

稀土氧化物对镁质耐火材料物理性能及挂窑皮性的影响

王周福, 陈俊, 王玺堂, 张保国, 刘浩

(武汉科技大学耐火材料与高温陶瓷国家重点实验室培育基地, 湖北 武汉, 430081)

摘要:在镁质耐火材料中分别加入 Y_2O_3 、 La_2O_3 、 Nd_2O_3 和 CeO_2 4 种稀土氧化物, 研究添加不同的稀土氧化物对镁质耐火材料的烧结性能、高温力学性能和挂窑皮性的影响。结果表明, 所添加的稀土氧化物可以促进镁质耐火材料的烧结, 提高其常温热力学性能, 并且添加 Y_2O_3 还能明显提高镁质耐火材料的高温强度和挂窑皮性能。

关键词:镁质耐火材料; 稀土氧化物; 烧结性; 高温强度; 挂窑皮性

中图分类号: TQ175.71⁺3 **文献标志码:** A **文章编号:** 1674-3644(2010)06-0595-04

镁质耐火材料因具有耐火度高、抗碱性渣和铁渣侵蚀能力强等特点, 被广泛应用于冶金、水泥等行业中。但是, 镁质耐火材料也存在抗热震性能较差及高温强度低等缺陷^[1]。在镁质耐火材料中引入 Cr_2O_3 , 可使镁铬质材料具有高的荷重软化温度和高温强度、良好的抗侵蚀性和热震稳定性以及较好的挂窑皮性, 在大型水泥回转窑烧成带等得到广泛应用。但是, 添加的 Cr_2O_3 在碱(或硫)的作用下会产生 K_2CrO_4 、 $CaCrO_4$ 等致癌的 Cr^{6+} 化合物, 对环境和人类的健康造成巨大的损害, 如今发达国家已经限制镁铬砖的使用。近 20 年来, 国内外研究者在寻找镁铬材料的替代材料方面做了大量工作, 除了方镁石-尖晶石耐火材料外, 也对镁钙质耐火材料和镁锆(锆酸钙)耐火材料进行了研究, 这些材料的性能和使用效果均有较大程度的改善, 但尚不具备完全替代镁铬砖的能力, 因而亟需寻求新的途径来实现碱性耐火材料的无铬化^[2-3]。

由于稀土氧化物具有极高的熔点、良好的耐水性和耐碱作用、易与其他氧化物作用生成复合氧化物从而达到改善材料性能的特点^[4], 因而在

碳化物、氮化物及赛隆等高温结构陶瓷的研究中, 常引入稀土氧化物来促进烧结、改善组织结构及提高材料的力学性能^[5]。为利用稀土氧化物来改善镁质耐火材料的性能, 本研究选用 Y_2O_3 、 La_2O_3 、 Nd_2O_3 和 CeO_2 4 种稀土氧化物作为添加剂, 研究不同的稀土氧化物对镁质耐火材料物理性能及挂窑皮性的影响。

1 试验

1.1 原料

本研究采用的主要原料为电熔镁砂及挂窑皮试验用水泥熟料, 其化学成分如表 1 所示。4 种稀土氧化物粉末 Y_2O_3 、 La_2O_3 、 Nd_2O_3 和 CeO_2 均为化学纯。

1.2 试样的制备

试验用试样按粒度为 3~1 mm、1~0 mm、<0.088 mm 的电熔镁砂质量分数分别为 55%、15% 和 29%、稀土氧化物质量分数为 1% 进行配料, 以亚硫酸纸浆废液作结合剂。加入 Y_2O_3 、 La_2O_3 、 Nd_2O_3 、 CeO_2 的试样分别标记为 Y 试样、L 试样、N 试样和 C 试样, 未加入稀土氧化物的

表 1 原料的化学成分 ($w_B/\%$)

Table 1 Chemical compositions of the raw materials

原料	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂
电熔镁砂	96.02	0.10	0.29	0.72	0.96	—	—	—
水泥熟料	3.40	4.63	21.12	5.85	62.32	0.71	0.15	0.27

收稿日期: 2010-04-26

基金项目: 湖北省自然科学基金资助项目(2009CDB123)。

通讯作者: 王周福(1965-), 男, 武汉科技大学教授。E-mail: whwangzf@tom.com

试样标记为 K 试样。泥料在湿磨机中混练(镁砂细粉与稀土氧化物在球磨机中预先混匀)后,以 150 MPa 的压力压制成 $\phi 50 \text{ mm} \times 50 \text{ mm} \times 25 \text{ mm} \times 25 \text{ mm} \times 125 \text{ mm}$ 的试样,经 110 °C 干燥后在 1 600 °C 下保温 3 h 进行烧结。

1.3 试验及测试方法

对经烧结后的试样根据 GB/T2997—2000 测定其体积密度和显气孔率;根据 GB/T5072—2008 测定其常温耐压强度;根据 GB/T3001—2000 测定其常温抗折强度;根据 GB/T3002—2004 测定其高温抗折强度。

将烧结后的 25 mm \times 25 mm \times 125 mm 试样进行挂窑皮性试验。把试样从中间切开,在断面处涂抹约 5 mm 厚的水泥熟料浆体进行黏接,烘干后于 1 550 °C 下保温 3 h,冷却后测试其黏结强度。

用 PHILIPS XL-30TMP 型扫描电镜和 EDAX-Phoemin 能谱仪对与水泥熟料反应后试样的反应层显微结构及晶界组成进行分析,其物相采用 X'Pert Pro 型 X 射线衍射仪进行分析。

2 结果与讨论

2.1 稀土氧化物对试样常温物理性能的影响

添加不同种类稀土氧化物的试样经 1 600 °C 烧结后的常温物理性能如表 2 所示。从表 2 中可以看出,加入 Y_2O_3 、 La_2O_3 、 Nd_2O_3 和 CeO_2 后,试样的常温物理性能都得到了较大幅度的提高,这表明所添加的稀土氧化物均能促进镁质耐火材料的烧结,从而提高其常温热学性能。其中,加入 CeO_2 的试样体积密度最大、常温耐压强度最高。这是因为 CeO_2 与 MgO 性质相近,可固溶于方镁石晶体中,使 MgO 晶格发生畸变,促进方镁石晶体的正常发育、长大,有利于烧结。

对于添加 Y_2O_3 、 La_2O_3 、 Nd_2O_3 的试样,由于其化学性质活泼,易于与镁砂基质中的杂质成分发生反应,进入到氧化镁晶粒之间,充当氧化镁晶粒间的结合物,而改变了晶界的结构与组成,导致材料基质和氧化镁晶粒间的部分气孔经过各种扩散方式而不断排出,从而有助于试样的烧结,提高其致密程度,改善镁质耐火材料常温物理性能。

表 2 试样的常温物理性能

试样	K	Y	L	N	C
显气孔率/%	17.2	15.8	16.2	16.0	15.4
体积密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	2.93	2.99	2.98	2.99	3.01
常温抗折强度/MPa	21.6	30.6	25.9	26.1	25.1
常温耐压强度/MPa	61	107	96	90	110

2.2 稀土氧化物对试样高温强度的影响

表 3 为烧后试样的高温(1 400 °C)抗折强度。从表 3 中可以看出,与未加稀土氧化物的试样相比,添加 Y_2O_3 、 La_2O_3 、 Nd_2O_3 的试样高温抗折强度均能得到提高,其中以添加 Y_2O_3 的试样高温抗折强度最大,高达 8.2 MPa,这可能是因为 Y_2O_3 、 La_2O_3 、 Nd_2O_3 的加入促进了镁质耐火材料的烧结,使其显微结构发生了改变;同时 Y_2O_3 、 La_2O_3 、 Nd_2O_3 与镁砂中的 CaO 、 SiO_2 等物质作用生成不同的高熔点化合物,这些化合物进入镁砂的颗粒与颗粒或颗粒与基质之间,形成类似于颗粒弥散增韧的机制,使得 MgO 颗粒间的结合强度增大。从表 3 中还可以看出,添加 CeO_2 对镁质耐火材料高温抗折强度没有积极的作用,主要原因是在烧结过程中 CeO_2 几乎不参与反应,未能形成新的物相。

表 3 试样的高温抗折强度

Table 3 High temperature bending strengths of samples

试样	K	Y	L	N	C
高温抗折强度/MPa	1.6	8.2	6.5	3.3	1.5

2.3 稀土氧化物对试样挂窑皮性的影响

对烧后试样经挂窑皮试验后,发现未添加稀土氧化物的试样黏有少量水泥熟料,但容易脱落;添加 Y_2O_3 的试样,水泥熟料与试样之间结合紧密。添加 La_2O_3 和添加 Nd_2O_3 的试样黏附有一定量的水泥熟料,且有一定的黏结强度;而添加 CeO_2 的试样,水泥熟料不能黏附在试样上。表 4 为水泥熟料与试样的黏结强度。从表 4 中可知,水泥熟料在添加 Y_2O_3 的试样表面具有良好的黏附性,表明添加 Y_2O_3 有利于提高镁质耐火材料的挂窑皮性。

表 4 水泥熟料与试样的黏结强度

Table 4 Cohesive strength of cement clinker on samples

试样	K	Y	L	N	C
黏结强度/MPa	0.52	1.90	0.88	0.92	0

与水泥熟料反应后试样反应层的 SEM 照片及 X 射线衍射图谱如图 1 和图 2 所示。由图 1 和图 2 中可知,所有试样均有方镁石(MgO)和钙镁橄榄石(CMS)存在。未添加稀土氧化物以及添加 La_2O_3 和 Nd_2O_3 的试样中存在硅酸二钙(C_2S),添加 Y_2O_3 的试样中有 $\text{Ca}_4\text{Y}_6\text{O}(\text{SiO}_4)_6$ 生成,而在添加 CeO_2 的试样中 CeO_2 以游离态存在。表 5 为氧化镁晶粒间微区元素分析结果,其中 RE 表示稀土元素。

试样中存在 CMS 是由于水泥熟料液相中的 CaO 、 SiO_2 扩散到试样内,与 MgO 反应而析出

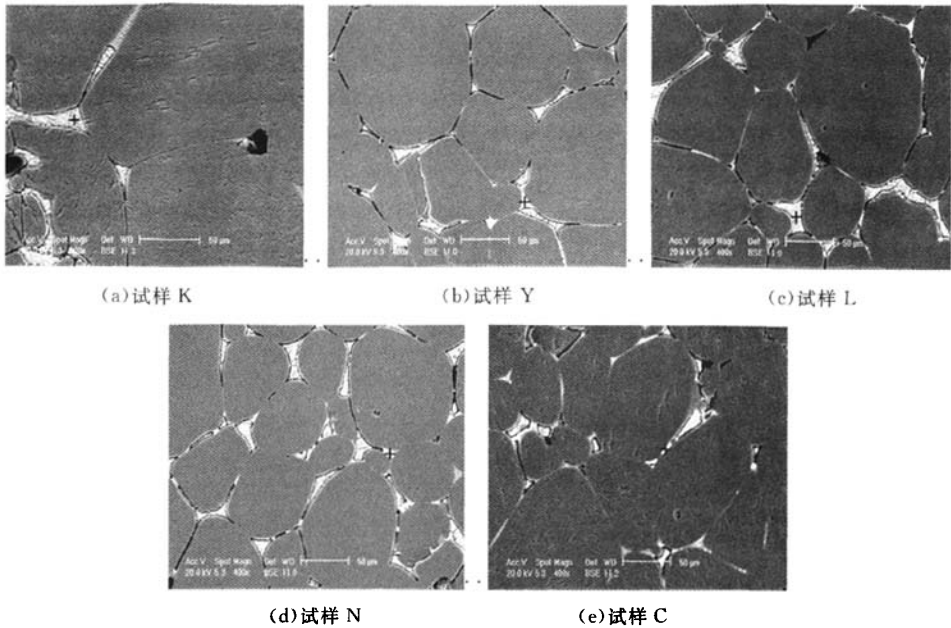


图1 试样反应层的SEM照片

Fig. 1 SEM images of reaction layer of samples

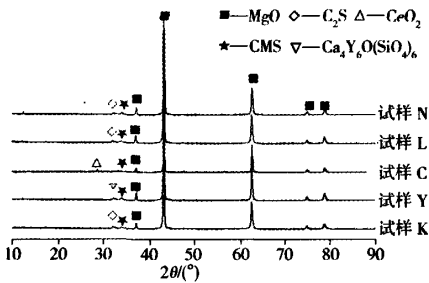


图2 试样反应层的XRD图谱

Fig. 2 XRD patterns of reaction layer of samples

的;存在于方镁石晶间的 C_2S 是由水泥熟料熔体渗入产生, C_2S 的存在使水泥熟料与试样有一定的结合强度,但容易脱落。结合表5的EDS分析可知,对添加 La_2O_3 和 Nd_2O_3 的试样,在方镁石晶粒间还存在含稀土的复杂物相,是由从水泥熟料渗入的铁铝酸四钙(C_4AF)与 La_2O_3 和 Nd_2O_3 反应而生成,这使得水泥熟料在试样上的黏附性有所提高。

添加 Y_2O_3 的试样在高温下由于 Y_2O_3 与渗入的 C_2S 和 C_4AF 反应而形成高熔点的化合物

表5 试样反应层氧化镁晶粒间微区元素分析($x_n/\%$)

Table 5 EDS analysis of magnesia grain boundary of reaction layer of samples

试样	O	Mg	Al	Si	Ca	Fe	RE
K	34.01	—	—	20.72	45.27	—	—
Y	32.32	1.38	17.49	—	33.76	13.45	1.60(Y)
C	47.33	—	—	—	—	—	52.67(Ce)
L	41.30	2.01	2.20	15.88	35.16	1.91	1.54(La)
N	32.62	2.07	18.80	—	32.33	12.75	1.43(Nd)

$Ca_4Y_6O(SiO_4)_6$ 及含钇的复杂物相,从而阻止水泥熟料液相的进一步渗入,同时提高了水泥熟料在试样上的黏附性。在加入了 CeO_2 的试样中, CeO_2 以游离态存在于 MgO 晶粒间,没有新的含稀土元素的物相生成,并且水泥熟料液相难于渗入试样中,从而使得水泥熟料在试样上黏附困难。

3 结论

(1) Y_2O_3 、 La_2O_3 、 Nd_2O_3 、 CeO_2 4种稀土氧

化物均能有效地促进镁质耐火材料的烧结,使其常温力学性能得到较大幅度的提高。 CeO_2 是通过使 MgO 晶格发生畸变, Y_2O_3 、 La_2O_3 、 Nd_2O_3 则是与镁砂基质中杂质成分发生反应,促进了烧结。

(2) Y_2O_3 、 La_2O_3 、 Nd_2O_3 由于在镁质耐火材料中形成了高熔点的稀土硅酸盐结合,增强了其结合程度,从而改善镁质耐火材料的高温强度。

(3) 添加 Y_2O_3 、 La_2O_3 、 Nd_2O_3 能够提高镁质

耐火材料的挂窑皮性,这与水泥熟料液相中的成份与材料基质中存在的稀土反应形成新的物相,从而增强了水泥熟料在材料表面的黏附性有关。

参 考 文 献

- [1] Routschka G. Pocket manual of refractory materials [M]. Essen: Vulkan Verlag, 1997:169.
- [2] Guo M, Jones P T, Parada S, et al. Degradation mechanisms of magnesia-chromite refractories by high-alumina stainless steel slags under vacuum conditions[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2006,26(16):3 831-3 843.
- [3] 杨道媛,徐恩霞,余海燕,等. 含 ZrO_2 添加剂对方镁石-尖晶石耐火材料力学性能的影响[J]. 耐火材料,2000, 34(2):79-81.
- [4] Maghsoudipour A, Bahrevar M A, Heinrich J G, et al. Reaction sintering of AlN-AlON composites[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2005,25(7):1 067-1 072.
- [5] Bernal S, Blanco G, Calvino J J, et al. Some major aspects of the chemical behavior of rare earth oxides; An overview[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2006(408-412):496-502.

Effects of rare earth oxides on physical properties and coating adhering performance of magnesia refractories

Wang Zhoufu, Chen Jun, Wang Xitang, Zhang Baoguo, Liu Hao

(The State Key Laboratory Breeding Base of Refractories and Ceramics, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China)

Abstract: The effects of Y_2O_3 , La_2O_3 , Nd_2O_3 and CeO_2 addition on sinterability, high temperature mechanical properties and coating adhering performance of magnesia refractories were investigated. It is found that addition of rare earth (RE) oxide into magnesia refractories improves sinterability and room temperature mechanical strength of the refractories. The samples with Y_2O_3 show much higher high-temperature strength and better coating adhering performance than those with La_2O_3 , Nd_2O_3 , CeO_2 and without RE.

Key words: magnesia refractory; RE oxide; sinterability; high temperature strength; coating adhering performance

[责任编辑 郑淑芳]

稀土氧化物对镁质耐火材料物理性能及挂窑皮性的影响

作者: [王周福](#), [陈俊](#), [王玺堂](#), [张保国](#), [刘浩](#), [Wang Zhoufu](#), [Chen Jun](#), [Wang Xitang](#),
[Zhang Baoguo](#), [Liu Hao](#)
作者单位: [武汉科技大学耐火材料与高温陶瓷国家重点实验室培育基地](#), 湖北, 武汉, 430081
刊名: [武汉科技大学学报 \(自然科学版\)](#) 
英文刊名: [JOURNAL OF WUHAN UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY \(NATURAL SCIENCE EDITION\)](#)
年, 卷(期): 2010, 33 (6)

参考文献(5条)

1. [Routschka G](#) [Pocket manual of refractory materials](#) 1997
2. [Guo M](#); [Jones P T](#); [Parada S](#) [Degradation mechanisms of magnesia-chromite refractories by high-alumina stainless steel slags under vacuum conditions](#)[外文期刊] 2006(16)
3. [杨道媛](#); [徐恩霞](#); [余海燕](#) [含ZrO₂添加剂对方镁石-尖晶石耐火材料力学性能的影响](#)[期刊论文]-[耐火材料](#) 2000(02)
4. [Maghsoudipour A](#); [Bahrevar M A](#); [Heinrich J G](#) [Reaction sintering of AlN-AlON composites](#)[外文期刊] 2005(07)
5. [Bernal S](#); [Blanco G](#); [Calvino J J](#) [Some major aspects of the chemical behavior of rare earth oxides:An overview](#) 2006(408-412)

本文读者也读过(4条)

1. [陈俊](#) [含稀土氧化物的镁质和镁尖晶石质耐火材料性能研究](#)[学位论文]2010
2. [王周福](#). [徐自伟](#). [张保国](#). [王玺堂](#). [Wang Zhoufu](#). [Xu Ziwei](#). [Zhang Baoguo](#). [Wang Xitang](#) [混合稀土氧化物对镁质耐火材料结构与性能的影响](#)[期刊论文]-[稀有金属材料与工程](#)2007, 36(z2)
3. [田忠凯](#). [王周福](#). [王玺堂](#). [张保国](#). [Tian Zhongkai](#). [Wang Zhoufu](#). [Wang Xitang](#). [Zhang Baoguo](#) [Nd₂O₃对反应烧结合成镁铝尖晶石的影响](#)[期刊论文]-[武汉科技大学学报 \(自然科学版\)](#) 2008, 31(4)
4. [彭从华](#). [李楠](#). [魏耀武](#) [锆英石对轻骨料镁尖晶石材料烧结性能和显微结构的影响](#)[会议论文]-2008

本文链接: http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical_whkjdxzb201006008.aspx