

## 氧分压对铁铝尖晶石稳定性的影响

李志坚, 付雪冰, 丁达飞, 栾旭, 吴锋

(辽宁科技大学高温材料与镁资源工程学院, 辽宁鞍山 114051)

**摘要:** 将烧结铁铝尖晶石制成 1.0~0.088 mm 样品, 控制气氛中氧气体积分数, 进行 25~1 400 °C 的热重分析, 研究不同氧分压下铁铝尖晶石的氧化行为, 并对氧化前后样品进行 X 射线衍射、扫描电子显微镜及能谱分析。结果表明: 烧结铁铝尖晶石的氧化为保护型氧化, 气氛中氧气体积分数在 0.3% 左右时, 铁铝尖晶石较为稳定, 晶粒表面氧化形成排列规整致密的刚玉及赤铁矿致密保护层, 内部未氧化; 氧气体积分数在 8.0% 左右时, 铁铝尖晶石完全氧化, 产生片状、粒状的刚玉相及赤铁矿相; 氧气体积分数在 18.0% 左右时, 样品中残留较多纯净铁铝尖晶石相, 铁铝尖晶石晶粒表面氧化形成无定形刚玉及赤铁矿相, 氧化程度较为剧烈, 晶粒保留八面体结构。

**关键词:** 铁铝尖晶石; 热重分析; 氧含量; 稳定性

中图分类号: TQ175 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2016)06-0916-05

网络出版时间: 网络出版地址:

## Effect of O<sub>2</sub> Partial Pressure on Hercynite Stability

LI Zhijian, FU Xuebing, DING Dafei, LUAN Xu, WU Feng

(School of High Temperature Materials and Magnesium Resource Engineering, University of Science and Technology Liaoning, Anshan 114051, Liaoning, China)

**Abstract:** A sintered hercynite powder with the sizes of 1.0–0.088 mm was prepared *via* grinding. The oxidation behavior of the sintered hercynite powder at different oxygen volume fractions was investigated through the thermogravimetric analysis at 25–1 400 °C. The fired samples were characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy and energy dispersive spectrometry, respectively. The results show that the oxidation of sintered hercynite is protective oxidation. When the oxygen volume fraction is 0.3%, hercynite is more relatively stable and there are some dense and regular arrangement phases of corundum and hematite on the grain surface as a protective layer, and the inside of the grains is not oxidized. When the oxygen volume fraction is 8.0%, hercynite is completely oxidized to form flaky and grainy phases of corundum and hematite. When the oxygen volume fraction is 18.0%, there are some residual pure hercynite phases existed in the specimen, the surface of hercynite grains is oxidized to form some shapelessness phases of corundum and hematite. The oxidization is more serious and the grains are still in an octahedral structure.

**Keywords:** hercynite; thermogravimetric analysis; oxygen content; stability

铁铝尖晶石是目前制备水泥回转窑烧成带用镁铁铝材料的重要原料, 也是推动水泥窑用耐火材料无铬化的关键材料<sup>[1]</sup>。铁铝尖晶石(FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, 化学式为 AB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)属于 2–3 氧化物尖晶石。在 FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 晶体结构中, 氧离子作立方最紧密堆积, 阳离子(Fe<sup>2+</sup>、Al<sup>3+</sup>)占据由氧离子紧密堆积形成的四面体空位和八面体空位<sup>[2–4]</sup>。在理想条件下, Fe<sup>2+</sup> 占据四面体位置,

Al<sup>3+</sup> 占据八面体位置。然而, 在高温条件下, 铁铝尖晶石中的阳离子(Fe<sup>2+</sup>、Al<sup>3+</sup>)分布呈现无序性, 使得 Fe<sup>2+</sup>、Al<sup>3+</sup> 均可分布于四面体位置和八面体位置<sup>[2]</sup>。Fe<sup>2+</sup> 在晶体结构中的占位分布与铁铝尖晶石在使用过程中 Fe<sup>2+</sup> 的扩散及氧化有直接关系, 铁铝尖晶石在高温环境中氧化实质是 Fe<sup>2+</sup> 向 Fe<sup>3+</sup> 的转化过程。

收稿日期: 2016-01-20。 修订日期: 2016-02-06。

基金项目: 国家科技支撑计划(2013BAF09B01)资助。

第一作者: 李志坚(1958—), 男, 教授。

Received date: 2016-01-20. Revised date: 2016-02-06.

First author: LI Zhijian(1958–), male, Professor.

E-mail: askj5212086@163.com

近年来, 科研人员对铁铝尖晶石的合成做了大量研究, 主要集中在电熔法与反应烧结法。由于所用的原料及营造还原气氛方式各异而衍生出来的烧结法制备铁铝尖晶石的工艺差别很大<sup>[5-11]</sup>。制备工艺的不同, 合成的铁铝尖晶石物相组成与晶体中阳离子的存在形式与分布状态存在差异, 导致铁铝尖晶石对氧的敏感性不同。应用于水泥回转窑烧成带时, 水泥生产过程中窑内气氛多变, 对气氛较为敏感的铁铝尖晶石易于氧化, 造成镁铁铝制品使用性能弱化; 反之, 对气氛变化适应性较好的铁铝尖晶石对提高镁铁铝制品使用性能有利。关于高温高压及低氧环境中下铁铝尖晶石中阳离子的占位分布, 特别是  $\text{Fe}^{2+}$  的变化已有文献报道<sup>[12-16]</sup>, 但对于铁铝尖晶石在氧含量变动的环境中发生的物理化学变化并无具体研究。

基于此, 有必要研究高温环境中不同氧分压对铁铝尖晶石氧化行为及物相组成、显微结构的影响, 研究结果对铁铝尖晶石材料的应用有重要意义

## 1 实验

### 1.1 样品制备

所用原料为反应烧结法制备的块状铁铝尖晶石, 其体积密度为  $3.94 \text{ g/cm}^3$ , 显气孔率为 14.1%。 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  质量分数约为 43.36%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  质量分数约为 56.64%。将原料制成  $1.000\sim 0.088 \text{ mm}$  的样品, 分别称取 3 组( $25.00\pm 0.01$ ) g 的样品置于氧体积分数分别为 0.3%、8.0%和 18.0%(对应编号为  $\text{H}_{0.3}$ 、 $\text{H}_{8.0}$  和  $\text{H}_{18.0}$ )的热重分析仪中进行热重实验。

### 1.2 样品表征

用 X'Pert Powder X 射线仪分析铁铝尖晶石的物相组成, 扫描范围:  $10^\circ\sim 90^\circ$ ,  $\text{Cu K}\alpha$  射线,  $\lambda=0.154060 \text{ nm}$ , 电压 40 kV, 电流 40 mA。用配有 X-MAX50 型能谱仪的 ZEISS  $\Sigma$ IGMA 型扫描电子显微镜分析样品的组织结构。样品的氧化情况通过样品质量增加率表示, 质量增加率根据式(1)计算:

$$\Delta m_t = (m_t - m_0) / m_0 \quad (1)$$

式中:  $m_0$  为样品原始质量;  $m_t$  为  $t$  温度下样品的质量。

热重分析试验装置示意图如图 1 所示。吊篮下端置于炉内恒温区, 吊篮上方与精度为 0.01 g 的天平相连接, 电炉温度、样品质量变化等参数由计算机控制和记录。热重分析仪底部有气体流量控制阀, 调节炉内氧含量, 顶部气体出口连接氧含量测试仪, 时时检测炉内氧气变化。热重实验温度设置为  $25\sim 1400^\circ\text{C}$ , 升温速率为  $2.5^\circ\text{C/min}$ 。

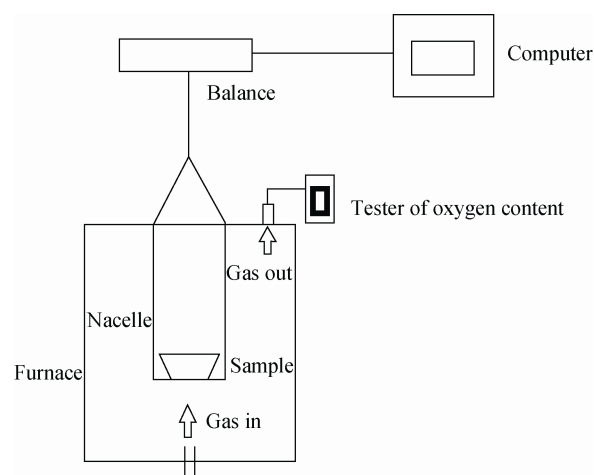


图 1 试验装置

Fig. 1 Experimental apparatus

## 2 结果与讨论

### 2.1 热重分析

图 2 为样品氧化质量增加率随温度变化曲线。从图 2 可以看出,  $\text{H}_{0.3}$  样品质量增加速率非常缓慢,  $800^\circ\text{C}$  质量增加率基本恒定为 1.3188%;  $\text{H}_{8.0}$ 、 $\text{H}_{18.0}$  样品在  $450\sim 800^\circ\text{C}$  之间质量增加率与温度基本成线性关系, 且  $\text{H}_{8.0}$  样品质量增加速率相对  $\text{H}_{18.0}$  高,  $1000^\circ\text{C}$  左右质量增加均达到恒定值, 分别为 4.0132%、3.4243%。

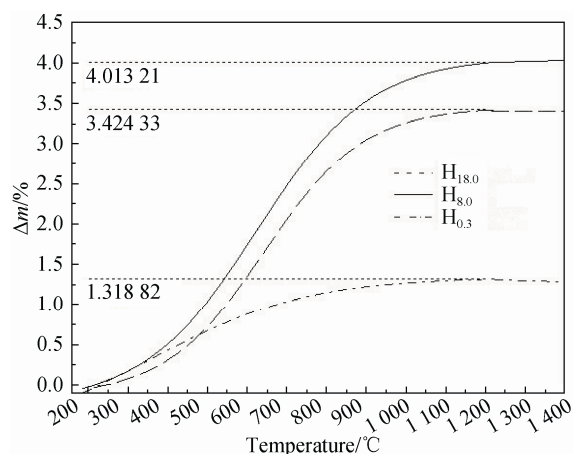


图 2 样品质量增加率随温度变化曲线

Fig. 2 Rate of mass gain ( $\Delta m$ ) versus change of temperature

### 2.2 物相分析

图 3 为铁铝尖晶石原料的 X 射线衍射 (XRD) 谱。从图 3 可以看出, 原料的结晶物相基本为纯净  $\text{FeAl}_2\text{O}_4$  相, 结构精修后铁铝尖晶石结构式为  ${}^{\text{IV}}(\text{Fe}_{0.865}\text{Al}_{0.135}){}^{\text{VI}}(\text{Al}_{1.865}\text{Fe}_{0.135})\text{O}_4$ , 有少量  $\text{Fe}^{2+}$  据八面体空隙位置。

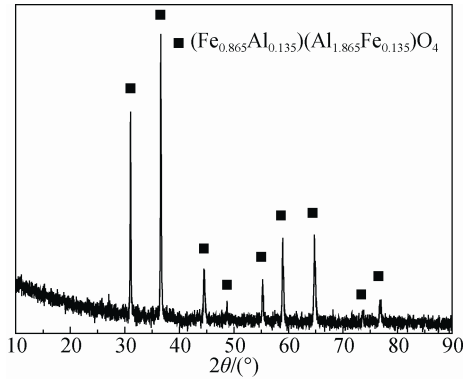


图 3 铁铝尖晶石原料的 XRD 谱

Fig. 3 XRD patten of raw material of hercynite

图 4 为热重试验后样品的 XRD 谱。从图 4 可以看出, 样品 H<sub>0.3</sub> 主晶相为铁铝尖晶石, 有少量的刚玉及赤铁矿; 样品 H<sub>8.0</sub> 铁铝尖晶石完全氧化形成刚玉及赤铁矿; 样品 H<sub>18.0</sub> 中铁铝尖晶石氧化形成刚玉及赤铁矿相, 并还残留有纯净 FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 相。H<sub>0.3</sub>、样品 H<sub>18.0</sub> 中未氧化的铁铝尖晶石结构式为 Fe<sub>8.82</sub>Al<sub>15.18</sub>O<sub>16</sub>, 说明氧化气氛中铁铝尖晶石的晶格及离子占位发生变化。用 HighScore plus 软件对衍射图谱进行 Reitveld 精修, 半定量分析各主要物相含量, 结果如表 1 所示。由表 1 可见, 样品中铁铝尖晶石相的含量(质量分数)由大到小的顺序为: H<sub>0</sub>、H<sub>0.3</sub>、H<sub>18.0</sub>、H<sub>8.0</sub>(H<sub>0</sub> 为氧化前试样), 刚玉及赤铁矿相含量则相反。

2.3 显微结构分析

图 5 为铁铝尖晶石氧化前及 1 400 °C 氧化冷却后样品断口扫描电子显微镜(SEM)照片。从图 5 可以看出, 氧化前铁铝尖晶石样品(H<sub>0</sub>)晶体发育完善,

棱角分明; 氧气体积分数为 0.3% 时, 氧化后铁铝尖晶石晶粒整体仍然保留清晰八面体结构, 晶粒表面分布排列规整的细小颗粒状物质; 氧气体积分数为 8.0% 时, 样品中形成分散均匀的粒状及片状物质, 且 2 种物质聚集成团状结构, 未发现八面体的尖晶石结构; 氧气体积分数为 18.0% 时, 样品内部呈晶粒之间较为紧密结合结构, 能明显分辨出晶粒的八面体形状, 晶粒棱角模糊, 表面分布致密无定形物质。

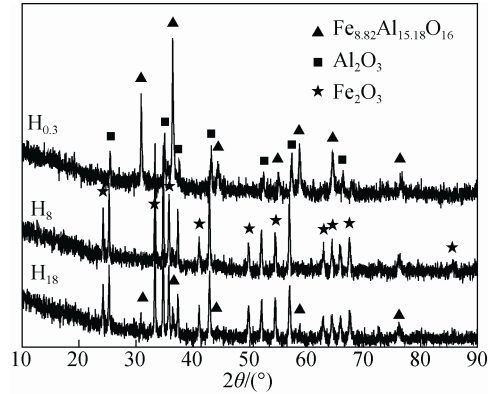


图 4 氧化后样品的 XRD 谱

Fig. 4 XRD patterns of specimens after oxidized

表 1 样品中物相含量

Table 1 Phase composition of specimens

Sample	Mass fraction/%		
	Hercynite	Corundum	Hematite
H <sub>0</sub>	100.00		
H <sub>0.3</sub>	67.80	22.60	9.60
H <sub>8.0</sub>	0.30	69.20	30.50
H <sub>18.0</sub>	36.75	40.42	22.83

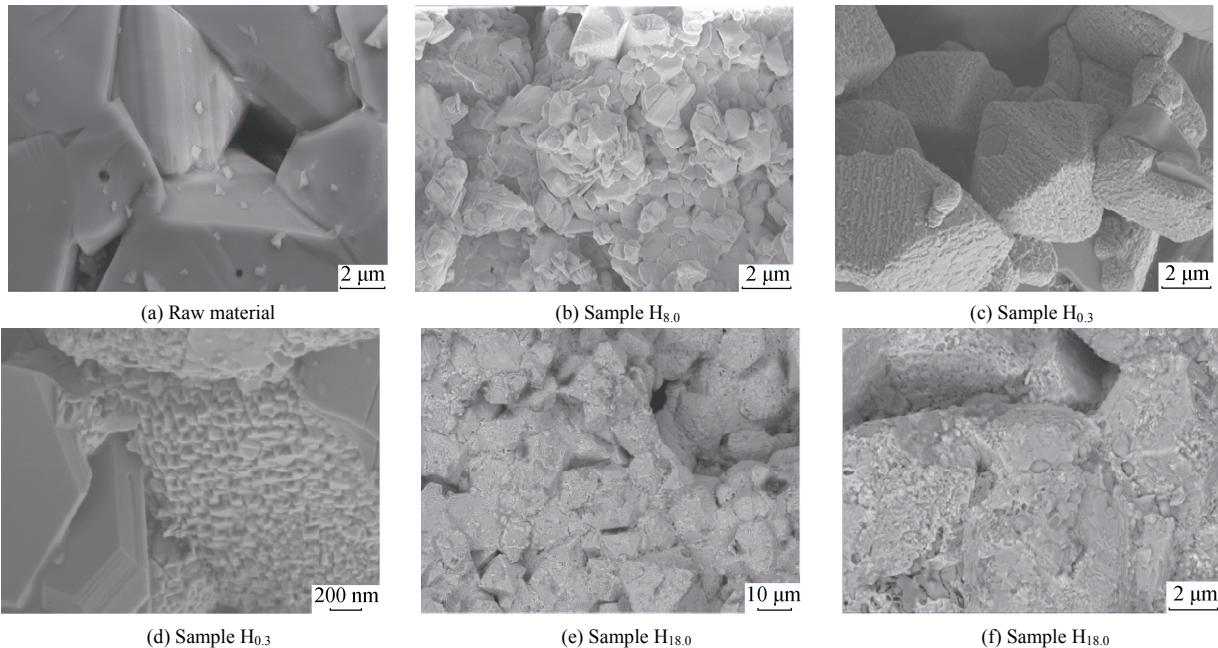


图 5 样品原料及氧化后的 SEM 照片

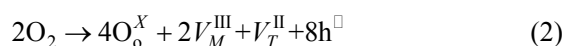
Fig. 5 SEM micrographs of raw material and specimens after oxidized

结合样品物相分析(见图4),样品H<sub>0.3</sub>晶粒表面分布细小颗粒状物质为氧化后的刚玉及赤铁矿相,而晶粒内部应仍是发育完善的纯净铁铝尖晶石结构,说明氧含量极低时仅有晶粒表面处少量铁铝尖晶石氧化;样品H<sub>8.0</sub>中铁铝尖晶石基本完全氧化分解形成片状与粒状的刚玉及赤铁矿相,刚玉与赤铁矿晶粒聚集且发育不完善;样品H<sub>18.0</sub>中晶粒形成无定形物质为未发育的刚玉、赤铁矿相,紧密包裹在铁铝尖晶石晶粒表面,阻止铁铝尖晶石的进一步氧化。

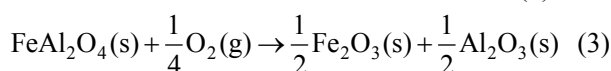
### 3 结果与讨论

样品H<sub>0.3</sub>及H<sub>18.0</sub>质量增加率均较样品H<sub>8.0</sub>低,质量增加速率也相对缓慢,前者可认为氧气浓度低,动力不足不利于尖晶石的氧化反应的进行;后者可能是由于气氛中氧含量过高样品表面氧化速率较快,颗粒表面暂时产生“钝化”,形成致密氧化层,阻碍颗粒内部进一步氧化。

试验所用铁铝尖晶石结构式为 ${}^{\text{IV}}(\text{Fe}_{0.865}\text{Al}_{0.135}){}^{\text{VI}}(\text{Al}_{1.865}\text{Fe}_{0.135})\text{O}_4$ ,高温条件及氧气环境中,铁铝尖晶石晶体表面会发生吸氧反应,发生的反应式为:



该反应引起晶体表面四面体空位及八面体空位浓度增加,促进晶格中阳离子向晶体边缘处扩散,Fe<sup>2+</sup>氧化电离转化成Fe<sup>3+</sup>,引起铁铝尖晶石的氧化反应发生,纯净FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>的氧化反应见式(3):



反应的实质是空位扩散反应,氧含量的高低直接决定了式(2)产生空位浓度的变化。空位浓度的变化及离子反应引起晶体表面体积变大,对于颗粒,表面处晶粒体积膨胀引起宏观上表面致密化现象,减弱氧气向颗粒内部的扩散速率,缓解内部Fe<sup>2+</sup>的进一步氧化,这是高氧气氛下样品中仍有少量FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>相的原因。氧含量越高,产生的空位浓度梯度愈大,扩散传质的动力也就更大,能够克服表面致密层的阻碍,促进内部氧化反应的发生,反之因传质动力不足,气固氧化反应则停止在致密层界面,低氧气氛下在氧含量恒定低值时,铁铝尖晶石颗粒表面形成致密保护层(图4)后,随温度升高及时间的延长,未发生进一步氧化。

根据式(3),FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>完全氧化吸氧理论质量增加率为4.5977%,略高于样品H<sub>8.0</sub>中铁铝尖晶石完全氧化质量增加率4.0132%,分析原因可能是

FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>晶体结构中存在Fe<sup>3+</sup>,应为生产过程中氧分压稍有变化,式(2)开始发生,但反应较弱,并未形成第二相,因此原料中未发现第2种晶相。铁铝尖晶石吸氧程度还与所处氧四面体空隙中Fe<sup>2+</sup>的比例有关,烧结铁铝尖晶石( ${}^{\text{IV}}(\text{Fe}_{0.865}\text{Al}_{0.135}){}^{\text{VI}}(\text{Al}_{1.865}\text{Fe}_{0.135})\text{O}_4$ )中四面体位置Fe<sup>2+</sup>含量较高,吸氧反应相对较弱。

### 4 结论

烧结铁铝尖晶石的氧化反应为保护型氧化反应,500℃左右开始氧化,1000℃基本完成氧化。气氛中氧气体积分数在0.3%时,铁铝尖晶石稳定,氧化质量增加率低,晶粒表面氧化形成排列规整的刚玉及赤铁矿致密保护层;氧气体积分数在8.0%时,铁铝尖晶石完全氧化,生成片状、粒状刚玉及赤铁矿;氧气体积分数在18.0%时,铁铝尖晶石颗粒表面迅速氧化并且形成刚玉及赤铁矿的无定形致密层,具有一定的保护氧化性能,整体氧化速率比8.0%时低,有未氧化的FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>存在。

#### 参考文献:

- [1] 陈肇友. 水泥回转窑烧成带用无铬耐火材料[J]. 耐火材料, 2010, 44(6): 404-408.  
CHEN Zhaoyou. Refractories(in Chinese), 2010, 44(6): 404-408.
- [2] HARRISON R J, REDFERN S A T, O'NEILL H S C. The temperature dependence of the cation distribution in synthetic hercynite (FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) from *in-situ* neutron structure refinements [J]. Am Miner, 1998, 83: 1092-1099.
- [3] ANDREOZZI G B, LUCCHESI S. Intersite distribution of Fe<sup>2+</sup> and Mg in the spinel (sensu stricto)-hercynite series by single-crystal X-ray diffraction [J]. Am Miner, 2002, 87: 1113-1120.
- [4] HILL R J. X-ray powder diffraction profile refinement of synthetic hercynite [J]. Am Miner, 1984, 69: 937-942.
- [5] CHEN J H, YU L Y, SUN J L, et al. Synthesis of hercynite by reaction sintering [J]. J Eur Ceram Soc, 2011 (31): 259-263.
- [6] 陆兆鑫, 李志坚, 吴锋, 等. 不同氧化铝源对合成铁铝尖晶石稳定性的影响[J]. 人工晶体学报, 2015, 44(5): 1320-1324.  
LU Zhaoxin, LI Zhijian, WU Feng, et al. J Synth Cryst(in Chinese), 2015, 44(5): 1320-1324.
- [7] 马淑龙, 李勇, 孙加林, 等. 氮气气氛下铁铝尖晶石的合成 [J]. 硅酸盐学报, 2011, 39(2): 424-429.  
MA Sulong, LI Yong, SUN Jialin, et al. J Chin Ceram Soc, 2011, 39(2):424-429.
- [8] 马淑龙, 李勇, 孙加林, 等. 添加 MgO 对铁铝尖晶石合成和烧结的影响 [J]. 耐火材料, 2010, 44(5): 334-337.  
MA Sulong, LI Yong, SUN Jialin, et al. Refractories (in Chinese), 2010, 44(5): 334-337.
- [9] 杨斌, 顾华志, 汪厚植. 原位合成方镁石-铁铝尖晶石材料的烧结工艺及性能研究 [J]. 武汉科技大学学报, 2009, 32(1): 86-89.

- YANG Bin, GU Huazhi, WANG Houzhi. J Wuhan Univ Sci Technol(in Chinese), 009, 32(1): 86–89.
- [10] 刘会林, 沈卫平, 李勇. 铁铝尖晶石料的烧结合成[J]. 耐火材料, 2003, 6: 333–335.
- LIU Huilin, SHEN Weiping, LI Yong. Refractories(in Chinese), 2003, 6: 333–335.
- [11] 杨斌, 顾华志, 汪厚植. 原位合成方镁石–铁铝尖晶石材料[J]. 稀有金属材料与工程, 2009, 38(2): 1229–1232.
- YANG Bin, GU Huazhi, WANG Houzhi. Rare Met Mater Eng(in Chinese), 2009, 38(2): 1229–1232.
- [12] FREER R, O'REILY W. The diffusion of  $\text{Fe}^{2+}$  ions in spinels with relevance to the process of maghemitization[J]. Miner Mag, 1980, 43(9): 889–899.
- [13] SCHOLLENBRUCH K, WOODLAND A B, FROST D J. The stability of hercynite at high pressures and temperatures [J]. Phys Chem Miner, 2010, 37: 137–143.
- [14] PETUSKEY W T, BOWEN H K. Thermal segregation of cations in iron aluminate spinels [J]. J Am Ceram Soc, 1981, 64(10): 611–617.
- [15] KLEMME S, MILTENBURG J C V. Thermodynamic properties of hercynite ( $\text{FeAl}_2\text{O}_4$ ) based on adiabatic calorimetry at low temperatures [J]. Am Miner, 2003, 88: 68–72.
- [16] LAVINA B, PRINCIVALLE F, GIUSTA A D. Controlled time–temperature oxidation reaction in a synthetic Mg–hercynite [J]. Phys Chem Miner, 2005, 32: 83–88.