

DOI: 10.11973/jxgccl201606016

不同原料固相合成堇青石的显微结构和性能

秦梦黎,王玺堂,王周福,刘浩,马妍

(武汉科技大学材料与冶金学院,省部共建耐火材料与冶金国家重点实验室,武汉 430081)

摘要:以合成的镁铝尖晶石、莫来石以及 MgO 、 Al_2O_3 和 SiO_2 粉为原料,通过改变原料组成在 $900\sim 1350\text{ }^\circ\text{C}$ 下固相反应 3 h 制备了堇青石,研究了不同原料对堇青石物相组成、密度和显微结构的影响。结果表明:堇青石相基本都在 $1250\text{ }^\circ\text{C}$ 时生成,原料组成对其开始形成温度影响较小,同时在该温度及以上的相演变过程中均出现了镁铝尖晶石相;以镁铝尖晶石或莫来石为原料合成的堇青石比采用纯氧化物合成的密度高,且晶粒发育更完整,晶粒尺寸更大。

关键词: 堇青石;固相合成;相演变;显微结构

中图分类号: TB383

文献标志码: A

文章编号: 1000-3738(2016)06-0074-03

Microstructure and Properties of Solid State Synthesized Cordierite with Different Raw Materials

QIN Meng-li, WANG Xi-tang, WANG Zhou-fu, LIU Hao, MA Yan

(The State Key Laboratory of Refractories and Metallurgy, School of Materials and Metallurgy, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China)

Abstract: With the synthesized spinel and mullite, MgO , Al_2O_3 and SiO_2 powders as raw materials, the cordierites were synthesized by solid state reaction at $900\sim 1350\text{ }^\circ\text{C}$ for 3 h with different raw material composition. The effects of raw material composition on the phase composition, density and microstructure of the synthesized cordierites were studied. The results show that the cordierites were all produced at $1250\text{ }^\circ\text{C}$, showing little influence of the raw material composition on the formation temperature. Meanwhile the spinel phase appeared invariably during the phase evolution process at $1250\text{ }^\circ\text{C}$ and above. The cordierites prepared using spinel or mullite as raw materials had a higher density than that with pure oxides as raw materials, moreover the grain growth was more complete and the grain size was larger.

Key words: cordierite; solid state synthesis; phase evolution; microstructure

0 引言

堇青石材料具有强度高、抗热震性优良、热膨胀系数和介电常数低、耐火度高等特性,广泛用作催化剂载体、电子封装材料、集成电路板、生物陶瓷和耐火材料等^[1-2]。目前,合成堇青石的方法主要有天然矿物固相合成法、溶胶-凝胶法、熔融玻璃结晶法、水解沉淀法等,其中固相合成法具有原料来源广、工艺简单、经济效益高等优点,是应用最广泛的合成方法^[3-4],然而,该方法也存在合成温度范围较窄的问

题^[5-6]。如何合成质优价廉的堇青石是目前研究的热点^[7-10],许多研究人员尝试采用改变烧结工艺、原料细磨、引入添加剂等方法以获得高品质的堇青石材料。代刚斌等在研究中发现原料组成对堇青石相的形成及烧结性能影响较大^[11],目前,相关研究报道还较少,为此,作者以不同组成的原料分别在 $900\sim 1350\text{ }^\circ\text{C}$ 下固相反应 3 h 合成了堇青石,研究了原料组成对堇青石物相、密度和显微结构的影响,为烧结制备高密度堇青石材料提供理论依据。

1 试样制备与试验方法

1.1 试样制备

试验原料为 MgO 、 Al_2O_3 和 SiO_2 粉,均为化学

收稿日期:2015-12-02;修订日期:2016-04-26

作者简介:秦梦黎(1989—),女,湖北荆门人,博士研究生。

导师:王玺堂教授

纯,粒径均为 $0.074\ \mu\text{m}$,天津市海晶精细化工厂提供。将 MgO 和 Al_2O_3 粉、 Al_2O_3 和 SiO_2 粉分别置于 GQM-5-4 型球磨机的不锈钢罐中混合,主轴转速 $300\ \text{r}\cdot\text{min}^{-1}$,混合时间 $30\ \text{min}$,随后在 ZWL-14-8Y 型箱式电炉中以 $3\sim 5\ ^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温速率升温至 $1\ 550\ ^\circ\text{C}$ 固相反应 $3\ \text{h}$,随炉冷却至室温,将两种产物研磨、筛分至粒径为 $0.074\ \mu\text{m}$ 。利用 Philips X'Pert PRO MPD 型 X 射线衍射仪(XRD)测得产物的 XRD 谱,如图 1 所示。由图 1 可知, MgO 和 Al_2O_3 粉在 $1\ 550\ ^\circ\text{C}$ 下反应 $3\ \text{h}$ 后产物的主要物相为镁铝尖晶石相; Al_2O_3 和 SiO_2 粉反应产物的为莫来石相,由此可见, MgO 和 Al_2O_3 粉、 Al_2O_3 和 SiO_2 粉的合成产物分别为镁铝尖晶石和莫来石。

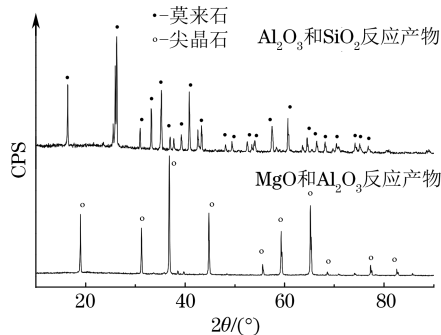


图 1 MgO 和 Al_2O_3 粉、 Al_2O_3 和 SiO_2 粉分别在 $1\ 550\ ^\circ\text{C}$ 固相反应 $3\ \text{h}$ 后产物的 XRD 谱

Fig.1 XRD patterns of final products of MgO and Al_2O_3 powders, Al_2O_3 and SiO_2 powders after solid state reaction at $1\ 550\ ^\circ\text{C}$ for $3\ \text{h}$

以合成的镁铝尖晶石、莫来石以及 MgO 、 Al_2O_3 和 SiO_2 粉为原料,采用固相合成法制备堇青石。按照表 1 配比进行配料,利用 MASTERSIZER2000 型粒度测试仪测得按 1[#]、2[#]、3[#] 配比混合的原料(简称为 1[#]、2[#]、3[#] 原料)的中位径分别为 7.565 、 9.903 、 $11.814\ \mu\text{m}$ 。

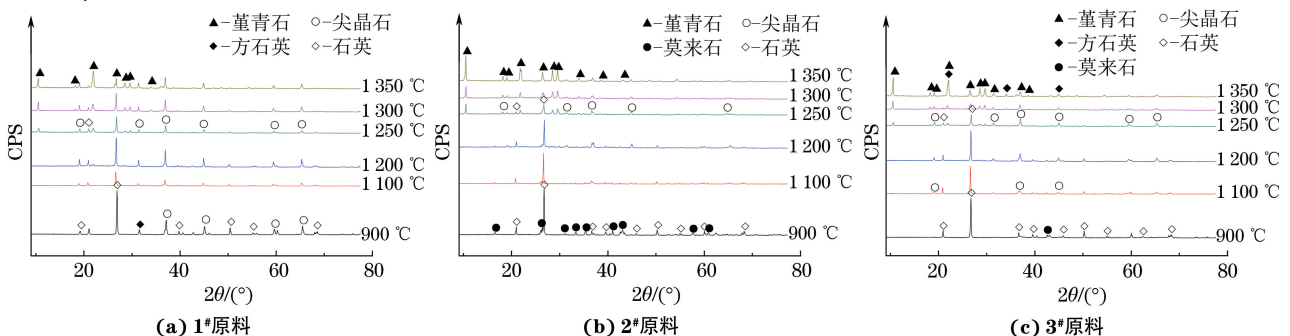


图 2 不同原料在不同温度下反应后产物的 XRD 谱

Fig.2 XRD patterns of final products synthesized with raw material 1[#] (a), 2[#] (b), 3[#] (c) at different temperatures

表 1 试验原料配比(质量分数)

Tab.1 Experimental raw material ratios (mass) %

编号	镁铝尖晶石	莫来石	SiO_2	MgO	Al_2O_3
1 [#]	48.6	—	51.4	—	—
2 [#]	—	48.61	37.69	13.7	—
3 [#]	—	—	51.4	13.7	34.9

将配好的原料分别置于 GQM-5-4 型球磨机的不锈钢罐中混合,主轴转速 $300\ \text{r}\cdot\text{min}^{-1}$,混合时间 $30\ \text{min}$,随后在 $25\ \text{MPa}$ 下压制尺寸为 $\phi 36\ \text{mm}\times 36\ \text{mm}$ 的坯体,在 $110\ ^\circ\text{C}$ 下干燥 $12\ \text{h}$ 后,在 ZWL-14-8Y 型箱式电炉中分别在 900 、 $1\ 000$ 、 $1\ 200$ 、 $1\ 250$ 、 $1\ 300$ 、 $1\ 350\ ^\circ\text{C}$ 保温 $3\ \text{h}$ 条件下反应合成堇青石,升温速率为 $3\sim 5\ ^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

1.2 试验方法

采用阿基米德排水法测反应产物的体积密度和显气孔率;用 Philips X'Pert PRO MPD 型 X 射线衍射仪(XRD)测定反应产物的物相组成,采用铜靶, K_α 射线,波长 $0.154\ 1\ \text{nm}$,加速电压 $40\ \text{kV}$;用 Nova 400 Nano 型扫描电子显微镜(SEM)观察产物的显微结构。

2 试验结果与讨论

2.1 物相组成

由图 2 可知,不同组成的原料在 $1\ 350\ ^\circ\text{C}$ 反应 $3\ \text{h}$ 后,其产物的主晶相均为堇青石相,同时含有少量镁铝尖晶石相;1[#] 原料在 $900\ ^\circ\text{C}$ 反应 $3\ \text{h}$ 后,其产物的主要晶相为方石英相和镁铝尖晶石相,当温度升高到 $1\ 250\ ^\circ\text{C}$ 时出现了堇青石相,同时含有镁铝尖晶石相;2[#] 原料在 $900\ ^\circ\text{C}$ 下反应 $3\ \text{h}$ 后,其产物的主要晶相为方石英相和莫来石相,温度升高到 $1\ 250\ ^\circ\text{C}$ 后也出现了堇青石相,同时含有少量镁铝尖晶石相和方石英相,莫来石相消失;3[#] 原料在 $900\ ^\circ\text{C}$ 下反应 $3\ \text{h}$ 后,其产物的主要晶相为方石英相,当温度升

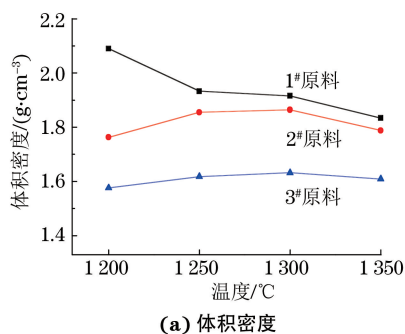
高到 1 250 °C 时已有堇青石相生成,同时含有少量镁铝尖晶石相和方石英相,没有莫来石相存在。

由此可知,堇青石相基本都在 1 250 °C 开始形成,原料组成的不同对其开始形成温度影响不大,此外,在温度不低于 1 250 °C 的反应过程中均出现了镁铝尖晶石相。由表 2 可知,1[#], 2[#], 3[#] 原料在 1 250 °C 下反应 3 h 后,其反应产物中均只有少量堇青石相生成,其中以 MgO、Al₂O₃、SiO₂ 粉(3[#] 原料)为原料合成堇青石相的相对含量最少;随着反应温度的升高,不同组成原料合成堇青石相的相对含量均逐渐增大,在 1 350 °C 时,含镁铝尖晶石的 1[#] 原料和含莫来石的 2[#] 原料合成堇青石相的相对含

表 2 不同原料在不同温度合成堇青石相的相对含量
(质量分数)

Tab.2 Relative content of cordierite phases synthesized with different raw materials at different temperatures (mass) %

合成温度/°C	1 [#] 原料	2 [#] 原料	3 [#] 原料
1 250	15.68	22.78	10.49
1 300	43.40	46.38	28.36
1 350	83.52	86.50	64.70



量基本相同,并且明显高于 3[#] 原料的。

2.3 密度

由图 3 可知,1[#] 原料反应产物的体积密度最大、显气孔率最小,3[#] 原料反应产物的体积密度最小、显气孔率最大。这是因为 3[#] 原料由 MgO、Al₂O₃、SiO₂ 组成,它们在合成堇青石的过程中首先反应生成镁铝尖晶石,并伴随体积膨胀;1[#] 原料由镁铝尖晶石和 SiO₂ 组成,而 2[#] 原料由莫来石、SiO₂、MgO 组成,在合成堇青石的过程中体积变化相对较小。随着反应温度的升高,1[#] 原料反应产物的体积密度逐渐减小、显气孔率逐渐增大,而 2[#], 3[#] 原料反应产物的体积密度先增后减、显气孔率逐渐减小。

2.4 显微结构

由图 4 可知,在 1 350 °C 保温 3 h 条件下,三种原料合成的堇青石晶粒发育均较完整;1[#], 2[#] 原料合成的堇青石晶粒尺寸较大,为 5 μm 左右,而 3[#] 原料合成的较小;2[#], 3[#] 原料合成的堇青石晶粒表面光滑,1[#] 原料合成的晶粒表面较粗糙。

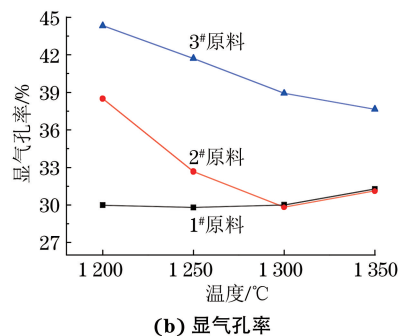


图 3 不同原料在不同温度下反应产物的体积密度和显气孔率

Fig.3 Bulk densities (a) and apparent porosities (b) of final products synthesized with different raw materials at different temperatures

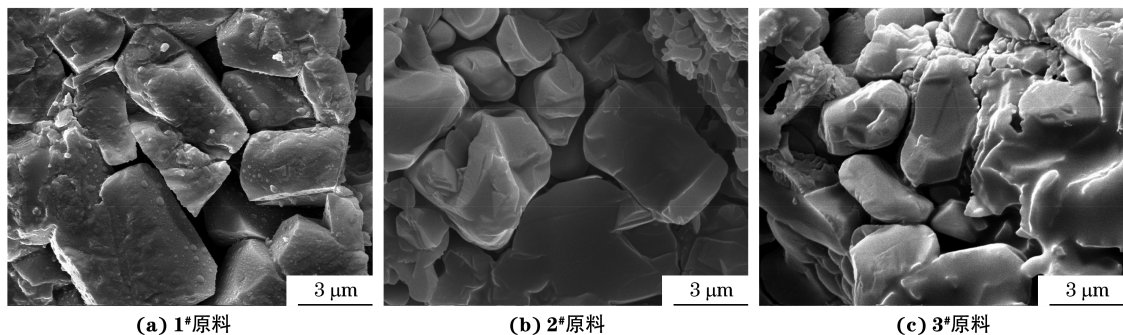


图 4 不同原料在 1 350 °C 合成堇青石的 SEM 形貌

Fig.4 SEM micrographs of cordierites synthesized with raw material 1[#] (a), 2[#] (b) and 3[#] (c) at 1 350 °C

3 结 论

(1) 不同组成的原料在 1 350 °C 固相反应 3 h

后,其产物的主晶相均为堇青石相,同时含有少量镁铝尖晶石相,以 MgO、Al₂O₃、SiO₂ 粉为原料合成堇

(下转第 82 页)

率为 15.7%,抗折强度为 26.9 MPa,耐压强度为 107.8 MPa,侵蚀指数和渗透指数分别为 0.32 和 0.91。

参考文献:

- [1] FU L P, GU H Z, HUANG A, *et al.* Possible improvements of alumina-magnesia castable by lightweight microporous aggregates[J]. *Ceramics International*, 2015, 41(1): 1263-1270.
- [2] YAN W, LI N, MIAO Z, *et al.* Influence of the properties of corundum aggregates on the strength and slag resistance of refractory castables [J]. *Journal of Ceramic Processing Research*, 2012, 13(3): 278-282.
- [3] 李享成, 刘恩云, 李明威, 等. 低 Cr_2O_3 含量 Al_2O_3 - MgO 浇注料物理性能及物相变化研究[J]. *硅酸盐通报*, 2010, 29(5): 1128-1132.
- [4] LIANG Y H, HUANG A, ZHU X W, *et al.* Dynamic slag/refractory interaction of lightweight Al_2O_3 - MgO castable for refining ladle[J]. *Ceramics International*, 2015, 41(6): 8149-8154.
- [5] HUANG A, GU H Z, ZHANG M J, *et al.* Mathematical modeling on erosion characteristics of refining ladle lining with application of purging plug[J]. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 2013, 44(3): 744-749.
- [6] YAN W, LIN X L, CHEN J F, *et al.* Effect of TiO_2 addition on microstructure and strength of porous spinel (MgAl_2O_4) ceramics prepared from magnesite and $\text{Al}(\text{OH})_3$ [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, 618: 287-291.
- [7] YAN W, CHEN J F, LI N, *et al.* Preparation and characterization of porous $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ refractory aggregates

using an in-situ decomposition pore-forming technique [J]. *Ceramics International*, 2015, 41(1): 515-520.

- [8] 鄢文, 李楠, 韩兵强. 镁砂细粉加入量对轻骨料刚玉-尖晶石浇注料性能的影响[J]. *耐火材料*, 2010, 44(2): 104-107.
- [9] FU L P, GU H Z, HUANG A, *et al.* Slag resistance mechanism of lightweight microporous corundum aggregate[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2015, 98(5): 1658-1663.
- [10] YAN W, LI N, HAN B Q. An investigation on slag resistance of castable refractories containing porous spinel aggregates [J]. *InterCeram*, 2009, 58: 25-28.
- [11] 王俊涛, 陈松林, 袁林, 等. ZrO_2 对刚玉-尖晶石浇注料抗热震性能的影响[J]. *硅酸盐学报*, 2011, 39(8): 1317-1322.
- [12] 魏耀武, 李楠, 梁新亮, 等. 富镁尖晶石细粉对镁铝浇注料性能的影响[J]. *硅酸盐通报*, 2007, 26(3): 557-560.
- [13] 方选明, 李楠, 鄢文. 尖晶石性质对刚玉-尖晶石不烧砖抗渣性的影响[J]. *耐火材料*, 2011, 45(1): 14-17.
- [14] YAN W, CHEN J, LI N, *et al.* Influence of light-burned spinel on the slag resistance of alumina-spinel refractory castables [J]. *Journal of Ceramic Processing Research*, 2014, 15(6): 441-446.
- [15] SARPOOLAKY H, ZHANG S, LEE W. Corrosion of high alumina and near stoichiometric spinels in iron-containing silicate slags [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2003, 23(2): 293-300.
- [16] YAN W, LI N, HAN B Q. Influence of microsilica content on the slag resistance of castables containing porous corundum-spinel aggregates [J]. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2008, 5(6): 633-640.

(上接第 76 页)

青石相的相对含量最少,而分别以预合成镁铝尖晶石、莫来石为原料合成堇青石相的相对含量基本相同;堇青石基本都在 1 250 °C 时开始形成,原料组成对其开始形成温度影响不大。

(2) 以预合成镁铝尖晶石或莫来石为原料制备的堇青石密度明显优于以纯氧化物为原料合成的,并且堇青石晶粒发育更完整,晶粒尺寸更大。

参考文献:

- [1] GOREN R, GOCMEZ H, OZGUR C. Synthesis of cordierite powder from talc, diatomite and alumina [J]. *Ceramics International*, 2006, 32(4): 407-409.
- [2] 郑柳萍, 张少华, 颜桂扬. 堇青石耐火材料的研究进展[J]. *山东陶瓷*, 2013, 36(1): 14-18.
- [3] GONZÁLEZ-VELASCO J R, FERRET R, LÓPEZ-FONSECA R, *et al.* Influence of particle size distribution of precursor oxides on the synthesis of cordierite by solid-state reaction[J].

Powder Technology, 2005, 153(1): 34-42.

- [4] 刘宜勇, 钱端芬, 谢建国, 等. 堇青石合成过程的研究[J]. *陶瓷工程*, 1999, 33(4): 21-25.
- [5] BENITO J M, TURRILLAS X, CUELLO G J, *et al.* Cordierite synthesis. a time-resolved neutron diffraction study [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2012, 32(2): 371-379.
- [6] 袁旭暄, 贾德昌, 周玉. 堇青石陶瓷烧结工艺及机理研究[J]. *陶瓷科学与艺术*, 2003(6): 48-50.
- [7] 张巍, 韩亚苓, 潘斌斌. 堇青石的合成工艺研究及结构特征[J]. *陶瓷学报*, 2008, 29(1): 19-23.
- [8] 史志铭, 王小凤. 几种烧结助剂对堇青石相变影响的比较[J]. *稀有金属材料与工程*, 2005, 34(6): 240-243.
- [9] 刘靖轩, 薛群虎, 周永生, 等. 添加剂对堇青石合成温度及热膨胀系数的影响[J]. *中国陶瓷工业*, 2007, 14(3): 1-4.
- [10] 孙晓霞, 张建, 曾国辉. 合成堇青石研究[J]. *陶瓷*, 2005(7): 22-24.
- [11] 代刚斌, 李红霞, 杨彬, 等. 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, 37(2): 63-65, 74.