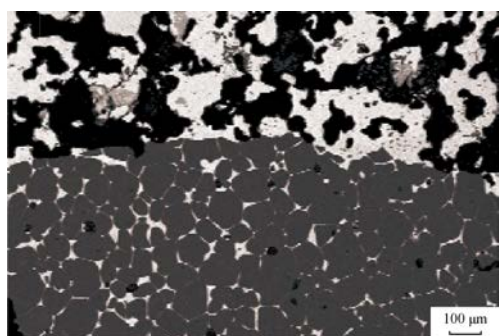
图 3 为镁砂颗粒与水泥物料在  $1450\text{ }^{\circ}\text{C}$  反应 1 h 的显微结构。由图 3 可见, 镁砂颗粒与水泥物料高温反应后颗粒与水泥物料结合良好。由图 3b 和表 3 可见, 点 E 即为镁砂颗粒, 点 A、点 C 和点 D 即为 2 种新生成的化合物相, 点 B 为含有少量 Mg 和 Si 的铁铝酸四钙相。

图 4 为侵蚀 6 h 后镁砂颗粒的 BSE 显微结构照片。对比图 3b 和图 4a 面扫描能谱分析结果可见, Ca 元素在氧化镁颗粒仍然可以看到, 说明氧化镁颗粒在被水泥侵蚀时, 反应产物渗入氧化镁颗粒晶间。此外, 侵蚀后试样中出现了  $\text{CaO}$ , 由图 4 和表 4 侵蚀 6 h 后的 BSE 结果可见, 除熟料常见物相外(点 G、点 H、点 I、点 J), 灰色区域即为  $\text{CaO}$  (点 F)。这是由于近镁砂颗粒表面水泥物料中的  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  组分与镁砂反应被消耗, 使  $\text{CaO}$  产生游离。与侵蚀 1 h 相比, 侵蚀 6 h 后可明显观察到氧化镁颗粒内晶间相侵蚀产物层变厚, 说明水泥对氧化镁颗粒

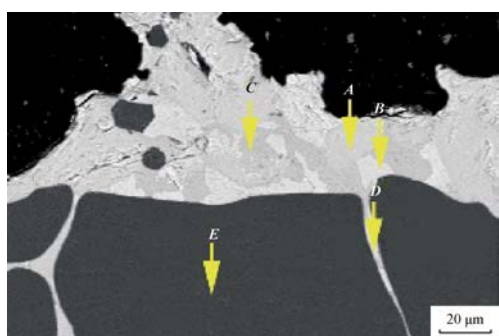
粒的侵蚀随着时间的增长而加剧。

相比镁砂颗粒, 铁铝尖晶石颗粒与水泥物料的反应更为复杂。图 5 为铁铝尖晶石颗粒侵蚀 1 h 和 6 h

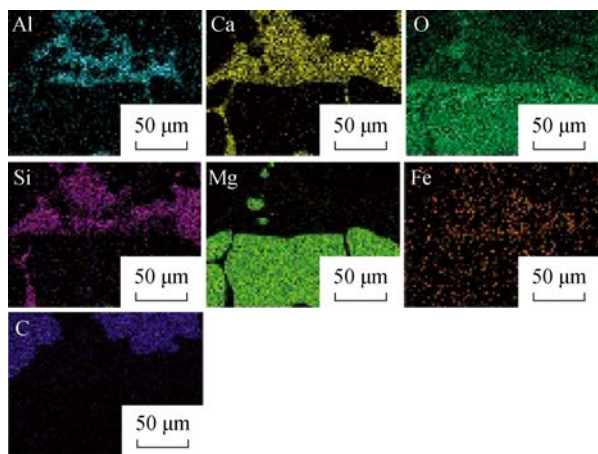
后的衍射分析结果。由图 5 可知, 铁铝尖晶石与水泥物料反应后生成矿物相较多, 包括二铝酸钙、六铝酸钙、铁镁尖晶石、铁铝尖晶石、铁铝酸钙和钙



(a) SEM photograph for low magnification



(b) SEM photograph for low magnification

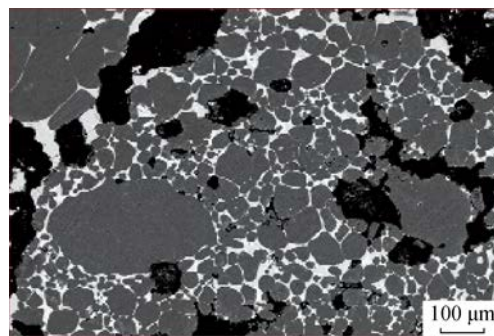


(c) EDS spectra of Fig. 3(b)

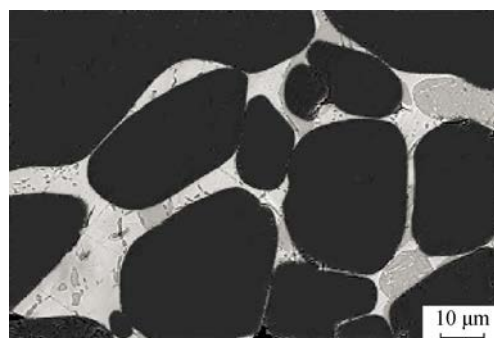
图 3 镁砂颗粒侵蚀 1 h SEM 照片及能谱结果  
Fig. 3 SEM photograph and EDS results of magnesia particles after corrosion for 1 h

表 3 图 3b 中点 A~点 E 的 EDS 能谱  
Table 3 EDS spectra of points A–E in Fig. 3(b) w/%

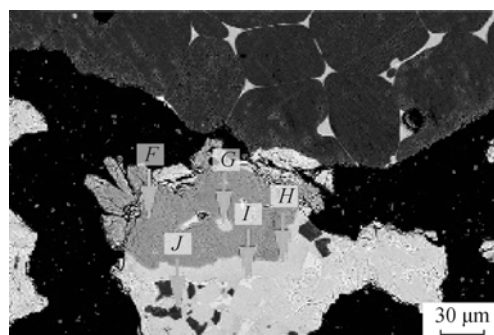
| Points | O    | Mg   | Al   | Si   | Ca   | Fe   |
|--------|------|------|------|------|------|------|
| A      | 38.0 | 0.7  | 0.7  | 11.6 | 49.0 |      |
| B      | 33.1 | 1.8  | 12.4 | 1.2  | 31.7 | 19.8 |
| C      | 35.6 |      | 16.8 | 1.7  | 39.1 | 6.8  |
| D      | 32.3 |      | 13.7 | 1.0  | 32.4 | 20.6 |
| E      | 36.8 | 63.2 |      |      |      |      |



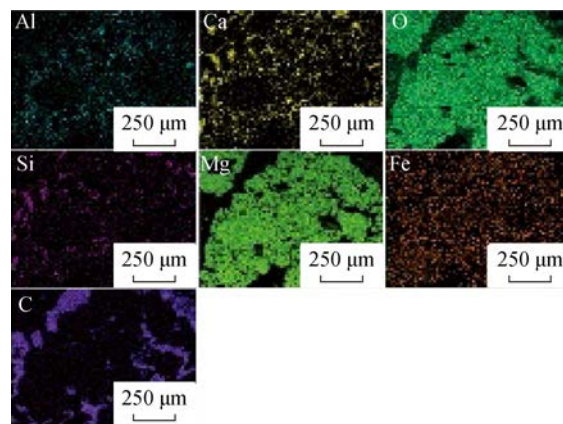
(a) SEM photograph for magnification



(b) SEM photograph for low magnification



(c) SEM photograph for interface area



(d) EDS spectra of Fig. 4(a)

图 4 镁砂颗粒侵蚀 6 h 后的 SEM 照片及能谱结果  
Fig. 4 SEM photographs and EDS spectra of magnesia particles after corrosion for 6 h

表 4 图 4c 中点 F~点 J 的 EDS 能谱  
Table 4 EDS spectra of points F~J in Fig. 4(c) w/%

| Point | O    | Mg   | Al   | Si   | Ca   | Fe   |
|-------|------|------|------|------|------|------|
| F     | 36.1 |      |      |      | 63.9 |      |
| G     | 37.4 | 0.8  | 0.7  | 11.8 | 48.4 | 1.0  |
| H     | 34.5 | 0.8  | 13.9 | 1.6  | 36.5 | 12.7 |
| I     | 31.8 | 1.3  | 8.1  | 3.8  | 32.3 | 22.8 |
| J     | 37.1 | 62.9 |      |      |      |      |

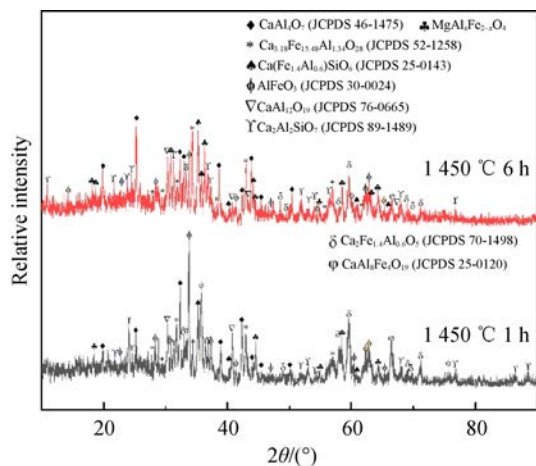


图 5 铁铝尖晶石颗粒侵蚀后 XRD 谱

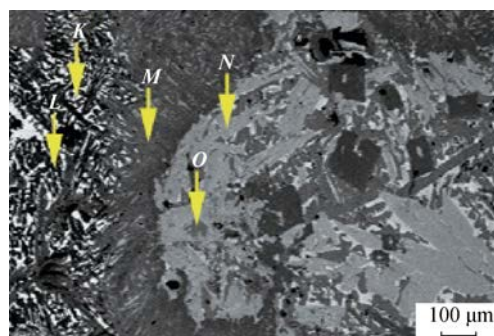
Fig. 5 XRD results of hercynite particles after corrosion

长石等。图 6 和图 7 分别为侵蚀 1 h 和 6 h 后试样的显微结构及能谱分析结果。反应 1 h 后, 仍可以在试样中发现铁铝尖晶石颗粒的存在, 如图 6a 和表 5, 白色与黑色相的区别在于 Fe 含量的不同, Fe 含量高的为白色物相(点 K), 铁含量低的为黑色物相(点 L), 并有明显边界层存在(点 M)。侵蚀反应后出现了大量镁铁铝尖晶石相(点 N、点 O 和点 P)和少量铁铝酸钙相(点 S)。同时, 侵蚀产物中出现了含铁的长石类物相(点 Q), 且在 Ca 含量较低, Si 含量较高时, 呈现四方形(点 R)。反应 6 h 后, 试样中难以观察到明显的铁铝尖晶石相, 面扫描能谱分析结果中 Fe 的分布均匀, 如图 7a 和图 7b 所示。为此随着侵蚀时间延长, 铁铝尖晶石颗粒逐渐被蚕蚀。

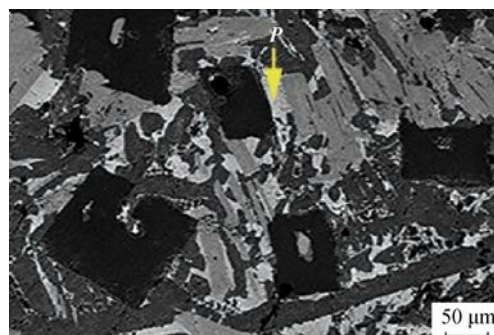
## 2.2 方镁石-铁铝尖晶石砖与水泥熟料作用行为

图 8 和图 9 分别为方镁石-铁铝尖晶石砖与水泥物料 1450 °C 接触反应 6 h 前后的衍射、显微结构及能谱分析结果。原砖中物相组成为方镁石相、铁铝尖晶石相及少量镁铁铝尖晶石相。由图 9a 可见, 原砖中基质与镁砂颗粒及铁铝尖晶石颗粒结合紧密, 铁铝尖晶石颗粒中心与颗粒边缘 Fe 元素分布存在浓度差异, 颗粒边缘与基质相邻区域 Fe 元素含量较高, 中心部位较低。能谱元素分布结果显示 Fe 已向基质 MgO 中扩散, 由于铁铝尖晶石颗粒中的  $\text{Fe}^{2+}$

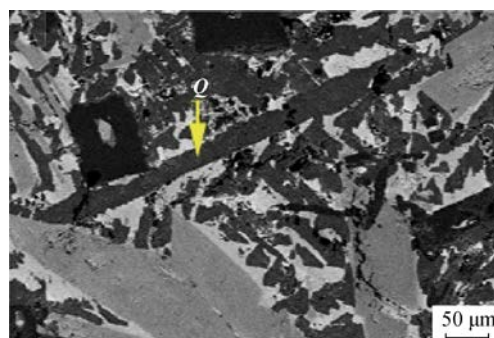
属于高温稳定态, 且离子半径与  $\text{Mg}^{2+}$  相近, 故常在高温下进入 MgO 晶格并形成  $\text{Mg}(\text{Fe})\text{O}$  固溶体。因此, 原砖中含有镁铁铝尖晶石相。对比镁砂颗粒和铁铝尖晶石颗粒独立侵蚀后的物相组成, 反应 6 h 后方镁石-铁铝尖晶石砖的物相组成除原砖物相外



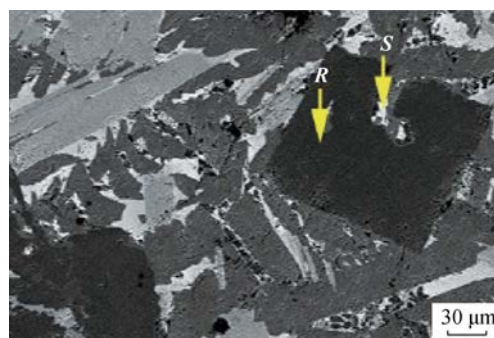
(a) Low magnification



(b) High magnification



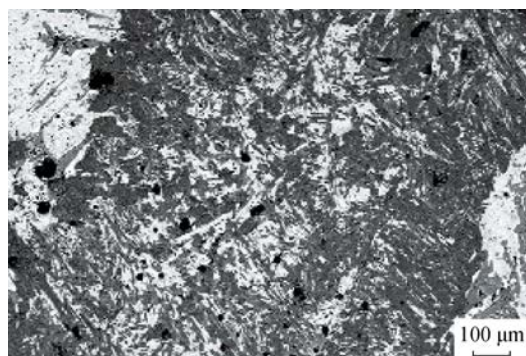
(c) High magnification



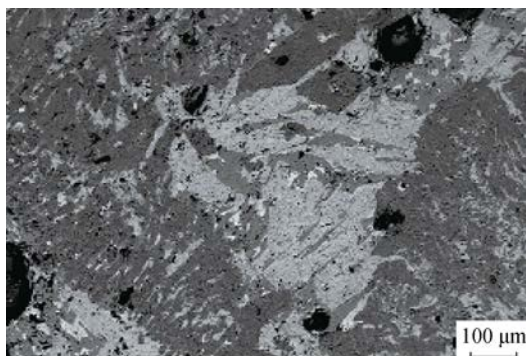
(d) High magnification

图 6 铁铝尖晶石颗粒侵蚀 1 h 后的 SEM 照片

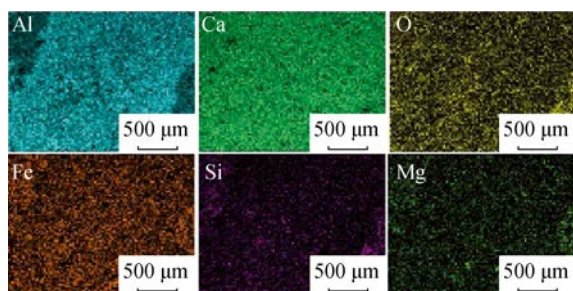
Fig. 6 SEM photographs of hercynite particles after corrosion for 1 h



(a) SEM photograph for low magnification



(b) SEM photograph for low magnification



(c) EDS spectra of Fig. 7(a)

图7 铁铝尖晶石颗粒侵蚀6 h 电镜照片及能谱结果  
Fig. 7 SEM photograph and EDS spectra of hercynite particles after corrosion for 6 h

表5 图6中点K~点S的EDS能谱  
Table 5 EDS spectrum of points K–S in Fig. 6

| Point | O    | Mg   | Al   | Si  | Ca   | Fe   |
|-------|------|------|------|-----|------|------|
| K     | 27.8 |      | 7.7  |     |      | 64.5 |
| L     | 39.2 |      | 47.4 |     |      | 13.4 |
| M     | 37.5 |      | 35.1 |     | 4.9  | 22.2 |
| N     | 32.4 | 1.2  | 17.8 | 2.4 | 8.8  | 37.5 |
| O     | 34.1 | 13.4 | 23.3 |     | 1.2  | 28.8 |
| P     | 30.6 | 1.3  | 13.8 | 0.4 | 8.2  | 45.7 |
| Q     | 38.3 |      | 18.3 | 9.9 | 25.9 | 7.6  |
| R     | 39.3 |      | 34.9 | 0.3 | 13.4 | 12.0 |
| S     | 29.3 | 0.7  | 6.7  |     | 8.8  | 54.4 |

还出现了硅酸二钙相、铝酸三钙相、钙铁榴石相和铁铝酸二钙相。如图9b和表6, 侵蚀后氧化镁晶间

距离明显增大, 且位于铁铝尖晶石颗粒附近的氧化镁基质处侵蚀产物分布更多, 多为硅酸二钙相(点V)、镁铁铝尖晶石相(点T、点U、点W)和少量铁铝酸二钙相(点X)。同时, 在镁砂颗粒(点Y)中析出部分镁铁铝尖晶石相(点Z)。

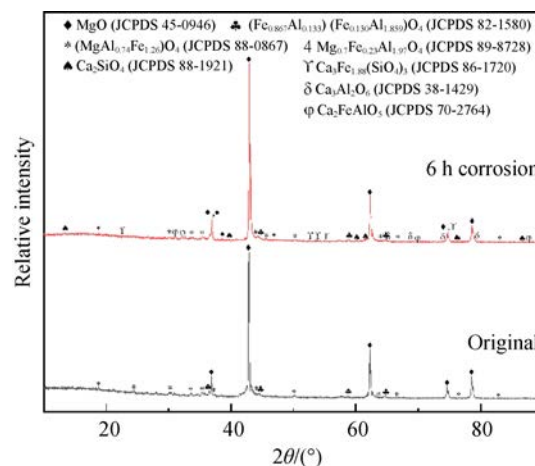


图8 方镁石–铁铝尖晶石耐火材料侵蚀前后衍射分析结果  
Fig. 8 XRD patterns of the periclase–hercynite refractory before and after corrosion for 6 h

### 2.3 讨论

对比方镁石–铁铝尖晶石砖与2种耐火原料和水泥熟料的高温反应行为, 可以推断在方镁石–铁铝尖晶石砖中镁砂和铁铝尖晶石颗粒具有一定协同作用。单一颗粒料侵蚀时, 镁砂颗粒与水泥熟料高温下发生侵蚀反应后, 出现的侵蚀产物相相对较少, 同时产物相多分布于氧化镁晶间, 没有造成氧化镁颗粒的整体破坏。而铁铝尖晶石颗粒与熟料的侵蚀反应产物相复杂, 随着侵蚀时间的增加, 铁铝尖晶石颗粒逐渐被蚕蚀, 且有高温液相流失。

图10为利用Factsage对镁砂颗粒和铁铝尖晶石颗粒在1450℃下体系平衡态的液相量及液相黏度模拟结果。模拟体系各组分含量见表7。由图10可知, 含镁砂体系随氧化镁含量的增加体系中液相量逐渐减少, 液相黏度呈现先减少后增加的趋势, 并在氧化镁含量为25%时黏度最小。而在相同温度下, 含铁铝尖晶石的模拟体系中液相含量增加迅速, 在铁铝尖晶石含量为25%时体系均为液相, 并且随着铁铝尖晶石含量的增加, 液相的黏度逐渐降低。综上, 镁砂颗粒的大量引入对模拟体系的液相量变化影响微弱, 但高含量MgO的存在使得体系液相黏度迅速增加。而铁铝尖晶石加入会促进体系中液相的形成, 且形成的液相黏度较低。从而印证了2种耐火颗粒与水泥物料的高温反应行为。

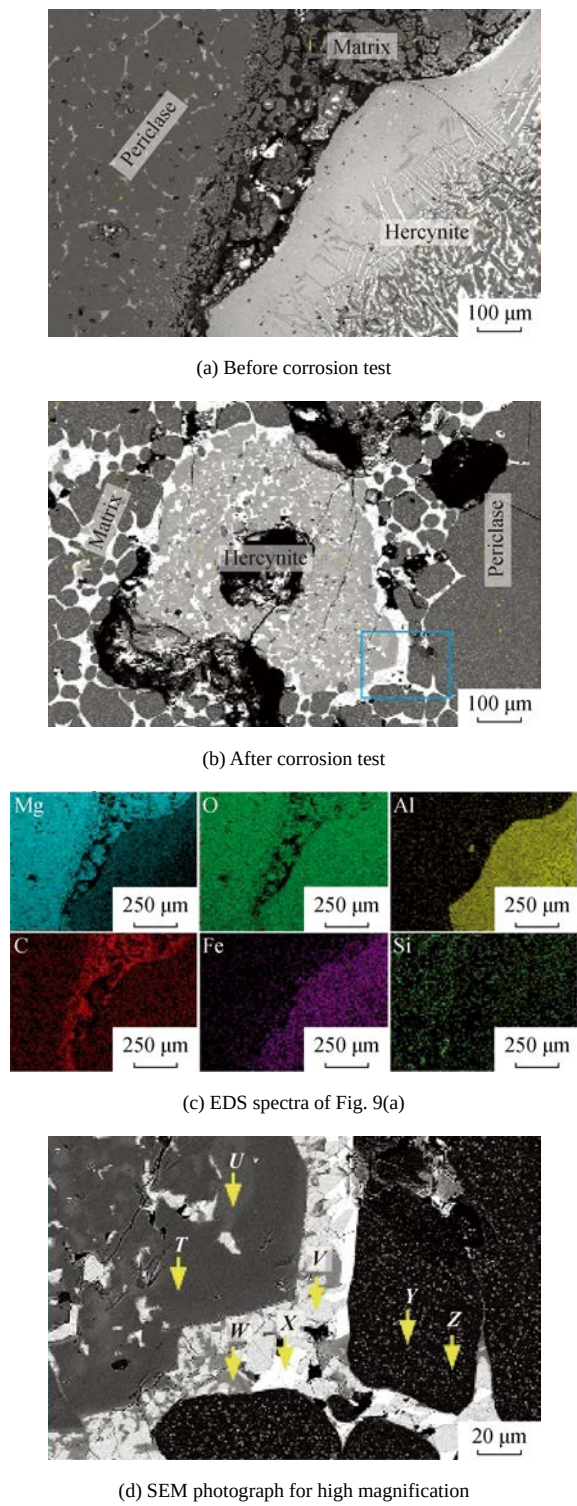


图 9 方镁石-铁铝尖晶石耐火材料侵蚀 6 h 前后电镜照片及能谱结果

Fig. 9 SEM and EDS results of the MgO-FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> refractory before and after corrosion for 6 h

方镁石-铁铝尖晶石砖与水泥熟料高温反应时，与镁砂颗粒相比，基质中氧化镁细颗粒遭受熔渣的侵蚀更为严重，反应产生的高熔点产物相(硅酸二钙、铁铝酸二钙、镁铁铝尖晶石)随液相分布于氧化

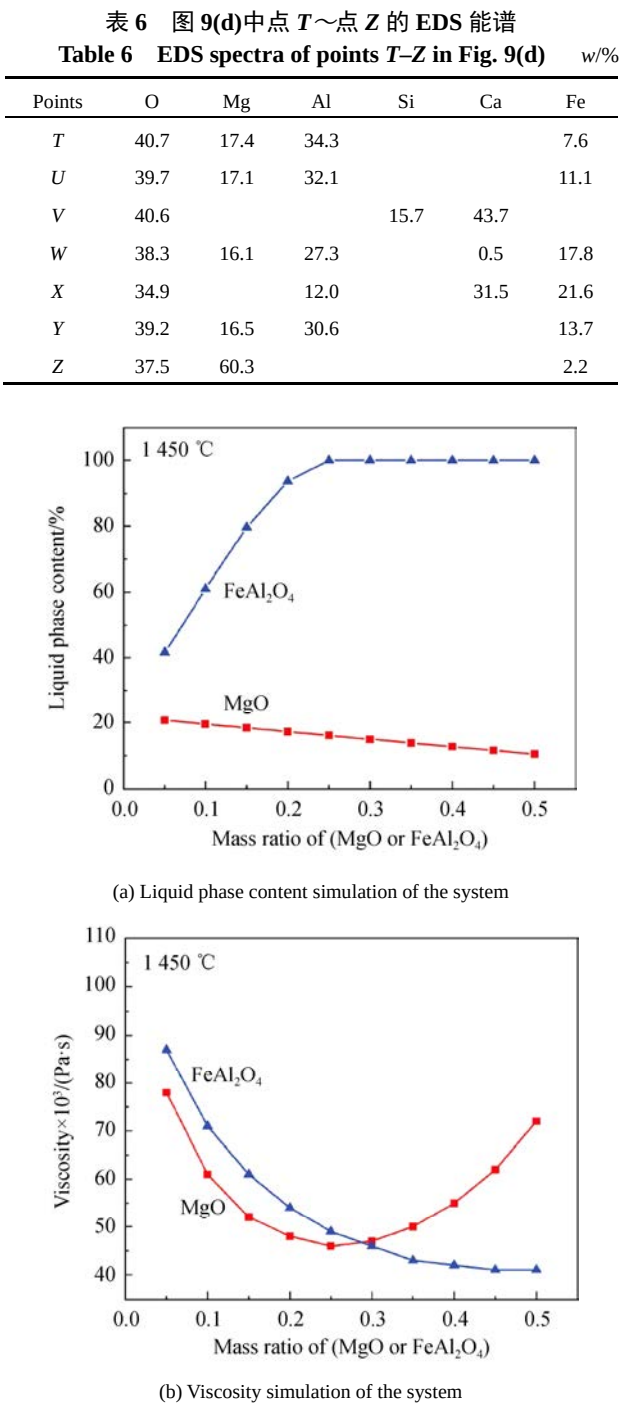


图 10 耐火原料含量对体系液相量及液相黏度的影响

Fig. 10 Effect of refractory material content on the liquid content and viscosity of the system

表 7 侵蚀体系理论初始组分含量

Table 7 Theoretical initial component content of the corrosion sample

| Serial number | Cement           |                                |                                |       |      | MgO   | FeAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> |
|---------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|------|-------|----------------------------------|
|               | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO   | MgO  |       |                                  |
| 1             | 10.25            | 2.56                           | 1.83                           | 33.28 | 2.08 | 50.00 |                                  |
| 2             | 10.25            | 2.56                           | 1.83                           | 33.28 | 2.08 |       | 50.00                            |

镁晶间,在晶界相形成骨架结构,使得砖的基质部分在高温下不致产生流失,同时有助于水泥熟料与耐火材料表面的黏结。氧化镁基质和铁铝尖晶石颗粒之间因离子交换生成镁铁铝尖晶石,抑制了铁铝尖晶石中  $\text{Al}^{3+}$  参与长石类低熔点物相的生成。为此可以推断氧化镁基质的存在抑制了水泥熟料对铁铝尖晶石颗粒的侵蚀,同时确保高温下晶间相形成稳定的骨架结构,使得窑皮与耐火砖之间高温下产生适当的粘结,表现出高温液相黏度适当,不至于因黏度过低使窑皮产生脱落,不利于粘挂。同时,又由于高黏度高温液相的存在使得窑皮保持适当的厚度,利于烧成带窑衬的稳定运行和保温隔热。

因此,对于方镁石-铁铝尖晶石砖,镁砂作为粗骨料和基质赋予其良好的耐高温和耐水泥物料侵蚀的性能。而镁砂与铁铝尖晶石组合形成的复相结构,赋予材料良好的抗热震性能。同时该类组合使耐火材料具有很好的挂窑皮性能,使其抗侵蚀和抗磨蚀性能尤其突出。另外,由于铁铝尖晶石的引入,耐火材料在高温下形成一定量的液相,使其在高温下具有一定的变形能力,具有一定的柔性,可以吸收由于温度变化窑体产生的热机械应力,使窑衬保持很好的整体性,从而成就了方镁石-铁尖晶石耐火材料在水泥回转窑烧成带取得良好的使用效果。

### 3 结论

方镁石-铁铝尖晶石砖面对熟料高温下侵蚀时,镁砂及铁铝尖晶石共存具有一定的协同作用。作为基质及骨料存在的方镁石颗粒对水泥熟料表现出优异的抗侵蚀性能,能承受水泥熟料侵蚀并吸收熔渣,高熔点侵蚀产物相在晶界相形成骨架结构,确保基质部分不致流失,有助于熟料在砖表面的粘挂。氧化镁基质与铁铝尖晶石之间的离子交换抑制了长石类低熔点物相的生成,迟滞了水泥熟料对铁铝尖晶石颗粒的侵蚀,避免了熟料中大量高温液相的出现,有利于窑皮的稳定。因此,方镁石-铁铝尖晶石耐火材料在水泥回转窑烧成带取得良好的使用效果。

### 参考文献:

- [1] 华占刚. 探析水泥窑用耐火材料的损坏原因及防治措施[J]. 四川水泥, 2018(4): 4.  
HUA Zhangang. Sichuan Cem (in Chinese), 2018 (4): 4.
- [2] KASHCHEEV I D. The use of refractories in the lining of rotary cement kilns[J]. Refract Ind Ceram, 2016, 56(5): 483–485.
- [3] PETKO V, JONES P T, BOYDENS E, et al. Chemical corrosion mechanisms of magnesia-chromite and chrome-free refractory bricks by copper metal and anode slag[J]. J Eur Ceram Soc, 2007, 27(6): 2433–2444.
- [4] 曹变梅, 王杰曾, 袁林, 等. 水泥窑用镁铬砖中  $\text{Cr}^{6+}$  化合物的化学性质和解毒[J]. 水泥, 2004(5): 8–11.  
CAO Bianmei, WANG Jiezheng, YUAN Lin, et al. Cement (in Chinese), 2004(5): 8–11.
- [5] 刘仁德. 水泥工业用耐火材料的发展趋势与无铬化应用[J]. 新世纪水泥导报, 2015, 21(2): 2–9.  
LIU Rende. Cem Gu New Epoch (in Chinese), 2015, 21(2): 2–9.
- [6] ZHANG H F, HUANG H L, ZHANG L F, et al. The development of free of chrome of basic refractory materials for cement kiln and its applications in engineering[J]. Adv Mater Res, 2012, 578: 91–94.
- [7] 曹慧译. 水泥窑用耐碱金属盐损毁性镁尖晶石耐火砖的开发[J]. 国外耐火材料, 2001(1): 18.  
CAO Huiyi. Ref Foreign (in Chinese), 2001(1): 18.
- [8] RODRIGUEZ E, CASTILLO G A, CONTRERAS J, et al. Hercynite and magnesium aluminate spinels acting as a ceramic bonding in an electrofused  $\text{MgO-CaZrO}_3$  refractory brick for the cement industry[J]. Ceram Int, 2012, 38(8): 6769–6775.
- [9] 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.
- [10] 罗琼, 顾华志, 孙光思, 等. MA/CA<sub>2</sub>复相材料与水泥石反应特性研究[J]. 硅酸盐通报, 2015, 34(9): 2520–2524.  
LUO Qiong, GU Huazhi, SONG Guangsi, et al. Bull Chin Ceram Soc (in Chinese), 2015, 34(9): 2520–2524.
- [11] PPADHI L N, SAHU P, SAHOO N, et al. A novel process for synthesis of iron-alumina spinel and its application in refractory for cement rotary kiln[J]. Indian Ceram Soc, 2017, 76(3): 196–201.
- [12] CONTRERAS J E, CASTILLO G A, RODRIGUEZ E A, et al. Microstructure and properties of hercynite-magnesia-calcium zirconate refractory mixtures[J]. Mater Charact, 2005, 54(4–5): 354–359.
- [13] 陈俊红, 封立杰, 孙加林, 等. 铁铝尖晶石的合成及镁铁铝尖晶石砖的性能与应用[J]. 耐火材料, 2011, 45(6): 457–461.  
CHEN Junhong, FENG Lijie, SUN Jialun, et al. Refractories (in Chinese), 2011, 45(6): 457–461.
- [14] CHEN J, YAN M, SU J, et al. The kiln coating formation mechanism of  $\text{MgO-FeAl}_2\text{O}_4$  brick[J]. Ceram Int, 2016, 42(1): 569–575.
- [15] 郑玉, 罗旭东, 宿耘华, 等. 电熔铁铝尖晶石加入量对镁铁铝尖晶石浇注料挂窑皮性的影响[J]. 耐火材料, 2019, 53(2): 106–108, 112.  
ZHENG Yu, LUO Xudong, SU Yunhua, et al. Refractories (in Chinese), 2019, 53(2): 106–108, 112.