

不同品位菱镁矿合成镁锆复相材料性能的研究

冯雨¹, 高永军², 罗旭东³, 李心慰¹, 王林⁴, 吴锋¹

1. 辽宁科技大学 材料与冶金学院, 辽宁 鞍山 114051;
2. 阳煤纳谷(山西)节能服务有限责任公司, 山西 阳泉 045000;
3. 辽宁科技学院 冶金学院, 辽宁 本溪 117004;
4. 奥镁(大连)有限公司, 辽宁 大连 116600

中图分类号: TD985; TQ175.1 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2023)02-0154-08
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2023.02.024

摘要 为了实现真空循环脱气(RH)精炼炉用耐火材料无铬化,以海城一级菱镁矿、海城二级菱镁矿、岫岩二级菱镁矿(MgCO_3)三种不同品位菱镁矿和脱硅锆(ZrO_2)为原料,制备镁锆质复相材料试样。检测了试样的体积密度、显气孔率、热震稳定性和物相组成,分析了试样的显微结构。研究了不同烧结温度对镁锆质复相材料的烧结性能和热震稳定性的影响。结果表明:随着温度的升高,试样的体积密度升高,显气孔率下降,线收缩率升高,岫岩二级菱镁矿与脱硅锆在1700℃烧后制备的镁锆复相材料体积密度最高为3.26 g/cm³,海城二级菱镁矿与脱硅锆在1700℃烧后制备的镁锆复相材料显气孔率最小为5.69%。三种不同品位的菱镁矿和 ZrO_2 均形成c- ZrO_2 固溶体($\text{Zr}_{0.875}\text{Mg}_{0.125}\text{O}_{1.875}$),菱镁矿中 SiO_2 、 CaO 杂质与 MgO 化合形成低熔点物相,提高了试样致密度,促进烧结;岫岩二级菱镁矿与脱硅锆制备的镁锆复相材料在1700℃下形成 CaZrO_3 和c- ZrO_2 ($\text{Zr}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{O}_{1.8}$);在冷却过程中, CaZrO_3 和c- ZrO_2 与方镁石的热膨胀系数失配产生微裂纹增韧效应以及 ZrO_2 相变增韧效应,使岫岩二级菱镁矿与脱硅锆在1700℃下制备的镁锆复相材料试样热震稳定性最佳。

关键词 菱镁矿;氧化锆;镁锆复相材料;烧结性能;热震稳定性;锆酸钙

0 引言

传统的真空循环脱气(RH)精炼炉用 $\text{MgO-Cr}_2\text{O}_3$ 耐火材料使用过程中产生 Cr^{6+} ,对环境有害,对人体有致癌作用^[1-2]。为了实现RH精炼炉用耐火材料无铬化,研究人员对镁锆质耐火材料进行了研究^[3]。Kusiorowski^[4]以 MgO 含量>98%的氧化镁粉和单斜氧化锆为原料,研究了氧化锆含量和粒度对镁质耐火材料的影响,结果表明,单斜氧化锆添加量为2%且以细粉的方式加入,抗热震性最好和常温耐压强度最高。郭玉香等^[5]以 MgO 含量>97%的氧化镁粉和锆英石为原料,研究锆英石对镁砂烧结性能的影响,结果表明锆英石能显著提高镁砂的烧结性能。前人研究均采用优质菱镁矿^[6-7]为基础原料与含锆原料制备镁锆耐火材料,生产成本较高;我国优质菱镁矿资源日益枯竭^[8],利用低品位菱镁矿制备高档耐火材料制品,可以降低生产成本,提高产品质量,可望成为镁质耐火制品提质升级的有效技术手段之一。

本文以低品位的岫岩二级菱镁矿为原料制备镁锆复相材料,与高品位的海城一级菱镁矿为原料制备的镁锆复相材料在烧结性能、显微结构和热震稳定性进行了对比。

1 试验

1.1 试验原料

试验原料为不同品位的菱镁矿、 ZrO_2 纯度97.17%,无水乙醇($\geq 99.52\%$)为球磨介质,聚乙烯醇缩丁醛(PVB)为结合剂。其化学组成如表1。

1.2 试样制备

取三种不同菱镁矿在中温试验炉中900℃保温3h,在辊压球磨罐中球磨5min,过200目筛制备出轻烧镁粉;轻烧镁粉和脱硅锆按质量比92:8进行混合,向混料中加入8%无水乙醇与2%聚乙烯醇缩丁醛(PVB)为黏合剂,在行星球磨机中湿混3min,置于

收稿日期: 2022-08-30

基金项目: 国家自然科学基金地方联合基金重点项目: 菱镁矿特色资源高效利用制备高性能耐火材料相关基础研究项目(U1908227)

作者简介: 冯雨(1996—),男,河北省人,硕士研究生, E-mail: 2697758880@qq.com。

通信作者: 吴锋(1976—),男,博士,副教授, E-mail: wufeng@ustl.edu.cn。

表 1 试验原料的化学组成

Table 1 Chemical composition of experimental raw materials

样品名称	LOI	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	ZrO ₂	HfO ₂
海城一级菱镁矿	51.54	0.76	0.15	0.28	0.64	46.99	—	—
海城二级菱镁矿	51.96	0.86	0.19	0.23	0.62	45.79	—	—
岫岩二级菱镁矿	51.23	0.77	0.12	0.21	3.26	44.62	—	—
脱硅锆	0.35	0.18	0.11	0.03	0.13	0.13	97.17	1.65

恒温干燥箱中在 50 ℃ 干燥; 准确称取物料, 在液压机中于 200 MPa 下压制成 Φ35 mm×20 mm 的圆柱形荒坯, 成型后置于干燥箱中 110 ℃ 烘干 24 h, 将烘干好的试样直接置于高温试验炉中分别于 1 500 ℃、1 600 ℃、1 700 ℃ 三个温度下各自煅烧, 保温时间 3 h, 保温结束后, 试样随炉冷却至室温, 制得镁锆复相材料试样。将由海城一级菱镁矿、海城二级菱镁矿和岫岩二级菱镁矿为基础原料制备的镁锆复相材料试样分别标记为 M1-1500、M1-1600、M1-1700 试样、M2-1500、M2-1600、M2-1700 试样与 M3-1500、M3-1600、M3-1700 试样。

1.3 检测与表征

按照国家标准 GB/T 5988—2007 检测烧后镁锆复相材料试样的线变化率。按照 GB/T 2997—2015 检测烧后镁锆复相材料试样的体积密度、显气孔率。采用 X'Pert Powder 型 X 射线衍射仪检测试样的物相组成, 首先用 Highscore plus 软件对试样进行物相定性分析, 然后进行半定量分析。采用德国 Zeiss ΣHD 型场发射扫描电子显微镜观察试样的显微结构。热震稳定性的检测过程为: 取 3 组平行试样, 将试样置于 900 ℃ 的马弗炉中保温 30 min, 取出在水中急冷 5 min, 观察试样裂纹程度, 重复试验, 直到试样碎裂为止, 取平均热震循环次数评价抗热震性。

2 结果与讨论

2.1 物相分析

图 1 为三种镁锆复相材料在不同温度烧后试样 XRD 图谱。由图可知, 不同菱镁矿制备的镁锆质复相材料的烧后试样主晶相为方镁石, 次晶相为 t-ZrO₂ 或 c-ZrO₂ 固溶体 (Zr_{0.875}Mg_{0.125}O_{1.875}), 和少量的镁橄榄石 (M₂S) 相。M1 试样在 1 500 ℃ 烧后试样, 氧化锆的晶型为 t-ZrO₂, 在 1 600 ℃、1 700 ℃ 烧后试样中部分 t-ZrO₂ 转变为含 MgO 的 c-ZrO₂ 固溶体 (Zr_{0.875}Mg_{0.125}O_{1.875})。M2 试样与 M1 试样的物相基本相同, 杂质 CaO、SiO₂ 与 MgO 反应生成钙镁橄榄石 (CMS) 和镁橄榄石。M3 试样含钙量较高, 在 1 500 ℃ 烧后试样的主晶相

为方镁石, 次晶相为含 MgO 和 CaO 的立方氧化锆固溶体 (Zr_{0.8}Ca_{0.2}O_{1.8}), CaO、SiO₂ 与 MgO 形成了钙镁橄榄石和镁橄榄石; 1 600 ℃ 和 1 700 ℃ 烧后试样次晶相为 CaZrO₃、t-ZrO₂ 和含 MgO 的 c-ZrO₂ 固溶体, CaO、SiO₂ 与 MgO 形成了钙镁橄榄石、镁橄榄石和镁方柱

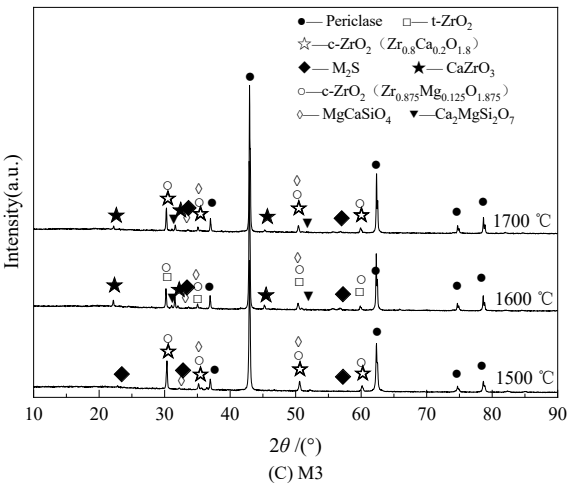
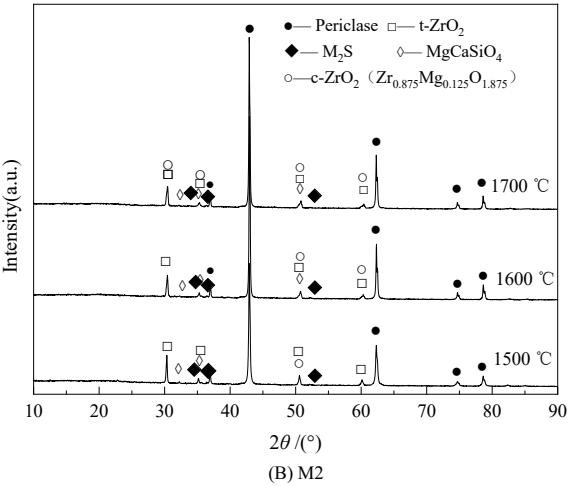
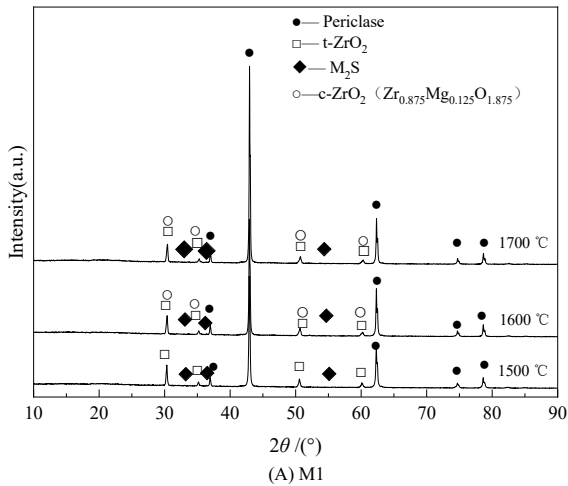


图 1 不同温度烧后镁锆复相材料试样 XRD 图谱: (A) M1; (B) M2; (C) M3
Fig. 1 XRD patterns of magnesia zirconia composite material samples fired at different temperatures: (A) M1; (B) M2; (C) M3

石($2\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$)。这是因为 M1 试样杂质含量低, t-ZrO_2 随着温度升高转变为含 CaO 的 c-ZrO_2 固溶体。M2 试样中杂质含量高(如表 1, $\text{SiO}_2\% > \text{CaO}\%$), 生成了较多的钙镁橄榄石和镁橄榄石; M3 试样中 CaO 含量高, 在 $1\,500\text{ }^\circ\text{C}$ 时烧结动力低, 少量 f-CaO 扩散至 ZrO_2 晶粒表面形成 c-ZrO_2 固溶体($\text{Zr}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{O}_{1.8}$), 随着温度升高, 大量 f-CaO 扩散至 ZrO_2 晶粒内部, 反应生成高熔点、热膨胀系数小的 CaZrO_3 , 提高了试样

的抗热震性能, 同时, 试样中 CaO 、 SiO_2 与 MgO 反应生成钙镁橄榄石和镁方柱石, 提高了试样的致密度。表 2 为 Highscore plus 软件半定量分析获得的各试样中每种物相含量, 由表 2 可以看出随着煅烧温度的升高, M1、M2 和 M3 试样, c-ZrO_2 的含量增加, t-ZrO_2 含量减少, M3 中 CaZrO_3 的含量也随着温度的升高而增加。这是因为, 随着温度的升高, 烧结动力提高, 促进了 c-ZrO_2 固溶体和 CaZrO_3 的生成。

表 2 不同温度烧后试样的物相含量

/%

Table 2 Phase content of samples after fir at different temperatures

样品名称	MgO	t-ZrO ₂	c-ZrO ₂ (Zr _{0.875} Mg _{0.125} O _{1.875})	c-ZrO ₂ (Zr _{0.8} Ca _{0.2} O _{1.8})	M ₂ S	CaZrO ₃	CMS	2CaO·MgO·2SiO ₂
M1-1500	90.4	7.5	—	—	2.1	—	—	—
M1-1600	88.7	6.5	2.5	—	2.3	—	—	—
M1-1700	87.2	5.9	4.7	—	2.2	—	—	—
M2-1500	91.2	7.1	0.5	—	1.6	—	1.9	—
M2-1600	88.6	6.7	0.9	—	1.5	—	2.3	—
M2-1700	87.8	6.1	2.6	—	1.4	—	2.1	—
M3-1500	91.5	6.9	0.3	0.5	0.4	—	0.2	—
M3-1600	90.5	6.3	1.4	0.2	0.3	0.9	0.2	0.2
M3-1700	89.8	6.0	2.1	0.1	0.2	1.3	0.2	0.3

2.2 显微结构

图 2 为 $1\,700\text{ }^\circ\text{C}$ 烧后镁锆复相材料 M1 试样的显微结构。图 3(a) 中深灰色晶粒为方镁石, 灰色为镁橄榄石, 黑色为气孔, 白色为 ZrO_2 固溶体。相邻的方镁石晶粒以直接结合为主, 大小不同的 ZrO_2 不均匀分布于方镁石晶粒之间, 镁橄榄石分布在方镁石晶粒间的晶界处以及方镁石与氧化锆晶粒的晶界处, 少量 ZrO_2 晶粒被镁橄榄石包裹。由于方镁石晶粒生长不均匀造成晶粒之间存在较多的晶间气孔, 且大尺寸气孔较多, 由于气孔的迁移性较低, 晶界驱动力较低, 气孔阻

碍晶界移动, 阻碍了方镁石晶粒间的直接接触, 抑制了晶粒均匀生长。根据表 3 能谱分析结果可得, 图 2(b) 中点 1 为固溶体 ($\text{Zr}_{0.875}\text{Mg}_{0.125}\text{O}_{1.875}$), 点 2 为 SiO_2 、 ZrO_2 、 MgO 的混合固溶体, 含少量的方镁石与氧化锆固溶体, 表 2 中除去 c-ZrO_2 固溶体 ($\text{Zr}_{0.875}\text{Mg}_{0.125}\text{O}_{1.875}$), $\text{MgO}:\text{SiO}_2(1.98:1\approx 2:1)$, 与 XRD 物相分析结果一致, 该点为镁橄榄石(M_2S)和氧化锆固溶体混合物; 点 3、4 为都分布在方镁石晶粒浅灰色区域 $\text{MgO}:\text{SiO}_2(2:1)$ 为镁橄榄石。镁橄榄石位于方镁石晶粒之间, 促进了晶粒间的接触, 有利于试样的致密化。

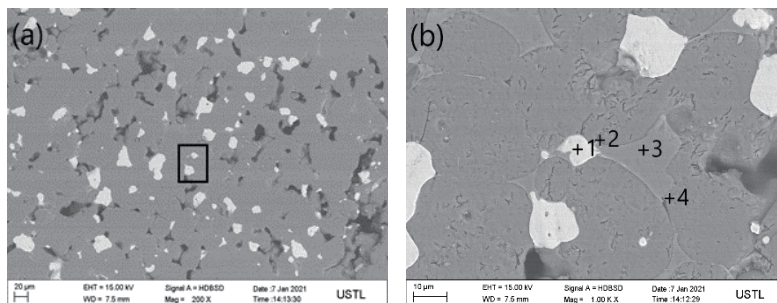


图 2 (a) $1\,700\text{ }^\circ\text{C}$ 烧后镁锆复相材料 M1 试样的 SEM 形貌图; (b) 图 a 放大区域

Fig. 2 (a) SEM morphology of the magnesia zirconia composite material M1 sample after fired at $1\,700\text{ }^\circ\text{C}$; (b) the enlarged area of figure a

图 3 为 $1\,700\text{ }^\circ\text{C}$ 烧后镁锆复相材料 M2 试样的显微结构, 在图 c 中白色的为 ZrO_2 晶粒, 分布在方镁石晶粒边缘处, 灰色固溶体与 ZrO_2 晶粒相连接分布在方镁石晶粒之间。图 c 中 M2 试样存在的气孔较少, 方

镁石晶粒之间存在少量的镁橄榄石和钙镁橄榄石; ZrO_2 晶粒不均匀分布于方镁石晶粒之间且与方镁石晶粒直接结合为主; 较小的 ZrO_2 晶粒与镁橄榄石和钙镁橄榄石固溶分布在方镁石晶粒间的晶界处, 促进方

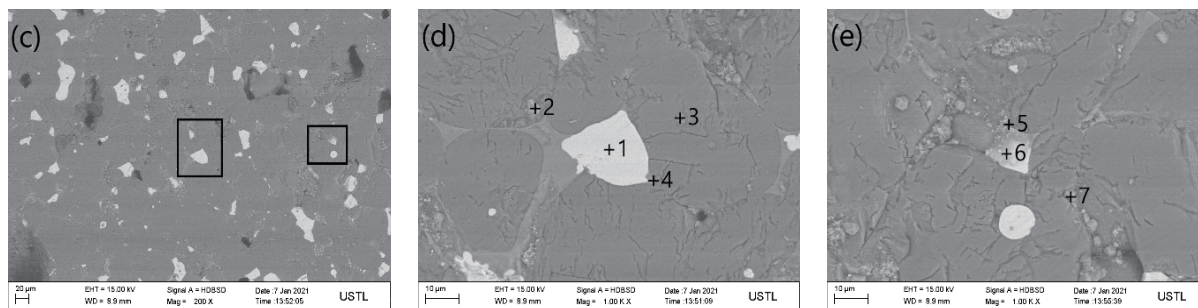


图 3 (c, d, e) 1700 °C 烧后镁锆复相材料 M2 试样的 SEM 形貌图(图 d, e 为图 c 放大区域)

Fig. 3 (c, d, e) SEM image of the magnesia zirconia composite material M2 sample after fired at 1700 °C (Figures d and e are enlarged areas of Figure c)

镁石晶粒的滑移和生长。根据表 4 能谱分析结果可得, 图 3(d, e) 中, 点 1 为 ZrO_2 晶粒和少量方镁石固溶形成 c-ZrO_2 固溶体 ($\text{Mg}_{0.125}\text{Zr}_{0.875}\text{O}_{1.875}$); 点 2 位于方镁石晶粒表面上浅灰色点在能谱中主要为 f-CaO ; 点 3 和点 7 处 $\text{SiO}_2 : \text{CaO} : \text{MgO} (1 : 1 : 1)$ 为低熔点相 (1490 °C) 钙镁橄榄石 (CMS); 点 4 处 $\text{SiO}_2 : \text{CaO} (1 : 1)$ 与少量的 MgO 固溶形成了钙镁橄榄石, 点 5 为形成了以 ZrO_2 为主、含 MgO 、 CaO 的 c-ZrO_2 固溶体 ($\text{Zr}_{0.875}\text{Mg}_{0.125}\text{O}_{0.875}$ 、 $\text{Zr}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{O}_{1.8}$) 以及少量钙镁橄榄石, 点 6 形成了以 ZrO_2 为主、分别含 MgO 、 CaO 的 c-ZrO_2 固溶体 ($\text{Zr}_{0.875}\text{Mg}_{0.125}\text{O}_{0.875}$ 、 $\text{Zr}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{O}_{1.8}$) 填充了方镁石晶粒间的孔隙, 有利于排除气孔。

图 4 为 1700 °C 烧后镁锆复相材料 M3 试样的显微结构。图(f)中方镁石晶界处存在少量的固溶体, 可以提高晶粒间的直接结合程度。在图(f)中试样表面的气孔分布较集中, 在气孔周围含锆的颗粒较大促进方镁石晶界上的 MgO-ZrO_2 共晶, 增强晶界间结合能力, 提高了晶界在高温下抗滑移的能力和强度。根据表 5 能谱分析结果可知, 在图 5(g, h) 中, 点 1 根据表 4 主要物相为 ZrO_2 , 存在少量的 MgO 、 CaO 固溶到 ZrO_2 中形成固溶体 ($\text{Zr}_{0.875}\text{Mg}_{0.125}\text{O}_{0.875}$ 、 $\text{Zr}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{O}_{1.8}$); 点 2 根据能谱 MgO 、 SiO_2 、 CaO 比例近似为 1 : 2 : 2 与低熔点相 (1451 °C) 镁方柱石 ($2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$) 相近, 这与 XRD 物相分析结果一致。点 3 为镁橄榄石。在点 9 处含 f-CaO 与 MgO 、 SiO_2 生成了钙镁橄榄石 (CMS)。M3 试样中 (表 1) 含钙量高, 根据 XRD 分析, f-CaO 在

表 3 图 2(b) 能谱分析结果

/%

Table 3 Results of energy spectrum analysis in Figure 2(b)

点	1	2	3	4
Mg	5.46	26.59	27.91	27.75
Zr	27.63	2.91	—	—
Si	—	10.81	14.44	14.52
Ca	—	—	—	—
O	66.91	59.69	57.65	57.73

1500 °C 时提供烧结动力低, 少量 f-CaO 扩散 ZrO_2 晶粒表面形成立方 c-ZrO_2 ($\text{Zr}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{O}_{1.8}$), 随着温度升高, 烧结动力增大, 大量 f-CaO 扩散加强逐渐向 ZrO_2 晶粒内部深入, 且 $\text{CaO} : \text{ZrO}_2$ 为 1 : 1 时反应生成高熔点相 (2350 °C) 的 CaZrO_3 [9]。在图 h 点 4 处较大的氧化锆晶粒周围被颜色较浅的 CaZrO_3 包裹, 且在包裹 ZrO_2 平均厚度达到 7.42 μm ; 在点 6、7 处由于 f-CaO 分布不均匀造成与较大的氧化锆颗粒部分反应形成 CaZrO_3 ; 点 8 在方镁石晶粒附着裹 ZrO_2 含量多生成了 CaZrO_3 。试样中 ZrO_2 与 f-CaO 固相反应能促进 MgO-ZrO_2 材料致密化, 提高材料的耐高温性能、荷重软化温度和抗渣性。

图 2、图 3 和图 4 表明了氧化锆分布在氧化镁晶界处, 抑制了方镁石晶粒的长大。三种不同品位的菱镁矿与氧化锆在高温烧结后均形成了固溶体 ($\text{Zr}_{0.875}\text{Mg}_{0.125}\text{O}_{0.875}$), M2 和 M3 试样高温烧结后形成了固溶体 ($\text{Zr}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{O}_{1.8}$)。由于菱镁矿中均存在杂质, 在

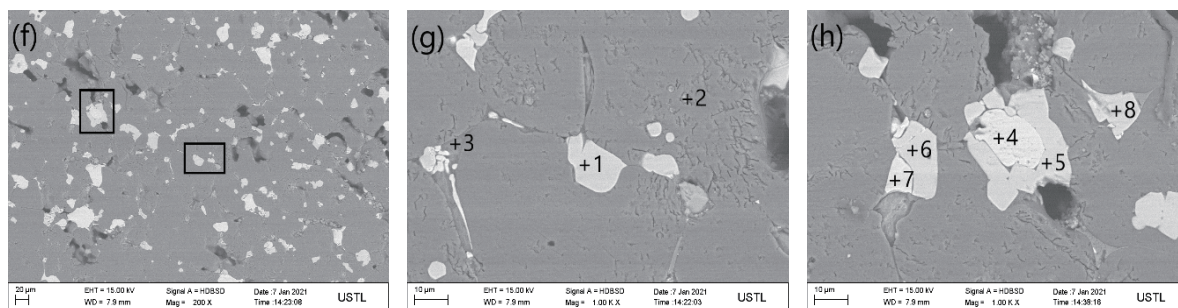


图 4 (f, g, h) 1700 °C 烧后镁锆复相材料 M3 试样的 SEM 形貌图(图 g, h 为图 f 放大区域)

Fig. 4 (f, g, h) SEM topography magnesia zirconia composite material sample M3 (Figures g, h is an enlarged area of Figures f)

表 4 图 3(d、e)能谱分析结果

Table 4 Energy spectrum analysis results of Figure 3(d, e)

点	1	2	3	4	5	6	7
Mg	5.4	13.9	21.6	36.04	11.5	3.85	4.3
Zr	28.95	—	—	—	18.11	29.28	—
Si	—	—	12	6.87	0.83	—	14.85
Ca	1.29	36.2	7.9	5.1	8.03	2.32	9.69
O	64.36	49.9	58.5	51.99	61.53	64.55	71.16

高温烧结后 M1 试样中形成了镁橄榄石; M2 试样中形成了镁橄榄石和钙镁橄榄石; M3 试样中形成了镁方柱石, 镁橄榄石和钙镁橄榄石, 这些均为低熔点相, 促进了试样的烧结, 提高了试样的致密化程度。此外, M3 试样由于含钙量较高, 其中氧化钙和氧化锆在高温下形成了化学稳定性良好的 CaZrO_3 。

2.3 烧结性能

图 5 为不同温度下烧后镁锆复相材料试样的体积密度、显气孔率和线变化率。由图可知, 1 500~1 600 °C 烧后试样体积密度分别提高了 6.6%、11.9% 和 11.2%; 显气孔率分别降低了 25.9%、40.1% 和 37.10%; 线变化率分别提高了 18.1%、19.9% 和 13.4%。1 600~1 700 °C 烧后试样体积密度分别提高了 1.3%、1.9%

表 5 图 4(g、h)能谱分析结果

Table 5 Results of the energy spectrum analysis of Figure 4(g, h)

点	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Mg	1.3	13.34	26.65	2.47	1.98	—	2.89	—	15.26
Zr	21.32	—	—	28.33	20.75	21.84	28.18	20.37	—
Si	—	23.64	12.89	—	—	—	—	—	14.19
Ca	16.36	19.09	—	5.12	16.98	17.42	4.94	19.51	13.62
O	61.02	43.93	60.46	64.08	60.29	60.74	63.99	60.12	56.93

和 6.1%; 显气孔率分别降低了 17.6%、55.6% 和 40.4%; 线变化率分别提高了 2.2%、8.02% 和 9.3%。分析认为: M1 试样中菱镁矿的 MgO 含量高, 杂质较少, 随烧结温度升高, 试样的致密化程度较小。M2 试样和 M3 试样中的菱镁矿的 MgO 含量与 M1 的菱镁矿相比更低, 其中的 SiO_2 和 CaO 等杂质较多, 在高温下有少量液相生成能促进烧结, 提高了晶粒表面的结合能和烧结驱动力, 促进方镁石与氧化锆形成了固溶体, 活化方镁石晶体的晶格, 同时, 方镁石与杂质之间相互固溶, 提高烧结试样的致密化。试样中的液相量随温度升高而提高, 液相有润滑作用, 有利于方镁石晶界的迁移和排除晶间气孔, 促进试样的烧结^[10], 提高烧结试样的致密度, 此外 M3 试样在 1 600~1 700 °C 烧后试

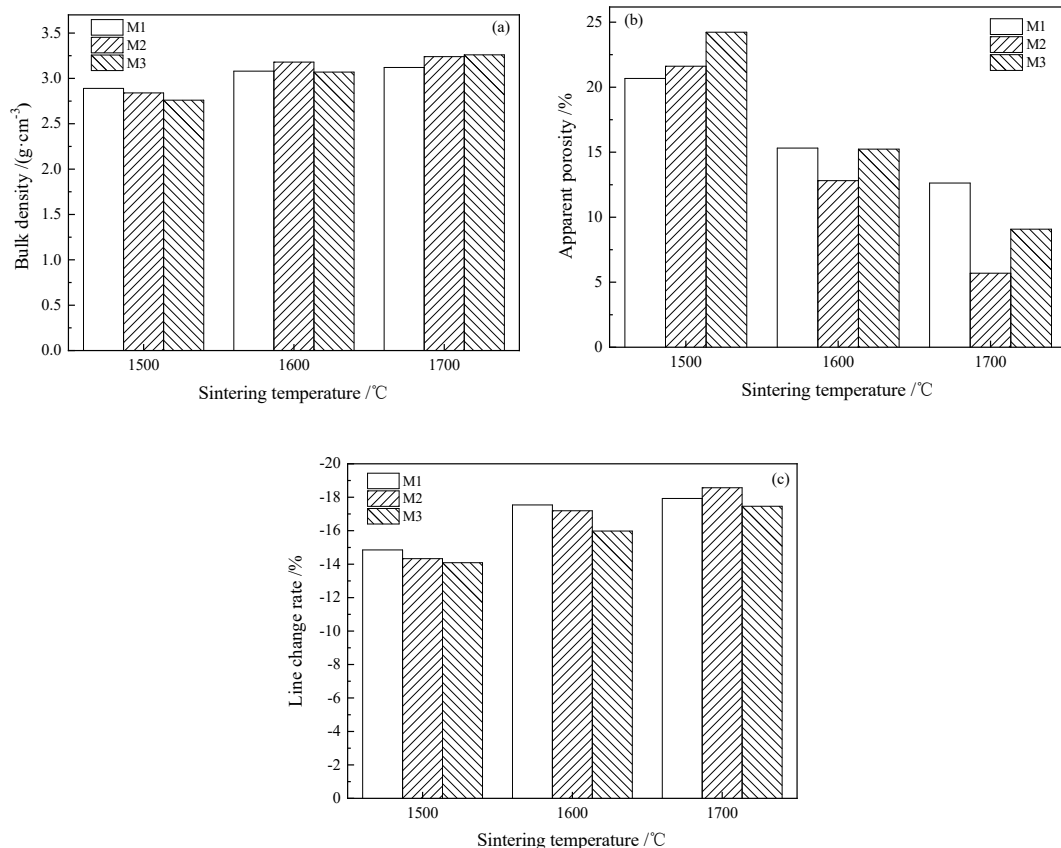


图 5 不同温度烧后镁锆复相材料试样的体积密度(a)、显气孔率(b)和线变化率(c)

Fig. 5 Bulk density (a), apparent porosity (b) and linear change rate (c) of magnesia zirconia composite material samples after fired at different temperatures

样中生成 CaZrO_3 , 进一步提高了 M3 的致密程度。综上所述: 由低品位菱镁矿为原料制备的镁锆复相材料体积密度最高, 且显气孔率低于高品位菱镁矿制备的镁锆复相材料。

2.4 抗热震性

图6为烧结后试样的热震稳定循环次数和线膨胀系数。由图6可知在 1500°C 烧后 M1、M2、M3 试样热震稳定循环次数分别为 2、2、3; 在 1600°C 烧后试样分别为 4、5、5, 在 1700°C 烧后 M1 和 M2 试样热震稳定循环次数不变, M3 试样热震稳定循环次数增加了 1 次。这是因为随着温度的升高试样的显气孔率降低, 试样的致密程度增加提高了试样的热震稳定性, 且 M3 试样在 $1600\sim 1700^\circ\text{C}$ 下生成热膨胀系数较小的 CaZrO_3 , 进一步提高了试样的热震稳定性。

图7为 1700°C 烧后试样的线膨胀系数, 添加氧化锆试样的线膨胀系数降低, M1 试样的平均线膨胀系数为 $1.295 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, M2 试样的平均线膨胀系数最小为 $1.112 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, M3 试样的平均线膨胀系数最小为 $1.094 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, 根据抗热震因子公式可知, 热膨胀系数越小, 烧结试样的热震稳定性越好; 在 M3 试样中 f-CaO 和 ZrO_2 形成 CaZrO_3 , 如图5(h)存在 CaZrO_3 与 ZrO_2 呈镶嵌结合, CaZrO_3 ($\alpha_{25-1300^\circ\text{C}} \approx 11.5 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$)^[11] 热膨胀系数介于 MgO 和 ZrO_2 之间, 冷却时的温度变化时存在热膨胀系数失配产生微裂纹, 对基体主裂纹扩展有阻碍作用, 提高了材料的韧性。

图8(a)、(b)均为 1700°C 烧后镁锆复相材料 M3 试样热震后断口 SEM 图。从图中观察, 裂纹的扩展为沿晶断裂。当主裂纹与氧化锆相遇时, 由于氧化锆晶粒强度较大, 引起裂纹偏转和裂纹钉扎, 导致主裂纹发生倾斜、偏转和弯曲, 降低了裂纹扩展的驱动

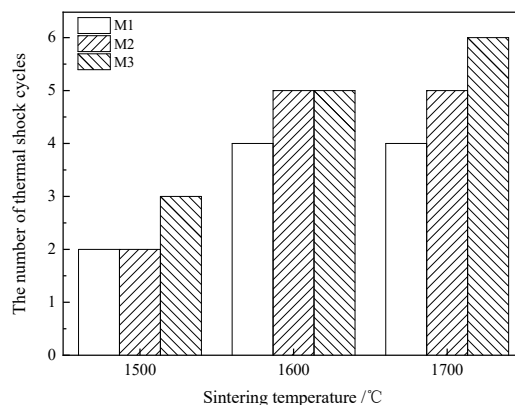


图6 烧后试样的热震循环次数

Fig. 6 Number of thermal shock cycles of fired magnesia zirconia composite material sample

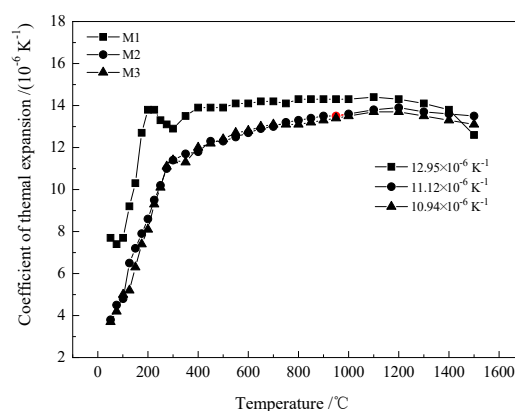


图7 1700°C 烧后试样的线膨胀系数

Fig. 7 Linear expansion coefficient of magnesia zirconia composite material sample after fired at 1700°C

力, 从而产生沿晶断裂; 同时, M3 试样中生成 CaZrO_3 , CaZrO_3 的生成导致体积膨胀产生微裂纹, 热震时主裂纹的前端部位与微裂纹相互作用产生分支, 使得主裂纹发生偏转 8i(2、3)、8j(4、5) 和裂纹终止 8i(1), 进一步提高试样的热震稳定性。

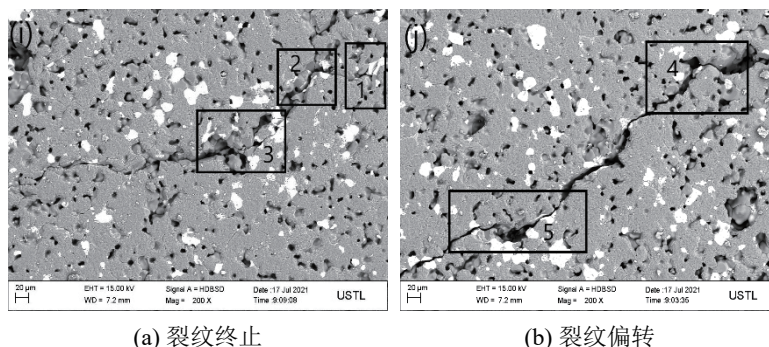


图8 1700°C 烧后镁锆复相材料 M3 试样的热震后 SEM 形貌图

Fig. 8 SEM morphology of the magnesia-zirconium composite sample M3 fired at 1700°C after thermal shock

3 结论

三种不同品位的菱镁矿与脱硅锆在煅烧后均提高了试样的体积密度, 降低了试样的显气孔率。由于

M2 和 M3 中杂质含量较多, 形成了钙镁橄榄石、镁橄榄石等低熔点相, 促进晶粒之间的结合, 排除试样晶体间的气孔, 促进镁锆质复合材料的烧结, 使 M2、M3 试样的烧结性能较好。

由于 ZrO_2 相变增韧效应, 向三种不同品位菱镁矿中加入氧化锆制备的镁锆质耐火材料均提高了试样的抗热震性能, 且 M3 试样在 $1\ 600\ ^\circ\text{C}$ 和 $1\ 700\ ^\circ\text{C}$ 煅烧后生成 CaZrO_3 和 $\text{c-ZrO}_2(\text{Ca}_{0.2}\text{O}_{1.8}\text{Zr}_{0.8})$, 高温烧结形成的 CaZrO_3 和 c-ZrO_2 在冷却过程中与方镁石的热膨胀系数失配产生微裂纹增韧效应, 使得 M3 试样的抗热震性最好。

低品位岫岩二级菱镁矿制备的镁锆复相材料 M3 试样的性能优于高品位海城一级菱镁矿制备的镁锆复相材料 M1 试样。为利用低品位菱镁矿制备高性能的镁锆复相材料提供了理论依据。

参考文献:

- [1] CHEN S L, LIN Y, ZHONG Q F, et al. Corrosion resistance mechanism of MgO-ZrO_2 brick in RH degasser slag[J]. *Advanced Materials Research*, 2012, 43(5): 549–554.
- [2] 朱新伟, 邱文冬, 梁永和, 等. 电熔镁锆砂加入量对 RH 精炼炉用刚玉-尖晶石浇注料性能的影响[J]. *耐火材料*, 2013, 47(3): 190–193.
ZHU X W, QIU W D, LIANG Y H, et al. Influence of fused MgO-ZrO_2 addition on properties of corundum-spinel castables for RH degassers[J]. *Refractories*, 2013, 47(3): 190–193.
- [3] 凌永一, 王珍, 张婧, 等. MgO-ZrO_2 质耐火材料研究进展[J]. *耐火材料*, 2021, 55(1): 81–88.
LING Y Y, WANG Z, ZHANG J, et al. Research progress of MgO-ZrO_2 refractories[J]. *Refractories*, 2021, 55(1): 81–88.
- [4] KUSIOROWSKI R, WOJSA J, PSIUK B, et al. Influence of zirconia addition on the properties of magnesia refractories[J]. *Ceram Int*, 2016, 42(9): 11373–11386.
- [5] 郭玉香, 栾舰, 田凤仁. 锆英石对镁砂烧结性及其制品性能的影响[J]. *耐火材料*, 2001, 35(5): 281–282.
GUO Y X, LUAN J, TIAN F R. Effect of ZrSiO_4 on sintering of magnesia and properties of product containing magnesia[J]. *Refractories*, 2001, 35(5): 281–282.
- [6] 李亚芾, 付亮亮, 白浩隆, 等. 菱镁矿浮选尾矿直接合成同时制备镁橄榄石和镁砂研究[J]. *化工学报*, 2022, 73(8): 3679–3687.
LI Y F, FU L L, BAI H L, et al. The simultaneous synthesis of high-quality forsterite and sintered magnesia from magnesite flotation tailings[J]. *CIESC Journal*, 2022, 73(8): 3679–3687.
- [7] 郝悦, 代淑娟, 张作金, 等. 反浮选法提纯低品位菱镁矿研究进展[J]. *矿产综合利用*, 2020(2): 29–36.
XI Y, DAI S J, ZHANG Z J, et al. Research progress in purification of low-grade magnesite by reverse flotation[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2020(2): 29–36.
- [8] 徐勇强, 张真兴, 白雪杰, 等. 菱镁矿石的分选提纯及材料制备研究进展[J]. *矿产保护与利用*, 2022, 42(2): 107–113.
XU Y Q, ZHANG Z X, BAI X J, et al. Research progress on purification and material preparation of magnesite[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2022, 42(2): 107–113.
- [9] ZOU Y, GU H, HUANG A, et al. Fabrication and properties of in situ intergranular CaZrO_3 modified microporous magnesia aggregates[J]. *Ceramics International*, 2020, 46(10): 16956–16965.
- [10] 刘辉敏, 刘缙. 氧化锆对铬刚玉浇注料烧结及抗热震性能的影响[J]. *硅酸盐学报*, 2011, 39(3): 436–440.
LIU H M, LIU J. Effect of ZrO_2 addition on sintering and thermal shock resistance of $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ castable[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2011, 39(3): 436–440.
- [11] NADLER M R, FITZSIMMONS E S. Preparation and properties of calcium zirconate[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1955, 38(6): 214–217.

Study on the Properties of Magnesia Zirconia Composite Materials Synthesized from Different Grades of Magnesite

FENG Yu¹, GAO Yongjun², LUO Xudong³, LI Xinwei¹, WANG Lin⁴, WU Feng¹

1. College of Material and Metallurgy, University of Science and Technology Liaoning, Anshan 114051, China;

2. Yangmei Nagu (Shanxi) Energy Saving Service Co., Ltd., yangquan 045000, China;

3. College of Metallurgy, Liaoning Institute of Science and Technology, Benxi 117004, China;

4. RHI Refractories (DALIAN) Co., Ltd, Dalian 116600, China

Abstract: The samples of magnesia zirconia composite materials were prepared with three kinds of different grades of magnesite, namely Haicheng grade I magnesite, Haicheng grade II magnesite and Xiuyan II grade magnesite (MgCO_3) and desilication zirconium (ZrO_2) as raw materials in order to produce substitute for magnesia-chromite brick of RH refining furnace. The bulk density, apparent porosity, thermal shock resistance and phase composition of the samples were tested. The microstructure of the samples was analyzed. The effects of different sintering temperatures on the sintering properties and thermal shock resistance of magnesia zirconia composite were investigated. The results show that the bulk density was increased, the apparent porosity was reduced, and the linear shrinkage was increased with the temperature increasing. The maximum bulk density of the magnesia zirconia composite prepared with Xiuyan Grade II magnesite and desiliconized zirconia fired at 1 700 °C was 3.26 g·cm⁻³. The minimum apparent porosity of the magnesia zirconia composite prepared with Haicheng Grade II magnesite and desiliconized zirconia fired at 1 700 °C was 5.69%. The c-ZrO₂ solid solution ($\text{Zr}_{0.875}\text{Mg}_{0.125}\text{O}_{1.875}$) was formed from three different grades of magnesite and ZrO₂. The impurities of SiO₂ and CaO in magnesite were combined with MgO to form low melting point phase, which increased the density of samples and promoted sintering; The CaZrO₃ and c-ZrO₂ ($\text{Zr}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{O}_{1.8}\text{Zr}_{0.8}$) were formed at 1 700 °C from the magnesia zirconia composite prepared from Xiuyan Grade II magnesite and desiliconized zirconia; The mismatch of the thermal expansion coefficients of CaZrO₃ and c-ZrO₂ with periclase resulted in microcrack toughening and ZrO₂ phase transformation toughening during the cooling process, which made the magnesia zirconia composite sample prepared from Xiuyan Grade II magnesite and desiliconized zirconia at 1 700 °C have the best thermal shock resistance.

Keywords: magnesite; zirconia; magnesia zirconia composite material; sinter ability; thermal shock resistance; CaZrO₃

引用格式: 冯雨, 高永军, 罗旭东, 李心慰, 王林, 吴锋. 不同品位菱镁矿合成镁锆复相材料性能的研究[J]. 矿产保护与利用, 2023, 43(2): 154-161.

FENG Yu, GAO Yongjun, LUO Xudong, LI Xinwei, WANG Lin, WU Feng. Study on the properties of magnesia zirconia composite materials synthesized from different grades of magnesite[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2023, 43(2): 154-161.

投稿网址: <http://hcbh.cbpt.cnki.net>

E-mail: kcbh@chinajournal.net.cn