

工艺条件对用耐火材料废料制备的绿色研磨介质耐磨性的影响*

钟莲云^{1,2,3}, 吴伯麟^{2,3}, 张联盟¹, 宋杰光^{2,3}

(1 武汉理工大学材料复合新技术国家重点实验室, 武汉 430070; 2 省部共建有色金属材料及其加工新技术教育部重点实验室, 桂林 541004; 3 桂林工学院材料与化学工程系, 桂林 541004)

摘要 研究了利用硅酸铝质耐火材料废料制备高性能的绿色陶瓷研磨介质的技术及工艺条件对研磨介质耐磨性的影响。以硅酸铝质耐火材料废料为原料, 以可溶性试剂和天然矿物为助熔剂均制备了耐磨性优良的含 75% Al₂O₃ 瓷球研磨介质。发现用可溶性助熔剂制备的瓷球的耐磨性优于用天然矿物助熔剂制备的瓷球; 延长废料的球磨时间, 瓷球的烧成温度降低, 晶粒尺寸减小, 气孔变小而少, 瓷球的耐磨性提高; 增加坯体的成型压力, 瓷球中的气孔减少, 孔径变小, 耐磨性提高。

关键词 硅酸铝质耐火材料废料 球磨时间 可溶性助熔剂 成型压力 绿色研磨介质

Influence of Prepared Conditions on the Wear Rate of the Green Milling Media Prepared by Refractory Waste

ZHONG Lianyun^{1,2,3}, WU Bolin^{2,3}, ZHANG Lianmeng¹, SONG Jieguang^{2,3}

(1 State Key Lab of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070; 2 Key Lab of Nonferrous Materials and New Processing Technology (Guangxi University, Guilin University of Technology), Ministry of Education, Guilin 541004; 3 Department of Materials and Chemical Engineering, Guilin University of Technology, Guilin 541004)

Abstract The technology of reusing aluminosilicate refractory waste to prepare high performance green ceramic ball milling media and the influence of prepared conditions on the wear rate of the milling media are studied in this paper. The alumina ceramic ball milling media with 75% Al₂O₃ and high wear resistance is prepared by using aluminosilicate refractory waste as raw materials, and formulating with soluble or insoluble fluxes. The influence of the milling time of refractory waste and the shaping pressure of the ceramic body on the wear rate of the ceramic ball milling media are studied. Results indicate that the wear rate of the ceramic ball which is prepared by soluble fluxes is higher than that of the ceramic balls which are prepared by insoluble fluxes. When the milling time of the refractory waste increased, the sintering temperature, crystal size, pore size and porosity of the ceramic ball decrease and the wear rate of the ceramic ball increase. When the shaping pressure of the ceramic body increases, the porosity and pore size of the ceramic ball decrease and the wear rate of the ceramic ball increases.

Key words aluminosilicate refractory waste, milling time, soluble fluxes, shaping pressure, green milling media

0 引言

关注人类健康、注重发展废弃物的处理和零排放技术、注重生产绿色材料和保护环境是当代材料科学研究的热点之一。以往由于耐火材料废料产量大、难处理、作为再生原料会影响产品性能等问题以及初始原料价格便宜, 造成耐火材料废料的回收利用率不高, 仅有少量可以返回生产线再利用, 大部分无法利用的废料或堆积厂内外造成占地面积日益扩大, 或被掩埋造成资源的极大浪费。近几年, 对耐火材料废料的回收利用已引起国内外的广泛关注, 但研究仍以降档使用为主, 回收利用率仍然较低。硅酸铝质耐火材料废料由于价值不高, 回收利用技术困难, 对其回收利用并未引起国人的关注。

我国作为建筑卫生陶瓷第一生产大国, 对研磨介质的需求

量巨大。但我国生产的研磨介质质量与国外还有较大差距, 普遍存在生产成本低、磨损率高、掉渣、开裂、破碎、能耗大等问题, 高端产品仍被日本、英国、美国、西班牙等国占据^[1~4]。氧化铝原料长期以来并仍将处于持续上涨的状态^[5], 其价格已高于高铝瓷球生产者所能接受的限度, 导致许多高铝瓷球生产企业被迫停止生产, 而市场上高铝瓷球又供不应求。因此开发以硅酸铝质耐火材料废料为主要原料生产高性能氧化铝陶瓷研磨介质, 不但对耐火材料废料的回收利用、减轻环境负担有利, 而且可以大幅度降低瓷球和建筑卫生陶瓷的生产成本, 对我国的瓷球和建筑卫生陶瓷的生产也具有重要的意义。

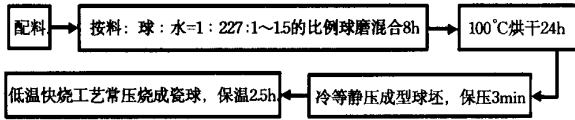
1 实验

以钢铁厂用后的硅酸铝质耐火材料废料(化学成分见表 1)

* 国家自然科学基金资助项目(05272016); 广西教育厅自然科学基金(桂教科研[2004]20号); 广西区学位委员会 2003 年学位授权点科建设经费资助

钟莲云: 博士研究生, 讲师, 主要从事无机材料的合成与制备研究 E-mail: wb15897060@sina.com

为主要原料,经破碎后按料:球:水=1:2~7:0.7~1.2的比例在以刚玉球为研磨介质的球磨罐中分别球磨6 h、12 h、24 h、48 h、72 h,然后在100℃烘干24h。将废料(84.4%)与助熔剂在CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂体系中配料,制备含75%Al₂O₃的瓷球(化学成分见表1),瓷球的制备工艺流程为:



(1)将球磨24h的废料和广西高岭土与非可溶性天然矿物助熔剂石灰石、硅灰石和滑石等,或可溶性助熔剂硝酸镁、氯化镁、氯化钡、氯化钙等按适当比例配料,在65MPa压力下成型球坯,分别在1270℃、1275℃、1285℃下烧成瓷球。

(2)将球磨6h、12h、24h、48h、72h的废料分别与广西粘土、石灰石、硅灰石、滑石等天然矿物按相同的比例配料,在65MPa压力下成型球坯,1270℃、1285℃、1300℃、1325℃和1350℃烧成瓷球。

(3)将球磨24h的废料与广西粘土、石灰石、硅灰石、滑石等天然矿物按适当比例配料,分别在65MPa、100 MPa、150 MPa、200 MPa压力下成型球坯,1240℃、1270℃、1300℃、1330℃烧成瓷球。

表1 耐火材料废料及制备瓷球的化学成分

化学成分	Al ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	其它
废料, %	80.96	12.28	2.93	0.61	0.30	2.96	-
瓷球, %	75.01	17.26	2.18	1.39	0.99	2.48	0.69

采用LS-POP(III) 欧美克粒度分析仪测试废料的粒度分布。根据国标 GB/T3810.3-1999 测试瓷球的吸水率,按(1)式计算。根据阿基米德原理测试瓷球的体积密度,按(2)式计算。

$$w = (m_1 - m_0) / m_0 \times 100\% \quad (1)$$

$$\rho = m_0 \rho_K / (m_2 - m_0) \quad (2)$$

其中: m_0 、 m_1 、 m_2 分别为瓷球干燥时、浸水饱和后以及浸在水中时的质量(g); ρ 和 ρ_K 分别为瓷球和测试温度下水的体积密度(g/cm³)。

以国内外建陶行业用国际最高水平95氧化铝瓷球为对比样。将自制瓷球与对比样瓷球同时放入同一球磨罐中,加入适量的水对磨一定时间,取出、烘干、称重,按公式(3)计算瓷球的磨损率:

$$a = (m_3 - m_4) / t m_3 \times 100\% \quad (3)$$

其中:a为瓷球的磨损率; m_3 和 m_4 分别为瓷球磨损前、后的质量(g);t为球磨时间(h)。

采用日本JSM-5610LV型扫描电子显微镜(SEM)观测瓷球的显微形貌。用日本理学Rigaku D/MAX 2500V型X射线衍射仪(XRD)分析瓷球的相组成。

2 结果与讨论

2.1 助熔剂的加入方式对瓷球耐磨性的影响

由表2可以看出,与用天然矿物作助熔剂(即以固相方式加入助熔剂)相比,以液相方式加入助熔剂制备的瓷球的烧成温度

降低了15℃,在最佳烧成温度下烧成瓷球的耐磨性更好。这是由于以液相方式加入助熔剂时,在烘干和低温烧结阶段即从粉体中析出弥散分布的细小均匀的助熔剂晶体,其在粉体中的分布较以固相方式加入时均匀。在高温烧结过程中,均匀分布的细小助熔剂晶体一方面易于在更低的温度下形成液相,促使坯体在更低的温度下烧成,另一方面,液相在坯体中的均匀分布使晶界相在主晶相间均匀地析出,从而使晶界间的结合更牢固,瓷球在磨损过程中的穿晶断裂比例提高,因此耐磨性更好。

表2 助熔剂的加入方式对制备瓷球的性能的影响

助熔剂的加入方式	液相		固相	
	烧成温度,℃	1270	1275	1285
磨损率,%/h	0.02816	0.02928	0.05185	0.02856

2.2 废料的球磨时间对瓷球烧成和耐磨性的影响

图1为废料的特征粒度参数与球磨时间的关系。可以看出,随着球磨时间的延长,废料的粒度分布变窄,颗粒细化。废料的晶粒尺寸开始时快速减小,球磨时间超过24h后变化不大,最后趋于稳定。

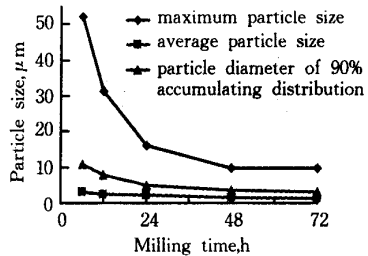


图1 废料的特征粒度参数与球磨时间的关系

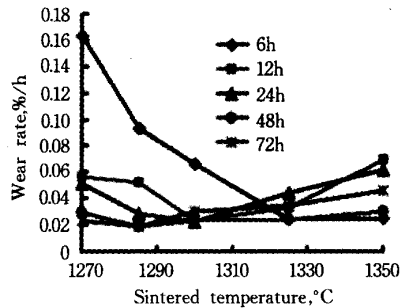


图2 废料球磨时间对瓷球烧成温度和磨损率的影响

由图2可见,瓷球的磨损率随烧成温度的升高先降低后升高。在烧成过程中,一方面小气孔向大气孔迁移或通过晶界扩散排出,另一方面晶粒迅速长大使局部收缩形成闭口气孔。在瓷球达到烧结温度后继续升高温度,闭口气孔中的气体压强迅速增大,使气孔尺寸和气孔率增大,瓷球耐磨性下降。磨损率可以综合衡量瓷球的力学性能,因此对应磨损率最低的烧成温度即为瓷球的最佳烧成温度。图2表明瓷球的最佳烧成温度随废料球磨时间的延长而降低,用球磨6 h、12 h、24 h、48 h、72 h的废料制备瓷球的最佳烧成温度分别为1325℃、1300℃、1300℃、1285℃和1285℃。表面能是颗粒烧结的驱动力之一。如果颗粒度过大,颗粒的表面能低,在低温下难以形成液相,固相扩散

比较困难,因此烧成温度较高。随着球磨时间的延长,废料的粒度逐渐减小,颗粒的表面能和表面活性增强,可以在较低温度下形成液相,在烧结时有较高的质点迁移速度和较短的扩散距离,有助于瓷球在较低温度下完成烧结致密化^[6,7]。从图2中可以看出,随着废料球磨时间的延长,各制备瓷球在最佳温度下烧成时的质量磨损率分别为0.02434%/h、0.02348%/h、0.02272%/h、0.01943%/h和0.01886%/h,即瓷球的耐磨性逐步提高。陶瓷的晶粒尺寸、结构、气孔的大小和数量等都会影响瓷球的磨损行为和耐磨性。晶粒越小,瓷球的耐磨性越好。当晶粒尺寸增大时,磨损就从变形控制的轻度磨损向微断裂控制的严重磨损过渡。其中与磨损关系较大的是大粒径晶粒^[8]。陶瓷的气孔率低、孔径小,其耐磨性就高。图1表明废料的最大粒度和大颗粒含量随着球磨时间的延长而迅速减小,较小的废料粒度及较低的烧成温度使陶瓷形成细晶组织结构,从而使瓷球的耐磨性提高。由图3中的SEM显微形貌可见,用球磨6h、24h和72h的废料制备瓷球的平均晶粒尺寸分别为10 μ m、5~6 μ m和3~4 μ m,气孔率约为8%、1%和1%,气孔平均直径约为10 μ m、3~4 μ m和2 μ m,即瓷球的晶粒尺寸和气孔率、气孔直径随着废料球磨时间的延长(即废料粒度的减小)而减小,因此瓷球的耐磨性增加。

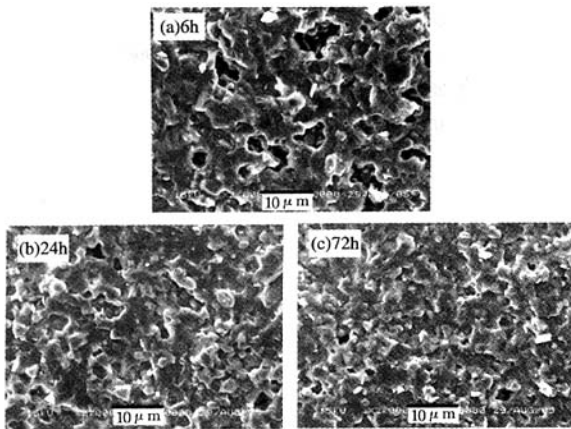


图3 用球磨不同时间的废料制备的瓷球 SEM 形貌

2.3 球坯的成型压力对制备瓷球的耐磨性的影响

图4表明在烧成温度范围内、在同一温度下烧成的瓷球的磨损率随着坯体成型压力的增大而下降,即瓷球的耐磨性随着坯体成型压力的增大而提高。图5的SEM显微结构照片表明,在65MPa压力下成型的瓷球中的气孔率和气孔直径明显大于150MPa压力下成型的瓷球。气孔是瓷球的一种内部缺陷,会使瓷球在磨损过程中更易产生晶粒剥落、开裂,从而大大降低其耐磨性^[9]。成型压力较低时,坯体中存在较多的孔径约大于粉粒直径10倍的宏观大孔和孔径介于1/2粉粒直径和宏观大孔之间的粗微孔。在烧结过程中,宏观大孔具有与坯体几乎相同的收缩率,所以其引起的气孔率不变,而粗微孔在烧结中基本不变或略有生长^[9],因此瓷球中的孔径和气孔率均较大。随着成型压力的提高,孔径和气孔率均下降,从而使瓷球的耐磨性提高。

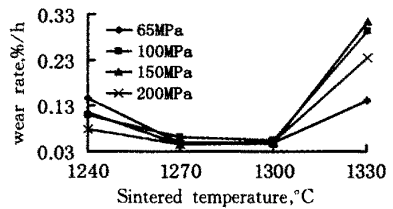


图4 成型压力对瓷球耐磨性的影响

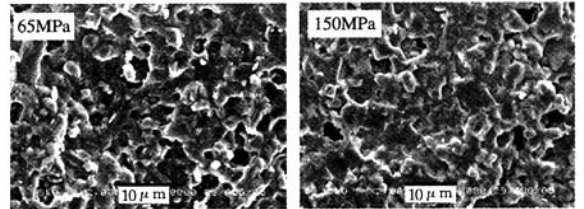


图5 不同压力成型瓷球的 SEM 照片

3 结论

- (1) 硅酸铝质耐火废料可以循环再生制备性能优异的绿色研磨介质。
- (2) 与采用非可溶性助熔剂相比,采用可溶性助熔剂制备的瓷球的烧成温度低、耐磨性高。
- (3) 延长废料的球磨时间,废料的粒度减小、分布范围变窄;瓷球的烧成温度降低、晶粒变细、气孔小而少、耐磨性提高。
- (4) 提高坯体的成型压力,瓷球的气孔率降低,孔径减小,耐磨性提高。

参考文献

- 1 刘永先. 我国氧化铝瓷球的生产现状及市场前景. 陶瓷, 2000, (1): 18
- 2 沈君权. 关于提高建陶效益的几项技术问题. 中国陶瓷工业, 1997, (2): 17
- 3 吴斌, 王志伟. 我国建筑卫生陶瓷出口问题. 中国建材装备, 1997, (11): 15
- 4 石棋, 黄强. 我国高铝瓷的现状与发展. 陶瓷研究, 1998, 13(3): 25
- 5 沪铝: 动荡中的均衡将有不俗的表现. 期货日报, 2003. 11. 27
- 6 Zum Gahr K H, Bundschuh W, Zimmerlin B. Effect of grain size on friction and sliding wear of oxide ceramics. Wear, 1993, 162-164: 269
- 7 李玉书, 李瑛. 高铝瓷的低温烧成. 陶瓷工程, 2001, 35(6): 20
- 8 秦麟卿, 吴伯麟, 段兴龙, 等. 耐磨氧化铝研磨球的生产和应用. 武汉工业大学学报, 2001, 23(3): 12
- 9 Jing Mingzheng, James S Reed. Am Ceram Soc Bull, 1992, 71(9): 1400

(责任编辑 何欣)

响

作者: [钟莲云](#), [吴伯麟](#), [张联盟](#), [宋杰光](#), [ZHONG Lianyun](#), [WU Bolin](#), [ZHANG Lianmeng](#),
[SONG Jieguang](#)

作者单位: [钟莲云, ZHONG Lianyun\(武汉理工大学材料复合新技术国家重点实验室, 武汉, 430070; 省部共建有色金属材料及其加工新技术教育部重点实验室, 桂林, 541004; 桂林工学院材料与化学工程系, 桂林, 541004\)](#), [吴伯麟, 宋杰光, WU Bolin, SONG Jieguang\(省部共建有色金属材料及其加工新技术教育部重点实验室, 桂林, 541004; 桂林工学院材料与化学工程系, 桂林, 541004\)](#), [张联盟, ZHANG Lianmeng\(武汉理工大学材料复合新技术国家重点实验室, 武汉, 430070\)](#)

刊名: [材料导报](#) **ISTIC PKU**

英文刊名: [MATERIALS REVIEW](#)

年, 卷(期): 2006, 20(6)

参考文献(9条)

1. [沪铝](#): [动荡中的均衡将有不俗的表现](#) 2003
2. [石棋](#); [黄强](#) [我国高铝瓷的现状与发展](#) 1998(03)
3. [吴斌](#); [王志伟](#) [我国建筑卫生陶瓷出口问题](#) 1997(11)
4. [沈君权](#) [关于提高建陶效益的几项技术问题](#) 1997(02)
5. [刘永先](#) [我国氧化铝瓷球的生产现状及市场前景](#)[期刊论文]-[陶瓷](#) 2000(01)
6. [Jing Mingzheng](#); [James S Reed](#) [查看详情](#) 1992(09)
7. [秦麟卿](#); [吴伯麟](#); [段兴龙](#) [耐磨氧化铝研磨球的生产和应用](#)[期刊论文]-[武汉工业大学学报](#) 2001(03)
8. [李玉书](#); [李瑛](#) [高铝瓷的低温烧成](#) 2001(06)
9. [Zum Gahr K H](#); [Bundschuh W](#); [Zimmerlin B](#) [Effect of grain size on friction and sliding wear of oxide ceramics](#) 1993

本文读者也读过(10条)

1. [钟莲云](#). [吴伯麟](#). [张联盟](#). [ZHONG Lian-yun](#). [WU Bo-lin](#). [ZHANG Lian-meng](#) [耐火材料废料的粒度对研磨介质性能的影响](#)[期刊论文]-[桂林工学院学报](#)2006, 26(1)
2. [钟莲云](#). [吴伯麟](#). [张联盟](#). [Zhong Lianyun](#). [Wu Bolin](#). [Zhang Lianmeng](#) [绿色高性能陶瓷研磨介质的制备](#)[期刊论文]-[稀有金属材料与工程](#)2005, 34(z1)
3. [钟莲云](#). [吴伯麟](#). [张联盟](#). [宋杰光](#). [张桂芳](#) [环境功能材料--绿色研磨介质的制备](#)[期刊论文]-[中国有色金属学报](#) 2004, 14(z3)
4. [王奎](#). [赵婷婷](#). [王洪森](#). [贾明全](#). [徐建国](#) [摩擦压砖机节能改造](#)[期刊论文]-[山东冶金](#)2011, 33(1)
5. [姚永茂](#). [姜庆志](#). [王水安](#) [研磨介质热处理设备的选择](#)[会议论文]-2008
6. [徐利华](#). [王体壮](#). [化金良](#). [张雷](#). [张殿一](#). [李文超](#) [新型生态耐火材料的制备工艺与再循环技术](#)[会议论文]-2004
7. [陈建亮](#) [双进双出钢球磨最佳装球量探讨](#)[会议论文]-2008
8. [袁美和](#). [李中定](#) [水作研磨介质](#)[会议论文]-2010
9. [施鹰](#). [黄校先](#). [吴金源](#). [胡培](#) [CaO稳定ZrO₂耐火材料的制备和力学性能](#)[会议论文]-1998
10. [徐明](#) [利用阳离子交换反应制备离子纳米晶](#)[期刊论文]-[物理](#)2005, 34(9)