

用废弃含碳耐火材料合成方镁石-镁铝尖晶石复相材料

刘海啸, 张国栋, 罗旭东

(辽宁科技大学, 鞍山 114051)

摘要:以废弃镁碳砖与废弃滑板为原料,分别按照 $n(\text{MgO})/n(\text{Al}_2\text{O}_3) = 1, 2, 3, 4$ 比例进行制样,通过 $1300\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $1400\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $1500\text{ }^\circ\text{C}$ 保温 2 h 对试样进行煅烧。用 X 射线衍射仪、扫描电镜及 X'Pert plus 软件对热处理后试样的组成和结构进行表征。结果发现:以废弃镁碳砖与废弃滑板可以合成出方镁石-尖晶石复相材料,随着废弃镁碳砖引入量增加;试样体积密度降低,显气孔率增加,结构组成中方镁石逐渐增加。煅烧温度的增加促进方镁石与刚玉相形成镁铝尖晶石相。当 $n(\text{MgO})/n(\text{Al}_2\text{O}_3) = 3$,煅烧温度 $1500\text{ }^\circ\text{C}$ 时,经煅烧后形成方镁石-尖晶石复相结构中结晶相方镁石含量达到 33% ,镁铝尖晶石 59% ,方镁石-尖晶石相间由结晶度较差的玻璃相粘结。

关键词:镁铝尖晶石;方镁石;含碳耐火材料;复相材料

中图分类号:TQ175.1

文献标识码:A

文章编号:1001-1625(2011)05-1216-05

Synthesis of Periclase-magnesium Aluminum Spinel Recombination Materials by Used Carbon-bearing Refractory

LIU Hai-xiao, ZHANG Guo-dong, LUO Xu-dong

(University of Science and Technology Liaoning, Anshan 114051, China)

Abstract: Periclase-magnesium aluminum spinel recombination material was prepared by used slide plate and used M-C brick according to $n(\text{MgO})/n(\text{Al}_2\text{O}_3) = 1, 2, 3, 4$ sintered at $1300\text{ }^\circ\text{C}$, $1400\text{ }^\circ\text{C}$, $1500\text{ }^\circ\text{C}$ respectively. The main crystalline phase and microstructure of sintered specimens were examined by X ray diffraction, scanning electron microscopy and X'Pert plus software. The result showed that periclase-magnesium aluminum spinel recombination material was synthesized by used slide plate and used M-C brick. With the increase of used M-C brick addition, the bulk density of sample decreased, while apparent porosity increased, and periclase content decreased in the structure. Increasing of sintering temperature accelerated the production of magnesium aluminum spinel which was formed by periclase and corundum in crystalline phase. Crystalline phase periclase 33% , crystalline phase magnesium aluminum spinel 59% in the periclase - magnesium aluminum spinel recombination structure by calcinations at $1500\text{ }^\circ\text{C}$ and $n(\text{MgO})/n(\text{Al}_2\text{O}_3) = 3$. Crystalline phase were bonded by glass phase in phase boundary of periclase and magnesium aluminum spinel.

Key words: magnesium aluminum spinel; periclase; carbon-bearing refractory; recombination material

作者简介:刘海啸(1971-),男,副教授.主要从事冶金工程的研究.

通讯作者:罗旭东. E-mail: luoxudong@yahoo.com.cn

1 引言

镁铝尖晶石($MgAl_2O_3$)是 $MgO-Al_2O_3$ 二元系统中唯一稳定的化合物,具有熔点高、强度大(莫氏硬度8)、热膨胀系数低、导热性及化学稳定性好、无解理等特点,是重要的耐火材料^[1]。天然镁铝尖晶石很少,一般采用菱镁矿轻烧粉与矾土烧结或电熔法合成镁铝尖晶石^[2]。方镁石-尖晶石复相材料以其良好的高温强度及抗侵蚀性能广泛应用于有色冶金、水泥窑、镁质不定形耐火材料行业^[3,4]。本文以废弃镁质含碳耐火材料再生研究为基础,分析发现废弃镁质含碳耐火材料再生料以 >1 mm 颗粒形式引入对再生镁质含碳耐火材料性能影响较小。颗粒直径 <1 mm 的再生料由于对再生镁质含碳耐火材料性能影响严重,因此需要对这部分物料进行回收应用研究^[5]。实验采用固相烧结的方法将颗粒直径 <1 mm 的废弃镁质含碳耐火材料与废弃滑板合成高附加值的高温复相材料,同时利用废弃含碳耐火材料中碳的燃烧产生的热量促进固相反应的进行。

2 实验

2.1 原料及试样制备

以鞍山某钢厂废弃镁碳砖与废弃滑板为主要原料,原料化学组成见表1。

表1 原料化学组成

Raw material	C	MgO	Al_2O_3	SiO_2	CaO	ZrO_2	Fe_2O_3
Used M-C brick	10.78	79.67	1.35	1.23	2.15	-	1.64
Used slide plate	7.72	1.89	63.61	23.25	0.70	1.42	0.66

表2 试样的组成与配方

$n(MgO)/n(Al_2O_3)$	$m(\text{used M-C brick})/m(\text{used slide plate})$	$m(\text{used M-C brick})$	$m(\text{used slide plate})$
1	0.33	25	75
2	0.72	42	58
3	1.08	52	48
4	1.50	60	40

试样制作按表2进行称量,试样于制样机中混合震动3 min,粒度小于0.074 mm,用5%的水和3%的CMC作为结合剂,半干法成型为 $\phi 20$ mm \times 20 mm 圆柱试样,成型压力20 kN。110 $^{\circ}C$ 保温6 h干燥后,试样分别于1300 $^{\circ}C$ 、1400 $^{\circ}C$ 、1500 $^{\circ}C$ 保温2 h进行烧成。

2.2 性能检测

烧后试样按GB/T2997-2000标准测量体积密度和显气孔率。用X射线衍射仪(Cu靶 $K\alpha_1$ 辐射,电流40 mA,电压40 kV),对不同废弃镁碳砖加入量的配方于1300 $^{\circ}C$ 、1400 $^{\circ}C$ 、1500 $^{\circ}C$ (扫描速度4 $^{\circ}/\text{min}$)烧后试样的晶物组成进行分析。通过X射线衍射图谱中提供数据,用X'Pert Plus软件对X射线衍射图谱进行全谱拟合^[6,9],对部分试样结晶度进行计算对比;用Semi-quantification程序软件对试样的晶相组成进行计算。用EDAX型扫描电镜分析试样微观形貌。

3 结果与讨论

3.1 实验结果

图1和图2为烧后试样的体积密度与显气孔率图。从图1和图2看出随着废弃镁碳砖加入量增加,体积密度呈下降趋势、试样的显气孔率增大,煅烧温度增加有利于试样烧结性及致密度的提高,相同配方的试样随着烧结温度增加体积密度增大,显气孔率减小。

图3为 $n(\text{MgO})/n(\text{Al}_2\text{O}_3) = 1$ 配方试样于 1300 °C、1400 °C、1500 °C 烧后 XRD 图谱,分别记为 1#、2#、3# 试样。图4为 $n(\text{MgO})/n(\text{Al}_2\text{O}_3) = 3$ 配方试样于 1300 °C、1400 °C、1500 °C 烧后 XRD 图谱,分别记为 4#、5#、6# 试样。表3为用 Semi-quantification 程序对试样的晶相组成计算结果。从以上图3、图4和表3可以看出,各试样晶相组成为镁铝尖晶石、方镁石与刚玉,其中镁铝尖晶石为主晶相。对于 $n(\text{MgO})/n(\text{Al}_2\text{O}_3) = 1$ 配方的 1~3# 试样随着煅烧温度增加,结晶相镁铝尖晶石含量逐渐增多,刚玉与方镁石含量减少,当温度达到 1500 °C 时,结晶相镁铝尖晶石相达到 93%。对于 $n(\text{MgO})/n(\text{Al}_2\text{O}_3) = 3$ 配方的 4~6# 试样,随煅烧温度增加,镁铝尖晶石逐渐增多。当温度达到 1500 °C,方镁石与镁铝尖晶石相含量达到 92%。

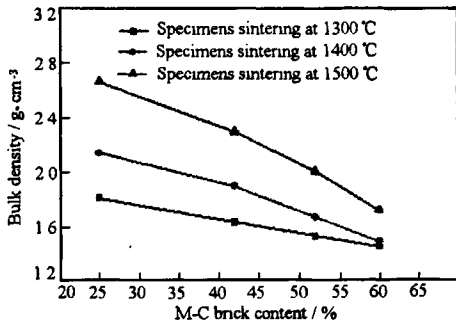


图1 废弃镁碳砖加入量与试样体密度的关系
Fig. 1 Bulk density of sintered specimen vs used M-C brick content

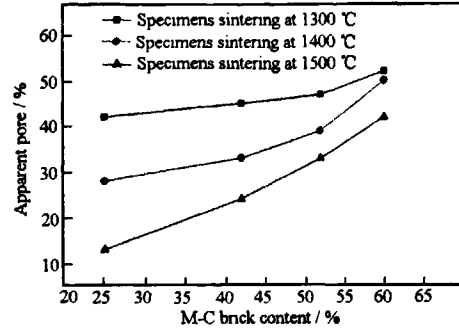


图2 废弃镁碳砖加入量与试样显气孔率的关系
Fig. 2 Apparent pore of sintered specimen vs used M-C brick content

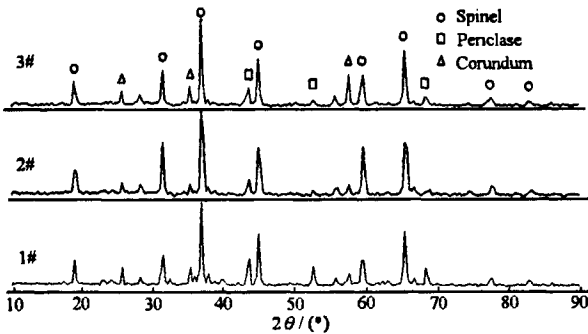


图3 试样的XRD图谱
Fig. 3 X-Ray diffraction patterns of samples

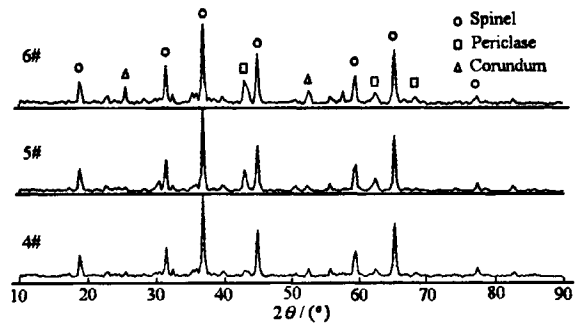


图4 试样的XRD图谱
Fig. 4 X-Ray diffraction patterns of samples

表3 不同试样的晶相与含量

Tab. 3 Crystalline and contents of specimens

No.	Sintering temperature/°C	MgAl ₂ O ₃	MgO	Al ₂ O ₃
1#	1300	81	9	10
2#	1400	90	4	6
3#	1500	93	3	4
4#	1300	13	47	40
5#	1400	34	39	27
6#	1500	59	33	8

图5为 1#、3#、4#、6# 试样 SEM 微观照片,从图5看出 1# 试样中镁铝尖晶石已经在 1300 °C 形成晶核,镁铝尖晶石晶粒尺寸 1~3 μm,晶粒在玻璃相中生长发育。1500 °C 烧后的试样 3# 中的镁铝尖晶石基本长大,镁铝尖晶石晶粒尺寸 5~8 μm,镁铝尖晶石晶粒由玻璃相粘结。 $n(\text{MgO})/n(\text{Al}_2\text{O}_3) = 3$ 的 4# 试样在 1300 °C 形成镁铝方镁石和尖晶石共存的晶粒形貌。1500 °C 烧后的 6# 试样中方镁石和镁铝尖晶石晶粒均长大,出现

方镁石-镁铝尖晶石复相结构,方镁石晶粒与镁铝尖晶石晶粒存在共烧结现象,方镁石、尖晶石晶间出现的玻璃相起到粘结及促进晶体间结合的作用。高温液相主要成分为二氧化硅、碱金属及碱土金属氧化物,高温液相在低温状态所形成的玻璃相没有出现析晶情况,因此在X射线衍射谱中没有出现硅酸盐相成分。用X'Pert Plus软件对 $n(\text{MgO})/n(\text{Al}_2\text{O}_3) = 1$ 的1#~3#试样的结晶度进行分析和对比,将1#试样结晶度标定为 $k\%$,经计算2#、3#试样结晶度分别为 $0.97k\%$ 、 $0.94k\%$ 。说明温度增加有利于玻璃相的形成,玻璃相的形成促进尖晶石的形成和长大。如果将4#试样结晶度标定为 $m\%$,对 $n(\text{MgO})/n(\text{Al}_2\text{O}_3) = 3$ 的4#~6#试样的结晶度进行对比可以看出,经计算5#、6#试样结晶度分别为 $1.02m\%$ 、 $1.03m\%$,结晶度略有提高,煅烧温度的升高促进了方镁石和镁铝尖晶石的发育,晶粒长大使玻璃相逐渐在转移到晶间位置。随着 $n(\text{MgO})/n(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 增加,配方中引入废弃镁碳砖量增加,系统中 SiO_2 含量在减少,试样中玻璃相量减少,影响试样的烧结合性。此现象从图1和图2废弃镁碳砖加入量与试样体积密度和显气孔率也可以看出,随着废弃镁碳砖加入量增加,试样的体积密度降低,显气孔率增加,试样的烧结合性能降低。

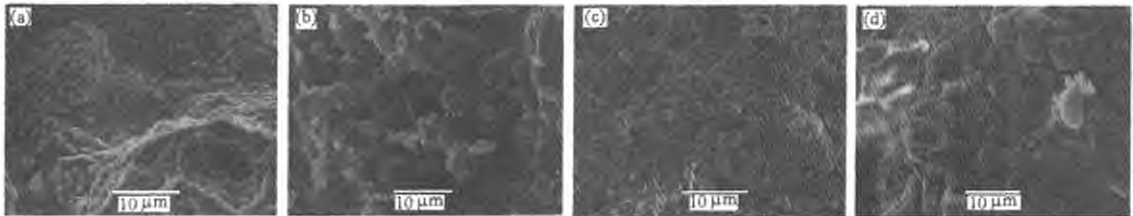


图5 1#、3#、4#、6# 试样 SEM 微观照片

Fig. 5 SEM images of 1#, 3#, 4#, 6# specimens

3.2 结果分析及讨论

通过三元系统相图分析,发现随着废弃镁碳砖量增加,系统组成中 SiO_2 含量减少。从图5中 $1300\text{ }^\circ\text{C}$ 烧后1#试样SEM微观照片可以看出,1#试样结构中出现八面体形镁铝尖晶石微小晶粒,晶粒周围伴随大量的玻璃相,晶粒在玻璃相中发育。从图5中 $1300\text{ }^\circ\text{C}$ 烧后4#试样SEM微观照片可以看出,4#试样结构中出现最多的结构为方镁石的立方结构。随着煅烧温度的增加,方镁石析晶粒长大,系统中逐渐析出镁铝尖晶石。从图5中煅烧温度为 $1500\text{ }^\circ\text{C}$ 的6#试样微观结构可以看出系统中出现了晶粒长大的方镁石相与八面体形的镁铝尖晶石相。从相图上看,系统首先析出方镁石,随着系统中方镁石的析出,液相组成点到达方镁石与镁铝尖晶石初晶区交界位置,系统中出现方镁石与镁铝尖晶石共析晶现象。当液相组成点达到方镁石、镁铝尖晶石与镁橄榄石初晶区交界点时,系统发生共析晶过程。从表3的6#试样的晶相含量也可以看出,镁铝尖晶石相 59% ,方镁石相 33% 。如考虑杂质 CaO 、 Fe_2O_3 、 ZrO_2 对三元体系的影响,杂质的出现势必降低系统出现液相温度,因此系统可以在较低温度发生烧结反应。

废弃含碳耐火材料中的石墨在高温状态下与氧气反应产生的热量同样促进试样内部温度的增加,试样内部出现的局部高温促进了液相的形成及镁铝尖晶石的长大。同时碳的氧化形成的气孔有利于镁铝尖晶石形成过程中约 7% 的体积膨胀。大量的气孔使形成的方镁石-镁铝尖晶石的复相结构出现较小的体积密度,从图1和图2可以看出,试样的体积密度较理论结构密度要小得多。从图5扫描电镜照片的微观形貌上看以 SiO_2 为主成分的液相由于具有较高的粘度,在相界位置形成结晶程度很差的玻璃相。方镁石与镁铝尖晶石充分长大使系统中的液相集中在相界位置,对主、次晶相起到了粘结作用。

4 结 论

- (1)采用废弃含碳耐火材料(废弃镁碳砖与废弃滑板)通过烧结法可以合成方镁石-尖晶石复相材料,随着废弃镁碳砖引入量增加,试样体积密度降小,显气孔率增大。煅烧温度的增加促进试样致密度的增加;
- (2)随着 $n(\text{MgO})/n(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 增加,结构组成中镁铝尖晶石的量增加,烧后结构内部形成方镁石-尖晶石

复相结构,相界由结晶度很差的玻璃相构成,当 $n(\text{MgO})/n(\text{Al}_2\text{O}_3) = 3$, 煅烧温度 1500 °C 时,试样结晶相中方镁石相 33%, 镁铝尖晶石 59%。

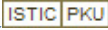
参 考 文 献

- [1] 田忠凯,王周福,王玺堂. 稀土氧化物对反应烧结合成镁铝尖晶石的影响[J]. 耐火材料,2008,42(5):326-329.
- [2] 杜景云,马北越,陈 敏. 反应烧结法合成镁铝尖晶石耐火材料[J]. 耐火材料,2005,39(6):445-447.
- [3] 刘雄章,李 勇,钟香崇. 方镁石-尖晶石耐火材料的抗铜镜侵蚀性研究[J]. 耐火材料,2008,42(5):337-340,344.
- [4] 马军强,孙庚辰,石 干. 富铝尖晶石对镁质耐火材料抗侵蚀性的影响[J]. 耐火材料,2001,35(1):16-18.
- [5] 张国栋,刘海啸,罗旭东. 镁质含碳耐火材料回收再利用研究[J]. 武汉理工大学学报,2010,32(22):192-195.
- [6] 陈 捷,陈奇佛,阮玉忠. 反应烧结温度对自结合钛酸铝/莫来石复相材料的影响[J]. 硅酸盐通报,2009,28(4):714-717.
- [7] 曾景旭,阮玉忠,陈永瑞. 利用铝型材厂污泥和叶腊石制备莫来石材料[J]. 硅酸盐通报,2010,29(3):705-708.
- [8] 刘艳改,卫李贤,房明浩. 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,2010,38(10):1944-1947.
- [9] 白佳海,刘俊成. 纳米 MgAl_2O_4 粉体的溶液燃烧合成及烧结性能[J]. 硅酸盐学报,2010,38(5):969-973.

(上接第 1215 页)

- [4] 李溪滨,刘如铁,龚雪冰. 添加 Ni 包覆 MoS_2 的 Ni-Cr 高温固体自润滑材料的研究[J]. 稀有金属材料与工程,2003,(10):783-786.
- [5] 吕晋军,梁宏勋,薛群基. Y-TZP/ MoS_2 自润滑材料的摩擦学性能研究[J]. 摩擦学报,2003,(11):490-494.
- [6] 肖长江,邓湘荣,栗正新. 纳米陶瓷的特性和烧结方法研究进展[J]. 硅酸盐通报,2011,(1):129-135.
- [7] 张 伟,石 干,杨德林,等. $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}$ 纳米复合粉体的制备及其陶瓷的性能研究[J]. 硅酸盐通报,2010,(4):810-814.
- [8] 淮旭国,赵世海,樊小伟,等. 金属基表面 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 涂层耐腐蚀性能的研究[J]. 硅酸盐通报,2009,(4):792-795.
- [9] Nakamura H, Kato A. Effect of crystallization of alumina hydrate in preparation of alumina-coated composite particles[J]. *Ceramics International*, 1992,18(3):201-206.

用废弃含碳耐火材料合成方镁石-镁铝尖晶石复相材料

作者: 刘海啸, 张国栋, 罗旭东, [LIU Hai-xiao](#), [ZHANG Guo-dong](#), [LUO Xu-dong](#)
作者单位: [辽宁科技大学, 鞍山, 114051](#)
刊名: [硅酸盐通报](#) 
英文刊名: [Bulletin of the Chinese Ceramic Society](#)
年, 卷(期): 2011, 30(5)

参考文献(9条)

1. [田忠凯;王周福;王玺堂](#) 稀土氧化物对反应烧结合成镁铝尖晶石的影响[期刊论文]-[耐火材料](#) 2008(05)
2. [杜景云;马北越;陈敏](#) 反应烧结法合成镁铝尖晶石耐火材料[期刊论文]-[耐火材料](#) 2005(06)
3. [刘雄章;李勇;钟香崇](#) 方镁石-尖晶石耐火材料的抗铜铈侵蚀性研究[期刊论文]-[耐火材料](#) 2008(05)
4. [马军强;孙庚辰;石干](#) 富铝尖晶石对镁质耐火材料抗侵蚀性的影响[期刊论文]-[耐火材料](#) 2001(01)
5. [张国栋;刘海啸;罗旭东](#) 镁质含碳耐火材料回收再利用研究[期刊论文]-[武汉理工大学学报](#) 2010(22)
6. [陈捷;陈奇伟;阮玉忠](#) 反应烧结温度对自结合钛酸铝/莫来石复相材料的影响[期刊论文]-[硅酸盐通报](#) 2009(04)
7. [曾景旭;阮玉忠;陈永瑞](#) 利用铝型材厂污泥和叶腊石制备莫来石材料[期刊论文]-[硅酸盐通报](#) 2010(03)
8. [刘艳改;卫李贤;房明浩](#) 六铝酸钙/镁铝尖晶石复相材料的制备及性能[期刊论文]-[硅酸盐学报](#) 2010(10)
9. [白佳海;刘俊成](#) 纳米MgAl₂O₄粉体的溶液燃烧合成及烧结性能[期刊论文]-[硅酸盐学报](#) 2010(05)

本文链接: http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical_gsytb201105049.aspx