

添加剂对铝矾土陶瓷砂的表面形貌和破碎率的影响

潘龙¹, 房宇¹, 张雅丹², 赵彦乐¹, 刘越¹

(1. 东北大学材料科学与工程学院, 辽宁沈阳 110819; 2. 彰武县联信铸造硅砂有限公司, 辽宁阜新 123200)

摘要: 以铝矾土为原料, MgO和钙长石为添加剂, 通过造粒、烧结制备铝矾土陶瓷砂, 对比添加0、1%、2%和3%MgO和2%MgO+6%钙长石复合添加剂的铝矾土陶瓷砂, 研究了不同MgO添加量和MgO+钙长石复合添加剂对铝矾土陶瓷砂的表面形貌和破碎率的影响。研究发现, MgO的加入能细化莫来石晶粒尺寸, MgO在1 200 °C以上会与铝矾土生成镁铝尖晶石和堇青石, 这种分布在晶界周围的固体颗粒存在“钉扎”莫来石晶界的作用, 从而抑制莫来石晶粒的长大; 但MgO的加入并不能明显增加玻璃相, 而钙长石的加入可显著增加玻璃相, 一方面促进了烧结反应的进行, 另一方面填补了陶瓷砂表面的孔隙。试验结果表明, 在1 350 °C下保温2 h烧结条件下, 添加2%MgO+6%钙长石的陶瓷砂表面孔隙基本消除, 同时其破碎率仅为0.92%。

关键词: 铝矾土陶瓷砂; 烧结; 表面形貌; MgO; 钙长石

作者简介:

潘龙(1993-), 男, 硕士生, 研究方向为人造球形砂研究与应用。电话: 024-83682551, E-mail: 18304083803@163.com

通讯作者:

刘越, 男, 教授。研究方向为新型铸造造型材料、铸造耐磨材料。电话: 024-83682551, E-mail: dbdx555@163.com

中图分类号: TG242

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977(2019)01-0053-07

收稿日期:

2018-08-07 收到初稿,
2018-09-28 收到修订稿。

据统计, 我国铸件产量自2001年起就位居世界第一。2016和2017年, 铸件产量高达4 720和4 940万吨, 原砂用量巨大。传统的铸造工艺中硅砂用量占95%以上, 但硅砂天生有诸多缺陷, 如角形系数大、再生性能差、在573 °C存在 $\beta \rightarrow \alpha$ 的相变等; 而锆砂、铬铁矿砂等优质天然砂储量有限、价格昂贵, 限制了其应用。人造球形砂不仅性能优异^[1], 易于再生^[2], 而且相对于锆砂等价格低。

目前人造球形砂主要还是熔融陶瓷砂^[3]。熔融陶瓷砂以电熔-喷吹的方式制备, 电熔温度高, 能耗大, 成本高^[4]。而采用烧结法代替电熔法来制备烧结陶瓷砂将大幅度降低能耗。烧结陶瓷砂从最早1913年美国的S. J. Hayde利用回转窑煅烧制得的页岩陶瓷砂用于建筑行业至今已有100多年时间^[5]。20世纪70年代, 美国人以铝矾土和氧化锆为原料制得高强度烧结陶瓷砂并开始用于水力压裂行业^[6]。近年来, 国内外也有许多学者对烧结陶瓷砂进行了研究, 冯伟乐^[7]等人以焦宝石为主要原料, 经造粒后在1 420 °C烧结制备得到20/40陶粒, 其体积密度为1.56 g/cm³, 在52 MPa闭合压力下的破碎率为6.32%; 刘运连^[8]利用高铁铝土矿制备高强度石油压裂支撑剂, 经过造粒工艺参数优化, 陶粒成球率能达到48.5%, 在1 420 °C下保温2 h制得的陶粒体积密度为1.85 g/cm³, 69 MPa闭合压力下的破碎率为3.69%。由于陶瓷砂的耐火度、烧结温度与Al₂O₃含量成正比, 为了降低烧结温度, 周毅^[9]在阳泉特级铝矾土中添加轻质MgO, 在1 450 °C下保温4 h制得的镁铝尖晶石球形陶瓷砂体密度为1.78 g/cm³, 52 MPa闭合压力下的破碎率为5.34%。秦麟卿^[10]研究了透辉石(CaMgSi₂O₆)添加剂对90%氧化铝瓷球显微结构和耐磨性的影响, 发现透辉石添加剂的引入使晶粒更加均匀细小, 提高了瓷球的强韧性和耐磨性。王欣^[11]研究了TiO₂、MgO的添加量和烧结温度对Al₂O₃材料显微结构和致密度的影响, 发现与单纯添加TiO₂的Al₂O₃材料相比, MgO的加入细化了Al₂O₃的晶粒。目前人们所研究的烧结陶瓷砂几乎都用作石油压裂支撑剂, 其最重要的性能考核指标是抗压强度, 而铸造用陶瓷砂对强度性能要求不高, 主要考核陶瓷砂的圆球度和表面形貌, 要求表面不存在通孔, 因为陶瓷砂表面

形貌会影响型砂的强度、溃散性和粘结剂加入量、发气性等多个性能指标。田玉明^[12]以二级铝矾土为主要原料,研究了不同含量钙长石对刚玉-莫来石质陶粒支撑剂烧结性能的影响,发现钙长石的加入可在铝矾土烧结过程中形成液相,增强了铝矾土烧结制品的致密度。为了能够减少陶瓷砂表面的孔隙率,改善表面形貌,减少铸造生产过程中型砂的粘结剂加入量和发气量,增加型砂强度,本试验在铝矾土中添加了MgO和钙长石,研究MgO和钙长石的加入对铝矾土陶瓷砂的表面形貌和破碎率的影响。

1 试验材料与方法

试验原料采用铝矾土粉末和添加剂MgO及钙长石。添加剂的加入主要是为了降低烧结温度和改善铝矾土陶瓷砂形貌。铝矾土和钙长石的化学成分及粒度如表1所示, MgO为分析纯。

试验按照不同添加剂的加入量配制了5种试验原料, 1[#]~4[#]样品以铝矾土为基础分别添加0、1%、2%、3% MgO, 5[#]样品添加2% MgO+6% 钙长石。试验以实验室自制圆锅造粒机进行造粒,加水量为15%,烧结制度分别选择1 450 °C下保温2 h和1 350 °C下保温2 h,研究添加剂的加入和烧结温度对铝矾土烧结陶瓷砂破碎率和表面形貌的影响。

试验采用锤式制样机及标准铸造用砂破碎率检测方法对铝矾土陶瓷砂的破碎率进行检测。具体方法为

取165 g铝矾土陶瓷砂样品放入锤式制样机的试样筒内,连续锤击100次,取出筛分,并用电子秤称出破碎部分的铝矾土陶瓷砂的质量 m ,计算破碎率(%)= $\frac{m}{165} \times 100\%$ ^[13];用荷兰帕纳科公司MPDDY2094X射线衍射仪分析陶瓷砂物相组成;用SK2700VD-S型体式显微镜观察铝矾土陶瓷砂表面形貌;用Zeiss Ultra Plus型场发射扫描电镜观察铝矾土陶瓷砂微观形貌。

2 结果与讨论

2.1 MgO加入量对表面形貌和破碎率的影响

MgO作为铝硅酸盐制品的一种添加剂,可加快铝矾土的烧结进程,从而改变铝矾土陶瓷砂的显微结构和表面形貌,改善铝矾土陶瓷砂的强度^[11]。试验将不同MgO加入量的陶瓷砂在1 450 °C保温2 h条件下烧结,得到的铝矾土陶瓷砂在低倍光学显微镜下的表面形貌如图1所示,随着MgO加入量的增加,一部分粒径小的铝矾土陶瓷砂出现了“粘连”,也证明了MgO的加入促进了铝矾土陶瓷砂的烧结。

对不同MgO加入量的铝矾土陶瓷砂的表面形貌观察如图2所示,图中柱状的为莫来石相,块状的为刚玉

表1 原料的主要化学成分及粒度

试验原料	Al ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂	Na ₂ O	MgO	Fe ₂ O ₃	粒度(D ₉₀)/μm
铝矾土	70.69	23.76	2.79	0.20	0.34	0.96	12.96
钙长石	35.39	44.52		0.50	0.05	0.14	13.35

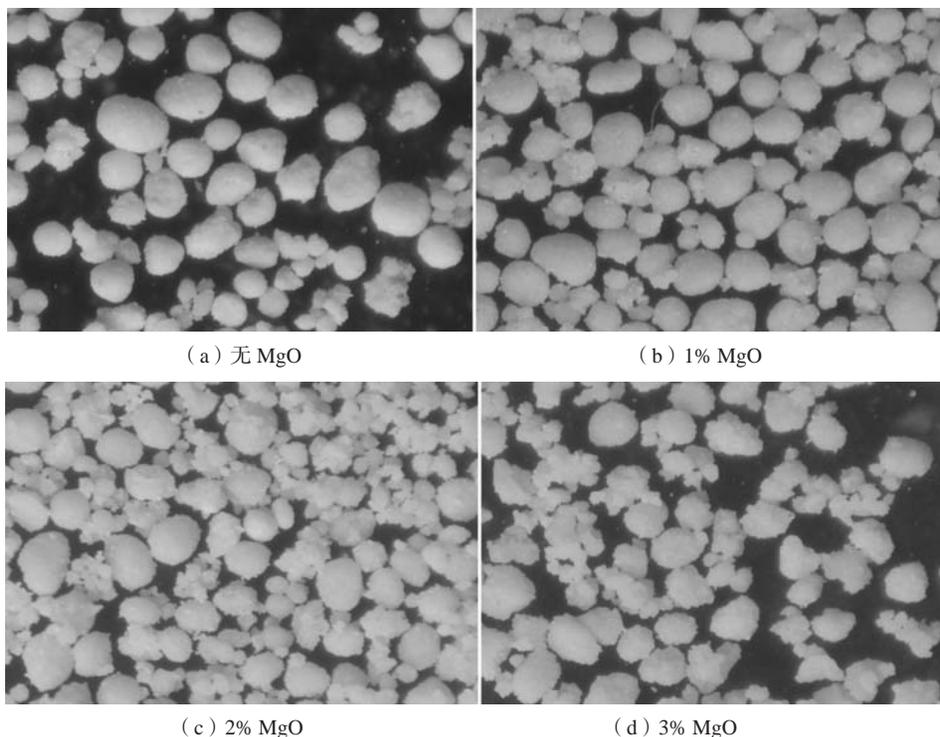
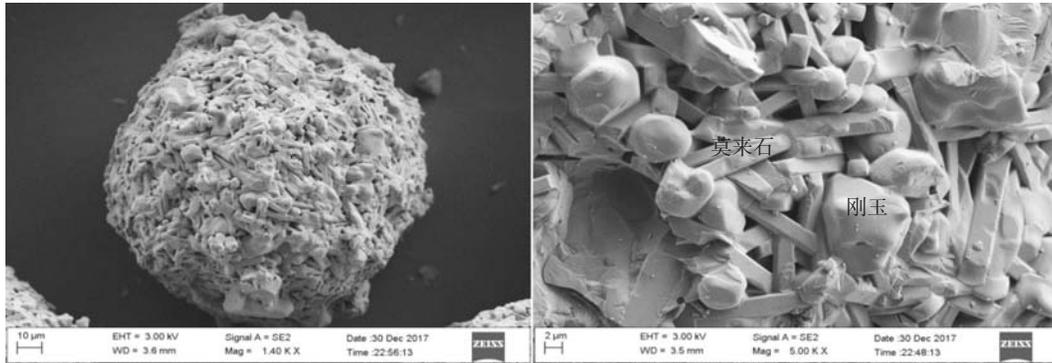
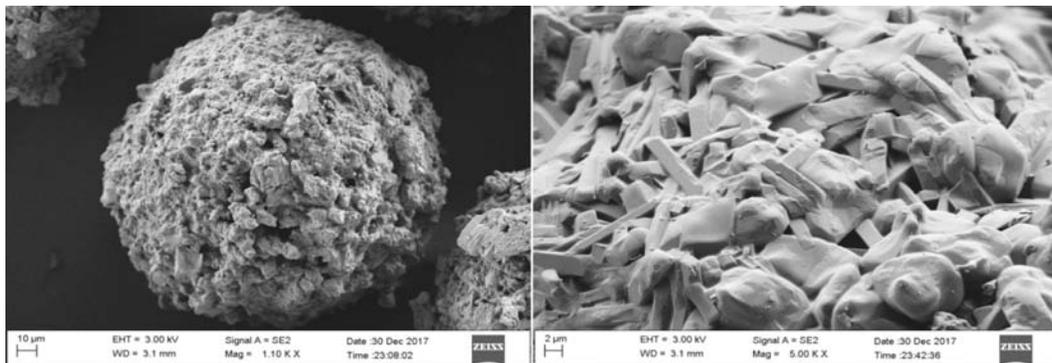


图1 不同MgO加入量对铝矾土陶瓷砂表面形貌的影响

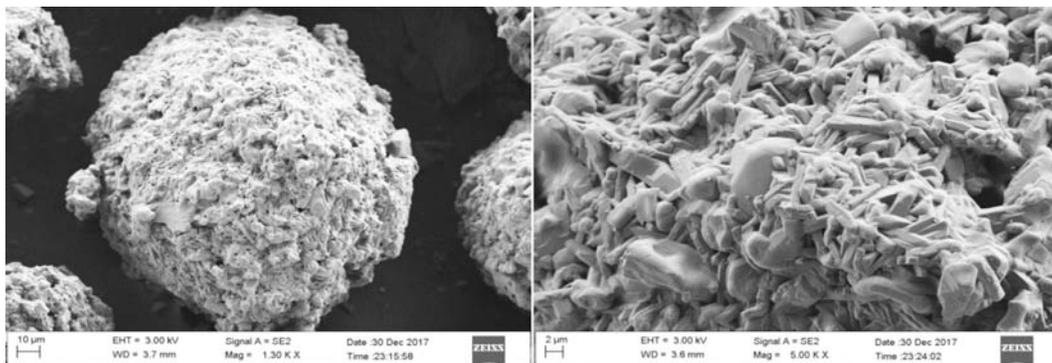
Fig. 1 Effects of different MgO addition amounts on the surface morphology of bauxite ceramic sands



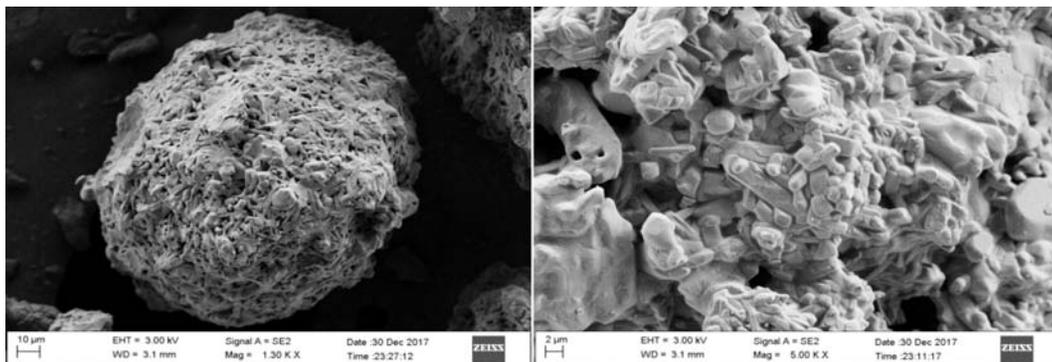
(a) 无MgO



(b) 1%MgO



(c) 2%MgO



(d) 3%MgO

图2 不同MgO加入量下铝矾土陶瓷砂微观表面形貌

Fig. 2 Microscopic surface topography of bauxite ceramic sands with different amounts of MgO

相^[14-16]。从图2中可以看出,不同MgO加入量下铝矾土陶瓷砂均为莫来石骨架间附着着刚玉相的结构,但当2%MgO加入时(图2c),铝矾土陶瓷砂中莫来石晶粒的尺寸明显减小,铝矾土陶粒砂中的莫来石宽度方向减小到1 μm 以下,数量明显增加,表面的孔洞直径明显减小,孔隙率下降,表面形貌得到改善。如图2d所示,当MgO的加入量超过2%时,铝矾土陶瓷砂表面出现了明显的烧颈,并出现“空洞化”,发生了过烧。

经过分析认为, MgO的加入促进铝矾土陶瓷砂烧结的原因为:加入MgO后,在1 200 $^{\circ}\text{C}$ 以上时会有少量的镁铝尖晶石和堇青石生成,尖晶石和堇青石可以在初生莫来石晶界处发生“钉扎”作用,抑制了莫来石晶粒的生长,减缓了二次莫来石化进程,而且更多的气孔附着在钉扎的晶界处,气孔本身又是通过晶界排出,从而提高了铝矾土陶瓷砂烧结的致密度,降低了铝矾土陶瓷砂表面的孔隙率,但MgO的加入降低了铝矾土陶瓷砂的烧结温度,使得当MgO的加入量超过2%时,铝矾土陶瓷砂在1 450 $^{\circ}\text{C}$ 下即过烧,出现“空洞化”。

MgO的加入会影响铝矾土烧结过程中的物相变化,因此不同MgO的加入量对铝矾土陶瓷砂的物相组成可能也会有所影响。图3为不同MgO加入量的铝矾土陶瓷砂的XRD图谱,可以看出,原料铝矾土中存在刚玉、莫来石和 TiO_2 相,铝矾土陶瓷砂中的物相都只有刚玉和莫来石相,猜测MgO的加入虽然可能在烧结过程中会与原料铝矾土反应生成铝镁尖晶石和堇青石来“钉扎”晶界,细化晶粒,但在烧结后期发生分解, MgO一部分固溶进入莫来石中,剩下的进入高温液相中,降低了液相的粘度,促进了烧结进程。而 TiO_2 在莫来石中的固溶度约为3.8%~4.4%^[17],因此烧结过程中, TiO_2 全部固溶进入莫来石中。

不同MgO加入量对铝矾土陶瓷砂的破碎率的影响试验按照铸造用砂破碎率标准测试方法进行,测试结

果如图4所示。可以看出,随着MgO加入量的增加,铝矾土陶瓷砂的破碎率先下降后上升,在2%处破碎率达到最低,仅为1.32%。可见, MgO加入能细化莫来石晶粒,促进铝矾土陶瓷砂烧结程度,提高铝矾土陶瓷砂的致密度,使得铝矾土陶瓷砂的强度提高,但过量的MgO会导致铝矾土陶瓷砂在1 450 $^{\circ}\text{C}$ 下产生过烧现象,使铝矾土陶瓷砂“空洞化”,致密度下降,陶瓷砂的强度降低,破碎率增加。

2.2 2%MgO+6%钙长石加入对表面形貌的影响

适量MgO的加入虽然细化了莫来石晶粒尺寸,改善了铝矾土陶瓷砂的表面形貌,但铝矾土陶瓷砂表面依然存在大量孔洞,恶化了铝矾土陶瓷砂的性能。而钙长石作为一种熔点较高的长石类矿物,不仅可增加玻璃相的数量,进一步改善铝矾土陶瓷砂的表面形貌,还能减少对耐火度的影响。试验在铝矾土中添加了2%MgO+6%钙长石复合添加剂,并分别在1 350 $^{\circ}\text{C}$ 和1 450 $^{\circ}\text{C}$ 下保温2 h进行烧结,烧结得到的铝矾土陶瓷砂的表面形貌(低倍)如图5所示。可以看出,对比在铝矾土中只添加2%MgO,添加2%MgO+6%钙长石的铝矾土陶瓷砂在1 450 $^{\circ}\text{C}$ 保温2 h的条件下出现了“过烧”现象,铝矾土陶瓷砂间产生了严重的“粘连”;当烧结温度下降到1 350 $^{\circ}\text{C}$ 时,“粘连”现象得到消除。可见,钙长石的加入进一步促进了铝矾土陶瓷砂的烧结,降低了铝矾土陶瓷砂的烧结温度。

对添加2%MgO+6%钙长石在不同烧结温度下得到的铝矾土陶瓷砂表面SEM形貌观察如图6所示,可以看出,添加了2%MgO+6%钙长石的铝矾土陶瓷砂在1 350 $^{\circ}\text{C}$ 保温2 h的烧结条件下出现了较多玻璃相,填补了莫来石之间的孔隙,使得铝矾土陶瓷砂表面的孔隙率下降,铝矾土陶瓷砂形成玻璃相包裹莫来石的结构,此时铝矾土陶瓷砂表面质量好,符合铸造用砂对

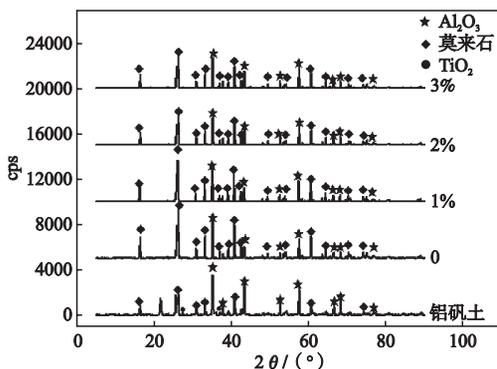


图3 不同MgO加入量的铝矾土陶瓷砂成分分析
Fig. 3 X-ray analysis of bauxite ceramic sands with different amounts of MgO

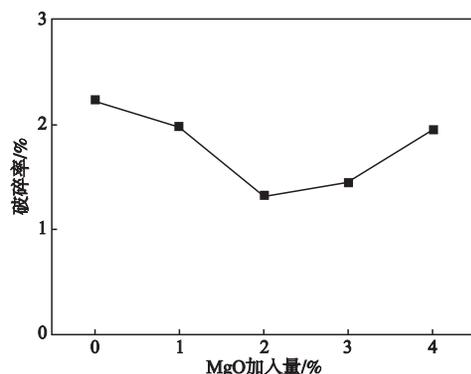


图4 不同MgO加入量对铝矾土陶瓷砂破碎率的影响
Fig. 4 Effect of MgO addition on breaking rate of bauxite ceramic sand

原砂表面质量的要求,有效地解决了原来通过烧结方式得到的陶瓷砂表面粗糙、孔洞多,不适宜在低粘度粘结剂(树脂等)条件下使用的弊端。液相的增多也明显降低了铝矾土陶瓷砂的烧结温度,使得铝矾土陶瓷砂在1450℃保温2h的烧结条件下出现了严重“粘连”现象,陶瓷砂间出现了很大的烧结颈。

铝矾土陶瓷砂中玻璃相增加的原因是:钙长石相对于铝矾土熟料来说,本身熔点较低,其熔点约为1553℃,钙长石和钠长石在高温下以任意比例互溶,低温下也不分离,所以钙长石矿是一种伴生矿,其中混有少量钠长石,以及铝矾土中存在 Ti^{4+} 、 Fe^{3+} 等,进一步降低了其熔融温度,同时 Ca^{2+} 作为一种变网阳离子

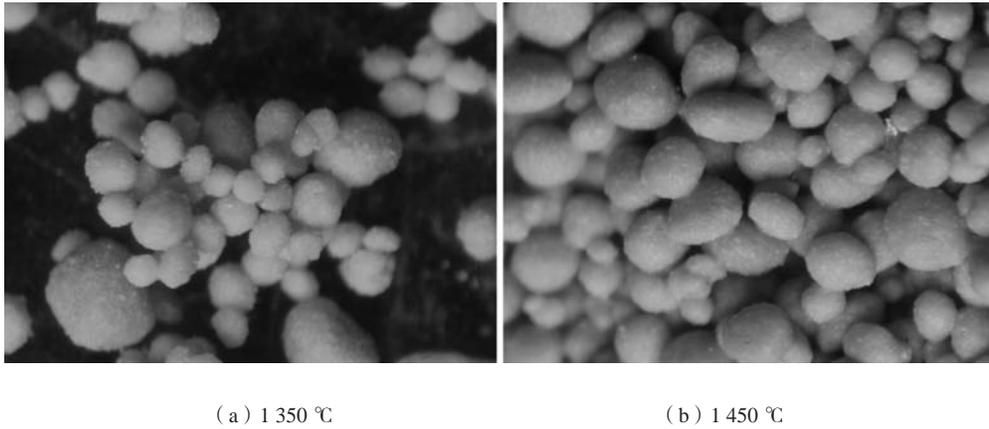


图5 不同烧结温度对铝矾土陶瓷砂的表面形貌的影响

Fig. 5 Effects of different sintering temperatures on the surface morphology of bauxite ceramic sands

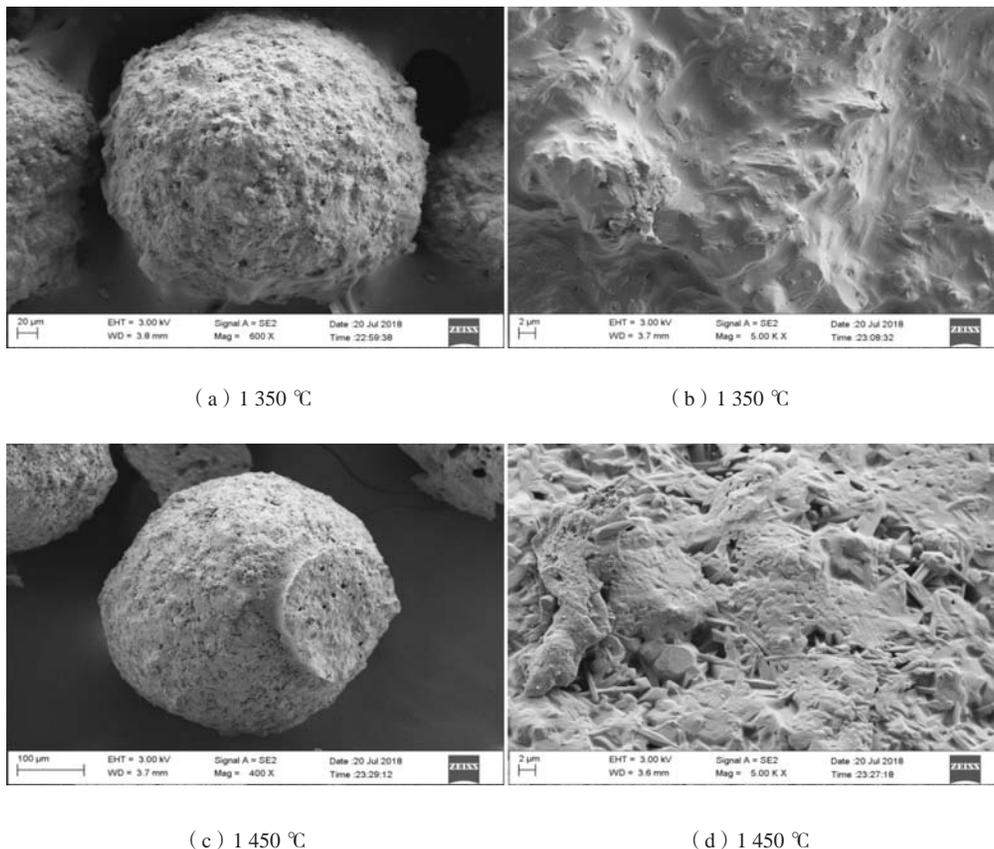


图6 不同烧结温度条件下铝矾土陶瓷砂的微观表面形貌

Fig. 6 Microscopic surface topography of bauxite ceramic sands sintered at different temperatures

在铝硅酸盐熔体中位于硅氧四面体之间,与非桥氧呈四次配位或更高层次配位,具有减弱熔体聚合程度的作用,从而降低铝硅酸盐体系的熔点和粘度^[18],因此,在高温烧结过程中,出现较多的液相,部分来不及析晶的液相以过冷的形式保留下来,形成填充莫来石间隙的玻璃相,使得铝矾土陶瓷砂表面的孔隙率减少,表面形貌得到改善;同时由于高温液相量的增加,促进了烧结过程中的传质速率,促进了烧结的进程,降低了烧结温度,导致在1 450 °C保温2 h时,铝矾土陶瓷砂出现了严重的“过烧”现象,铝矾土陶瓷砂间形成较大的烧结颈,铝矾土陶瓷砂粘连成块。

为了研究在不同烧结温度下添加2% MgO+6% 钙长石对铝矾土陶瓷砂的物相组成的影响,试验对铝矾土陶瓷砂的物相进行XRD检测,XRD图谱如图7所示,可以看出,铝矾土陶瓷砂中除了刚玉和莫来石相还出现了钙长石相,说明加入2% MgO+6% 钙长石添加剂后,钙长石在1 350 °C和1 450 °C下都没有完全熔化,除了部分形成玻璃相,剩下的钙长石依然以晶体的形式存在。

通过对铝矾土陶瓷砂的破碎率测试发现,在1 450 °C保温2 h的烧结条件下的铝矾土陶瓷砂已发生严重的“粘连”现象,而在1 350 °C保温2 h的烧结条件下的铝矾土陶瓷砂与在1 450 °C保温2 h的烧结条件下的铝矾土陶瓷砂相比,破碎率从1.32%进一步下降到0.92%,由图6a、b,可以看出,在1 350 °C保温2 h的烧结条件下的铝矾土陶瓷砂中存在较多的玻璃相,形成了玻璃相包裹莫来石的结构,增加了铝矾土陶瓷砂的致密度,从而使得铝矾土陶瓷砂的强度得到提高,破碎率降低。

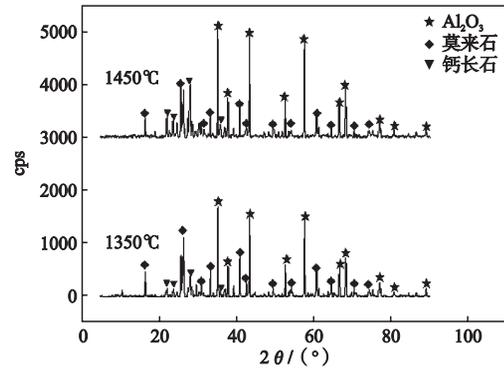


图7 不同烧结温度下添加2% MgO+6% 钙长石的铝矾土陶瓷砂成分分析

Fig. 7 X-ray analysis of bauxite ceramic sands with 2% MgO + 6% anorthite sintered at different temperatures

3 结论

(1) 在1 350 °C保温2 h的烧结条件下,在铝矾土中添加2% MgO+6% 钙长石复合添加剂,不仅能抑制莫来石晶粒的异常长大,细化莫来石晶粒尺寸,而且铝矾土陶瓷砂表面形成玻璃相包裹莫来石结构,消除了表面通孔,提高了强度,破碎率从2.22%下降到0.92%。

(2) MgO在1 200 °C以上时与铝硅酸盐本身反应产生少量的镁铝尖晶石和堇青石“钉扎”初生莫来石晶界,抑制了晶粒的生长;铝硅酸盐中的钙长石本身作为一种低熔点物质,在烧结过程中增加液相量,原本的扩散烧结转变成部分液相烧结,不仅降低了烧结温度,同时形成了玻璃相包裹莫来石的结构,改善了铝矾土陶瓷砂的表面形貌。

参考文献:

- [1] 王琳琳,刘越,潘龙,等.宝珠覆膜砂旧砂再生工艺研究[J].铸造,2018(4):339-343.
- [2] 丁富才,耿国芳,伍启华,等.宝珠砂在防止砂芯断芯中的应用[J].铸造,2016,65(5):466-469.
- [3] 李传斌.硅砂替代材料的应用与发展(下)[J].金属加工:热加工,2011(21):60-64.
- [4] 刘蕾.宝珠砂在熔模铸造面层材料中的应用研究[D].沈阳:沈阳大学,2015.
- [5] 李培基.国内外粉煤灰陶粒生产现状综述[J].建筑节能,1986(6):5-9.
- [6] 刘爱平,田玉明,赵鹏飞,等.陶粒压裂支撑剂发展现状及未来展望[J].中国陶瓷,2015(6):1-5.
- [7] 冯伟乐,田玉明,白频波,等.利用焦宝石和钾长石制备低密高强陶粒支撑剂的研究[J].人工晶体学报,2016,45(1):128-132.
- [8] 刘运连.高铁铝土矿制备高强度石油压裂支撑剂的研究[D].昆明:昆明理工大学,2015.
- [9] 周毅,田玉明,柴跃生,等.镁铝尖晶石质球形陶瓷铸造砂的制备与性能研究[J].铸造设备与工艺,2015(4):19-21.

- [10] 秦麟卿, 吴伯麟, 谢济仁, 等. 透辉石助烧剂对氧化铝瓷球显微结构和耐磨性的影响 [J]. 硅酸盐学报, 2001, 29 (3): 267-270.
- [11] 王欣, 王佩玲, 程一兵. TiO_2 和 MgO 微量添加剂对 Al_2O_3 陶瓷烧结致密化的影响 [J]. 无机材料学报, 2001, 16 (5): 979-984.
- [12] 马海强, 田玉明, 力国民, 等. 钙长石对刚玉-莫来石质陶粒支撑剂结构及性能的影响 [J]. 人工晶体学报, 2017, 46 (5): 832-836.
- [13] 胡子敏, 白洪明. 原砂基本物理参数测试 [J]. 铸造, 1986 (2): 29-35.
- [14] 蔡舒, 孟佳宏. 柱状自生长莫来石的制备及显微结构 [J]. 硅酸盐学报, 1998, 26 (2): 198-205.
- [15] Deer W, Howie R A, Zussman J. Rock-forming minerals: Vol I A [M]. 2nd Edition. UK: Geological Society Publishing House, 1997: 742.
- [16] Somiya S, Hirata Y. Mullite powder technology and applications in Japan [J]. Am. Soc. Ceram. Bull., 1991, 70 (10): 1624.
- [17] Hou Z, Cui B, Liu L, et al. Effect of the different additives on the fabrication of porous kaolin-based mulliteceramics [J]. Ceramics International, 2016, 42 (15): 17254-17258.
- [18] 李金洪. 高铝粉煤灰制备莫来石陶瓷的性能及烧结反应机理 [D]. 北京: 中国地质大学, 2007.

Effects of Additive Addition on Surface Morphology and Breakage Rate of Bauxite Ceramic Sands

PAN Long¹, FANG Yu¹, ZHANG Ya-dan², ZHAO Yan-le¹, LIU Yue¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, Liaoning, China; 2. Zhangwu County Lianxin Foundry Silica Co., Ltd., Fuxin 123200, Liaoning, China)

Abstract:

In the present study, bauxite ceramic sand was prepared by granulation and sintering using bauxite as raw material, MgO and anorthite as additives, and 0, 1%, 2% and 3% MgO and 2%MgO+6%anorthite were added into the sand, respectively, to study the effects of single MgO addition and MgO + anorthite complex addition on the surface morphology and fracture rate of bauxite ceramic sand. The results showed that the addition of MgO could refine the grain size of mullite; MgO and bauxite would form magnesium aluminate spinel and cordierite above 1 200 °C, and this kind of solid particles distributed around the grain boundary of mullite played a "pinning" role, thereby, inhibiting the growth of mullite grains; however, the addition of single MgO did not increase significantly the glass phase, while the addition of anorthite increased dramatically the glass phase. On the one hand, the glass phase promoted the sintering reaction; on the other hand, the pores on the surface of the ceramic sands were filled by the glass phase. Consequently, the surface holes of the ceramic sands were mostly eliminated with 2%MgO+6%anorthite complex addition under the sintering condition of 1 350 °C for 2 h, with the breaking rate of merely 0.92%.

Key words:

bauxite ceramic sands; sintering; the surface morphology; MgO; anorthite