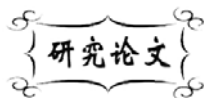


中图分类号: TB32
文献标识码: A

文献编号: 1005-1198 (2017) 06-0440-07
DOI: 10.16253/j.cnki.37-1226/tq.2017.03.006



菱镁矿粒度对堇青石陶瓷烧结性能的影响

王体珏, 张锦化, 杨伟峰, 黄蒋磊, 胡俊, 王天怡

武汉科技大学 省部共建耐火材料与冶金国家重点实验室, 武汉 430081

摘要: 以菱镁矿、高岭土和石英为主要原料, 采用固相反应法制备了堇青石陶瓷。采用 TG-DSC、XRD、SEM 能谱分析等方法, 研究了菱镁矿粒度对堇青石陶瓷烧结性能的影响以及堇青石合成过程的反应机理。结果表明, 降低菱镁矿的粒度可以有效降低堇青石陶瓷的烧成温度; 在该体系中, 堇青石陶瓷的烧成受固相扩散传质控制, 降低原料粒度可以促进堇青石陶瓷的烧成。

关键词: 堇青石; 粒度; 烧结; 反应机理

堇青石 ($2\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$) 陶瓷材料具有低的热膨胀系数 ($2 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1} \sim 3 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) 和介电性能 ($\epsilon = 5 \sim 6$)、优良的化学稳定性、抗热震性、高温力学性能和红外辐射性能, 因此被广泛用于窑具、电子器件和微电子封装材料以及红外辐射材料等领域^[1,2]。此外, 堇青石多孔材料 (如蜂窝陶瓷和泡沫陶瓷) 作为净化废气的理想催化剂载体和过滤装置, 在汽车尾气净化、金属熔体过滤、超细粒子过滤、催化燃烧、热交换等化学加工过程中也得到普遍应用^[3-6]。

天然堇青石矿床极其罕见, 目前主要通过人工合成的方法制备堇青石陶瓷。传统的堇青石陶瓷合成方法有固相反应法^[7-9]、溶胶-凝胶法^[10]及玻璃晶化法^[11-13]。固相反应法由于工艺简单且成本较低, 是目前应用最为广泛的堇青石陶瓷制备工艺。但堇青石陶瓷的烧结范围窄, 仅在其熔点附近非常窄的范围内才能烧结, 如不采用偏离堇青石组成或添加烧结助剂的办法, 则很难获得致密堇青石陶瓷体, 这就极大限制了其优良性能的发挥^[14-16]。研究表明^[17,18], 降低陶瓷粉体原料的粒度, 尤其是使用纳米粉体为原料, 可以显著地降低陶瓷的烧结温度, 促进陶瓷的烧结致密化, 提高陶瓷的力学性能。

Gebler 等人^[19]、Lamar 等人^[20]以及 Kim 等人^[21]先后以菱镁矿、滑石、绿泥石、高岭土等为原料

收稿日期: 2017-03-31

收到修改稿日期: 2017-06-27

基金项目: 湖北省自然科学基金 (2014CFB89)。

第一作者: 王体珏 (1996 -), 男, 湖北武汉人, 本科生。E-mail: louisnor@outlook.com。

通讯作者: 张锦化 (1981 -), 男, 湖北钟祥人, 讲师。E-mail: jhzhang1212@126.com。

制备了堇青石陶瓷, 并讨论了原料组成及配比、绿泥石粒度等对堇青石陶瓷的物相组成、热膨胀系数、介电常数的影响规律。李楠等人^[22]在研究镁砂的烧结过程发现菱镁矿在煅烧过程中易形成“母盐假象”, 影响制品的致密化, 而减小菱镁矿粒度则可有效提高制品致密化程度^[22]。

本文拟以菱镁矿、高岭土、石英为原料, 研究菱镁矿粒度对堇青石陶瓷的烧结性能的影响, 探索堇青石合成过程的反应机理。

1 实 验

实验所用原料分别为辽宁大石桥地区的菱镁矿、湖北恩施地区的硬质高岭土和湖南耒阳的粉石英, 具体化学成分列于表 1。

表 1 原材料的化学成分 (wt%)
Table 1 Chemical composition of the raw materials (wt%)

	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	LOI
Kaolin	36.95	46.34	0.64	0.55	0.15	0.25	0.36	1.13	13.76
Magnesite ore	0.07	0.36	0.40	47.02	0.88	0.13	0.02	—	51.04
Powder quartz	1.3	98.17	0.06	—	—	—	—	—	—

根据堇青石的理论化学组成, 将不同粒度的菱镁矿 (100 目 ~ 140 目、140 目 ~ 180 目、< 180 目)、高岭土和石英按 22: 72: 6 的质量比配料, 样品编号分别记为 S1、S2、S3。原料在混料桶中混匀后, 在 20 MPa 压力下压制成 $\Phi 20$ mm 的柱状试样, 分别在不同温度下烧结, 保温时间 3 h。

体积密度和显气孔率按照 GB/T 2997-2000 进行检测。采用德国 Netzsch STA 409PG/PC 型综合热分析仪进行 TG-DSC 分析, 升温速率 10°C/min, 空气气氛。采用荷兰 Philip X'Pert Pro X 射线粉晶衍射仪 (XRD) 分析样品的物相组成, 测试采用 Cu K α 射线 (波长 $\lambda = 0.15418$ nm), 管电压 40 kV, 管电流 40 mA, 步长 0.017°)。采用日本电子株式会社的 JSM-6610 型扫描电子显微镜 (SEM) 及德国 Bruker 公司的 QUANTAX200-30 型电制冷能谱仪观察样品的显微结构及微区成分。

2 结果与讨论

2.1 热分析

图 1 所示为高岭土、石英、菱镁矿三种原料及其混合物试样在空气气氛中的 TG-DSC 分析曲线。

从 TG 曲线可看出, 混合试样在低温阶段有较小的失重, 为样品粉体物理吸附水的脱除, 主要失重温度范围在 400°C ~ 700°C。对比三种原料的失重曲线, 石英在热处理过程中没有质量变化, 高岭土样品中高岭石的结构水的脱除过程会产生较大失重 [式 (1)], 菱镁矿的分解过程也有较大失重 [式 (2)]。

混合试样的 DSC 分析曲线在 400°C ~ 800°C 范围内有一较宽的吸热谷, 在 576°C 左右有一突出的吸热谷, 在 995°C 附近有一较为敏锐的放热峰。对比三种原料的 DSC 曲线, 石英的 DSC 曲线在 575°C 左右存在一较弱的吸热谷, 对应石英的二级相变 [式 (3)], 该相变过程石英晶体结构变化较小, 相变相对容易, 热效应较小。菱镁矿的 DSC 曲线在 620°C 附近有一较强的吸热峰, 这是由于菱镁矿分解过程需要吸收大量的热量^[23]。高岭土的 DSC 曲线在 400°C ~ 800°C 范围内存在较宽的吸热谷, 这是由于高岭土的主要矿物高岭石结构水的脱除 (脱羟基) 所引起的, 在 996°C 附近存在的较强放

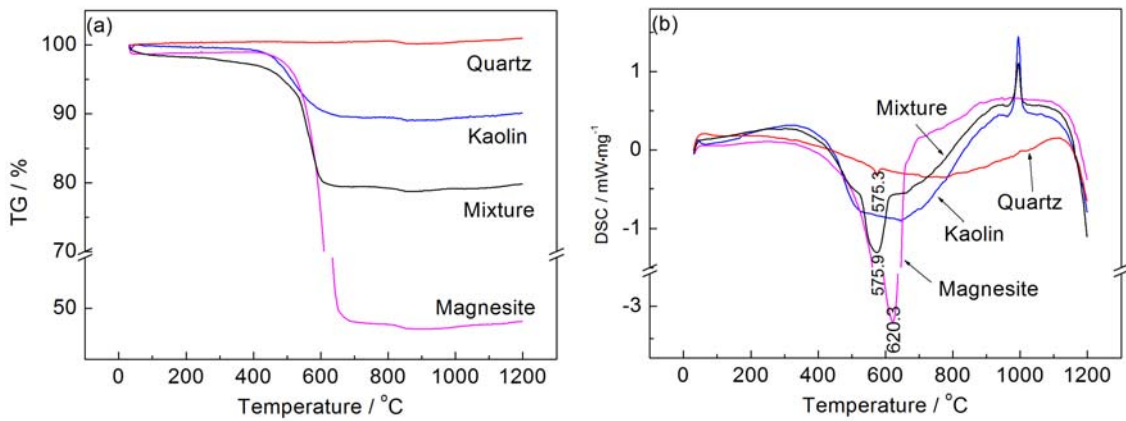
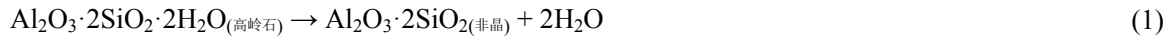


图 1 各原料及混合后试样的 TG-DSC 曲线
Figure 1 TG-DSC curves of the raw materials and the mixture

热峰则是非晶态析晶释放热量所致^[24]。



2.2 反应机理

图 2 所示为不同粒度的菱镁矿、高岭土和石英混合原料经不同温度烧结所得试样的 XRD 图谱。

900°C ~ 1000°C 时, 在 3 种样品中均只观察到石英和方镁石的衍射峰, 在样品中还存在大量的非晶态物质, 与热分析的结果一致。在 1100°C 时, 在 3 种样品中均观察到有新的晶相莫来石和方石英生成, 这主要是样品中的非晶相在高温下分解所致 [式 (4)], 另外方石英也可能来源于石英在高温下的相变 [式 (5)]。1200°C 时, 3 种样品中均观察到堇青石相的生成 [式 (6)]。随着原料中菱镁矿粒度逐渐减小, 堇青石特征衍射峰的强度明显增加, 说明原料粒度的降低可以促进堇青石的生成。原料中菱镁矿粒度较粗时 [图 2 (a)], 随着煅烧温度进一步升高, 堇青石含量逐渐增加, 莫来石、方石英、方镁石等晶相及非晶态物质之间相互发生反应, 在 1350°C 时, 才完全转变为堇青石, 在反应过程中有镁橄榄石相 ($\text{Mg}_2[\text{SiO}_4]$) 的生成。原料中菱镁矿粒度为 140 目 ~ 180 目时 [图 2 (b)], 在 1300°C 已经完成堇青石的转变。当原料中菱镁矿粒度较细小时 [图 2 (c)], 在煅烧温度达到 1250°C 时, 堇青石特征衍射峰强度较高, 峰形敏锐, 仅观察到较弱的莫来石、镁橄榄石的特征衍射峰。在 1350°C 时, 完全转变为堇青石。



图 3 所示为以 100 目 ~ 140 目的菱镁矿为原料的样品经不同温度煅烧的微区 EDS 面扫描分析结果。样品经 1200°C 热处理后仍以非晶相为主, 晶相为堇青石、莫来石、方镁石、方石英、石英。菱镁矿分解后形成方镁石相, 在颗粒内部存在大量裂纹, 呈疏松多孔结构, 方镁石相保留了菱镁矿的

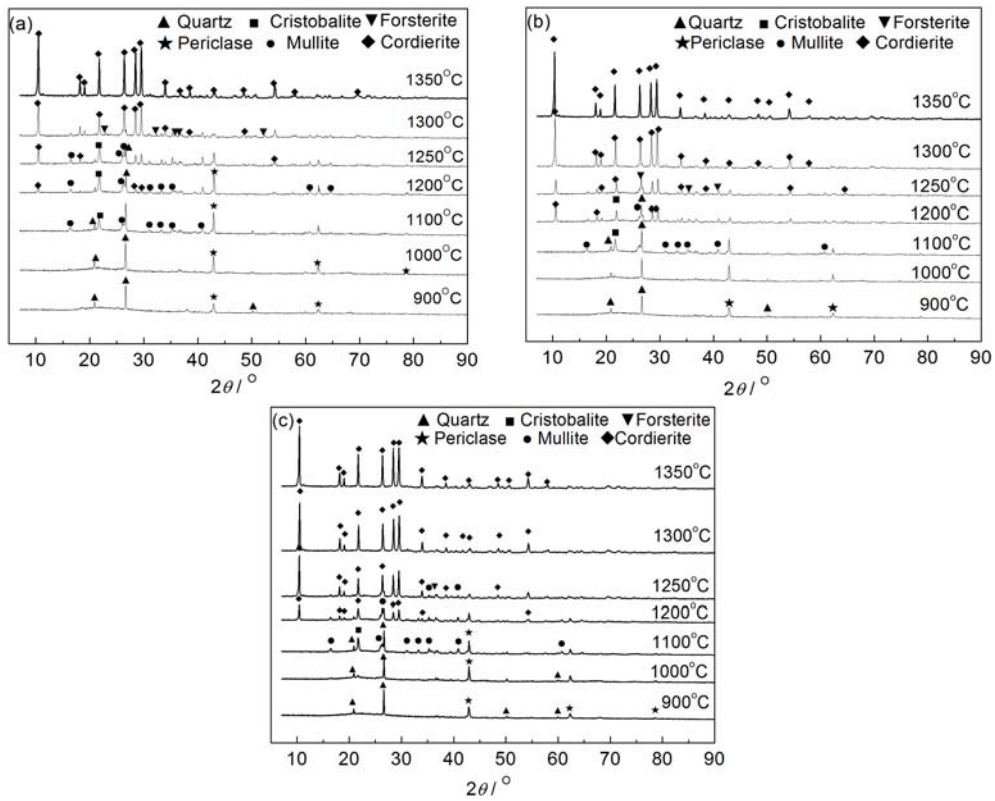


图 2 样品经不同温度煅烧后的 XRD 图谱: (a) S1; (b) S2; (c) S3
 Figure 2 XRD patterns of the samples fired at different temperatures: (a) S1; (b) S2; (c) S3

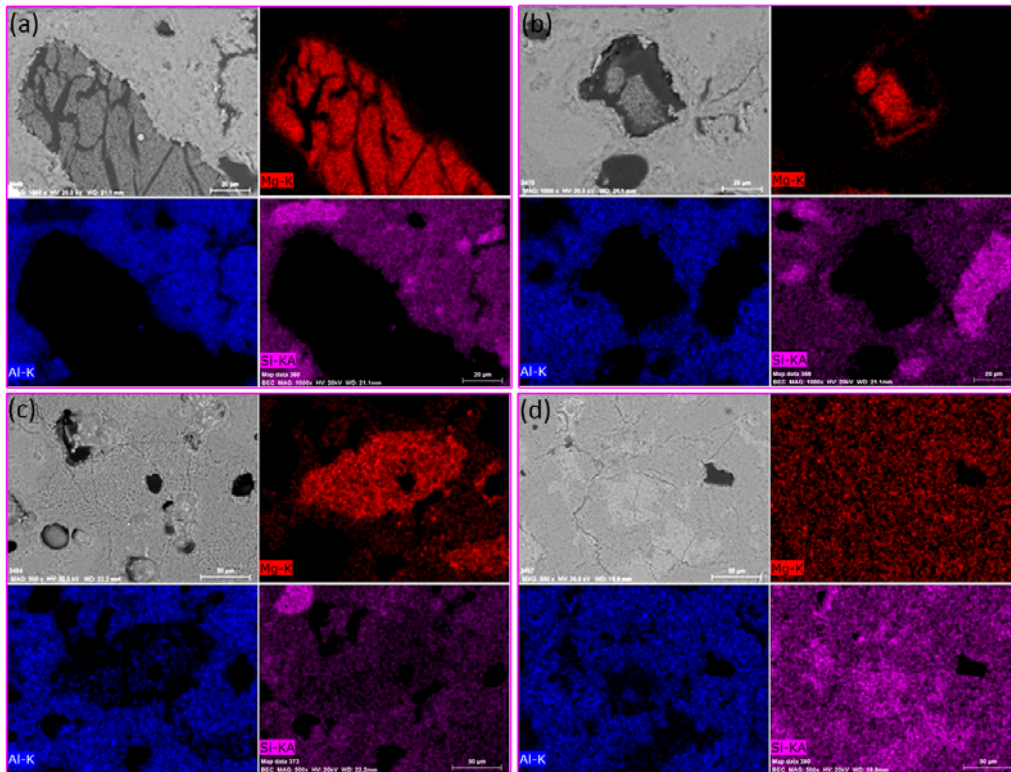


图 3 样品 S1 在不同温度下煅烧后的微区 EDS 面扫描分析结果
 Figure 3 Elemental EDS maps of sample S1 fired at different temperature
 (a) 1200°C; (b) 1250°C; (c) 1300°C; (d) 1350°C

母盐假象 [图 3 (a)]。这也是在较低的煅烧温度下, 样品的体积密度较低、显气孔率较高的原因之一。在该温度下, 在方镁石颗粒与基质的界面区域可以观察到成分的过渡区域, 即在界面区域通过扩散传质、固相反应形成了新的物相堇青石, 同时也在部分区域观察到 SiO_2 的高含量区域, 为方石英或石英颗粒。当温度升高到 1250°C 时 [图 3 (b)], 方镁石颗粒周边的成分过渡区域逐渐扩大, 说明温度升高, 有利于固相扩散传质和固相反应的进行。同时, 随着界面区域固相反应的进行, 方镁石颗粒内部孔隙逐渐合并, 形成较大的孔隙, 最后残留在样品中。当温度升高到 1300°C 时 [图 3 (c)], 在中心区域仍可观察到 MgO 高含量区域, 为原方镁石颗粒, 但在该区域也可观察到 Al_2O_3 和 SiO_2 , 说明在该温度下, MgO 通过扩散传质和固相反应进入了基质中, 而 Al_2O_3 、 SiO_2 也通过扩散传质进入基质, 并通过固相反应生成了堇青石相。但在该温度下, 受到扩散传质影响, 反应并不完全。当烧成温度为 1350°C 时 [图 3 (d)], 在样品的 EDS 面扫描分析区域中, MgO 、 Al_2O_3 、 SiO_2 各成分分布较均匀, 说明在该温度下固相反应已基本完成, 转变为堇青石。通过 EDS 面扫描能谱分析发现, 在该反应体系中, 固相反应主要发生在界面区域, 反应速率受到反应温度和固相扩散传质速率控制。因此降低原料粒度实际上是增加了反应界面, 缩短了扩散传质距离, 可以有效改善固相反应条件, 促进固相反应进行。

2.3 体积密度和显气孔率

图 4 为 3 组试样经不同温度煅烧 3 h 后的体积密度和显气孔率。

从图 4 (a) 可以看出, 在 $900^\circ\text{C} \sim 1250^\circ\text{C}$ 时, 样品的体积密度逐渐增大, 烧结趋于致密化。当温度超过 1250°C 时, 样品的体积密度有所下降, 这可能与样品中的晶相转变有关。从前文的分析可知, 在 900°C 时, 试样中的高岭石、菱镁矿矿物已分解完成, 但分解过程会残留较大的孔隙, 试样显气孔率较高。随着煅烧温度的升高, 样品的显气孔率逐渐下降, 这是由于样品致密度随着烧结温度升高而提高的缘故。

从图 4 (b) 可以看出, 在 $900^\circ\text{C} \sim 1200^\circ\text{C}$ 时, 相同温度煅烧后的 3 组试样的体积密度较为接近, 其显气孔率在 1200°C 以上开始出现较大差异。细粒度试样在 1250°C 时显气孔率降低到 6% 以下, 而较粗粒度的试样则在 17% 左右。结合物相组成、显微结构分析可知, 在温度达到 1200°C 时, 试样中开始有堇青石生成, 但由于原始试样中菱镁矿粒度的差异, 固相反应速率存在明显差异, 且反应过程中的物相转变存在一定差异, 因此试样的显气孔率和体积密度表现出差异。总体来说, 菱镁矿的粒度越小, 经 1350°C 烧成后的试样显气孔率较低, 体积密度较大。值得注意的是, 从物相组成

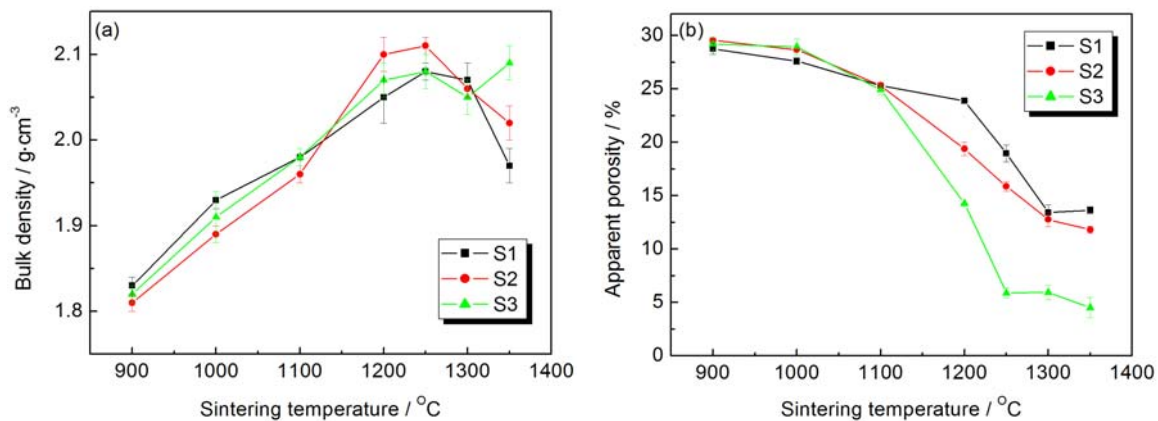


图 4 试样经不同温度下煅烧 3 h 后的体积密度和显气孔率

Figure 4 Bulk density and apparent porosity of the samples fired at different temperature for 3h

来说, 经 1350°C 烧成后的试样均已转变为堇青石, 但即使是 S3 试样的相对密度也仅为 80% 左右。试样的显气孔率较低说明试样中存在较多的封闭气孔, 堇青石陶瓷的烧结温度接近其熔点, 原料中含有的杂质会降低液相形成温度, 较低温度下形成的液相会起到促进烧结, 但高黏度的液相也会包裹气孔, 阻碍气孔的排除, 从而在陶瓷体内形成封闭气孔。

3 结 论

- (1) 菱镁矿的粒度对堇青石陶瓷烧结性能有明显影响, 降低菱镁矿粒度可以促进堇青石陶瓷的烧结。
- (2) 降低菱镁矿的粒度, 可以有效降低堇青石陶瓷的烧成温度。
- (3) 堇青石陶瓷的烧成受固相扩散传质控制, 降低原料粒度, 可促进堇青石陶瓷的烧成。

参考文献

- [1] CAMERUCCI MA, URRETAVIZCAYA G, CASTRO MS. Electrical properties and thermal expansion of cordierite and cordierite-mullite materials [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2001, 21 (16): 2917–2923.
- [2] WANG SM, KUANG FH, YAN QZ, et al. Crystallization and infrared radiation properties of iron ion doped cordierite glass-ceramics [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2011, 509 (6): 2819–2823.
- [3] AKPINAR S, KUŞOĞLU İM, ERTUGRUL O, et al. Microwave assisted sintering of in-situ cordierite foam [J]. Ceramics International, 2015, 41 (7): 8605–8613.
- [4] AL-HARBI OA, ÖZG RC, KHAN MM. Fabrication and characterization of single phase cordierite honeycomb monolith with porous wall from natural raw materials as catalyst support [J]. Ceramics International, 2015, 41 (3): 3526–3532.
- [5] PARK JK, PARK JH, PARK JW, et al. Preparation and characterization of porous cordierite pellets and use as a diesel particulate filter [J]. Separation and Purification Technology, 2007, 55 (3): 321–326.
- [6] 汪潇, 杨留栓, 刘神冉, 等. 堇青石陶瓷的研究现状[J]. 耐火材料, 2009, 43 (4): 297–299.
- [7] OGIWARA T, NODA Y, SHOJI K, et al. Solid state synthesis and its characterization of high density cordierite ceramics using fine oxide powders [J]. Journal of the Ceramic Society of Japan, 2010, 118 (1375): 246–249.
- [8] OGIWARA T, NODA Y, KIMURA O. Fabrication of high density cordierite ceramics using a coal fly ash [J]. Journal of the Ceramic Society of Japan, 2010, 118 (1375): 231–235.
- [9] LI Y, QIAN H, CHENG X, et al. Fabrication of dense cordierite ceramic through reducing Al₂O₃ mole ratio [J]. Materials Letters, 2014, 116 (2): 262–264.
- [10] EL-BUAISHI NM, JANKOVIĆ-ČASTVAN I, JOKIĆ B, et al. Crystallization behavior and sintering of cordierite synthesized by an aqueous sol-gel route [J]. Ceramics International, 2012, 38 (3): 1835–1841.
- [11] GENEVRIER M, MOCELLIN A. Reaction Sintering and Mechanical Behavior of Cordierite Containing Sapphire Dispersoids [J]. Journal of the American Ceramic Society, 1996, 79 (8): 2098–2104.
- [12] CHEN GH. Sintering, crystallization, and properties of CaO doped cordierite-based glass-ceramics [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2008, 455 (1–2): 298–302.
- [13] CHEN GH, LIU XY. Sintering, crystallization and properties of MgO-Al₂O₃-SiO₂ system glass-ceramics containing ZnO [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2007, 431 (1): 282–286.
- [14] OBRADOVIĆ N, ĐORĐEVIĆ N, FILIPOVIĆ S, et al. Influence of mechanochemical activation on the sintering of cordierite ceramics in the presence of Bi₂O₃ as a functional additive [J]. Powder Technology, 2012, 218 (2): 157–161.
- [15] GONZALEZ-VELASCO JR, FERRET R, LOPEZ-FONSECA R, et al. Influence of particle size

