

菱镁矿风化石与叶腊石合成堇青石的结构表征

罗旭东¹ 曲殿利^{*1} 张国栋¹ 刘海啸²

(¹ 辽宁科技大学高温材料与镁资源学院, 鞍山 114051)

(² 辽宁科技大学材料与冶金学院, 鞍山 114001)

摘要: 采用菱镁矿风化石、叶腊石、二氧化硅微粉为主要原料, 研究分析烧成温度对合成堇青石结晶度、晶粒尺寸、晶相组成和显微结构来确定适宜的合成温度。用 X' Pert plus 软件对 X 射线衍射图进行拟合, 分析试样的结晶度, 用半定量(semi-quantification)法对试样结晶相中晶相组成进行计算, 用 Scherrer 公式计算试样中堇青石、方石英晶粒的粒径大小。结果表明: 采用菱镁矿风化石与叶腊石为原料合成堇青石, 当温度由 1350 °C 增加到 1400 °C, 试样的结晶度增加, 堇青石晶粒尺寸和堇青石相量增加, 在 1400 °C 时, 试样结晶度最高, 晶粒尺寸最大。晶相组成中堇青石相占 67%, 方石英相占 33%。当温度大于 1400 °C, 试样结晶度降低, 堇青石和方石英晶粒尺寸减小, 当温度在 1500 °C 时, 堇青石相消失, 促进了方石英相析出。采用菱镁矿风化石与叶腊石为原料合成堇青石的最佳烧成温度为 1400 °C。

关键词: 堇青石; 菱镁矿风化石; 叶腊石; 结晶度; 烧成温度

中图分类号: O614.22; O614.3⁺1; O613.72

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2011)03-0434-05

Structure Characterization of Cordierite Synthesized from Decomposed Magnesite Pyrophyllite

LUO Xu-Dong¹ QU Dian-Li^{*1} ZHANG Guo-Dong¹ LIU Hai-Xiao²

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

(*Liaoning Materials and Metallurgical Engineering College,
University of Science and Technology, Anshan, Liaoning 114051, China*)

Abstract: Cordierite was synthesized using decomposed magnesite, pyrophyllite and SiO₂ power as raw materials. The effect of calcination temperature was studied on crystallinity, grain size, microstructure and content of cordierite. The crystallinity was estimated by rietveld refinement with X'Pert software. The phase composition was evaluated by Semi-quantification method, and the grain size of cordierite and cristobalite was calculated by Scherrer formula. The results show that crystallinity and grain size of cordierite synthesized with decomposed magnesite and pyrophyllite increase with temperature from 1350 °C to 1400 °C. Optimized calcination temperature is determined to be 1400 °C for cordierite synthesized with decomposed magnesite and pyrophyllite. The grains of cordierite and cristobalite grow completely and the content of cordierite is 67wt%, the content of cristobalite is 33% at 1400 °C. Crystallinity and grain size of crystalline phase decrease with temperature when the temperature is higher than 1400 °C. Decomposition of cordierite at 1500 °C accelerates devitrification of cristobalite.

Key words: cordierite; decomposed magnesite; pyrophyllite; crystallinity; calcination temperature

收稿日期: 2010-10-08。收修改稿日期: 2010-11-29。

辽宁省教育厅重点实验室项目(2010 年)资助。

*通讯联系人。E-mail: luoxudongs@yahoo.com.cn

堇青石具有热膨胀系数小($2.3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$),抗热震性好等优点,被广泛用作优质耐火材料、电子封装材料、催化剂载体、泡沫陶瓷及航空材料等^[1],堇青石材料是制作高温炉具及其它化工材料的一种重要原材料,由于天然堇青石矿较少,目前广泛使用的堇青石材料都是采用人工合成的。制备堇青石材料的方法主要有两种:一种是天然矿物高温固相反应合成堇青石,即利用天然矿物原料高温合成堇青石;另一种是氧化物高温固相反应法合成高纯堇青石,即以高纯度的化工原料氧化物(MgO 、 Al_2O_3 和 SiO_2)高温合成堇青石^[2-3]。合成堇青石是一项很困难的工作,这主要是因为它的生成条件比较苛刻,其生成温度与分解温度接近,即烧成温度范围窄,在较低温度下没有明显的堇青石生成,提高温度又会导致大量的玻璃相生成从而降低制品的热稳定性^[4]。

本工作采用菱镁矿矿山废弃的风化石与来源比较广泛的叶腊石为原料合成堇青石,菱镁矿风化石

由于二氧化硅含量较高,并且由于风化作用导致沙化现象严重,不能进入轻烧窑进行轻烧,基于以上两点,所以菱镁矿风化石不能满足耐火材料的生产需要,长期以来一直受到人们的忽视。对堇青石烧成过程中“结晶度”概念的引用目前报道较少,而结晶理论有利于指导堇青石烧成工艺。本工作目的不仅是对堇青石合成机理的研究,确定以菱镁矿风化石与叶腊石为原料合成堇青石的最佳烧成温度,对堇青石材料结构特点进行表征,而且还旨在缓解矿山废弃物对环境的危害。

1 实验部分

1.1 原料与配方

实验用菱镁矿风化石(粒度小于 1 mm)、叶腊石(粒度小于 $0.074 \mu\text{m}$)、二氧化硅微粉(粒度小于 $0.074 \mu\text{m}$)为主要原料,化学成分如表 1 所示。

表 1 原料化学组成

Table 1 Chemical compositions of raw materials (wt%)

Raw material	SiO_2	Al_2O_3	MgO	CaO	Fe_2O_3	Ig
Decomposed magnesite	3.72	0.21	41.22	1.26	0.78	41.33
Pyrophyllite	77.21	17.45	0.35	0.23	0.32	3.57
SiO_2 power	92.73	0.33	—	—	0.37	2.33

Ig: lost on ignition

1.2 表征

用 Y-2000 型号 X 射线衍射仪 (电压 40 kV, 电流 40 mA, Cu 靶 $K\alpha$ 辐射($\lambda=0.15418 \text{ nm}$), 镍滤波片滤波, 正比探测器, 扫描范围 $10^\circ \sim 80^\circ$, 扫描速度 $4^\circ \cdot \text{min}^{-1}$)对烧后试样的矿物组成进行分析,通过 X 射线衍射图中提供数据,用 Scherrer 公式计算试样中晶粒粒径;通过 X' Pert Plus 软件对 X 射线衍射图进行拟合^[5-7],将 1350°C 烧后的 1# 试样结晶度标定为 $k\%$,计算不同温度烧后试样的相对结晶度。用日本电子 JSM6480LV 型 SEM 扫描电镜分析试样微观形貌。

1.3 制备

利用法国塞塔拉姆公司 Labsys Evo STA 同步热分析仪对菱镁矿风化石进行热分析,下图 1 菱镁矿风化石的失重和热流曲线图。分析认为菱镁矿风化石的轻烧温度应该在 650°C 。将菱镁矿风化石置于敞口匣钵内于 650°C ,分别保温 0.5、1、1.5 和 2 h 进行轻烧,利用柠檬酸法对试样进行活性检测,溶液变色时间分别为 90、74、64 和 82 s,以此判断,菱镁

矿风化石制备高活性氧化镁轻烧粉的最佳保温时间是 1.5 h。

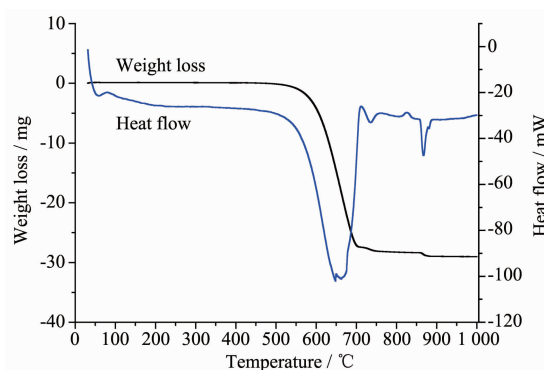


图 1 菱镁矿风化石失重曲线图

Fig.1 TG and DSC curves of decomposed magnesite

根据堇青石理论计算,将经 650°C 轻烧,保温 1.5 h 制得的菱镁矿风化石轻烧粉与叶腊石粉、二氧化硅微粉按质量比为 19%、77%、4% 的比例进行配料,并于球磨机中共磨 120 min,共磨粉粒度小于 $74 \mu\text{m}$ 。共磨粉加水量控制在 15% 以下,物料采用振动成型的方式进行成型,成型尺寸为 $160 \text{ mm} \times 40 \text{ mm} \times$

40 mm。成型后试验采取常温养护 24 h, 110 ℃保温 12 h 进行干燥, 由于物料中加入二氧化硅微粉, 物料处于常温凝胶结合状态, 因此具有一定强度。干燥后试样在 1 350、1 400、1 450、1 500 ℃保温 2 h 烧成, 试样标号记为 1#、2#、3#、4#。

2 结果与讨论

2.1 XRD分析

1#~4# 试样的 X 射线衍射图如图 2 所示。矿物相组成堇青石相衍射峰强度随着温度由 1 350 ℃升高到 1 450 ℃而增加, 当温度达到 1 500 ℃时, 堇青石相消失。利用 X'Pert Plus 软件计算出试样矿物相的相对结晶度的趋势如图 3 所示, 矿物相在 1 400 ℃结晶度最高。通过堇青石主峰(211)晶面半高宽及所处 2θ 位置, 利用 Scherrer 公式计算试样中堇青石晶粒的粒径大小。

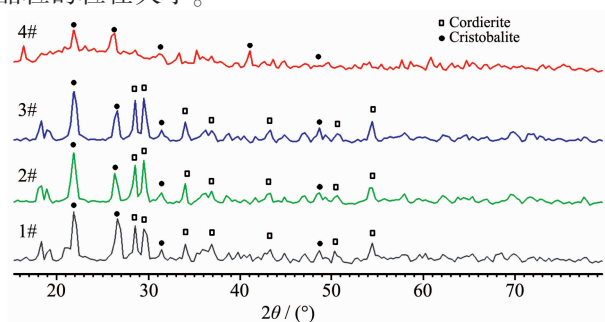


图 2 试样的 X 射线衍射图

Fig.2 XRD patterns of samples

通过 X' Pert Plus 软件计算, 通过将 1 350 ℃试样结晶度假设为 $k\%$, 作为标样数据衡量其他试样的结晶度, 判断堇青石材料的最佳烧成温度, 实验结果如下图所示, 因为试样结晶情况是相对于 1 350 ℃试样, 所以图中结晶度数据乘系数 k 。

通过 semi-quantification 法对试样结晶相中晶

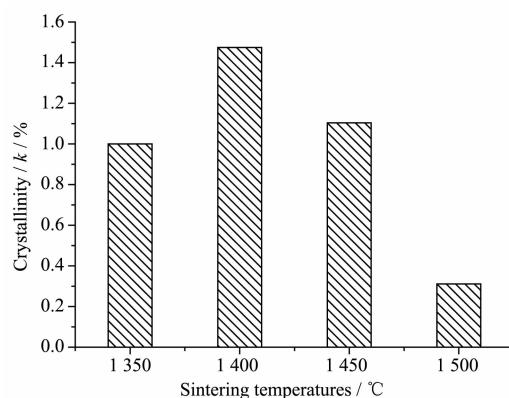


图 3 烧成温度与试样结晶度的关系图

Fig.3 Crystallinity of sample sintered at different temperatures

相组成进行计算, 不同试样的晶相含量如表 2 所示。通过 X 射线衍射图谱中半高宽及 2θ 角位置参数利用 Scherrer calculator 软件, 计算试样中晶粒粒径。其中选择主晶相堇青石(211)晶面半高宽及所处 2θ 角位置计算试样中堇青石晶粒的粒径大小。选择次晶相方石英(101)晶面半高宽及所处 2θ 角位置计算试样中方石英粒径大小。试样主、次晶相在(211)晶面和(101)晶面半高宽及晶粒粒径与试样烧成温度关系图如图 4 所示。不同温度烧后 1#~4# 试样的显微结构如图 5 所示。

表 2 不同试样的晶相含量

Table 2 Crystallinity and contents of specimens

Specimen number	Sintering temperature	Cordierite	Cristobalite
1#	1 350	57	43
2#	1 400	67	33
3#	1 450	59	41
4#	1 500	0	100

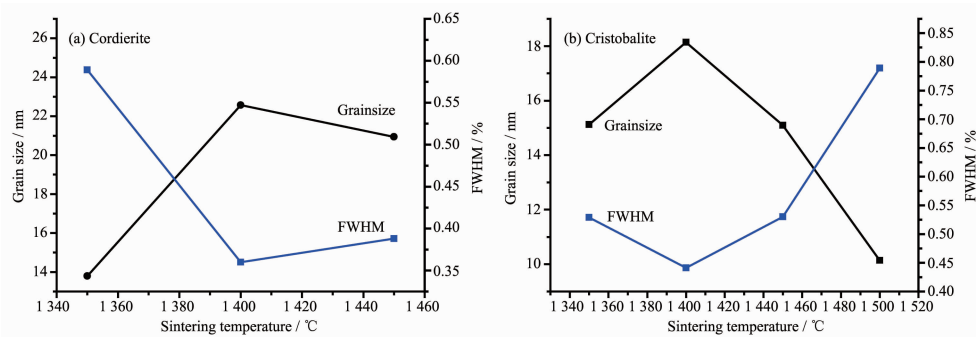
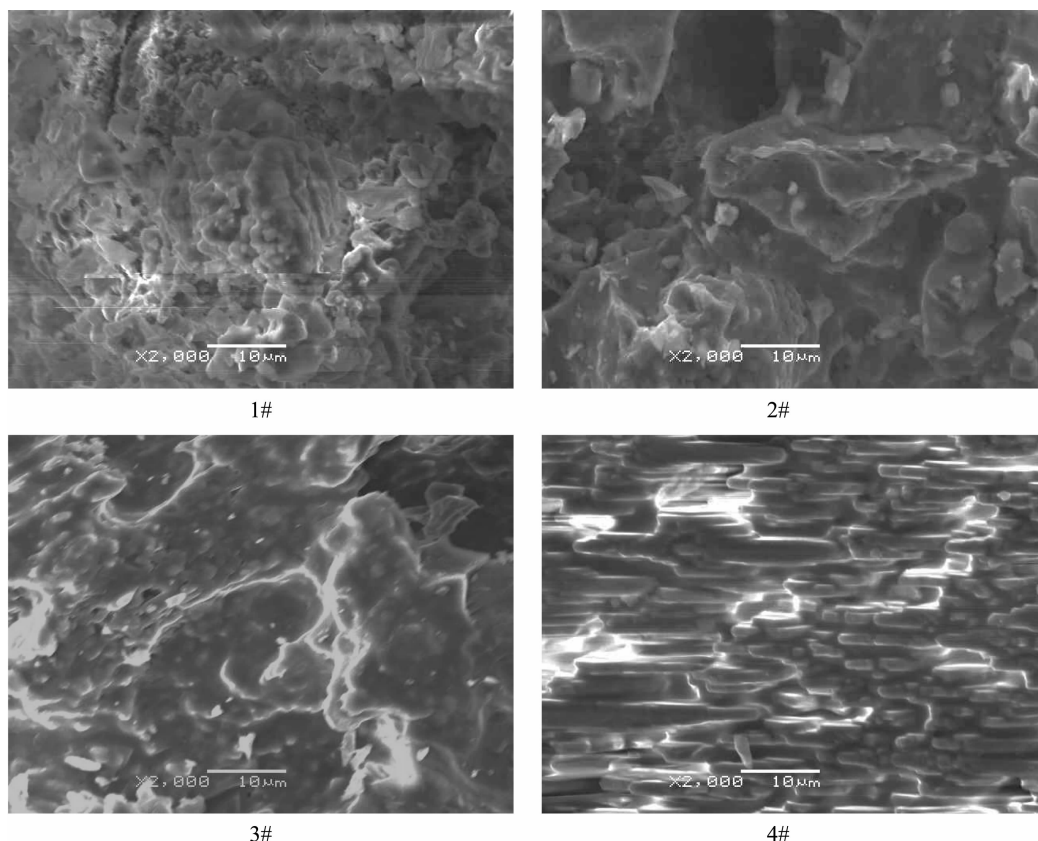


图 4 试样烧成温度与特征晶面半高宽及晶粒粒径的关系图

Fig.4 FWHM (Full width at half maximum) of characteristic crystal surface and grain size as a function of calcination temperatures



1#: Specimens calcined at 1 350 °C, 2#: Specimens calcined at 1 400 °C, 3#: Specimens calcined at 1 450 °C, 4#: Specimens calcined at 1 500 °C

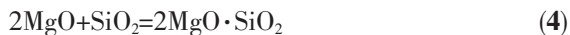
图5 不同温度烧后试样显微结构图

Fig.5 SEM images of specimens calcined at different temperatures

2.2 SEM 分析

图5为不同温度烧后试样显微结构图,从图中1 350 °C烧后的1#试样可以看出,结构中堇青石相和方石英相在液相中析出,堇青石相与方石英相通过液相粘结在一起。1 400 °C烧后的2#试样,堇青石相和方石英相明显长大,试样中结晶相增加。1 450 °C烧后的3#试样,液相将堇青石和方石英“吞没”,堇青石和方石英相晶粒尺寸减小。1 500 °C烧后的4#试样,结构中方石英相析出,方石英晶粒呈短方柱型,在液相中分布较为均匀。因此对于采用菱镁矿风化石与叶腊石为原料合成堇青石的最佳烧成温度为1 400 °C。

2.3 热力学分析



分析利用 HSC 热力学软件,对试样经烧成过程

中可能发生的反应进行分析,反应物(5)的 ΔG 值最小,并且随着温度增加, ΔG 值的下降趋势更为明显,因此分析认为试样中生成堇青石相可能性最大。X射线衍射图同样看出试样中堇青石作为主矿物相峰强随温度增加而增强。而温度达到1 500 °C时,堇青石特征峰消失,说明堇青石相在1 500 °C下溶于玻璃相中。4#试样衍射峰呈现面包峰特征,说明试样中结晶相少,玻璃相为试样的主要组成,试样中

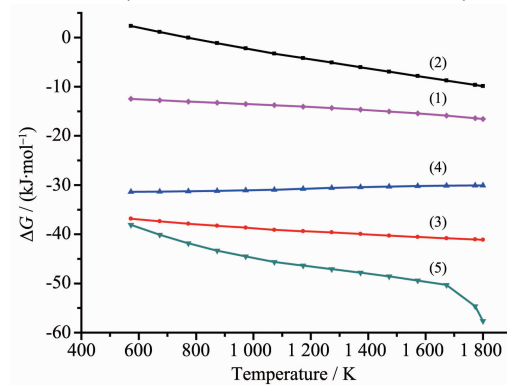


图6 反应自由能与温度的关系

Fig.6 Reaction free energy as a function of temperature

SiO₂ 含量较高,由于堇青石的分解,高温液相中 SiO₂ 浓度增加,促进方石英析晶,形成特征明显的方石英相峰。通过 X' Pert Plus 软件计算也可以发现,随着试样烧成温度从 1 350 ℃增加到 1 400 ℃,试样中结晶度增加,在实验条件下,当温度在 1 400 时,试样的结晶度达到最大值。当温度继续增加,试样中堇青石相有分解现象出现,形成玻璃相,结晶度下降,当温度达到 1 500 ℃,堇青石相全部分解。从半定量(semi-quantification)法对试样结晶相中晶相组成的计算结果可以看出各试样的晶相组成为堇青石和方石英,当温度在 1 400 ℃时,试样中堇青石相达到 67%,方石英相 33%。随着温度增加到 1 450 时,试样中堇青石相降低了 8%,当温度到了 1 500 ℃,堇青石完全消失。从图 4 的试样烧成温度与特征晶面半高宽及晶粒粒径的关系可以了解,试样在 1 350~1 400 ℃升温过程中,堇青石晶粒和方石英晶粒尺寸增加,当温度继续升高,堇青石晶粒和方石英晶粒尺寸减小,分析认为晶粒是否长大受到温度等因素的影响,其中低温形成的堇青石晶相在高温状态下分解变小,提高液相中 SiO₂ 浓度。方石英相在高温状态同样发生溶解,但是由于堇青石相分解提高了液相中 SiO₂ 含量促进了方石英析出微小晶粒。此现象与用半定量法测得试样结晶相中方石英相增加相符。

3 结 论

采用菱镁矿风化石与叶腊石为原料合成堇青

石,当温度由 1 350 ℃增加到 1 400 ℃,试样的结晶度增加,堇青石和方石英晶粒尺寸增大,堇青石相量增加,在 1 400 ℃时,试样结晶度最高,堇青石相为 67%。分析认为以菱镁矿风化石与叶腊石为原料合成堇青石的最佳烧成温度在 1 400 ℃。当温度大于 1 400 ℃,试样结晶度降低,堇青石和方石英晶粒尺寸减小,当温度在 1 500 ℃时,堇青石相消失,促进了方石英相析出。

参考文献:

- [1] BAI Jian-Guang(白建光), ZHAO Jing-Zhong(赵敬忠). *Refractories(Naihuo Cailiao)*, **2008**,**42**(5):365-367
- [2] ZHANG Wei(张巍), HAN Ya-Ling(韩亚苓), PAN Bin-Bin(潘斌斌). *Chin. J. Ceram. (Taochi Xuebao)*, **2008**,**29**(1):19-22
- [3] ZHAO Jun(赵军), WANG Hong-Lian(王宏联), XUE Qun-Hu(薛群虎), et al. *Non-Metallic Mines(Feijinshu Kuang)*, **2007**, **30**(1):17-19
- [4] SUN Xiao-Xia(孙晓霞), ZHANG Jian(张建), ZENG Guo-Hui(曾国辉). *Chin. Ceram. (Taoci)*, **2005**,**7**:22-24
- [5] YU Yan(于岩), RUAN Yu-Zhong(阮玉忠), WU Ren-Ping(吴任平). *Mater. Sci. Technol. (Cailiao Kexue Yu Gongyi)*, **2008**, **16**(1):125-127
- [6] CHEN Jie(陈捷), RUAN Yu-Zhong(阮玉忠), SHEN Yang(沈阳), et al. *Bull. Chin. Ceram. Soc. (Guisuanyan Tongbao)*, **2009**,**28**(4):692-696
- [7] Shen Y, Ruan Y Z, Yu Y. *Chin. J. Struct. Chem.*, **2009**,**28**(2): 228-234