

低铝莫来石中 FeO_x 和 TiO_x 固溶行为研究现状

岳 茜, 李 勇, 蒋 朋, 张秀华

(北京科技大学材料科学与工程学院, 北京 100083)

摘 要: 铝矾土矿中通常含有一定量的铁和钛的氧化物, 且常规的选矿工艺难以同时将铁和钛的氧化物除去。采用烧结法用铝矾土制备莫来石的过程中, 铁和钛的氧化物会形成低熔点物相, 导致莫来石的高温性能弱化。基于莫来石开放的空间结构以及随着温度和气氛的变化可以容纳不同的金属离子的特性, 本文综述了铁氧化物和钛氧化物在莫来石中的固溶行为。1400~1700 °C 时 TiO_2 在莫来石中的固溶度为 1.36%~4.10% (质量分数)。在 1300 °C 时, 10%~12% 的 Fe_2O_3 在莫来石微结构中形成固溶体。 Ti^{3+} 和 Fe^{2+} 在莫来石中固溶度很低。并且铁和钛与莫来石形成固溶体对莫来石性能的提升有限。本文对含铁含钛的莫来石的高效化利用做出了展望。

关键词: 低铝莫来石; 铁氧化物; 钛氧化物; 固溶行为

中图分类号: TQ175 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)03-0669-08

网络出版时间: 2023-02-08

Solid Solution Behavior of FeO_x and TiO_x in Low-Alumina Mullite

YUE Xi, LI Yong, JIANG Peng, ZHANG Xiuhua

(School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: Bauxite ores usually contain some iron and titanium oxides, which are difficult to remove simultaneously with conventional beneficiation processes. The oxides of iron and titanium will form low melting point phases during the preparation of mullite by sintering with bauxite, resulting in a reduction of the high-temperature properties of mullite. This review represented the solid solution behavior of iron oxides and titanium oxides in mullite based on the open spatial structure of mullite and its ability to accommodate different metal ions at different temperatures and atmospheres. The solubility of TiO_2 in mullite is 1.36%–4.10% at 1400–1700 °C. Fe_2O_3 of 10%–12% can make a solid solution in mullite microstructure at 1300 °C. Ti^{3+} and Fe^{2+} are poorly solidified in mullite. Moreover, the formation of solid solutions of iron and titanium with mullite provides a limited enhancement of mullite properties. In addition, the efficient use of mullite containing iron and titanium was also discussed.

Keywords: low-alumina mullite; iron oxides; titanium oxides; solid solution behaviour

莫来石是 Al_2O_3 – SiO_2 体系中唯一稳定存在的固溶体, 具有优异的高温稳定性、低的热膨胀系数和热传导以及较好的抗蠕变等特点。由于其高温–低压的形成条件, 天然莫来石矿物较少, 莫来石的首次发现是在 Mull 岛, 因此被命名为 Mullite。虽然莫来石天然矿物存在较少, 但由于其优异的性能, 已经成为先进结构陶瓷和功能陶瓷的优选材料^[1-9]。

目前, 制备莫来石的方法主要有固相法^[10-11]、液相法^[12]、溶胶–凝胶法^[13-15]、喷雾热解法^[16-17]以及化学气相沉积^[18-19]等方法。主要原料为天然的铝硅酸盐矿物如蓝晶石、硅线石、红柱石等; 黏土矿物如高岭石、铝矾土以及石英砂等。而制备莫来石的天然矿物如铝矾土中存在一些杂质, 如碱金属氧化物、铁氧化物和钛氧化物。在制备过程中这些铁

收稿日期: 2022-10-11。 修订日期: 2022-11-20。

基金项目: 科技部重点研发计划(2021YFB3701400)。

第一作者: 岳 茜(1996—), 女, 博士研究生。

通信作者: 李 勇(1964—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2022-10-11. Revised date: 2022-11-20.

First author: YUE Xi (1996–), female, Doctorial candidate.

E-mail: yuexdyouxiang@163.com

Correspondent author: LI Yong (1964–), male, Ph. D., Professor.

E-mail: lirefractory@vip.sina.com

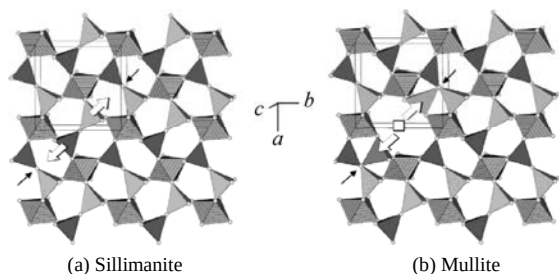
和钛的氧化物会形成低熔点物相, 从而对耐火原料的性能产生不利的影响^[20–21]。而利用传统的选矿方法如重力分离、磁选以及泡沫浮选等很难将其直接去除^[22–23]。

莫来石具有高度开放的晶体结构, 可以容纳过渡金属离子, 如 Fe^{3+} 、 Ti^{4+} 、 Ti^{3+} 、 Cr^{3+} 、 V^{4+} 、 Mn^{2+} 等过渡金属离子, 固溶极限由其氧化态和离子半径决定, 合成温度以及气氛也会产生一定影响^[24]。在制备过程中, 若 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Ti^{4+} 、 Ti^{3+} 等离子进入莫来石中形成固溶体, 便可以避免低熔点相的形成, 减少对耐火原料不利的影响, 因此探明铁和钛的氧化物在莫来石中的固溶行为是很有必要的。

目前, 已发表的许多关于铁氧化物和钛氧化物在莫来石中固溶多是在 3:2 型莫来石中, 即低铝莫来石, 基于我国存在大量高铁高钛的中低品味矾土甚至废矿亟待解决。本文既对当前低铝莫来石的研究结果进行了综述, 同时也对莫来石制备过程中铁氧化物和钛氧化物的高效化利用进行了展望。

1 莫来石性能

莫来石是 Al_2O_3 – SiO_2 体系中唯一稳定存在的固溶体, 化学式可以表示为 $\text{Al}_{4+2x}\text{Si}_{2-2x}\text{O}_{10-x}$, 其中: x 的范围为 0.2~0.9, 对应于 55%~90%(质量分数) Al_2O_3 。莫来石的晶体结构可以由与其相似但是结构更为简单的硅线石推导出来: 硅线石的晶体结构为 $[\text{AlO}_6]$ 八面体链平行于 c 轴, 而这些八面体链通过 $[\text{AlO}_4]$ 、 $[\text{SiO}_4]$ 四面体双链连接, 而莫来石的结构为四面体中 Si^{4+} 被 Al^{3+} 取代, 为达到电荷平衡, 同时氧原子去除, 造成氧空位。氧空位数直接对应于 x 值。当 $x=0.25$ 时, 表示为 3:2 型莫来石 ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$); 当 $x=0.4$ 时, 表示为 2:1 型莫来石 ($2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$)。源自硅线石的莫来石晶体结构如图 1 所示:



(b) Big arrows indicate the migration directions of T cations; Thin arrows point to the bridging O atom; □ is Oxygen vacancy; View down the c -axis.

图 1 源自硅线石的莫来石晶体结构^[24]

Fig. 1 Crystal structure of mullite as derived from that of sillimanite^[24]

关于莫来石是一致熔还是不一致熔, 不同研究之间存在分歧^[25–33]。在 1924 年, Bowen 等^[34]发表了第 1 张以 $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ 作为 Al_2O_3 – SiO_2 体系中唯一化合物的相图, 表明了 1 810 °C 时的莫来石不一致熔行为, 如图 2 所示。1959 年, Aramak 等^[35]以 α - Al_2O_3 和 SiO_2 为原料在汞中淬火, 当 Al_2O_3 含量分别为 50%(摩尔分数)、60%和 66.7%, 温度保持在 Bowen 等^[34]认为的莫来石不一致熔温度 1 810 °C 时, 均未检测到 Al_2O_3 形成, 因此认为莫来石是一致熔的, 如图 3 所示。

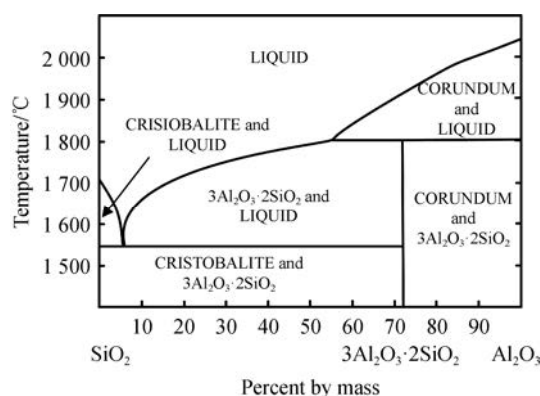


图 2 1924 年 Bowen 等发表的 Al_2O_3 – SiO_2 相图^[34]

Fig. 2 Phase diagram of Al_2O_3 – SiO_2 published by Bowen in 1924^[34]

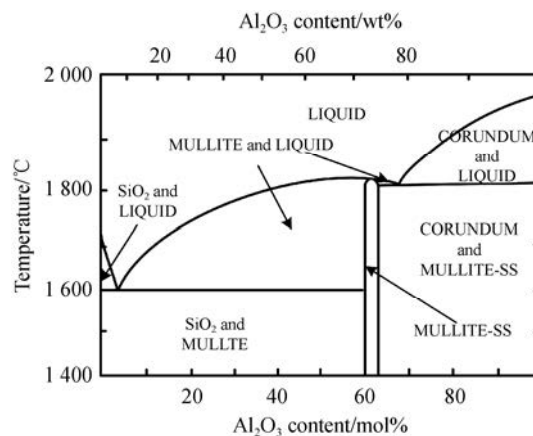
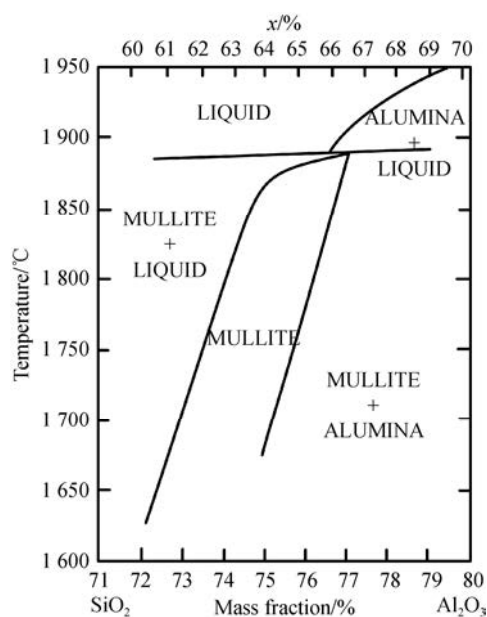


图 3 1959 年 Aramaki 和 Roy 发表的 Al_2O_3 – SiO_2 相图^[35]

Fig. 3 Al_2O_3 – SiO_2 phase diagram published by Aramaki and Roy in 1959^[35]

在 1975 年, 文献[36]通过对蓝宝石和石英扩散区电子探针以及 XRD 分析表明莫来石的不一致熔行为。第 1 组实验是将蓝宝石和电熔石英加热到 1 903 °C, 然后以不同的速率冷却, Al_2O_3 含量在 0~65%(质量分数)之间, 通过电子微探针和 X 射线衍射测定产物。当淬火时产物为莫来石, 而当冷却速率较慢时, 析出物为 Al_2O_3 , 当冷却速率适中时,

析出物为 Al_2O_3 和莫来石, 并且在这 3 种经过不同速率冷却之后的产物的基体均为高硅玻璃相。显然, 在中等速率冷却的产物中高硅玻璃、刚玉与莫来石共存的现象违背了相规律, 并且如果莫来石为一致熔, 那么在任意沉淀物中均不会观察到 Al_2O_3 。另外 1 组实验是将 $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ 在 1953°C 退火, 缓慢冷却至 1753°C , 然后退火 29 d, 最后淬火, 最终的产物为 Al_2O_3 、莫来石和玻璃相, 也表明了莫来石的不一致熔行为。1987 年, Klug 等^[37]以溶胶凝胶法制备的铝硅酸盐为原料在氧中退火和淬火, 认为莫来石是不一致熔的, 熔点为 1890°C , 并且在转熔点时 Al_2O_3 组成为 $76.5\% \sim 77.0\%$, 如图 4 所示。



x is mole fraction

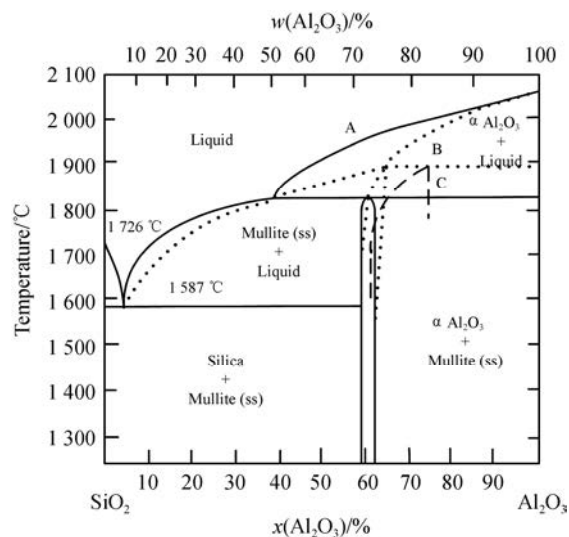
图 4 1987 年 Klug 发表的 Al_2O_3 - SiO_2 相图^[37]

Fig. 4 Al_2O_3 - SiO_2 phase diagram published by Klug in 1987^[37]

而根据 Pask 的相图中转熔点的 Al_2O_3 的组成为 55% (质量分数)。Pask 等^[33]认为造成这种巨大差异的原因可能是在研究相平衡的原料中 Al_2O_3 组分是否以 α - Al_2O_3 存在有关。目前在 Al_2O_3 - SiO_2 相图的研究中, 使用的原料有 2 种: 一种是 α - Al_2O_3 和 SiO_2 的混合物; 另一种是固定化学成分为 Al_2O_3 和 SiO_2 的材料。1998 年, Pask 等^[33]研究了 2 种不同组分的莫来石的熔融行为, 结果表明, 原料中 Al_2O_3 的存在形式会影响相平衡的反应路径, 作为最稳定结晶聚合物, 只有在过饱和状态下才会出现自发沉淀相, 也就是说铝硅酸盐熔体冷却过程中液体结构要被 Al_2O_3 分子团簇饱和, α - Al_2O_3 才会自发沉淀。若 Al_2O_3 以 α - Al_2O_3 为原料, α - Al_2O_3 可以提供更多具

有低强度的 Al_2O_3 分子饱和铝硅酸盐液体, 从而析出 α - Al_2O_3 。如图 5 中 A 所示为 Pask 等以 α - Al_2O_3 和 SiO_2 为原料发表的相图, 图 5 中 B 所示为 Klug 等以固定成分为 Al_2O_3 和 SiO_2 的铝硅酸盐熔体为原料发表的相图。以具有 63% Al_2O_3 的铝硅酸盐熔体和含 63% Al_2O_3 的原料是由 α - Al_2O_3 和 SiO_2 的混合物组成为例, 将 2 种混合物都加热到 1900°C 以上然后开始冷却。在大约 1900°C 时, 如图 5 中 A 部分所示, 此时 Al_2O_3 溶解于硅酸盐熔体的能量等于从 α - Al_2O_3 解离出来的 Al_2O_3 的能量, 认为此时 α - Al_2O_3 达到饱和状态, 但是对于铝硅酸盐熔体, 此时液体结构并未被 α - Al_2O_3 分子簇过饱和, 因此不能析出 α - Al_2O_3 。而对于由 α - Al_2O_3 和 SiO_2 的组成的含 63% Al_2O_3 的原料, 在 1900°C 时便可以析出 α - Al_2O_3 。随着温度降低继续冷却, 当温度到达 1850°C 时也就是图 5 中 B 线时, 含 63% Al_2O_3 铝硅酸盐熔体开始析出莫来石。而含 63% Al_2O_3 的原料是由 α - Al_2O_3 和 SiO_2 的混合物仍会析出 α - Al_2O_3 , 并最终在 1828°C 时生成莫来石和铝硅酸盐熔体。这就表明 α - Al_2O_3 的存在会改变相平衡的反应路径, 从而影响相平衡的结果。

虽然目前这些实验和理论表明莫来石的不一致熔行为是稳定的, 但是仍很难对其做出最终决定。



A(Solid line)— Aksay and Pask; B(Dotted line)— Klug, Prochazka and Doremus; C(Dash line)— Aksay and Pask.

图 5 叠加相平衡图^[33]

Fig. 5 Superimposed phase equilibria diagrams^[33]

2 TiO_x 在低铝莫来石中固溶行为

钛有多种不同价态的氧化物, 如 TiO_2 、 Ti_4O_7 、

Ti₃O₅、Ti₂O₃ 以及 TiO₂，其中 TiO₂ 是天然矿物中存在较多的氧化物。关于 TiO₂ 在莫来石中的固溶行为已经做了大量研究，但是对于其固溶范围以及固溶温度没有统一意见。

Agrel 等^[38]发现在天然莫来石多晶中就含有 TiO₂，3 组试样中 TiO₂ 含量分别为 0.55%、1.29%、2.27%。Murthy 等^[39]通过岩相学观察以及莫来石晶胞参数的变化研究了 TiO₂ 在莫来石中的固溶行为。在 1 100 °C 和 1 200 °C 时，莫来石晶胞的 *a*、*b*、*c* 参数无明显的变化，表明 TiO₂ 未在莫来石中固溶，而当温度升至 1 400 °C 时，*b*、*c* 参数明显变大，表明此时 Ti⁴⁺ 开始进入莫来石结构中。对试样进行岩相学观察也支持这一观点，在较低温度(1 100 °C 和 1 200 °C)条件下，添加 2%TiO₂ 的莫来石中仍有游离 TiO₂ 的存在，当温度升至 1 400 °C 时，2% 的 TiO₂ 在莫来石中均匀分布，而当 TiO₂ 的添加量为 4% 和 6% 时，在 1 600 °C 时试样中又有游离 TiO₂ 的出现，因此确定 TiO₂ 在 1 400 °C 时开始向莫来石中固溶，在 1 600 °C 时固溶极限为 2%~4%。Baudin 等^[40]通过 X 射线衍射和 X 射线色散能技术测定了 TiO₂ 在莫来石中的溶解度极限，结果表明，莫来石晶胞体积随 TiO₂ 含量的增多、逐渐增大，在 TiO₂ 含量为 2.9% 时，达到最大值，因此认为在 1 600 °C 时，TiO₂ 在莫来石中的固溶极限为(2.9±0.2)%，与 Murthy 等研究结果一致。文献[41]表明，TiO₂ 在莫来石中的固溶度随温度升高而逐渐降低。祝金楼等^[42]研究表明，在 1 600 °C 时 TiO₂ 在莫来石中的固溶极限为 4%，并且 TiO₂ 与莫来石形成固溶体的反应比与 Al₂O₃ 反应生成 Al₂TiO₅ 的反应优先。Tkalec 等^[43]在研究 TiO₂ 在烧结莫来石中的分布时表明，TiO₂ 在 1 600 °C 时的固溶度为 1.7%，在 1 700 °C 时降低为 1.36%。Tripathi 等^[44]在利用沙滩岩硅线石制备莫来石时表明在 1 500 °C 有 3.06 % 的 TiO₂ 进入莫来石结构中。此外，De Sola 等^[45]还认为，TiO₂ 在莫来石中固溶与莫来石的组成有关，通过溶胶-凝胶法制备了莫来石，并通过测量晶格参数的变化确定了 TiO₂ 在 3:2 型莫来石中的固溶范围为 3.8%~4.1%，而 TiO₂ 在 2:1 型莫来石中的固溶度为 4.1%~4.4%。

图 6 为 Ti₂O₃、TiO₂ 与莫来石中 Al₂O₃、SiO₂ 的关系曲线^[24]。由图 6 可见，TiO₂ 的固溶度与莫来石中 SiO₂ 含量成反比。一般过渡金属离子半径比较大，同时由于其较高的八面体和较低四面体晶体场分裂参数，因此过渡金属离子在莫来石中固溶时倾向于占据八面体位置。根据 Si⁴⁺、Al³⁺、Ti⁴⁺ 的离

子半径(Si⁴⁺: 0.26 Å, Al³⁺: 0.53 Å, Ti⁴⁺: 0.605 Å)可知，Ti⁴⁺ 极可能进入氧八面体中。

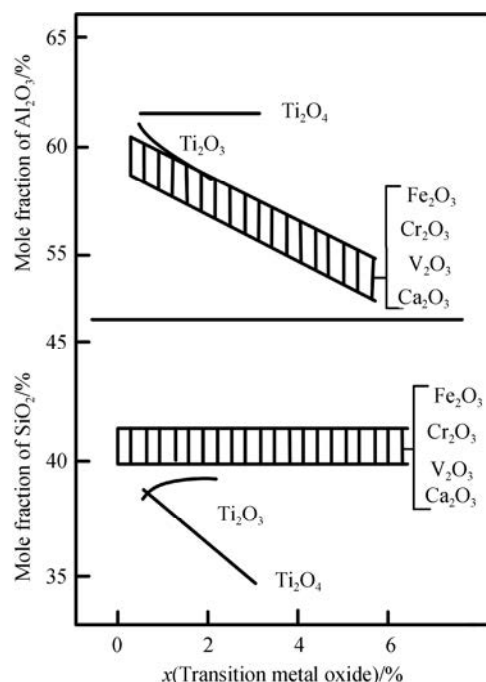


图 6 钛氧化物(Ti₂O₃、TiO₂)与莫来石中 Al₂O₃、SiO₂ 含量关系图^[24]

Fig. 6 Titanium oxide (Ti₂O₃, TiO₂) plotted versus Al₂O₃ and SiO₂ contents^[24]

在高温低氧分压条件下，TiO₂ 可以发生逐级还原反应生成钛的低价氧化物(Ti_nO_{2n-1})。图 7 为 Ti 的各种氧化物 TiO_x 稳定存在区间与温度和氧分压的关系曲线^[46]。由图 7 可见，在钛的各种氧化物中，Ti₂O₃ 稳定存在的氧分压区间最宽。目前关于 Ti₂O₃ 在莫来石中的固溶行为也有研究。特别是 Ti³⁺ 在氧化气氛中会继续反应生成 Ti⁴⁺，因此在实验过程中通常使用还原气氛或者真空状态保护。Schneider 等^[47]在还原气氛中通过 EPR 证明 Ti³⁺ 可以进入莫来石中的八面体位置，并会产生畸变。根据离子半径大小也可以推断出，当 Ti³⁺ 进入莫来石时，倾向于取代 Al³⁺ (Al³⁺: 0.53 Å, Ti³⁺: 0.64 Å)。目前关于 Ti₂O₃ 在莫来石中的固溶极限报道较少。由图 6 可知^[24]，Ti₂O₃ 的固溶度与莫来石中的 Al₂O₃ 含量成反比，当莫来石中 Al₂O₃ 含量为 65% 以上时，Ti₂O₃ 在莫来石中的固溶度极低。Klochova 等^[48]在真空状态下制备了莫来石与过渡金属组成的 Al_{6-x}Me_xSi₂O₁₃ 固溶体，通过 X 射线等手段确定固溶体中 Ti³⁺ 的浓度 *x* < 0.1，可知，Ti³⁺ 在莫来石中的固溶度很低。文献[46]以高钛中低品位矾土为原料通过电熔法制备了含钛电熔莫来石。在电熔过程中加入还原剂碳，

矾土中的 Na_2O 、 K_2O 被还原成 Na、K 蒸汽除去, 而铁氧化物被还原成 Fe 单质, 文献[46]将还原终点确定在一定量 SiO_2 被还原的状态, 单质 Fe 与单质 Si 可反应生成硅铁合金, 由于其密度较大沉于炉底被除去。而在还原剂碳的作用下, TiO_2 也会被逐级还原成低价氧化物。根据 XRD 结果可知, 在电熔莫来石原料中稳定存在的钛氧化物为 Ti_2O_3 。并且根据 SEM 分析, Ti_2O_3 在莫来石中呈现独立分布状态, 如图 8 所示, 亮白色区域为 Ti_2O_3 。

表 1 为图 8 中选区的 EDS 结果。本文结果^[46]也为 Ti_2O_3 在莫来石中的固溶度极低提供了强有力证据。

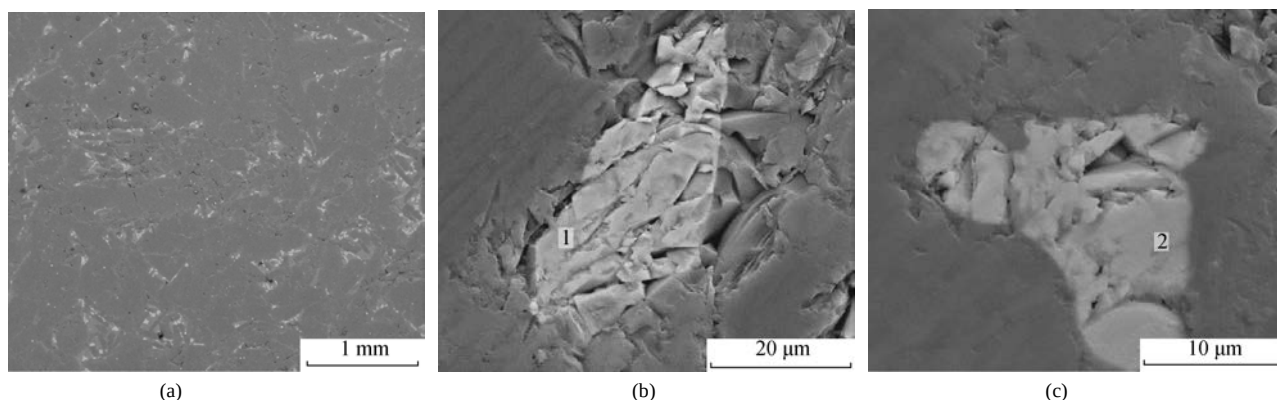


图 8 电熔莫来石原料形貌图^[46]
Fig. 8 SEM images of fused mullite raw materials^[46]

表 1 图 8 中选区的 EDS 结果^[46]

Table 1 EDS results of atom ratios for selected areas in Fig. 8^[46]

Elements	Si	Al	O	N	C	Ti
Area 1	0.75	2.07	33.62	7.53	5.54	50.49
Area 2	0.94	2.91	36.27	7.40	6.23	46.26

3 FeO_x 在莫来石中的固溶行为

铁氧化物是天然矿物中常见的杂质, 相较于 Ti^{4+} 和 Ti^{3+} , Fe^{3+} 在莫来石中的固溶度要高的多。在 Muan^[49]发表的关于 $\text{FeO}_x\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 在空气气氛的相图中显示莫来石中最多固溶 10% 的 Fe_2O_3 。Brownell 等^[50]对莫来石和 Fe_2O_3 的固溶体进行了岩相学观察、光学研究以及晶格参数测量, 结果表明, 在 1 000~1 300 °C 烧结过程中, Fe_2O_3 与莫来石形成一系列固溶体, 在 1 000 °C 时, 1% (摩尔分数) 的 Fe_2O_3 可以溶解在莫来石中, 而当温度上升至 1 300 °C 时, Fe_2O_3 在莫来石中的固溶量大大增加, 约为 18% [7.7% (质量分数)]。Murthy 等^[39]通过 X-射线测量莫来石晶胞参数从而确定 Fe_2O_3 在莫来石中的固溶温度以及固溶极限, 结果表明, 在 1 000 °C 时, 晶胞

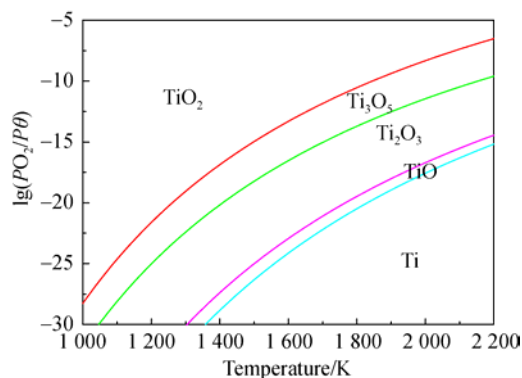


图 7 TiO_x 稳定存在区间与温度以及氧分压关系曲线^[46]
Fig. 7 Relationship of the TiO_x stability interval, temperature and oxygen partial pressure^[46]

参数并没有明显的变化, 升温至 1 200 °C 时, 晶胞参数有小的增长, 而当温度达到 1 300 °C 时, 晶胞参数明显增大, 最终确定 Fe_2O_3 在莫来石中的固溶极限为 10%~12%。Schneider 等^[51]利用化学、XRD 以及 EPR 等分析手段, 研究了 Fe_2O_3 在烧结莫来石以及商业电熔莫来石中的固溶行为。结果表明, Fe_2O_3 在烧结莫来石中固溶极限为 11%, 同时随着合成温度的升高以及液相的存在导致 Fe^{3+} 在莫来石中的溶解度降低, 并且 Fe^{3+} 在电熔莫来石中的固溶度极低。Schneider^[52]在研究过渡金属离子对莫来石热膨胀性能影响的实验中在 1 300 °C 制备的莫来石中 Fe_2O_3 的掺入量为 10.3%。Klochova 等^[48]制备了不同金属掺杂的 $\text{Al}_{6-x}\text{Me}_x\text{Si}_2\text{O}_{13}$ 固溶体, 其中 Fe^{3+} 在固溶体溶液的浓度范围高达 $x \leq 0.6$, 相比与 Ti^{3+} 在莫来石中的固溶浓度 < 0.1 , 可知 Fe^{3+} 在莫来石中的固溶度远远大于 Ti^{3+} 。Ceylantekin 等^[53]在以高岭土为原料制备莫来石的过程中, 表明 Fe_2O_3 的加入有利于促进莫来石的形成, 通过 XRD 精修表明在 1 300 °C 烧结过程中大约有 7%~8% 的 Fe_2O_3 固溶在莫来石中。闫明伟等^[54]煅烧组成为 Al_2O_3 :

56.15%、 SiO_2 : 29.21%、 Fe_2O_3 : 8.33%、 TiO_2 : 3.6%，其余杂质氧化物：2.51%的中低品位矾土制备了 $\text{Al}_2\text{TiO}_{5\text{ss}}/3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ /方石英复合材料，结果表明，在 Fe^{3+} 和 Ti^{4+} 同时存在的条件下，可以促进莫来石的生成。叶航等^[55]在研究 Fe_2O_3 的加入对熔融石英和 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 生成莫来石的影响时表明，在 1600 °C、1700 °C 时，6% Fe_2O_3 与莫来石形成了稳定的固溶体结构。

当 Fe^{3+} 在莫来石中固溶时，会引起莫来石晶格参数的变化，从而造成体积膨胀。Brownell 等^[50]研究表明：随着 Fe_2O_3 在莫来石中的固溶，莫来石的折射率和晶格参数以及晶胞体积也在逐渐增大，在 1300 °C 达到其固溶极限时，体积膨胀 1%。根据 Schneider^[51]的 EPR 分析结果可知：在烧结莫来石中存在 3 个 Fe^{3+} 中心，分别对应于四面体、八面体以及 Fe^{3+} 团簇或者是莫来石中出现的顺磁相，但是大多数情况 Fe^{3+} 占据八面体位置，而在电熔莫来石中 Fe^{3+} 占据四面体位置。而 Cardile 等^[56]以不纯黏土为原料制备不同含量的 Fe_2O_3 的莫来石多晶，利用 Mossbaue 研究了特定位置铁掺杂莫来石晶格参数的变化，并给出了晶格 b 参数与铁的取代度之间线性关系曲线，结果如图 9 所示。由图 9 可见， Fe^{3+} 在莫来石中取代位置没有偏好，与 Schneider 等^[51]的结果一致。Sore 等^[57]研究了在高岭石制备莫来石过程中 Fe^{3+} 的作用，结果表明，在莫来石成核时， Fe^{3+} 参与了材料的结构重组，并且占据了 Al 的八面体位置。由图 10 也可以看出， Fe_2O_3 含量与莫来石中的 Al_2O_3 含量成反比，这表明 Fe^{3+} 取代了莫来石中的 Al^{3+} 。Ceylantekin 等^[53]研究表明，由于 Fe^{3+} 半径与 Al^{3+} 半径相近($\text{Fe}_{\text{VI}}^{3+}$: 0.645 Å, Al^{3+} : 0.53 Å)，在 Fe^{3+} 进入莫来石晶胞中时取代 Al^{3+} ， c 轴参数的变化率大于 a 轴和 b 轴。

图 11 为 Fe—O 系铁的各级氧化物的热力学参数图。由图 11 可见，这些不同价态的氧化物只有在一定的氧分压和温度下才能稳定存在^[58]。其中 FeO 在 570 °C 以下是不能稳定存在的，会发生歧化反应生成 Fe_3O_4 和 Fe。关于 FeO 是否可以在莫来石中固溶仍有一些争论。如 Brownell^[50]在将 FeO 与莫来石在 1003 °C 在氩气气氛中加热 44 h 后没有固溶现象，当温度升至 1192 °C 时，FeO 与莫来石发生反应生成铝酸亚铁和硅酸亚铁。Schneider 等^[47]根据 EPR 研究表明 Fe^{2+} 在强还原条件下可以进入莫来石结构中，但是固溶度极低，这可以解释为 Fe^{2+} 半径尺寸过大(Fe^{2+} : 0.770 Å)，并不适于莫来石结构。根据上

述结果可知， Fe^{2+} 很难进入莫来石中形成固溶体。

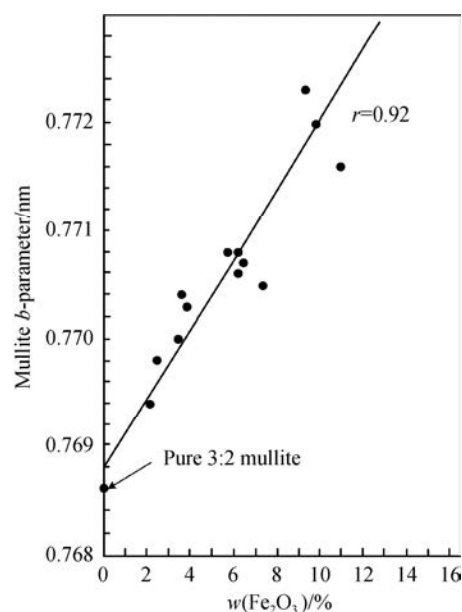


图 9 莫来石晶格参数 b 与铁杂质含量关系曲线^[56]
Fig. 9 Dependence of mullite lattice b -parameters on the iron impurity content^[56]

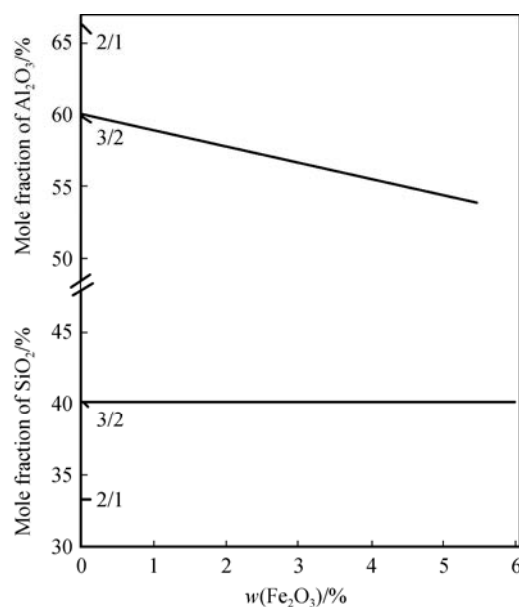


图 10 烧结莫来石中 Al_2O_3 和 SiO_2 含量随 Fe_2O_3 含量的变化^[51]
Fig. 10 Variation of Al_2O_3 and SiO_2 content in sintered mullite with Fe_2O_3 content^[51]

表 2 为 Klochkova 在真空或者空气气氛下制备的掺杂不同过渡金属离子的莫来石的抗弯强度测试结果^[48]。由图 2 可知，在不同的合成温度以及气氛下，莫来石中可以容纳多种过渡金属离子。文献^[48]表明，Ti 与莫来石形成固溶体后，会导致材料烧结合性能的显著降低，因此 Fe 或者 Ti 与莫来石形成固溶体均未对莫来石性能的提升有贡献作用。

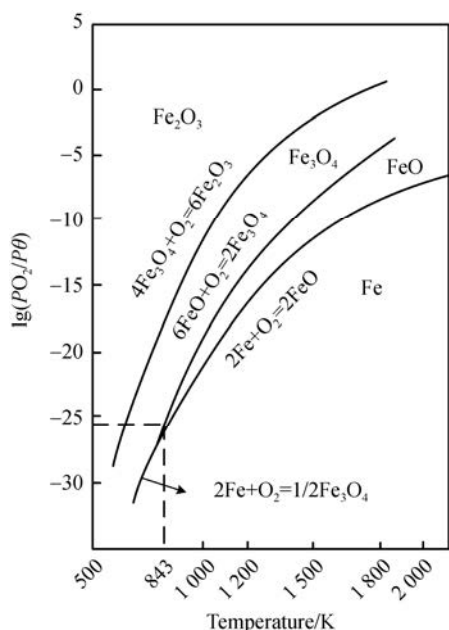


图 11 Fe—O 系铁的各级氧化物的热力学参数图(稳定区域图)^[58]

Fig. 11 Diagram of thermodynamic parameters of the various levels of Fe—O iron oxides (stable region diagram)^[58]

表 2 莫来石基固溶体 $\text{Al}_{6-x}\text{Me}_x\text{Si}_2\text{O}_{13}$ 的弯曲强度(MPa)^[48]
Table 2 Bending strength (MPa) of mullite based solid solution $\text{Al}_{6-x}\text{Me}_x\text{Si}_2\text{O}_{13}$ ^[48]

Solid solution	x					
	0.05	0.10	0.20	0.40	0.60	0
$\text{Al}_{6-x}\text{Me}_x\text{Si}_2\text{O}_{13}$	87	60	51			
$\text{Al}_{6-x}\text{Me}_x\text{Si}_2\text{O}_{13}$	7	38	10	12	15	
$\text{Al}_{6-x}\text{Me}_x\text{Si}_2\text{O}_{13}$	5	83	106	87	43	
$\text{Al}_{6-x}\text{Me}_x\text{Si}_2\text{O}_{13}$	27	38	53	21	13	
$\text{Al}_{6-x}\text{Me}_x\text{Si}_2\text{O}_{13}$						60

4 展望

传统的选矿方法很难将天然铝土矿物中的铁氧化物和钛氧化物直接去除, 这些杂质易产生低熔点物相影响其高温性能。由于莫来石具有高度开放的结构, 在不同的合成温度以及气氛下可以容纳多种过渡金属离子形成固溶体, 其固溶行为由离子半径和氧化态决定, 因此探明 Fe 和 Ti 氧化物在莫来石中的固溶行为是很有必要的。

铁氧化物和钛氧化物与莫来石形成固溶体, 虽然避免了有害低熔点物相的形成, 但是对莫来石原料性能的提升仍未有贡献作用。在我国存在大量的高铁高钛的中低品位矾土甚至废矿亟待解决, 所以未来可以考虑碳热还原制备含钛电熔莫来石。通过控制还原剂碳的含量将 TiO_2 转变成在莫来石固溶度极低的 Ti_2O_3 , 保存含钛组分的活性, 而铁氧化物最终被还原成为密度较大的硅铁合金被除去。 Ti_2O_3

组分在高温低氧分压之下可继续向着高性能非氧化物 $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})_{\text{ss}}$ 转变, 在氧分压较高时可向着 Al_2TiO_5 转变。这种高性能莫来石原料将会是该领域极具潜力的研究方向之一。

参考文献:

- [1] SCHNEIDER H, KOMARNENI S. Mullite[M]. Weinheim: John Wiley & Sons, 2006.
- [2] AKSAY I A, DABBS D M, SARIKAYA M. Mullite for structural, electronic, and optical applications[J]. J Am Ceram Soc, 1991, 74(10): 2343–2358.
- [3] SCHNEIDER H, FISCHER R X, SCHREUER J. Mullite: crystal structure and related properties[J]. J Am Ceram Soc, 2015, 98(10): 2948–2967.
- [4] MAH T I, MAZDIYASNI K. Mechanical properties of mullite[J]. J Am Ceram Soc, 1983, 66(10): 699–703.
- [5] OSENDI M, BAUDIN C. Mechanical properties of mullite materials[J]. J Eur Ceram soc, 1996, 16(2): 217–224.
- [6] KANZAKI S, TABATA H, KUMAZAWA T, et al. Sintering and mechanical properties of stoichiometric mullite[J]. J Am Ceram Soc, 1985, 68(1): C-6–C-7.
- [7] TORRECILLAS R, CALDERÓN J M, MOYA J S, et al. Suitability of mullite for high temperature applications[J]. J Eur Ceram soc, 1999, 19(13–14): 2519–2527.
- [8] DOKKO P, PASK J A, MAZDIYASNI K. High-temperature mechanical properties of mullite under compression[J]. J Am Ceram Soc, 1977, 60(3–4): 150–155.
- [9] LEDBETTER H, KIM S, BALZAR D, et al. Elastic properties of mullite[J]. J Am Ceram Soc, 1998, 81(4): 1025–1028.
- [10] ALVES H P, SILVA J B, CAMPOS L F, et al. Preparation of mullite based ceramics from clay–kaolin waste mixtures[J]. Ceram Int, 2016, 42(16): 19086–19090.
- [11] CHEN C Y, LAN G S, TUAN W H. Preparation of mullite by the reaction sintering of kaolinite and alumina[J]. J Eur Ceram soc, 2000, 20(14): 2519–2525.
- [12] GUSE W, MATEIKA D. Growth of mullite single crystals ($2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) by the Czochralski method[J]. J Cryst Growth, 1974, 22(3): 237–240.
- [13] ISMAIL M, NAKAI Z, SŌMIYA S. Microstructure and mechanical properties of mullite prepared by the sol–gel method[J]. J Am Ceram Soc, 1987, 70(1): C-7–C-8.
- [14] ZHANG Y, DING Y, GAO J, et al. Mullite fibres prepared by sol–gel method using polyvinyl butyral[J]. J Eur Ceram soc, 2009, 29(6): 1101–1107.
- [15] CIVIDANES L S, CAMPOS T, RODRIGUES L A, et al. Review of mullite synthesis routes by sol–gel method[J]. J Sol–Gel Sci Technol, 2010, 55(1): 111–125.
- [16] BARANWAL R, VILLAR M P, GARCIA R, et al. Flame spray pyrolysis of precursors as a route to nano-mullite powder: powder characterization and sintering behavior[J]. Am Ceram Soc, 2001, 84(5): 951–961.
- [17] JANACKOVIC D, JOKANOVIC V, KOSTIC-GVOZDENOVIC L, et al. Synthesis of mullite nanostructured spherical powder by ultrasonic spray pyrolysis[J]. Nanostr Mater, 1998, 10(3): 341–348.
- [18] ITATANI K, KUBOZONO T, HOWELL F S, et al. Some properties of mullite powders prepared by chemical vapour deposition[J]. J Mater

- Sci, 1995, 30(5): 1158–1165.
- [19] MONTEIRO O R, WANG Z, BROWN I G. Deposition of mullite and mullite-like coatings on silicon carbide by dual-source metal plasma immersion[J]. *J Mater Res*, 1997, 12(9): 2401–2410.
- [20] LI G, GU F, JIANG T, et al. Beneficiation of Aluminum-, iron-, and titanium-bearing constituents from diasporic bauxite ores[J]. *JOM*, 2017, 69(2): 315–322.
- [21] MALDHURE A V, TRIPATHI H S, GHOSH A, et al. Mullite-corundum composites from bauxite: effect of chemical composition[J]. *Trans Indian Ceram Soc*, 2014, 73(1): 31–36.
- [22] SUKLA L B, PATTANAIK A, PRADHAN D. Advances in beneficiation of low-grade bauxite[M]. Odisha: Light Metals 2019. Springer. 2019: 3–10.
- [23] LI J Q, ZOU Y, CHEN C Y, et al. Study on dissolution behavior of high titanium bauxite[C]//Advanced Materials Research. Trans Tech Publications Ltd, 2013, 734: 1124–1127.
- [24] SCHNEIDER H, SCHREUER J, HILDMANN B. Structure and properties of mullite—a review[J]. *J Eur Ceram soc*, 2008, 28(2): 329–344.
- [25] BAUER W, GORDON I. Flame-Fusion of synthesis of several types silicate structures[J]. *J Am Ceram Soc*, 1951, 34(8): 250–254.
- [26] BAUER W, GORDON I, MOORE C. Flame fusion synthesis of mullite single crystals[J]. *J Am Ceram Soc*, 1950, 33(4): 140–143.
- [27] WELCH J. A new interpretation of the mullite problem[J]. *Nature*, 1960, 186(4724): 545–546.
- [28] TRÖMEL G, OBST K, KONOPICKY K, et al. Untersuchungen im system $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$ [J]. *Ber Dtsch Keram Ges*, 1957, 34: 397–402.
- [29] PROCHAZKA S, KLUG F. Infrared-transparent mullite ceramic[J]. *J Am Ceram Soc*, 1983, 66(12): 874–880.
- [30] DAVIS R F, PASK J A. Diffusion and reaction studies in the system $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ [J]. *J Am Ceram Soc*, 1972, 55(10): 525–531.
- [31] PASK J A, ZHANG X W, TOMSIA A P, et al. Effect of Sol–Gel Mixing on Mullite Microstructure and Phase Equilibria in the $\alpha\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ System[J]. *J Am Ceram Soc*, 1987, 70(10): 704–707.
- [32] PASK J A. Importance of starting materials on reactions and phase equilibria in the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ system[J]. *J Eur Ceram soc*, 1996, 16(2): 101–108.
- [33] PASK J A. The $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ System: Logical Analysis of Phenomenological Experimental Data[M]. New York: Ceramic Microstructures. Springer. 1998: 255–262.
- [34] BOWEN N, GREIG J. The system: $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ [J]. *J Am Ceram Soc*, 1924, 7(4): 238–254.
- [35] ARAMAKI S, ROY R. Revised equilibrium diagram for the system $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ [J]. *Nature*, 1959, 184(4686): 631–632.
- [36] Aksaf I A, Pask J A. Stable and metastable equilibria in the system $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$ [J]. *J Am Ceram Soc*, 1975, 58(11/12): 507–512.
- [37] KLUG F J, PROCHAZKA S, DOREMUS R H. Alumina–silica phase diagram in the mullite region[J]. *J Am Ceram Soc*, 1987, 70(10): 750–759.
- [38] AGRELL S, SMITH J. Cell dimensions, solid solution, polymorphism, and identification of mullite and sillimanite[J]. *J Am Ceram Soc*, 1960, 43(2): 69–78.
- [39] MURTHY M K, HUMMEL F. X-ray study of the solid solution of TiO_2 , Fe_2O_3 , and Cr_2O_3 in mullite ($3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$)[J]. *J Am Ceram Soc*, 1960, 43(5): 267–273.
- [40] BAUDIN C, OSENDI M, MOYA J S. Solid solution of TiO_2 in mullite[J]. *J Mater Sci Lett*, 1983, 2(5): 185–187.
- [41] USTICHENKO V, LYSAK S, ZHUKOVA Z, et al. Influence of TiO_2 , Fe_2O_3 and Na_2O on the structural changes in fused mullite[J]. *Refractories*, 1983, 24(9): 493–499.
- [42] 祝金楼, 孙庚辰. TiO_2 对刚玉–莫来石系烧结材料显微结构和高温抗折强度的影响[J]. *耐火材料*, 1990, 24(5): 4–9.
- ZHU J L, SUN G C. Refractories(in Chinese), 1990, 24(5): 4–9.
- [43] TKALČEC E, NAVALA D, ČOSIĆ M. Distribution of titanium and aluminium in sintered mullite[J]. *J Mater Sci*, 1990, 25(3): 1816–1820.
- [44] TRIPATHI H S, BANERJEE G. Synthesis and mechanical properties of mullite from beach sand sillimanite: effect of TiO_2 [J]. *J Eur Ceram soc*, 1998, 18(14): 2081–2087.
- [45] DE SOLA E R, SERRANO F J, DELGADO-PINAR E, et al. Solubility and microstructural development of TiO_2 -containing $3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ and $2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{SiO}_2$ mullites obtained from single-phase gels[J]. *J Eur Ceram soc*, 2007, 27(7): 2647–2654.
- [46] YUE X, LI Y, MA C, et al. Novel process for synthesizing fused mullite from titanium-rich medium/low grade or waste bauxite[J]. *Ceram Int*, 2022, 48(6): 8228–8234.
- [47] SCHNEIDER H, RAGER H. Occurrence of Ti^{3+} and Fe^{2+} in mullite[J]. *J Am Ceram Soc*, 1984, 67(11): c248–c250.
- [48] KLOCHKOVA I, DUDKIN B, SHVEIKIN G, et al. The effect of sesquioxides of 3d-transition elements on the strength of synthetic mullite and mullite-based materials[J]. *Refract Industr Ceram*, 2001, 42(9): 351–354.
- [49] MUAN A. Phase Equilibria at liquidus temperatures in the system iron Oxide– $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ in air atmosphere[J]. *J Am Ceram Soc*, 1957, 40(4): 121–133.
- [50] BROWNELL W E. Subsolidus relations between mullite and iron oxide[J]. *J Am Ceram Soc*, 1958, 41(6): 226–230.
- [51] SCHNEIDER H, RAGER H. Iron incorporation in mullite[J]. *Ceram inter*, 1986, 12(3): 117–125.
- [52] SCHNEIDER H, EBERHARD E. Thermal expansion of mullite[J]. *J Am Ceram Soc*, 1990, 73(7): 2073–2076.
- [53] CEYLANTEKIN R, BAŞAR R. Solid solution limit of Fe_2O_3 in mullite crystals, produced from kaolin by solid state reactions[J]. *Ceram Int*, 2018, 44(7): 7599–7604.
- [54] 闫明伟, 李勇, 陈俊红, 等. 高铁低铝矾土莫来石的合成及机理[J]. *硅酸盐学报*, 2016, 44(12): 1792–1797.
- YAN M W, LI , CHEN J H, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2016, 44(12): 1792–1797.
- [55] 叶航. γ -型莫来石的合成机理及其结构与性能研究[D]. 北京科技大学, 2019.
- YE H. Study on synthesis mechanism, microstructures and properties of γ -type mullite (in Chinese, dissertation). Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2019.
- [56] CARDILE C, BROWN I, MACKENZIE K. Mössbauer spectra and lattice parameters of iron-substituted mullites[J]. *J Mater Sci Lett*, 1987, 6(3): 357–362.
- [57] SORO N, ALDON L, OLIVIER-FOURCADE J, et al. Role of iron in mullite formation from kaolins by mössbauer spectroscopy and rietveld refinement[J]. *J Am Ceram Soc*, 2003, 86(1): 129–134.
- [58] 陈肇友. 化学热力学与耐火材料[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2005.