

微硅粉固相反应制备莫来石粉体工艺

铁生年¹, 王涛¹, 汪长安²

1. 青海大学非金属材料研究所, 西宁 810016

2. 清华大学材料学院, 北京 100084

摘要 以微硅粉和工业氧化铝为原料, 在空气气氛下固相反应合成莫来石粉体。研究了煅烧温度和 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 的物质的量比对反应产物物相组成的影响, 结果表明, 当 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 的物质的量比为 3:2.5、煅烧温度为 1450℃ 时, 制备莫来石粉体质量分数达到最高, 根据 K 值法计算其质量分数为 95%。莫来石粉体平均粒径随球磨时间延长而逐渐减小, 最终粉体平均粒径为 0.58 μm , 比表面积为 9.26 m^2/g , 粒径分布由单峰分布演变为双峰分布, 莫来石粉体颗粒形状不规则, 以多边形体状存在。

关键词 微硅粉; 固相反应; 莫来石粉体; 双峰分布

中图分类号 TD873

文献标志码 A

doi 10.3981/j.issn.1000-7857.2013.34.010

Preparing Mullite Powders by Solid-state Reaction Utilizing Waste Silica Fume

TIE Shengnian¹, WANG Tao¹, WANG Chang'an²

1. Non-Metallic Material Institute, Qinghai University, Xining 810016, China

2. School of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China

Abstract The mullite powders are prepared through solid-state reaction of manufactured alumina and silica fume in air atmosphere. The influences of calcination temperature and different $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ ratios of the amount of substance on the crystalline phases are discussed. The results show that the powder has the maximum mullite content of 95% by K calculating when the $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ ratio of the amount of substance and the calcination temperature are 3:2.5 and 1450℃, respectively. On this basis, the relationship between the mullite powders property and the milling time is investigated using particle size distribution analyzer, BET tester and field emission scanning electron microscopy. The average size of mullite powders diminishes with the milling time, with the diameter distribution evolving from unimodal distribution to bimodal distribution. The average size of as-prepared mullite powders is 0.58 μm and its BET value is 9.26 m^2/g . The as-received mullite powders present an irregular shape of polygon.

Keywords silica fume; solid-state reaction; mullite powders; bimodal distribution

0 引言

微硅粉是一种工业废弃物, 主要来自于工业硅和硅铁的生产过程中。微硅粉是石英与碳发生还原反应过程中部分 SiO_2 逸出矿热电炉, 遇冷空气后被氧化、冷却、沉淀, 最后经过袋式静电除尘器收集得到的^[1-3]。它同时具备了一些特殊性质, 为无定形态, 球形微观形貌和亚微米粒径, 微硅粉的化学组成变化主要与硅铁合金的种类、电炉的设计和原材料有关^[4]。

莫来石是铝硅酸盐陶瓷和 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 二元体系中的主要

晶相, 它作为一种非常重要的工程材料, 具有良好的化学热稳定性, 较高的耐火度, 低的蠕变率、膨胀率、热导率, 较强的强度和韧性, 以及优良的介电性质^[5]。莫来石的合成方法有很多种, 如固相反应法、水热法、共沉淀法、喷雾热解法、化学沉积法、溶胶凝胶法和碱金属氧化物水解法等^[6]。莫来石粉体可广泛应用于陶瓷、耐火材料、冶金等领域^[7-9], 达到工业废物综合利用的目的。陶瓷制品所用原材料制备方法一般有两种, 即机械破碎法与合成法。机械球磨主要是靠球磨介质的重力

收稿日期: 2013-07-10; 修回日期: 2013-09-11

基金项目: 青海省科技攻关项目 (2011-G-204)

作者简介: 铁生年, 教授, 研究方向为材料学, 电子邮箱: tieshengnian@163.com; 王涛 (共同第一作者), 硕士研究生, 研究方向为材料学, 电子邮箱: 813104487@qq.com

以及旋转产生的挤压力对物料进行摩擦、冲击、剪切作用而实现对物料细化^[1]。

本研究以废弃微硅粉和工业氧化铝粉为反应原料,采用固相反应工艺制备出高纯度莫来石粉体,并探讨莫来石粉体随球磨时间的变化规律。

1 实验方法

1.1 原料与设备

微硅粉(二氧化硅质量分数 90.16%,中国青海),工业氧化铝(氧化铝质量分数 99.75%,中国山东),无水乙醇(分析纯,中国天津)。高温烧结炉(KSL-1700x,合肥科晶材料技术有限公司),行星式球磨机(QM-QX,南京南大仪器有限公司)。

1.2 样品制备与处理

以微硅粉和工业氧化铝为反应原料,按照不同比例配料后,加入无水乙醇,以氧化铝球为球磨体球磨 24h。充分混合物料放入高温烧结炉中,在空气气氛下,不同温度下煅烧并保温 4h,样品随炉冷却到室温后取出。

球磨粉体实验采用玛瑙球作为球磨体,无水乙醇为球磨介质。于 500mL 尼龙罐内加入莫来石粉料、玛瑙球和无水乙醇,料、球、无水乙醇质量比为 1:1:2,在球磨机进行球磨,每隔

一定时间取出适量的球磨浆料进行分析测试,研究粉体特性与球磨时间的关系。

1.3 粉体表征

采用 D8 ADVANCE X 射线衍射仪分析样品的物相组成;JSM-7001F 场发射扫描电子显微镜观察样品的微观形貌;通过 Mastersizer 2000 激光粒度分析仪检测出莫来石粉体的粒度分布;在 Quadrasorb SI-MP 比表面积与孔隙度分析仪上测量莫来石粉体的比表面积。

1.4 莫来石含量检定方法

烧成试样中莫来石含量采用 XRD 分析的 K 值法(基体冲洗法)进行定量分析^[2]。在试样中加入莫来石纯物质作为标准物,使其消除基体效应的影响帮助定量分析,利用相关公式,最后通过查阅 PDF 卡片法得出莫来石在样品中的含量。

2 结果与讨论

2.1 原料的表征

原料化学组成见表 1。微硅粉中主要含有物质是质量分数为 90.16%的 SiO₂;此外含有 7.00%左右的碱金属和碱土金属氧化物杂质,这些杂质为低熔点物质,可以与其他物质在较低温度下产生液相,在高温煅烧过程中起到助烧作用,促进烧结和固相反应。

表 1 原料化学组成

Table 1 Chemical composition of raw material

单位:%

原料	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	烧失量(I.L.)
微硅粉	90.16	0.74	0.30	0.55	1.88	0.90	0.22	2.50
氧化铝	0.07	0.04	99.75	0.02	—	—	—	—

图 1 为原料微硅粉的 XRD 图谱,微硅粉除了在 21°附近存在一个强度较小的宽峰,其余衍射角度内都无衍射峰,说明微硅粉主要以无定形态的方式存在,无定形态 SiO₂ 较晶态 SiO₂ 具有较高的内能,采用其作为反应原料来增加反应活性。

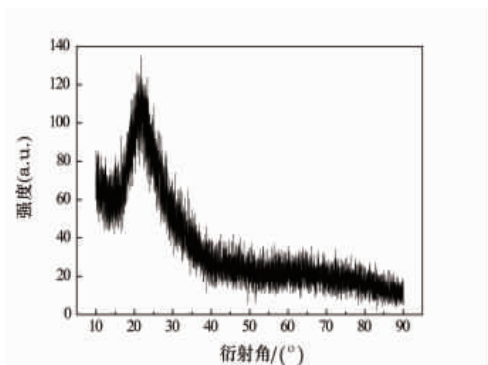


图 1 微硅粉 XRD 图谱

Fig. 1 XRD pattern of silica fume

图 2 为微硅粉微观形貌图。微硅粉在回收冷凝时,由于在气、液、固相变的过程中受表面张力的作用,从而形成大小不一的圆球状颗粒,其平均粒径分布在 0.1~5.0μm;此时合成莫来石粉体的微硅粉粒度较小,比表面积较大,反应活性高,加快固相反应合成莫来石的传质速度,从而可在较低的热力学条件下发生固相反应。

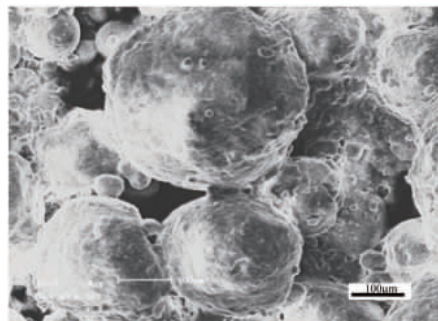
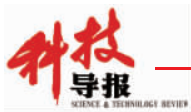


图 2 微硅粉电子扫描照片

Fig. 2 SEM picture of silica fume



2.2 Al₂O₃/SiO₂ 物质的量比对合成莫来石的影响

图3为1450℃时原料为不同物质的量比值的Al₂O₃/SiO₂的XRD图谱。图3中,a为无定形SiO₂粉体与工业氧化铝粉按照Al₂O₃/SiO₂物质的量之比为3:2混料煅烧后,样品的衍射图谱,b~f分别为微硅粉与工业氧化铝粉在Al₂O₃/SiO₂物质的量之比为3:2.2、3:2.3、3:2.5、3:3和3:3.5的物相衍射图谱。由图3可见,样品a在1450℃煅烧4h后的粉料并未发生莫来石化反应,粉料中变化只是无定形SiO₂转变为晶态的方石英;而以微硅粉为硅源的样品发生了莫来石化反应,可见相比于无定形SiO₂作为硅源,微硅粉更有利于莫来石化反应的进行,远低于文献中报道莫来石的常规合成温度1600℃^[3]。随着Al₂O₃/SiO₂物质的量的比值减小,样品中莫来石含量呈现倒抛物线趋势,其中样品d(Al₂O₃/SiO₂物质的量比为3:2.5)发生莫来石化最完全,莫来石衍射峰强度最大,莫来石含量最高;以上现象可以说明:一方面微硅粉的适量过量有利于高纯莫来石粉体的合成,另一方面微硅粉过量过大时合成的莫来石在多余杂质离子的作用下发生分解引入方石英,导致莫来石纯度降低^[4]。最后得出当原料中Al₂O₃/SiO₂物质的量比为3:2.5时最有利于莫来石的合成。

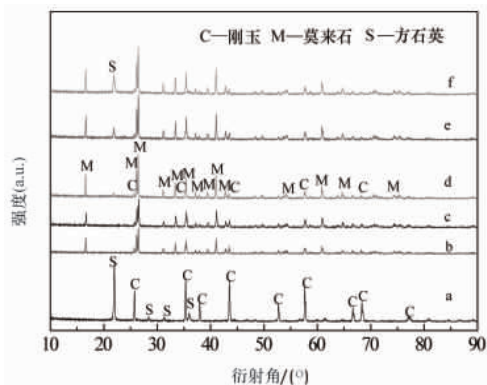


图3 1450℃、保温4h下不同Al₂O₃/SiO₂物质的量比样品的XRD图谱

Fig. 3 XRD patterns of samples with different Al₂O₃/SiO₂ amount of substance ratios sintered at 1450℃ for 4h

2.3 煅烧温度对合成莫来石粉体影响

选用Al₂O₃/SiO₂的物质的量的比值为3:2.5,探讨不同煅烧温度对形成莫来石粉体影响。由图4可以看出,在1250℃煅烧后的物料主晶相为方石英和刚玉,其中方石英为微硅粉中无定形SiO₂晶型转变后的产物,工业氧化铝仍为稳定的刚玉相;1300℃时刚玉相和方石英相衍射峰强度减弱,莫来石相出现;随着煅烧温度的升高,莫来石衍射峰逐步增强,方石英相和刚玉相消失;1450℃时莫来石为主晶相,莫来石晶相的衍射峰强度达到最高,1500℃时莫来石在杂质离子的作用下分解,莫来石晶相的衍射峰强度降低,得出此条件下的最佳煅烧温度为1450℃。此外,可以发现在微硅粉适度过量,1500℃煅烧条件下,样品中并未出现明显的方石英和刚玉的衍射峰,这是由于在大量碱金属和碱土金属氧化物存在的情况下,生成了大量的玻璃相物质。

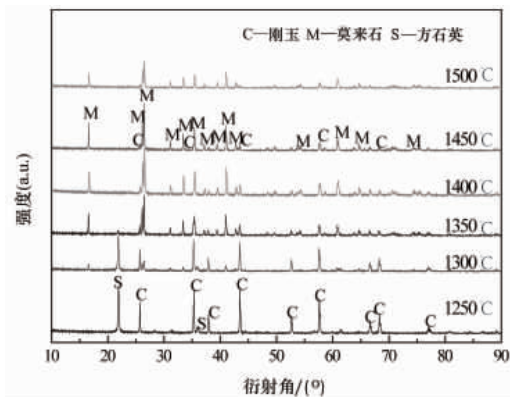


图4 不同烧结温度下样品的XRD图谱 (Al₂O₃/SiO₂物质的量比为3:2.5)

Fig. 4 XRD patterns of samples at different temperature (Al₂O₃/SiO₂ amount of substance ratio is 3:2.5)

2.4 保温时间对合成莫来石的影响

图5给出了原料Al₂O₃/SiO₂物质的量比为3:2.5,分别在1450℃下保温1、2、4、6h后样品的XRD图谱。保温时间的延长为晶粒的生长、发育提供了良好的动力学条件,促进了莫来石晶粒的生长^[5]。当保温时间为1h时,莫来石的衍射峰强度较低;随着保温时间的延长,保温时间从1h增加至4h,样品中的莫来石衍射峰强度显著增强;保温时间为6h时,莫来石衍射峰强度继续增大,但此时有部分莫来石分解,并伴随着刚玉相的析出。虽然保温时间的延长有利于莫来石含量的增加,但保温时间的延长也有利于杂质相的引入,综合考虑,确定此样品条件下最佳的保温时间为4h。通过K值法计算出,原料Al₂O₃/SiO₂物质的量比为3:2.5,在1450℃下煅烧4h后样品中的莫来石质量分数可达95%。

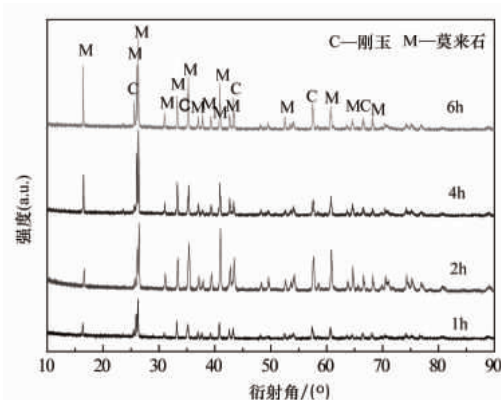


图5 1450℃下煅烧样品的XRD图谱 (Al₂O₃/SiO₂物质的量比为3:2.5)

Fig. 5 XRD patterns of samples at 1450℃ (Al₂O₃/SiO₂ amount of substance ratios is 3:2.5)

2.5 球磨后莫来石粉体粒度分析及其比表面积

球磨是对粉末进行能量加强的一种动态加工,整个过程表现出较大的强制性和非平衡性^[6],球磨时间是影响球磨粉末能量输入的最重要因素,直接影响球磨产物的最终结果。

图 6 为莫来石粉体随球磨时间变化的规律, 结果表明, 在球磨 1~4h, 原料粒径呈单峰分布, 随着球磨时间的延长粒度分布曲线向左整体偏移, 粉料平均粒径由 2.88 μm 减小至 1.42 μm 。第 5h, 粉料的粒度尺寸呈双峰分布, 并随着球磨的进行, 粒度分布曲线主峰逐渐宽化, 次峰升高并且锐化。这是由于粉料在球磨体的作用下颗粒内部逐步滑移直至分离致使较小粒度的粉体出现, 最终致使粉体颗粒大小更为均匀。球磨 7h 的莫来石粉体平均粒径为 0.58 μm , 比表面积高达 9.26 m^2/g 。

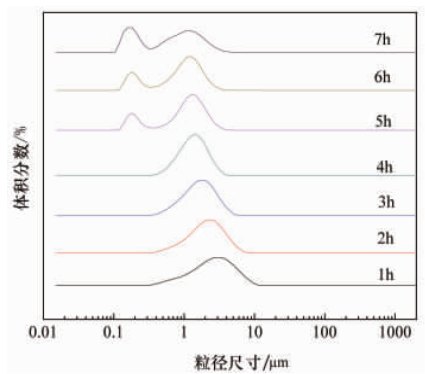


图 6 莫来石粉体球磨粒度分析

Fig. 6 Particle size analysis of the milling mullite powders

2.6 合成莫来石粉体微观形貌

本工艺采用工业固体废弃物微硅粉在低于固相反应常规合成莫来石温度下制备了莫来石粉体, 球磨时间不同对合成莫来石粉体球磨后形貌变化不明显, 选择最大球磨时间后莫来石粉体的微观形貌为特征图片, 图 7 为球磨 7h 后莫来石粉体电子扫描照片, 可以看出颗粒粒径大小在 0.3~2.5 μm 之间, 颗粒间无明显团聚现象, 颗粒形状不规则, 绝大部分以多边形体状存在。

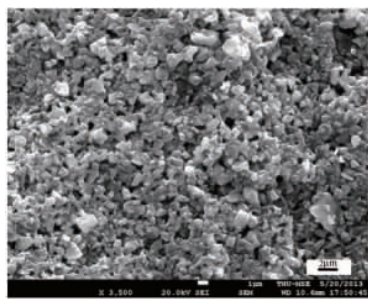


图 7 莫来石粉体电子扫描照片

Fig. 7 SEM picture of the milled mullite powders

3 结论

(1) 以微硅粉和工业氧化铝为原料, 通过固相反应法合成莫来石粉体时, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 物质的量比为 3:2.5, 煅烧温度 1450 $^\circ\text{C}$, 保温 4h 时制备的莫来石粉体含量最高, 通过 K 值法计算法求得莫来石质量分数可以达到 95%。

(2) 莫来石粉体平均粒径随球磨时间的增加而逐渐减小, 粒径分布由开始的单峰分布演变为双峰分布; 最后得到

的粉体的平均粒径为 0.58 μm , 比表面积为 9.26 m^2/g , 最终球磨的莫来石粉体颗粒形状不规则, 绝大部分以多边形体状存在。

参考文献 (References)

- [1] Khattab R M, El-Rafei A M, Zawrah M F. *In situ* formation of sintered cordierite-mullite nano-micro composites by utilizing of waste silica fume [J]. *Materials Research Bulletin*, 2012, 47(9): 2662-2667.
- [2] 毛玉如, 沈鹏, 孙启宏. 矿热电炉硅微粉的理化特性和回收利用[J]. *中国资源综合利用*, 2006, 24(1): 16-19.
Mao Yuru, Shen Peng, Sun Qihong, et al. *China Resource Comprehensive Utilization*, 2006, 24(1): 16-19.
- [3] 刘晓华, 盖国胜. 微硅粉在国内外应用概述[J]. *铁合金*, 2007, 38(5): 41-44.
Liu Xiaohua, Gai Guosheng. *Ferro-Alloys*, 2007, 38(5): 41-44.
- [4] Majling J, Znasik P. Conventional and microwave sintering of condensed silica fume[J]. *Journal of Materials Research*, 1995, 10(10): 2411-2414.
- [5] Rodrigo P D D, Boch P. High purity mullite ceramics by reaction sintering[J]. *International Journal of Technology Ceramics*, 1985, 1(1): 3-30.
- [6] Yoshida K, Hyuga H, Kondo N, et al. Synthesis of precursor for fibrous mullite powder by alkoxide hydrolysis method[J]. *Materials Science and Engineering B*, 2010, 173(1): 66-71.
- [7] 马壮, 闫翠娟, 陶莹. 煤炭固体废弃物制备莫来石材料研究进展[J]. *中国陶瓷*, 2011, 47(12): 5-7.
Ma Zhuang, Yan Cuijuan, Tao Ying. *China Ceramics*, 2011, 47(12): 5-7.
- [8] 刘平, 叶先贤, 陈敬中. 莫来石研究及应用进展[J]. *地质科技情报*, 1998, 17(2): 18-22.
Liu Ping, Ye Xianxian, Chen Jingzhong. *Geological Science and Technology Information*, 1998, 17(2): 18-22.
- [9] 陈冬, 陈南春. 莫来石的研究进展[J]. *地质与矿产*, 2004, 18(1): 52.
Chen Dong, Chen Nanchun. *Mineral Resources and Geology*, 2004, 18(1): 52.
- [10] 铁生年, 姜子炎, 汪长安. 矿热电炉冶炼铁合金回收微硅粉粉体应用研究与发展现状[J]. *硅酸盐通报*, 2012, 31(16): 1491-1496.
Tie Shengnian, Jiang Ziyang, Wang Chang'an. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2012, 31(16): 1491-1496.
- [11] 娄本焄. 球磨参数对制备纳米 WO_3 粉粒度的影响[J]. *粉末冶金工业*, 2009, 19(1): 4-6.
Lou Benzhuo. *Powder Metallurgy Industry*, 2009, 19(1): 4-6.
- [12] 杜晶, 薛群虎, 刘世巨, 等. 高纯莫来石原料合成工艺研究[J]. *耐火材料*, 2006, 40(2): 114-116.
Du Jing, Xue Qunhu, Liu Shiju, et al. *Nai Huo Cai Liao*, 2006, 40(2): 114-116.
- [13] 吴任平, 于岩, 阮玉忠. 矿化剂对铝厂污泥和硅微粉合成莫来石的影响[J]. *硅酸盐学报*, 2007, 35(8): 1092-1096.
Wu Renping, Yu Yan, Ruan Yuzhong. *Journal of the Chinese Society*, 2007, 35(8): 1092-1096.
- [14] 杜晶. 高纯莫来石合成的研究[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2006.
Du Jing. *Studies on the synthesis of high-purity mullite*[D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2006.
- [15] 王新峰, 阮玉忠, 陈永瑞, 等. 煅烧温度与保温时间对合成莫来石材料结构和性能的影响[J]. *硅酸盐通报*, 2010, 29(4): 984-991.
Wang Xinfeng, Ruan Yuzhong, Cheng Yongrui, et al. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2010, 29(4): 984-991.
- [16] 戴乐阳, 陈清林, 林少芬, 等. 高能球磨中促进粉体细化的主要因素研究[J]. *材料导报*, 2009, 23(11): 59-61.
Dai Leyang, Chen Qinglin, Lin Shaofen, et al. *Material Review*, 2009, 23(11): 59-61.

(编辑 四恬)