

文章编号: 1006-544X(2006)01-0077-05

耐火材料废料的粒度对研磨介质性能的影响

钟莲云^{1, 2a, 2b}, 吴伯麟^{2a, 2b}, 张联盟¹

(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. 桂林工学院 a. 有色金属材料及其加工新技术省部共建教育部重点实验室, b. 材料与化学工程系, 广西 桂林 541004)

摘要: 以硅酸铝质耐火材料废料为原料, 采用冷等静压成型和低温快烧工艺, 制备了高性能的含 60% Al_2O_3 的陶瓷研磨介质。瓷球的磨损率为建陶行业用国际最高水平 95% 瓷球的 1/3 ~ 1/2, 体积密度达 $3.347 g \cdot cm^{-3}$ 。随着耐火材料废料颗粒逐步细化, 瓷球的烧成温度下降, 体积密度升高, 耐磨性提高, 晶粒尺寸、气孔率及孔径减小, 而且分布趋向均匀化。瓷球的主晶相为刚玉, 次晶相为钙长石、尖晶石和莫来石, 磨损机理以穿晶断裂为主, 而且晶粒变小, 穿晶断裂的比例增加。

关键词: 硅酸铝质耐火材料废料; 粒度; 60% Al_2O_3 陶瓷研磨介质; 耐磨性; 穿晶断裂
中图分类号: TB321; X705 **文献标识码:** A

在全球都关注环保、强调可持续发展的今天, 废弃物的处理过程必须减轻环境负担、采取新的环保措施^[1, 2]。耐火材料是支撑高温工业的基础材料, 使用寿命取决于应用、品种及其日常维护, 可从数小时至数年之久不等, 结果是形成周期性地从炉体上拆卸材料、产生废料。在耐火材料生产过程中产生的不合格品是废料的另一个主要来源。目前, 我国仅使用后被废弃的耐火材料就在 300 万 t 以上^[3]。但仅有少量耐火材料废料被返回生产线再利用, 大部分无法处理的废料带来了储存、处理和环保问题。以往由于耐火材料废料的处理和回收困难、费用高及其潜在的对产品质量的影响, 对其典型的处理方式是掩埋^[4]。近年来, 由于天然资源贫乏、原料价格不断提高, 耐火材料废料再利用受到国内外的高度重视。然而, 目前国内外对废料的回收利用仍是以降档使用为主^[4-6]。作者以硅酸铝质耐火材料废料为主要原料, 制备了高性能的陶瓷研磨介质。本文研究了耐火材料废料的粒度对所制备瓷球的烧结及其性

能的影响, 探讨了瓷球的磨损机理。

1 实验过程

对块状耐火废料(成分见表 1)采用锤式破碎机破碎, 分别按料: 球: 水 = 1:(2~7):(0.7~1.2)的比例在以刚玉球为研磨介质的刚玉球磨罐中球磨 6、12、24、48 和 72 h, 100℃ 烘干 24 h 获得不同粒度的废料。将废料(84.4%, 质量分数, 全文同)分别与天然矿物粘土、石灰石和滑石等助熔剂在 $CaO - MgO - Al_2O_3 - SiO_2$ 体系中配料, 配制含 60% Al_2O_3 的瓷球研磨介质坯料(成分见表 1)。按料: 球: 水 = 1:(2~7):(1~1.5)的比例在刚玉球磨罐中球磨混合 8 h, 100℃ 烘干 24 h。采用

表 1 耐火材料废料及瓷球的化学成分
Table 1 Chemical compositions of refractory waste and ceramic balls $w_B/\%$

化学成分	Al_2O_3	SiO_2	TiO_2	CaO	MgO	Fe_2O_3	其它
废料	80.96	12.28	2.93	0.61	0.30	2.96	-
瓷球	60.01	32.26	2.18	1.39	0.99	2.48	0.69

收稿日期: 2005-10-24

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50272016); 广西区教育厅科研项目(桂教科研[2004]20); 广西区学位委员会 2003 年学位授权点学科建设经费资助项目

作者简介: 钟莲云(1967-), 女, 博士研究生, 讲师, 研究方向: 无机材料的合成与制备。

冷等静压在 65 MPa 下保压 3 min 成型球坯. 分别在 1 270、1 285、1 300、1 325 和 1 350℃ 下保温 2.5 h 烧成瓷球 (直径约 30 mm), 整个烧成过程控制在 7 h 以内.

采用 LS-POP(III) 欧美克粒度分析仪测试废料的粒度 (图 1). 根据国标 GB/T 3810.3-1999 测试瓷球的吸水率, 按公式 (1) 计算. 根据阿基米德原理测试瓷球的体积密度, 按公式 (2) 计算.

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

$$\rho = m_0 \rho_{\text{水}} / (m_2 - m_0). \quad (2)$$

m_0 、 m_1 、 m_2 分别为瓷球干燥、吸水饱和与浸在水中时的质量 ρ 和 $\rho_{\text{水}}$ 分别为瓷球和水的密度.

将自制瓷球与对比样瓷球同时放入球磨罐中, 加入适量水对磨 24 h, 烘干、称重, 按公式 (3) 计算瓷球的磨损率. 其中 a 为磨损率, m_3 和 m_4 分别为瓷球磨损前、后的质量.

$$a = (m_3 - m_4) / (24m_3) \times 100\%. \quad (3)$$

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

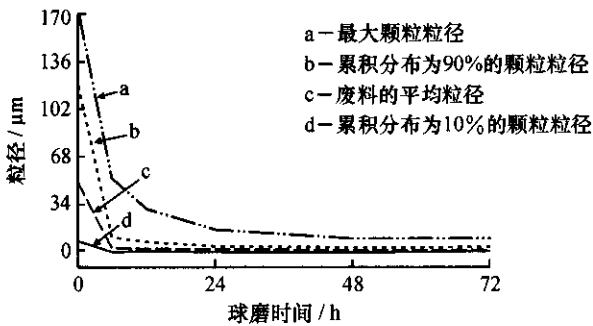


图 1 废料的特征粒度参数与球磨时间的关系

Fig. 1 Relationship between the particle size parameters of refractory waste and milling time

2 结果与讨论

2.1 球磨时间对废料粒度的影响

图 1 表明, 球磨时间延长, 废料的颗粒分布趋窄, 粉末逐渐细化. 开始时尺寸快速减小, 大颗粒明显减少, 当球磨时间超过 24 h 后, 颗粒尺寸变化不大, 最后趋于稳定. 入磨前和球磨 6 h 的废料颗粒分布很不均匀, 最大颗粒分别为 169 和 52 μm , 入磨前的废料仅有 10% 的颗粒小于 7.69 μm , 球磨 6 h 的废料中大于 3.15 μm 的颗粒占 50%, 而球磨 72 h 的废料中最大粒径为 9.64 μm ,

仅 10% 的颗粒大于 3.18 μm .

3.2 废料粒度对瓷球的烧成及性能的影响

表 2, 图 2A、2B 分别为瓷球的吸水率、体积密度和磨损率与烧成温度之间的关系. 可见, 随着烧成温度的升高, 吸水率和磨损率均先降低后升高, 体积密度先增加后降低. 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而局部收缩形成闭口气孔. 在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, 使得气孔扩大, 发生膨胀现象, 从而导致气孔率增大, 密度和耐磨性下降. 吸水率反映材料结构中开口气孔率的情况, 体积密度综合反应结构中闭口气孔与结构组成相的形态, 磨损率是衡量陶瓷综合力学性能的指标. 因此对应吸水率和磨损率最低、密度最高的烧成温度

表 2 瓷球吸水率与烧成温度的关系

烧成温度/℃	废料粒度/ μm					吸水率/%
	3.5	2.25	2.30	1.64	1.42	
1270	1.7353	0.1684	0.1171	0.0219	0.0010	
1285	0.2758	0.0084	0.0031	0.0004	0.0004	
1300	0.0083	0.0004	0.0004	0.0004	0.0007	
1325	0.0002	0.0006	0.0006	0.0008	0.0011	
1350	0.0015	0.469	0.0342	0.290		

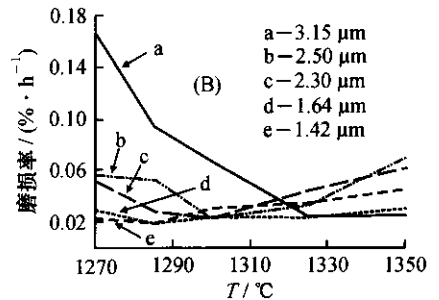
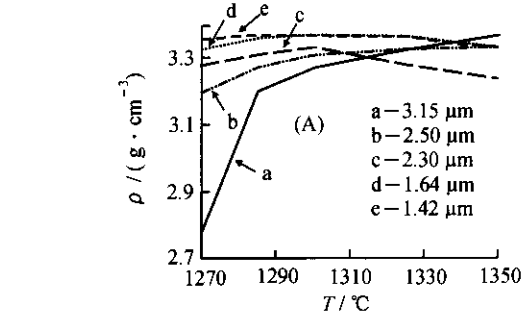


图 2 废料粒度对瓷球的体积密度 (A) 和磨损率 (B) 的影响

Fig. 2 Influence of waste particle size on the volume density (A) and wear rate (B) of ceramic balls

即为瓷球的最佳烧成温度。用平均粒径为 3.15、2.50、2.30、1.64 和 1.42 μm 的废料制备瓷球的最佳烧成温度分别为 1 325、1 300、1 300、1 285 和 1 285 $^{\circ}\text{C}$ 。用 1.42 μm 的废料制备瓷球的烧成温度比用 3.15 μm 废料制备的瓷球降低了 40 $^{\circ}\text{C}$ 。表面能是颗粒烧结的驱动力之一，随着废料的粒度逐渐减小，颗粒的表面能和表面活性增强，在烧结时有较高的质点迁移速度和更短的扩散距离，可以在更低的温度下形成液相，易于形成细晶组织结构，有助于瓷球在较低温度下完成烧结致密化^[7]。颗粒度过大，细颗粒量少，在低温下难以形成液相，固相扩展比较困难，因此用 3.15 μm 的废料制备的瓷球在 1 285 $^{\circ}\text{C}$ 下仍未烧结。

图 2A 表明，废料的粒度减小使瓷球的体积密度增加。用 1.42 μm 废料制备、在 1 285 $^{\circ}\text{C}$ 烧成的瓷球密度达 3.374 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。球磨时间延长使粉料中的细颗粒比例增加，大颗粒空隙被小颗粒和细粉填充，最终的孔径由细粉与大颗粒的比例来控制：细粉增多，填充度提高，样品的孔径减小，气孔率降低，密度增加。

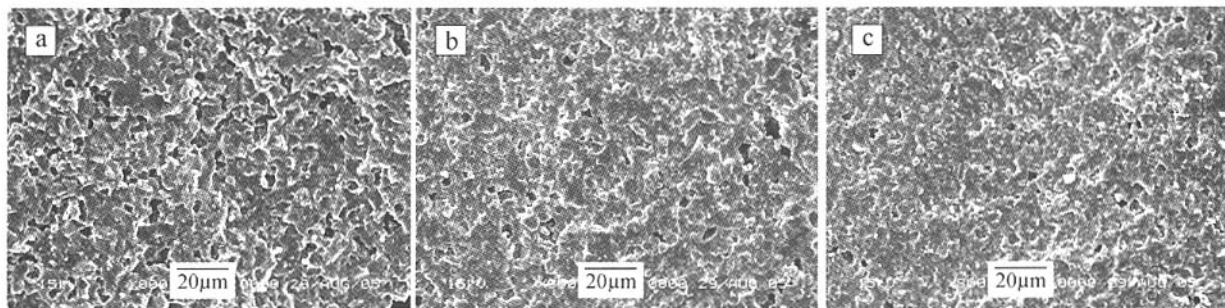
图 2B 表明，废料粒度减小，瓷球耐磨性提高。用平均粒径为 3.15、2.50、2.30、1.64、1.42 μm 的废料制备的瓷球在最佳烧成温度下的磨损率分别为 0.0243%/h、0.0235%/h、0.0227%/h、0.0194%/h 和 0.0189%/h。瓷球的磨损行为和耐磨性取决于晶粒尺寸、气孔的大小和数量、裂纹的尺寸、形状以及晶界的组分、结构和形态等。晶粒越小，瓷球的耐磨性越好。瓷球内部缺陷会使磨损过程更易产生晶粒剥落、开裂，从而大大降低了耐磨性。当晶粒尺寸增大时，磨损会从变形控制的轻度磨损向由微断裂控制的严重磨损过渡。

其中与磨损关系较大的是大粒径晶粒^[8]。废料粒度减小、较低的烧成温度使晶粒长大的外因条件不具备或缺，晶核形成速率比晶体长大速率占优势，因此生成晶核多，晶体尺寸减小，耐磨性提高。图 3 所示为瓷球 SEM 显微形貌，用 3.15 μm 废料制备的瓷球晶粒平均粒径为 10 μm ，气孔率约 6%，气孔平均直径约 10 μm 。用 2.30 和 1.42 μm 的废料制备的瓷球中的气孔率均约 1%，孔径仅约 3~4 μm 和 2 μm ，晶粒的平均粒径分别为 5~6 μm 和 3~4 μm 。

选用我国正在使用的、国内外建筑卫生陶瓷行业用国际最高水平 95 瓷球作为对比样，其体积密度为 3.6365 g/cm^3 。将对对比样与制备的瓷球在球磨罐中对磨 24 h 后，其磨损率为 0.0537%/h。可见所制瓷球的磨损率仅为对比样瓷球的 1/3~1/2，即所制瓷球的耐磨性优于国际最高水平的 95 瓷球。

2.3 瓷球的相组成

图 4 表明耐火材料废料的主晶相为刚玉，次为莫来石和方石英；制备瓷球的主晶相为刚玉，次为钙长石、尖晶石、莫来石和方石英。镁铝尖晶石作为晶界相能抑制刚玉相的晶粒长大，并能较好地阻止裂纹的扩展（裂纹桥联和裂纹钉扎），起到颗粒增韧效果，有利于提高瓷球的耐磨性。另一方面，晶界相镁铝尖晶石、钙长石与主晶相刚玉的热膨胀系数^[9]（在 20~500 $^{\circ}\text{C}$ ）分别为 $7.2\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 、 $(4\sim 4.8)\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 和 $7.6\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 。由于晶界相与刚玉相的热膨胀系数存在差异，在瓷球冷却过程中产生晶界应力，对陶瓷起到强化、增韧的效果^[10]。晶界应力与外加应力的作用造成能量的吸收、转移或消耗，使晶粒不易脱落，陶瓷不易磨损，从而提高了耐磨性。此外，钙长石^[11]在 {001} 和 {010} 这两



用 3.15 μm 废料制备的瓷球

用 2.30 μm 废料制备的瓷球

用 1.42 μm 废料制备的瓷球

图 3 用不同粒度废料制备的瓷球 SEM 形貌

Fig. 3 SEM photographs of the ceramic balls prepared by the waste with different size

个面上有两组完全解理,解理面相交,互成 86°角,有利于断裂过程偏析,增加对外做功,提高瓷球的耐磨性。

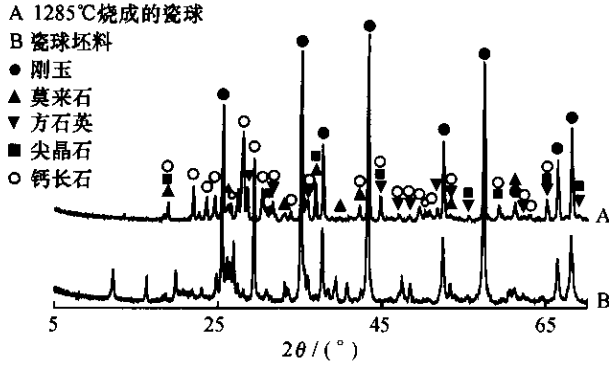


图4 坯料及瓷球的 XRD 图谱

Fig. 4 XRD patterns of ceramic body and ceramic ball

2.4 瓷球的磨损机理

陶瓷的磨损机理可分为脆性断裂磨损(沿晶界断裂的晶粒脱落)和塑性形变磨损(穿晶断裂的微观切削),前者的磨损率比后者大得多。当陶瓷的晶界强度较弱时易发生沿晶断裂,使晶粒拔出而造成严重的磨粒磨损;当晶界强度较高时,则发生轻微磨损。提高陶瓷材料密度和减小晶粒尺寸有利于改善其强度和韧性。因此细小、均匀的晶粒和微孔是陶瓷韧性和耐磨性好的微观表现。

从图5中可以看出,用3.15和1.42 μm的废料制备的瓷球磨损后的表面特征相似:磨损碎屑几乎填满瓷球表面的孔洞,磨损面较平滑,无脱落的大晶粒及其留下的坑;从磨损面上可清晰地看到一个破坏层,即部分已经被磨损的、仍与瓷球牢固结合的晶粒构成的破坏层。在瓷球的磨损过程中,表面大颗粒的一部分首先被磨损,未磨损部分仍牢固地粘结在瓷球的表面,形成结实的破坏层。在继续磨损过程中,这些未被磨损的颗粒将被进一步磨损细化。相似的磨损表面特征说明分别用3.15和1.42 μm废料制备的、晶粒粗大和晶粒细小的瓷球的磨损机理均是以穿晶断裂为主的微切削磨损。二者的差别在于穿晶断裂所占比例的不同。比较这两种瓷球的表面SEM显微形貌可见,粗晶粒瓷球表面相对较高的气孔率及相对较大的气孔直径,使得大孔径周围的晶粒容易以穿晶断裂的方式被磨损,瓷球表面相对较粗糙,有少数大颗粒晶粒填充在大气孔中,这是沿晶断裂掉下来的磨屑。而细晶粒瓷球的表面较平滑,

未见沿晶界断裂留下的坑及掉下的大晶粒。说明细晶粒瓷球在磨损过程中穿晶断裂磨损的比例比粗晶粒瓷球的高。因此其磨损率更低。

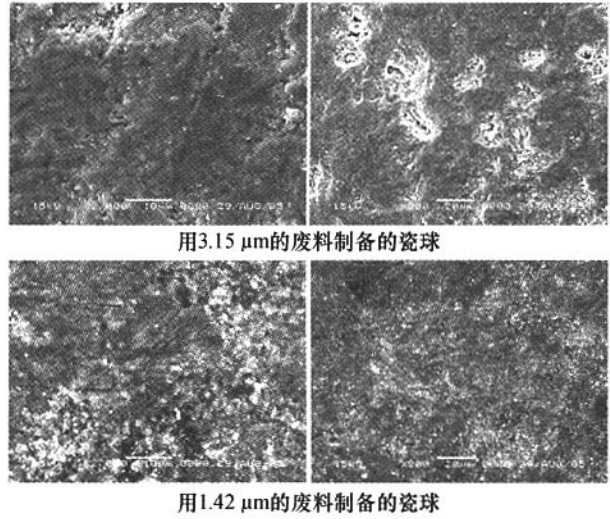


图5 用不同粒度废料制备的瓷球磨损后表面 SEM 照片

Fig. 5 Milled surface SEM photographs of the ceramic balls prepared by the waste with different size

3 结 论

用硅酸铝质耐火材料废料制备了含 60% Al₂O₃ 的高性能氧化铝瓷球研磨介质。瓷球的主晶相为刚玉,次晶相为钙长石、尖晶石和莫来石,磨损率为建陶行业用国际最高水平 95 瓷球的 1/3 ~ 1/2,体积密度达 3.347 g · cm⁻³。随着耐火材料废料颗粒逐步细化,瓷球烧成温度下降,体积密度升高,耐磨性提高,晶粒尺寸、气孔率及孔径减小。用平均粒径为 3.15、2.50、2.30、1.64 和 1.42 μm 的废料制备的瓷球最佳烧成温度分别为 1 325、1 300、1 300、1 285 和 1 285 °C。用 3.15 μm 废料制备的瓷球晶粒平均粒径为 10 μm,气孔率约 6%,气孔平均直径约 10 μm。用 2.30 和 1.42 μm 的废料制备的瓷球气孔率均约 1%,孔径仅约 3 ~ 4 μm 和 2 μm,晶粒的平均粒径分别为 5 ~ 6 μm 和 3 ~ 4 μm。瓷球的磨损机理以穿晶断裂为主,而且晶粒变小,穿晶断裂的比例增加。

参考文献:

[1] 曲远方. 环境陶瓷材料[J]. 硅酸盐通报, 2003, (6): 3-6.

- [2] Fefferira J M F , Olhero S M. Al-rich treatments towards recycling [J]. Journal of the European Ceramic Society , 2002 , 22 : 2243 - 2249.
- [3] 田守信. 用后耐火材料的再生利用 [J]. 耐火材料 , 2002 , 36 (6) : 339 - 341.
- [4] Halvard E Nystrom , William R Kehr , James Pollock. Impediments to refractory recycling decision - making [J]. Resources , Conservation and Recycling , 2001 , 31 : 317 - 326.
- [5] Fang H , Smith J D , Peaslee K D. Study of spent refractory waste recycling from metal manufacturers in Missouri [J]. Resource Conserv Recycl , 1999 , 25 : 111 - 124.
- [6] Ay N , Ünal M. The use of waste ceramic tile in cement production [J]. Cement and Concrete Research , 2000 , 30 : 497 - 499.
- [7] Zum Gahr K H , Bundschuh W , Zimmerlin B. Effect of grain size on friction and sliding Wear of oxide ceramics [J]. Wear , 1993 , 162 - 164 : 269 - 279.
- [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 [J]. 武汉工业大学学报 , 2001 , 23 (3) : 12 - 14.
- [9] 陆章明. 提高 95 瓷性能及低温烧成的途径 [J]. 电子元件与材料 , 1995 , 14 (4) : 14.
- [10] 郭景坤. 陶瓷材料的强化与增韧新途径的探索 [J]. 无机材料学报 , 1998 , 13 (1) : 23 - 26.
- [11] 梁继文. 矿物学 (下) [M]. 台北 : 五南图书出版公司 , 1984.

Influence of refractory waste particle size on the performance of milling media

ZHONG Lian-yun^{1 2a 2b} , WU Bo-lin^{2a 2b} , ZHANG Lian-meng¹

(1. State Key Lab of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing , Wuhan University of Technology , Wuhan 430070 , China 2. a. Key Lab of Nonferrous Materials and New Processing Technology of Ministry of Education , b. Department of Materials and Chemistry Engineering , Guilin University of Technology , Guilin 541004 , China)

Abstract : Aluminosilicate refractory waste is used to prepare high performance grinding media containing 60% Al_2O_3 . The ceramic is shaped by cold isostatic and sintered at low temperature and by fast sintering technology. The influence of milling time on the particle size of refractory waste and the particle size on the sintering temperature and performance of the prepared ceramic balls are studied. The results show that with the increasing milling time , the particle size of the waste decreases , resulting in the decrease of the sintering temperature and the increase of wear resistance and volume density of the prepared balls. The wear rate of the grinding media's is $1/3 \sim 1/2$ of the 95 alumina ceramic ball of the world highest level , and the highest volume density is 3.374 g/cm^3 . The main crystal phase of the ceramic ball is corundum , and the secondary phases are anorthite , spinel , mullite and cristobalite. The wear mechanism of the balls is mainly transcrystalline fracture micro-cut , and the transcrystalline fracture ratio increases with the decrease of ceramic particle size.

Key words : aluminosilicate refractory waste ; particle size ; 60% Al_2O_3 ceramic grinding media ; wear resistance ; transcrystalline fracture