

# 利用高铝粉煤灰合成堇青石陶瓷材料的微观结构研究

马立建<sup>1</sup>, 杨 潘<sup>2</sup>, 薛群虎<sup>1</sup>, 徐德龙<sup>1</sup>

(1. 西安建筑科技大学材料与矿资学院, 陕西 西安 710055; 2. 西安建筑科技大学华清学院, 陕西 西安 710043)

**摘要:**以高铝粉煤灰、工业烧结镁砂及硅微粉为主要原料,按照堇青石的理论组成、以及富镁配方、缺镁配方、富铝配方和缺铝配方进行配比,并经 120 MPa 压力成型后在 1 280 °C 下进行烧成。实验结果表明:富镁配方的综合性能最佳,同时通过对烧结体进行 XRD 衍射和 SEM 扫描电镜微观结构分析,发现富镁配方的烧结体中含有大量六方晶系的  $\alpha$ -堇青石和斜方晶系的  $\beta$ -堇青石,从而确定富镁配方为最佳配方。

**关键词:**高铝粉煤灰;堇青石;微观结构

中图分类号: TU541

文献标志码: A

文章编号: 1006-7930(2017)01-0141-04

## Study on the microstructures of cordierite ceramics using high-alumina fly ash

MA Lijian<sup>1</sup>, YANG Pan<sup>2</sup>, XUE Qunhu<sup>1</sup>, XU Delong<sup>1</sup>

(1. Institute of materials and mineral information, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China;

2. HuaQing College, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710043, China)

**Abstract:** High-alumina fly ash, industrial sintered magnesia and silica powder are used as main raw materials to prepare cordierite ceramic materials, based on stoichiometric ratio of cordierite composition and rich magnesium formula, poor magnesium formula, rich aluminum formula as well as poor aluminum formula, respectively. The above raw materials were mixed and molded under 120 MPa, and then were sintered at 1 280 °C to get the cordierite ceramics. XRD and Scanning electronic microscopy are carried out to investigate the phase composition and microstructure of cordierite ceramics. The results show that the rich magnesium formula processing is the best approach for preparation because  $\alpha$ -cordierite and  $\beta$ -cordierite phases are both found in sintered compacts.

**Key words:** high-alumina fly ash; cordierite; microstructures

堇青石陶瓷因具有低的热膨胀系数,高的化学稳定性、抗热震性,以及一定的机械强度,而被广泛地用作窑具、电子器件和微电子封装材料<sup>[1-3]</sup>。人们多采用高岭石、滑石等矿物原料和工业氧化铝来合成堇青石陶瓷<sup>[4-6]</sup>。目前利用粉煤灰来合成堇青石陶瓷材料,已成为国内外的研究热点。粉煤灰为火力发电厂排放的固体废弃物,它占用耕地、污染空气,是世界各国亟待解决的环境问题。据统计,2010 年我国粉煤灰的排放量已达到 2.0 亿 t,如何合理开发利用粉煤灰资源,变废为宝,是需要深入研究的重要课题。本文利用高铝粉煤灰为主要原料,另外添加工业烧结镁砂及硅微粉,来制备堇青石陶瓷材料,并利用 XRD 衍射和 SEM 扫描电镜对烧结体进行分析,研究烧

结体的微观结构<sup>[4-5]</sup>,以确定最佳的粉煤灰合成堇青石工艺。

## 1 实验原料及试样制备

### 1.1 实验原料

本实验所用的高铝粉煤灰来自山西朔州某电厂,经除碳后、研磨,过 200 mesh 筛,取筛下部分,通过化学滴定以确定其化学成分。

烧结镁砂经破碎,研磨后过 200 mesh 筛,通过化学滴定以确定其化学成分。

硅微粉其主要成分为  $\text{SiO}_2$ ,其含量为 96%,粒径满足条件,可以直接使用。所使用的纸浆废液密度为 1.2 g/cm<sup>3</sup>。各原料化学组成如表 1 所示。

表 1 实验原料的化学组成

Tab. 1 The chemical composition of raw material wt%

原料	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	MgO	CaO
高铝粉煤灰	37.22	46.00	2.52	1.44	—	—
镁砂	—	—	—	—	96.89	1.78
硅微粉	—	96	—	—	—	—

## 1.2 试样的制备

按堇青石化学式( $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ )的理论组成( $\text{MgO}$  13.8%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  34.9%,  $\text{SiO}_2$  51.3%)进行配比, 原料的理论配比为: 78.5%的高铝粉煤灰, 8%的硅微粉, 以及 13.5%的工业烧结镁砂。

合成堇青石时因原料中杂质的存在, 其合成的最大量可能不在理论组成点<sup>[6]</sup>, 为了解决原料差异的问题, 实验配方设计为: 理论配方(配方 I)、富镁配方(在理论配方基础上把氧化镁含量上调 4%, 配方 II)、缺镁配方(在理论配方基础上把氧化镁含量下调 4%, 配方 III)、富铝配方(在理论配方基础上使氧化铝含量上调 4%, 配方 IV)和缺铝配方(在理论配方基础上使氧化铝含量下调 4%, 配方 V)。合成堇青石的原料配方见表 2。

表 2 各配方原料配比

Tab. 2 Formula ratio of different raw materials wt%

原料	I	II	III	IV	V
高铝粉煤灰	78.5	75.0	82.1	87.2	69.8
镁砂	13.5	17.4	9.6	12.6	14.4
硅微粉	8.0	7.6	8.3	0.2	15.8

将高铝粉煤灰和工业烧结镁砂分别在振动磨中粉磨 4 min, 然后分别用粒度分析仪测定各原料的粒度。

按照计算的各原料配比, 准确称量各原料, 机械混合 10 min 后, 加入 10%的纸浆废液继续混 5 min。装入保鲜袋, 然后用 TYE-300B 型压力试验机, 在 120 MPa 的压力下压制成  $\Phi 36 \text{ mm} \times 36 \text{ mm}$  圆柱状试样。将成型后的样品自然风干 24 h 后, 将成型试样放入烘箱, 缓慢升温至 110 °C, 保温 4 h 后放入干燥器待用。

成型坯体的烧成采用如下的煅烧工艺: 从室温至 120 °C, 升温速度  $\leq 1 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ ; 120 °C 到 400 °C, 升温速度  $\leq 2 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ , 由 400 °C 到 1 000 °C, 升温速度约为  $6 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ ; 1 000 °C 至 1 280 °C, 升温速度约为  $2 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ ; 在最终煅烧温度 1 280 °C 下保温时间 4 h, 冷却方式为随炉冷却。

对烧结体的宏观性能测定主要包括体积收缩率、体积密度、显气孔率、吸水率及抗压强度,

在此基础上, 应用 XRD 衍射及 SEM 扫描电镜着重探讨烧结体的矿物相及微观结构。

## 2 实验结果分析与讨论

### 2.1 宏观性能指标测定

烧成后得到试样的体积收缩率、体积密度、显气孔率、吸水率及抗压强度见表 3。

表 3 体积密度、体积收缩率、显气孔率、吸水率及抗压强度

Tab. 3 The measurements results of bulk density, the shrinkage rate, apparent porosity, water absorption rate and compressive strength

配方	体积密度 / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	体积收缩 率/%	显气孔率 /%	吸水率 /%	抗压强度 /MPa
I	1.69	4.06	34.2	20.3	44.3
II	1.84	8.46	28.8	15.7	72.8
III	1.69	3.03	31.7	18.7	51.0
IV	1.71	2.85	36.2	21.2	35.2
V	1.77	7.49	24.7	13.9	65.6

由表 3 可知, 配方 II 的体积密度、体积收缩率和抗压强度在所有配方中都是最大的, 而配方 II 的显气孔率、吸水率高于配方 V, 小于配方 I、配方 III 和配方 IV。综合这几个宏观性能指标, 可以得出配方 II 的宏观性能是最好的, 即配方 II 是最佳配方。配方 II 为富镁配方, 其原料组成为: 75%的高铝粉煤灰, 17.4%的工业烧结镁砂以及 7.6%的硅微粉。该配方下烧结的试样具有较大的烧成收缩量和相对小的气孔率, 而较小的气孔率使材料烧结体的致密度增大, 从而使材料的体积密度及抗压强度增大, 而这与实验结果也是相符的。

表 3 中所体现的试样体积密度、显气孔率和吸水率的变化规律可知, 在合成堇青石的过程中, 试样在烧结过程中发生的物理化学变化规律性不太明显, 这可能是由于合成堇青石的原料都使用的是工业废料, 含有的各种杂质比较多, 导致物理化学变化要复杂一些, 但大致变化趋势还是符合规律的<sup>[7-11]</sup>。

### 2.2 XRD 衍射分析

图 1 为各配方下烧结制品的 XRD 衍射图谱。由图 1 可知, 五个配方都有堇青石生成, 主要是以  $\beta$ -堇青石存在,  $\alpha$ -堇青石含量偏低, 而且  $\beta$ -堇青石所对应的衍射峰强度比较大, 但五个配方生成的物质稍有不同。配方 I 烧结体以六方晶系的  $\alpha$ -堇青石和斜方晶系的  $\beta$ -堇青石以及钽印度石为主晶相; 配方 II 烧结体以  $\alpha$ -堇青石、 $\beta$ -堇青石和钾印度石为主晶相; 配方 III 的主晶相为  $\beta$ -堇青石、钽印度石和钾印度石; 配方 IV 的主晶相为  $\beta$ -堇青石、莫来石、含铁堇青石

和铁闪石;配方V以亚硫酸钙镁氧化物的水化物为主。对比这五个配方的衍射峰强度,可知配方II主晶相的衍射峰强度最大,且主晶相为 $\alpha$ -堇青石和 $\beta$ -堇青石,即此配方下合成的堇青石量最多。

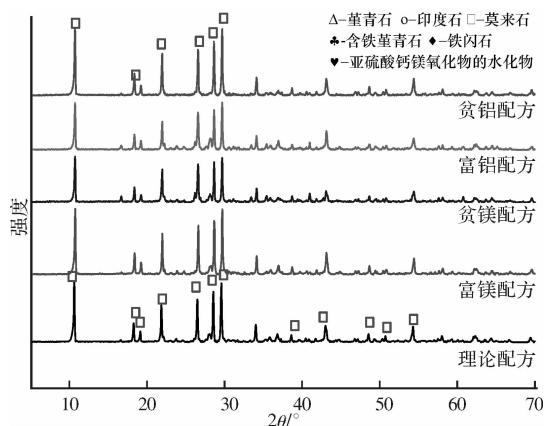


图1 各配方烧结体的XRD衍射图谱

Fig.1 XRD patterns of ceramics with different formulas

### 2.3 SEM 扫描电镜分析

图2为各配方下烧结体的扫描电镜图。由图2可知,五个配方中均具有一定的孔隙率,配方I和配方II的孔隙率较低,晶粒生长良好,而配方III、配方IV和配方V这三个配方试样都有较多的气孔存在,气孔率较高,并且分布不均匀。在高倍下观察,矿物相结构较松散且含有大量的玻璃相。更为重要的是,在配方II的扫描电镜图可以清楚地看到一些具有规则多边形形状的晶体,在其余的几组配方中都没有这么明显的晶体结构出现。根据资料报道,这些晶体是斜方晶系的 $\beta$ -型堇青石和六方晶系的 $\alpha$ -堇青石。由此可推断出,配方II烧结体中物料颗粒之间的反应对合成堇青石结构的晶体更为容易、合理,使得反应能够向预期的方向完成。

结合几种配方中的物相分析和扫描电镜结果,我们可以发现,配方II是合成堇青石工艺中较为合理可行的,在配料组成中增加氧化镁的含量对于堇青石的生成具有很好的促进作用。

## 3 结论

(1)以高铝粉煤灰、工业烧结镁砂和硅微粉为原材料,成功合成了堇青石陶瓷材料。

(2)本文设计了五个配方:理论配方、富镁配方、缺镁配方、富铝配方和缺铝配方。通过宏观性能测试,确定最佳配方是富镁配方,即75%的高铝粉煤灰,17.4%的工业烧结镁砂以及7.6%的硅微粉,此配方的体积密度和抗压强度相对较大。

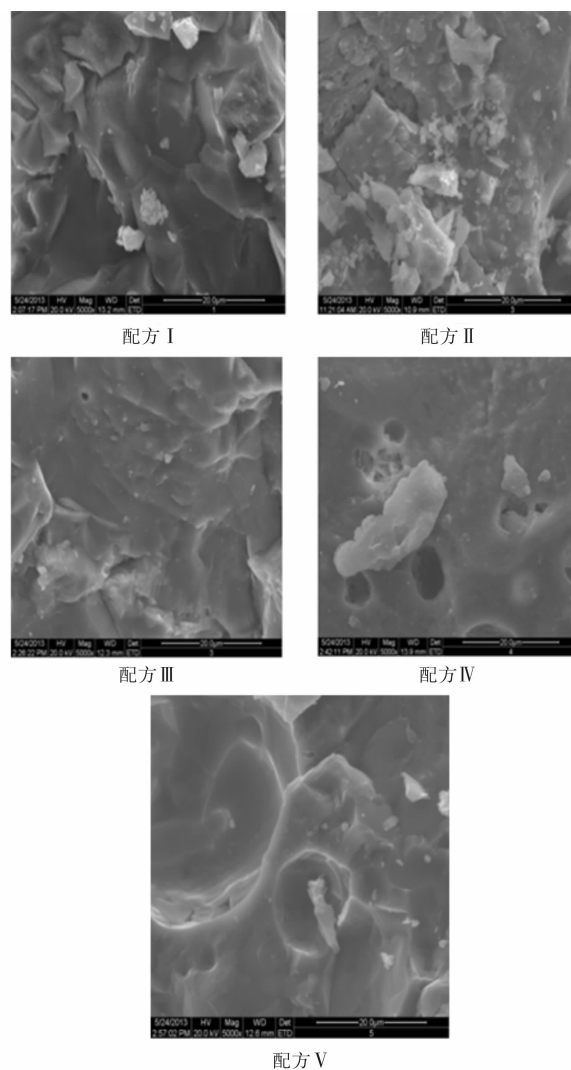


图2 各配方烧结体的SEM扫描电镜图

Fig.2 SEM results of ceramics with different formulas

经SEM扫描电镜及XRD衍射分析,可知合成的堇青石主要以 $\beta$ -堇青石和 $\alpha$ -堇青石相存在,且堇青石合成量较大,另外含有少量的钾印度石。

### 参考文献 References

- [1] 李智强. 低热膨胀堇青石质陶瓷材料制备与特性研究[D]. 西安理工大学, 2006.  
LI Zhiqiang. Preparation and characteristics research of cordierite ceramics with low thermal expansion [D]. Xi'an University of technology, 2006.
- [2] 杜永娟, 李萍, 胡丽华等. 低膨胀率堇青石陶瓷的研究[J]. 耐火材料, 2002(1): 27-30.  
DU Yongjuan, LI Ping, HU Lihua. Study on low expansion cordierite ceramics [J]. Refractory Materials, 2002(1): 27-30.
- [3] 任强, 武秀兰. 合成堇青石陶瓷材料的研究进展[J]. 中国陶瓷, 2004(5): 23-25.  
REN Qiang, WU Xiulan. Research progress of cordierite ceramic materials [J]. China Ceramics, 2004(5):

- 23-25.
- [4] MARTIN M, FREESTONE IC, HUNT A, et al. Mass-Produced Mullite Crucibles in Medieval Europe Manufacture and Material Properties[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2008 (6): 2071-2074.
- [5] SHI B P, JOHNSON R, RAO G V N, et al. Thermal anisotropic in sintered cordierite monoliths[J]. Materials Chemistry and Physics, 2001(7): 140-155.
- [6] IWASAKI T, ABHUIT C. Bactericidal allophonic Materials prepared from allophone soil preparation and characterization of silver/phosphorus-silver loaded allophonic soecimens[J]. Appl. Clay. Sci., 2001(18): 123-134.
- [7] 代刚斌, 李红霞, 杨彬. 化学组成对合成堇青石显微结构和高温性能的影响[J]. 耐火材料, 2003(7): 63-65.  
DAI Gangbin, LI Hongxia, YANG Bin. Effect of-chemical composition on microstructure and high temperature properties of cordierite [J]. Refractory Materials, 2003(7): 63-65.
- [8] 陈国华, 刘心宇.  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  对堇青石陶瓷的相组成、微观结构和性能的影响 [J]. 硅酸盐学报, 2003 (9): 888-891.  
CHEN Guohua, LIU Xinyu. Effect of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  on phase composition, microstructure and properties of cordierite ceramics [J]. J Chem Ceram Soc, 2003 (9): 888-891.
- [9] 薛群虎, 刘民生, 徐维忠. 叶蜡石合成堇青石工艺研究 [J]. 耐火材料, 1999(33): 265-267.  
XUE Qunhu, LIU Mingsheng, XU Weizhong. Research on the synthesis of cordierite with pyrophyllite [J]. Refractory Materials, 1999(33): 265-267.
- [10] SEMBIRING S, WASINTON S, SITUMEANG R, et al, Preparation of refractory cordierite using amorphous rice husk silica for thermal insulation purposes [J]. Ceramics International, 2016(42): 8431-8437.
- [11] BENHAMMOU A, HAFIANE Y E, ABOURRICHE A, et al, Influence of sintering temperature on the Microstructural and mechanical properties of cordierite synthesized from andalusite and talc [J]. Materials Letters, 2016(2): 198-201.

(编辑 桂智刚)

(上接第 134 页)

- [17] UCHIYAMA T, NARUSE M. Three-dimensional vortex simulation for particulate jet generated by free falling particles [J]. Chem. Eng. Sci., 2006, 61: 1913-1921.
- [18] LIU Z. Air entrainment in free falling bulk materials [D]. Wollongong: University of Wollongong, 2001.
- [19] ANSART R, DE RYCK A, DODDS J A, et al. Dust emission by powder handling: Comparison between numerical analysis and experimental results [J]. Powder Technol., 2009, 190: 274-281.
- [20] ANSART R, DE RYCK A, DODDS J A. Dust emission in powder handling: Free falling particle plume characterization [J]. Chem. Eng. J., 2009, 152: 415-420.
- [21] ANSART R, LETOURNEAU J, DE RYCK A, et al. Dust emission by powder handling: Influence of the hopper outlet on the dust plume [J]. Powder Technol., 2011, 212: 418-424.
- [22] OGATA K, FUNATSU K, TOMITA Y. Experimental investigation of a free falling powder jet and the air entrainment [J]. Powder Technol., 2001, 115: 90-95.
- [23] ZEREN Z, NEAU H, ANSART R, et al. 3D unstationary simulations of a free-falling particle jet using a granular-kinetic hybrid model [J]. Ventilation, 2012: 1-6.
- [24] WAITUKAITIS S R, GRUTJEN H F, ROYER J R, et al. Droplet and cluster formation in freely falling granular streams [J]. Phys. Rev. E. 2011, 83(1): 253-268.
- [25] MÖBIUS M E. Clustering instability in a freely falling granular jet [J]. Phys. Rev. E., 2006, 74 (1): 121-137.
- [26] ROYER J R, EVANS D J, OYARTE L, et al. High-speed tracking of rupture and clustering in freely falling granular streams [J]. Nature, 2009, 459: 1110-1113.
- [27] AMAROUCHENE Y, BOUDET J, KELLAY H. Capillarylike Fluctuations at the Interface of Falling Granular Jets [J]. Phys. Rev. Lett., 2008, 100(21): 2539-2541.
- [28] WANG Y, REN X F, ZHAO J P, et al. Experimental study of flow regimes and dust emission in a free falling particle stream [J]. Powder Technol., 2016, 292: 14-22.
- [29] FISCHER H B. Mixing in inland and coastal waters [M]. Uew York: Academic Press, 1979.
- [30] 曹文广. 稠密气固两相射流的实验研究与数值模拟 [D]. 上海: 华东理工大学, 2013.  
CAO Wenguang. Experimental study and numerical simulation of dense gas-particle jet [D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2013.

(编辑 桂智刚)