

# 粉煤灰提纯莫来石制备的陶瓷材料组织及性能

范磊<sup>1</sup>, 谭飞虎<sup>1</sup>, 陈平<sup>2</sup>, 陈华辉<sup>1</sup>, 曹洪治<sup>1</sup>

1. 中国矿业大学(北京)机电与信息工程学院, 北京 100083
2. 北京科技大学机械工程学院, 北京 100083

**摘要** 利用粉煤灰提纯莫来石制备陶瓷材料,不仅可以降低生产成本,也可以减少粉煤灰堆积带来的环境危害。以不同化学成分的粉煤灰提纯莫来石粉为原料,通过球磨、压制、烧结制得陶瓷材料。探讨了烧结温度、成分对莫来石微晶陶瓷材料的体收缩率、烧失率、表观密度、冲击韧性、显微硬度的影响,分析了所制备陶瓷材料的显微结构特点。研究表明,在1450℃下进行烧结,制得的莫来石陶瓷材料最致密,体收缩率、显微硬度最大;S型样品制得的试样致密度更高,综合性能较好;S型中氧化钙含量多,降低了莫来石陶瓷材料的冲击韧性。

**关键词** 陶瓷材料;莫来石;粉煤灰;烧结温度;显微结构

**中图分类号** TB321

**文献标志码** A

**doi** 10.3981/j.issn.1000-7857.2014.09.005

## Microstructure and Properties of Mullite-ceramics Synthesized from Fly Ash

FAN Lei<sup>1</sup>, TAN Feihu<sup>1</sup>, CHEN Ping<sup>2</sup>, CHEN Huahui<sup>1</sup>, CAO Hongzhi<sup>1</sup>

1. School of Mechanical Electronic & Information Engineering, China University of Mining & Technology, Beijing 100083, China
2. School of Mechanical Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

**Abstract** To obtain the ceramics of mullite purified from fly ash not only cuts its production cost, but also improves the environment contaminated by the accumulation of fly ash. Through ball milling, pressing, sintering, the ceramic materials are prepared with different chemical compositions of mullite powders purified from the fly ash. This paper studies the influences of the sintering temperature and the composition of the microcrystalline mullite ceramics on the body shrinkage, the ignition loss, the apparent density, the impact toughness, the Vickers microhardness and the microstructure of the prepared ceramics. It is shown that with sintering mullite at 1450℃ the obtained ceramic material has the most dense body shrinkage, the maximum Vickers microhardness; the sample prepared from the S type samples has an even greater density and the optimum overall performance; but the S-type sample has a large calcium oxide content and is not conducive to the impact toughness of the mullite ceramic materials.

**Keywords** ceramic; mullite; fly ash; sintering temperature; microstructure

莫来石( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ )是 $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ 二元体系中,唯一在常温和高温条件下都稳定存在的晶相,具有高熔点(约1890℃)、高剪切模量及良好的抗蠕变、抗热震、抗侵蚀等性能,广泛应用于制造耐火材料和国防工业<sup>[1]</sup>。自然界中天然

莫来石矿物很少,工业用莫来石主要为人工合成。目前,合成工业用莫来石的方法主要有电熔法和烧结法<sup>[2]</sup>,采用的原料主要有高铝矾土、高岭土、叶腊石等天然矿物,按照莫来石的理论配比进行合成。粉煤灰是燃煤发电厂排放的工业废

收稿日期:2013-09-02;修回日期:2013-12-11

基金项目:国家自然科学基金项目(51305023)

作者简介:范磊,工程师,研究方向为摩擦磨损理论及先进耐磨材料,电子信箱:fanlei@cumt.edu.cn

引用格式:范磊,谭飞虎,陈平,等.粉煤灰提纯莫来石制备陶瓷材料的组织及性能研究[J].科技导报,2014,32(9):36-40.

弃物,其化学成分主要是 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{SiO}_2$ ,与莫来石化学成分相近<sup>[3-5]</sup>。近年来,国内外学者对利用粉煤灰合成莫来石进行了大量研究<sup>[6-10]</sup>,陈江峰等<sup>[11-13]</sup>研究了利用高铝粉合成莫来石的条件;陈冬等<sup>[14]</sup>提出莫来石的化学成分并不稳定,常见的有 $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ 、 $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 两种形式;Park等<sup>[15]</sup>研究了由粉煤灰提纯制备莫来石晶须的方法。在此基础上,本实验采用粉煤灰作为原材料加工制备莫来石微晶粉末,再采用这种莫来石微晶粉末制备陶瓷材料,用粉煤灰提纯莫来石不仅有助于节约天然能源,有利于环境保护,还可以降低生产成本。

随着中国环保措施力度的逐渐加大,粉煤灰等固体废弃物的处理及利用成了亟待解决的问题。粉煤灰提纯莫来石是固体废弃物处理方法之一,利用提纯的莫来石制备先进材料则进一步提高了废物利用的价值。通过粉末冶金的方法从粉煤灰提纯出莫来石,在不同烧结温度下制备陶瓷材料,利用现代材料分析方法对其显微结构及体收缩率、烧失率、表观密度、冲击韧性、维氏显微硬度等各项基础性能指标进行检测,优化制备工艺。

## 1 实验原理和设计

粉煤灰的化学成分主要是活性 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 和活性 $\text{SiO}_2$ ,而莫来石恰恰是一种 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{SiO}_2$ 的固溶体,从化学成分分析,可以利用粉煤灰来制备莫来石材料。同时,莫来石相还是粉煤灰

中主要存在的晶相,拥有一定量的晶核,理论上可以利用较低的能耗及较短的时间来生成莫来石相。莫来石又是一种陶瓷材料的主要原料,因此利用粉煤灰提纯莫来石制备陶瓷的方案从原理上可行<sup>[16]</sup>。

实验采用不同化学成分的粉煤灰提纯莫来石微晶粉末作为材料,对莫来石微晶粉末压制,探索合理的成型工艺,在不同的温度下对坯体进行烧结,检测样品的性能,总结最佳烧结温度;随后利用扫描电子显微镜对所制备的莫来石陶瓷进行显微结构分析;利用基本测试方法对制备试样的物理性能进行检测,以探究化学成分对莫来石陶瓷组织及性能的影响。

## 2 制备方法过程

选择C型、S型两种莫来石微晶粉末,其成分及理化性质见表1。取16.2 g,用胶头滴管滴入12滴水玻璃(0.6 mL)作为黏结剂,在球磨罐中与氧化铝磨球球磨2 min。将球磨好的粉料放入尺寸为60 mm×15 mm× $h$  mm(长方体,高度 $h$ 由样品加入量确定)的模具中,预先在模具内壁涂抹少量液体石蜡作为脱模剂。使用压力机SJY50-150T分级压制成形。起始压力为0,每次加压2 MPa,加压间隔2 min,一直加压至8 MPa,卸载压力,脱模得到压制成形的长方形试样。测量试样的质量,尺寸。试样尺寸长宽高用 $a$ 、 $b$ 、 $h$ 表示。

表1 莫来石微晶的理化系数

Table 1 Physical and chemical factors of mullite ceramics

样品	质量分数/%								堆积密度/ ( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ )	白度	耐火度/ °C	平均粒径/ $\mu\text{m}$
	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	FeO	MgO	CaO	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{TiO}_2$				
C型	19.98	74.08	0.28	0.02	0.18	0.08	0.01	1.40	0.60	> 90	> 1800	15
S型	21.58	73.12	0.35	0.04	1.92	0.15	0.01	1.44	0.58	> 93	> 1800	15

将压制好的试样置于SX2-12-16型高温炉(天津市中环实验电炉有限公司)中,分别在1250、1350、1450°C下进行烧结。为保证数据的真实性,增加烧结试样数量,同一烧结温度下同种类型试样数量取3个,以避免后续性能检测过程中出现数据异常。为了防止在烧结过程中试样与耐火砖粘结,在耐火砖上均匀铺一层石英砂,将S型、C型试样放在石英砂上,在高温炉中进行烧结,烧结气氛为空气。将试样加热至所需的烧结温度后,保温4 h,保温结束后,全部试样均随炉冷却。

烧结后试样利用S-3400N型扫描电子显微镜(日本日立公司)进行组织结构观察。

烧结后试样依据式(1)计算体积收缩率

$$\Delta V = \frac{V_1 - V_2}{V_1} \quad (1)$$

式中, $V_1$ 为烧结前体积, $\text{mm}^3$ ; $V_2$ 为烧结后体积, $\text{mm}^3$ 。

依据式(2)计算烧失率

$$\Delta m = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \quad (2)$$

式中, $m_1$ 为烧结前质量,g; $m_2$ 为烧结后质量,g。

利用排水法,依据式(3)计算表观密度

$$d = \frac{m\rho}{m_1 - m_2} \quad (3)$$

式中, $m$ 为干燥空气中的质量,g; $m_1$ 为空气中的吊重,g; $m_2$ 为液体中的吊重,g; $\rho$ 为液体的密度, $\text{g}/\text{cm}^3$ 。

利用XJJD-15J电子筒支梁组合冲击试验机,测试其冲击韧性,利用HV-1000型显微硬度计测定其维氏显微硬度。

## 3 显微结构的分析

C型、S型试样在温度1250、1350、1450°C下烧结的显微结构分别如图1所示,放大倍数为1500倍。可以看出,随着温度的增加,C型、S型试样的气孔逐渐减少,变得规整,试样本身也更加致密。

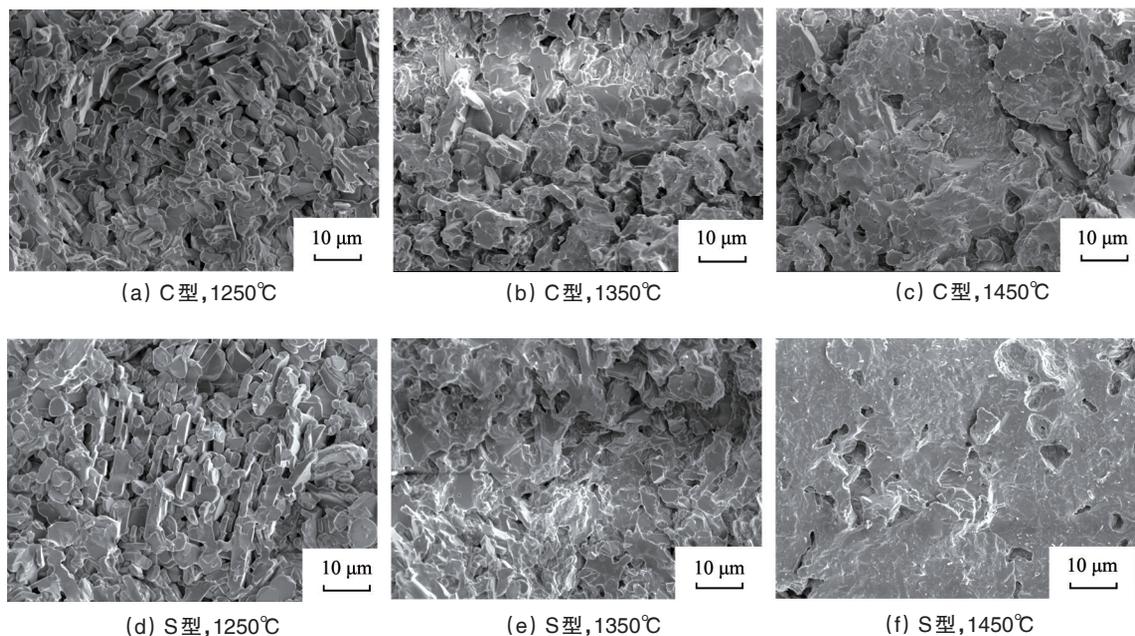


图1 C型、S型试样在不同温度烧结后显微结构

Fig. 1 Microstructure of samples sintered at different temperatures of C and S

C型试样在1250℃时,气孔数目多且粗大,颗粒相对独立,颗粒间充满孔隙。在1350℃时,气孔数目减少,颗粒结合在一起,气孔形状也逐渐变得规整。在1450℃时,试样变得致密,气孔数目明显减少,变得细小。

S型试样在1250℃烧结致密度较差,颗粒单独存在,呈链接状态的较少,气孔形状不规则。在1350℃时,试样致密程度明显好于1250℃试样。在1450℃时,气孔分布均匀,气孔形状规则的,且十分细小。相比C型1450℃的试样,S型1450℃的试样致密度相对更高。综上可知,提高烧结温度可以增加试样的致密度,减少气孔率,S型试样在相同条件下显微结构较为理想。

观察S试样在1450℃烧结后的剥落区和平滑区发现(图

2) 剥落区颗粒细小均匀,有明显的气孔,部分颗粒有融化的现象,黏结在一起;平滑区颗粒细小均匀,气孔分布不均匀;靠近剥落区的地方,气孔粗大且形状不规则;远离剥落区的地方,组织致密,只有少数气孔,并且气孔细小,明显小于剥落区气孔,基本上看不到晶粒;组织细小均匀,颗粒基本融化在一起,组织似玻璃态。孔洞形状不规则,甚至出现贯通气孔,这是由于采用了粉末冶金的方法,在主要组分的熔点以下进行烧结,才会出现孔隙;另外一些低熔点的物质存在熔融后填充气孔,烧结温度越高,熔融的物质就越多,孔隙越少。

对比烧结前后材料的显微结构(图3)可以看出,烧结前S型莫来石微晶粉末的粒径约为13 μm。烧结后,S型试样在1450℃烧结温度下颗粒的直径约为3.07 μm,颗粒细化。

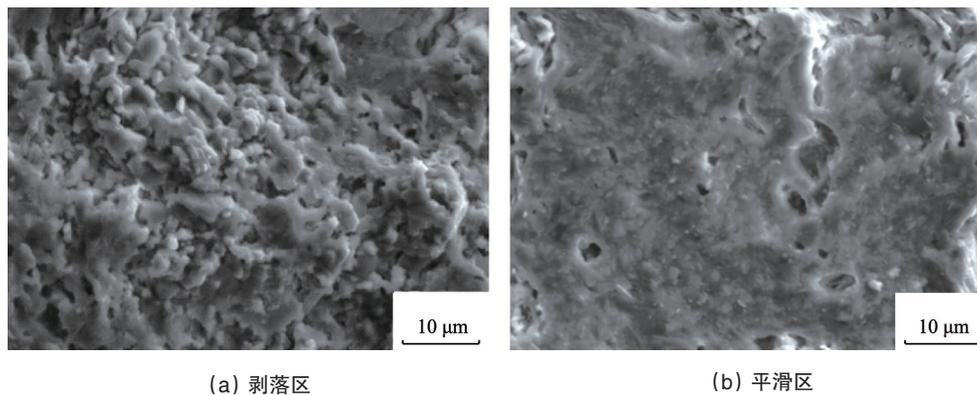
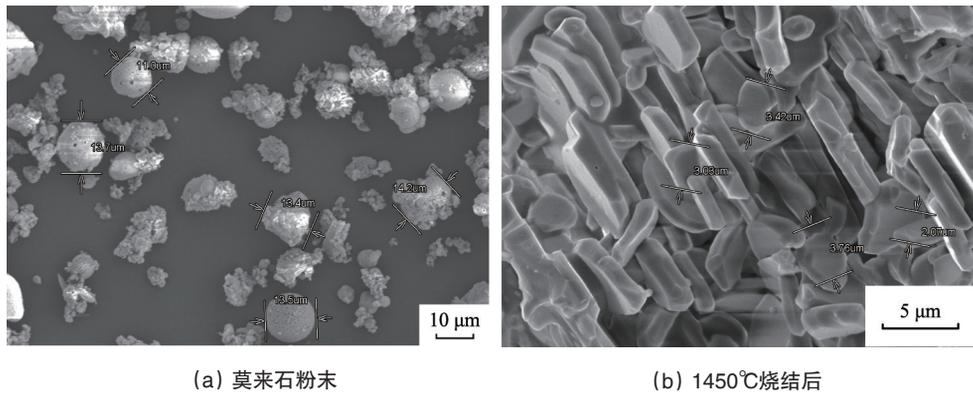


图2 S型试样在1450℃烧结的显微形貌

Fig. 2 Microstructure of S sample sintered at 1450℃



(a) 莫来石粉末

(b) 1450℃烧结后

图3 烧结前后S型试样的显微结构

Fig. 3 Microstructure of S sample before and after being sintered

#### 4 性能分析

测量烧结前后试样的质量与尺寸,通过计算,得出试样的体积收缩率、烧失率,并计算在每一烧结温度下试样体积收缩率、烧失率的平均值;使用电子冲击试验仪对试样进行

冲击试验,得到试样的冲击韧性,计算平均值;用冲击试验所得的一半试样,测量试样的维氏显微硬度,计算平均值;用测量硬度后的试样,测量试样的表观密度,计算平均值;计算结果见表2,试验结果为3个试样测试结果平均后的数据。

表2 C型、S型试样测量结果

Table 2 Measurement results of C and S samples

试样	温度/ ℃	体收缩率/ %	烧失率/ %	表观密度/ ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )	冲击韧性/ ( $\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2}$ )	维氏显微硬度/ HV
C型	1250	3.49	2.15	2.79	0.88	86.97
	1350	23.13	2.61	2.86	1.27	274.50
	1450	38.24	2.53	2.88	1.61	807.66
S型	1250	7.12	3.33	2.76	0.96	91.11
	1350	24.89	2.38	2.88	1.11	269.85
	1450	38.54	3.14	2.89	1.54	755.93

1) 试样体积收缩率的分析。从表2可以看出,在1250~1450℃之间,随着温度的升高,C型与S型的体收缩率均增加,试样的致密度提高。在1450℃时C型和S型试样收缩率都接近40%,在此温度时致密度最佳。在相同烧结温度下,S型的体积收缩率始终大于C型,这与S型中存在促进液相生成的CaO有关,加快了烧结速率,使试样致密度提高。上述结论和显微结构观察的规律吻合。

2) 试样烧失率的分析。从实验结果可以看出,随着烧结的进行,C型,S型试样质量都有了明显的减少,这是由于脱模剂液体石蜡和黏结剂水玻璃在烧结过程中挥发导致的。

3) 试样表观密度的分析。随烧结温度的增加,试样的表观密度均发生了增加,说明在试样体积收缩率和烧失率两个指标共同作用的过程中,对研究试样来说,质量和体积同时减小,密度反而增大,说明体积收缩作用比烧失作用略大。

4) 试样冲击韧性的分析。随着温度的升高,C型、S型的冲击韧性增加。1450℃时,两者的冲击韧性值最大。冲击韧性的大小与莫来石陶瓷的致密度有关,随着温度的增加,试样的气孔率减小了,试样收缩,冲击韧性增加。在1450℃,试样的冲击韧性值约1.5~1.6  $\text{kJ}/\text{m}^2$ 左右。C型试样的冲击韧性均大于S型,这与试样中成分有关。CaO对陶瓷材料具有降低机械强度的作用,S型中CaO的含量为1.92%远大于C型中CaO含量(0.18%)。因此烧结温度控制在1450℃制备的C型陶瓷材料的冲击韧性更好。

5) 试样维氏显微硬度的分析。C型、S型原材料制备的陶瓷材料的维氏显微硬度随烧结温度的上升而增加。在1450℃,维氏显微硬度出现明显的差异,达到最大值。试样硬度的大小与莫来石陶瓷的致密度有关,随着温度的增加,试样的气孔率减小,硬度增加。

## 5 结论

1) 通过显微结构和性能检测分析,粉煤灰提纯莫来石制备陶瓷材料最优烧结温度为 1450℃。

2) 显微结构分析显示,S型原材料制备的陶瓷材料在相同的制备条件下,致密度高于C型原材料制备的陶瓷材料。S型原材料制备的陶瓷材料以平滑区为主,颗粒基本上全部融化在一起,组织似玻璃态,孔洞形状不规则,存在贯通气孔;材料还存在少量剥落区,颗粒间存在一些孔隙。

3) 1450℃烧结条件下制备的陶瓷材料晶粒尺寸约为 3 μm,小于原材料颗粒尺寸,晶粒细化。

4) 在 1250~1450℃温度范围内,随着温度升高,制备的陶瓷试样的体收缩率增加,冲击韧性,维氏显微硬度均有明显的提高。在相同烧结温度下,S型的致密性始终优于C型,体收缩率大,推测S型中存在促进液相生成的成分,加快了烧结速率,促进试样致密度的提高。在 1250~1450℃温度范围烧结温,石蜡和水玻璃在试样烧结过程中挥发,试样收缩;随烧结的温度的增加,试样的表观密度均发生了增加,但变化很小;随烧结的温度的增加,S试样的冲击韧性始终低于C型,这与S型试样中CaO含量高有关。

### 参考文献 (References)

- [1] 李颖华, 黄剑锋, 曹丽云. 利用粉煤灰与铝矾土合成莫来石的研究[J]. 无机盐工业, 2010, 42(3): 48-50.  
Li Yinghua, Huang Jianfeng, Cao Liyun. Research on synthesizing mullite with fly ash and bauxite[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2010, 42(3): 48-50.
- [2] 王勤辉, 揭涛, 李小敏, 等. 反应气氛对不同煤灰烧结温度影响的研究[J]. 燃料化学学报, 2010, 38(1): 17-22.  
Wang Qinhui, Jie Tao, Li Xiaomin, et al. Experiments of the effects of reaction atmosphere on the coal ash sintering temperature[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2010, 38(1): 17-22.
- [3] 王勤辉, 景妮洁, 骆仲洪, 等. 灰成分影响煤灰烧结温度的实验研究[J]. 煤炭学报, 2010, 35(6): 1015-1020.  
Wang Qinhui, Jing Nijie, Luo Zhongyang, et al. Experiments on the effect of chemical components of coal ash on the sintering temperature [J]. Journal of China Coal Society, 2010, 35(6): 1015-1020.
- [4] 刘雪吟, 姜斌, 黄朝晖, 等. 以粉煤灰和赤泥为原料烧结陶瓷工艺与性能研究[J]. 硅酸盐通报, 2010, 29(1): 188-192.  
Liu Xueyin, Jiang Bin, Huang Zhaohui, et al. Properties and sintering behavior of ceramics used fly ash and red mud as raw materials[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2010, 29(1): 188-192.
- [5] Jung J S, Park H C, Stevens R. Mullite ceramics derived from coal fly ash[J]. Journal of Materials Science Letters, 2001, 20(12): 1089-1091.
- [6] 姜晓谦, 李金洪, 童玲欣, 等. 高铝粉煤灰制备莫来石晶须的实验研究[J]. 矿物岩石, 2010, 30(2): 33-37.  
Jiang Xiaoqian, Li Jinhong, Tong Lingxin, et al. Mullite whiskers derived from high-aluminium coal fly ash[J]. Journal of Mineralogy and Petrology, 2010, 30(2): 33-37.
- [7] 杨秀丽, 崔晓昱, 崔崇, 等. 托贝莫来石晶体的高温相变规律研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2013, 33(8): 2227-2230  
Yang Xiuli, Cui Xiaoyu, Cui Chong, et al. Study on high-temperature phase change of tobermorite[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2013, 33(8): 2227-2230
- [8] 江伟辉, 彭永烽, 刘健敏, 等. 非水解溶胶-凝胶法低温合成高纯莫来石粉体的研究[J]. 陶瓷学报, 2013, 34(2): 139-144.  
Jiang Weihui, Peng Yongfeng, Liu Jianmin, et al. Low temperature synthesis of high purity mullite powder via non-hydrolytic sol-gel method[J]. Journal of Ceramics, 2013, 34(2): 139-144.
- [9] 李颖华, 黄剑锋, 曹丽云. 利用粉煤灰漂珠合成莫来石的研究[J]. 非金属矿, 2009, 32(4): 29-33.  
Li Yinghua, Huang Jianfeng, Cao Liyun. Research on synthesizing mullite with fly ash floating bead[J]. Non-Metallic Mines, 2009, 32(4): 29-33.
- [10] 刘成长. 粉煤灰提取氧化铝和二氧化硅的新工艺[J]. 粉煤灰综合利用, 2008, 1(4): 32-35.  
Liu Chenchang. New technology for extraction alumina and silicon dioxide from fly ash[J]. Fly ash comprehensive utilization, 2008, 1(4): 32-35.
- [11] 陈江峰, 邵龙义, 魏思民. 利用高铝粉煤灰合成莫来石的实验研究[J]. 矿物学报, 2008, 28(2): 191-195.  
Chen Jiangfeng, Shao Longyi, Wei Simin. Experimental study of synthesizing mullite from high-alumina fly coal ash [J]. Acta Mineralogica Sinica, 2008, 28(2): 191-195.
- [12] 陈江峰, 邵龙义, 魏思民. 高铝粉煤灰合成莫来石的SEM和XRD研究[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2007, 26(2): 144-148.  
Chen Jiangfeng, Shao Longyi, Wei Simin. Research on mullite synthesized from high-alumina fly ash by SEM and XRD[J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 2007, 26(2): 144-148.
- [13] 陈江峰, 邵龙义, 于利锋. 准格尔电厂高铝粉煤灰直接制备M50莫来石的实验研究[J]. 矿物岩石, 2008, 28(1): 17-20.  
Chen Jiangfeng, Shao Longyi, Yu Lifeng. Preparation of M50 mullite derived directly from high-alumina fly ash: A case study for the jungar power plant in inner mongolia, northern China[J]. Journal of Mineralogy and Petrology, 2008, 28(1): 17-20.
- [14] 陈冬, 陈南春. 莫来石的研究进展[J]. 矿产与地质, 2004, 18(1): 52-54.  
Chen Dong, Chen Nanchun. Research progress of mullite[J]. Mineral Resources and Geology, 2004, 18(1): 52-54.
- [15] Park Y M, Yang T Y, Yoon S Y, et al. Mullite whiskers derived from coal fly ash[J]. Materials Science and Engineering: A, 2007, 454(25): 518-522.
- [16] 戴金辉, 葛兆明. 无机非金属材料概论[M]. 2版. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 2004: 93-95.  
Dai Jinhui, Ge Zhaoming. An introduction to inorganic non-metallic materials[M]. 2nd ed. Harbin: Harbin Institute of Technology Press, 2004: 93-95.

(编辑 田恬)