

Effect of Additives on the Sinterability of Magnesium Aluminate Spinel

Zhengguo Yan*, Jingkun Yu

School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang Liaoning
Email: *yanzg@smm.neu.edu.cn

Received: Nov. 21st, 2019; accepted: Dec. 4th, 2019; published: Dec. 11th, 2019

Abstract

The nano magnesium aluminate spinel powders prepared by co-precipitation method in laboratory were used as raw materials. The effects of MgF_2 , AlF_3 , TiO_2 and ZnO additives on the sinterability of magnesium aluminate spinel were studied. The results show that the solid solution can be formed with magnesium aluminate spinel and TiO_2 or ZnO , which can promote the sintering of spinel ceramics. The samples added with MgF_2 or AlF_3 were cracked and loosely porous, which indicates that they are disadvantageous for the sintering densification of the magnesium aluminate products.

Keywords

Magnesium Aluminate Spinel, Additive, Sintering

添加剂对镁铝尖晶石烧结性能的影响

颜正国*, 于景坤

东北大学冶金学院, 辽宁 沈阳
Email: *yanzg@smm.neu.edu.cn

收稿日期: 2019年11月21日; 录用日期: 2019年12月4日; 发布日期: 2019年12月11日

摘 要

以实验室化学共沉淀法制备的纳米镁铝尖晶石粉体为原料, 研究了 MgF_2 、 AlF_3 、 TiO_2 和 ZnO 四种添加剂对镁铝尖晶石烧结性能的影响。结果表明, TiO_2 、 ZnO 能与镁铝尖晶石形成固溶体, 可以起到很好促进烧结的作用, 而添加 MgF_2 、 AlF_3 的试样开裂、疏松多孔, 不利于制品的烧结致密化。

*通讯作者。

关键词

镁铝尖晶石, 添加剂, 烧结

Copyright © 2019 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

镁铝尖晶石(MgAl_2O_4)是 $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ 二元系中唯一稳定的化合物,其化学性质稳定,熔点高(2135°C)、导热性好、热膨胀系数低、抗热震性和抗渣性优良、机械强度高、硬度大、耐磨,以及绝缘性和透光性良好,是一种性能优良的陶瓷材料,其制品被广泛应用于水泥、冶金、化工、激光、航空航天、军事及原子能等领域。由于镁铝尖晶石化学性质稳定,熔点高,聚集再结晶的能力很弱,难以烧结致密化,给镁铝尖晶石制品的生产带来了很大困难,因而降低镁铝尖晶石的烧结温度是获得高性价比制品的关键。通常采用外加添加剂的方法来降低镁铝尖晶石烧成温度,促进其烧结致密化,改善烧成制品的显微结构和性能。文献[1][2][3]报道了氟化物、氯化物,如 LiF 、 NH_4F 、 NaF 、 CaF_2 、 ZnF_2 、 BaF_2 、 CaCl_2 、 MgCl_2 、 AlCl_3 ,一般氧化物[3]-[9]如 MnO_2 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 Al_2O_3 、 CaO 、 B_2O_3 ,以及稀土氧化物[10][11][12],如 Sc_2O_3 、 Y_2O_3 、 La_2O_3 、 Nd_2O_3 和 CeO_2 等添加剂对合成 MgAl_2O_4 原料烧结性的影响,结果表明以上添加物对镁铝尖晶石的合成以及烧结致密化均有一定效果,尤其氟化物如 LiF 效果显著。然而,上述研究是将以上添加剂作为矿化剂来使用,以促进含氧化铝和含氧化镁原料的高温反应,降低镁铝尖晶石的合成温度,以提高其烧结活性。而将添加剂直接作为镁铝尖晶石烧结助剂方面的研究相对较少。

因此,本文以实验室化学共沉淀法预先制备出的镁铝尖晶石粉体为原料,选择 MgF_2 、 AlF_3 、 TiO_2 和 ZnO 四种物质作为外加烧结助剂,考察以上添加剂在镁铝尖晶石烧结过程中对其烧结性能、致密化程度的影响及作用机制。

2. 实验

2.1. 实验原料

实验所用原料有化学纯试剂 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 、 MgF_2 、 $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 TiO_2 、 ZnO 和无水乙醇,以上试剂生产厂家均为国药集团化学试剂沈阳有限公司。此外,实验中还用到了去离子水,其为实验室自制。

2.2. 实验步骤

按镁铝尖晶石理论化学计量配比组成 $n(\text{MgO}):n(\text{Al}_2\text{O}_3) = 1:1$,配制浓度为 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 MgCl_2 和 AlCl_3 的混合盐水溶液。待其充分溶解,混合均匀后,在快速搅拌下缓慢滴入沉淀剂碳酸铵溶液,将 pH 控制在 11 左右。生成的白色絮状沉淀经真空抽滤,去离子水、无水乙醇多次洗涤后在鼓风干燥箱中烘干,然后置于箱式电阻炉中于 $700^\circ\text{C} \sim 900^\circ\text{C}$ 煅烧 2 h 制得所需镁铝尖晶石纳米粉体。

以上述化学共沉淀法制备的镁铝尖晶石粉体为原料,分别外加质量分数为 2% 的 MgF_2 、 AlF_3 、 TiO_2 和 ZnO 作为烧结助剂,以质量分数 4% 的聚乙二醇作结合剂,经万能试验压力机,在 200 MPa 的压力下压制成 $\phi 20 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ 的试样。成型试样在鼓风干燥箱中经 120°C 干燥 12 h 后,然后置于重烧炉内,分别在 1300°C 、 1400°C 、 1500°C 和 1600°C 烧结 3 h,保温结束后试样随炉冷却至室温。

2.3. 性能检测与表征

采用日本理学 D/MAX-RB 型 X 射线衍射仪(XRD)分析所制备的 MgAl_2O_4 粉体的物相组成。用游标卡尺测量试样烧结前后的尺寸(本实验测量试样的直径), 根据公式(1)计算其烧结后的线收缩率。采用 Archimedes 原理测定烧结体的显气孔率和体积密度, 利用日本岛津公司 SSX-550 型扫描电镜(SEM)对 MgAl_2O_4 粉体和烧结体的显微结构进行观察分析。

$$\Delta L = \frac{L_0 - L_1}{L_0} \times 100\%$$

式中, ΔL ——烧后试样的线收缩率;

L_0 ——试样烧结前的尺寸, mm;

L_1 ——试样烧结后的尺寸, mm。

3. 结果与讨论

3.1. 合成镁铝尖晶石粉体的物相和形貌

采用化学沉淀法所制备的镁铝尖晶石前驱体及其经 700°C ~ 900°C 煅烧 2 h 后的产物的物相分析结果如图 1 所示。由图 1 所示 XRD 测试结果分析可知, 以碳酸铵为沉淀剂所制备的镁铝尖晶石前驱体, 其物相是由镁铝复合氢氧化物 $\text{Mg}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{14} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 以及镁碱式碳酸盐 $\text{Mg}_7(\text{CO}_3)_5(\text{OH})_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ 所组成。前驱体分别经 700°C 、 800°C 和 900°C 煅烧 2 h 后, 所得产物的 XRD 测试图谱中均只出现 MgAl_2O_4 晶体的特征衍射峰, 而未检测到其他物质, 表明所合成的粉体为纯相 MgAl_2O_4 。

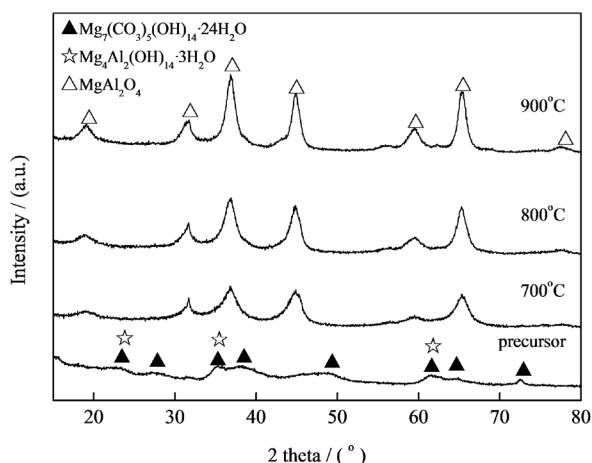


Figure 1. XRD patterns of MA precursor and resultant powder calcined at different temperatures
图 1. MgAl_2O_4 前驱体及其煅烧后产物的 XRD 图谱

且随着煅烧温度从 700°C 、 800°C 到 900°C , MgAl_2O_4 相衍射峰强度逐渐增强, 峰形更加尖锐, 表明随着煅烧温度的升高, MgAl_2O_4 结晶度不断提高, 晶粒发育更趋完全。经 Scherrer 公式测算, 经 700°C 煅烧 2 h 制备的粉体其粒径为 42 nm。

图 2 示出了经 700°C 煅烧 2 h 后所制得的 MgAl_2O_4 粉体的扫描电子显微镜照片, 从图中可以看出镁铝尖晶石粉体粒径比较均匀, 尺寸约 50 nm 左右, 这与根据 XRD 数据由 Scherrer 公式所计算得的结果基本一致。除少部分粉体颗粒略有粘连外, 粉体分散性较好, 其原因可能与沉淀剂中 CO_3^{2-} 的引入密切相关。由于 CO_3^{2-} 的引入, 一方面在沉淀的过程中放出 CO_2 , 起到了一定的搅拌作用; 另一方面, 由于 CO_3^{2-} 的引入, 前驱体在后续煅烧过程中分解产生的 CO_2 对防止纳米 MgAl_2O_4 颗粒之间的团聚也起到了一定的作用。

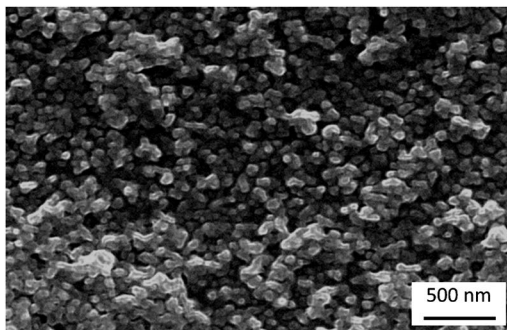


Figure 2. SEM image of MgAl_2O_4 powders synthesized by coprecipitation method

图 2. 沉淀法制备的镁铝尖晶石粉体的扫描电镜照片

3.2. 添加剂对 MgAl_2O_4 烧结体致密化程度的影响

不同添加剂对经 1600°C 烧结 3 h 后的镁铝尖晶石烧成试样的线收缩率、显气孔率, 以及体积密度的影响如图 3~5 所示。

由图 3~5 所示结果可知, 添加 TiO_2 、 ZnO 能改善 MgAl_2O_4 粉体的烧结性能, 其中, 添加 TiO_2 烧结助剂的效果更为明显; 而添加 MgF_2 、 AlF_3 的试样, 其烧结性能不仅没有改善, 反而降低; 其中, 添加烧结助剂 AlF_3 的效果最差。

分析认为, TiO_2 和 ZnO 能与 MgAl_2O_4 发生固溶反应, 形成固溶体。而生成的固溶体为非化学计量产物, 导致生成物存在晶格缺陷, 加快了物质扩散, 促进了试样烧结, 从而导致烧后试样的线收缩率增大, 显气孔率下降, 体积密度增大。而添加 AlF_3 的试样之所以线收缩率最小, 显气孔率最大, 体积密度最小, 分析认为是基于以下原因: 一方面, AlF_3 带有结晶水, 且在 110°C 以下不易脱出, 因而在试样烧结过程中产生较大的蒸气压使试样炸裂; 另一方面, F 的挥发也同样产生上述效果; 此外, 由 AlF_3 形成的 Al_2O_3 活性较高, 加之水蒸气对空位扩散有促进作用, 其快速反应所引起的体积效应同样易导致试样开裂, 造成试样结构疏松。基于基本相同的原因, MgF_2 也不能促进 MgAl_2O_4 粉体的烧结。

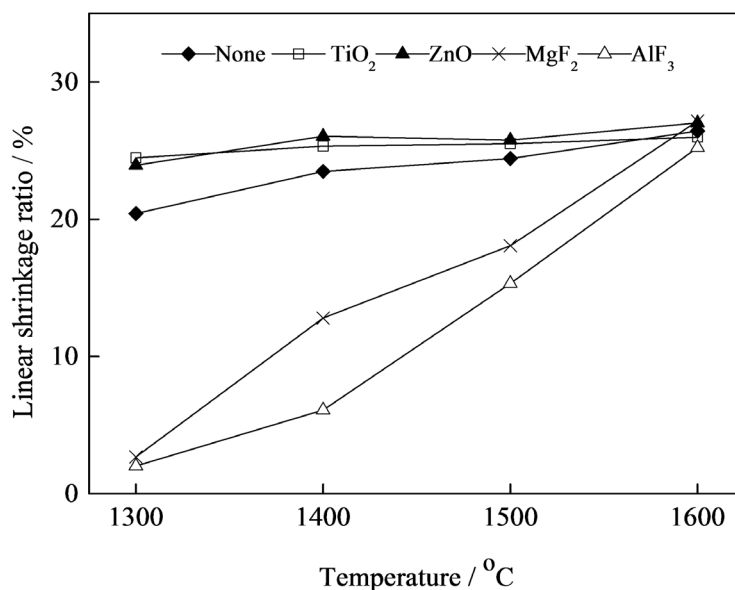


Figure 3. Effects of additives on the linear shrinkage of MgAl_2O_4 samples

图 3. 添加剂对 MgAl_2O_4 试样线收缩率的影响

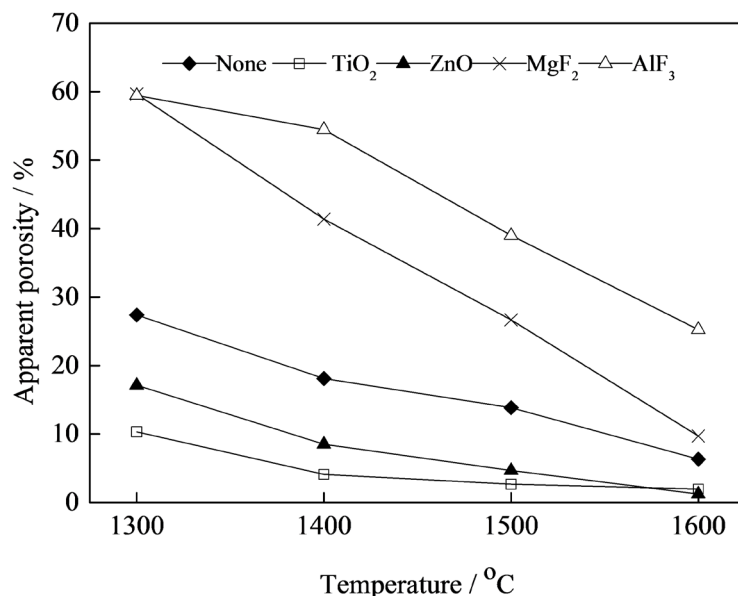


Figure 4. Effects of additives on the apparent porosity of MgAl_2O_4 samples
图 4. 添加剂对 MgAl_2O_4 试样显气孔率的影响

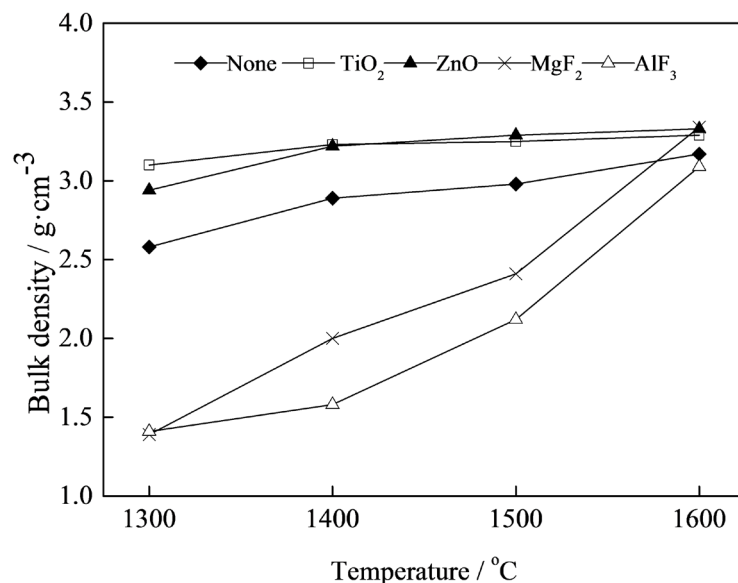


Figure 5. Effects of additives on the bulk density of MgAl_2O_4 samples
图 5. 添加剂对 MgAl_2O_4 试样体积密度的影响

3.3. 添加剂对 MgAl_2O_4 烧结体显微结构的影响

未添加烧结助剂以及添加 TiO_2 、 ZnO 、 MgF_2 和 AlF_3 等烧结助剂的试样, 经 1600°C 烧结 3 h 后其断口形貌如图 6 所示。由图 6 所示结果可以看出, 添加 TiO_2 和 ZnO 的试样, MgAl_2O_4 晶粒尺寸较未添加烧结助剂试样明显长大, 晶粒呈典型的八面体结构, 其尺寸约 $20\sim 30\ \mu\text{m}$ 左右, 晶粒直接紧密接触, 形成直接结合。而添加 MgF_2 、 AlF_3 的试样, 试样烧结程度较差。结合添加剂对烧结体致密化度的实验结果可知, 在镁铝尖晶石烧结过程中, TiO_2 和 ZnO 可以起到很好的促进烧结的作用, 而氟化物 MgF_2 和 AlF_3 则对材料的致密化过程不利。

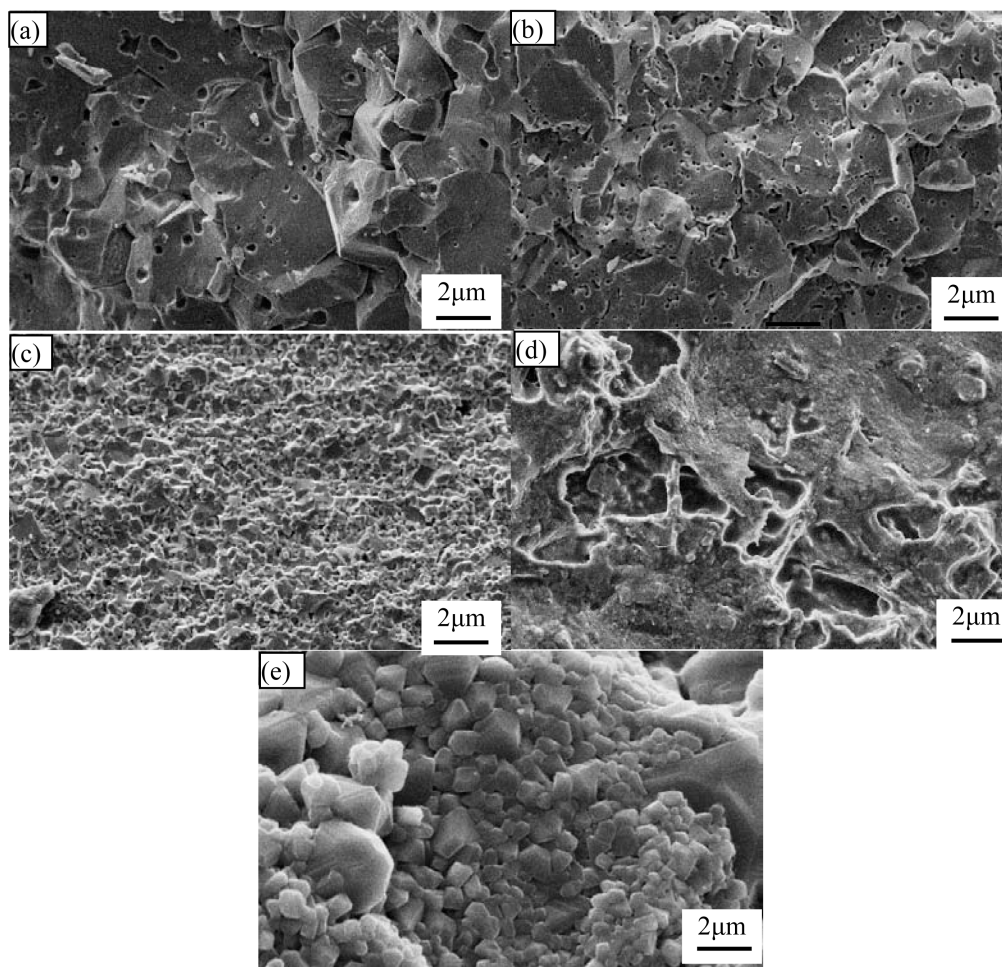


Figure 6. Fracture microstructure of samples added with different additives. (a) TiO_2 , (b) ZnO , (c) MgF_2 , (d) AlF_3 , (e) None
图 6. 添加不同烧结助剂。(a) TiO_2 , (b) ZnO , (c) MgF_2 , (d) AlF_3 , 以及未添加烧结助剂(e)试样的断口形貌

4. 结论

- 1) 以碳酸铵为沉淀剂, 采用化学共沉淀法可制备出粒径均匀、分散性好的纳米镁铝尖晶石粉体。
- 2) 在烧结过程中, TiO_2 、 ZnO 能与 MgAl_2O_4 形成固溶体, 促进烧结, 提高材料的致密化度。
- 3) 添加剂 AlF_3 、 MgF_2 由于 F 在烧结过程中挥发, 高活性 Al_2O_3 、 MgO 的生成, 以及 AlF_3 结晶水所产生的较大的蒸气压, 导致烧结体开裂, 在制品中产生较多孔隙, 不利于镁铝尖晶石材料的烧结致密化。

参考文献

- [1] Rozenburg, K., Reimanis, I.E., Kleebe, H.J. and Cook, R.L. (2008) Sintering Kinetics of a MgAl_2O_4 Spinel Doped with LiF. *Journal of the American Ceramic Society*, **91**, 444-450. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2007.02185.x>
- [2] 唐冰杰, 魏军从, 李金雨, 等. 添加 NH_4F 对固相烧结制备镁铝尖晶石粉体的影响[J]. 耐火材料, 2018, 52(6): 455-458.
- [3] 高洪月. 不同添加剂对铝镁尖晶石的形成和致密化的影响[J]. 耐火与石灰, 2018, 43(2): 33-40.
- [4] 刘东方, 薛宝达, 刘文凯, 等. 添加 ZrO_2 对合成镁铝尖晶石烧结性能的影响[J]. 耐火材料, 2017, 51(1): 24-27.
- [5] Kim, T., Kim, D. and Kang, S. (2014) Effect of Additives on the Sintering of MgAl_2O_4 . *Journal of Alloys and Compounds*, **587**, 594-599. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.10.250>
- [6] Yan, W., Lin, X.L., Chen, J.F., Li, N., Wei, Y.W. and Han, B.Q. (2015) Effect of TiO_2 Addition on Microstructure and

- Strength of Porous Spinel (MgAl_2O_4) Ceramics Prepared from Magnesite and $\text{Al}(\text{OH})_3$. *Journal of Alloys and Compounds*, **618**, 287-291. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.08.169>
- [7] Han, D., Zhang, J., Liu, P. and Wang, S.W. (2017) Effect of Polymorphism of Al_2O_3 on the Sintering and Microstructure of Transparent MgAl_2O_4 Ceramics. *Optical Materials*, **71**, 62-65. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2016.06.016>
- [8] Ganesh, I., Teja, K.A., Thiyagarajan, N., Johnson, R. and Reddy, B.M. (2005) Formation and Densification Behavior of Magnesium Aluminate Spinel: The Influence of CaO and Moisture in the Precursors. *Journal of the American Ceramic Society*, **88**, 2752-2761. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2005.00529.x>
- [9] Bhattacharya, G., Zhang, S., Smith, M.E., Jayaseelan, D.D. and Lee, W.E. (2006) Mineralizing Magnesium Aluminate Spinel Formation with B_2O_3 . *Journal of the American Ceramic Society*, **89**, 3034-3042. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2006.01189.x>
- [10] Reimanis, I. and Kleebe, H.J. (2009) A Review on the Sintering and Microstructure Development of Transparent Spinel (MgAl_2O_4). *Journal of the American Ceramic Society*, **92**, 1472-1480. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2009.03108.x>
- [11] Li, J., Liu, J.H., Lu, X.J. and Lai, Y.Q. (2016) Effect of Sc_2O_3 Addition on Densification and Microstructure of Different Spinelized Magnesium Aluminate Spinel. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, **26**, 144-151. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(16\)64099-2](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(16)64099-2)
- [12] 田忠凯, 王周福, 王玺堂, 等. 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.