Эмад М. Эвайс¹ (🖂), Ибрагим М. И. Байуми²

- ¹ Центральный научно-исследовательский институт металлургии (CMRDI), Отделение огнеупорных материалов и керамики (RCMD), г. Kaup, Erunem
- ² Компания «Суэцкий Цемент», г. Каир, Египет

УДК 666.762.3:66.041.491.043.1(548.7)

ВЛИЯНИЕ ГЕРЦИНИТОВОЙ ШПИНЕЛИ НА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАГНЕЗИАЛЬНОКАЛЬЦИЙЦИРКОНИЕВЫХ ИЗДЕЛИЙ ДЛЯ ФУТЕРОВКИ ВРАЩАЮЩИХСЯ ЦЕМЕНТНЫХ ПЕЧЕЙ

Магнезиальнокальцийциркониевые (МСZ) композитные изделия испытаны в переходной зоне цементных печей. Такие изделия представляют интерес, поскольку не оказывают отрицательного влияния на окружающую среду и демонстрируют высокую износостойкость при воздействии на них цементного клинкера при повышенных температурах. Такие модификаторы, как герцинитовая шпинель FeO·Al₂O₃ (FA), можно добавлять в небольших количествах в состав МСZ-изделий для повышения их эластичности, улучшения способности к образованию защитного покрытия на поверхности футеровки, а также создания ее упрочненной структуры. В настоящем исследовании разное количество FA (2, 4 и 6 мас. %) добавляли в MCZ-клинкер, изготовленный из магнезита и ZrO₂ (9,8 мас. %). Затем исследовали параметры уплотнения материала, предел прочности при сжатии при низкой температуре (CCS), степень воздействия компонентов цементного клинкера и другие технические характеристики изделий из этого материала. Максимальная прочность изделий была получена при введении 2 мас. % добавки FA, однако большое количество микротрещин и образование стеклофазы не позволили продолжить дальнейшее увеличение количества FA. Глубина проникновения компонентов цементного клинкера в МСZ-FAизделия уменьшалась по мере увеличения количества добавки FA; по мере дальнейшего увеличения количества FA происходило снижение глубины проникновения. Кроме того, характер защитного покрытия и термостойкость изделий значительно улучшались при увеличении количества добавки FA до 6 мас. %. Изделия с разным содержанием FA можно использовать для футеровки зон вращающихся цементных печей, в которых наблюдаются разнообразные условия для образования защитного покрытия.

Ключевые слова: MCZ-композиты, герцинитовая шпинель (FA), цементный клинкер, защитное покрытие, термостойкость (TSR), предел прочности при сжатии при низкой температуре (CCS).

введение

Производство цемента является энергоемким процессом, в ходе которого сырье подается в печь и подвергается термообработке в диапазоне 1200–1500 °С, в результате чего получается цементный клинкер. Зоны цементной печи, показанные на рис. 1, классифицируются в соответствии с их тепловым профилем, и обработка материала в печи осуществляется до тех пор, пока он не становится готовым к разгрузке. При этом на футеровку печи действует множество различных условий и нагрузок [1]. Футеровка, которая способна выдерживать высокие температуры,

> ⊠ Эмад М. Эвайс E-mail: dr ewais@hotmail.com

щелочность и коррозионные воздействия, играет очень важную роль в работе печи; без нее ее кожух печи придет в негодность после нескольких часов эксплуатации [2].

В качестве основного компонента огнеупоров для футеровки цементных печей были использованы материалы на основе MgO, поскольку они способны выдерживать при высоких температурах воздействие цементного клинкера. Оксид магния плавится при 2800 °С, обладает высокой устойчивостью к щелочным флюсам и шлакам, используется в производстве цемента, стекла, металлов благодаря разумной стоимости и отличным свойствам [3]. В футеровке цементных печей он используется не только из-за его высоких ТКЛР и теплопроводности, но и потому, что у прессованных изделий, полученных из смеси MgO с модификаторами, появляются такие свойства, как термостойкость, упругость, способность



Рис. 1. Принципиальная схема зон вращающейся цементной печи: *А* — разгрузочная головка; *В* — нижняя переходная зона; *С* — верхняя переходная зона; *D* — зона спекания; *E* — зона кальцинирования; *F* — приемный конус [1]

к образованию защитного покрытия. В качестве модификаторов используются магнезиальноглиноземистая шпинель, диоксид циркония и герцинит [4]. Формованные изделия из магнезиальногерцинитовой шпинели (MgO-FeAl₂O₄) используются для футеровки вращающихся цементных печей (в качестве альтернативы опасным магнезиальнохромитовым изделиям) благодаря их отличным механическим свойствам, гибкости, способности к образованию защитного покрытия и коррозионной стойкости в восстановительных условиях [5], а также в зонах печей с высокой механической нагрузкой, таких как переходные зоны или зона кальцинирования, в которой необходимо создание защитного покрытия.

Герцинит FeAl₂O₄ представляет собой бинарный оксид, встречающийся в природе. Он обладает высокими температурой плавления (1780 °C), твердостью (8,5 по шкале Мооса) и превосходными тепловыми свойствами. Он может быть синтезирован в ходе либо твердофазной реакции, либо плавления. Недавно герцинит был синтезирован при относительно низких температурах золь-гель методом [6]. Авторы статьи [7] разработали магнезиальногерцинитовые изделия путем введения Fe(Mg)O·Al₂O₃ в соединения, содержащие MgO. Добавка FA в огнеупорную структуру MgO способствует образованию защитного покрытия, благодаря которому уменьшается химическое воздействие клинкера на футеровку цементной печи. Как правило, оптимальное содержание шпинели в магнезиальногерцинитовых изделиях составляет от 3,5 до 7,0 мас. % [8, 9]. При этом снижается их хрупкость в результате несоответствия ТКЛР, в том числе в процессе обжига.

Таким образом, FeO, имеющийся в герцините, переходит в матрицу из MgO, в результате чего в кристаллической шпинели образуются пустоты, которые заполняются MgO. Объем герцинита расширяется, и образуются новые микротрещины [10]. Благодаря этому механизму даже изделия, находящиеся под сильным химическим воздействием щелочных солей, приобретают отличные термомеханические свойства. Однако при содержании герцинита выше 7 мас. % хрупкость изделий почти не возрастает [11–13]. В ходе реакции между MgO и герцинитом $FeAl_2O_4$ при высоких температурах образуется композитная шпинель из MgFe_xAl_{2-x}O₄ и MgFe₂O₄ [14]. Авторы статьи [15] сообщают, что герцинит окисляется в воздухе при 600 °C с образованием γ -Al₂O₃ и γ -Fe₂O₃.

Интересной альтернативой для замены магнезиальногерцинитовых изделий в настоящее время являются магнезиальнокальцийциркониевые. CaZrO₃ совместим с MgO и силикатами портландцемента. поскольку он почти не вступает в реакции при высоких температурах. Никакая эвтектическая система не образуется до 2060 °С. CaZrO₃ обладает отличными тепловыми свойствами, не подвержен проникновению основных флюсов из клинкера [16, 17] и может использоваться в качестве датчика, многослойного керамического конденсатора, диэлектрического датчика, твердого электролита или катализатора [18, 19]. Теоретически CaZrO₃ содержит 31,3 мас. % CaO и 68,7 мас. % ZrO₂. Природный аналог CaZrO₃ не был обнаружен до 2008 г. Однако в промышленности он производился в больших объемах, поскольку очень редко встречался в природе из-за высокой температуры кристаллизации, и вместо него образовывался ZrSiO₄ вследствие высокой реакционной способности кремнезема [20]. CaZrO₃ обычно синтезируется выше 1300 °С твердофазной реакцией CaO или CaCO₃ с ZrO₂, размер зерен образовавшегося CaZrO₃ соотносится с размером зерен предшественника ZrO₂. ТКЛР CaZrO₃ составляет от 8,5·10⁻⁶ до 11,8·10⁻⁶ К⁻¹ в диапазоне от 20 до 900 °С [21].

Авторы статьи [22] исследовали поведение магнезиальнокальцийциркониевых (MCZ) изделий во вращающихся цементных печах и установили, что эти изделия обладают превосходной стойкостью к разрушению и отлично удерживают защитное покрытие, но легко отслаиваются в зонах с высокими механическими нагрузками. Герцинитовую шпинель можно использовать в небольших количествах для улучшения сцепления между MgO и композитной структурой CaZrO₃. Для оценки влияния FA на фазы MgO-CaZrO₃ авторы статьи [23] разработали четыре огнеупорных состава: один из них без добавки герцинита, а остальные с его различным количеством. Оказалось, что добавка электроплавле-

30

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ

ного герцинита повышает предел прочности при сжатии всех огнеупорных составов MgO-CaZrO₃ с добавкой герцинита. Герцинит находится на границе между частицами фаз MgO и CaZrO₃, выступая в качестве связующего звена между этими фазами. Авторы статьи [24] обнаружили, что образцы, содержащие 6 мас. % FA, демонстрируют максимальный предел прочности при сжатии и содержат наиболее оптимальное количество шпинели (4,8 мас. %), требуемой для достижения максимального модуля разрыва как при низкой, так и при высокой температуре.

Анализ отслуживших MgO-CaZrO₃огнеупоров показал, что добавка герцинита в количестве до 5 мас. % улучшает их твердость, поскольку FA имеет более низкую температуру плавления (1780 °C), чем MqO (2800 °C) и CaZrO₃ (2340 °C), что повышает уплотнение материала. Однако при высоких концентрациях герцинита тепловое расширение способствует образованию сверхмикротрещин в структуре материала, что может привести к снижению его прочности [25]. В настоящем исследовании разные количества герцинита (2, 4 и 6 мас. %) были добавлены в состав формованных изделий, изготовленных из MCZ-композита, который был произведен из магнезита и 9,8 мас. % ZrO₂. Были смоделированы условия массового производства формованных изделий в огнеупорной промышленности и определены их свойства.

ХОД ЭКСПЕРИМЕНТА

Материалы. Магнезит был добыт в восточном карьере, расположенном в районе Сул-Хамид, Египет, а добавка ZrO₂ поставлена компанией El-NASR, занимающейся производством материалов для огнеупорной и керамической промышленности (SORNAGA). Ранее [26] был проведен детальный анализ этих материалов. Цементный клинкер для испытания на смачиваемость был поставлен цементным заводом Helwan (г. Хелуан, Египет), FA предоставлена компанией RHI Magnesita, Австрия. Результаты рентгенофлуоресцентного анализа материалов приведены в табл. 1.

Таблица 1	. Химический	состав	исходных	материа-
лов, мас	%			

Компонент состава	Магнезит	ZrO ₂	Сырой цементный клинкер
MgO	36,30	_	3,28
SiO ₂	2,88	0,75	16,80
Al_2O_3	0,17	0,30	5,42
Fe ₂ O ₃	0,73	0,12	2,96
CaO	11,22	-	60,93
K ₂ O	-	-	2,33
Na ₂ O	-	-	1,42
SO ₃	-	-	1,40
Cl	-	-	1,76
ZrO_2	-	98,83	-
$\Delta m_{ m npk}$	48,70	_	3,70

Ход подготовки. Состав, выбранный для изготовления формованных изделий, содержал 90,20 мас. % магнезита и 9,8 мас. % ZrO₂. Из смеси была изготовлена шихта в количестве 4 кг. Смесь замешивали с 40 мас. % дистиллированной воды в планетарной шаровой мельнице в течение 1 ч при частоте вращения 350 об/мин, а затем высушивали при 80 °С в течение 24 ч, измельчали в вибрационной чашечной мельнице в течение 40 с и просеивали через сито с размером ячейки 2 мм. Далее материал подвергали одноосному прессованию при 95 МПа в течение 30 с. Полученные изделия (брикеты) цилиндрической формы толщиной 60 и диаметром 52 мм высушивали при 100 °С в течение 72 ч, а затем обжигали при оптимальной температуре спекания (1550 °C) в течение 2 ч при скорости нагрева 2 °С/мин до достижения 1150 °С и 3 °С/мин до достижения 1550 °C. Обожженные брикеты измельчали в щековой дробилке, а затем просеивали и классифицировали на частицы разного размера для проведения следующего этапа испытаний. Результаты ситового анализа синтезированного MCZ-материала: -4,7 + 2,83 мм (16,4 %), -2,83 + 1,19 мм (36,08 %), -1,19 + 0,595 мм (22,96 %), -0,595 + 0,250 мм (6,56 %), -0,044 мм (18 %) по модели гранулометрического состава Родригеса [27]. Частицы разных размеров смешивали с 2, 4 и 6 мас. % FA и из полученной массы прессовали МСZ-композитные изделия. Состав изделий приведен в табл. 2. Изделия в виде цилиндров высотой 10,0 и диаметром 23,0 мм получали методом одноосного прессования под давлением 190 МПа в течение 30 с. В качестве связующего использовали поливиниловый спирт. Брикеты высушивали при 100 °С в течение 48 ч, а затем обжигали при 1550 °C с выдержкой 2 ч при скорости нагрева 2 °С/мин до 1150 °С и 3 °С/мин до температуры обжига.

Таблица 2. Состав исследованных МСZ-изделий с разным количеством добавки FA

Presizer Heerzen					
Обозначение	Состав, мас. %				
изделия	MCZ*	FA (FeAl ₂ O ₄)			
B0	100	0			
BF2	98	2			
BF4	96	4			
BF6	94	6			
* MCZ — магнезитовый клинкер, содержащий 9.8 мас. % ZrO ₂ ,					

Характеристики. Параметры уплотнения, такие как открытая пористость (*AP*) и кажущаяся плотность (*BD*) спеченных масс, определяли методом Архимеда. Образцы погружали в этанол с использованием вакуума под давлением в соответствии со стандартом ASTM C830-00(2000). Было выведено среднее значение показателей *AP* и *BD* из результатов трех испытаний. Обожженные образцы исследовали на сканирующем электронном микроскопе (CЭM) с использованием метода получения изобра-

Nº 4 2019

жений в отраженных электронах (QuantaFEG 250, Голландия). Микроскоп был подключен к рентгеноспектральному анализатору на основе метода энергетической дисперсии (EDX). Предел прочности при холодном сжатии образцов измеряли при сжатии 1,3 мм/мин с использованием машины марки UH-F 1000 KN компании Shimadzu. Япония. Была выведена средняя величина предела прочности из результатов трех полученных значений. Способность к образованию защитного покрытия и стойкость к проникновению портландцементного клинкера были определены следующим образом: брикеты, сформованные из сырого цементного клинкера, были установлены на поверхность МСZ-FA-изделий. Брикеты в виде цилиндров толщиной 5 и диаметром 6 мм получали при одноосном прессовании под давлением 5 МПа. Контрольные образцы высущивали при 100 °С в течение 24 ч. а затем обжигали при 1500 °C в течение 2 ч при скорости нагрева 10 °С/мин до достижения конечной температуры. Термостойкость измеряли путем сушки трех образцов каждой партии при 100 °С в течение 48 ч с последующим нагревом до 950 °С в течение 10 мин для каждой теплосмены, а затем гасили водой и снова нагревали до разрушения. Было выведено среднее значение термостойкости из результатов трех испытаний.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Параметры уплотнения. Показатели *BD* и *AP* MCZ-изделий с переменным количеством FA показаны на рис. 2, *a*. Заметного изменения *BD* изделий не произошло из-за небольших количеств добавленной FA. Таким образом, показатели абсолютной плотности MqO и FA составляют соответственно 3,05 и 3,95 г/см³. При низком содержании герцинита (2 мас. %) BD немного увеличивается благодаря улучшению спекания из-за образования жидкой фазы, хотя никаких значительных изменений не наблюдается за счет повышенного количества стеклофазы при введении FA низкой плотности. BD немного увеличивается от 3,34 г/см³ у образцов без FA до 3,37 г/см³ у образцов с 2 мас. % FA. а затем уменьшается до минимума (3.32 г/см³) при содержании FA 6 мас. %. При увеличении концентрации герцинита от 2 до 4 мас. % плотность образцов уменьшалась из-за больших различий ТКЛР MgO (~13,5·10⁻⁶ °C⁻¹), CaZrO₃ (~7,0·10⁻⁶ °С⁻¹) и FeAl₂O₄ (~9,8·10⁻⁶ °С⁻¹). Это привело к возникновению микротрешин. что подтверждает выводы авторов работы [25]. Механизм образования трещин объясняется тем, что FeO герцинита диффундирует в располагающийся рядом MgO. Таким образом, в кристаллической структуре шпинели образуются пустоты, которые затем заполняются MgO, в результате чего увеличивается объем герцинита и образуются новые микротрещины [10]. Герцинит плавится при более низкой температуре (1780 °C), чем MqO и CaZrO₃. При еще более низких температурах могут образовываться также более легкоплавкие жидкие фазы в системах CaO-Fe₂O₃-SiO₂-Al₂O₃, MgO-CaO-SiO₂-Al₂O₃ и MgO-CaO-Fe₂O₃-Al₂O₃. Линейная и объемная усадка МСZ-изделий с разным количеством добавки FA показана на рис. 2, б.



Максимальная LS и VS 2,13 и 6,96 % наблюдается при самой высокой плотности MCZ-изделий (3,37 г/см³), которая достигнута при введении в них 2 мас. % добавки FA.

Предел прочности при сжатии при низкой температуре. Предел прочности при сжатии (CCS) MCZ-изделий с разным количеством герцинита показан на рис. 2, в. Значения прочности соответствуют параметрам LS и VS. Максимальные значения ССЅ наблюдаются при введении 2 мас. % FA. При этом показатель CCS увеличивается на 16,8 %, что может быть объяснено образованием керамической связки из FA между MgO и CaZrO₃. Плавление шпинели происходит раньше, чем MgO и CaZrO₃, из-за более низкой температуры плавления (1780 °C), которую можно свести к минимуму с применением минерализаторов. Таким образом, жидкая фаза заполняет открытые поры между зернами, что способствует процессу спекания. Прочность не была значительно улучшена в результате увеличения количества стеклофазы, поскольку FA растворяется с выходом в расплав железа и глинозема. По мере увеличения количества FA CCS снижается до минимума (680,8 кг/см²) в образцах с 6 мас. % добавки FA, или на 18,9 % по сравнению с прочностью образцов без добавки. Это может быть объяснено увеличением содержания FA выше граничных значений, при которых микротрещины, образующиеся в результате несоответствия ТКЛР CaZrO₃, MgO и FeAl₂O₄, становятся губительными для прочности. Кроме того, повышенное количество стеклофазы, являющееся результатом растворения FA с частичным обогащением глиноземом и железом, приводит к дальнейшему снижению прочности при высоких температурах из-за появления жидкой фазы, поскольку количество железа с образованием легкоплавких эвтектик начинает увеличиваться.

Способность к образованию защитного покрытия и стойкость к проникновению цементного клинкера. Результаты испытаний MCZ-FA-изделий на стойкость к воздействию компонентов цементного клинкера (cement clinker components) показаны на рис. 3. В изделии ВО с гранулами ССС наблюдается непрочное сцепление (были удалены вручную), в то время как степень сцепления гранул ССС с изделиями BF2, BF4 и BF6 была очень прочной. После разрезания изделий в продольном направлении алмазным диском (см. рис. 3, б) гранулы ССС отделялись, как показано на примере образца ВО. У самых мелких гранул ССС наблюдалось сцепление с поверхностью изделия BF2. Оказалось, что степень сцепления тем выше, чем больше содержание FA в образцах (от BF2 до BF6). На поверхности изделия BF6 гранулы отделились, но остались неповрежденными.



Рис. 3. Результаты испытаний на смачиваемость MCZ-FA-изделий ССС при 1500 °С (*a*) и их продольный разрез (б). Составы изделий указаны в табл. 2

Судя по распределению ССС по поверхности образцов (рис. 4), адгезия в образце ВО без добавки FA была умеренной и имела самую большую площадь инфильтрации в направлении осей Х и У и диффузию 50,1 %, причем глубина подвергнувшегося инфильтрации слоя образца в направлении оси Z составила 3 мм. Диффузия уменьшалась по мере увеличения количества в образцах FA в направлении осей X и Y и составила соответственно 33,44, 28,73 и 26,77 % в образцах BF2, BF4 и BF6. В то же время глубина слоя инфильтрации увеличилась в направлении оси Z от 2 мм в образце BF2 с 2 мас. % FA до 0,5 мм в образце *BF6* с 6.0 мас. % FA. в то время как степень адгезии постепенно увеличивалась с ростом содержания FA. Самая высокая степень адгезии обнаружена в образце *BF6*. Это может быть связано с увеличением количества FA с более низкой температурой плавления (1780 °C). FA заполняет микроскопические поры между MCZ-композитом, образуя вязкую жидкость с высоким содержанием железа, что препятствует дополнительной диффузии жидкости в изде-



Рис. 4. Поверхностная диффузия сырого цементного клинкера в MCZ-FA-изделиях

лие в направлении осей *X*, *Y* и *Z*. Это подтверждается снижением пористости и ростом усадки материала при введении FA в количестве до 2 мас. % (см. рис. 2, *a*, *б*). Так, *AP* снизилась от 8,22 % в образцах без добавки до 6,56 % в образцах с 2 мас. % FA.

На рис. 5 показаны СЭМ-фотографии отполированных шлифов образцов МСZ-изделий с различным количеством FA, подвергнутых агрессивному воздействию *ССС*. Глубина проникновения *ССС* оказалась высокой в образце без добавки, как видно по слою 2. Добавка 2 мас. % шпинели улучшила степень адгезии защитного покрытия, как видно по слою 1, причем слой 1 в образце *B0* отсутствует. Хотя в этом образце глубина диффузии *ССС* была значительной, адгезии *ССС* на поверхности изделия не наблюдалось (см. рис. 5). Адгезия *ССС* начала появляться по мере добавления FA, а затем увеличивалась.

FA занимает крошечные поры между MgO и CaZrO₃ в MCZ-изделиях, что препятствует диффузии в них жидкой фазы. Отсутствие FA в образце *BO* делает его более восприимчивым к проникновению *CCC* и, следовательно, менее устойчивым к коррозии, в отличие от образцов с FA. Слабая адгезия *CCC* с образцом *B0* без добавки FA (хотя в нем наблюдается наибольшая диффузия *CCC*) указывает на то, что глубина диффузии зависит от наличия свободных открытых пор, в то время как степень адгезии от образующихся химических и керамических связей между *CCC* и компонентами изделия. Это отмечено в работе [28, 29]. Меньшая степень проникновения *CCC* в MCZ-изделие означает более низкое коррозионное воздействие в сочетании с хорошей адгезией покрытия к изделию, используемому в зоне обжига цементной печи.

Были изучены СЭМ-фотографии, полученные в отраженных электронах (рис. 6), подвергнувшегося коррозии MCZ-изделия с 4 мас. % FA (образец *BF4*). Цементный клинкер при 1500 °C в основном состоит из силикатов кальция, а жидкая фаза содержит кальций, кремнезем, глинозем и железо. Жидкая фаза проникает в MCZизделия через открытые поры и растворяет FA, CaZrO₃ и часть MgO, причем MgO демонстрирует более высокую стойкость к растворению в отличие от CaZrO₃ и FA. По мере того как FA растворяется в *CCC*, жидкая фаза продолжает поглощать железо и Al₂O₃ из шпинели. Таким образом,



Рис. 5. SEM-фотографии отполированных шлифов MCZ–FA-изделий, подвергнутых коррозионному воздействию ССС при 1500 °C: 1 — слой клинкера; 2 — слой проникших ССС или жидких фаз в MCZ–FA-изделие; 3 — MCZ–FA-изделие



Рис. 6. СЭМ-изображение, полученное в отраженных электронах, и зоны коррозионного воздействия *ССС* при 1500 °C с MCZ-изделием с 4 мас. % FA

концентрация Al₂O₃ и железа возрастает от зоны 1 к зоне 3 (см. рис. 6). Жидкая фаза в системе CaO-SiO₂-Al₂O₃-Fe₂O₃ возникает в нулевой точке подсистемы C₃S-C₂S-C₃A-C₄AF при 1338 °С и, возможно, даже при более низкой температуре в присутствии таких флюсов, как MgO [23]. Стеклофаза зоны 1 содержит в основном MgO, CaO, SiO₂ и Al₂O₃ с незначительным количеством железа и ZrO₂, а кристаллическая фаза 2 содержит в основном силикаты кальция, которые являются основными ССС. Стеклофаза 3, обнаруженная на линии раздела между ССС и МСZ-изделием, состоит из кальция, MqO, Al₂O₃ и железа с небольшим количеством SiO₂ и ZrO₂. В зоне 4 четко видны кристаллы MgO, в зоне 5 — кристаллические силикаты кальция и магния, в основном мервинит C₃MS₂, обнаруженный в качестве второстепенного компонента в МСZ-изделии.

По элементной карте, показанной на рис. 7, видно, что кислород распределен во всех образцах, за исключением проявлений силикатов кальция; в верхней половине слегка заметен ZrO₂, в то время как в нижней половине зоны реакции он виден очень хорошо. Обнаружено, что Al₂O₃ и железо заполняют одинаковые пространства между кристаллическими фазами и образуют твердый раствор с MgO и силикатами кальция в цементном клинкере. Таким образом, стеклофаза состоит в основном из кальция, глинозема и железа с небольшим количеством кремнезема. Кремнезем четко виден, как и силикаты кальция, являющиеся ССС. Он диффундировал между зернами MgO и, таким образом, не образовывал твердый раствор с MgO. Это указывает на то, что жидкая



Рис. 7. Фотография, полученная на рентгеноспектральном анализаторе на основе метода энергетической дисперсии EDS, с данными по элементам в зоне реакции подвергнутого коррозии MCZ-изделия с 4 мас. % FA шпинели. 1500 °C

фаза кремнезема из цементного клинкера отвечает за эрозию огнеупора в отличие от железа, что ускоряет образование защитного покрытия в результате его стремления к образованию твердого раствора с имеющимся в изделии MgO. CaZrO₃ в MCZ-изделии, склонный к *CCC*, продемонстрировал полную растворимость с частичным обогащением ионами Zr⁴⁺. Известно, что ионы ZrO₂ увеличивают вязкость расплава. Это снижает их скорость диффузии в формованные огнеупорные изделия [31].

Термостойкость. Циклы термостойкости *TSR* MCZ-изделий с переменным количеством FA показаны на рис. 8. Они возрастают от 8 до 17 теплосмен по мере того, как содержание FA увеличивается от 0 до 6 мас. %. Заметное повышение *TSR* на 6 теплосмен наблюдается при добавке FA к MCZ-изделиям в количестве 2 мас. %; дальнейшее увеличение количества добавки лишь незначительно повышает *TSR*. В MCZ-FA-изделиях TKЛP MgO (~13,5·10⁻⁶ °C⁻¹), CaZrO₃ (~7,0·10⁻⁶ °C⁻¹), а FA (~9,8·10⁻⁶ °C⁻¹), поэтому из-



Рис. 8. Термостойкость *TSR* MCZ–FA-изделий

за разных ТКЛР образуются микротрещины. Эти микротрещины действуют как поглотители теплового расширения и предотвращают распространение крупных трещин, так что число теплосмен возрастает по мере увеличения количества FA в MCZ-изделиях.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Побавка 2 мас. % FA в MCZ-композитных изделиях повышает их предел прочности при холодном сжатии на 18,6 %, поскольку действует как керамическая связка между MgO и CaZrO₃. Однако при этом следует учитывать проблему образования избыточного количества микротрещин и стеклофазы. Частицы FA улучшают способность к образованию защитного покрытия и увеличивают стойкость к проникновению ССС в МСZ-изделия по мере роста количества добавки FA. FA заполняет мелкие поры между зернами MgO и CaZrO₃ в MCZ-изделиях, благодаря чему затрудняется диффузия ССС в изделия и, следовательно, их коррозионная стойкость повышается. MgO демонстрирует более высокую устойчивость к химическому воздействию ССС по сравнению с CaZrO₃ и FA. Адгезия защитного покрытия улучшается при добавлении герцинита и дополнительно укрепляется по мере увеличения его количества. Термостойкость МСZ-изделий улучшается на 75 % при введении добавки 2 мас. % FA. Увеличение количества теплосмен наблюдается по мере роста содержания FA. Изготовленные MCZ-изделия продемонстрировали отличные технологические свойства по сравнению с теми изделиями, которые предлагаются на рынке (табл. 3) и могут быть рекомендованы для футеровки зоны обжига и переходных зон вращающихся цементных печей.

Таблица 3. Некоторые технологические свойства исследованных изделий и огнеупоров, предлагаемых на рынке

Свойства	Исследованные изделия с содержанием FA, мас. %			Огнеупорные изделия (RHI Magnesita)			
	0	2	4	6	ANQRAL Q1	ANQRAL QF	MAGKOR 85
Кажущаяся плот- ность, г/см ³	3,34	3,37	3,35	3,32	2,97	2,97	2,88
Открытая пори- стость, %	8,22	6,56	7,02	7,24	16,00	15,50	16,5
Предел прочности при сжатии <i>CCS</i> , МПа	82,30	96,15	80,29	66,76	70,00	70,00	45,00
Зона применения	Переходная зона	Переходная зона, зона обжига			Переходная зона		

Библиографический список

36

1. Refractory bricks Suppliers, Manufacturers (n.d.). http://www.weiku.com/suppliers/refractory-bricks.html (accessed July 13, 2018).

2. **Bhatty, J. I.** Innovations in Portland cement manufacturing / J. I. Bhatty. — PCA, Skokie, 2011.

3. *Wang, D.* Optimizing performance of magnesia-spinel brick used at cement rotary kiln / *D. Wang, Y. Li, Y. Li, R. Li, Y. Li* // Adv. Mater. Res. — 2011. — Vol. 250–253. — P. 588–594.

4. **Schacht, C. A.** Refractories handbook / *C. A. Schacht.* — CRC Press, Estados Unidos, 2004.

5. **Contreras, J.** Microstructure and properties of hercynite-magnesia-calcium zirconate refractory mixtures / J. Contreras, G. Castillo, E. Rodríguez, T. Das, A. Guzmán // Mater. Charact. — 2005. — Vol. 54.

6. *Otroj, S.* Synthesis of hercynite under air atmosphere using MgAl₂O₄ spinel / *S. Otroj //* Mater. Sci. — 2015. — Vol. 21.

7. **Buchebner, G.** Magnesia-hercynite bricks, an innovative burnt basic refractory ; in Proceedings of the Unified Int. Tech. Conf. on Refractories / *G. Buchebner, T. Molinaria, H. Harmuth* // UNITECR. — 1999. — Vol. 99. — P. 201–311.

8. *Chung, K. C.* Fabrication of magnetic iron-hercynite composites by reaction sintering / *K. C. Chung, D. H. L. Ng* // Key Eng. Mater. — 2007. — Vol. 334/335. — P. 309–312.

9. *Liu, G.* Composition and microstructure of a periclasecomposite spinel brick used in the burning zone of a cement rotary kiln / *G. Liu, N. Li, W. Yan* [et al.] // Ceram. Int. — 2014. — Vol. 40. — P. 8149–8155.

10. *Gelbmann, G.* Hybrid spinel technology provides performance advances for basic cement rotary kiln bricks / *G. Gelbmann, R. Krischanitz, S. Jorg //* RHI Bulletin. — 2013. — Vol. 2. — P. 10–12.

11. *Yin, G. X.* High performance iron-rich Magnesia-Spinel composite for burning zone of cement rotary kiln / *G. X. Yin, Y. Li, J. H. Chen, B. Pan //* Adv. Mater. Res. — 2012. — Vol. 476–478. — P. 1915–1919.

12. *Szczerba, J.* Calcium Zirconate as the secondary phase of magnesia refractories for cement rotary kiln /*J. Szczerba* // Adv. Sci. Technol. — 2010. — Vol. 70. — P. 15–20.

13. **Botta, P. M.** Mechanochemical synthesis of hercynite / P. M. Botta, E. F. Aglietti, J. M. P. López // Mater. Chem. Phys. — 2002. — Vol. 76. — P. 104–109.

14. *Liu, G.* Composition and structure of a composite spinel made from magnesia and hercynite / *G. Liu, N. Li, W. Yan* [et al.] // J. Ceram. Proc. Res. — 2012. — Vol. 13. — P. 480–485.

15. *Lavina, B.* Controlled time-temperature oxidation reaction in a synthetic Mg-hercynite / *B. Lavina, F. Princivalle, A. Della* // Phys. Chem. Miner. — 2005. — Vol. 32, № 2. — P. 83–88.

16. Álvaro Obregón, A. MgO-CaZrO₃-based refractories for cement kilns / A. Álvaro Obregón, J. L. Rodríguez-Galicia [et al.] // J. Eur. Ceram. Soc. — 2011. — Vol. 31. — P. 61–74.

17. **Serena**, **S.** Thermodynamic assessment of the system ZrO₂-CaO-MgO using new experimental results Calculation of the isoplethal section MgO-CaO-ZrO₂ / *S. Serena*, *M. Sainz*, *S. Deaza*, *A. Caballero* // J. Eur. Ceram. Soc. — 2005. — Vol. 25. — P. 681–693.

18. **Ross, N.** Compressibility of $CaZrO_3$ perovskite: comparison with Ca-oxide perovskites / N. Ross, T. Chaplin // J. Solid State Chem. — 2003. — Vol. 172. — P. 123–126.

19. *Li*, *L*. Synthesis and characterization of high performance $CaZrO_3$ -doped X₈R BaTiO₃-based dielectric ceramics / *L*. *Li*, *J*. Yu, Y. *Liu* [et al.] // Ceram. Int. — 2015. — Vol. 41. — P. 8696–8701.

20. *Galuskin, E. V.* Lakargiite CaZrO₃: A new mineral of the perovskite group from the North Caucasus, Kabardino-Balkaria, Russia / *E. V. Galuskin, V. M. Gazeev*,

T. Armbruster [et al.] // Am. Mineral. — 2008. — Vol. 93. — P. 1903–1910.

21. **Jaeger, R. E.** Thermal shock resistant zirconia nozzles for continuous copper casting / *R. E. Jaeger, R. E. Nickell //* Ceramics in Severe Environments. — 1971. — P. 163–184.

22. **Kozuka, H.** Further improvements of MgO–CaO– ZrO₂ refractory bricks / H. Kozuka, Y. Kajita, Y. Tuchiya, T. Honda, S. Ohta // UNITECR, 1995.

23. **Contreras, J.** Microstructure and properties of hercynite-magnesia-calcium zirconate refractory mixtures / J. Contreras, G. Castillo, E. Rodríguez [et al.] // Mater. Charact. — 2005. — Vol. 54. — P. 354–359.

24. **Rodríguez, E.** Hercynite and magnesium aluminate spinels acting as a ceramic bonding in an electrofused MgO-CaZrO₃ refractory brick for the cement industry / *E. Rodríguez, G.-A. Castillo, J. Contreras* [et al.] // Ceram. Int. — 2012. — Vol. 38. — P. 6769–6775.

25. **Rodríguez, E.** Effect of hercynite spinel content on the properties of magnesia-calcium zirconate dense refractory composite / *E. Rodríguez, A. Limones, J. Contreras* [et al.] // J. Eur. Ceram. Soc. — 2015. — Vol. 35. — P. 2631–2639.

26. *Ewais, E. M.* M–CZ composites from Egyptian magnesite as a clinker to RCK refractory lining / *E. M. Ewais, I. M. Bayoumi, S. A. El-Korashy //* Ceram. Int. — 2018. — Vol. 44. — P. 2274–2282.

27. **Rodríguez**, **E.** C. A. A. $MgAl_2O_4$ spinel as an effective ceramic bonding in a $MgO-CaZrO_3$ refractory / E. C. A. A. Rodríguez, G.-A. Castillo, T. K. Das [et al.] // J. Eur. Ceram. Soc. -2013. -Vol. 33. -P. 2767–2774.

28. *Ewais, E. M.* Fabrication of MgO–CaZrO₃ refractory composites from Egyptian dolomite as a clinker to rotary cement kiln lining / *E. M. Ewais, I. M. Bayoumi //* Ceram. Int. — 2018. — Vol. 44. — P. 9236–9246.

29. *Ewais, E. M.* Magnesium aluminate spinel nanoparticle influences upon the technological properties of MCZ composite brick for RCK lining / *E. M. Ewais, I. M. Bayoumi //* Ceram. Int. — 2018. — Vol. 44. — P. 14734–14741.

30. *Lea, F. M.* The chemistry of cement and concrete : 3rd ed. / *F. M. Lea.* — New York : Chemical Publishing Comp., 1971.

31. **Rodríguez-Galicia**, J. L. The mechanism of corrosion of MgO/CaZrO₃-calcium silicate materials by cement clinker / J. L. Rodríguez-Galicia, A. H. De Aza, J. C. Rendón-Angeles, P. Pena // J. Eur. Ceram. Soc. — 2007. — Vol. 27. — P. 79–89. ■

Получено 21.01.19 © Эмад М. Эвайс, Ибрагим М. И. Байуми, 2019 г. Пер. — **С. Н. Клявлина** (ОАО «Комбинат «Магнезит»)

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

EUROMAT 2019

нттр://euromat2019.Fems.eu/ 1–5 сентября 2019 г. Стокгольм, Швеция

