

Fe₂O₃ 对 Ca₂Mg₂Al₂₈O₄₆ 相组成与组构及其致密化进程的影响

刘 云, 尹洪峰, 汤 云, 辛亚楼, 任小虎, 袁蝴蝶, 孙可为

(西安建筑科技大学材料科学与工程学院, 西安 710055)

摘 要: Ca₂Mg₂Al₂₈O₄₆ (C₂M₂A₁₄)耐火材料具有优异的高温使用性能, 为了将这类耐火材料应用在高温窑炉, 本工作采用高温固相反应烧结法合成了三元化合物 C₂M₂A₁₄, 研究了烧成温度及添加 1% (质量分数) Fe₂O₃ 对试样相组成演变与组构及其致密化进程的影响。结果表明: C₂M₂A₁₄ 在 1 650 °C 由六铝酸钙(CA₆)与尖晶石反应生成, 在 1 750 °C 大量生成, 随着六方板状 CA₆ 转化为多面体 C₂M₂A₁₄ 和低共熔液相的出现, 致密化进程加快。加入 Fe₂O₃ 后, 由原来(1,1,15)晶面择优取向的六方板状晶体转变为(119)晶面择优取向的菱面体, 同时由于 Fe 离子的固溶活化作用, 促进了致密化进程, 相同烧成温度可获得更加致密的合成产物, 经 1 780 °C 保温 3 h 烧成制备的 C₂M₂A₁₄ 试样显气孔率为 12.5%、吸水率为 3.9%、体积密度为 3.20 g·cm⁻³, 获得了一种高温耐火材料。

关键词: 钙镁铝氧化物; 相组成演变; 组构; 致密化进程

中图分类号: TU528 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)06-1499-11

网络出版时间: 2023-05-16



Effect of Fe₂O₃ Addition on Phase Composition and Fabric and Densification Evolution of Ca₂Mg₂Al₂₈O₄₆

LIU Yun, YIN Hongfeng, TANG Yun, XIN Yalou, REN Xiaohu, YUAN Hudie, SUN Kewei

(College of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

Abstract: Ca₂Mg₂Al₂₈O₄₆ (C₂M₂A₁₄) refractory has a superior high-temperature performance for high-temperature kilns. In this paper, a ternary compounds-C₂M₂A₁₄ was synthesized via high-temperature solid-state reaction sintering. Effects of firing temperature and Fe₂O₃ addition on the phase composition, fabric and densification evolution of the specimens were investigated. The results show that the C₂M₂A₁₄ is generated by the reaction of CaAl₁₂O₁₉ (CA₆) with spinel at 1 650 °C, and is produced in large quantities at 1 750 °C. The densification evolution is accelerated with the transformation from hexagonal lamellar CA₆ to polyhedron C₂M₂A₁₄ and the appearance of eutectic liquid. The hexagonal plate of (1,1,15) preferred orientation is changed to the rhombohedral of (119) preferred orientation after adding Fe₂O₃, and the densification evolution is promoted, and more dense synthetic products can be obtained at the same firing temperature due to the solid solution strengthening of Fe ions. The apparent porosity, water absorption, and bulk density of C₂M₂A₁₄ (1% Fe₂O₃) specimen fired at 1 780 °C for 3 h are 12.5%, 3.9%, and 3.20 g·cm⁻³, respectively. A high-temperature refractory is obtained.

Keywords: calcium magnesium aluminum oxide; phase composition; fabric; densification evolution

CaO-MgO-Al₂O₃ 三元体系耐火材料在结构和功能方面具有优异性能^[1-3], 如熔点高、密度低、化学稳定性好、抗渣侵蚀性良好、耐高温等优点, 已经成为绿色高温耐火材料研究热点。早在 1916 年, Rankin 等^[4]针对 CaO-MgO-Al₂O₃ 三元体系就展开

了研究, 但在该体系中并未发现任何三元化合物, 而是重点研究了 MgO-Al₂O₃ 和 CaO-MgO 这 2 类二元系统。1995 年, Göbbels 等^[5]在该三元体系中发现了 C₂M₂A₁₄ 三元化合物。同年, Iyi 等^[6]研究结果证实该三元化合物是由具有 A[B₁₂]O₁₉ 的磁铅石型结

收稿日期: 2023-02-02。 修订日期: 2023-03-04。

基金项目: 国家自然科学基金(51572213)。

第一作者: 刘 云(1996—), 女, 博士研究生。

通信作者: 尹洪峰(1965—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2023-02-02. Revised date: 2023-03-04.

First author: LIU Yun (1996—), female, Doctoral candidate.

E-mail: ly08090514@163.com

Correspondent author: YIN Hongfeng (1965—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: yinhongfeng@xauat.edu.cn

构的 $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ (CA_6)和 MgAl_2O_4 (MA)发生反应而得, $\text{C}_2\text{M}_2\text{A}_{14}$ 相属于三方晶系 $R3m$ 空间群。2000 年, De Aza 等^[7]再次确定了 $\text{C}_2\text{M}_2\text{A}_{14}$ 三元化合物的存在, 并且通过 Iyi 等的模型得出其晶胞参数为 $a=5.581\,2(3)\,\text{\AA}$, $c=79.921(5)\,\text{\AA}$ 。目前, $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3$ 系耐火材料的应用研究主要集中在高温行业, 如在精炼钢包座砖、透气砖、包壁、RH 炉浸渍管等^[8]。

$\text{C}_2\text{M}_2\text{A}_{14}$ 材料具有高熔点、低热导率、好的热稳定性等特点, 目前研究则主要集中在其生长机理、致密化行为、力学性能和抗侵蚀性能及其用于发光材料等方面。2015 年, 徐磊等^[3]通过添加 8% CaO 含量, 来提升 $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3$ 三元体系耐火材料在 $1\,000\sim1\,600\,^\circ\text{C}$ 烧成后的致密化程度。2017 年, 尹雪亮等^[1]通过添加 4% (质量分数) La_2O_3 并采用两步烧结法来提高耐火材料的致密度。2019 年, 罗琼等^[9]通过在 $\text{C}_2\text{M}_2\text{A}_{14}$ 材料中添加 0~3% MnO , 由于 Mn^{2+} 的固溶反应和第二相 $\text{Mg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ 的生成, 从而增大了 $\text{C}_2\text{M}_2\text{A}_{14}$ 材料的热膨胀系数和热导率, 并且在 $1\,750\,^\circ\text{C}$ 热处理后的体积密度为 $3.21\sim3.33\,\text{g/cm}^3$, 闭口气孔率在 0.4%~1.1%。同年, 李斌等^[2]用 CaO 、 MgO 、 Al_2O_3 为原料合成三元化合物 $\text{C}_2\text{M}_2\text{A}_{14}$, 研究发现在 $1\,650\,^\circ\text{C}$, MA 和 CA_6 发生固溶反应生成 $\text{C}_2\text{M}_2\text{A}_{14}$; 在 $1\,750\,^\circ\text{C}$, $\text{C}_2\text{M}_2\text{A}_{14}$ 生长为厚片状结构。2018 年, 李斌等^[10]采用热压烧结法制备出致密 $\text{C}_2\text{M}_2\text{A}_{14}$, 其显气孔率、体积密度、弯曲强度、断裂韧性、Vickers 硬度分别为 0.13%、 $3.71\,\text{g/cm}^3$ 、262 MPa、

$2.23\,\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 、12.95 GPa, 在 $50\sim1\,400\,^\circ\text{C}$ 平均线膨胀系数为 $8.92\times10^{-2}/\text{K}^{-1}$, $25\,^\circ\text{C}$ 、 $350\,^\circ\text{C}$ 的热导率值分别为 $23.25\,\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K}^{-1})$ 、 $19.42\,\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K}^{-1})$, 获得了致密的合成产物。2021 年, 段大福等^[11]采用电熔方法生产出了致密 AMC 复相材料, 综合体积密度达到 $3.35\,\text{g/cm}^3$, 吸水率为 1.5%。2017 年, Sasaki T 等^[12]利用固态反应法研究了 Mn^{4+} 掺杂 X-型 $\text{Ca}_2\text{Mg}_2\text{Al}_{28}\text{O}_{46}$ 结构红色荧光粉的发光性能, 发现 $\text{Ca}_2\text{Mg}_2\text{Al}_{28}\text{O}_{46}$ 的光致发光性能是由于 Mn^{4+} 在近紫外光的激发下发生自旋禁阻的 ${}^2\text{E}\rightarrow{}^4\text{A}_2$ 跃迁。为了获得 $\text{C}_2\text{M}_2\text{A}_{14}$ 高温耐火材料, 有必要继续对其在合成过程中的致密化进程及相组成演变进行深入研究, 以便在常压烧结条件下获得致密度较高、吸水率低的高温耐火材料。

本工作以碳酸钙、菱镁矿、煅烧氧化铝为原料, 采用高温固相反应烧结法合成 $\text{C}_2\text{M}_2\text{A}_{14}$, 探讨了烧成温度($1\,500$ 、 $1\,550$ 、 $1\,600$ 、 $1\,650$ 、 $1\,700$ 、 $1\,750\,^\circ\text{C}$ 和 $1\,780\,^\circ\text{C}$)及添加 1% Fe_2O_3 (质量分数)外加剂对其相组成演变、显微结构及致密化进程的影响。

1 实验

1.1 样品制备

以碳酸钙、菱镁矿石及煅烧氧化铝为原料, 通过 X-射线荧光分析法(XRF)分析 3 种原料的化学组成, 如表 1 所示, 在此基础上进行配料, 原料配比见表 2, 外加 1%的 Fe_2O_3 (分析纯, 以 Fe 计: 69.8%~70.1%)。

表 1 原料的化学成分组成

Table 1 Chemical composition of raw materials

w/%

Material	MgO	Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	CaO	Cl	Na_2O	Others	LOI
Magnesite	44.98	0.13	0.43	0.58	1.88	0.00	0.00	0.02	51.95
Calcium carbonate powder	2.07	0.20	0.30	0.05	53.5	0.01	0.00	0.01	43.86
Calcined alumina powder	0.23	97.93	0.22	0.09	0.08	0.00	0.53	0.13	0.40

w—Mass fraction.

表 2 原料配比

Table 2 Ratio of raw material

w/%

Sample	MgCO_3	Al_2O_3	CaCO_3	Fe_2O_3
$\text{C}_2\text{M}_2\text{A}_{14}$	8.86	80.07	11.07	0.00
$\text{C}_2\text{M}_2\text{A}_{14}$ (1% Fe_2O_3)	8.86	80.07	11.07	1.00

按预定原料配比进行混料, 加入 8%的纸浆废液, 困料 24 h, 在 100 MPa 干压成型, 试样大小为 $\phi 10\,\text{mm}\times 10\,\text{mm}$; 成型试样自然干燥 12 h, 并在干燥箱中于 30 、 $60\,^\circ\text{C}$ 和 $90\,^\circ\text{C}$ 分别干燥 3 h, $110\,^\circ\text{C}$ 干燥 24 h。干燥后的试样在 $1\,500$ 、 $1\,550$ 、 $1\,600$ 、 $1\,650$ 、 $1\,700$ 、 $1\,750\,^\circ\text{C}$ 和 $1\,780\,^\circ\text{C}$ 进行 3 h 烧成。

1.2 样品表征

利用 PANalytical Axios 型 X-射线荧光分析仪分析各原料的化学组成, LOI 参照标准 GBT5069—2015 《镁铝系耐火材料化学分析方法》, 灼烧温度 $1\,000\sim1\,100\,^\circ\text{C}$ 。利用 D/Max-2200 型 X-射线衍射仪及 Jade 软件分析样品的物相组成, 实验条件为: Cu 靶 K 辐射源($\lambda=1.540\,6$), 扫描区间 $5^\circ\sim90^\circ$ 。利用 Gemini500 型场发射扫描电子显微镜对试样进行显微结构表征。利用 METTLER TGA/DSC 3+型热分析仪对物料进行综合热分析, 测试条件为: 空气气氛下, 温度在 $25\sim1\,550\,^\circ\text{C}$, 加热速率为 $10(^\circ)/\text{min}$ 。利用

ThermoFisher Talos F200X 型场发射透射电子显微镜对试样进行明场像、高分辨像、选区电子衍射分析。

2 结果与讨论

2.1 物料综合热分析

图 1 为 $\text{C}_2\text{M}_2\text{A}_{14}$ 坯料的综合热分析结果。由图 1 可见, 试样在 25~800 °C 存在质量损失现象。初始质量损失(25~459 °C)的原因是吸附水的去除及纸浆废液的烧失。在 459~643 °C 发生吸热反应, 同时 TG 曲线质量损失率为 4.5%, 该温度段发生质量损失现象是由于在加热过程中碳酸镁发生分解反应放出 CO_2 气体。在 643~796 °C 发生吸热反应, 此时, 分析 TG 曲线, 质量损失率为 5.3%, 该温度段发生质量损失现象是由于在加热过程中碳酸钙发生分解反应放出 CO_2 气体。在 996~1 057 °C 发生放热反应, 其原因是 CaO 与 Al_2O_3 发生反应生成 CaAl_2O_4 。在

1 057~1 134 °C 发生放热反应, 其原因是少量 CaAl_2O_4 与多余 Al_2O_3 发生反应生成 CaAl_4O_7 。在 1 134~1 272 °C 发生放热反应, 其原因是 CaAl_4O_7 与多余 Al_2O_3 发生反应生成 $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ 。在 1 272~1 333 °C 发生放热反应, 其原因是 MgO 与 Al_2O_3 发生反应生成 MgAl_2O_4 ^[2, 13-14]。在 1 333 °C 以后, 试样内部发生剧烈反应, 有 CA_6 和 MA 大量生成。

2.2 试样的致密化进程、相组成演变及显微结构

2.2.1 $\text{C}_2\text{M}_2\text{A}_{14}$ 试样 在 1 500~1 780 °C, 随着温度的升高, $\text{C}_2\text{M}_2\text{A}_{14}$ 试样的显气孔率、吸水率及体积密度的变化如图 2 所示。试样在 7 个温度点保温 3 h 的 XRD 谱如图 3 所示, 试样显微结构变化及能谱分析如图 4 所示。由图 2 可见, 随着温度的升高, $\text{C}_2\text{M}_2\text{A}_{14}$ 试样的显气孔率、吸水率逐渐降低, 体积密度逐渐增加。由图 3 可以看出, 在 1 500~1 600 °C, 烧成试样中存在 CA_6 、 MA 及少量 Al_2O_3 、 CA_2 相。在 1 650 °C, 试样中主晶相为 CA_6 、 MA , 检测到少

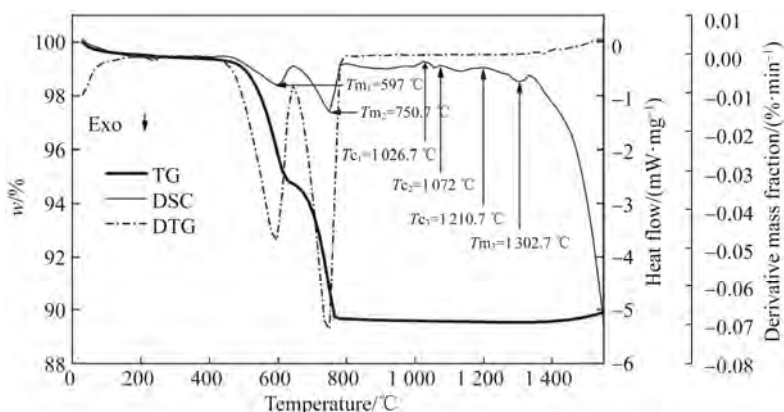


图 1 $\text{C}_2\text{M}_2\text{A}_{14}$ 坯料的 TG、DTG 和 DSC 曲线

Fig. 1 TG, DTG and DSC curves of $\text{C}_2\text{M}_2\text{A}_{14}$ precursor

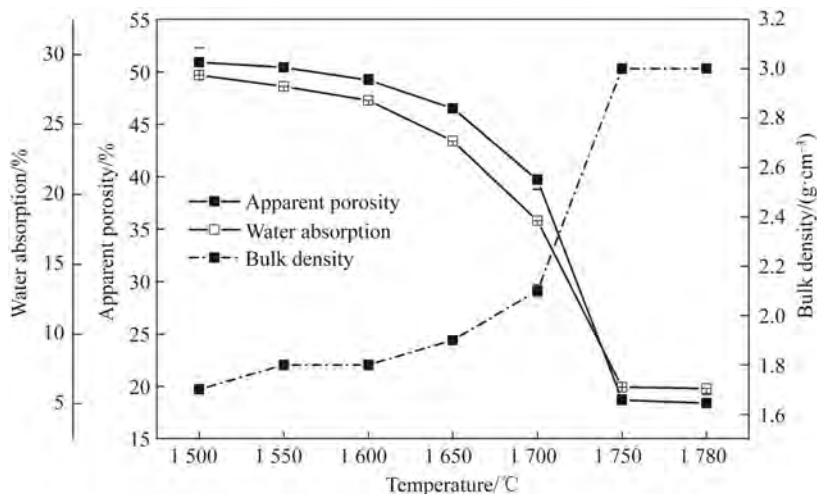
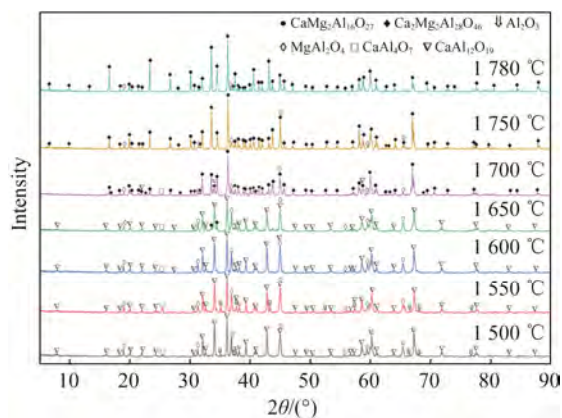
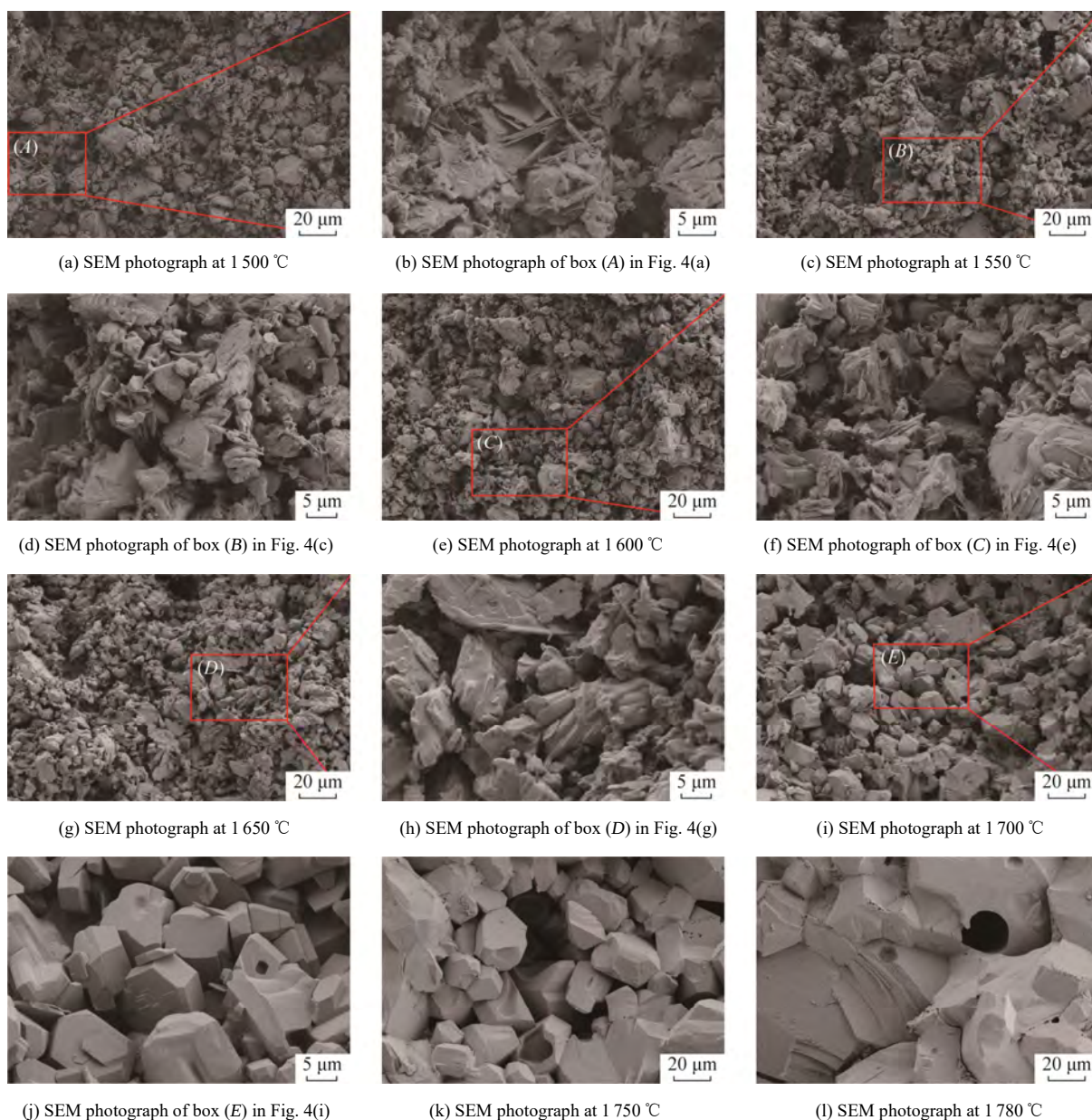


图 2 $\text{C}_2\text{M}_2\text{A}_{14}$ 试样显气孔率、吸水率、体积密度随烧成温度的变化

Fig. 2 Variations of apparent porosity, water absorption and bulk density of $\text{C}_2\text{M}_2\text{A}_{14}$ specimens with firing temperatures

图3 不同烧成温度下 $C_2M_2A_{14}$ 试样的 XRD 谱Fig. 3 XRD patterns of $C_2M_2A_{14}$ specimens fired at different firing temperatures

量 $C_2M_2A_{14}$ 相, 结合图4观察到, 在 1500~1600 °C 之间, 试样中晶体结构大多为长条状或板状晶体的 CA_6 相及颗粒状晶体的 MA 相, 由于大量板状晶体的存在不利于试样实现致密化, 因此在这3个温度点下, 试样内部存在气孔, 显气孔率分别为 52.0%、51.3%、50.3%。当温度升至 1650 °C 时, 虽然板状晶体依然存在, 但此时的气孔率相对 1500~1600 °C, 有所降低, 显气孔率为 46.5%, 吸水率为 23.8%, 体积密度为 1.94 g/cm^3 , 这是由于薄片状晶体 CA_6 均匀地与颗粒状晶体 MA 相互结合, 致使板状晶体的厚度逐渐变厚, 成为六方板状晶簇, 这种现象随着温度的升高, 其程度不断加深。当温度到达 1700 °C

图4 不同烧成温度下保温 3 h 的 $C_2M_2A_{14}$ 试样显微结构 SEM 照片Fig. 4 SEM photos of $C_2M_2A_{14}$ specimens at different firing temperature for 3 h

时, $\text{C}_2\text{M}_2\text{A}_{14}$ 相为主晶相, CA_6 和 MA 为次晶相, 并且衍射峰强度降低, 由此推断出, CA_6 与 MA 发生反应生成三元化合物 $\text{C}_2\text{M}_2\text{A}_{14}$, 反应方程式如式(1)所示。在该温度点, 尽管 $\text{C}_2\text{M}_2\text{A}_{14}$ 相含量大幅增加, 但试样体积密度较 1650°C 变化并不明显, 未实现良好的致密化, 此时显气孔率为 39.7%, 吸水率为 18.1%, 体积密度为 2.07 g/cm^3 。结合图 4 分析可知: 由于 $\text{C}_2\text{M}_2\text{A}_{14}$ 相的晶体结构发育并不完整, 当温度到达 1750°C 时, 试样内部主晶相 $\text{C}_2\text{M}_2\text{A}_{14}$ 峰位并未发生变化, 但峰强变强, 晶粒尺寸相继增大, 并出现低共熔相, 此时试样的致密化进程加快, 显气孔率、吸水率大幅降低, 相比较 $1500\sim 1700^\circ\text{C}$ 温度段变化明显, 此时显气孔率为 18.7%, 吸水率为 6.2%, 体积密度为 3.06 g/cm^3 。当温度升到 1780°C 时, 三元化合物分布更加均匀, 晶粒尺寸生长更加明显, 使六方板状晶体 CA_6 转化为多面体 $\text{C}_2\text{M}_2\text{A}_{14}$,

致密化进程加快, 显气孔率降至 18.4%, 吸水率降至 6.1%, 在该温度, 三元化合物的最强衍射峰峰位在(1,1,15)晶面出现。

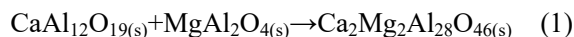


表 3 为 $\text{C}_2\text{M}_2\text{A}_{14}$ 试样中同种物相在不同温度下的最强衍射峰位峰高值的变化情况。由表 3 可以看出, 随着温度的升高, CA_6 (220)晶面的峰高度值降低, MA (311)晶面的衍射峰高度也逐渐减少, 直至 CA_6 相特征峰消失, 1650°C 时, 三元化合物 $\text{C}_2\text{M}_2\text{A}_{14}$ 相在(0,1,26)晶面出现, 之后随着温度的升高, $\text{C}_2\text{M}_2\text{A}_{14}$ (1,1,15)晶面的衍射峰高度逐渐增加, 进一步推测出 CA_6 与 MA 发生反应生成三元化合物 $\text{C}_2\text{M}_2\text{A}_{14}$ 。

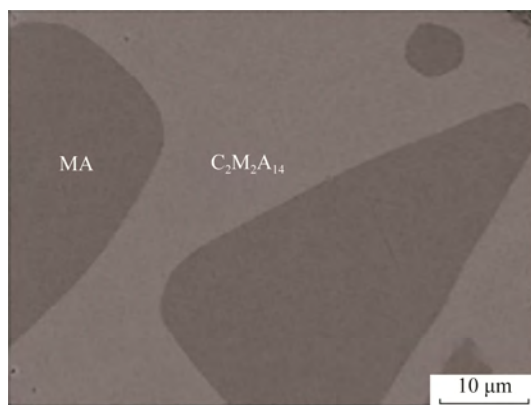
图 5 为 $\text{C}_2\text{M}_2\text{A}_{14}$ 试样在 1750°C 保温 3 h 抛光后试样表面的背散射电子显微镜图像和 EDS 电子能谱结果。由图 5 可知, 尺寸较大的晶粒为三元化合

表 3 $\text{C}_2\text{M}_2\text{A}_{14}$ 试样中同种物相在不同温度下的最强衍射峰位峰高值的变化情况

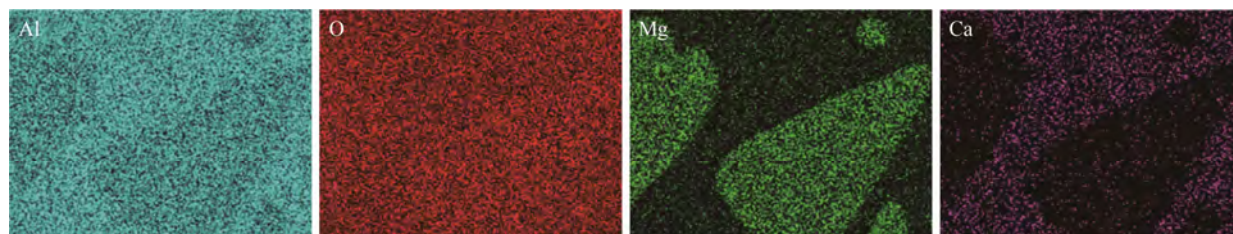
Table 3 Trend of highest diffraction peak peak values of the same phase in the $\text{C}_2\text{M}_2\text{A}_{14}$ specimen at different temperatures

Specimens	Strongest peak height value						
	1500°C	1550°C	1600°C	1650°C	1700°C	1750°C	1780°C
Al_2O_3 (220)	43	105	0	0	0	0	0
CA_2 ($\bar{3}11$)	31	64	23	22	20	0	0
CA_6 (114)	508	474	498	417	0	0	0
MA (311)	251	230	259	234	65	82	44
$\text{C}_2\text{M}_2\text{A}_{14}$	0	0	0	82 (0,1,26)	566 (1,1,15)	717 (1,1,15)	746 (1,1,15)

Figures in the table are strongest peak height value; (*hkl*) is the indices of lattice planes corresponding to the diffraction peak.



(a) SEM photograph at 1750°C



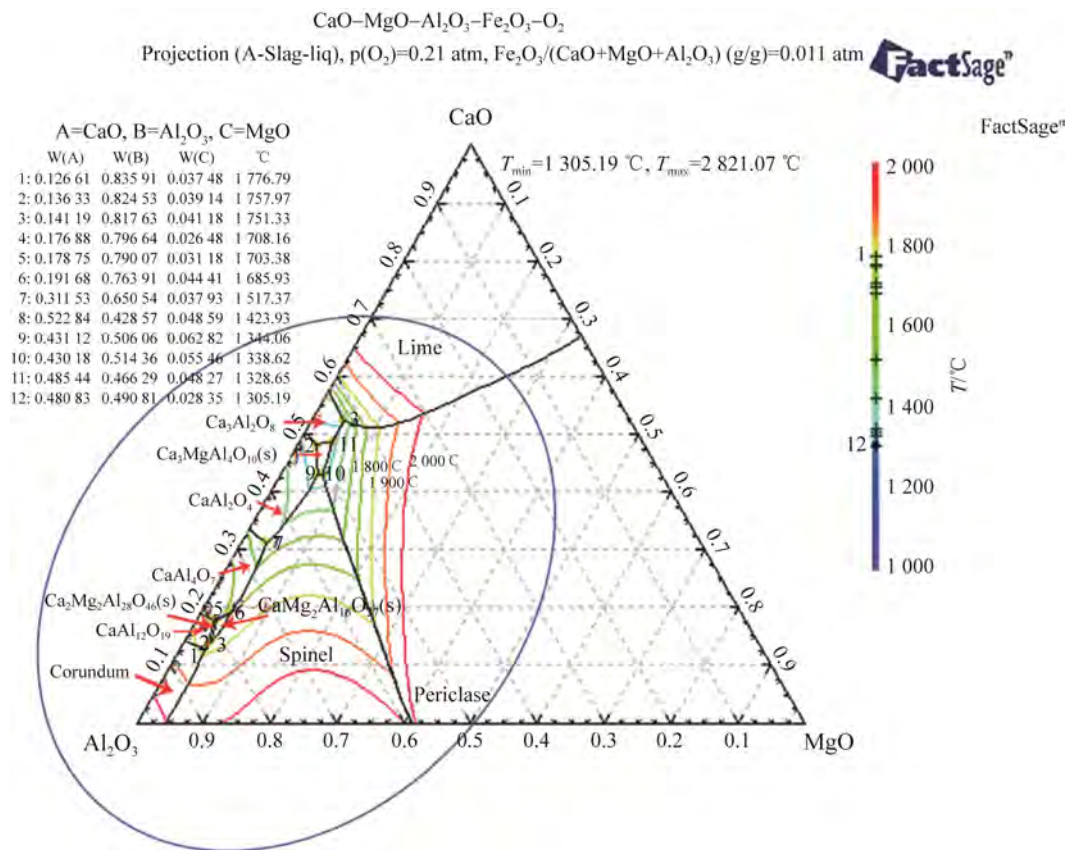
(b) EDS spectrum of Fig. 5(a)

图 5 $\text{C}_2\text{M}_2\text{A}_{14}$ 抛光试样的能谱和背散射分析

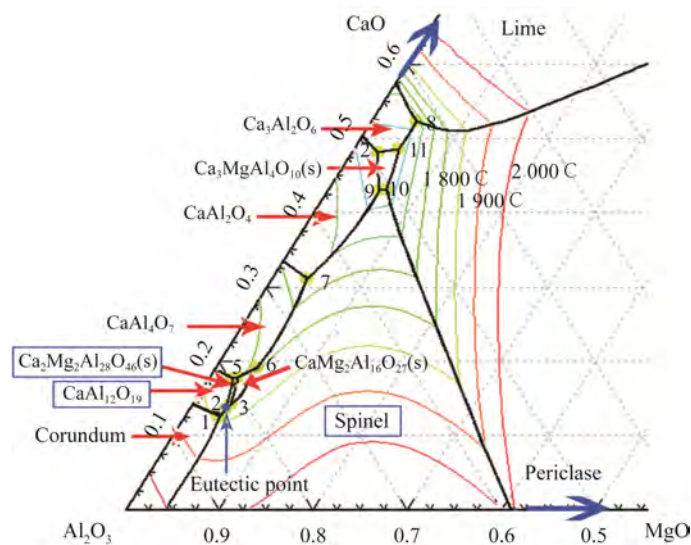
Fig. 5 Energy spectra and backscattering analysis of polished $\text{C}_2\text{M}_2\text{A}_{14}$ specimens

物 $C_2M_2A_{14}$ ，在大晶粒的内部存在 MA 相，即三元化合物 $C_2M_2A_{14}$ 中包裹着 MA 相，该结果与 XRD 谱结果吻合。由文献[15]可知，MA 相的熔点高达 $2\,135\,^{\circ}\text{C}$ ，具有良好的耐高温使用性能。

图 6 为 $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3$ 三元体系相图。由图 6 可见， CA_6 、MA 和 $C_2M_2A_{14}$ 三相点为点 2，温度为 $1\,758\,^{\circ}\text{C}$ ，由此可以推断，烧成温度达到 $1\,780\,^{\circ}\text{C}$ 试样致密化进程加快，与高温下液相参与有关。



(a) Ternary phase diagram of $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3$ with 1% Fe_2O_3



(b) is higher magnification of the Aluminum-rich area of Fig. 6(a)

图 6 Factsage 7.1 绘制的三元相图

Fig. 6 Ternary phase diagram figured by Factsage 7.1

2.2.2 引入 1% Fe_2O_3 的 $\text{C}_2\text{M}_2\text{A}_{14}$ 试样 当向三元化合物 $\text{C}_2\text{M}_2\text{A}_{14}$ 物料中额外引入 1% Fe_2O_3 后, 烧成试样致密度变化趋势如图 7 所示。由图 7 可见, 随着温度的升高, 试样的显气孔率、吸水率逐渐减小, 体积密度逐渐增加, 但与未加 Fe_2O_3 试样的致密化程度(图 2)相比, 在 1 500~1 650 $^{\circ}\text{C}$, Fe_2O_3 的引入对试样致密化影响并不明显, 这是由于温度较低时离子扩散速度较慢、烧结活性较差导致。图 8 为不同温度下 $\text{C}_2\text{M}_2\text{A}_{14}$ (1% Fe_2O_3) 试样的 XRD 谱。由图 8 和图 3 可见, 在 1 500~1 550 $^{\circ}\text{C}$, $2\theta=67.5^{\circ}$ 附近, 图 3 中 CA_6 峰位 2 侧检测到 Al_2O_3 相, 而图 8 中 CA_6 峰位 2 侧未检测到 Al_2O_3 相, 而检测到 $\text{MgAl}_{1.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_4$ 相。当温度达到 1 700 $^{\circ}\text{C}$ 时, 显气孔率为 37.1%, 吸水率为 16.2%, 体积密度为 2.29 g/cm^3 ; 当温度达到 1 750 $^{\circ}\text{C}$, 与未加 Fe_2O_3 试样相比, 显气孔率、吸水率及体积密度变化明显, 显气孔率由 18.7% 下降为 15.2%, 吸水率由 6.2% 下降为 4.8%, 体积密度由 3.06 g/cm^3 上升为 3.14 g/cm^3 ; 当烧成温度升高到 1 780 $^{\circ}\text{C}$ 时, 与未加 Fe_2O_3 试样相比, 试样实现了良好的致密化, 显气孔率及吸水率更低, 此时显气孔率为 12.5%, 吸水率为 3.9%, 体积密度为 3.20 g/cm^3 。参阅文献[10–11]可知, 采用热压烧结制备方法获得三元化合物 $\text{C}_2\text{M}_2\text{A}_{14}$ 的显气孔率为 0.13%, 体积密度为 3.71 g/cm^3 ; 段大福等采用电熔法获得的 AMC 复相材料, 体积密度为 3.35 g/cm^3 , 吸水率为 1.5%。经对比发现, 采用一步无压烧结法, 外加 1% Fe_2O_3 , 经 1 780 $^{\circ}\text{C}$ 保温 3 h 制备的 $\text{C}_2\text{M}_2\text{A}_{14}$ 试样的较为致密, 获得了一种轻量高温耐火材料, 几种不同制备方法获得试样的基本理化指标对比见表 4。

结合衍射结果分析, 在 1 500~1 650 $^{\circ}\text{C}$, 由于 Fe^{3+} 的引入, 置换了 MgAl_2O_4 中的一小部分 Al^{3+} , 此时检测到试样中主晶相为 CA_6 相、 $\text{MgAl}_{1.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_4$ 相及少量 CA_2 相, 与图 3 相比, 同样在 1 650 $^{\circ}\text{C}$, 检测到少量三元化合物 $\text{C}_2\text{M}_2\text{A}_{14}$ 。当温度上升到 1 700 $^{\circ}\text{C}$, 检测到试样主晶相为 $\text{C}_2\text{M}_2\text{A}_{14}$, 由此推测, 大量 CA_6 相与尖晶石反应生成 $\text{C}_2\text{M}_2\text{A}_{14}$ 。当温度到达 1 750 $^{\circ}\text{C}$, 检测到 $\text{Mg}(\text{FeAl})\text{O}_4$ 尖晶石相, 并发现 $\text{C}_2\text{M}_2\text{A}_{14}$ 相的衍射峰更尖锐、峰强更强, 说明 Fe_2O_3 的引入有利于试样的烧结。当外加 1% Fe_2O_3 后, 由于 Fe^{3+} 半径略大于 Al^{3+} 的半径, 因此, Fe^{3+} 置换了 MgAl_2O_4 中的一部分 Al^{3+} , 生成 $\text{Mg}(\text{FeAl})\text{O}_4$ 尖晶石, 形成有限置换型固溶体, 从而起到了活化晶格的作用, 进一步提高了物料反应活性, 并且 Fe_2O_3 的添加有利于提高晶体的发育程度, 使菱面体 $\text{C}_2\text{M}_2\text{A}_{14}$ 晶体沿着 c 轴的方向生长, 促进了试样的烧结, 有利于试样致密化。随着温度升高至 1 780 $^{\circ}\text{C}$, 与图 3 中相同温度下的衍射峰相比, 峰强明显增大, 最显著的变化是, 三元化合物最强峰的位置发生了变化, 在 2θ 约为 33.58 $^{\circ}$, 特征衍射峰强度显著增强, 此时衍射峰高度值为 1 050, 对应 (119) 晶面, 通过查找 PDF 卡片知, 晶面间距 $d=2.6570$; 而未加 Fe_2O_3 试样的最强峰位在 2θ 约为 36.26 $^{\circ}$, 峰高度值为 746, 对应 (1,1,15) 晶面, 通过查找 PDF 卡片知, 晶面间距 $d=2.4670$, 为了进一步验证, 对三元化合物 $\text{C}_2\text{M}_2\text{A}_{14}$ 进行了晶格条纹和选区电子衍射的测定, 图 9 中晶格条纹测得晶面间距 $d=0.247\text{ nm}$, 该晶面间距与 (1,1,15) 晶面间距相符合, 通过对比 2 类试样的晶面间距发现, $\text{C}_2\text{M}_2\text{A}_{14}$

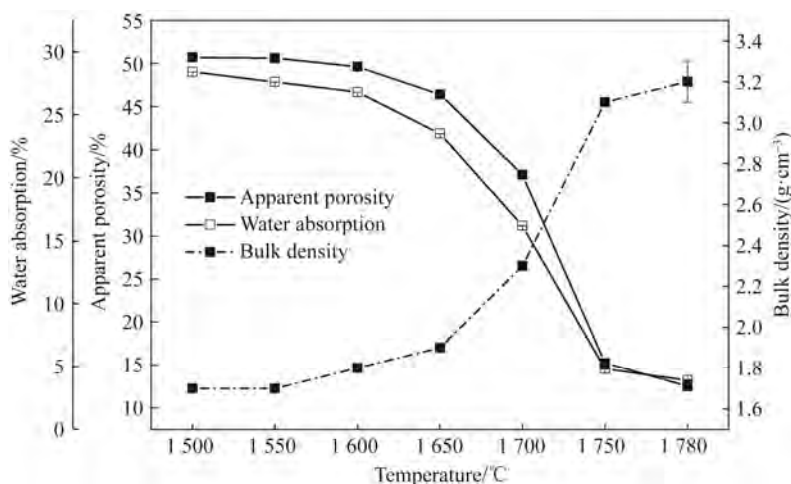


图 7 $\text{C}_2\text{M}_2\text{A}_{14}$ (1% Fe_2O_3) 试样的显气孔率、吸水率、体积密度随烧成温度变化曲线

Fig. 7 Variations of apparent porosity, water absorption and bulk density of $\text{C}_2\text{M}_2\text{A}_{14}$ (1% Fe_2O_3) specimens with firing temperatures

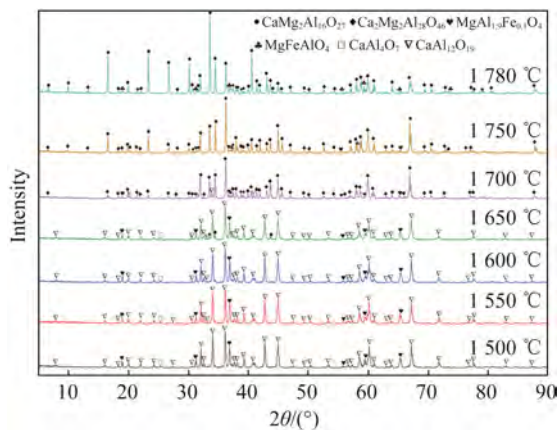


图 8 不同烧成温度下 $C_2M_2A_{14}$ (1% Fe_2O_3) 试样的 XRD 谱
Fig. 8 XRD patterns of $C_2M_2A_{14}$ (1% Fe_2O_3) specimens at different firing temperatures

(1% Fe_2O_3) 试样的 d 值大于 $C_2M_2A_{14}$ 试样, 即添加 Fe_2O_3 增大了晶体的晶面间距, 而晶面间距最大的晶面通常是原子的密排面。

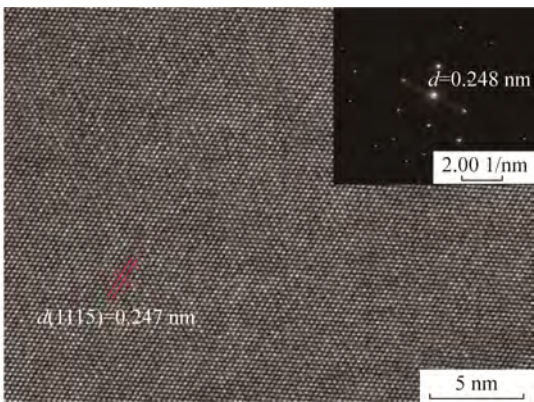
表 5 为 $C_2M_2A_{14}$ (1% Fe_2O_3) 试样中同种物相在不同温度下的最强衍射峰位峰高值的变化趋势, 表 5 中数字代表衍射峰高度值, 同时标明了最强衍射峰的晶面指数(hkl)。由表 5 可知, 随着温度的升高, 试样内部各物相 XRD 衍射峰高值的相对变化, CA_6 (114) 晶面的衍射峰高度降低; MFA (311) 晶面的衍射峰高度值下降; 1 650 °C 时三元化合物 $C_2M_2A_{14}$ 在 (0,1,28) 晶面开始生成, 随着温度升高至 1 700 °C 与 1 750 °C 时, 在 (1,1,15) 晶面的衍射峰为最强峰, 当温度达到 1 780 °C, 三元化合物的最强衍射峰峰位发

表 4 试样基本理化指标
Table 4 Basic physicochemical index of specimens

Specimens	Fabrication methods	Physicochemical index		
		Apparent porosity/(g·cm ⁻³)	Water absorption/%	Bulk density/%
$C_2M_2A_{14}$ ^[10]	Hot-pressing	0.13		3.71
AMC ^[11]	Electric smelting		1.5	3.35
$C_2M_2A_{14}$	Pressureless reaction sintering	18.4	6.1	3.06
$C_2M_2A_{14}$ (1% Fe_2O_3)	Pressureless reaction sintering	12.5	3.9	3.20



(a) TEM photograph



(b) HRTEM and SAED photograph

图 9 1 780 °C 保温 3 h 的 $C_2M_2A_{14}$ 试样 TEM 照片

Fig. 9 TEM photos of $C_2M_2A_{14}$ specimens at 1 780 °C for 3 h

表 5 $C_2M_2A_{14}$ (1% Fe_2O_3) 试样中同种物相在不同温度的最强衍射峰位峰高值的变化趋势

Table 5 Trend of the highest diffraction peak peak values of the same phase in the $C_2M_2A_{14}$ (1% Fe_2O_3) specimen at different temperatures

Specimens	Strongest peak height value						
	1 500 °C	1 550 °C	1 600 °C	1 650 °C	1 700 °C	1 750 °C	1 780 °C
CA_2 ($\bar{3}11$)	23	27	21	20			
CA_6 (114)	435	420	387	320	70		
MFA (311)	263	252	275	225	44	16	64
$C_2M_2A_{14}$				32 (0,1,28)	242 (1,1,15)	318 (1,1,15)	1 050 (1,1,9)

Figures in the table are strongest peak height value; (hkl) is the indices of lattice planes corresponding to the diffraction peak.

生了变化,处在(119)晶面,并且在该温度点下,对比未加 Fe_2O_3 试样的最强峰峰高度值大幅上升,即三元化合物的含量显著增多。

当外加 1% Fe_2O_3 后, $\text{C}_2\text{M}_2\text{A}_{14}$ 试样的显微结构如图 10 所示,随着温度的升高,在同等温度下,与未加 Fe_2O_3 试样的显微结构相比,试样的气孔有所减少。由于 $\text{C}_2\text{M}_2\text{A}_{14}$ 具有磁铅石型结构,因此晶体沿着 c 轴的生长受限,而 Fe^{3+} 起到活化晶格的作用,从而促进晶粒生长及试样烧结。

图 11 为添加 Fe_2O_3 试样在 1750 °C 保温 3 h 抛光

后试样表面的背散射电子显微镜图像和 EDS 电子能谱图结果。由图 11 可以看出,1750 °C 时试样的主晶相为三元化合物 $\text{C}_2\text{M}_2\text{A}_{14}$,次晶相为 $\text{Mg}(\text{FeAl})\text{O}_4$,其中黑色区域为 $\text{Mg}(\text{FeAl})\text{O}_4$ 相,灰色区域为 $\text{C}_2\text{M}_2\text{A}_{14}$ 相。并且从 Fe 元素的分布来看,引入的 Fe^{3+} 均匀地固溶在晶体内。引入 1% Fe_2O_3 后,当烧成温度为 1780 °C 时,由图 8 可见,与 1750 °C 时烧成试样相比最强峰发生变化,由(1,1,15)晶面变为(119),说明择优取向发生变化,由原来不利于致密化板状交错排列,变为菱面体排列,从而利于致密化。

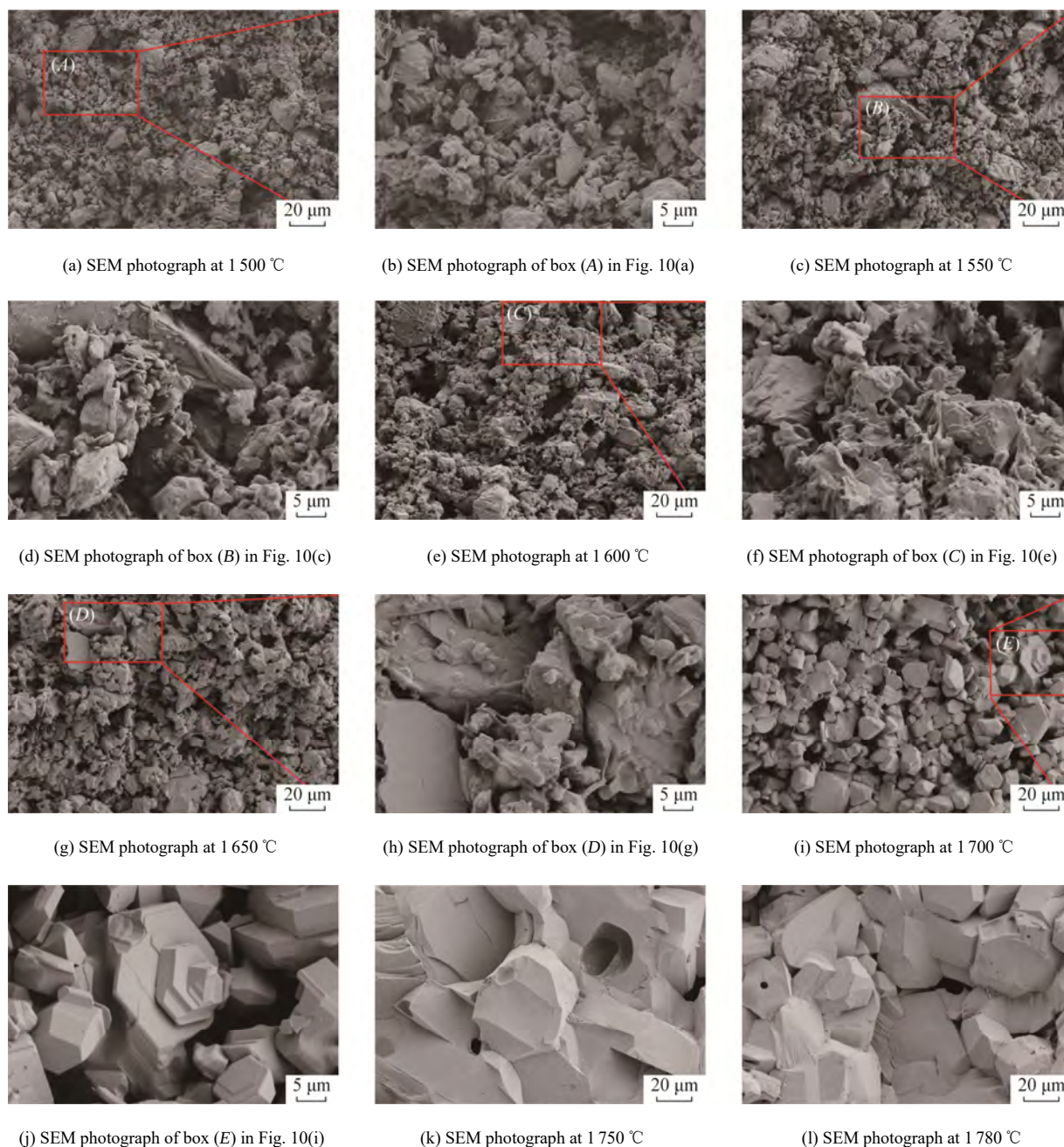
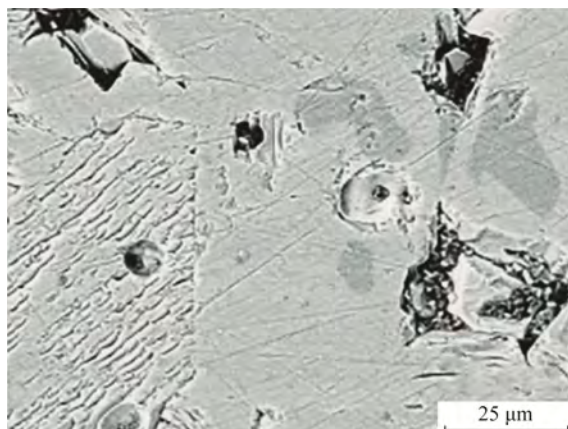
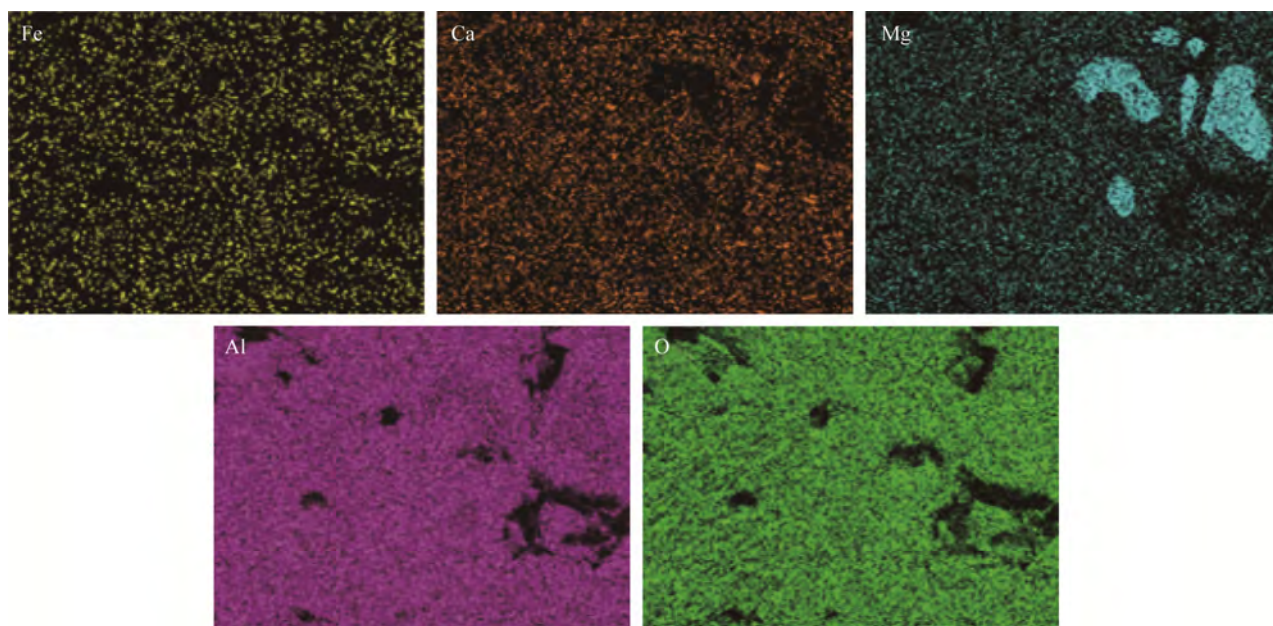


图 10 不同烧成温度保温 3 h 的 $\text{C}_2\text{M}_2\text{A}_{14}$ (1% Fe_2O_3) 试样显微结构照片

Fig. 10 SEM photos of $\text{C}_2\text{M}_2\text{A}_{14}$ (1% Fe_2O_3) specimens at different firing temperature for 3 h



(a) SEM photograph at 1750 °C



(b) EDS spectrum of Fig. 11(a)

图 11 $C_2M_2A_{14}$ (1% Fe_2O_3) 抛光试样的能谱和背散射分析Fig. 11 Energy spectrum and backscattering analysis of polished $C_2M_2A_{14}$ (1% Fe_2O_3) specimens

3 结论

1) 在 1 500~1 650 °C 之间, 试样中的主晶相为 CA_6 及尖晶石, 在 1 650 °C, CA_6 和尖晶石反应生成 $C_2M_2A_{14}$, 在 1 750 °C, $C_2M_2A_{14}$ 大量生成, 随着由六方板状 CA_6 转化为多面体 $C_2M_2A_{14}$ 以及低共熔液相的出现, 致密化进程加快。

2) 添加 1% Fe_2O_3 后, 由原来(1,1,15)晶面择优取向六方板状转变为(119)晶面择优取向的菱面体; 同时由于 Fe^{3+} 置换了 $MgAl_2O_4$ 中一部分 Al^{3+} , 生成 $Mg(FeAl)O_4$, 起到活化晶格的作用, 促进晶粒生长及试样烧结, 有利于磁铅石型 $C_2M_2A_{14}$ 晶体沿着 c 轴的方向生长。这 2 个因素共同促进了试样的致

密化进程, 经 1 780 °C 保温 3 h 煅烧制备的 $C_2M_2A_{14}$ (1% Fe_2O_3) 试样, 显气孔率为 12.5%、吸水率为 3.9%、体积密度为 3.20 g/cm^3 , 获得了一种高温耐火材料。

参考文献:

- [1] 尹雪亮, 陈敏, 王楠, 等. 精炼钢包用 Al_2O_3 - MgO - CaO 系复相耐火材料的研发[J]. 钢铁研究学报, 2017, 29(10): 781–786.
YIN Xueliang, CHEN Min, WANG Nan, et al. J Iron Steel Res (in Chinese), 2017, 29(10): 781–786.
- [2] LI B, CHEN H Y, CHEN J H, et al. Preparation, growth mechanism and slag resistance behavior of ternary $Ca_2Mg_2Al_28O_{46}(C_2M_2A_{14})$ [J]. Int J Appl Ceram Technol, 2019, 16(3): 1126–1137.
- [3] XU L, JIN L Y, YIN X L, et al. Densification and mechanical properties of reaction sintered Al_2O_3 - MgO - CaO refractory[M]// Characterization of Minerals, Metals, and Materials 2015. Cham:

- Springer International Publishing, 2015: 337–343.
- [4] RANKIN G A, MERWIN H E. The ternary system $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3$ [J]. The geophysical laboratory of the Carnegie Institution of Washington, D.C, 1916: 568–588.
- [5] GÖBBELS M, WOERMANN E, JUNG J. The Al-rich part of the system $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ [J]. *J Solid State Chem*, 1995, 120(2): 358–363.
- [6] IYI N, GÖBBELS M, MATSUI Y. The Al-rich part of the system $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ [J]. *J Solid State Chem*, 1995, 120(2): 364–371.
- [7] AZA A H, IGLESIAS J E, PENA P, et al. Ternary system $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-CaO}$: part II, phase relationships in the subsystem $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgAl}_2\text{O}_4\text{-CaAl}_4\text{O}_7$ [J]. *J Am Ceram Soc*, 2004, 83(4): 919–927.
- [8] LONG B, ANDREAS B, XU G Y. Thermodynamic evaluation and properties of refractory materials for steel ladle purging plugs in the system $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-CaO}$ [J]. *Ceram Int*, 2016, 42(10): 11930–11940.
- [9] 罗琼, 顾华志, 黄奥, 等. MnO 对 $\text{Ca}_2\text{Mg}_2\text{Al}_{28}\text{O}_{46}$ 材料结构和性能的影响[J]. *硅酸盐学报*, 2019, 47(5): 679–684.
- LUO Qiong, GU Huazhi, HUANG Ao, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2019, 47(5): 679–684.
- [10] LI B, LI G Q, CHEN H Y, et al. Physical and mechanical properties of hot-press sintering ternary CM_2A_8 ($\text{CaMg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27}$) and $\text{C}_2\text{M}_2\text{A}_{14}$ ($\text{Ca}_2\text{Mg}_2\text{Al}_{28}\text{O}_{46}$) ceramics[J]. *J Adv Ceram*, 2018, 7(3): 229–236.
- [11] 段大福, 陈俊红, 李师程, 等. 电熔法合成致密 AMC 复相材料[C]//2021 年全国耐火原料学术交流会论文集. 重庆, 2021: 30–36.
- [12] SASAKI T, FUKUSHIMA J, HAYASHI Y, et al. Synthesis and photoluminescence properties of Mn^{4+} -doped magnetoplumbite-related aluminate X-type $\text{Ca}_2\text{Mg}_2\text{Al}_{28}\text{O}_{46}$ and W-type $\text{CaMg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27}$ red phosphors[J]. *Ceram Int*, 2017, 43(9): 7147–7152.
- [13] WANG Y L, LI X C, ZHU B Q, et al. Microstructure evolution during the heating process and its effect on the elastic properties of CAC-bonded alumina castables[J]. *Ceram Int*, 2016, 42(9): 11355–11362.
- [14] SIMONIN F, OLAGNON C, MAXIMILIEN S, et al. Thermomechanical behavior of high-alumina refractory castables with synthetic spinel additions[J]. *J Am Ceram Soc*, 2004, 83(10): 2481–2490.
- [15] CHEN J H, YAN M W, SU J D, et al. Controllable preparation of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ (AMC) composite with improved slag penetration resistance[J]. *Int J Appl Ceram Technol*, 2016, 13(1): 33–40.