

成型压力与热处理温度对合成镁铝尖晶石材料的影响

田玉明 陈战考 周少鹏 李秋书 柴跃生 吕德富 李晓松

太原科技大学 材料科学与工程学院 山西太原 030024

摘要:以特级铝矾土和轻质氧化镁为主要原料,按 $m(\text{Al}_2\text{O}_3) : m(\text{MgO}) = 2.54$ 配料,采用一步烧结法制备尖晶石材料,研究了成型压力(分别为 25、50、75、100、125、150 MPa)和热处理温度(分别为 1 250、1 300、1 350、1 400、1 450、1 500、1 550 °C)对合成材料的物相组成、显微结构、体积密度、显气孔率、荷重软化温度的影响。结果表明:1)以 50 MPa 压力成型的试样在 1 450 °C 保温 4 h 热处理后显气孔率最小,以 100、125 和 150 MPa 成型的试样在 1 450 °C 保温 4 h 热处理后存在开裂或扭曲现象;2)1 250 ~ 1 550 °C 热处理后试样的主晶相均为 MgAl_2O_4 , MgAl_2O_4 晶粒随热处理温度的升高逐渐发育完整并长大;3)随着热处理温度的升高,试样的致密度逐渐升高,但以 1 400 °C 为转折点,致密度升高速率前高后低;4)随着热处理温度的升高,试样的荷重软化温度逐渐升高。

关键词:镁铝尖晶石;成型压力;热处理温度;显微结构

中图分类号: TQ175

文献标识码: A

文章编号: 1001 - 1935(2014)03 - 0201 - 04

DOI: 10.3969/j.issn.1001-1935.2014.03.010

镁铝尖晶石因热膨胀系数小、抗渣能力强、抗热震性良好等而被广泛应用于电炉炉顶、炉外精炼炉、钢包、石灰窑、大型水泥回转窑等热工设备^[1]。耐火材料用镁铝尖晶石均是人工合成的,合成方法主要有电弧炉熔制法、高温烧结法、沉淀法、溶胶凝胶法、水热合成法、燃烧合成法、溶液蒸发法、超临界蒸发法等^[2],但合成过程中存在 5% ~ 7% 的体积膨胀而导致难于获得致密烧结合体。铸造用尖晶石质涂料、砂芯、陶瓷浇铸管、过滤砖等在使用过程中接触的是温度高、密度大的金属液体,因此对其耐火度和荷重软化温度要求较高。近年来,有关固相烧结法合成尖晶石的研究较多^[3-7],但对于铸造用镁铝尖晶石质涂料、型砂、砂芯、浇铸管、过滤砖等的研究较少。本工作中,采用一步烧结法制备了铸造用镁铝尖晶石质耐火材料,研究了成型压力与热处理温度对材料物相组成、显微结构、体积密度、显气孔率、荷重软化温度的影响。

1 试验

1.1 原料

试验采用的主要原料为 ≤ 0.045 mm(300 目)的阳泉特级铝矾土粉(生料)与轻质氧化镁粉。阳泉特级铝矾土生料的化学组成(w)为: Al_2O_3 72.9%, Fe_2O_3 3.9%, TiO_2 3.9%, SiO_2 2.5%, 灼减 15%。轻

质氧化镁粉的化学组成(w)为: MgO 98.5%, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \leq 0.005\%$, $\text{BaO} \leq 0.003\%$, 灼减 $\leq 4.5\%$ 。

1.2 试样制备及表征

按照 Al_2O_3 、 MgO 质量比为 2.54 配料,在 XQM-2 型变频行星式球磨机中进行混料,料球质量比为 0.63,以水为球磨介质,球磨 40 min 后在 100 °C 干燥 48 h,在研钵中磨粉,然后加入 4% ~ 5% (w) 的 PVA 结合剂造粒,先过 0.250 mm(60 目)筛,筛下料再过 0.150 mm(100 目)筛,筛上料采用 25 t 万能材料试验机分别在 25、50、75、100、125、150 MPa 压力下保压 45 s,干压成型为 $\phi 50$ mm \times 10 mm 的样坯,在 100 °C 干燥 24 h 后,置于 KBF1700 箱式炉中,以一定升温制度分别升温至 1 250、1 300、1 350、1 400、1 450、1 500、1 550 °C 保温 4 h 热处理,再以一定的降温制度冷却至室温。

按国标检测热处理后试样的显气孔率、体积密度、荷重软化温度。利用 X 射线衍射仪和场发射扫描电子显微镜分析热处理后试样的物相组成、显微结构

* 山西省科技攻关项目(2009032108548);山西省高等学校大学生创新创业训练项目(2011240);太原科技大学 UIT 项目(xj2012016)。

田玉明:男,1969 年生,博士,副教授。

E-mail: tianyming@163.com

收稿日期:2013-07-26

编辑:黄卫国

及微区成分。

2 结果与分析

2.1 成型压力对试样显气孔率和体积密度的影响

分别以 25、50、75、100、125、150 MPa 压力成型的试样在 1 450 °C 保温 4 h 热处理后的显气孔率和体积密度见图 1。可以看出: 随着成型压力的增大, 热处理后试样的体积密度逐渐增大; 显气孔率则呈先减小, 再增大, 然后又逐渐减小的变化趋势, 以 50 MPa 压力成型的试样的显气孔率最小。观察发现, 100、125 和 150 MPa 压力成型的试样热处理后存在扭曲变形或开裂现象。随着成型压力的增大, 原料颗粒接触紧密, 坯体气孔率降低, 使得尖晶石化反应和烧结的传质阻力减小^[8]。但由于尖晶石化反应存在 5%~8% 的体积膨胀, 孔隙率小的坯体没有容纳此膨胀的足够空间, 试样容易发生扭曲变形, 当膨胀应力过大时甚至发生开裂。适当的成型压力可以获得孔隙率合适的坯体, 既有利于尖晶石化反应和烧结的进行, 又能避免试样发生扭曲变形与开裂。50 MPa 压力成型的试样在 1 450 °C 热处理后的体积密度达到 $3.08 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 显气孔率为 3.31%, 未发生扭曲变形和开裂, 因此 50 MPa 是较适宜的成型压力。

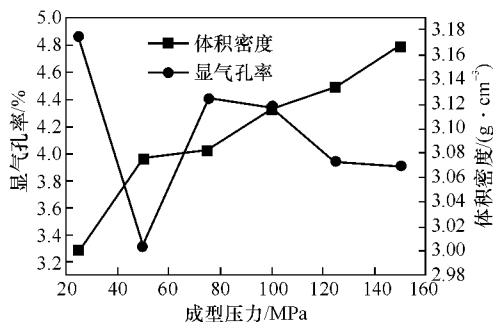


图 1 成型压力对 1 450 °C 保温 4 h 热处理后试样体积密度和显气孔率的影响

Fig. 1 Effects of molding pressure on bulk density and apparent porosity of specimens treated at 1 450 °C for 4 h

2.2 热处理温度对试样物相组成的影响

以 50 MPa 压力成型, 在不同温度下热处理后试样的 XRD 图谱见图 2。由图可见: 所有 XRD 图谱均存在明显的镁铝尖晶石衍射峰, 未发现刚玉与方镁石的特征峰, 说明各试样的尖晶石化反应以及富余 Al_2O_3 的固溶反应均已完成。随着热处理温度的提高, 镁铝尖晶石的衍射峰变高变尖, 并且从 1 400 °C 开始变得更加显著, 表明随热处理温度的升高, 尖晶石逐渐形成、发育并长大, 尤其当温度 $\geq 1 400$ °C 时。

原料中铝矾土中含有 3.9% (w) 的 Fe_2O_3 , Fe_2O_3 固溶于镁铝尖晶石中生成 $\text{MgAl}_{1.9}\text{FeO}_4$ 、 $\text{MgFe}_2\text{Al}_{1.8}\text{O}_4$

固溶体, 因此 XRD 图谱中所有 MgAl_2O_4 峰附近均有 $\text{MgAl}_{1.9}\text{FeO}_4$ 、 $\text{MgFe}_2\text{Al}_{1.8}\text{O}_4$ 峰。此外, 试样中还存在橄榄石相 ($\text{MgFe})_2\text{SiO}_4$ 。这是由于烧结时发生富铝尖晶石置换固溶反应产生 Mg^{2+} 、 SiO_2 、 Fe_2O_3 与 Mg^{2+} 在高温下反应生成橄榄石。

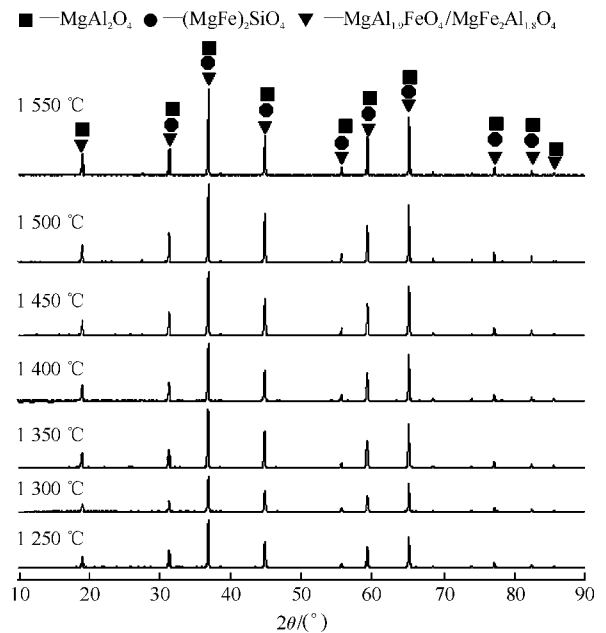
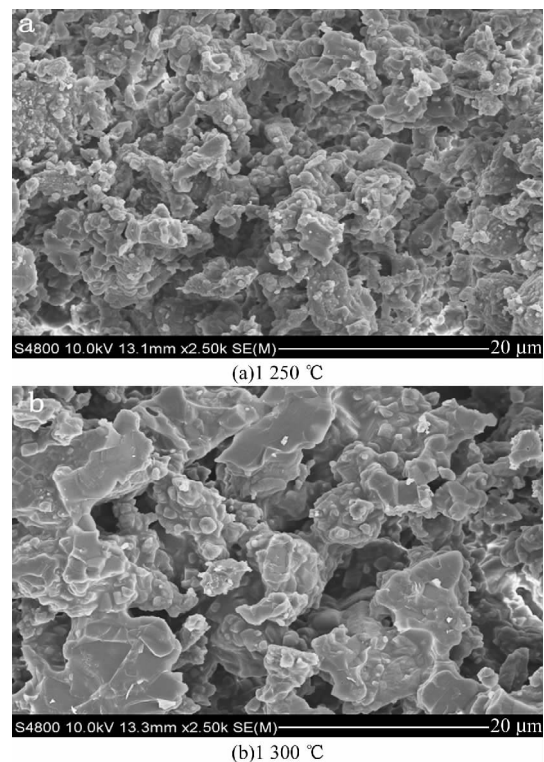


图 2 50 MPa 成型试样在不同温度热处理后的 XRD 图谱
Fig. 2 XRD patterns of specimens treated at different temperatures pressed under 50 MPa

2.3 热处理温度对试样显微结构的影响

以 50 MPa 压力成型, 在不同温度下热处理后试样断面的 SEM 照片见图 3。



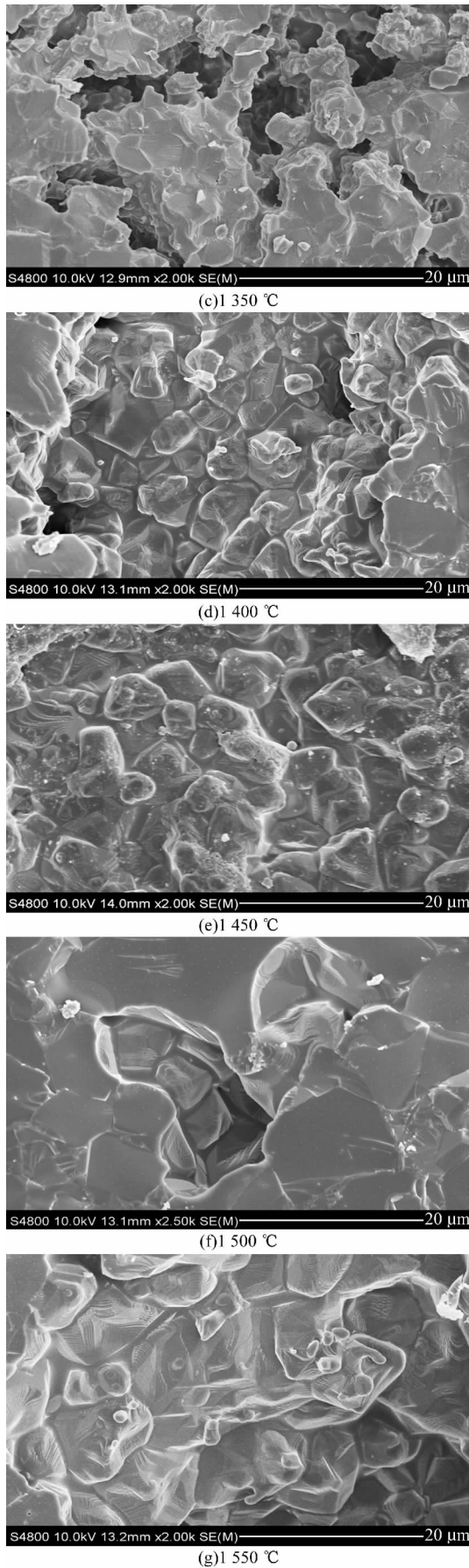


图3 50 MPa成型试样在不同温度热处理后的SEM照片
Fig.3 SEM photographs of specimens fired at different temperatures pressed under 50 MPa

在1 250 ~ 1 350 °C 热处理后试样中的镁铝尖晶石晶粒发育较差,晶粒较小(5 μm 左右)。这是由于热处理温度较低,热处理过程中产生的液相量较少,试样的尖晶石化反应及烧结主要依靠阻力较大的扩散传质而进行,在4 h 热处理过程中,镁铝尖晶石的发育、长大均不充分。

1 400 和 1 450 °C 热处理后试样中的镁铝尖晶石晶粒发育较完整,晶粒明显长大(10 μm 左右)。本试验用原料中含有较多的 Fe₂O₃、SiO₂、TiO₂ 等杂质成分,在 1 400 和 1 450 °C 反应生成一定量的低熔点物相,加快了传质速度,有利于镁铝尖晶石的发育和长大^[3],但 Fe₂O₃ 严重影响材料的高温荷重软化温度, SiO₂ 对含有少量 CaO 的原料会严重降低材料的耐火度,因此对于原料中的 Fe₂O₃、SiO₂ 含量应该严加控制。

随着热处理温度进一步提高到 1 500 和 1 550 °C,镁铝尖晶石晶粒进一步发育、长大,试样中的液相量进一步增多,大量液相致使连通的气孔不断缩小,颗粒间晶界相遇形成晶界网络,通过晶界移动、大晶粒吞并,晶粒逐步长大,由于空间位阻效应,尺寸较小的晶粒在闭气孔中形成,使得体积密度提高,显气孔率进一步降低。

2.4 热处理温度对试样显气孔率和体积密度的影响

以 50 MPa 压力成型,在不同温度下热处理后试样的显气孔率和体积密度见图 4。由图可见,随着热处理温度的提高,试样的体积密度呈上升趋势,显气孔率呈下降趋势;并且以 1 400 °C 为拐点,拐点之前体积密度与气孔率曲线的斜率较大,拐点之后斜率减小。

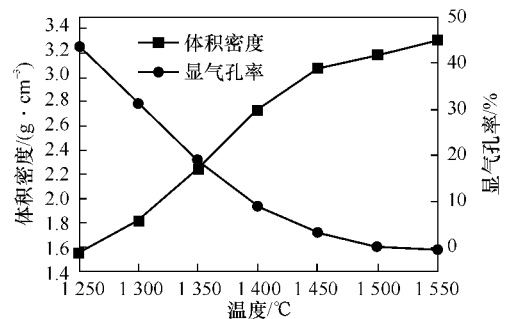


图4 50 MPa成型试样在不同温度热处理后的体积密度和显气孔率
Fig.4 Bulk density and apparent porosity of specimens fired at different temperatures pressed under 50 MPa

2.5 热处理温度对试样荷重软化温度的影响

以 50 MPa 压力成型,分别在不同温度下保温 4 h 热处理,在 0.2 MPa 恒定载荷下发生 0.5%、1%、2%、5% 收缩所对应的温度 T_{0.5}、T₁、T₂、T₅ 见图 5。由图可

见:随着试样热处理温度的提高,其 $T_{0.5}$ 、 T_1 、 T_2 、 T_5 均逐渐提高。提高烧成温度可以提高材料的烧结程度并促进晶体发育长大,从而提高材料的荷重软化温度。

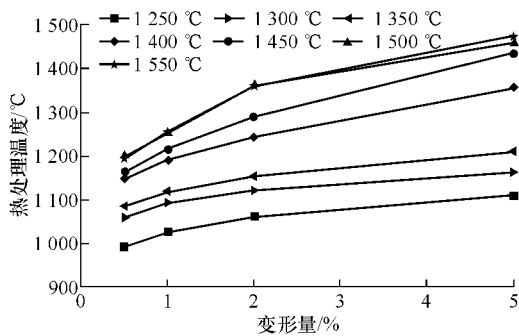


图5 50 MPa成型试样在不同温度热处理后不同变形量对应的荷重软化温度
Fig.5 Refractoriness under load of specimens fired at different temperatures pressed under 50 MPa

3 结论

(1) 成型压力对合成镁铝尖晶石材料致密度影响较大,较适宜的成型压力为50 MPa。

(2) 热处理温度对合成镁铝尖晶石材料的物相组成、显微结构、致密度、荷重软化温度等影响较大,较

适宜的热处理温度为1450 °C。

参考文献

- [1] 李楠,顾华志,赵惠忠.耐火材料学[M].北京:冶金工业出版社,2012:185-198.
- [2] 邢桂华,肖国庆.镁铝尖晶石耐火材料的最新研究进展[J].耐火材料,2004,38(5):347-349.
- [3] Sarkar R, Das S K, Banerjee G. Effect of additives on the densification of reaction sintered and presynthesised spinels[J]. Ceram Int, 2003, 29(1):55-59.
- [4] Mazzoni A D, Sainz M A, Caballero A *et al.* Formation and sintering of spinels ($MgAl_2O_4$) in reducing atmospheres[J]. Mater Chem Phys, 2002, 78(1):30-37.
- [5] Tripathi H S, Mukherjee B, Das S *et al.* Synthesis and densification of magnesium aluminate spinel: effect of MgO reactivity[J]. Ceram Int, 2003, 29(8):915-918.
- [6] 顾华志,韦勐方,汪厚植,等.富铝尖晶石的烧结特性及其对抗渣性能的影响[J].硅酸盐通报,1997,16(3):29-33.
- [7] 张智慧,李楠. TiO_2 加入量对富铝尖晶石烧结性能的影响[J].耐火材料,2005,39(1):56-58.
- [8] 陆佩文.无机材料科学基础[M].武汉:武汉理工大学出版社,1996:283-312.
- [9] 孙庚辰,钟香崇. $Al_2O_3-SiO_2$ 系耐火材料高温力学性能[J].材料科学进展,1988,2(4):61-68.

Effects of molding pressure and heat treatment temperature on synthesis of magnesium aluminate spinel material/Tian Yuming, Chen Zhankao, Zhou Shaopeng, Li Qiushu, Chai Yueshen, Lyu Defu, Li Xiaosong// Naihuo Cailiao. -2014, 48(3):201

Abstract: Magnesium-aluminate spinel materials were prepared by one-step sintering process with special grade bauxite and light weight magnesia as main starting materials with the ratio of $m(Al_2O_3) : m(MgO) = 2.54$. Effects of molding pressure (25, 50, 75, 100, 125, and 150 MPa) and heat treatment temperature (1250, 1300, 1350, 1400, 1450, 1500 and 1550 °C) on phase compositions, microstructure, bulk density, apparent porosity and refractoriness under load of specimens were studied. The results show that: (1) the specimen pressed under 50 MPa and fired at 1450 °C for 4 h has the lowest apparent porosity, while the specimens pressed under 100, 125, and 150 MPa fired at 1450 °C for 4 h crack or distort; (2) the specimens fired at 1250-1550 °C have main crystal phase of $MgAl_2O_4$, and the $MgAl_2O_4$ crystals develop and grow as heat treatment temperature rises; (3) as heat treatment temperature rises, the bulk density of specimens increases, and the increasing rate slows down after 1400 °C; (4) as heat treatment temperature rises, the refractoriness under load increases gradually.

Key words: magnesium aluminate spinel; molding pressure; heat treatment temperature; microstructure

First author's address: Materials Science and Engineering College, Taiyuan University of Science and Technology, Taiyuan 030024, Shanxi, China