

$\text{Ca}_2\text{Mg}_2\text{Al}_{28}\text{O}_{46}$ 对水泥窑过渡带用镁质耐火材料结构和性能的影响

胡 越, 尹洪峰, 刘 云, 辛亚楼, 刘宇驰, 汤 云, 任小虎, 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: 水泥回转窑过渡带由于难于结密皮和所用耐火材料热导率较高, 窑壳外表面温度高, 散热损失大。本工作以氢氧化镁、碳酸钙和煅烧 α -氧化铝为原料合成出 $\text{Ca}_2\text{Mg}_2\text{Al}_{28}\text{O}_{46}$, 以此为骨料和烧结镁砂制备出方镁石-尖晶石-铝酸钙耐火材料。借助扫描电子显微镜、X-射线衍射仪等手段研究 $\text{Ca}_2\text{Mg}_2\text{Al}_{28}\text{O}_{46}$ 的添加和烧成温度对镁质耐火材料结构和性能的影响。结果表明: 1) $\text{Ca}_2\text{Mg}_2\text{Al}_{28}\text{O}_{46}$ 引入到镁质耐火材料中, 因烧成过程方镁石存在使 $\text{Ca}_2\text{Mg}_2\text{Al}_{28}\text{O}_{46}$ 发生分解, 方镁石-尖晶石-铝酸盐三元体系在高温下形成液相, 借助于液相辅助 Kirkendall 效应形成了孔洞实现了轻量化, 并且随着 $\text{Ca}_2\text{Mg}_2\text{Al}_{28}\text{O}_{46}$ 加入量增加, 材料显气孔率升高, 体积密度、耐压强度和荷重软化温度降低; 相同 $\text{Ca}_2\text{Mg}_2\text{Al}_{28}\text{O}_{46}$ 加入量, 降低 $\text{Ca}_2\text{Mg}_2\text{Al}_{28}\text{O}_{46}$ 粒度可使上述提及性能提高。2) 随着烧成温度升高, 材料的显气孔率降低、体积密度增加, 但耐压强度并未升高, 荷重软化温度保持在 1540 °C 以上较高的水平, 当加入 10% (质量分数)、0.50~1.00 mm $\text{Ca}_2\text{Mg}_2\text{Al}_{28}\text{O}_{46}$ 颗粒, 材料在 1700 °C 烧成时荷重软化温度可达 1603 °C。3) 1350 °C 侵蚀实验结果表明, 引入 10% 粒度为 0.088~0.500 mm $\text{Ca}_2\text{Mg}_2\text{Al}_{28}\text{O}_{46}$ 颗粒的样品, 在 1650 °C 烧成具有最好的抗水泥物料侵蚀性能。

关键词: 钙镁铝氧化物; Kirkendall 效应; 镁质耐火材料; 抗水泥侵蚀; 水泥窑过渡带

中图分类号: TQ175.7 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)06-2118-13

网络出版时间: 2024-05-22



水泥行业是碳排放的主要工业之一, 热效率低于 54%, 每吨水泥熟料能耗达 3~4 GJ。近 10 年, 中国水泥平均年产量 23.41 亿 t, 其 CO_2 排放量占中国 CO_2 总排放量的 14.3%^[1-3]。除了以石灰石作为主要原料, 高温分解排出 CO_2 , 水泥生产过程耗能高也是导致 CO_2 排放量增加重要原因^[4-5], 水泥回转窑是生产过程最重要的生产设备, 回转窑高耗能主要因为部分耐火材料性能偏低、配置不合理造成的, 导致过渡带、烧成带窑壳温度高达 350~400 °C, 能量损失较高, 占总热输入的 8%~15%。通过减少窑壳热损失可以提高能源效率, 同时降低 CO_2 排放^[6-8]。

水泥窑过渡带耐火砖使用需满足使用温度在 1350 °C 以上, 且具有较高的强度、耐磨性能、抗热震性和抗侵蚀性能。因为水泥物料在过渡带被加热至 1300 °C, 物料与窑体温差较大引起周期性热

冲击, 同时侵蚀介质主要是挥发性碱盐(来自原料和燃料带入的碱以氯化物和硫酸盐的形式挥发)和水泥熟料少量液相^[9]。目前, 水泥窑过渡带主要使用硅莫砖和方镁石-尖晶石砖, 虽然具有较长的使用寿命, 但二者还是因为过高的导热系数, 无法解决窑炉运行热损失高问题。研究表明可以通过耐火材料的轻量化解决上述问题^[10], 轻量化可通过在耐火材料中引入具有较高气孔率骨料实现。2007 年, Li 等^[11]以 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和高岭土为主要原料制备了多孔莫来石-刚玉陶瓷, 研究其气孔率及孔径分布与烧成温度和 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的含量的关系, 揭示了样品的气孔率和气孔尺寸随工艺条件的变化规律。2022 年, Chen 等^[12]采用原位分解法和 Kirkendall 效应制备出微孔 $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ 骨料。2021 年, Liu 等^[13]利用高温液相辅助微米级 Kirkendall 效应形成孔洞, 制备出轻量莫来石-刚玉耐火材料。同年, Yin^[14]等对比研

收稿日期: 2023-10-12。 修订日期: 2023-10-27。

基金项目: 国家自然科学基金(51572213); 先进耐火材料国家重点实验室开放课题基金项目(SKLR202301)。

第一作者: 胡 越(1997—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 尹洪峰(1965—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2023-10-12. Revised date: 2023-10-27.

First author: HU Yue (1997—), male, Master candidate.

E-mail: 2105211240@xauat.edu.cn

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

E-mail: yinhongfeng@xauat.edu.cn

究了具有密度梯度轻量刚玉-尖晶石和重质耐火材料的抗侵蚀性能,揭示了具有密度梯度轻量耐火材料具有优异抗渗透性能的机理。

考虑到 CA_6 ($\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$) 和 MA (MgAl_2O_4) 都具有优异高温性能、化学稳定性等, CA_6/MA 复相材料不仅保持了 CA_6 和 MA 的优点,同时具有低密度、高孔隙率的特点^[15-16], 1999 年开始, Göbbels 等^[17-19] 研究了 Al_2O_3 - CaO - MgO 体系中的复相材料,发现含有 MA 和 CA_6 的富铝相具有 $\text{Ca}_2\text{Mg}_2\text{Al}_{28}\text{O}_{46}$ ($\text{C}_2\text{M}_2\text{A}_{14}$) 结构,是一种集成 CA_6 和 MA 的理想高温材料,同时确定了 $\text{C}_2\text{M}_2\text{A}_{14}$ 合成条件。2018 年, Li 等^[20] 采用热压烧结技术制备出纯度为 97.5% 的 $\text{C}_2\text{M}_2\text{A}_{14}$ 致密陶瓷,并给出其典型的物理性能。 $\text{C}_2\text{M}_2\text{A}_{14}$ 的熔点为 1 820 ℃ 左右,已证明在钢包作为包衬材料在非

渣线部位获得很好的使用效果^[21]。刘云等研究发现,在 $\text{C}_2\text{M}_2\text{A}_{14}$ 合成时引入适量 Fe_2O_3 可促进致密化进程,相同烧成温度可获得更加致密的合成产物^[22]。截至目前,关于 $\text{C}_2\text{M}_2\text{A}_{14}$ 合成原料的应用研究不多,本研究将 $\text{C}_2\text{M}_2\text{A}_{14}$ 引入镁质耐火材料,发现由于 $\text{C}_2\text{M}_2\text{A}_{14}$ 的引入可实现镁质耐火材料轻量化;进而研究实现轻量化机制及其加入量和粒度对镁质耐火材料结构和性能的影响。

1 实验

1.1 原料

以氢氧化镁、碳酸钙、煅烧 α -氧化铝、烧结镁砂和硅酸盐水泥生料为原料,其化学组成如表 1 所示。

表 1 主要原料的化学组成
Table 1 Chemical compositions of the main raw materials

Raw material	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	LOI
Magnesium hydroxide	68.65	0.10	0.11		0.14			31.00
Calcium carbonate	1.18	1.31	1.72	0.61	53.19	0.21		41.78
Calcined α -alumina	0.21	99.28	0.05	0.01	0.03	0.12		0.30
Sintered magnesia	95.01	0.44	1.76	0.87	1.92			
Cement raw material	2.64	3.23	12.96	2.31	42.09	0.29	0.51	35.97

w—Mass fraction; LOI—Loss on ignition.

1.2 $\text{Ca}_2\text{Mg}_2\text{Al}_{28}\text{O}_{46}$ 的合成

将氢氧化镁细粉、碳酸钙细粉、 α -氧化铝细粉和外加 1% (质量分数) Fe_2O_3 (分析纯,以 Fe 计: 69.8%~70.1%),按表 2 的配比进行混料,添加 6% 的纸浆废液作为结合剂,并且困料 24 h,使用液压机将其压制成 $\phi 36\text{ mm} \times 36\text{ mm}$ 的圆柱状样品,自然干燥 12 h,再将其置于鼓风干燥箱分别在 30、60 ℃ 和 90 ℃ 分别保温 3 h, 110 ℃ 保温 24 h 进行梯级升温干燥。将干燥后的样品在 1 780 ℃ 保温 5 h 合成 $\text{C}_2\text{M}_2\text{A}_{14}$ 。

表 3 为 1 780 ℃ 保温 5 h 合成 $\text{C}_2\text{M}_2\text{A}_{14}$ 原料的常温物理性能。将烧成后的样品经颚式破碎机破碎,分别筛分出粒度为 1~3 mm、0.088~1.000 mm、0.5~1.0 mm、0.088~0.500 mm 和细粉($\leq 0.088\text{ mm}$) 的物料。

表 2 合成原料的配料比
Table 2 Match ratio of the synthesized materials

Raw material number	Magnesium hydroxide	Calcium carbonate	Calcined α -alumina	Ferric oxide
$\text{C}_2\text{M}_2\text{A}_{14}$	6.20	11.50	82.30	1.00

表 3 合成 $\text{C}_2\text{M}_2\text{A}_{14}$ 的基本性能
Table 3 Basic properties of synthetic $\text{C}_2\text{M}_2\text{A}_{14}$

Number	Apparent porosity/ %	Bulk density/ ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	Water absorption/ %	True density/ ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	Closed porosity/ %
$\text{C}_2\text{M}_2\text{A}_{14}$	12.5	3.20	3.9	3.71	1.25

图 1 为合成 $\text{C}_2\text{M}_2\text{A}_{14}$ 原料的 X-射线衍射谱和断口形貌。由图 1a 可见,合成物料主晶相为 $\text{C}_2\text{M}_2\text{A}_{14}$,次晶相为 $\text{Mg}_{0.7}\text{Fe}_{0.23}\text{Al}_{1.97}\text{O}_4$ 和 $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ 。由图 1b 可见,合成原料含有较多气孔,大气孔尺寸在 20 μm 左右,且存在闭气孔。

1.3 样品制备

烧结镁砂细粉(颗粒直径 $\leq 0.088\text{ mm}$)和 $\text{C}_2\text{M}_2\text{A}_{14}$ 细粉(颗粒直径 $\leq 0.088\text{ mm}$)按质量比 1:1 进行混合,混匀的物料成型为圆柱样品($\phi 10\text{ mm} \times 10\text{ mm}$)。干燥后样品分别于 1 600、1 650 ℃ 和 1 700 ℃ 保温 6 h,用于研究 $\text{C}_2\text{M}_2\text{A}_{14}$ 与烧结镁砂的高温反应行为。

将镁砂和 $\text{C}_2\text{M}_2\text{A}_{14}$ 等物料按表 4 的配比添加 2% 的糊精溶液(糊精与水质量比为 1:2)作为结合剂进行混料,困料 24 h,使用液压机将其压制成 $\phi 36\text{ mm} \times$

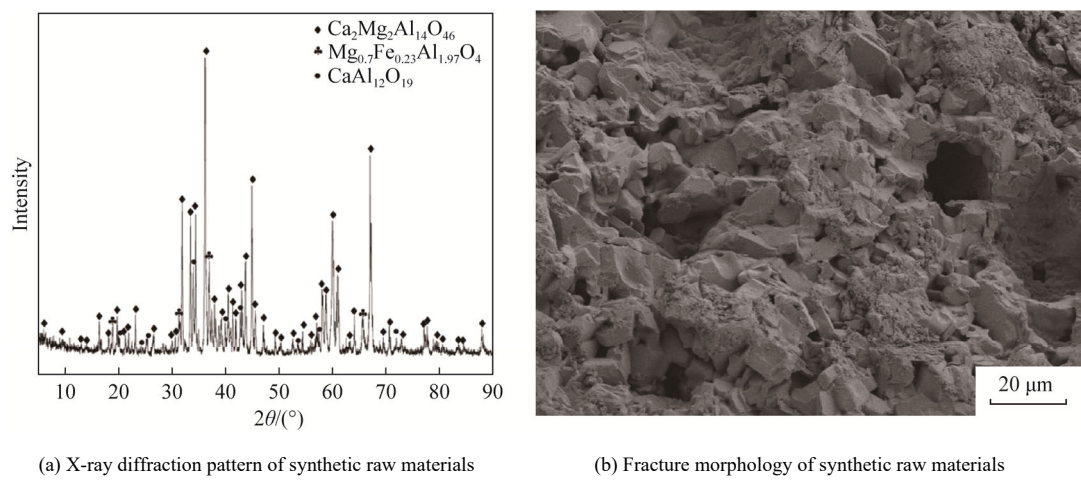


图 1 合成原料的 X-射线衍射谱和断口形貌

Fig. 1 X-ray diffraction pattern and fracture morphology of synthetic raw materials

表 4 样品的物料配比

Table 4 Mixture ratios of samples

Sample No.	w/%					
	C ₂ M ₂ A ₄ (3–1 mm)	C ₂ M ₂ A ₁₄ (1.000–0.088 mm)	C ₂ M ₂ A ₁₄ (0.500–0.088 mm)	Sintered magnesia (3–1 mm)	Sintered magnesia (1.000–0.088 mm)	Sintered magnesia (≤0.088 mm)
A	20	20		20		40
B	10	20		30		40
C		20		40		40
D		10		40	10	40
E			10	40	10	40

36 mm、 $\phi 36$ mm $\times$ 50 mm 和 $\phi 50$ mm $\times$ 50 mm，且内有 $\phi 20$ mm $\times$ 20 mm 的坩埚样品，将其置于鼓风干燥箱分别在 30、60 ℃ 和 90 ℃ 保温 3 h，110 ℃ 保温 24 h 进行梯级升温干燥。将干燥后的样品在 1 600、1 650、1 700 ℃ 保温 3 h 烧成，烧成后随炉自然冷却。后面样品 A@1600 表示 A 组在 1 600 ℃ 条件下烧制而成。A、B、C、D 和 E 字母代表组，1 600、1 650、1 700 代表烧结温度点。

1.4 样品表征

根据 GB/T 2997—2015《致密定形耐火制品体积密度、显气孔率和真气孔率试验方法》和 GB/T 5071—2013《耐火材料真密度试验方法》检测烧后样品的显气孔率、闭气孔率、体积密度和真密度。对 $\phi 36$ mm $\times$ 36 mm 样品以无水煤油为介质，基于 Archimedes 原理测样品的体积密度和显气孔率。根据 GB/T 5072—2008《耐火材料常温耐压强度试验方法》使用万能数字液压机以加压速率为 0.5 kn/s 测试 $\phi 36$ mm $\times$ 36 mm 样品的常温抗压强度。采用黑色冶金行业标准 YB/T 370—1995 规定的非示差-升温法，用 $\phi 36$ mm $\times$ 50 mm 的样品使用荷重软化温度测试仪 (YES-600，中国) 在 1 000 ℃ 以下 10 ℃/min 加热速率、1 000 ℃ 以上 5 ℃/min 加热速率同时保持

0.2 MPa 荷载测量其荷重软化温度。在原砖中取尺寸约 10 mm 左右的不规则样本，依据 GB/T 21650.1—2008《压汞法和气体吸附法测定固体材料孔径分布和孔隙度》，采用全自动压汞测定原砖的孔径分布 (麦克 AutoPore V 9600)，在该项检测中，通常会配用计算机实现自动操作、自动测量、数据处理，可以快速获得测试结果。在 $\phi 50$ mm $\times$ 50 mm 坩埚中加入 8 g 硅酸盐水泥生料，在 1 350 ℃ 保温 6 h 研究其抗水泥物料侵蚀性能。将侵蚀后的坩埚样品和原砖进行切割，切割完样品烘干后渗胶固化，用无水乙醇为介质在砂纸上对观察面进行打磨抛光；抛光完样品置于超声清洗器中用无水乙醇对样品的表面清理并干燥。对抛光后的样品喷金，用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) 观察侵蚀后各样品的显微结构。采用 X-射线衍射分析仪 (D/Max-2200 型) 及 Jade 软件分析样品的物相组成，实验条件为：Cu 靶，K 辐射源 ($\lambda=1.5406$)，扫描区间 5°~90°。

2 结果与讨论

2.1 方镁石-尖晶石-铝酸钙耐火材料的性能

表 5 为 1 600 ℃ 烧成后样品的显气孔率、体积

密度、抗压强度和荷重软化温度。由表 5 可见, 随着 $\text{C}_2\text{M}_2\text{A}_{14}$ 加入量增多, 样品显气孔率升高、体积密度和耐压强度下降, 荷重软化温度下降。在加入量同为 10% (质量分数) 时, 随 $\text{C}_2\text{M}_2\text{A}_{14}$ 加入粒度变小, 样品显气孔率降低, 体积密度增加, 耐压强度升高, 荷重软化温度较为接近。

表 5 1600 °C 烧成样品的性能
Table 5 Performance of samples fired at 1600 °C

Sample No.	Apparent porosity/%	Bulk density/ ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	Cold crushing strength/MPa	RUL/°C
A@1600	32.8	2.36	22.2	1464
B@1600	30.6	2.43	23.4	1482
C@1600	26.9	2.57	28.9	1466
D@1600	23.2	2.70	46.0	1560
E@1600	22.7	2.72	56.6	1554

RUL is load softening temperature.

随着 $\text{C}_2\text{M}_2\text{A}_{14}$ 加入量由 10% 增加到 40%, 显气孔率由 D@1600 样品的 23.2% 增大到 A@1600 样品的 32.8%, 体积密度由 2.70 g/cm^3 降低到 2.36 g/cm^3 ,

远低于同材质的重质耐火材料体积密度 2.94 g/cm^3 , 出现了轻量化趋势, 同时耐压强度从 46.05 MPa 下降到只有 22.24 MPa, 荷重软化温度也由 1560 °C 降至 1464 °C。

图 2 为上述 5 种烧成样品 1600 °C 烧成的显微结构。由图 2 可见, 样品中出现尺寸不同的孔洞, 由背散射显微结构照片可见, 大的孔洞多与钙含量较高的致密环相关联, 由局部放大图可见孔洞周围的致密环由颜色不同的 2 项组成。显微结构观察表明, 随着 $\text{C}_2\text{M}_2\text{A}_{14}$ 加入量增加, 类似孔洞在增加, 从而导致气孔率增加, 体积密度降低, 耐压强度降低, 为此可以认为这种轻量化趋势的出现与 $\text{C}_2\text{M}_2\text{A}_{14}$ 引入有关。通过对比样品 E@1600 和样品 D@1600 显微结构可见, 随着 $\text{C}_2\text{M}_2\text{A}_{14}$ 引入粒度减小, 形成的孔洞尺寸减小, 导致样品 E@1600 耐压强度有所提高。

图 3 为 5 组样品的 XRD 谱。由图 3 可见, 5 组样品均主要由方镁石、镁铝尖晶石和铝酸二钙组成, 由微量 $\text{C}_2\text{M}_2\text{A}_{14}$ 和 CM_2A_8 物相的衍射峰, 说明在烧成过程中 $\text{C}_2\text{M}_2\text{A}_{14}$ 物相发生了化学变化。

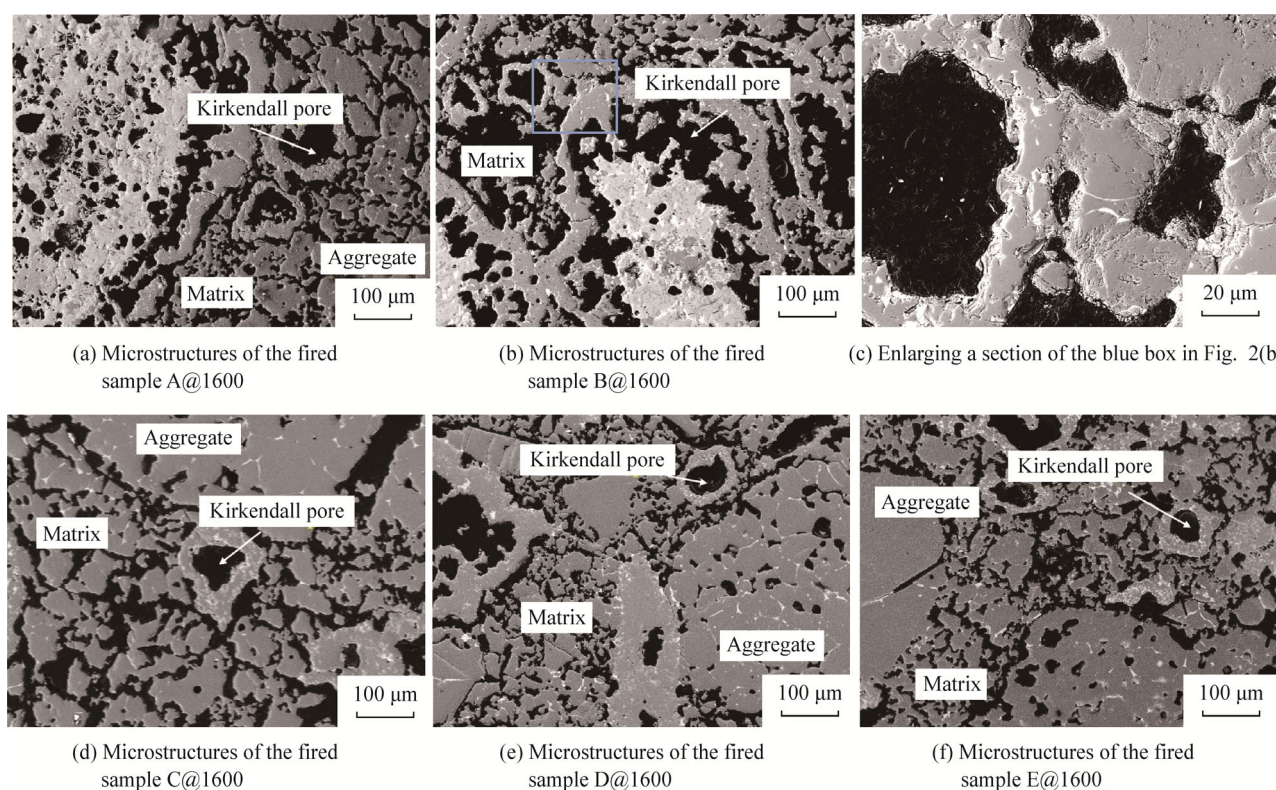


图 2 1600 °C 烧成样品的显微结构

Fig. 2 Microstructures of the fired samples at 1600 °C

由于当 $\text{C}_2\text{M}_2\text{A}_{14}$ 加入量较高时, 耐压强度较低, 不能满足在水泥窑过渡带使用要求, 为此, 在研究烧成温度对于样品性能的影响时, 仅给出添加量为

10% 时样品 E 和样品 D 性能随烧成温度的变化, 如表 6 所示。由表 6 可见, 随烧成温度升高, 2 种添加粒度下样品的显气孔率逐渐降低, 体积密度逐渐

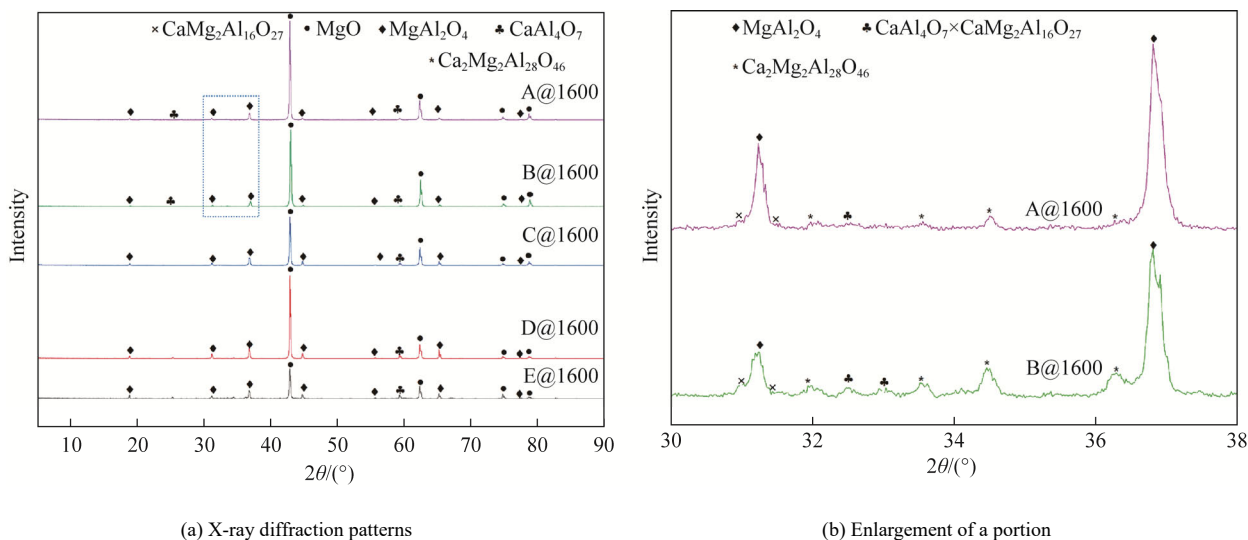


图3 1600 °C烧成样品的X-射线衍射谱

Fig. 3 X-ray diffraction patterns of specimens fired at 1600 °C

表6 烧成温度对于样品性能的影响

Table 6 Effect of firing temperature on the properties of specimen

Sample No.	Apparent porosity/%	Bulk density/(g·cm ⁻³)	Cold crushing strength/MPa	RUL/°C
D@1600	23.2	2.70	46.1	1560
E@1600	22.7	2.72	56.6	1554
D@1650	22.7	2.72	39.7	1543
E@1650	22.6	2.73	47.2	1578
D@1700	21.9	2.73	35.0	1603
E@1700	20.6	2.76	43.2	1543

升高,但耐压强度并未升高,耐压强度最高为样品E@1600组56.6 MPa,荷重软化温度维持在较高的水平,均在1500 °C以上,满足在水泥窑过渡带使用要求,样品D@1700样品荷重软化温度最高,达到1603 °C。

图4为3个烧成温度下C₂M₂A₁₄加入量为10%样品的显微结构。由图4可见,在1650 °C和1700 °C烧成样品,依然存在由于C₂M₂A₁₄的引入在高温下形成的孔洞,但随着烧成温度升高,基质部分烧结致密化程度提高。为此,显气孔率降低,体积密度增加,荷重软化温度并没有随着烧成温度升高的原因可能是由于烧成温度升高,导致与C₂M₂A₁₄的引入相关的孔洞增大,对于高温下承载能力不利。由图2可见,随着烧成温度提高,C₂M₂A₁₄颗粒引入周围基质部分致密度提高,对于耐压强度提高有利,同时发现,基质中方镁石相晶间含钙物质的量增加,在一定程度上会影响样品的荷重软化温度,导致当C₂M₂A₁₄颗粒引入含量相同时,颗粒较粗时,含钙

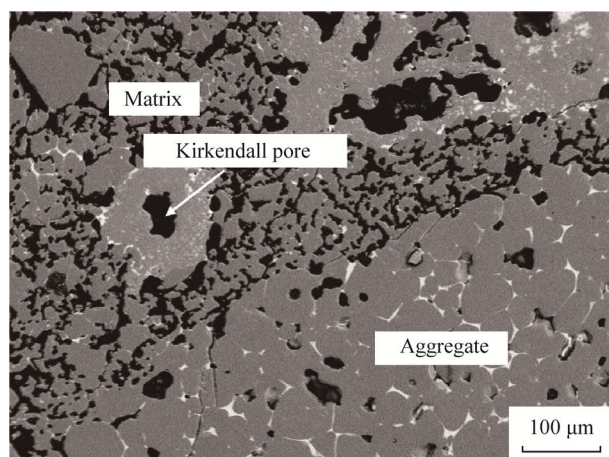
相分布较为集中。引入颗粒较细时,含钙相在基质中分布较稳均匀,会影响荷重软化温度。引入C₂M₂A₁₄颗粒后对于性能的影响分为2个方面,粒度较大时,局部形成孔洞较大,对于强度和荷重软化温度不利,随烧成温度升高C₂M₂A₁₄颗粒分解后Ca²⁺向外扩散加剧,有利于周围基质致密化,同时也在高温下也会导致晶间液相滑移,影响荷重软化温度。

2.2 引入C₂M₂A₁₄物相镁质耐火材料轻量化机理

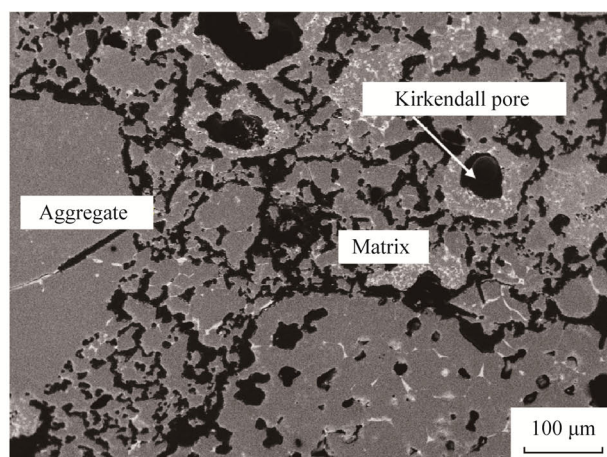
为弄清引入C₂M₂A₁₄物相镁质耐火材料轻量化原因,选用C₂M₂A₁₄细粉与镁砂细粉按质量比50:50混合,压制成φ10 mm×10 mm样品分别在1600、1650 °C和1700 °C保温3 h烧成,冷却后分析物相组成。3个温度下烧成样品的X-射线衍射图谱如图5所示。由图5可见,1:1混合样品烧成后主要物相为方镁石、镁铝尖晶石和二铝酸钙,并伴有少量CaMg₂Al₁₆O₂₇、Ca₂Mg₂Al₂₈O₄₆和Ca₃MgAl₄O₁₀。C₂M₂A₁₄在较高温度下会发生不一致熔融的现象:C₂M₂A₁₄会分解成镁铝尖晶石、六铝酸钙和液相^[18],

CM_2A_8 的形成是合成 $\text{C}_2\text{M}_2\text{A}_{14}$ 过程的中间相, C_3MA_2 生成取决于 MgO 的含量。这样与图 3 中 1600°C 烧成后样品 A@1600、样品 B@1600、样品 C@1600、样品 D@1600 和样品 E@1600 的主要物相组成为方镁石、镁铝尖晶石和二铝酸钙相吻合。

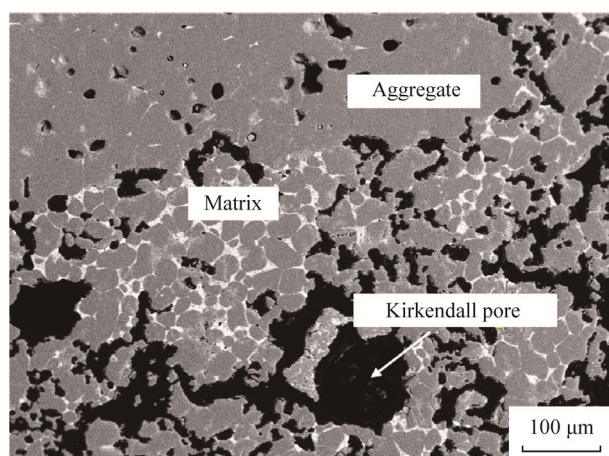
图 3 和图 5 均表明, 经 1600°C 以上温度烧成后, 样品中 $\text{C}_2\text{M}_2\text{A}_{14}$ 物相已经发生反应。至于图 5 中出现的 CM_2A_8 和 C_3MA_2 2 种物相, 在图 3 中少量存在, 未见衍射峰可能与其含量较低有关, 需要结合微观结构分析予以证明。



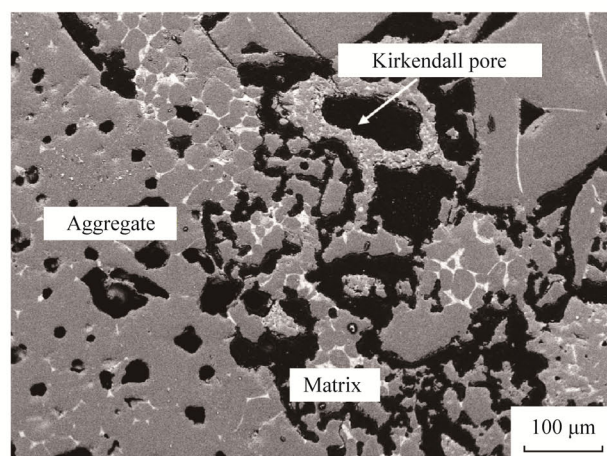
(a) D@1600



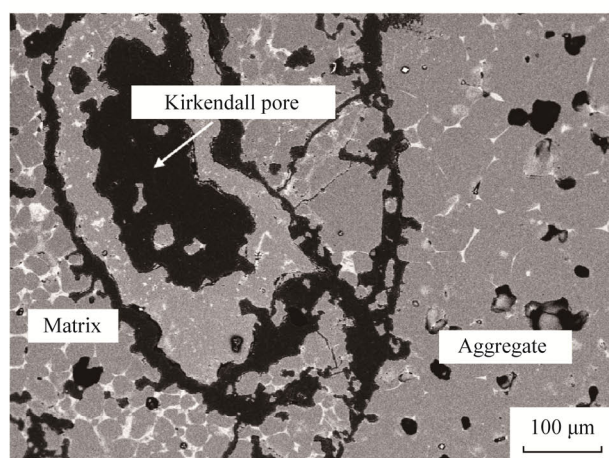
(b) E@1600



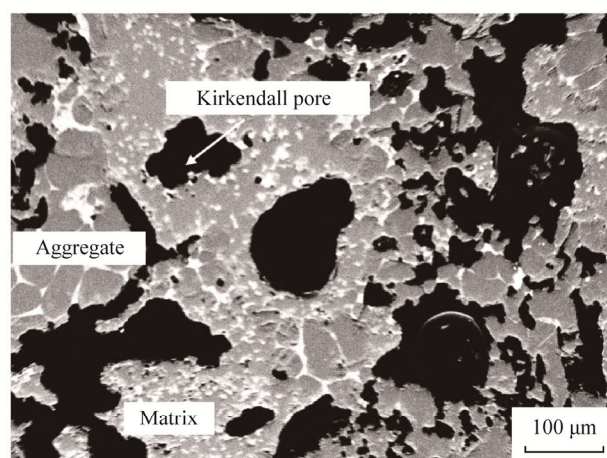
(c) D@1650



(d) E@1650



(e) D@1700



(f) E@1700

图 4 D 组和 E 组样品在 3 个烧成温度点下的显微结构

Fig. 4 Microstructures of specimens of groups D and E fired at three temperature points

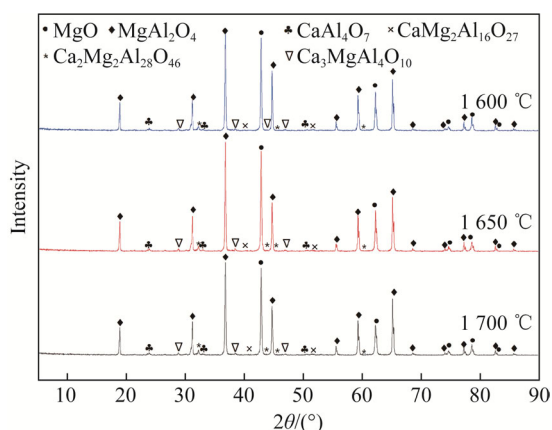


图 5 $C_2M_2A_{14}$ 细粉与镁砂细粉按质量比 50:50 混合样品在不同温度烧成后的 XRD 谱

Fig. 5 X-ray diffraction pattern of sample fired at different temperature in which $C_2M_2A_{14}$ fine powder mixed with MgO fine powder in 50:50 ratio

图 6 为 B@1600 样品显微结构照片和能谱分析结果。由图 6 可见，当 $C_2M_2A_{14}$ 引入粒径较小时，烧成过程在该处已形成孔洞，当 $C_2M_2A_{14}$ 引入粒径较大时，如图 6 右下角所示已形成反应致密环，但内部已形成孔洞，只不过此时没有形成完全的孔洞，内部仍有物相存在。

图 7 为 $C_2M_2A_{14}$ 引入粒径较大时 1 600 °C 烧成局部显微结构照片。由图 7 可见， $C_2M_2A_{14}$ 颗粒所在位置周围已形成由镁铝尖晶石和铝酸盐组成的致密环，与致密环相接为一圈孔洞，孔洞内部含有 4 相，

分别为：镁铝尖晶石、二铝酸钙、 CM_2A_8 和 $C_2M_2A_{14}$ ，其中， $C_2M_2A_{14}$ 为板状。由图 6 和图 7 进一步印证。在高温烧成过程 $C_2M_2A_{14}$ 相已发生反应。

由于耐火材料在配料时不同的物相以不同的粒度引入，使得烧成耐火材料为成分非均匀体系，当在镁砂细粉基质中引入 $C_2M_2A_{14}$ 颗粒时， $C_2M_2A_{14}$ 相高温下产生分解生成尖晶石和铝酸钙，当尖晶石、方镁石和铝酸盐 3 项共存时，会产生高温液相如图 8 所示低共熔点 9 所示，方镁石、尖晶石和 $Ca_3MgAl_4O_{10}$ 对应最低共熔点温度为 1 345 °C。

图 8 为 FactSage7.0 画出的 SiO_2 含量为 0.5% 时 Al_2O_3 – MgO – CaO 三元相图， SiO_2 为原料中的杂质相。由图 8 可见，借助于毛细管力作用，高温液相会向方镁石基质中迁移，同时借助于液相辅助的 Kirkendall 效应，在 $C_2M_2A_{14}$ 相所在处形成孔洞^[13]。对于引入粒度较大 $C_2M_2A_{14}$ 颗粒，由于反应不够完全，没有完全形成孔洞，在颗粒中间 $C_2M_2A_{14}$ 相已发生分解，并与 MgO 发生反应，形成由镁铝尖晶石、二铝酸钙、 CM_2A_8 、 $C_2M_2A_{14}$ 和 $Ca_3MgAl_4O_{10}$ 。随着烧成温度升高，粒度较大的 $C_2M_2A_{14}$ 颗粒，借助于液相参与的 Kirkendall 效应在中心也形成孔洞，如图 4 所示。这是由于随着烧成温度升高，液相量增加，液相黏度降低，扩散系数增加，所有这些因素均有利于借助于液相辅助的 Kirkendall 效应实现 $C_2M_2A_{14}$ 相颗粒内部物质的向外迁移，最终导致孔洞的形成。 $C_2M_2A_{14}$ 的理论密度在 3.71 g/cm^3 ^[20]，方

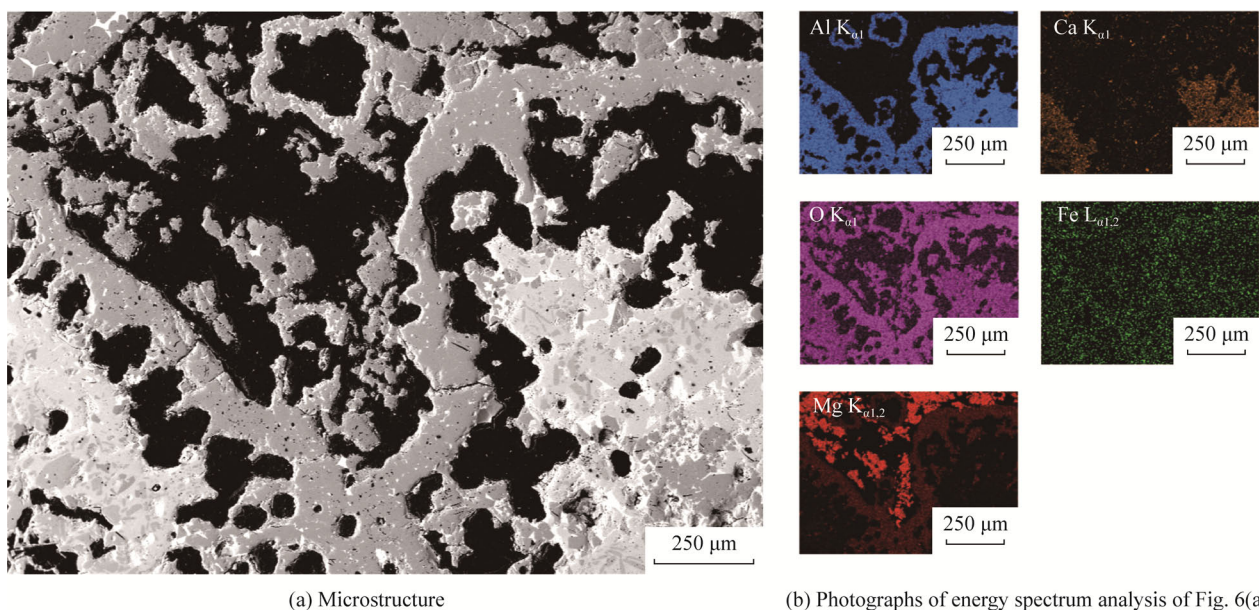
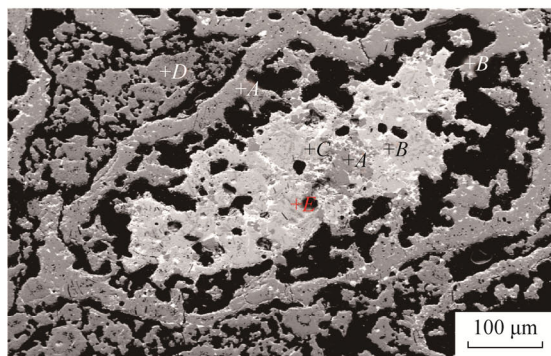


图 6 B@1600 样品显微结构照片和能谱分析结果

Fig. 6 Photographs of the microstructure and energy spectrum analysis of the B@1600 specimen



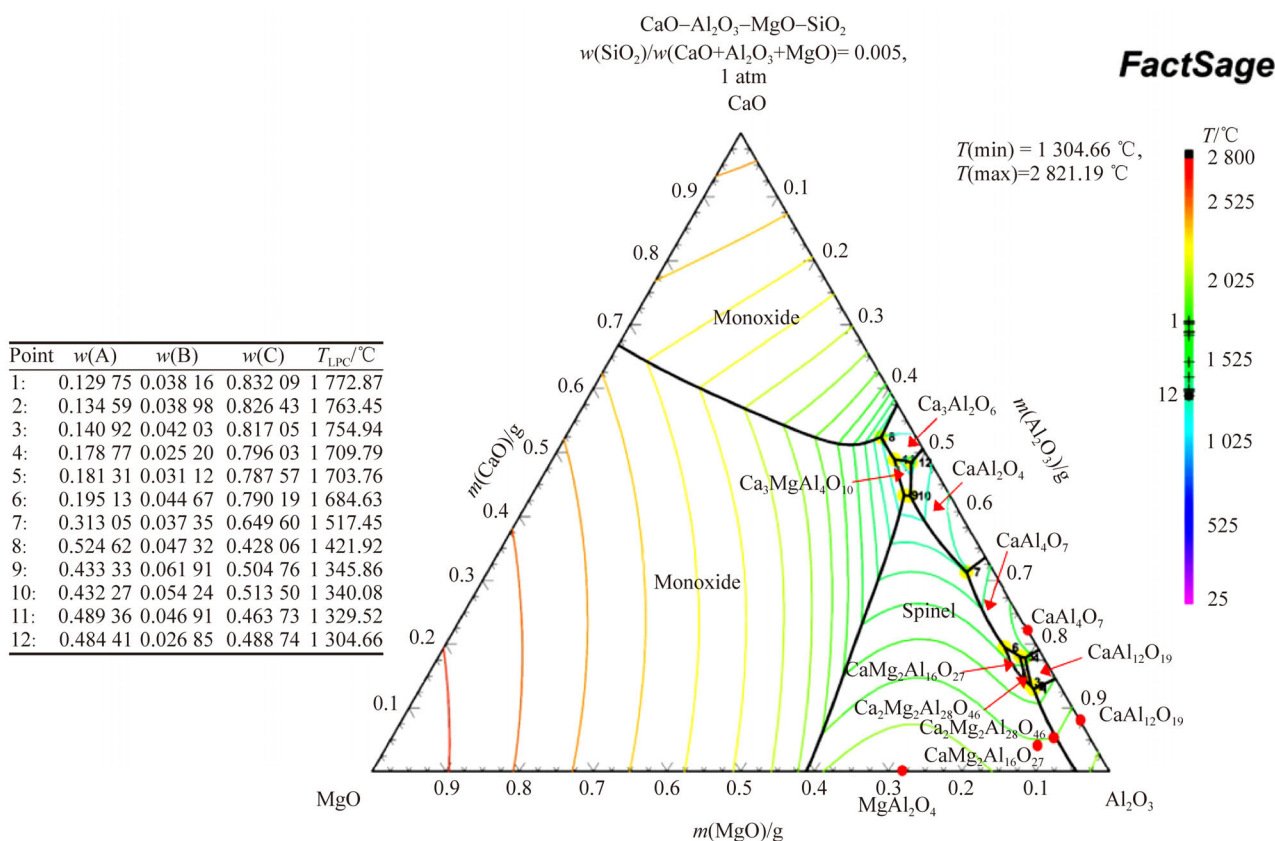
(a) SEM image

	w/%				
Elemental	Point A	Point B	Point C	Point D	Point E
O	40.77	33.03	43.33	36.07	41.88
Mg	17.64	0.22	5.01	63.49	2.81
Al	40.51	46.95	45.36	0.45	48.65
Si	0.00	0.61	0.00	0.00	0.00
Ca	0.00	19.18	4.00	0.00	5.13
Fe	1.07	0.00	2.30	0.00	1.53
Total	100	100	100	100	100

(b) EDS result in Fig. 7(a)

图 7 C@1600 组烧成样品的 SEM 照片和 EDS 能谱

Fig. 7 SEM images and EDS result of group C@1600 specimen

图 8 SiO_2 含量为 0.5% 时 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-CaO}$ 三元相图Fig. 8 Ternary phase diagram of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-CaO}$ with 0.5% SiO_2

镁石理论密度约为 3.58 g/cm^3 , 镁铝尖晶石的理论密度在 3.58 g/cm^3 , 二铝酸钙的理论密度大约在 2.90 g/cm^3 , CM_2A_8 的理论密度大约在 3.66 g/cm^3 。当前样品 D@1600 到样品 A@1600 体积密度由 2.70 g/cm^3 降低到 2.36 g/cm^3 , 可以说明新生的物相和原有物相组成并不是造成轻量化的主要原因, 主要因为烧成过程在方镁石存在下 $\text{Ca}_2\text{Mg}_2\text{Al}_{28}\text{O}_{46}$ 发生分解, 方

镁石-尖晶石-铝酸盐三元体系在高温下形成液相, 借助了液相辅助 Kirkendall 效应形成了孔洞, 使镁质耐火材料实现轻量化。

2.3 样品抗水泥物料侵蚀性能

在 $1\,350\text{ }^\circ\text{C}$ 利用静态坩埚法研究了 D、E 组样品抵抗水泥物料的侵蚀性能。图 9 为侵蚀后 6 组样品的坩埚剖面图。由图 9 可见, 6 组样品侵蚀均不严

重, 稍有差别。D 系列样品坩埚有明显的侵蚀渗入、E 系列样品坩埚侵蚀渗入并不明显, D、E 系列样品的侧壁未发现挂渣。对 D、E 系列渗入较为明显的区域进行微观结构分析。

图 10 为 1 350 °C 水泥物料侵蚀 6 h 后, D 组样

品和 E 组样品 3 个温度点烧成样品的 XRD 谱, 取样范围为图 9 坩埚剖面图中蓝线方框内部分。由图 10 可见, 6 组合成物料作为颗粒料的样品, 侵蚀后主要物相为方镁石、镁铁铝尖晶石、二铝酸钙、硅酸二钙, 物相熔点均较高。其中, 合成原料中的尖

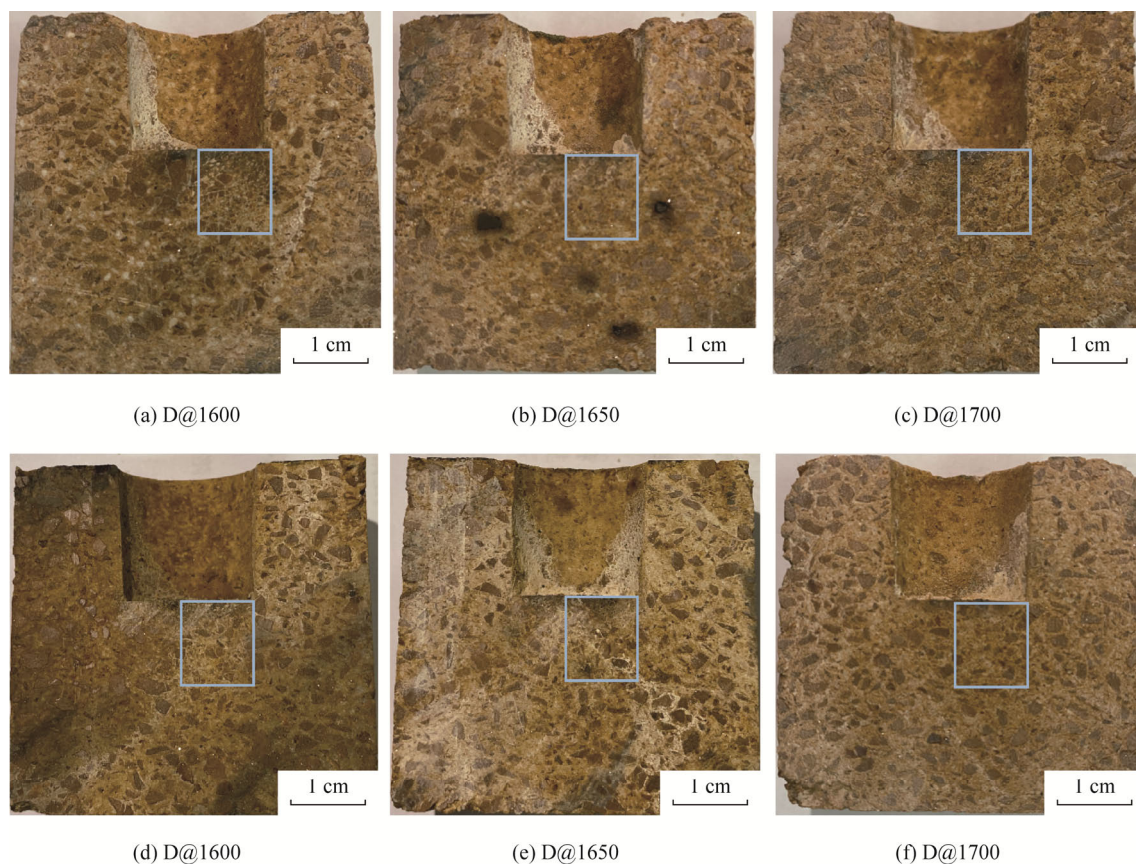


图 9 1 350 °C 水泥侵蚀 6 h 后 D 组和 E 组 3 个温度点烧成样品坩埚剖面图

Fig. 9 Crucible cross section of specimens at three firing temperatures for groups D and E corroded by cement material at 1 350 °C for 6 h

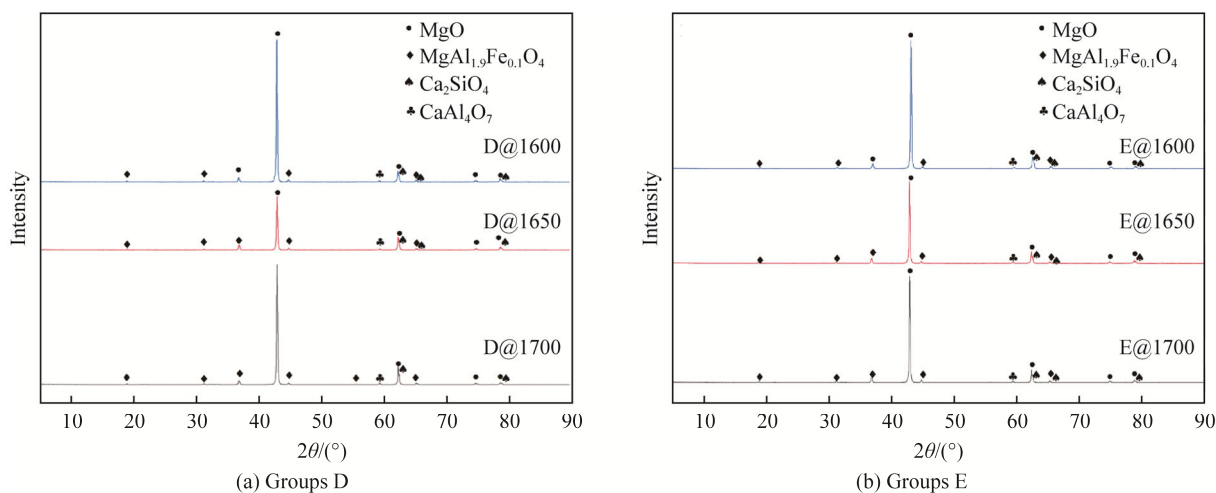


图 10 1 350 °C 水泥物料侵蚀 6 h D 组和 E 组的样品 XRD 谱

Fig. 10 X-ray diffraction patterns of specimens of groups D and E corroded by cement material at 1 350 °C for 6 h

晶石相由于固溶水泥物料中的铁元素而形成镁铁铝尖晶石;硅酸二钙是由于水泥中氧化硅组分与氧化钙反应生成。

图 11 为对照 6 组侵蚀后的显微结构图。由 D 组样品系列观察白色部分可以看出,样品几乎被水泥侵蚀穿透,显微结构图的长度为浸渗长度,可以判断 D 样品系列水泥渗透深度大于 E 样品系列,样品 E@1650 样品侵蚀最轻,水泥物料相关组分沿着基质部分向样品内渗入 2.5 mm 左右深度。镁铝尖晶石、镁砂和二铝酸钙会与水泥生料发生反应生成高熔点物相有效的阻挡水泥的侵入。由于耐火材料的

气孔特征会对其抗侵蚀性能产生重要影响,故采用压汞法对样品 D@1650 和样品 E@1650 的内外孔径分布进行了表征,如图 12 所示。由图 12 可见,2 个样品气孔孔径分布和孔径累计分布趋势相近,但样品 E@1650 孔径平均值在 $13.50\ \mu\text{m}$,中值孔径在 $9.1\ \mu\text{m}$,而样品 D@1650 孔径平均值在 $14.51\ \mu\text{m}$,中值孔径在 $9.82\ \mu\text{m}$ 。同时由图 12b 可见,D@1650 样品大尺度孔径气孔高于样品 E@1650 样品,这与样品 D@1650 样品引入 $\text{C}_2\text{M}_2\text{A}_{14}$ 颗粒粒度较大,形成孔洞较大有关。6 组样品侵蚀渗透深度不一的原因主要是因为 $\text{C}_2\text{M}_2\text{A}_{14}$ 的引入,通过 $\text{C}_2\text{M}_2\text{A}_{14}$ 的引

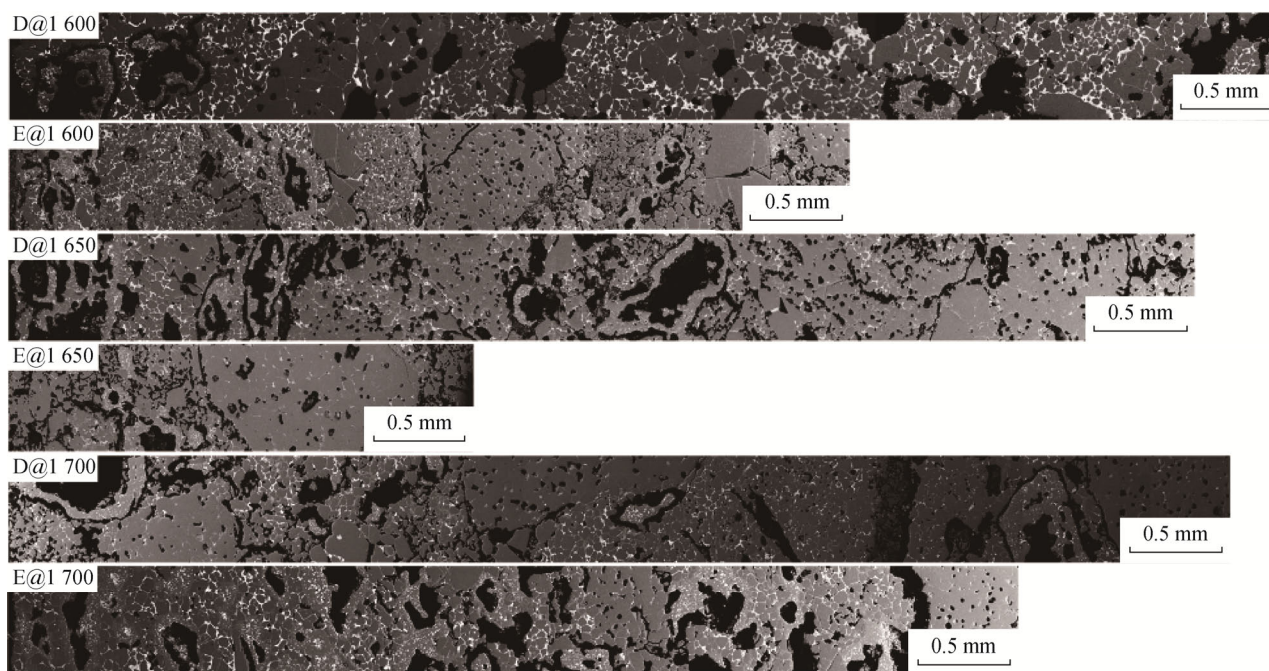
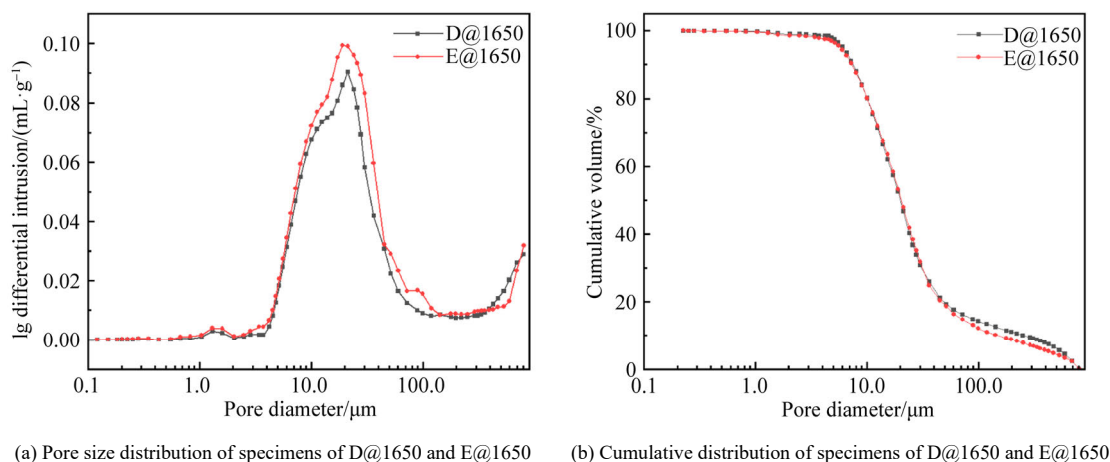


图 11 1350 °C 水泥物料侵蚀 6 h 后 D 组和 E 组烧成样品的显微结构照片

Fig. 11 Microstructural photographs of specimens of groups D and E corroded by cement material at 1350 °C for 6 h



(a) Pore size distribution of specimens of D@1650 and E@1650

(b) Cumulative distribution of specimens of D@1650 and E@1650

图 12 D@1650 组和 E@1650 组的孔径分布和累计分布图

Fig. 12 Pore size distribution and cumulative distribution of specimens of D@1650 and E@1650

入量和颗粒大小可知：D 组样品孔洞大、孔隙多，其基质结合不如 E 组样品系列，水泥物料通过孔隙和孔洞进行渗透；E 组样品系列引入的 $C_2M_2A_{14}$ 颗粒级别为 0.088~0.500 mm， $C_2M_2A_{14}$ 与镁砂基质所形成的孔洞小，基质部分较为致密，对于水泥中低熔点物相渗透抑制更为有效。当 $C_2M_2A_{14}$ 的引入量为 10%，引入粒度为 0.088~0.500 mm 时，在 1 650 °C 烧成温度下抗侵蚀性能最好，此时，样品耐压强度为 47.2 MPa，荷重软化温度为 1 578 °C，均具有较高的数值。

3 结论

1) $Ca_2Mg_2Al_{28}O_{46}$ 引入到镁质耐火材料中，因烧成过程方镁石存在使 $Ca_2Mg_2Al_{28}O_{46}$ 发生分解，方镁石-尖晶石-铝酸盐三元体系在高温下形成液相，借助于液相辅助 Kirkendall 效应形成了孔洞实现了轻量化，并且随着 $Ca_2Mg_2Al_{28}O_{46}$ 加入量增加，材料显气孔率升高，体积密度、耐压强度和荷重软化温度降低；相同 $Ca_2Mg_2Al_{28}O_{46}$ 加入量，降低 $Ca_2Mg_2Al_{28}O_{46}$ 粒度可使显气孔率降低，体积密度增大，耐压强度提高。

2) 随着烧成温度升高，样品的显气孔率降低、体积密度增加，但耐压强度并未升高，荷重软化温度一直维持在高于 1 540 °C 较高的水平，当加入 10%、0.5~1.0 mm $Ca_2Mg_2Al_{28}O_{46}$ 颗粒，1 700 °C 烧成样品体积密度为 2.73 g/cm³，荷重软化温度可达 1 603 °C。

3) 1 350 °C 静态坍塌实验表明，在 10% 加入量下，降低 $Ca_2Mg_2Al_{28}O_{46}$ 颗粒引入粒度，可以提高其抗水泥物料的浸渗性能，其中引入粒度为 0.088~0.500 mm $Ca_2Mg_2Al_{28}O_{46}$ 颗粒的样品，在 1 650 °C 烧成样品具有最好的抗水泥物料侵蚀性能。

参考文献:

- [1] 李淑珍, 闫浩春, 刘韬, 等. 水泥行业碳达峰形势分析和建议[J]. 中国建材科技, 2022, 31(1): 79–82.
LI Shuzhen, YAN Haochun, LIU Tao, et al. China Build Mater Sci Technol, 2022, 31(1): 79–82.
- [2] 白玫. 中国水泥工业碳达峰、碳中和实现路径研究[J]. 价格理论与实践, 2021(4): 9.
BAI Mei. Price: Theory Pract, 2021(4): 9.
- [3] JIANG J, YE B, LIU J. Peak of CO₂ emissions in various sectors and provinces of China: Recent progress and avenues for further research[J]. Renew Sustain Energy Rev, 2019, 112: 813–33.
- [4] 刘杨. 2020 年水泥行业经济运行形势分析[J]. 中国建材, 2021(3): 5.
LIU Yang. China Build Mater, 2021(3): 5.
- [5] 丁美荣. 水泥行业形势若干预测与思考[J]. 中国水泥, 2022(5): 3.
DING Meirong. China Cem, 2022(5): 3.
- [6] ATMACA A, YUMRUTAS R. Analysis of the parameters affecting energy consumption of a rotary kiln in cement industry[J]. Appl Therm Eng, 2014, 66(1/2): 435–444.
- [7] MADLOOL N A, SAIDUR R, RAHIM N A, et al. An overview of energy savings measures for cement industries[J]. Renew Sustain Energy Rev, 2013, 19: 18–29.
- [8] WU W N, LIU X Y, HU Z, et al. Improving the sustainability of cement clinker calcination process by assessing the heat loss through kiln shell and its influencing factors: A case study in China[J]. J Clean Prod, 2019, 224: 132–141.
- [9] 丁颖颖, 张伟奇, 陈宁, 等. 耐火材料抗侵蚀性能研究进展[J]. 中国陶瓷, 2018, 54(7): 4.
DING Yingying, ZHANG Weiqi, CHEN Ning, et al. China Ceram, 2018, 54(7): 4.
- [10] 尹洪峰, 党娟灵, 辛亚楼, 等. 轻量耐火材料的研究现状与发展趋势[J]. 材料导报, 2018, 32(15): 9.
YIN Hongfeng, DANG Juanling, XIN Yalou, et al. Mater Rev, 2018, 32(15): 9.
- [11] LI S, LI N. Effects of composition and temperature on porosity and pore size distribution of porous ceramics prepared from Al(OH)₃ and kaolinite gangue[J]. Ceram Int, 2007, 33(4): 551–556.
- [12] CHEN Q, YAN W, YAN J, et al. Microstructures and strengths of microporous MgO–Al₂O₃ ceramics from Al(OH)₃ and calcined magnesite[J]. J AMER CERAM SOC, 2022, 105(12): 7741–7750.
- [13] LIU Y, YIN H, TANG Y, et al. Synthesis mechanism and properties of lightweight mullite-corundum refractories obtained through high temperature liquid-assisted micrometer-scale Kirkendall effect[J]. Ceram Int, 2021, 47(7): 9234–9244.
- [14] YIN H, GAO K, WAN Q, et al. A comparative study on the slag resistance of dense corundum-spinel refractory and lightweight corundum-spinel refractory with density gradient[J]. Ceram Int, 2021, 47(15): 21310–21318.
- [15] LI L P, YAN Y, FAN X Z, et al. Low-temperature synthesis of calcium–hexaluminate/magnesium–aluminum spinel composite ceramics[J]. J Eur Ceram Soc, 2015, 35(10): 2923–2931.
- [16] 刘艳改, 卫李贤, 房明浩, 等. 六铝酸钙/镁铝尖晶石复相材料的制备及性能[J]. 硅酸盐学报, 2010(10): 1944–1947.
LIU Yangai, WEI Lixian, FANG Minghao, et al. J Chin Ceram Soc, 2010(10): 1944–1947.
- [17] GÖBBELS M, WOERMANN E, JUNG J. The Al-Rich part of the System CaO–Al₂O₃–MgO[J]. J Solid State Chem, 1995, 120(2): 358–363.
- [18] DE AZA P, PEÑA P, AZA S. Ternary System Al₂O₃–MgO–CaO: I, primary phase field of crystallization of spinel in the subsystem MgAl₂O₄–CaAl₄O₇–CaO–MgO[J]. J AMER CERAM SOC, 2004, 82: 2193–203.
- [19] AZA P D, IGLESIAS J, PEÑA P, et al. Ternary system Al₂O₃–MgO–CaO: Part II, Phase relationships in the subsystem Al₂O₃–MgAl₂O₄–CaAl₄O₇[J]. J AMER CERAM SOC, 2004, 83: 919–927.
- [20] LI B, LI G, CHEN H, et al. Physical and mechanical properties of hot-press sintering ternary CM₂A₈ (CaMg₂Al₁₆O₂₇) and C₂M₂A₁₄ (Ca₂Mg₂Al₂₈O₄₆) ceramics[J]. J Adv Ceram, 2018, 7(3): 229–236.
- [21] 王恩会, 陈俊红, 侯新梅. 功能化新型耐火材料的设计、制备及应用[J]. 工程科学学报, 2019, 41(12): 1520–1526.

WANG Enhui, CHEN Junhong, HOU Xinmei. Chin J Eng, 2019, 41(12): 1520–1526.

[22] 刘云, 尹洪峰, 汤云, 等. Fe_2O_3 对 $\text{Ca}_2\text{Mg}_2\text{Al}_{28}\text{O}_{46}$ 相组成与结构及其

致密化进程的影响[J]. 硅酸盐学报, 2023, 51(6): 1499–1509.

LIU Yun, YIN Hongfeng, TANG Yun, et al. J Chin Ceram Soc, 2023, 51(6): 1499–1509.

Effect of $\text{Ca}_2\text{Mg}_2\text{Al}_{28}\text{O}_{46}$ Addition on Structure and Properties of Magnesia Refractories for Cement Kiln Transition Zone

HU Yue, YIN Hongfeng, LIU Yun, XIN Yalou, LIU Yuchi, TANG Yun, REN Xiaohu, YUAN Hudie

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

Extended Abstract

Introduction Cement industry is one of the major carbon-emitting industries, which is characterized by a thermal efficiency below 54% and an energy consumption ranging from 3–4 GJ per ton of cement clinker. China annual average cement production reaches 2 341 million tons, contributing to approximately 14.3% of the total CO_2 emissions. In addition to the CO_2 emissions resulting from the high-temperature decomposition of limestone, which serves as a primary raw material, the cement production process significantly contributes to elevated CO_2 emissions due to its substantial energy consumption. The cement rotary kiln is a pivotal equipment in the production process, with its high energy consumption primarily attributed to subpar performance of certain refractory materials and an irrational configuration. Consequently, this leads to elevated temperatures (reaching up to 350–400 °C) in both the transition zone and firing zone of the kiln shell, resulting in a substantial energy loss accounting for 8%–15% of the total heat input. Previous studies demonstrated that the implementation of light weight refractory materials could effectively mitigate heat loss from the kiln shell, thereby enhancing energy efficiency. The CA_6/MA composite material $\text{C}_2\text{M}_2\text{A}_{14}$ has the excellent high-temperature performance and chemical stability of both CA_6 and MA . It is proven to be an effective ladle lining material in the non-slag line part. Incorporating a proper quantity of Fe_2O_3 during the synthesis process of $\text{C}_2\text{M}_2\text{A}_{14}$ results in a denser product under identical firing conditions. In this paper, $\text{C}_2\text{M}_2\text{A}_{14}$ was introduced into magnesite refractories to achieve light weighting of magnesite refractories. In addition, the mechanism of achieving light weighting and the effects of addition amount and particle size on the microstructure and properties of magnesite refractories were also investigated.

Methods Magnesium hydroxide, calcium carbonate and calcined α -alumina fine powders as raw materials were mixed. Also, 1% Fe_2O_3 was added to the mixture according to a specific mass ratio. The mixture was then pressed into cylindrical samples with a diameter of $\phi 36\text{ mm} \times 36\text{ mm}$. $\text{C}_2\text{M}_2\text{A}_{14}$ was synthesized via firing at 1 780 °C for 5 h. The synthesized material was crushed and sieved to obtain fine particles with different sizes of 1–3 mm, 0.088–1.000 mm, 0.5–1.0 mm, 0.088–0.500 mm, and $\leq 0.088\text{ mm}$. Magnesia and materials such as $\text{C}_2\text{M}_2\text{A}_{14}$ were mixed according to the specified ratio, and then pressed into cylindrical samples with dimensions of $\phi 36\text{ mm} \times 36\text{ mm}$ and $\phi 36\text{ mm} \times 50\text{ mm}$, as well as crucible samples with the dimensions of $\phi 50\text{ mm} \times 50\text{ mm}$. These samples were fired at different temperatures (i.e., 1 600, 1 650 °C and 1 700 °C) for 3 h. The bulk density, apparent porosity, true density, and cold crushing strength at room temperature of A sample with the size of $\phi 36\text{ mm} \times 36\text{ mm}$ were characterized according to national standards. The load softening temperature of a sample with the size of $\phi 36\text{ mm} \times 50\text{ mm}$ was measured. The pore size distribution of the original brick was determined by a fully automatic mercury porosimeter. Cement material in crucible was heated at 1 350 °C for 6 h to investigate its corrosion-resistance to cement material. The microstructure before and after corrosion of the crucible samples and original bricks was determined in a backscattered electron imaging mode by field corrosion scanning electron microscopy. The phase composition of the samples was characterized by X-ray diffraction with a software named Jade .

Results and discussion The results show that at 1 600 °C, the apparent porosity of sample increases while their bulk density and cold crushing strength decrease as the amount of $\text{C}_2\text{M}_2\text{A}_{14}$ increases. Also, the load softening temperature decreases. The apparent porosity of samples with particle sizes ranging from 0.5–1.0 mm increases from 23.2% to 32.8% with increasing $\text{C}_2\text{M}_2\text{A}_{14}$ from 10% to 40%. The bulk density decreases from 2.70 g/cm^3 to 2.36 g/cm^3 , which is lower than the one of dense refractory (which is also made of the same material) at 2.94 g/cm^3 , indicating a trend towards light weighting. At the same addition amount of 10%, the particle size of $\text{C}_2\text{M}_2\text{A}_{14}$ becomes smaller, the apparent porosity of the sample decreases, and the bulk density and cold crushing strength both increase. The load softening temperature is closer. The apparent porosity of samples with different particle sizes (i.e., 0.5–1.0 mm and 0.088–0.500 mm) gradually decreases, while the bulk density increases as the firing temperature increases. However, there is no corresponding increase in cold crushing strength. The maximum cold crushing strength is 56.6 MPa, and the particle sizes both exhibit a load softening temperature of $>1\,540\text{ °C}$, meeting the requirements for application in cement kiln transition zones. The presence of magnesia in the matrix during firing induces the decomposition of $\text{C}_2\text{M}_2\text{A}_{14}$, as evidenced by XRD and SEM analysis. In the magnesite–spinel–aluminate ternary system, a liquid phase forms at elevated temperatures, facilitating a pore formation through liquid-assisted Kirkendall effect and achieving a light weighting in the samples. Furthermore, increasing the amount of $\text{C}_2\text{M}_2\text{A}_{14}$ results in a higher apparent porosity, while leading to a decrease in bulk density, cold crushing strength, and load softening

temperature. The corrosion resistance of group D and E samples with particle sizes of 0.5–1.0 mm and 0.088–0.500 mm was investigated at 1 350 °C by a static crucible method with the addition of 10% $C_2M_2A_{14}$. The crucibles of D series samples exhibit a visible corrosion penetration, while those of group E samples show a negligible corrosion penetration. No adhering slag appears on the side walls in either group. The microstructural analysis reveals that different sizes of $C_2M_2A_{14}$ particles are responsible for variations in penetration depth between the two group samples. Larger and more pores occur in group D samples, allowing cement material to penetrate through them. The introduction of $C_2M_2A_{14}$ particles with the sizes of 0.088–0.500 mm in group E results in smaller pores resulted from the reaction between $C_2M_2A_{14}$ particle and magnesia matrix, making them denser and effectively inhibiting the penetration by a low melting point cement phase.

Conclusions 1) Introducing $Ca_2Mg_2Al_{28}O_{46}$ was introduced into magnesium refractor during firing. Magnesite–spinel–aluminate ternary system formed a liquid phase at a high temperature. The pores formed with a liquid phase assisted the Kirkendall effect and resulted in magnesium refractory to achieve lightweight. The apparent porosity of samples increased, the bulk density, compressive strength and the refractoriness under load decreased with increasing the amount of $Ca_2Mg_2Al_{28}O_{46}$ additions. At the same amount of $Ca_2Mg_2Al_{28}O_{46}$ added, the performance could be improved *via* reducing its particle size. 2) As the firing temperature increased, the apparent porosity of specimen decreased, the bulk density increased, but their compressive strength did not increase, and the refractoriness under a load maintained at a high level (>1 540 °C). The refractoriness under a load could reach 1 603 °C when 10% (in mass fraction) of $Ca_2Mg_2Al_{28}O_{46}$ particles with the sizes of 0.50–1.00 mm were added and fired at 1 700 °C. 3) The static crucible experiments at 1 350 °C showed that the specimens with the introduction of $Ca_2Mg_2Al_{28}O_{46}$ particles with the sizes of less than 0.50 mm at 10% addition had the optimum corrosion resistance to cement materials when the specimens were fired at 1 650 °C.

Keywords calcium magnesium and aluminum oxide; Kirkendall effect; magnesium refractory; corrosion resistance to cement material; cement kiln transition zone