

镁铝尖晶石的合成、烧结和应用

MEILǚ JIANJINGSHI DE HECHENG SHAOJIE HE YINGYONG

■ 刘建华 编著



冶金工业出版社
www.cnmp.com.cn

镁铝尖晶石的合成、烧结和应用

刘建华 编著

北 京
冶 金 工 业 出 版 社
2019

内 容 简 介

本书在对镁铝尖晶石综合论述的基础上,侧重对镁铝尖晶石粉末活性和烧结致密化这些关键问题进行了深入探讨,对固相合成、湿化学法合成和机械活化合成的镁铝尖晶石活性进行对比,并对镁铝尖晶石的各种烧结机理进行了研究,对镁铝尖晶石的应用也做了较为系统的介绍。

本书对从事镁铝尖晶石的研究、开发的工程技术人员有较高的参考价值和较强的实用性,也可以向读者提供广泛的知识交叉和技术交叉信息,启发和促进各自专业知识的学习和技术的研发。

图书在版编目(CIP)数据

镁铝尖晶石的合成、烧结和应用/刘建华编著. —
北京:冶金工业出版社,2019.1

ISBN 978-7-5024-8002-8

I. ①镁… II. ①刘… III. ①尖晶石-研究 IV.
①P578.4

中国版本图书馆CIP数据核字(2019)第027809号

出 版 人 谭学余

地 址 北京市东城区嵩祝院北巷39号 邮编 100009 电话 (010)64027926

网 址 www.cnmp.com.cn 电子信箱 yjcs@cnmp.com.cn

责任编辑 于昕蕾 美术编辑 吕欣童 版式设计 禹蕊

责任校对 郭惠兰 责任印制 李玉山

ISBN 978-7-5024-8002-8

冶金工业出版社出版发行;各地新华书店经销;三河市双峰印刷装订有限公司印刷
2019年1月第1版,2019年1月第1次印刷

169mm×239mm;16.25印张;316千字;250页

48.00元

冶金工业出版社 投稿电话 (010)64027932 投稿信箱 tougao@cnmp.com.cn

冶金工业出版社营销中心 电话 (010)64044283 传真 (010)64027893

冶金工业出版社天猫旗舰店 yjcs.tmall.com

(本书如有印装质量问题,本社营销中心负责退换)

前 言

镁铝尖晶石 (MAS) 的化学式为 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, 是一种熔点高 (2135°C)、体膨胀系数小、热导率低、热震稳定性好、抗碱侵蚀能力强的材料, 主要应用于光学透明陶瓷、中子辐射电阻、湿度传感器和耐火材料等领域。镁铝尖晶石在自然界中是一种接触变质产物, 也有少数来自火成岩和沉积岩, 天然产出很少, 目前工业应用主要以合成原料为主。合成镁铝尖晶石的原料一般采用的是 Al_2O_3 粉 (或特级铝土矿) 与轻烧氧化镁 (或菱镁矿) 粉。目前关于镁铝尖晶石粉体合成的方法主要包括固相法 (传统固相法、低热固相法、凝胶固相法)、湿化学法 (沉淀法、冷冻干燥法、溶胶凝胶法、水热合成法、燃烧合成法)、高能球磨法、机械合成法等。其中固相法工艺简单、成本低且经济效益高, 适用于陶瓷、耐火材料领域的大量生产, 但其合成温度较高, 得到的产物粒度较大, 纯度较低, 故不能应用于高性能材料的制备。湿化学法则是实现低温制备微细、均匀粉末的非常有前景的方法, 其合成的尖晶石粉末反应活性高, 能在相对较低的烧结温度下达到较高密度, 可用于制备致密的半透明、透明陶瓷或其他高性能材料。机械合成法是一种有效地、低成本地制备纳米粉的方法, 但其产物颗粒不均匀。对镁铝尖晶石合成方法的研究将不断向实现超细、高纯、均匀性好、易于烧结等高性能粉末的工业化生产方向发展, 这样既能提高镁铝尖晶石作为传统耐火原料的性能, 又突破了其在高科技领域的应用限制。另外, 烧结助剂、烧结方法和烧结工艺对镁铝尖晶石的烧结致密化都有重要的影响。为了使从事镁铝尖晶石的研究、开发的工程技术人员能适应这一新的形势, 提高自身的技术和业务素质, 本书

作者根据国内外相关研究的最新发展，结合作者多年的工作实践编著了本书。

在编著过程中，昆明理工大学微波冶金团队给予了大力支持和帮助。该书的出版得到了云南省稀贵金属材料基因工程重大科技专项（项目编号：2018ZE008 和 2018ZE027）、昆明理工大学高层次人才平台建设项目（项目编号：KKKP201763019）和碳纤维制备中微波新方法的探索研究（项目编号：KKK0201863053）的资助。在此，向他们一并表示衷心的感谢。

由于时间仓促，加之作者水平有限，书中不当之处在所难免，敬请广大读者及同行们批评指正。

刘建华

2019年1月

目 录

1 绪论	1
1.1 镁铝尖晶石简介	1
1.2 镁铝尖晶石的研究现状	2
1.3 MgAl_2O_4 粉体的合成	4
1.3.1 共沉淀法	4
1.3.2 溶胶-凝胶法	5
1.3.3 冷冻-干燥法	5
1.3.4 水热合成法	6
1.3.5 固相合成	6
1.4 MgAl_2O_4 尖晶石的烧结	9
1.4.1 烧结助剂影响 MgAl_2O_4 尖晶石烧结致密化的研究现状	10
1.4.2 烧结工艺对 MgAl_2O_4 尖晶石烧结致密化的影响	11
1.4.3 两步烧结	13
1.5 镁铝尖晶石的应用	15
1.5.1 镁铝尖晶石粉体的应用	15
1.5.2 镁铝尖晶石砖的应用	17
参考文献	19
2 镁铝尖晶石粉末的性质	24
2.1 镁铝尖晶石粉末的光谱特征	24
2.2 电子结构和光学性质	35
2.3 热力学性质	41
2.4 电、介电和磁性能	42
2.5 力学性能	44
参考文献	50
3 镁铝尖晶石粉末的合成	55
3.1 合成条件对镁铝尖晶石粉末理化性质的影响	55

3.1.1	概述	55
3.1.2	研究设计	56
3.1.3	研究结果与讨论	56
3.1.4	研究结论	62
3.2	氯在镁铝尖晶石合成过程中的作用	63
3.2.1	响应面法优化镁铝尖晶石的合成	63
3.2.2	用方镁石和氧化铝氯化法合成铝酸镁尖晶石	70
3.3	MgO 含量和温度对镁铝尖晶石基复合材料结构与性能的影响	74
3.3.1	研究概述	74
3.3.2	MgO 含量对镁铝尖晶石基复合材料结构与性能的影响	75
3.3.3	温度对镁铝尖晶石基复合材料性能与结构影响	82
3.3.4	研究结论	89
3.4	湿化学法合成 MgAl_2O_4 粉末	90
3.4.1	研究概述	90
3.4.2	研究设计	90
3.4.3	研究结果与讨论	91
3.4.4	研究结论	96
3.5	水相法制备 MgAl_2O_4 前驱体粉末	96
3.5.1	研究概述	96
3.5.2	研究设计	97
3.5.3	研究结果与讨论	97
3.5.4	研究结论	105
3.6	高分子法制备镁铝尖晶石粉体	105
3.6.1	高分子网络凝胶法制备镁铝尖晶石粉体	105
3.6.2	高分子絮凝法制备镁铝尖晶石粉体	114
3.7	溶胶-凝胶法制备镁铝尖晶石粉末	121
3.7.1	溶胶-凝胶自然烧法	121
3.7.2	溶胶-凝胶-沉淀法合成 MgAl_2O_4 尖晶石粉	126
3.7.3	低温合成尖晶石	131
3.8	机械合成 MgAl_2O_4 尖晶石粉末	134
3.8.1	研磨 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的粉末混合物对合成 MgAl_2O_4 尖晶石的影响	134
3.8.2	室温下铝酸镁尖晶石粉的机械化学合成	139
3.8.3	微波辅助高能球磨合成 MgAl_2O_4 纳米粉体	145
3.9	固相合成和湿法合成的对比研究	153

3.9.1 研究概述	153
3.9.2 研究设计	153
3.9.3 研究结果与讨论	153
3.9.4 研究结论	158
参考文献	158
4 MgAl_2O_4 尖晶石的烧结致密化与性能	165
4.1 MgAl_2O_4 尖晶石的两步烧结	165
4.1.1 研究概述	165
4.1.2 研究设计	165
4.1.3 研究结果与讨论	167
4.1.4 研究结论	184
4.2 原料对 MgAl_2O_4 尖晶石致密化的影响	185
4.2.1 研究概述	185
4.2.2 研究设计	186
4.2.3 研究结果与讨论	186
4.2.4 研究结论	191
4.3 MgO 反应活性对 MgAl_2O_4 尖晶石致密化的影响	191
4.3.1 研究概述	191
4.3.2 研究设计	192
4.3.3 研究结果与讨论	192
4.3.4 研究结论	195
4.4 添加剂对 MgAl_2O_4 烧结的影响	195
4.4.1 研究概述	195
4.4.2 研究设计	196
4.4.3 研究结果与讨论	197
4.4.4 研究结论	203
4.5 MgAl_2O_4 初始烧结动力学	203
4.5.1 研究概述	203
4.5.2 研究设计	204
4.5.3 研究结果与讨论	204
4.5.4 研究小结	207
4.6 MgAl_2O_4 烧结和晶粒生长动力学	207
4.6.1 研究概述	207
4.6.2 研究设计	208

4.6.3 研究结果与讨论	208
4.6.4 研究小结	210
4.7 LiF 掺杂 MgAl_2O_4 尖晶石的烧结动力学	210
4.7.1 研究概述	210
4.7.2 研究设计	211
4.7.3 研究结果与讨论	213
4.7.4 研究小结	220
参考文献	221
5 镁铝尖晶石的应用	225
5.1 光学透明陶瓷应用	225
5.2 中子辐射电阻应用	232
5.3 湿度传感器应用	233
5.4 耐火材料应用	234
5.4.1 水泥行业	235
5.4.2 钢铁工业	236
5.4.3 玻璃工业	238
5.4.4 其他耐火材料应用	239
5.5 催化剂和催化剂载体应用	239
5.5.1 催化 SO_x 减排	241
5.5.2 化学循环燃烧和化学循环重整 (CLR)	243
5.5.3 NO_x 存储和还原 (NSR)	244
5.5.4 甲烷干重整	245
参考文献	245

1 绪 论

1.1 镁铝尖晶石简介

镁铝尖晶石的结构可以看成是岩盐结构和闪锌矿结构的结合。镁铝尖晶石是分子组成为 MgAl_2O_4 的等轴晶系化合物，其晶胞是由 32 个立方密堆积的氧离子 (O^{2-}) 和 16 个在八面体空隙中的铝离子 (Al^{3+}) 以及 8 个在四面体空隙中的镁离子 (Mg^{2+}) 组成。另外氧的 4 个金属配位中有 3 个金属配位处于八面体中，剩下 1 个金属配位处于四面体中^[1]。尖晶石结构由 X 射线衍射分析表明，尖晶石晶格中所有 O 原子都是相同的，并且紧密堆积形成一个立方结构。该结构中形成八面体和四面体空隙这两种空隙，三价

离子较小将填充于八面体空隙，四面体空隙将被二价离子填充。因此四面体空隙必须是八面体的两倍，才能与二价和三价离子数相匹配，其结构示意图如图 1-1 所示^[2,3]。 MgAl_2O_4 的这种结构中剩下的间隙是空置的，但是它们在保持稳定结构范围内有能力容纳各种阳离子，在高温下其结构也是稳定的，并且在高温下也不存在相转变^[4,5]。图 1-2 是 $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ 二元相图。由 $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ 二元相图可知， MgAl_2O_4 是二元系统中唯一的中间化合物，熔点为 2135°C 。 MgAl_2O_4 结构中的 Mg^{2+} 离子的位置与金刚石结构

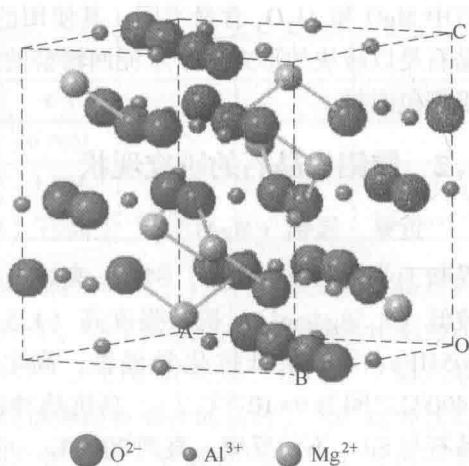
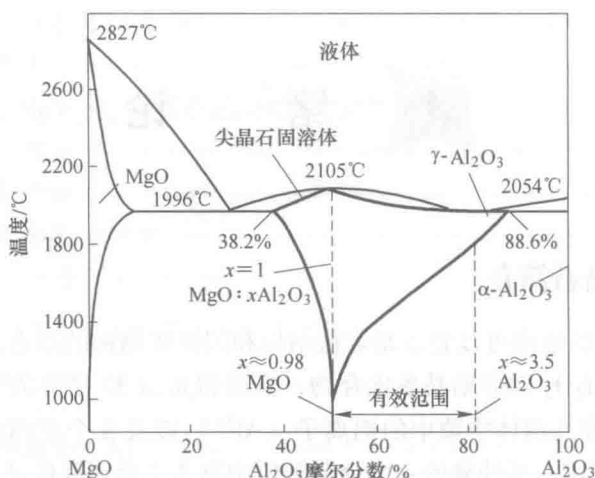


图 1-1 镁铝尖晶石结构示意图

中的碳原子所占据的位置几乎是相同的，这可以解释镁铝尖晶石具有相对较高的硬度和高的密度 ($3.58\text{g}/\text{cm}^3$) 的典型特征^[1]。另外由于 MgAl_2O_4 晶体的结构是一种饱和结构，使得其热稳定性能非常好、耐化学侵蚀性能和耐磨性能也非常优良，并且在还原或氧化气氛中能够保持很好的稳定性^[5]。

正因为 MgAl_2O_4 具有这些优良的结构和性能， MgAl_2O_4 被广泛应用于冶金、化学和电化学等领域^[6,7]，尤其是耐火材料领域^[8]。在自然界中镁铝尖晶石是一种接触变质产物，另外还有少数来自沉积岩和火成岩，但是天然产出的量非常

图 1-2 MgO-Al₂O₃ 二元相图

少。耐火材料用镁铝尖晶石大部分是由 MgO 和 Al₂O₃ 人工合成的^[10]。镁铝尖晶石中 MgO 和 Al₂O₃ 含量不同,其使用的方式和领域也不相同^[9]。例如, MgO-尖晶石是以砖块的形式用于水泥回转窑的内衬, Al₂O₃-尖晶石是以浇注料的形式用于钢包内衬。

1.2 镁铝尖晶石的研究现状

近来,镁铝 (MgAl₂O₄) 尖晶石 (MAS) 由于其具有优良的特性而受到学术界和工业界的极大关注,例如,高熔点 (2135°C),高硬度 (16GPa),密度相对较低 (3.58g/cm³),机械强度高 (135~216MPa),在 1300°C 时的压强为 120~205MPa,高电阻抵抗化学侵蚀,高电阻率,相对低的体膨胀系数 (在 30~1400°C 之间为 9×10⁻⁶°C⁻¹),高抗热冲击性等^[11~15]。此外,到 1735°C,镁铝尖晶石与 SiO₂ 不能反应。直到 2000°C,可以与 MgO 或 CaO 反应。直到 1925°C 才与 Al₂O₃ 反应,碱土金属除外。表 1-1 列出了多晶镁铝尖晶石的典型特性^[11~16]。天然的镁铝尖晶石资源不能满足工业生产的需要,作为耐火材料原料的尖晶石的天然资源还没有发现,通常所用的尖晶石都是人工合成的。

表 1-1 多晶镁铝尖晶石的典型特性

性能	数 值					
密度 /g·cm ⁻³	3.58					
硬度 /kg·mm ⁻²	1398					

续表 1-1

性能	数 值						
20℃ 比热容 $/\text{J} \cdot (\text{g} \cdot \text{K})^{-1}$	0.88						
泊松比	0.26						
熔点/℃	2135						
在 25℃ 强度	103MPa (4 点弯曲)	172MPa (双轴)	110MPa (张力)	2.69GPa (压缩)	273GPa (弹性模量)	192GPa (体积模量)	110GPa (剪切模量)
体膨胀系数 $/\text{K}^{-1}$			5.6×10^{-6} (20~200℃)	7.3×10^{-6} (25~500℃)	7.9×10^{-6} (25~1000℃)		
介电强度 $/\text{kV} \cdot \text{mm}^{-1}$	490 (1.27mm)	580 (0.25mm)					
抵抗力 $/\Omega \cdot \text{cm}$	$>10^{14}$ (25℃)	5×10^{14} (300℃)	2×10^{14} (500℃)	4×10^{14} (700℃)			
导热系数 $/\text{W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$	24.7 (25℃)	14.8 (100℃)	5.4 (1200℃)				
介电特性		1kHz	1MHz	9.3GHz			
	介电数	8.2	8.2	8.3			
	介电损耗	0.00025	0.0002	0.0001			
不同波长 的折射率 λ	1.736 (0.49 μm)	1.727 (0.59 μm)	1.724 (0.66 μm)	1.704 (1.0 μm)	1.702 (2.0 μm)	1.698 (3.0 μm)	1.685 (4.0 μm)

用含 MgO 原料和 Al_2O_3 原料 (煅烧氧化铝或铝矾土) 合成的镁铝尖晶石研究工作早在 20 世纪 30 年代即已开始。1939 年, 以工业氧化铝和活性氧化铝为原料合成了镁铝尖晶石, 并用于制砖。40 年代, 人们研究发现, 在镁砂中加入氧化铝粉能改善其热震稳定性, 这实际上是镁铝尖晶石结合的镁砖。当时这种镁砖主要用于水泥窑, 但后来除生产白水泥的窑炉之外, 它被镁铬质耐火材料所取代。主要原因: 一是镁砂制造工艺的发展使镁砂的纯度得以提高, 硅酸盐相含量低的镁砂也具有较好的抗剥落性, 不需要添加氧化铝也能生产热震稳定性好的镁砖; 二是国外质量高的铬铁矿资源较为丰富, 生产的镁铬质耐火材料具有较好的热震稳定性和抗侵蚀能力。

我国因没有高质量的铬铁矿资源, 从 20 世纪 50 年代开始就进行了含镁铝尖晶石镁砖 (镁铝砖) 的研究, 在镁砖的基质中加入氧化铝或特级铝矾土, 烧成时在基质中形成镁铝尖晶石。以镁铝砖代替硅砖提高了平炉炉顶的寿命和平炉作业率。尽管与镁铬砖相比, 镁铝尖晶石耐火材料具有突出的抗渣性和耐剥落性以及较好的抗蠕变能力, 但直到 20 世纪 70 年代, 欧洲和美国很少使用尖晶石为原

料生产碱性制品。20 世纪 70 年代末,日本首先认识到镁铬砖在水泥回转窑烧成带与水泥熟料中的碱发生反应生产可溶的 K_2CrO_4 和 $(K, Na)Cr(SO_4)_2$ 等,对人的健康有害(铬公害);其次日本还发现在现代水泥分界窑的过渡带和烧成带前端,普通镁铬砖的使用寿命不理想。于是,日本于 1976 年开始在水泥工业中使用尖晶石耐火材料。20 世纪 70 年代末许多国家在水泥窑上推广尖晶石耐火材料的另一个重要原因是水泥窑的燃料由烧油改为烧煤,窑内气氛不稳定,窑衬中的铁会发生 $Fe^{2+} \leftrightarrow Fe^{3+}$ 的价态变化,并伴有体积效应,导致窑衬气孔率增大和结构变弱而易于损坏。低铁含量的镁铝尖晶石制品能避免这一现象的发生。

高纯烧结尖晶石的生产始于 1980 年前后。它使尖晶石耐火材料的价格比用电熔尖晶石时更低;由于原料较纯,尖晶石耐火材料的性能也得到提高。不但用于水泥回转窑,在玻璃窑蓄热室、平炉顶及钢包内衬都取得了良好的使用效果。镁铝尖晶石的消耗量不断增加。我国在 20 世纪 80 年代后期也对合成尖晶石进行了大量的研究与试生产。特别是针对我国具有丰富的高质量菱镁矿和铝矾土资源的特点,开发了铝矾土基尖晶石,其用于钢包衬砖和浇注料取得了一定的效果。目前我国也正在大力加强对多品种高新尖晶石原料及制品的研究与生产。

1.3 $MgAl_2O_4$ 粉体的合成

烧结粉体的纯度与粒度对材料的烧结有重要的影响。在低温下制备出烧结活性好、成分均匀、分散性优良、粒径分布窄和纯度高的镁铝尖晶石粉体具有重要的意义。目前合成的主要原料是氧化物、硫化物、氯化物、金属醇盐、硝酸盐及氰化物等,并采用固相法、共沉淀法、溶胶-凝胶法、冷冻-干燥法及水热合成法等方法合成 $MgAl_2O_4$ 粉末。下面就几种常用的镁铝尖晶石粉体合成方法进行介绍。

1.3.1 共沉淀法

共沉淀法是一种最有可能实现大规模生产镁铝尖晶石的湿化学法。其制备方法主要是先用水溶性铝、镁盐按化学计量比配制溶液,然后在充分搅拌后使各成分在原子水平达到均匀,最后加入适量的沉淀剂得到镁铝的共沉淀物,沉淀物再经煅烧得到纳米级别和高纯的镁铝尖晶石粉体。

Zawrah 等^[17]用镁和铝的氯化物作为镁和铝的来源,按 $Mg^{2+}/Al^{3+} = 1/2$ 配料,在 80℃ 的去离子水中溶解,并且用磁力搅拌器搅拌溶液,然后添加过量的 NH_4OH 调节溶液的 pH 值为 9.5~10.5,直到磁力搅拌器搅不动,得到沉淀物。将沉淀物在 80℃ 下陈化 1h,然后冷却到室温,用去离子水反复清洗沉淀物并且过滤,直到滤液中没有氯离子,将清洗后的沉淀物于烘箱中在 110℃ 干燥 24h,得到镁铝尖晶石的前驱体。通过热重分析和 X 射线衍射分析发现将沉淀的粉末在

1000℃煅烧即可得到镁铝尖晶石粉体。马亚鲁^[18]以化学纯 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为原料,按摩尔比 $\text{Mg}^{2+}/\text{Al}^{3+} = 1/2$ 配制成浓度为 0.5mol/L 的混合溶液。以化学纯 NH_4OH 作为沉淀剂,在缓慢滴入氨水溶液的同时快速搅拌以调节混合溶液的 pH 值在 11~12 之间。并且在 65℃ 下保温 30min 就会看到白色絮状凝胶出现,凝胶经水洗和离心分离后置于烘箱中干燥,而后在 900℃ 煅烧 1h,就可以得到 MgAl_2O_4 粉末。

该方法的优点是合成温度低 ($\leq 1000^\circ\text{C}$),并且合成的镁铝尖晶石粉末的成分均匀、颗粒尺寸小和颗粒形状近似球形,粉末的比表面积较大,烧结活性好,易于烧结致密化。但是这种方法也有不足之处,即沉淀物需要反复的水洗,过滤困难且容易引入杂质。

1.3.2 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法是一种应用较多的纳米粉体制备方法。在采用该方法制备纳米镁铝尖晶石粉末的过程中,首先必须制备金属醇盐,通常以镁粉和铝粉为原料,按化学计量比混合,然后与碱混合,在一定温度下搅拌,生成含镁铝的醇盐。将醇盐水解、缩聚即可得到凝胶,然后将凝胶干燥后经适当热处理就将获得高纯纳米级的 MgAl_2O_4 粉末。

Pacurariu 等^[19]采用溶胶-凝胶法合成高纯、化学计量比的镁铝尖晶石粉末。用硝酸镁和异丙醇铝作为原料,硝酸镁溶液边搅拌边添加到异丙醇铝中,添加完后将温度升至 110℃,将形成的凝胶在 150℃ 烘箱中烘干。所有试样在不同温度下煅烧 1h,通过 X 射线衍射分析表明镁铝尖晶石的起始合成温度为 500℃,并且可获得纳米级镁铝尖晶石粉末。全建峰等人^[20]采用分析纯的 $\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{MgCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 Al_2O_3 为原料,并按摩尔比为 1:2 ($\text{Mg}:\text{Al}$) 混合溶液。用丙烯酸酐 ($\text{C}_3\text{H}_5\text{NO}$) 作为单体,引发剂为过硫酸铵 ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_6$) 水溶液,交联剂为 N, N'-亚甲基双丙烯酸酐,四甲基乙二胺 ($\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}_2$) 被用作催化剂,JA-281 陶瓷料浆为分散剂,并且用 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 来调节混合溶液的 pH 值。然后在 1250℃ 左右将反应生成的产物煅烧 3h,即可得到颗粒呈球状、粒度分布均匀和反应完全的 MgAl_2O_4 粉末。

采用溶胶-凝胶法制备镁铝尖晶石粉体的起始合成温度相对较低。但是采用这种方法也存在一些不足,主要是由于镁铝金属醇盐的水解和缩聚速度很快,前驱溶液反应时的速度不易被控制,微粒易发生凝聚,并且金属醇盐前驱体价格昂贵。

1.3.3 冷冻-干燥法

冷冻-干燥法主要步骤是先将配制好的金属盐溶液喷雾到低温液体上,立即

冷冻液滴,然后在低温低压下升华脱水,再将金属盐粉末干燥,而后焙烧得到 MgAl_2O_4 粉末。

Wang 等^[21]采用冷冻-干燥法制备 MgAl_2O_4 粉末。起始原料选择的是洁净的甲氧基镁和铝溶胶。其中的铝溶胶主要是由铝与异丙醇发生水解反应和溶胶反应所得。另外甲氧基镁是在 N_2 气氛中过量的甲醇和镁(纯度为 99.99%)反应 24h 后经分馏所制得的。按一定的摩尔配比将铝溶胶逐渐引入到甲氧基镁溶胶中即可得到镁铝尖晶石溶胶,然后用喷嘴将镁铝尖晶石溶胶喷射到盛有液氮的盘子上,再在压力为 8.0Pa 的干燥箱内将凝固后的尖晶石溶胶逐步加热到 50°C 并且保温至所有的冰升华为止。在加热过程中, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 将会逐渐反应生成 $\text{MgAl}_2(\text{OH})_8$ 。将上述干燥粉末在 1100°C 煅烧 12h 即可得到 MgAl_2O_4 粉末。经过扫描电镜分析发现,该粉体的粒径约为 50nm,所以制得的粉末具有很高的烧结活性。

这种方法合成铝镁尖晶石粉末的温度也相对较低,所制得的粉末具有很高的烧结活性,但是粉末易发生团聚现象。

1.3.4 水热合成法

水热合成法的主要做法是以氢氧化物或氧化物为原料,在一个密封容器中,以水为介质,然后在高温高压($T>25^\circ\text{C}$, $P>100\text{kPa}$)的工艺下制备粉体,其实质是将前驱体溶解在水热介质中,然后成核并生长,最终形成具有粒度均匀和结晶形态良好的晶粒的过程。

刘旭霞^[22]等用氧化铝和氧化镁作为原料,以 NH_4F 作矿化剂和尿素作结构调变助剂,将上述物料按一定配比混合后置于反应釜中,然后加热到适当的温度并进行水热处理,将处理后的物料粉碎制成铝镁尖晶石前驱体粉体,并在不同温度下煅烧。研究结果表明铝镁尖晶石前驱体的合成温度是 180°C ,将前驱体粉末加热到 550°C ,即可得到铝镁尖晶石粉末。Krijgsman 等人^[23]采用水热法合成 MgAl_2O_4 粉末。主要实验过程是以 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 作为原料,按一定摩尔比混合后在 4MPa 和 523K 条件下制备得到 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 和 $(\text{AlOOH})_{45}$ 的复合粉末,然后在一定温度下煅烧即可制备得到 MgAl_2O_4 粉末。

采用水热合成法合成镁铝尖晶石粉末的起始温度比较低、粒径分布均匀、团聚程度很低、晶粒发育较完整,并且制备过程污染小。但是水热法需要在高温高压下进行,具有较大危险性。另外选择的原料溶解度必须要很好,以避免在 MgAl_2O_4 粉末合成反应前原料就已经晶化。

1.3.5 固相合成

湿化学法可以获得无团聚、超细颗粒以及分散均匀的粉体,这种粉体具有良

好烧结活性，容易烧结成致密的材料。然而，全球尖晶石的年消耗量巨大，大于 205000t^[24]，而这些方法的工艺流程比较复杂，而且制备成本较高。因此考虑到这些因素，在工业上一般不采用这些方法来制备耐火材料。

镁铝尖晶石耐火材料所需的粉体一般是通过固相反应法制备得到。工业生产中应用最广的是以镁和铝的氧化物或氢氧化物或碳酸盐作为原料，按化学计量比配料，然后在一定温度下煅烧合成镁铝尖晶石。Wagner^[25]描绘了固相反应合成镁铝尖晶石的原理，见图 1-3。Wagner 认为这个反应过程是由阳离子通过产物层相互扩散，氧离子保留在原始的位置。为了保持电中性 3Mg^{2+} 扩散到氧化铝一侧和 2Al^{3+} 扩散到氧化镁一侧，即在 $\text{MgO}/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ 一侧尖晶石的生成量与在 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ 一侧尖晶石的生成量之比是 1 : 3。方镁石与刚玉通过固相反应生成镁铝尖晶石会有约 8% 的体积膨胀，这可以通过它们的密度差简单地计算得到 ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $3.99\text{g}/\text{cm}^3$; MgO , $3.58\text{g}/\text{cm}^3$; MgAl_2O_4 , $3.58\text{g}/\text{cm}^3$)。由于存在体积膨胀，通过一步煅烧难以获得致密的镁铝尖晶石烧结体。为了避免体积膨胀的问题，通常采用二步煅烧过程来获得致密的镁铝尖晶石。随着 MgAl_2O_4 产物层厚度的增加， Mg^{2+} 和 Al^{3+} 通过反应物和产物扩散到反应界面越来越困难，所以需要较高的合成温度，即在 1500°C 以上的温度下煅烧氧化铝和氧化镁的混合物， MgAl_2O_4 的合成率方可达 80% 以上^[26]。

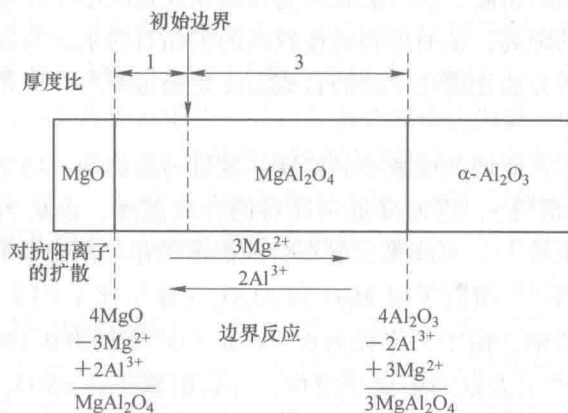


图 1-3 固相反应合成镁铝尖晶石粉体的示意图

由固相反应动力学可知，原料的组成和活性会直接影响 MgAl_2O_4 的合成速率，进而影响 MgAl_2O_4 的合成温度。为此，大量的研究试图通过提高原料的烧结活性来降低其烧结温度和提高其合成率。

Tripathi 等^[27]研究了 MgO 原料的活性对合成镁铝尖晶石的影响。在 1100°C 轻烧的 MgO 和惰性煅烧 MgO 作为原料（晶粒尺寸分别是 78nm 、 178nm ，比表面积分别是 $13.2\text{m}^2/\text{g}$ 、 $1.0\text{m}^2/\text{g}$ ）分别和氧化铝混合制备 MgAl_2O_4 ，研究发现尖晶

石的开始合成温度都是 1200°C ，但是，采用轻烧 MgO 原料所得 MgAl_2O_4 粉末的合成率较高。另外 Sarkar 等^[28]研究了在 $800\sim 1600^{\circ}\text{C}$ 煅烧所得 Al_2O_3 的活性对富镁尖晶石和富铝尖晶石烧结性能的影响。研究表明镁铝尖晶石的体积密度随 Al_2O_3 煅烧温度的提高而增大；但采用 1600°C 煅烧所得 Al_2O_3 的惰性较大，使得所得镁铝尖晶石的体积密度有轻微的减小。由此可以看出原料的活性对 MgAl_2O_4 的合成有直接影响。除了合成原料的温度会对其反应活性有影响外，高能球磨预处理也可以改善其反应活性。原料经高能球磨预处理后，原料的比表面积将增大，甚至导致晶格发生畸变，而在表面会产生许多破键，这样将使得粉末内部存储的表面能和变形能大增，这有利于提高原料的反应活性^[29]。Kim 等^[30]采用行星球磨来干磨 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 原料，发现原料经球磨 15min 后在 780°C 煅烧可得到结晶化的 MgAl_2O_4 ，在球磨 15min 后经 900°C 煅烧 1h 可获得 MgAl_2O_4 相。Kong 等^[31]研究了采用高能球磨预处理 MgO 和 Al_2O_3 粉末对这些原料反应活性的影响。通过对球磨后混合料的 XRD 图谱分析发现没有新的物相出现，这表明 MgO 和 Al_2O_3 在球磨过程中没有发生反应。但是由 SEM 图可以看出 MgO 和 Al_2O_3 的晶粒尺寸明显减小 ($100\sim 300\text{nm}$)，认为是由高能球磨能降低 MgAl_2O_4 合成温度所致。高能球磨 12h 后，在 900°C 煅烧 2h 就可形成 MgAl_2O_4 尖晶石相，在 1300°C 煅烧 MgAl_2O_4 晶体可发育完全。另外以粉磨过的混合料作为原料煅烧得到的材料有很高的密度，这可能是因为粉磨预处理减小了原料颗粒尺寸，缩短了阳离子互扩散的距离，从而得到活性较高的尖晶石粉末，有助于下一步的致密化过程。虽然这种方法比湿化学法的合成温度要稍微高点，但是这种方法工艺非常简单。

同时，通过引入能增加或减小晶格缺陷数目的添加剂，增加或减小空位溶度（增加缺陷会增加活性），进而降低尖晶石的合成温度，也是当前的主要研究热点。从文献报道来看^[1]，可降低尖晶石合成温度的添加剂主要有 AlF_3 、 MgCl_2 和 V_2O_3 等。Kostic 等^[32]研究了以 MgO 和 Al_2O_3 （摩尔比 1:1）为原料， AlF_3 对合成 MgAl_2O_4 的影响。由于 F^- 半径为 0.136nm ， O^{2-} 半径为 0.176nm ， F^- 离子取代 O^{2-} 并入晶格中，产生大量的阳离子空位，导致阳离子在 Al_2O_3 和尖晶石晶格中的扩散增强了。因此，当有氟离子存在时， MgAl_2O_4 尖晶石粉末在较低的温度（ 1100°C ）下，合成率可大于 85%。然而氟化物具有挥发性，这些氟化物气体对设备的腐蚀性非常大。因此，Ganesh 等^[33]在研究添加 AlCl_3 来促进 MgAl_2O_4 尖晶石粉末的烧结致密化时发现 AlCl_3 也有利于促进 MgAl_2O_4 尖晶石粉末的合成，但并未对其进行深入详细的探讨。

由上述可知，影响镁铝尖晶石固相合成的因素很多，如原料活性、煅烧温度、煅烧时间和添加剂等。针对这样的情况一般是采用正交法来研究，但是正交法的实验量较大，并且不能就实验结果的有效性进行分析。响应曲面法