

文章编号: 1004 - 0609(2004)01 - 0079 - 05

氧化镁含量对 $MgAl_2O_4/W$ 复合材料组成和结构的影响^①

韩兵强, 李楠

(武汉科技大学 高温陶瓷与耐火材料湖北省重点实验室, 武汉 430081)

摘要: 以铝热还原法合成了 $MgAl_2O_4/W$ 复合材料。研究表明: 通过调整氧化镁的含量可以获得含富铝尖晶石或富镁尖晶石与金属钨的复合材料。其中富铝尖晶石晶体发育完整, 氧化铝含量大于 80%。金属钨主要以等轴晶存在, 约 1~ 8 μ m。随氧化镁含量的增加, 尖晶石的晶格常数逐渐变大。富铝尖晶石和富镁尖晶石具有不同的生长机理。

关键词: 铝热反应; 热膨胀系数; 固溶体; 晶格常数

中图分类号: TG146; TQ175.71; TQ175.1

文献标识码: A

Effects of MgO content on composition and microstructure of $MgAl_2O_4/W$ composite

HAN Bing-qiang, LI Nan

(Hubei Province Key Laboratory of Ceramic and Refractory,

Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China)

Abstract: $MgAl_2O_4/W$ composites were fabricated from mixture powder of WO_3 and Al by aluminothermic reducing method. The results show that the composite containing alumina rich spinel or magnesium rich spinel can be obtained by adjust the ratio of the raw material. In the composite tungsten is equiaxed crystal with the size of about 1~ 8 μ m, and well crystallized alumina rich spinel has more than 80% Al_2O_3 content. The lattice constant of $MgAl_2O_4$ increases with the increment of MgO content. The alumina rich spinel and magnesium rich spinel have different growth mechanisms.

Key words: aluminothermic reaction; thermal expansion coefficient; solid solution; lattice constant

镁铝尖晶石 $MgAl_2O_4$ 具有硬度大, 熔点高, 化学性质较稳定, 膨胀系数较小等优良性质。同时它还能够吸收熔渣中的 FeO 形成 $(Mg, Fe)Al_2O_4$ 固溶体, 改善耐火材料的抗渣性能, 并可固溶氧化铝形成富铝尖晶石, 降低材料的膨胀系数, 有效改善材料的热震稳定性, 因此在耐火材料中具有重要的地位^[1-3]。金属钨具有极高的熔点、沸点、良好的力学性能和化学稳定性, 同时金属钨的热膨胀系数很低^[2, 4]。因此金属钨可以用作一种良好的陶瓷增强相。Sekino^[5-7]等利用不同的方法制备了 Al_2O_3/W

纳米复合材料, 并对其力学性能和显微结构进行了研究。此外, 金属钨一般不和熔渣反应, 这些特性使其在耐火材料行业中具有潜在的用途。本文作者研究了氧化镁含量对 $MgAl_2O_4/W$ 复合材料合成的影响。

1 实验

以铝热还原法为基础。金属铝粉纯度大于 98.45%。黄色氧化钨纯度大于 99.98%。其他原料化学组成如表 1 所列。

① 收稿日期: 2003 - 03 - 17; 修订日期: 2003 - 05 - 22

作者简介: 韩兵强(1972 -), 男, 讲师, 博士研究生。

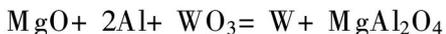
通讯作者: 韩兵强, 电话: 027 - 68863260; 传真: 027 - 86543821; E-mail: hbqref@sina.com

表1 原料的化学组成

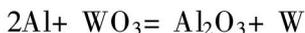
Table 1 Chemical compositions of raw materials (mass fraction, %)

Raw materials	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	Ignition loss
α-Al ₂ O ₃ micropowder		97.69	0.19	0.07	0.35			
Fused magnesia powder	97.90	0.14	0.68	0.40			0.78	0.10
Fused white corundum powder		98.19	0.11	0.13	0.04	0.55		

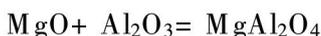
实验基于下列反应设计:



$$\Delta G_f(298.13\text{K}) = -852.52\text{kJ/mol} \quad (1)$$



$$\Delta G_f(298.13\text{K}) = -817.83\text{kJ/mol} \quad (2)$$



$$\Delta G_f(298.13\text{K}) = -34.69\text{kJ/mol} \quad (3)$$

反应(1)为总反应,由反应(2)及(3)组成。从热力学上可知反应可行。

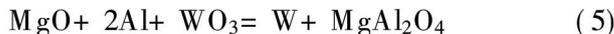
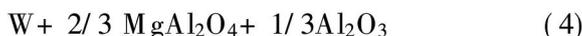
原料按一定比例混合,在行星式球磨机中干磨1h,然后在200MPa压力下压制成d20mm×20mm的圆柱样。由于氧化钨在高温下具有较大的挥发性,因此试样先用α-Al₂O₃包埋,分别在1100,1200℃下埋碳烧成,保温3h后随炉自然冷却。

利用Netzsch STA 449C综合热分析仪对试样进行了DSC和TG分析(升温速率10℃/min;室温~1500℃,氩气保护);利用X射线衍射技术(Philips Xpert MP)检验了物相组成;利用扫描电镜(Philips XL30)及能谱(EDAX Phoenix)对试样的显微结构及微区成分进行了分析。

2 结果与讨论

2.1 氧化镁含量对MgAl₂O₄/W复合材料物相组成的影响

根据设计,反应分2步进行:第1步金属铝粉和氧化钨反应生成氧化铝和金属钨;第2步假设前一阶段生成的氧化铝再与氧化镁反应生成尖晶石。反应的可行性通过对混合粉进行的热分析证明。由图1可知:MgAl₂O₄在1058.2℃即可生成。低温区观察到的质量损失是由于氧化钨挥发所致。以铝热反应为基础的反应出现瞬时性和反应不易控制的问题,因此通常需要引入稀释剂来减缓反应剧烈程度并控制材料的组织结构。在本实验中,氧化镁起着反应剂和稀释剂的双重作用。反应方程式因镁砂加入量的不同而有所差异,如下:



则反应(4)氧化铝过剩,反应(5)刚好完成反应,反应(6)氧化镁过剩。不同温度下煅烧后产物的X射线衍射谱如图2所示。4号~6号样品为反应(4)~(6)的产物。物相以尖晶石和金属钨为主。同时衍射谱中晶面间距d等于0.2086nm处均无

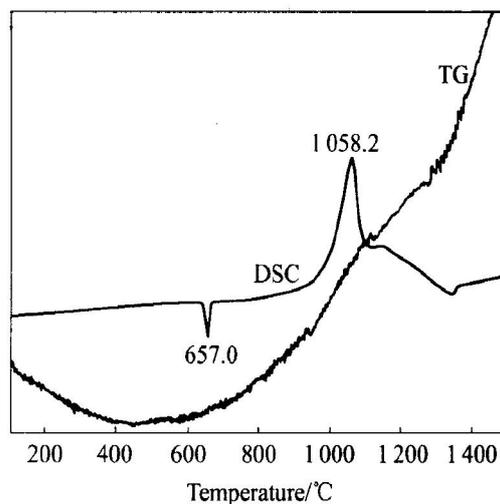


图1 基于反应(5)产物的DSC和TG曲线

Fig. 1 DSC, TG curves of powder based on reaction (5)

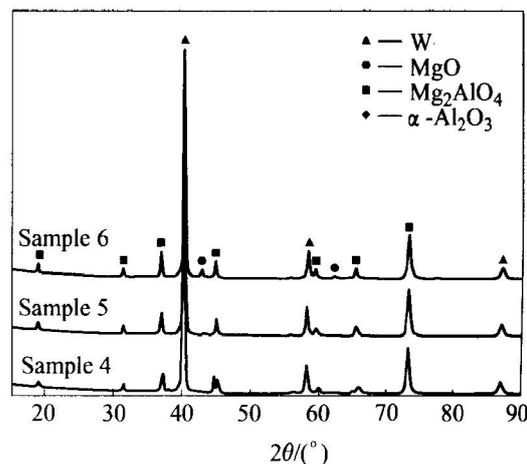


图2 不同煅烧温度下试样的X射线衍射谱

Fig. 2 XRD patterns of specimens calcined at different temperatures

峰出现, 表明 $\alpha-Al_2O_3$ 已经消耗完。6 号样品中有氧化镁存在。但是和尖晶石的标准衍射谱相比, 衍射峰均有偏移, 表明有固溶现象发生。值得注意的是, 在 $1100\text{ }^\circ\text{C}$ 下煅烧的 4 号样品的衍射谱中, d 为 0.201nm 处出现了分峰现象。但在 $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 下同位置的衍射峰则窄而尖锐, 或许这与尖晶石的结晶程度有关。

从热力学上来讲, 镁铝尖晶石在 $1100\text{ }^\circ\text{C}$ 左右即可生成, 但要完全反应并获得结晶良好的尖晶石, 则要在较高的温度下进行, 工业上如果用烧结法合成, 煅烧温度一般在 $1650\text{ }^\circ\text{C}$ 左右。如采用电熔法, 则要在 $2000\text{ }^\circ\text{C}$ 以上^[8]。鉴于金属热还原的特殊性, 可以在试样内部形成局部高温, 有可能得到结晶完整的尖晶石。从衍射谱中可以看到, 尖晶石的衍射峰窄而尖锐, 表明发育完整。对烧后试样进行的显微结构分析证实了上述结果。

2.2 显微结构

图 3(a) 所示为反应(6)产物的 SEM 像。尖晶石颗粒在 $20\text{ }\mu\text{m}$ 左右, Al_2O_3 含量在 60% 左右, 可以找到氧化镁。图 3(b) 和 3(c) 分别是反应(5)和反应(4)产物的 SEM 像。尖晶石发育良好, 晶粒尺寸较大, 一般在几百 μm 。对图中尖晶石的能谱分析表

明, Al_2O_3 含量分别接近 75% 和 84%, 后者远大于正尖晶石的理论含量 72%。金属钨分布在尖晶石颗粒之间, 形貌差别不大, 具有典型的等轴晶系特征, 尺寸在 $1\sim 8\text{ }\mu\text{m}$ 。在局部金属钨表面有一些针状物(图 3(d))。能谱分析表明, 其组成中含有氧元素, 钨和氧摩尔比接近 1:2, 这些针状物是氧化钨还原过程中的中间产物。据文献[9, 10]报道, 采用氢气对氧化钨进行还原, 一般遵循 $WO_3 \rightarrow WO_{2.90} \rightarrow WO_{2.72} \rightarrow WO_2 \rightarrow W$ 的还原过程。采用铝热还原氧化钨时虽然反应过程快, 但因为稀释剂的引入减缓了反应速率, 仍可能在体系中局部区域比如气孔处形成一些中间相, 这些中间产物以气相形式存在。在冷却过程中, 它们在金属钨表面冷凝沉积成为针状。具体的生成机理有待进一步研究。

2.3 尖晶石形成机理及讨论

从实验结果来看, 以铝热法为基础可以合成 $MgAl_2O_4/W$ 复合材料。在尖晶石的合成反应中, 反应主要由半径较小的 Mg^{2+} , Al^{3+} 通过固定的氧晶格相互扩散控制, 扩散流量 $J(Al^{3+}) = 3/2J(Mg^{2+})$ 。结合 $MgO-Al_2O_3$ 相图^[11], 可知在 MgO 侧和 Al_2O_3 侧生成尖晶石的数量是不一样的, 如果条件相同, 生成尖晶石的相对速度总是指向

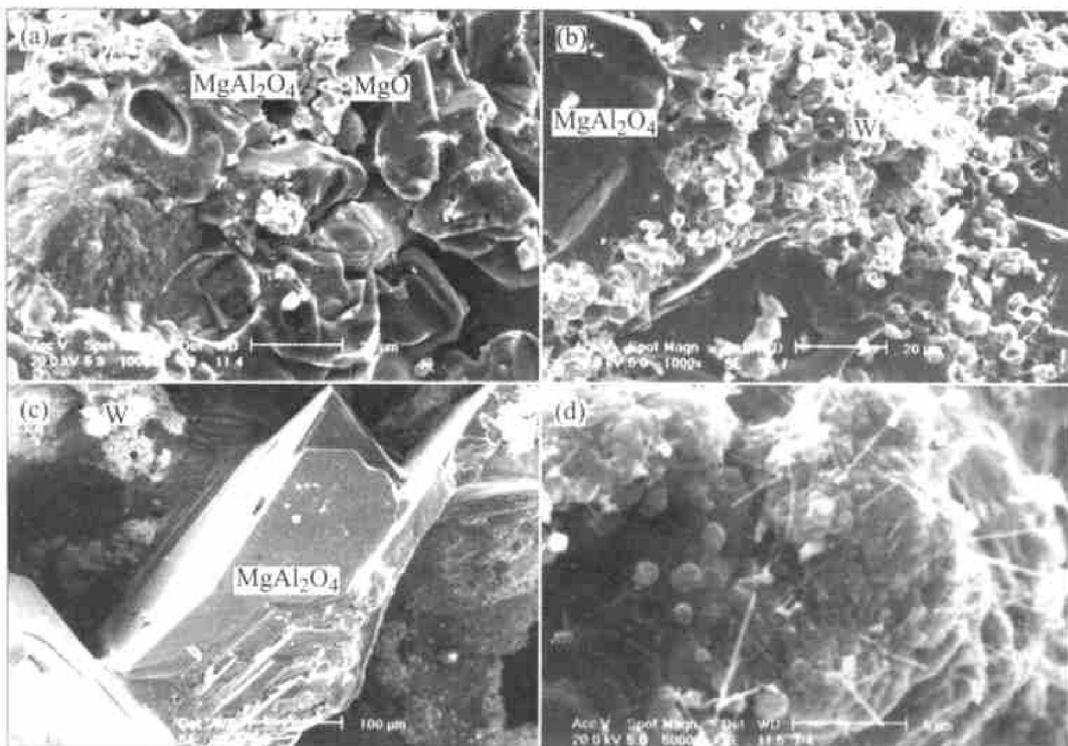


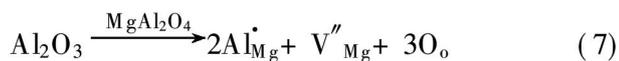
图 3 $1100\text{ }^\circ\text{C}$ 烧结后试样的扫描电镜像

Fig. 3 SEM micrographs of samples sintered at $1100\text{ }^\circ\text{C}$

- (a) —Sample 6; (b) —Sample 5; (c) —Sample 4;
(d) —Needlelike materials on surface of tungsten

Al₂O₃ 侧。Ezoe^[2]指出在富铝侧和富镁侧尖晶石的生长机理是不同的,前者为内延生长机理,后者为外延生长机理。

分析 Al₂O₃-MgO 相图^[11],可知尖晶石可以固溶一定数量的 MgO 或 Al₂O₃。而 Al₂O₃ 在尖晶石中的固溶量远大于 MgO 的固溶量,最大可以达到 22%,而氧化镁却很小。根据衍射结果,反应(4)中的氧化铝已经完全固溶,而反应(6)因为氧化镁固溶度小仍然有剩余。对生成物中尖晶石的能谱分析亦证明了上述结果。富铝尖晶石的结构是固溶了一定量氧化铝的晶格缺陷型尖晶石固溶体,越富铝,缺陷越多,和理论尖晶石相比,晶格常数就越小,热膨胀系数也越小。越富镁,则晶格常数和热膨胀系数越大^[1, 2, 12-14]。根据缺陷化学,缺陷反应方程式可以分别写成如下形式:



式中 Al_{Mg}[•]为 1 个 Al³⁺ 置换 1 个 Mg²⁺; V''_{Mg} 为镁离子形成的空位; O_o 为正常位置上的氧原子; Mg'_{Al} 为 1 个 Mg²⁺ 置换 1 个 Al³⁺; V_o 为 O 氧原子形成的空位。

对烧结后的试样进行了晶胞参数精确测定,结果见表 2。从表 2 可见,随镁砂加入量的增加,尖晶石的晶格常数逐渐增大。根据相图分析,温度升高,无论是 MgO 还是 Al₂O₃ 的固溶度都增大,因此 4 号试样的晶格常数随温度的升高而变小,5 号,6 号试样晶格常数都有所增大。

表 2 尖晶石实测晶格常数与理论值的比较

Table 2 Comparison between theoretical and measured value of spinel's lattice constant (nm)

Sample No.	Theoretical value	Measured value	
		1100 °C	1200 °C
4	0.8088	0.80148	0.79978
5	0.8088	0.80591	0.80736
6	0.8088	0.80749	0.80808

CuK_α, λ= 0.154056nm.

形成的阳离子空位缺陷是富铝尖晶石具有良好抗蚀损性能的前提^[2, 15, 16]。这是因为阳离子空位能够捕捉渣中 FeO,使渣的粘度上升,抗渣侵蚀性能提高,同时可以降低材料的热膨胀系数,减少剥落。由于富铝尖晶石这种独特的结构,因此在耐火材料行业具有特殊的地位。

制备复合材料的一个重要条件就是其膨胀系数

要尽可能接近,从而减少由此而产生的热应力,减少制品的损毁。金属钨和尖晶石不仅具有优异的性能,而且富铝尖晶石和金属钨的膨胀系数相近,这样就可以制备出具有优异性能的复合材料,使其在耐火材料中的应用具有较好的前景。

3 结论

1) 以铝热法为基础可以制备 MgAl₂O₄/W 复合材料。物相组成均以尖晶石和金属钨为主。尖晶石晶体尤其是富铝尖晶石发育完整。金属钨以等轴晶存在,尺寸约 1~ 8μm。随着镁砂加入量的增加,尖晶石的晶格常数逐渐变大。

2) 富铝尖晶石或富镁尖晶石具有不同的生长机理。通过调整加入的镁砂含量可以得到氧化铝含量大于 80% 的富铝尖晶石,或者得到正尖晶石和富镁尖晶石,尤以前者在耐火材料中用途广泛。

REFERENCES

[1] Ko Yung-chao, Lay Jinn Tsang. Thermal expansion characteristics of alumina magnesia and alumina spinel castables in the temperature range 800~ 1650 °C [J]. J Am Ceram Soc, 2000, 83(11): 2872 - 2874.

[2] Ezoe M. Properties and applications of spinel for refractories [J]. Taikabutsu, 1991, 43(1): 29 - 36.

[3] 罗星源, 乔芝郁. A90 尖晶石在熔融还原炉渣中的侵蚀行为 [J]. 耐火材料, 1999, 33(2): 67 - 73.

LUO Xingyuan, QIAO Zhiryu. Behaviour of A90 spinel in slags of smelting reduction iron making process [J]. Naihucailiao, 1999, 33(2): 67 - 73.

[4] Yih S W H, Wang C T. Tungsten sources, Metallurgy Properties and Applications [M]. New York: Plenum Press, 1979. 252 - 254.

[5] Sekino T, Jihun Yu, Yong Ho choa, et al. Reduction and sintering of alumina/ tungsten nanocomposites [J]. J Cera Soc Jpn, 2000, 108(6): 541 - 547.

[6] Sekino T, Nakahira A, Niihara K. Relationship between microstructure and high temperature mechanical properties for Al₂O₃/W nanocomposites [J]. Transactions of the Materials Research Society of Japan B, 1994, 16: 1513 - 1516.

[7] Sekino T, Nakahira K. Fabrication and mechanical properties of fine tungsten dispersed alumina based composite [J]. J Mater Sci, 1997, 32: 3943 - 3949.

[8] 张丽华, 任喜新, 朱玉琦, 等. 用天然原料合成镁铝尖晶石的相组成 [J]. 耐火材料, 1991, 25(1): 1 - 4.

- ZHANG Lihua, REN Xixin, ZHU Yurqi, et al. Study on phase composition of alumina magnesia spinel synthesized from natural raw materials [J]. *Naihuocailiao*, 1991, 25(1): 1-4.
- [9] 李荣久. 陶瓷/金属复合材料[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1995. 5.
- LI Rongjiu. *Metal/Ceramic Composites* [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1995. 5.
- [10] 陈绍衣, 钱崇良. 氧化钨氢还原过程中的物相转变 [J]. *中南工业大学学报*, 1995, 26(5): 605-609.
- CHEN Shaoyi, QIAN Chongliang. The phase transformation of the hydrogen reduction process of tungsten oxides [J]. *J Chem South Univ Technol*, 1995, 26(5): 605-609.
- [11] Kingery W D. *Introductions to Ceramics* [M]. New York: John Wiley & Sons, Inc, 1976. 131-134.
- [12] Serry M A, Hammad S M, Zawrah M F. Phase composition and microstructure of refractory $MgAl_2O_4$ spinel grains [J]. *British Ceramic Transactions*, 1998, 97(6): 275-82.
- [13] Ko Yungchao. Influence of the characteristics of spinels on the slag resistance of Al_2O_3 -MgO and Al_2O_3 -spinel castables [J]. *J Am Ceram Soc*, 2000, 83(9): 2333-2335.
- [14] Yamamura T, Kubota Y, Kaneshige, et al. Effect of spinel clinker composition on properties of alumina spinel castable [J]. *Taikabutsu*, 1992, 44(7): 404-412.
- [15] Ko Yungchao. Role of spinel composition in the slag resistance of Al_2O_3 -spinel and Al_2O_3 -MgO castables [J]. *Ceramics International*, 2002, 28(7): 805-810.
- [16] 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.
- MA Junqiang, SUN Gengchen, SHI Gan. Effect of alumina enriched magnesia alumina spinel on corrosion resistance of magnesia refractories [J]. *Naihuocailiao*, 2001, 35(1): 16-18.

(编辑 陈爱华)