

文章编号:1674-9669(2019)03-0041-05 DOI: 10.13264/j.cnki.ysjskx.2019.03.007

引文格式:张达菲,董建宏,汪金良,等. CeO_2 添加剂对 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-CaO}$ 耐火材料致密化的影响[J]. 有色金属科学与工程,2019,10(3):41-45.

CeO_2 添加剂对 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-CaO}$ 耐火材料致密化的影响

张达菲, 董建宏, 汪金良, 姜平国

(江西理工大学冶金与化学工程学院, 江西 赣州 341000)

摘要: 由于 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-CaO}$ 系耐火材料在烧成过程中存在许多对烧结致密化不利的因素, 进而影响其相关性能的使用. 为此, 在 $1\,500\sim 1\,600\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下制备了 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-CaO}$ 复合材料, 并研究加入 CeO_2 添加剂对该系耐火材料烧结致密化的影响. 实验结果表明: 将 CeO_2 添加到 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-CaO}$ 系耐火材料的较优烧成温度为 $1\,600\text{ }^\circ\text{C}$, 当 CeO_2 的添加量(质量分数, 下同)分别为 4 % 和 6 % 时, 其显气孔率分别降低至 3.9 % 和 3.8 %, 体积密度从未添加时的 2.88 g/cm^3 分别升高至 3.62 g/cm^3 和 3.68 g/cm^3 ; 同时, 通过扫描电镜观察发现添加 CeO_2 后该系耐火材料显微结构致密化程度较高, 从而实现其良好的致密化.

关键词: $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-CaO}$; 耐火材料; 添加剂; 致密化

中图分类号: TF769.2; TG142.15 **文献标志码:** A

Effect of additive CeO_2 on the densification of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-CaO}$ refractory

ZHANG Dafei, DONG Jianhong, WANG Jinliang, JIANG Pingguo

(School of Metallurgy and Chemical Engineering, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, China)

Abstract: There are many factors that are not conducive to densification during the sintering of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-CaO}$ refractory, affecting its certain properties to be utilized. Therefore, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-CaO}$ composite was prepared at $1\,500\sim 1\,600\text{ }^\circ\text{C}$ with the addition of CeO_2 micro powder to investigate the effect of CeO_2 on the densification of the composite. Experimental results show that the best sintering temperature is $1\,600\text{ }^\circ\text{C}$. When 4 % and 6 % of CeO_2 (mass fraction, the same below) are added, the apparent porosity reduce to 3.9 % and 3.8 %, respectively. Meanwhile, the bulk density increases to 3.62 g/cm^3 and 3.68 g/cm^3 , respectively. Moreover, it is found through scanning electron microscope that the densification degree of this series of refractories' microstructure is higher after CeO_2 is added.

Keywords: $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-CaO}$; refractory; additive; densification

随着冶金行业的快速发展, 对耐火材料的相关性能研究越来越受到人们的广泛关注. $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 质

耐火材料因其密度大, 从而致使蓄热损失变大, 无法满足节能减排的要求. 此外, 近年来由于刚玉价格的

持续上涨,导致生产成本不断升高^[1].当引入适量的石灰来替代 Al₂O₃-MgO 质耐火材料中的部分刚玉原料制备成 Al₂O₃-MgO-CaO 系耐火材料时,既促进了该系耐火材料的烧结密致化和降低其体积密度^[2-3],也大大降低了该系耐火材料的生产成本. Al₂O₃-MgO-CaO 系耐火材料的主晶相由镁铝尖晶石(简称 MA)、二铝酸钙(简称 CA₂)和六铝酸钙(简称 CA₆)等高熔点化合物复合而成^[4],将这 3 种组分按照一定比例相互搭配可以制备成良好的耐火材料.

Al₂O₃-MgO-CaO 系耐火材料在许多工程技术领域中有着重要的作用,被广泛的用作钢包内衬的耐火材料^[5].目前,对于 Al₂O₃-MgO-CaO 系耐火材料的相关研究主要集中在多孔陶瓷和轻质隔热材料领域^[6-8],关于该三元体系耐火材料的烧结致密化行为、组织形貌、材料性能及其内在的相互关系均尚不清楚.其主要原因是由于 Al₂O₃-MgO-CaO 系耐火材料中 MA 组分的烧结活性低,难以致密化而导致的^[9-12].因为该系耐火材料的烧结性能较差,从而影响该系耐火材料的致密性和抗侵蚀性能.然而稀土氧化物作为改善耐火材料性质的添加剂,在改进材料的性能及赋予其新功能等方面均有独特而显著的功效^[13-14].因此,设计以 CeO₂ 作为添加剂,研究其对 Al₂O₃-MgO-CaO 复合材料致密化的影响.

1 实验

1.1 原料

实验原料分别为 Al₂O₃(分析纯,纯度≥99 %)、MgO(分析纯,纯度≥98.5 %)、CaO(分析纯,纯度≥98 %)、CeO₂(分析纯,纯度≥99.9 %).其原料配比如表 1 所列.

表 1 各组试样中原料/(质量分数,%)

Table 1 Chemical compositions of the different samples/(mass fraction,%)

试样序号	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	CeO ₂
0 [#]	82	10	8	0
1 [#]	82	10	8	2
2 [#]	82	10	8	4
3 [#]	82	10	8	6

1.2 试样的制备

本实验采用二步煅烧法^[15-16]烧成试样,其具体步骤为:

第 1 步:对 Al₂O₃、MgO 和 CaCO₃ 混合氧化物粉末经配料和混料后,利用手动式液压制样机通过手动杆施压使油压千斤顶由上向下施加压力,试样一次加压至 50 MPa,保持压力 4 min 后脱模.压成试样的尺寸约为:20 mm×20 mm,厚度 *H* 约为 10~12 mm.1 200 ℃进行预烧,使各组元之间反应完全,获得一步煅烧熟料;

第 2 步:重新破碎研磨后分别加入 2 %、4 %和 6 %的 CeO₂,将混合后的原料压成试样的尺寸约为:10 mm×10 mm,厚度 *H* 约为 5~6 mm 再成型后高温(1 500 ℃、1 550 ℃和 1 600 ℃)煅烧,得到烧结体.

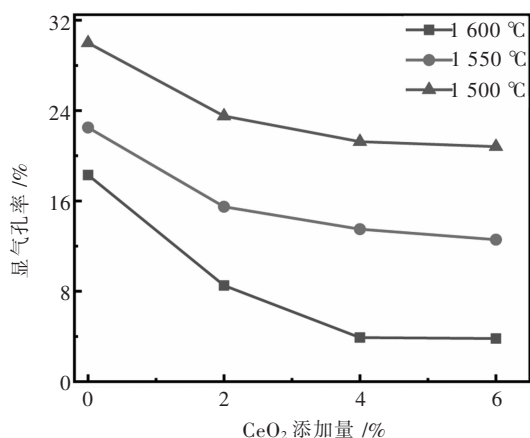
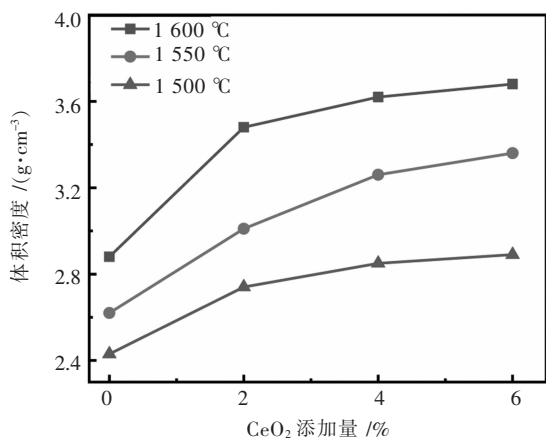
1.3 分析方法

利用扫描电镜(SEM)分析试样的显微结构;采用布鲁克 AXS 公司全新 D8 达芬奇 X 射线衍射仪(XRD)测定试样的物相组成;采用液体静力称量法测量耐火材料的开口气孔率和体积密度.

2 结果与讨论

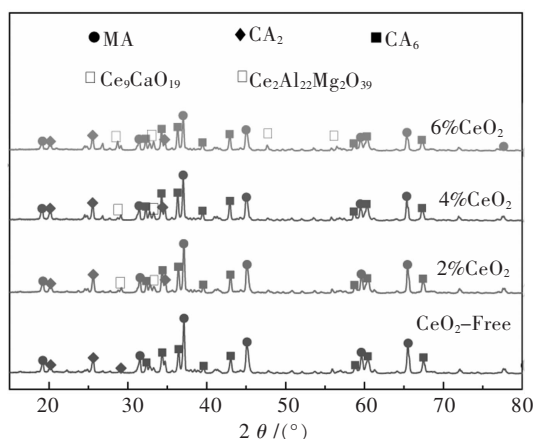
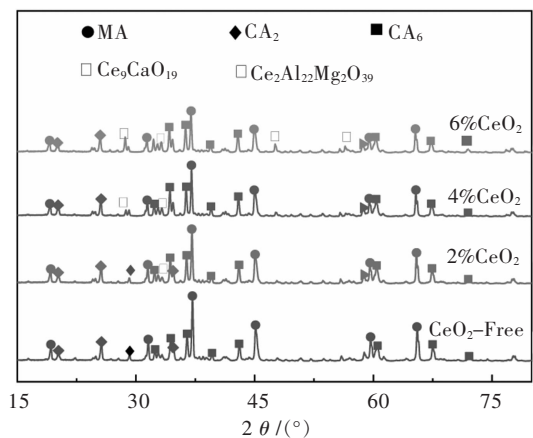
2.1 添加 CeO₂ 对该耐火材料致密化的影响

Al₂O₃-MgO-CaO 系耐火材料的显气孔率和体积密度随烧成温度及 CeO₂ 添加量的变化过程分别如图 1 和图 2 所示.从图 1 可以看出,在 1 500 ℃烧成后,未添加 CeO₂ 时,其致密化过程很缓慢,显气孔率高达 30 %.而且在该温度烧结时,添加 CeO₂ 对该耐火材料致密化的促进效果不明显,当 CeO₂ 添加量为 6 %时,显气孔率仍然在 20 %以上.这是由于在该温度区间,离子扩散速度较慢,烧结活性较差^[17].在 1 550 ℃烧成后,未添加 CeO₂ 时显气孔率为 22.5 %,随着 CeO₂ 添加量的增加气孔率降低较为缓慢,当 CeO₂ 的添加量为 6 %时,显气孔率降低至 12.6 %.所以升高温度其致密化过程进一步加快.当烧结温度升高至 1 600 ℃时,未添加 CeO₂ 试样的致密化过程显著加快,显气孔率下降至 18 %左右,当 CeO₂ 的添加量为 2 %时,致密化过程迅速;当 CeO₂ 的添加量分别为 4 %和 6 %时,其显气孔率分别降低至 3.9 %和 3.8 %(如图 1 所示),体积密度从未添加时的 2.88 g/cm³ 升高至 3.62 g/cm³ 和 3.68 g/cm³ (如图 2 所示),从而使得该耐火材料的致密化程度得到较好的改善.综合以上分析结果可知,以 CeO₂ 作为添加剂来改善 Al₂O₃-MgO-CaO 系耐火材料的烧结性能和致密化程度时,较优烧成温度为 1 600 ℃,CeO₂ 的添加量为 4 %时较为合理.

图 1 CeO₂ 添加量与显气孔率变化关系Fig. 1 The relationship between addition amount of CeO₂ and apparent porosity图 2 CeO₂ 添加量与体积密度的变化关系Fig. 2 The relationship between addition amount of CeO₂ and bulk density

2.2 CeO₂ 的添加对 Al₂O₃-MgO-CaO 耐火材料物相的影响

在不同烧结温度下 CeO₂ 的添加对 Al₂O₃-MgO-CaO 耐火材料物相的影响如图 3 和图 4 所示. 从图 3 可以看出,在 1 500 °C 下保温 2 h 烧成的试样未添加 CeO₂ 时,其主晶相为 MA、CA₂ 和 CA₆. 当向 Al₂O₃-MgO-CaO 体系中引入 CeO₂ 后,生成了 2 种新物相 Ce₂Al₂₂Mg₂O₃₉ 和 Ce₉CaO₁₉. 随着 CeO₂ 添加量的增多,Ce₂Al₂₂Mg₂O₃₉ 和 Ce₉CaO₁₉ 相的衍射峰强度也在逐渐增强. 当 CeO₂ 的添加量为 6 % 时,试样的物相组成与添加 4 % CeO₂ 试样的物相组成差别很小,新物相的衍射峰强度有所增加. 总体而言,在 1 500 °C 保温 2 h 烧成后,随着 CeO₂ 含量的增加有新的物相产生,但新物相的衍射峰强度增加较为缓慢.

图 3 1 500 °C 保温 2 h 烧成后不同 CeO₂ 添加量的各组试样的 XRD 图谱Fig. 3 XRD patterns of samples with different CeO₂ additive amount after heating at 1 500 °C for 2 h图 4 1 600 °C 保温 2 h 烧成后不同 CeO₂ 添加量的各组试样的 XRD 图谱Fig. 4 XRD patterns of samples with different CeO₂ additive amount after heating at 1 600 °C for 2 h

从图 4 可以看出,在 1 600 °C 下保温 2 h 烧成的试样未添加 CeO₂ 时,其主晶相与 1 500 °C 下烧成后的试样主晶相 MA、CA₂ 和 CA₆ 相同. 当向 Al₂O₃-MgO-CaO 体系中引入 CeO₂ 后,生成了 2 种新物相 Ce₂Al₂₂Mg₂O₃₉ 和 Ce₉CaO₁₉. 与在 1 500 °C 保温 2 h 烧成后的试样 XRD 衍射峰相比,随着 CeO₂ 添加量的增加,2 种新物相的衍射峰强度明显增强. 当 CeO₂ 的添加量为 4 % 和 6 % 时,MA 和 CA₆ 衍射峰强度明显减弱,这是因为 Al₂O₃、CeO₂ 和 MA 反应生成了 Ce₂Al₂₂Mg₂O₃₉ 进而消耗了一部分 MA (根据化学方程式(2)).同时 Ce₉CaO₁₉ 的生成抑制了 CA₆ 的生成(根据化学方程式(1)、式(3)).此外,当 CeO₂ 的含量超过 4 % 时,CA₆ 的衍射峰强度显著减弱,同时使得更多的 CA₂ 得以保留. 结合烧结试样断面的 SEM 图片(图 5)可知与 1 500 °C 保温 2 h 烧成后的试样相比,1 600 °C 下保温 2 h 烧成后的试样晶体发育更加完整,进一步说明了升高温度提高了耐火材料的致密度.

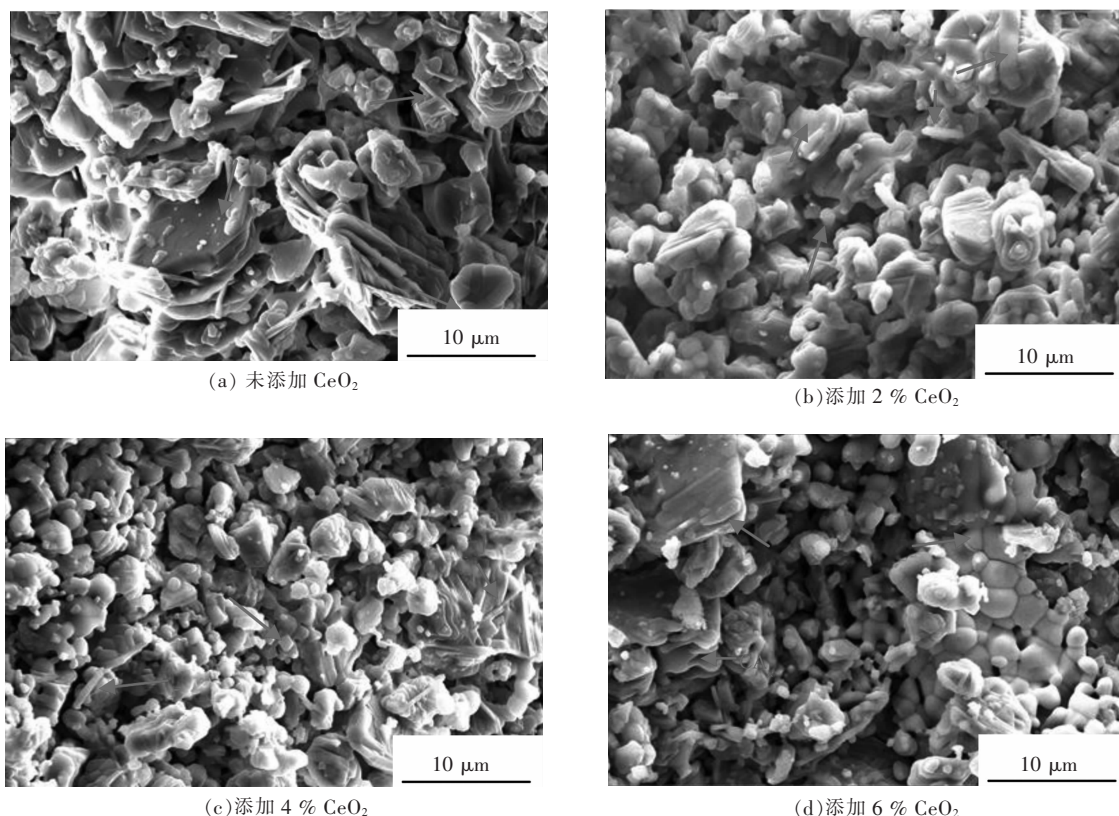


图5 1600 °C烧结保温2 h后各组试样断面的SEM

Fig. 5 SEM images of fractured surfaces of different samples sintered at 1600 °C for 2 h

2.3 试样的显微结构

$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-CaO}$ 系耐火材料试样断面 SEM 图片如图 5 所示,从图 5(a)中可以清晰的看出有较多片状结构的 CA_6 ^[18-19],然而 CA_6 片状结构的发育会导致较差的致密度和较高的气孔率^[20],同时图 5(a)中可以观察到少量八面体结构的 MA ^[21]、四棱柱结构的 CA_2 ^[19,22]多孔网络的存在.如图 5(b)所示,当 CeO_2 添加量为 2 %时,从图 5(b)中可以清晰的看出八面体结构的 MA 和斜四棱柱结构的 CA_2 ,同时片状结构的 CA_6 明显减少.各个团聚体之间没有紧密的连接在一起,试样的致密化程度较低.然而添加 4 %和 6 %的 CeO_2 时,从图 5(c)和图 5(d)中可以清晰地观察到有较为致密的区域生成,这说明 CeO_2 的添加阻碍了 CA_6 相的生长,同时 MA 和 CA_2 相互之间形成了较为致密的结构.

3 结 论

$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-CaO}$ 系耐火材料采用二步烧成工艺制备而成,其主晶相为 MA 、 CA_6 和 CA_2 . 在无其他添加剂的情况下,该耐火材料的致密度较差.当引入 CeO_2 添加剂后得出了以下结论:

1) 在 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-CaO}$ 系耐火材料中加入添加剂 CeO_2 后,生成了 2 种新物相 $\text{Ce}_2\text{Al}_{22}\text{Mg}_2\text{O}_{39}$ 和 $\text{Ce}_9\text{CaO}_{19}$.

2) 烧结温度从 1500 °C 升高至 1600 °C 时,未添加 CeO_2 试样的致密化过程显著加快,显气孔率从 30 % 左右下降至 18 % 左右;当 CeO_2 的添加量为 2 % 时致密化过程迅速.

3) 当烧结温度为 1600 °C 时,分别添加为 4 % 和 6 % 的 CeO_2 时,试样的显气孔率分别降低至 3.9 % 和 3.8 %,体积密度从未添加时的 2.88 g/cm³ 升高至 3.36 g/cm³ 和 3.68 g/cm³,实现了耐火材料良好的致密化.

参考文献:

- [1] 金亮宇. $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-CaO}$ 系耐火材料烧结行为及力学性能的研究[D]. 沈阳:东北大学,2015.
- [2] XU L, JIN L Y, YIN X L, et al. Densification and mechanical properties of reaction sintered $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-CaO}$ refractory [C]// Characterization of Minerals, Metals, and Materials 2015. Springer International Publishing,2015:337-343.
- [3] XU L, CHEN M, HUANG W J, et al. Effects of CaO content on sintering and lightweight of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-CaO}$ refractories [J]. Materials Research Innovations,2015,19(5):212-217.
- [4] 尹雪亮,陈敏,王楠,等. Y_2O_3 添加对 $\text{MA-Ca}_2\text{-CA}_6$ 复合材料烧结行

- 为的影响[J].材料导报,2018(8):1357-1361.
- [5] AZA A H D, PENA P, AZA S D. Ternary system Al₂O₃-MgO-CaO: I, primary phase field of crystallization of spinel in the subsystem MgAl₂O₄-CaAl₄O₇-CaO-MgO[J]. Journal of the American Ceramic Society,2010,82(8):2193-2203.
- [6] 徐磊,陈敏.Al₂O₃-MgO-CaO 系耐火材料烧结性能的研究[C]//第十七届全国冶金反应工程学术会议论文集.中国金属学会, 2013:229.
- [7] YI S, HUANG Z, HUANG J, et al. Novel calcium hexaluminate/spinel-alumina composites with graded microstructures and mechanical properties[J]. Scientific Reports,2014,4(1):1-7.
- [8] LI L P, YAN Y, FAN X Z, et al. Low-temperature synthesis of calcium-hexaluminate/magnesium-aluminum spinel composite ceramics[J]. Journal of the European Ceramic Society,2015,35(10):2923-2931.
- [9] GHOSH A, DAS S K, BISWAS J R, et al. The effect of ZnO addition on the densification and properties of magnesium aluminate spinel[J]. Ceramics International,2000,26(6):605-608.
- [10] TRIPATHI H S, SINGLA S, GHOSH A. Synthesis and densification behaviour of magnesium aluminate spinel: effect of Dy₂O₃[J]. Ceramics International,2009,35(6):2541-2544.
- [11] SINHAMAHAPATRA S, DANA K, GHOSH A, et al. Dynamic thermal study to rationalise the role of titania in reaction sintering of magnesia-alumina system[J]. Ceramics International, 2015,41(1):1073-1078.
- [12] SARKAR R, TRIPATHI H S, GHOSH A. Reaction sintering of different spinel compositions in the presence of Y₂O₃[J]. Materials Letters,2004,58(16):2186.
- [13] 吴龙,吴迪,叶信宇,等.稀土氧化物复合 ZrO₂ 陶瓷的制备及应用研究进展[J].有色金属科学与工程, 2012,3(4):36-42.
- [14] 董飘平,谢欣荣,梁福永,等.稀土有机框架材料(Ln-MOFs)的合成及应用[J].有色金属科学与工程, 2016,7(3):137-150.
- [15] 孙丽枫,于景坤.添加轻烧氧化镁对镁铝尖晶石轻质耐火材料烧结性能的影响[J].材料与冶金学报,2004,3(2):121-123.
- [16] LIU J H, LV X J, LI J, et al. Pressureless sintered magnesium aluminate spinel with enhanced mechanical properties obtained by the two-step sintering method[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016,680:133-138.
- [17] GHASEMI-KAHRIZSANGI S, DEHSHEIKH H G, KARAMIAN E, et al. Effect of MgAl₂O₄ nanoparticles addition on the densification and properties of MgO-CaO refractories[J]. Ceramics International, 2017,43(6):5014-5019.
- [18] CINIBULK M K, HAY R S. Textured magnetoplumbite fiber-matrix interphase derived from Sol-Gel fiber coatings [J]. Journal of the American Ceramic Society,1996,79(5):1233-1246.
- [19] CINIBULK M K. Hexaluminates as a cleavable fiber-matrix interphase: synthesis, texture development, and phase compatibility[J]. Journal of the European Ceramic Society,2000,20(5):569-582.
- [20] VÁZQUEZ B A, PENA P, DE AZA A H, et al. Corrosion mechanism of polycrystalline corundum and calcium hexaluminate by calcium silicate slags [J]. Journal of the European Ceramic Society,2009,29(8):1347-1360.
- [21] 姜瑞霞,谢在库,张成芳,等.镁铝尖晶石的制备及在催化反应中的应用[J]. 工业催化,2003,11(1):47-51.
- [22] TCHAMBA A B, MELO U C, LECOMTE-NANA G L, et al. Use of bauxite from Cameroon for solid state sintering and characterization of calcium dialuminate (CaO·2Al₂O₃) refractory cement[J]. Ceramics International,2014,40(1):1961-1970.