

高炉冶金矿渣特性及其在 ZTA 陶瓷烧结中的作用

卢红霞¹, 高凯¹, 李明亮¹, 梁新星²

1. 郑州大学 材料科学与工程学院(河南省资源与材料工业技术研究院), 河南 郑州 450001;
2. 郑州方铭高温陶瓷新材料有限公司, 河南 郑州 452384

中图分类号: X757 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2020)03-0026-08
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2020.03.005

摘要 高炉渣是由炼铁高炉产生的一种工业废渣, 其中含有 CaO 、 Al_2O_3 、 SiO_2 等硅酸盐成分和少量 Fe_2O_3 、 TiO_2 、 ZrO_2 等析晶形核剂。高炉渣在 $855\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理 1 h , 可形核析出 $1\text{ }\mu\text{m}$ 左右的 $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ 微晶, 这表明高炉渣具有较高的析晶活性。向 ZTA 中添加质量分数为 4% 的高炉渣, $1\text{ }550\text{ }^\circ\text{C}$ 烧结 30 min , 低温下 ZTA 陶瓷的力学性能明显提升, 抗弯强度和断裂韧性分别为 650 MPa 和 $6.03\text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, 比相同温度下未添加高炉渣时分别提高了 15% 和 14.2%, 烧结温度降低了 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 以上。颗粒细化的高炉渣掺入 ZTA 陶瓷基体, 烧结过程中高炉渣产生的液相促进了 Al_2O_3 棒晶的生长, 受力过程中棒晶的拔出和裂纹的偏转有利于 ZTA 陶瓷力学性能的提升; 高炉渣在高温下的析晶增强了 ZTA 陶瓷的晶界强度, 进一步提高了材料的力学性能。

关键词 高炉渣; ZTA 陶瓷; 陶瓷烧结; 析晶

引言

高炉渣(Blast Furnace Slag, 简称 BFS)是高炉在冶炼生铁过程中排出的一种副产品, 又称高炉冶金矿渣, 是我国现阶段排放量最大的冶金废渣, 占钢铁固体废弃物的 50% 左右。依矿石品位不同, 每炼 1 t 铁排出 $0.3\sim0.5\text{ t}$ 渣, 矿石品位越低, 排渣量越大^[1]。目前, 我国高炉渣的综合利用率达到 85% 以上^[2], 同美、英、法、德等^[3-4] 发达国家相比仍有差距, 部分被用于生产如水泥、免烧砖、矿渣石棉、石膏、硅肥等产品, 仍存在利用量小、附加值低和技术开发投入不足等问题^[5]。因此, 有研究将高炉渣制备成微晶玻璃, 进一步提高了高炉渣产品的附加值。许莹等^[6] 以高炉渣为主要原料, 通过熔融法制备出力学性能优于天然大理石的高炉渣微晶玻璃。Francis 等^[7] 利用高炉渣和碎玻璃为主要原料制备出热导率低、强度高及化学稳定性好的新型多孔微晶玻璃。樊涌等^[8] 以高炉渣及污泥为主要原料, 采用熔融法制备出强度和耐酸碱性良好的冶金渣微晶玻璃。

高炉渣含有多种陶瓷原料成分, 如果作为陶瓷的烧结助剂, 在烧结过程中可以通过析晶处理析出微晶相, 既可以降低烧结温度、又减少了陶瓷基体中的玻璃

相, 降低因过量玻璃相存在对陶瓷材料性能的不利影响。

ZTA 陶瓷具有耐腐蚀、耐磨损、高硬度及高性价比等特性, 是一种应用广泛的高性能结构陶瓷材料。采用纳米原料, 在 ZTA 中引入 TiC 可以进一步改善其力学性能^[9-10], 但因 TiC 具有较强的共价键, ZTA/TiC 复合陶瓷的烧结往往需要较高的烧结温度或者采用特殊烧结设备, 成为制约其成本降低的重要因素。为避免传统液相添加剂因玻璃相的存在降低材料的力学性能^[11-15], 引入具有析晶特性的玻璃态物质高炉渣作为助烧剂, 既降低了复合陶瓷的烧结温度, 又可提高材料的力学性能。

1 试验

1.1 试验原料

以 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为主要原料, 辅纳米 Al_2O_3 、 ZrO_2 和 TiC 等超细原料, 引入高炉冶金矿渣为助烧剂, 热压烧结制备高性能 ZTA 陶瓷, 并对力学性能、微观结构及物相组成进行研究。试验过程中所用的原料及性能指标见表 1。

表 1 试验原料及性能指标

Table 1 Raw materials and their parameters

原料名称	性能指标	生产厂家
α - Al_2O_3	分析纯,2 μm	天津市科密欧科技有限公司
纳米 Al_2O_3	99.9%,30 nm	上海阿拉丁生化科技股份有限公司
ZrO_2	3Y- ZrO_2	焦作李封工业有限责任公司
TiC	99%,50 nm	上海麦克林生化科技有限公司
高炉冶金矿渣	水淬渣	河南某钢铁公司

1.2 试验仪器与设备

根据阿基米德原理,测定和计算样品的体积密度、

表 2 试验所用的主要仪器设备

Table 2 Main equipment in the experiment

设备名称	设备型号	生产厂家	试验用途
精密分析天平	STP FA1004	上海上平仪器有限公司	称量
高能球磨机	SPEX8000M	美国 SPEX	粉碎混料
电热鼓风干燥箱	FN101-2A	湘潭市中山仪器厂	干燥
超声波清洗器	KH-400KDE	昆山禾创超声有限公司	清洗
X 荧光光谱仪	XRF-1700	日本 Shimadzu	成分分析
激光粒度分析仪	Zetasizer 3000HS	英国 Marlvern	粒度分析
热重分析仪	STA449C	德国 NETZSCH 公司	热重分析
真空热压烧结炉	CVI HP	美国 CVI 公司	烧结
激光切割机	LCM100	郑州鑫锐机械设备有限公司	切割样品
自动压力研磨抛光机	UNIPOL-1200S	沈阳科晶自动化设备有限公司	研磨抛光
平面磨床	M618	江南赛特数控设备有限公司	研磨抛光
电子式万能试验机	WD-P4504	山东济南泰思特仪器有限公司	强韧性检测
显微硬度计	HV0.2	上海鉅晶精密仪器制造有限公司	硬度检测
X 射线衍射仪	D/MAX-2550V	日本 Rigaku Tokyo	物相检测
扫描电子显微镜	JSM-7001F	日本电子株式会社	微观形貌分析

1.3 试验方案

图 1 为添加高炉渣制备 ZTA 陶瓷的主要工艺过程。在对各种化学原料和高炉渣进行物相组成分析、粒度分析、形貌分析及热分析的基础上,研究原料配方与助烧剂高炉渣的添加量对 ZTA 陶瓷微观结构及力学性能的影响。

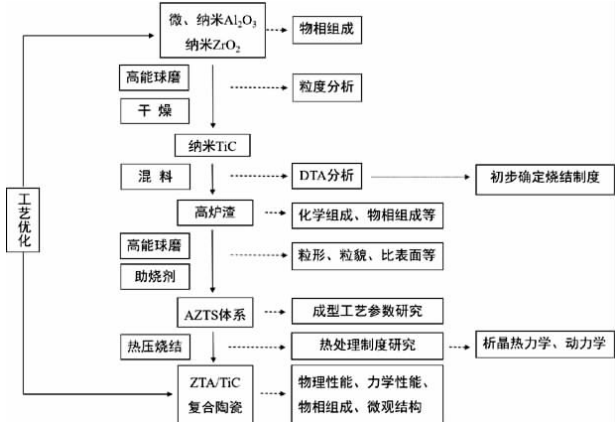


图 1 试验方案
Fig. 1 Experimental scheme

显气孔率和吸水率。利用日本电子株式会社 (JEOL) 的 JSM-7001F 场发射扫描电子显微镜表征原料粉体及烧成样品的显微形貌,并对部分样品进行能谱分析元素组成及分布状态。采用日本产 D/MAX-2550V 型号 X 射线衍射仪分析 Al_2O_3 、 ZrO_2 、TiC 和高炉渣等粉体以及烧结样品的物相组成。测试条件:Cu 旋转阳极,石墨单色器滤波,辐射靶材为 CuK_α ($\lambda = 0.154\,06\text{ nm}$),电压为 35 kV,电流为 30 mA,扫描速度为 $5^\circ/\text{min}$,根据需要设定扫描角度范围,温度为室温。试验所涉及的主要仪器、设备及用途见表 2。

采用美国 CVI 公司的 CVI HP 真空热压烧结炉进行烧结 (如图 2 所示),工艺流程分为:装料→抽真空→升温到 $1\,200\text{ }^\circ\text{C}$ →充氩气缓慢加压→在目标温度保温保压 30 min→降温泄压→脱模。

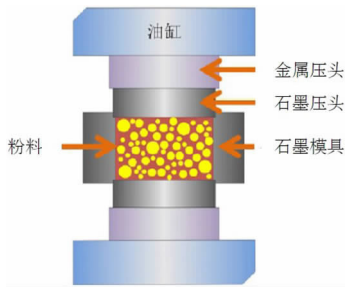


图 2 真空热压炉体部分示意图
Fig. 2 Schematic diagram of vacuum hot pressing furnace

1.3.1 抗弯强度测试

按照国标 GB 6569—2006《精细陶瓷弯曲强度试验方法》,采用三点弯曲法在型号为 WD-P4504 的电子式万能试验机上测试样品的抗弯强度,样品通过型号为 DH-GB3015 激光切割机切割加工成 $2\text{ mm} \times$

3 mm × 16 mm 的长条,表面粗磨后用金刚石研磨膏研磨抛光。试样及加载方式如图 3 所示,测试时跨距为 10 mm,载荷加载速率 0.5 mm/min,每组试验选用 6 根样品测试后取平均值。其计算公式为:

$$\sigma_f = 3FL/2bh^2 \tag{1}$$

式中: σ_f — 断裂模数,即抗弯强度,MPa; F — 破坏载荷,N; L — 两支撑端口跨距,mm; b — 样品宽度,mm; h — 样品厚度,mm。

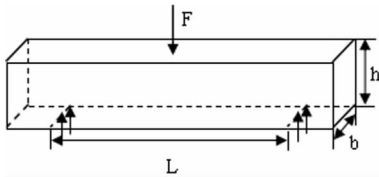


图 3 三点弯曲法测试抗弯强度示意图
Fig. 3 Schematic diagram of three - point bending method for testing flexural strength

1.3.2 断裂韧性测试

试样的断裂韧性通过单边切口梁法 (SENB) 来测定。样品经激光切割机加工成尺寸为 4 mm × 2 mm × 22 mm 的长条(缺口深度 a 为 1.6 ~ 2 mm),用型号为 UNIPOL - 1200S 自动压力研磨抛光机将其表面研磨抛光。试样及加载方式如图 4 所示,跨距 L 为 16 mm,以 0.05 mm/min 的恒定速率连续施加载荷,直至试样断裂,每次选取 6 个试样测平均值 K_{IC} 。其公式如下:

$$K_{IC} = (P/bh^{1/2})Y \tag{2}$$

$$Y = (L/h) \{ 3f^{1/2} / [2(1 + 2f)(1 - f)^{3/2}] \} \times [1.99 - f(1 - f)(2.15 - 3.93f + 2.7f^2)] \tag{3}$$

$$f = a/h \tag{4}$$

式中: Y — 几何因子; K_{IC} — 断裂韧性,MPa · m^{1/2}; P — 最大载荷,N; b — 样品厚度,mm; h — 样品高度,mm; a — 样品缺口深度,mm; L — 跨距,mm; $0.4 < a/h < 0.6$ 。

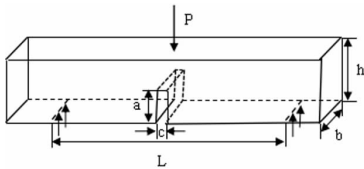


图 4 单边切口梁法测试断裂韧性示意图
Fig. 4 Schematic diagram of SENB for testing fracture toughness

2 高炉冶金矿渣特性研究

2.1 高炉渣的产生及预处理

在高炉冶炼生铁的过程中会产生许多副产品,高炉渣作为被排除的一种废渣,它是由矿石中的一些无法炼进生铁中的杂质、灰分和助熔剂所形成的易熔物质。采用水淬粒化工艺对高炉渣进行冷却处理,90%

以上的高炉渣被处理成粒状水渣,其中玻璃质含量高达 95%,具有良好的潜在活性。如图 5 所示,在 1 400 ~ 1 600 ℃ 的炉温下,铁矿石中的铝矾土、脉石与助熔剂高温下进行反应,生成易熔的钙铝酸盐,其反应方程式如下:

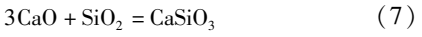
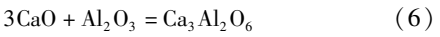


图 5 炼铁高炉及炉内化学变化过程示意图
Fig. 5 Schematic diagram of ironmaking blast furnace and chemical reaction process in furnace

由于未经处理的高炉冶金矿渣粒径很大,使用前一般会对其进行一定预处理。高炉渣的活性与冶炼条件、冷却条件以及铁矿石和造渣原料的化学成分等密切相关。本文所研究的高炉渣产自河南某钢铁公司,其粒度分布见表 3,高炉渣颗粒分布在 0.1 ~ 5 mm 之间,大多数颗粒粒径为 1 ~ 2 mm。为进一步探究高炉渣的特性,利用高能球磨机对高炉渣进行球磨处理,球磨 30 min 后将其置于干燥箱中至恒重,过 200 目筛后

表 3 筛分法测得的高炉渣粒度分布
Table 3 Particle size distribution of blast furnace slag measured by screening method

粒度/mm	>3.2	3.2~2.5	2.5~1.6	1.6~0.45	0.45~0.3	0.3~0.2	0.2~0.13	≤0.13
含量/%	1.76	1.01	14.6	68.48	10.72	1.43	1.3	0.70

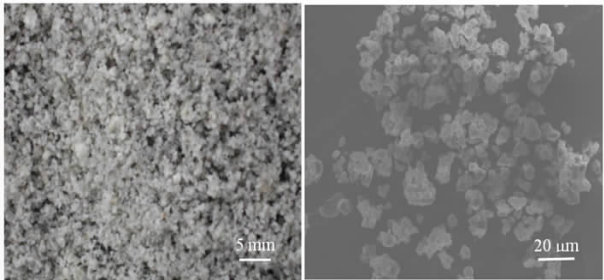


图 6 高炉渣原料和球磨处理高炉渣的 SEM 图
Fig. 6 SEM images of BFS raw materials and ball grinding BFS

妥善放置以备使用。图 6 是高炉渣原料和球磨处理 30 min 后高炉渣的微观形貌,由图可知,高炉渣为灰白色,粒度为 2 ~ 10 μm。

2.2 化学组成及物相组成

高炉渣的化学组成因产地不同而存在差异,取决于矿石质量、助熔剂成分、焦炭量以及冶炼生铁的种类,大体上含有 Al₂O₃、SiO₂、CaO 等化合物。通过 XRF 分析,高炉渣的化学组成如表 4 所示,主要为 CaO、SiO₂、Al₂O₃、MgO 等硅酸盐成分,并含有少量的 Fe₂O₃、TiO₂ 和 ZrO₂ 等晶核剂。

表 4 高炉渣的化学组成

Table 4

Chemical composition of blast furnace slag

组成	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	ZrO ₂
含量	21.38	8.27	52.86	2.69	1.65	1.34	0.17

通过 XRD 分析高炉渣粉体的物相组成如图 7 所示。从图中可以看出,在 25° ~ 40° 范围存在非晶态“馒头峰”,表明高炉渣为无定形玻璃态。

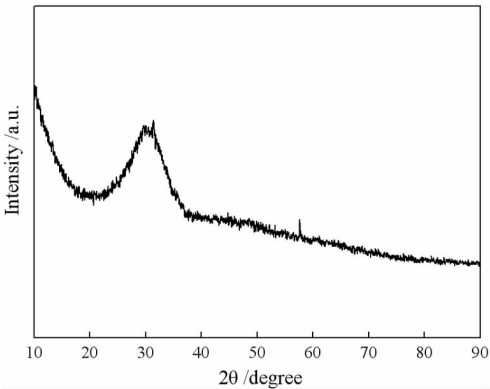


图 7 高炉渣的 XRD 图谱
Fig. 7 XRD pattern of blast furnace slag

2.3 差热分析及析晶特性

高炉渣差热分析结果如图 8 所示。从图中 775 °C

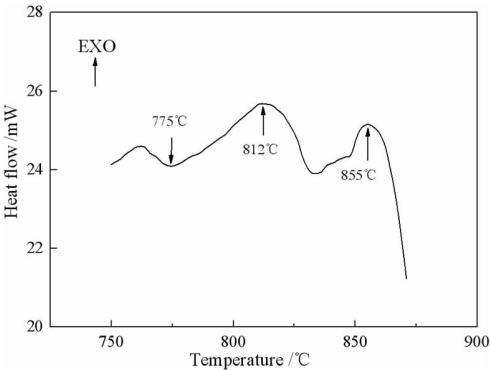


图 8 高炉渣的 DSC 曲线
Fig. 8 DSC curve of blast furnace slag

处的吸热峰可知,玻璃体中的晶核剂 (TiO₂、Fe₂O₃) 在 775 °C 吸热形核;无定形玻璃态的高炉渣在 812 ~ 855 °C 发生析晶,整个析晶过程伴随热量放出,形成放热峰。

将球磨粉碎后的高炉渣压片成型,在马弗炉中 855 °C 热处理 1 h,对高炉渣进行析晶处理,图 9 为高炉渣在 855 °C 保温 1 h 晶化处理后的 XRD 曲线,从图中可以看出,晶化处理后高炉渣的主晶相是以 Ca₂Al₂SiO₇ 为基础的固溶体,在扫描电镜下的微观形貌中可观察到 1 μm 左右的微晶(如图 10 所示)。

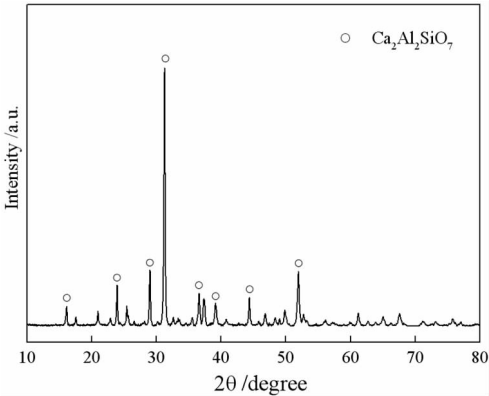


图 9 热处理后高炉渣的 XRD 图谱
Fig. 9 XRD pattern of blast furnace slag after heat treatment

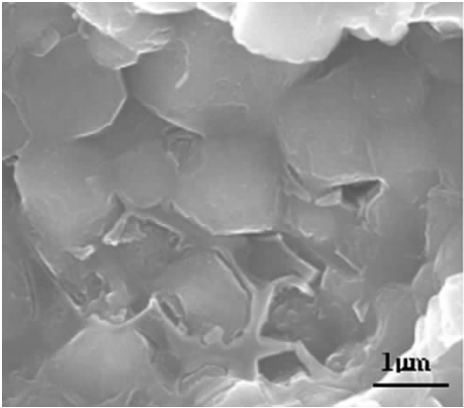


图 10 晶化处理后高炉渣的 SEM 图
Fig. 10 SEM image of blast furnace slag after crystallization

图 11 为高炉渣析晶过程的示意图。从图 (a) 可以看出,室温下高炉渣颗粒间存在一定空隙;在温度升高至核化温度的过程中(图 b),玻璃颗粒逐渐软化,黏度降低,玻璃相形成晶核并发生核化;当达到晶化温度时

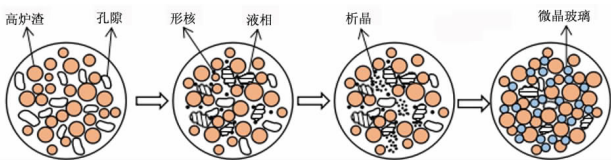


图 11 高炉渣析晶过程示意图
Fig. 11 Schematic diagram of the crystallization process of blast furnace slag

(图 c),晶粒长大并逐渐形成玻璃晶界;图(d)为烧结过程结束,在玻璃体中形成的晶粒均匀分布的微晶玻璃。

3 结果与讨论

3.1 以纳米 TiC 为增强相制备 ZTA 陶瓷

图 12 为 Al_2O_3 (含 15% 纳米 Al_2O_3) 和 ZrO_2 的质量比为 7 : 3,分别添加 0%、2%、4%、6% 和 8% (均为质量分数,下同)的纳米 TiC,1 650 °C 下烧结 30 min,所得样品相对密度与显气孔率随 TiC 含量的变化。由图可知,TiC 含量为 0 ~ 6% 时,材料的相对密度在 99% 以上,当 TiC 含量为 8% 时,相对密度开始降低;材料的显气孔率在 TiC 含量为 6% 时出现最大值,为 0.4%。这是由于纳米 TiC 的含量较少时,与纳米 ZrO_2 均匀地分散到基体中以填充孔隙,而且纳米 Al_2O_3 颗粒具有较大的表面能也将促进烧结,使得复合陶瓷致密化程度高、孔隙率低。随着纳米 TiC 含量逐渐升高,由于其具有较大的表面活性而难以分散,易发生团聚,使纳米颗粒失去了原有的纳米尺寸效应,影响了坯体的密度,且在烧结过程中团聚体中产生的气体难以排出,形成闭气孔,影响 ZTA 陶瓷的致密化。

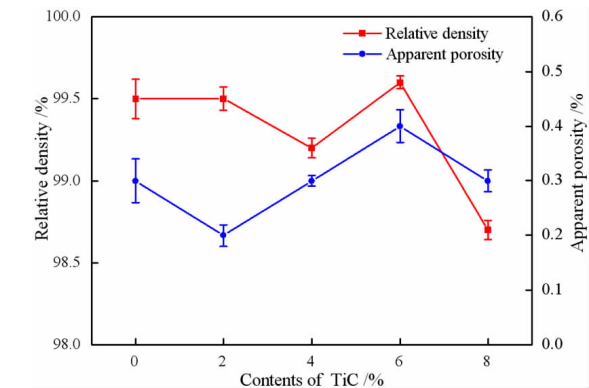


图 12 TiC 含量对 ZTA 陶瓷相对密度和显气孔率的影响
Fig. 12 Effects of TiC contents on relative density and apparent porosity of ZTA ceramics

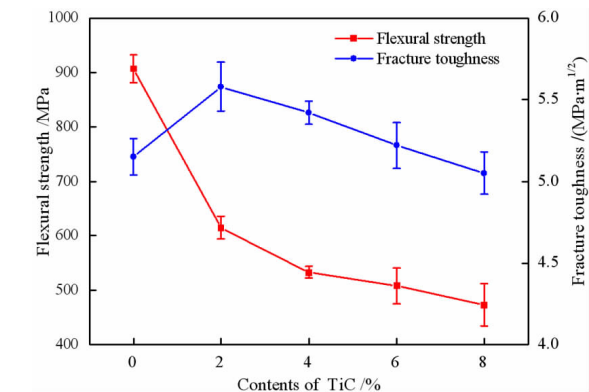


图 13 TiC 含量对 ZTA 陶瓷抗弯强度和断裂韧性的影响
Fig. 13 Effects of TiC contents on flexural strength and fracture toughness of ZTA ceramics

图 13 是在 1 650 °C 烧结 30 min 时 ZTA 陶瓷的抗弯强度和断裂韧性随纳米 TiC 含量的变化。从图中可以看出,随着纳米 TiC 含量的增加,复合陶瓷的抗弯强度逐渐减小,当 TiC 含量为 2% 时,抗弯强度为 615 MPa;由图可知,随着纳米 TiC 含量的逐渐增加,陶瓷的断裂韧性逐渐降低,未添加纳米 TiC 样品的断裂韧性为 $5.15 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$,纳米 TiC 含量为 2% 时,断裂韧性明显提高,可达 $5.58 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 。

图 14 为不同 TiC 含量的 ZTA 陶瓷经 1 650 °C 烧结后断面的微观形貌。从图 (a) 中可以看出,向 ZTA 体系中添加 2% 的纳米 TiC,晶粒大小均匀,组织结构致密,陶瓷的断裂方式为沿晶断裂和穿晶断裂同时存在。由于在烧结过程中,在烧结驱动力的作用下,细小的纳米 Al_2O_3 、 ZrO_2 和 TiC 颗粒充填在基体的孔隙中,孔隙率降低,晶粒间结合更为紧密。如图 (b) 所示,当 TiC 含量增加到 4% 时,纳米颗粒已经开始出现团聚的现象,团聚体与 Al_2O_3 之间存在空隙,这是由于 TiC 和 ZrO_2 颗粒细小,具有较大表面能,在高温下极易烧结成大粒径的团聚体,纳米 TiC 和 ZrO_2 团聚的大颗粒和 Al_2O_3 晶粒之间会形成一定的晶界阻隔,在 Al_2O_3 基体内形成大量的微裂纹和气孔缺陷。如图 (c) 所示,当纳米 TiC 含量为 6% 时,由于纳米 TiC 和 ZrO_2 颗粒填充 Al_2O_3 基体空隙效果明显,复合陶瓷的相对密度逐渐增加;然而在纳米 TiC 含量为 8% 时,纳米 TiC 含量达到临界值,填充效果减弱,过多的纳米颗粒形成团聚影响陶瓷致密,造成相对密度降低。从图 (d) 中还可以看出大颗粒的 Al_2O_3 堆垛,基体中形成大量的缺陷和烧结过程中未及时排出的气体形成的闭气孔,影响了 ZTA 陶瓷的力学性能,上述结果分析和复合陶瓷的物理性能与力学性能数据相符。

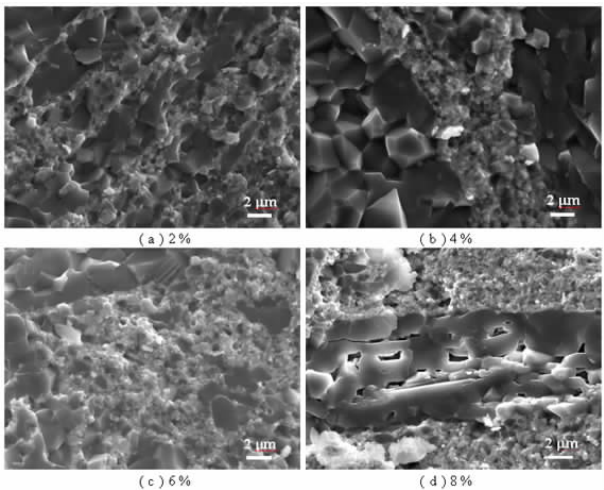


图 14 不同 TiC 含量的 ZTA 陶瓷断面 SEM 图
Fig. 14 Cross - section SEM of ZTA ceramics with different TiC contents

添加纳米 TiC 粉体能显著改善 ZTA 陶瓷的力学性

能,由于纳米 TiC 颗粒能抑制 Al_2O_3 、 ZrO_2 晶粒生长,使组织结构均匀稳定且致密,极大程度降低基体的闭气孔和缺陷数量,此外,硬质相对晶界的钉扎作用,以及陶瓷内部晶粒的细化,使基体中产生大量的微裂纹和次晶界,增加晶界体积比,并增强晶界结合强度,致使裂纹扩展过程中沿晶内扩展形成穿晶断裂,有利于提高复合陶瓷的常温和高温力学性能。

3.2 高炉冶金矿渣对 ZTA 陶瓷性能的影响

通过对高炉冶金矿渣的特性分析可知,由于在形成过程中的急速降温,造成其作为一种玻璃态物质,具有较高的能态,并含有大量的陶瓷传统烧结助剂成分,如 CaO 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 等。通过对其差热分析及析晶特性研究可知,高炉渣原料经高温煅烧,可得到大量的 $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ 晶相, $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ 具有良好的物理性能和力学性能。因此,高炉冶金矿渣在 ZTA 陶瓷烧结过程中的作用,具有很大的研究意义。

为了研究高炉渣在 ZTA 陶瓷烧结中的作用,在上述配方的基础上,设定高炉渣的添加量(质量分数,下同)为 0%、2%、4%、6%、8% 五个组分,各组配方原料的质量分数(见表 5)。烧结温度为 $1550\text{ }^\circ\text{C}$,烧结时间为 30 min,烧结压力为 30 MPa,烧结后通过水冷降温至 $200\text{ }^\circ\text{C}$,并随炉冷却到室温。最后对 ZTA 陶瓷的物理性能、力学性能和显微结构进行分析表征。

表 5 各原料的质量分数 /%

Table 5 Composition of raw materials					
序号	高炉渣	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	nano- Al_2O_3	ZrO_2	TiC
1	0	55	15	30	2
2	2	55	15	30	2
3	4	55	15	30	2
4	6	55	15	30	2
5	8	55	15	30	2

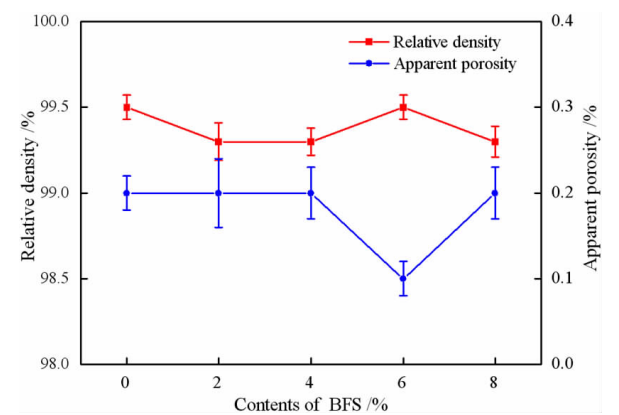


图 15 不同高炉渣添加量的 ZTA 陶瓷相对密度和显气孔率
Fig. 15 Relative density and apparent porosity of ZTA ceramics with different BFS contents

图 15 为高炉渣添加量对 ZTA 陶瓷相对密度和显气孔率的影响。从图中可知,随着高炉渣添加量的升

高,ZTA 陶瓷的相对密度在 99.5% 上下波动且变化不大;显气孔率先减小后增大,当高炉渣添加量为 6% 时,陶瓷的显气孔率低至 0.1%,致密度达到 99.5%。说明高炉渣起到了助熔作用,添加适量的高炉渣可以降低 ZTA 陶瓷的显气孔率。由于纳米 Al_2O_3 和 ZrO_2 均匀分布于基体的孔隙中,高温烧结的微晶玻璃相,使原本充填性好的陶瓷基体更加致密,有利于 ZTA 陶瓷力学性能的提升。

不同高炉渣添加量的 ZTA 陶瓷经 $1550\text{ }^\circ\text{C}$ 烧结的抗弯强度和断裂韧性变化曲线如图 16 所示。从图中可以看出,未添加高炉渣的 ZTA 陶瓷的抗弯强度和断裂韧性分别为 565 MPa 和 $5.28\text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$,当高炉渣添加量为 4%,复合陶瓷的抗弯强度达到 650 MPa,断裂韧性达到 $6.03\text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$,分别提高了 15% 和 14.2%。

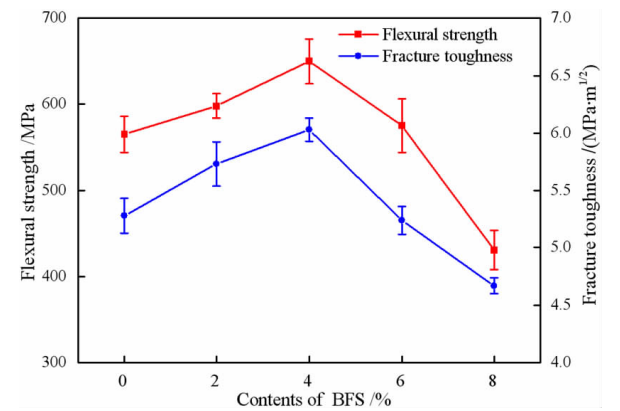


图 16 不同高炉渣添加量的 ZTA 陶瓷抗弯强度和断裂韧性
Fig. 16 Flexural strength and fracture toughness of ZTA ceramics with different BFS contents

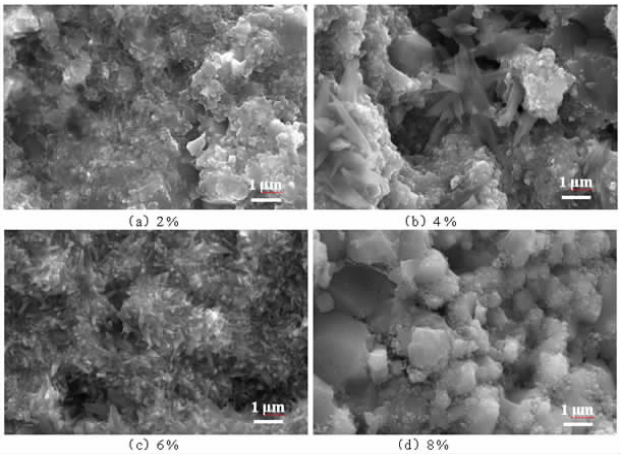


图 17 不同高炉渣添加量的 ZTA 陶瓷的 SEM 图
Fig. 17 SEM images of ZTA ceramics with different blast furnace slag additions

为了研究不同高炉渣添加量对 ZTA 陶瓷烧结的影响,进一步分析了 ZTA 陶瓷的微观结构,不同高炉渣添加量的复合材料断面形貌如图 17 所示。从图(a)中可以看出,2% 高炉渣的添加不会显著改变 ZTA 陶

瓷的显微结构, Al_2O_3 棒状晶粒的形成几乎无法显现。如图(b)进一步添加高炉渣(4%)可以显著呈现棒状生长的 Al_2O_3 晶粒, 这与其他文献报道的结果相一致^[16-18]。高炉渣在烧结过程中形成微晶玻璃, 在 Al_2O_3 晶界的偏析, 通过增加晶界处 Al^{3+} 和 O^{2-} 之间的离子键来抑制晶界扩散系数。因此, 高炉渣添加量越大, 晶粒越细, 除 ZrO_2 晶粒尺寸减小外, Al_2O_3 与 ZrO_2 之间的界面也越强。尽管 ZrO_2 和 Al_2O_3 晶粒分布均匀, 但仍不能避免细小的团聚。进一步添加高炉渣(6%)显著改变了 ZTA 陶瓷的微观结构, 足够多的 Al_2O_3 晶粒发生棒状生长, 包裹在团聚体周围, 相互连锁, 从而降低致密性, 因此, 在微观结构中出现更多具有更大尺寸的孔隙如图(c)所示。随着高炉渣含量的升高(8%), 1 550 °C 烧结并经过析晶处理析出的 $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ 微晶相也相应增多(图 18), ZrO_2 晶粒在 ZTA 基体中的团聚程度增加, 结合图(d), 此时 ZrO_2 颗粒长大严重, 超出临界尺寸, 增韧效果较弱, 材料内部缺陷增多, 所以材料的抗弯强度及断裂韧性下降严重。

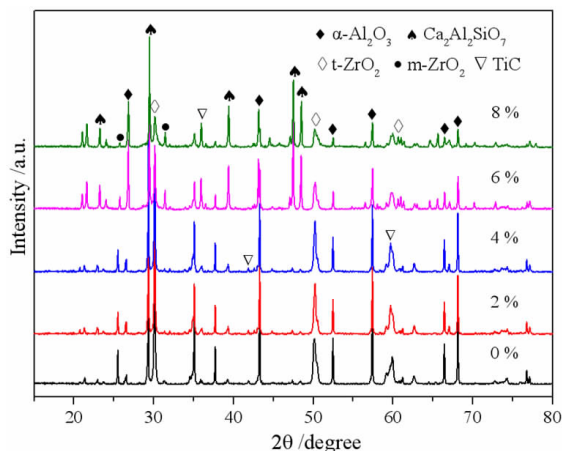


图 18 不同高炉渣添加量的 ZTA 陶瓷的物相图谱

Fig. 18 XRD of ZTA ceramics with different BFS contents

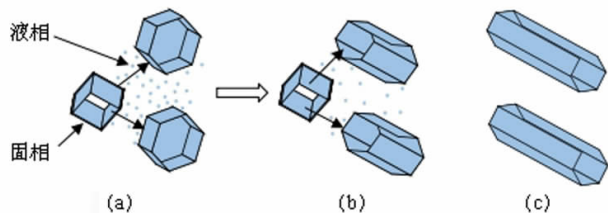


图 19 Al_2O_3 晶粒棒状生长模型

Fig. 19 Rod growth model of Al_2O_3 grains

将高炉渣添加到 ZTA 陶瓷基体中, 随着烧结温度升高, 晶粒和晶界之间的活性增加, 高炉渣在 Al_2O_3 晶界之间生成液相, 削弱了 Al_2O_3 晶粒之间的结合作用, 为 Al_2O_3 晶粒的自由生长提供了强有力的条件。因此, Al_2O_3 晶粒以各向异性方式自由生长, 如果生长动力足够, 就会长成棒状晶体。

4 结论

(1) 添加 15% 纳米 $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ 和 2% 纳米 TiC, 1 650 °C 烧结 30 min 制备的 ZTA 陶瓷, 相对密度为 99.5%, 显气孔率为 0.2%, ZTA 陶瓷的抗弯强度和断裂韧性分别为 615 MPa 和 $5.58 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 。

(2) 当 ZTA 复合材料中添加 4% 的高炉渣, 1 550 °C 烧结 30 min, 低温下力学性能得到明显提升, 抗弯强度和断裂韧性分别为 650 MPa 和 $6.03 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$, 比相同温度下未添加高炉渣时分别提高了 15% 和 14.2%, 烧结温度降低了 50 °C 以上。

(3) 高炉渣在烧结过程中, 在 Al_2O_3 晶粒界面间产生的液相促进 Al_2O_3 晶粒的自由生长, 驱动力足够大会生长为棒状晶, 在受力过程中棒晶的拔出和裂纹的偏转有利于 ZTA 陶瓷力学性能的提升。

参考文献:

- [1] 卢红霞, 刘红玉, 李利剑, 等. 利用炼铁高炉渣制备微晶玻璃新型建材变废为宝[J]. 砖瓦, 2008(6): 42-43.
- [2] 工业固废网. 中国大宗工业固体废物综合利用产业发展报告(2018—2019 年度)[R]. 北京, 2019.
- [3] KHATER G A. The use of Saudi slag for the production of glass - ceramic materials[J]. Ceramics International, 2002, 28(1): 59-67.
- [4] TULYAGANOV D U, RIBEIRO M J, LABRINCHA J A. Development of glass - ceramics by sintering and crystallization of fine powders of calcium - magnesium - aluminosilicate glass[J]. Ceramics International, 2002, 28(5): 515-520.
- [5] 杜根杰. 我国大宗工业固废综合利用问题及未来发展趋势解读[J]. 混凝土世界, 2018(11): 12-16.
- [6] 许莹, 张玉柱, 卢翔. 由熔融高炉渣制备微晶玻璃[J]. 工程科学学报, 2015, 37(5): 633-637.
- [7] FRANCIS A A, ABDEL R M K, DAOUD A. Processing, structures and compressive properties of porous glass - ceramic composites prepared from secondary by - product materials[J]. Ceramics International, 2013, 39(6): 7089-7095.
- [8] 樊湧, 李宇, 苍大强, 等. 污泥和高炉渣协同制备微晶玻璃[J]. 北京科技大学学报, 2013, 35(7): 901-907.
- [9] GONG J G, MIAO H Z, ZHE Z, et al. Effect of TiC particle size on the toughness characteristics of Al_2O_3 - TiC composites[J]. Materials Letters, 2001, 49(3): 235-238.
- [10] YOU X Q, SI T Z, LIU N, et al. Effect of grain size on thermal shock resistance of Al_2O_3 - TiC ceramics[J]. Ceramics International, 2005, 31(1): 33-38.
- [11] REJAB N A, AZHAR A Z A, KIAN K S, et al. Effects of MgO addition on the phase, mechanical properties, and microstructure of zirconia toughened alumina added with CeO_2 (ZTA - CeO_2) ceramic composite[J]. Materials Science and Engineering A, 2014, 595: 18-24.
- [12] NAGA S M, HASSAN A M, AWAAD M. Physical and mechanical properties of Ta_2O_5 doped zirconia - toughened alumina (ZTA) composites[J]. Ceramics International, 2015, 41(5): 6248-6255.
- [13] CHAE J, CHO B. Effect of SiO_2 , CaCO_3 and talc on sintering behavior of ZTA[J]. Journal of Ceramic Processing Research, 2013, 14(2): 210-212.
- [14] LU H X, CAI Y, HE M, et al. Preparation and properties of lanthanum doped ZTA ceramics with plate - like crystals by microwave sintering[J].

Materials Research Innovations, 2012, 16(6): 406–412.

[15] 郭瑞松,郭多力,齐海涛,等. 添加稀土氧化物对氧化铝复相陶瓷性能的影响[J]. 硅酸盐学报,2002,30(1):112–116.

[16] 荣守范. 原位生长柱状晶复合增韧氧化铝陶瓷制备方法及机理研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨理工大学,2008.

[17] MA D C, CHEN H T, CHENG X Q, et al. Preparation and properties of ZTA ceramics using blast furnace slag as sintering additives [J]. Materials Research Express, 2019, 6(6): 065201.

[18] ZHANG W T, HE F, XIE J L, et al. Crystallization mechanism and properties of glass ceramics from modified molten blast furnace slag [J]. Journal of Non – Crystalline Solids, 2018, 502: 164–171.

Characteristics of Blast Furnace Slag and Its Role in ZTA Ceramics Sintering

LU Hongxia¹, GAO Kai¹, LI Ming Liang¹, LIANG Xinxing²

1. School of Materials Science and Engineering (Henan Province Industrial Technology Research Institute of Resources and Materials), Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China;
2. Zhengzhou Fangming High Temperature Ceramic New Material Co., Ltd., Zhengzhou 452384, China

Abstract: Blast furnace slag is an industrial waste slag produced by ironmaking blast furnace, which contains silicate components such as CaO, Al₂O₃, SiO₂ and a small amount of crystallization nucleating agents such as Fe₂O₃, TiO₂, ZrO₂. After it was heat treated at 855 °C for 1 h, the crystal phase of Ca₂Al₂SiO₇ about 1 μm could be nucleated and crystallized, which indicates that blast furnace slag has high crystallization activity. Adding 4% of blast furnace slag to ZTA, the mechanical properties of ZTA ceramics are significantly improved at low temperatures after sintered at 1 550 °C for 30 min. Flexural strength and fracture toughness are 650 MPa and 6.03 MPa · m^{1/2}, respectively. There are 15% and 14.2% higher than that at the same sintering temperature without addition of blast furnace slag, and the sintering temperature is reduced by more than 50 °C. The grain – refining furnace slag incorporated ZTA ceramic matrix, the liquid phase produces by blast furnace slag during the sintering process, which promotes the growth of Al₂O₃ rod crystal, the rod crystal extraction and crack deflection during the process of stress are conducive to the improvement of the mechanical properties of ZTA ceramics. The crystallization of blast furnace slag at high temperature enhances the grain boundary strength of ZTA ceramics and further improves the mechanical properties of the materials.

Key words: blast furnace slag; ZTA ceramics; ceramic sintering; crystallization

引用格式:卢红霞,高凯,李明亮,梁新星. 高炉冶金矿渣特性及其在 ZTA 陶瓷烧结中的作用[J]. 矿产保护与利用,2020,40(3):26–33.

Lu HX, Gao K, Li ML and Liang XX. Characteristics of blast furnace slag and its role in ZTA ceramics sintering[J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2020, 40(3): 26–33.