

利用低品位铝质岩制备镁铝尖晶石陶瓷*

石秀林^{1,2,3}, 张杰^{1,2,3*}, 张玉松^{1,2,3}, 马克玉^{1,2,3}

(1. 贵州大学矿业学院, 贵州 贵阳 550025; 2. 贵州省非金属矿产资源综合利用重点实验室, 贵州 贵阳 550025; 3. 贵州省优势矿产资源高效利用工程实验室, 贵州 贵阳 550025)

摘要:以贵州修文地区某低品位铝质岩为主要原料,采用高温烧结制备镁铝尖晶石陶瓷。研究分析了原料的配比、烧结制品,并对其抗压、抗折性能及吸水率进行测定。试验结果表明,烧结温度为1 200 ℃,试验最佳质量配比为低品位铝质岩 60.86%、高岭土 28.68%、石英 2.46%、白云石粉 8%,其吸水率为 0.4%、抗压强度为 49.1 MPa、抗折强度为 8.2 MPa。XRD 测试分析:试样的主要成分为镁铝尖晶石 ($MgAl_2O_4$)、尖晶橄榄石 (Mg_2SiO_4)、石英 (SiO_2),三者比例分别为 55%、25%、20%。

关键词:低品位铝质岩;镁铝尖晶石陶瓷;力学性能;烧结

中图分类号:TD926.4⁺2 文献标识码:A 文章编号:1001-0076(2018)05-0121-05

DOI:10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2018.03.033

Synthesis of Magnesia Spinel Ceramics from Low Grade Aluminite

SHI Xiulin^{1,2,3}, ZHANG Jie^{1,2,3*}, ZHANG Yusong^{1,2,3}, MA Keyu^{1,2,3}

(1. Mining College, Guizhou University, Guiyang 50025, China; 2. National & Local Joint Laboratory of Engineering for Effective Utilization of Regional Mineral Resources from Karst Areas, Guiyang 550025, China; 3. Guizhou Engineering Lab of Effective Utilization of Regional Mineral Resources, Guiyang 550025, China)

Abstract: The low grade aluminous rocks in Guizhou Xiuwen area were used as the main raw materials to prepare magnesia spinel ceramics by high temperature sintering. The ratio of raw materials and the sintered products were studied and analyzed. Then the compression, bending resistance and water absorption were measured. The experimental results showed that the sintering temperature was 1 200 ℃. The best proportions of raw materials were 60.86% low grade aluminum rock, 28.68% kaolin, 2.46% quartz, and 8% dolomite powder. The water absorption of ceramics was 0.4%, the compressive strength was 49.1 MPa, and the flexural strength was 8.2 MPa. The analysis results of XRD indicated that the main compositions of the sample were magnesium - alumina spinel ($MgAl_2O_4$), pointe olivine (Mg_2SiO_4) and quartz (SiO_2) with proportions of 55%, 25% and 20%, respectively.

Key words: low grade aluminous; magnesia spinel ceramics; mechanical properties; sintering

贵州铝土矿资源丰富,仅贵州修文县已探明的铝土矿资源储量就达1亿t^[1]。铝土矿开采过程中,20%~30%碎矿以及低品位铝土矿也就是常说的铝质岩被遗弃,资源利用率很低,矿石未能得到综合利用^[2]。低品位铝质岩的主要化学成分有 Al_2O_3 、

SiO_2 、 Fe_2O_3 、 FeO 和 TiO_2 等。近几年来低品位铝土矿资源得到人们的重视,一些学者也在对低品位铝质岩资源综合利用进行研究。侃元等以低品位铝质岩为原料,采用高温烧结制备抗压强度为15.2 MPa耐火砖^[3];徐旭等利用铝质岩,制备出抗压强度为

* 收稿日期:2018-02-26

基金项目:贵州省科技厅省校联合基金(黔科合 LH 字[2014]7656);国家自然科学基金(51164004)

作者简介:石秀林(1988-),贵州毕节人,在读硕士研究生,主要从事矿物材料加工与利用研究。

通信作者:张杰(1955-),山东费县人,教授,博士,主要从事矿物材料及应用矿物学研究,E-mail:zhj59106@163.com。

113.4 MPa 矿物聚合物^[4]。

镁铝尖晶石作为一种高级耐火材料已经得到广泛使用,但它只作为一种主要矿物组分存在于耐火材料中,且含量一般低于 60%^[5-6]。制备尖晶石陶瓷材料的原料一般采用 Al₂O₃ 和轻烧氧化镁粉。Sarkar R 等^[7]利用煅烧过的氢氧化镁和氢氧化铝为原料,在 1 550 ~ 1 750 °C 合成相对密度为 91% 的镁铝尖晶石;Cunhan 和 Bradt^[8]以 Al₂O₃ - MgO - SiO₂ 三元系统相图为基础,利用耐火黏土与水镁石在 1 700 °C 以下合成出含少量镁橄榄石的镁铝尖晶石;李小明等^[9]以金属铝粉与 MgO 为起始原料,采用自蔓延高温合成法合成了高纯镁铝尖晶石制品;黄宏等研究了 LiCoO₂ 合成粉体过程对镁铝尖晶石陶瓷的侵蚀影响,结果表明经历 10 次的 LiCoO₂ 粉体合成过程后,镁铝尖晶石陶瓷的平均被侵蚀深度仅约 100 μm;徐晓虹等采用原位合成技术制备了镁铝尖晶石 - 堇青石复相陶瓷,其体积密度为 2.59 g/cm³、抗折强度为 114.12 MPa。合成镁铝尖晶石陶瓷的原料很多,但利用低品位铝质岩制备镁铝尖晶石陶瓷却鲜有报道。

低品位铝质岩成分比较复杂,其中含有少量的 TiO₂、Cr₂O₃。研究表明,TiO₂、Cr₂O₃ 可以作为镁铝尖晶石陶瓷生产中的添加剂,TiO₂ 对促进镁铝尖晶石烧结过程中的致密化效果好,Cr₂O₃ 也有一定的促致密化效果^[10]。利用低品位铝质岩制备尖晶石陶瓷不仅可以充分利用铝土资源,也为尖晶石陶瓷制备寻找新原料提供思路。

1 样品性质及试验

1.1 低品位铝质岩的化学成分分析

试验原料:贵州修文地区某低品位铝质岩,德州润昕实验仪器有限公司纯度为 99% 的高岭土,胜利石英砂厂纯度为 99.34% 的石英砂,广州拓亿贸易有限公司纯度为 99% 白云石。

低品位铝质岩化学多元素分析、XRD 测试结果分别见表 1、表 2 和图 1。

表 1 试样化学多元素分析结果 /%

Table 1 Results of chemical multielement analysis

| 成分 | Al ₂ O ₃ | SiO ₂ | Fe ₂ O ₃ | CaO | MgO | K ₂ O |
|----|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|------------------|-------------------|
| 含量 | 40.60 | 38.50 | 1.71 | 0.21 | 1.84 | 2.11 |
| 成分 | Li ₂ O | Cr ₂ O ₃ | SO ₃ | P ₂ O ₅ | TiO ₂ | Na ₂ O |
| 含量 | 0.12 | 0.02 | 0.08 | 0.04 | 1.76 | 0.11 |

注:由澳实分析检测(广州)有限公司检测。

表 2 铝质岩 XRD 分析结果 /%

Table 2 Results of XRD analysis of aluminum rock

| 矿物组成 | 一水硬铝石 | 高岭石 | 锐钛矿 |
|------|-------|-----|-----|
| 含量 | 43 | 52 | 5 |

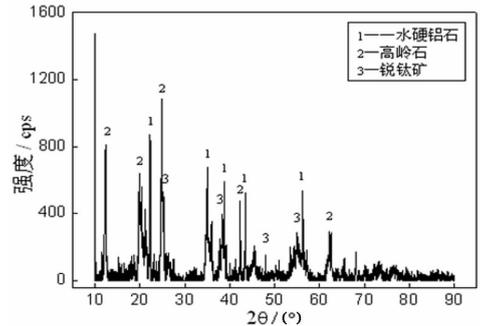


图 1 铝质岩的 XRD 谱线

Fig. 1 XRD results of aluminite

由表 1 和表 2 可以得出,低品位铝质岩的主要矿物组成为一水硬铝石和高岭石,还有少量的锐钛矿;主要化学成分为 Al₂O₃、SiO₂, Al₂O₃ 含量为 40.6%、SiO₂ 含量为 38.5%。

1.2 试验设备

贵阳探矿机械厂颚式破碎机 PE - 40 × 80F、贵阳探矿机械厂磨矿圆盘粉碎机 XSP - Φ150、珠海绿磁科技有限公司手持搅拌器 CX - 6610、混凝土振动台、快速节能箱式电阻炉 (SGM2853G)、JYS - 2000A 数显式建材压力试验机、XRD、Hitachi S - 3400N 扫描电镜及 EDAX - 204B for Hitachi S - 3400B 能谱仪。

1.3 坯料配方及样品制备

试验以贵州修文地区某低品位铝质岩为主要原料,根据日用陶瓷 Al₂O₃ 和 SiO₂ 理论百分含量,按一定质量配比添加高岭土、石英砂和白云石。铝质岩、高岭土、石英砂、白云石原料配比如表 3,依据试验配方表 3 将原料研磨至 -0.075 mm,加水(质量比) 6% ~ 8%,然后充分混合均匀,用模具注浆成型。

表 3 镁铝尖晶石陶瓷坯料的配方表 /%

Table 3 Formula of magnesium - aluminum spinel ceramic billet

| 试样 | 铝质岩 | 高岭土 | 石英砂 | 白云石 |
|----|-------|-------|------|-----|
| 1 | 63.50 | 29.93 | 2.57 | 4 |
| 2 | 62.18 | 29.30 | 2.52 | 6 |
| 3 | 60.86 | 28.68 | 2.46 | 8 |
| 4 | 59.54 | 28.05 | 2.41 | 10 |

1.4 烧结试验

将成型的样品放入快速节能箱式电阻炉 (SGM2853G) 内,同时样品旁边对应放入三角锥控

制温度。按照配方表分别制成 1#、2#、3#、4# 陶瓷坯料样品。根据前期试验设定烧成温度为 1 200 ℃。设定烧制加温程序:0 ~ 200 ℃ 设定升温时间为 1 h, 在 200 ~ 450 ℃ 设定为 1 h, 450 ~ 650 ℃ 设定为 1 h, 650 ~ 870 ℃ 设定为 1 h, 870 ~ 1 200 ℃ 设定为 1 h, 在 1 200 ℃ 保温 1 h 然后随炉降低至室温取出制备完好的镁铝尖晶石陶瓷样品。图 2 为烧制曲线。

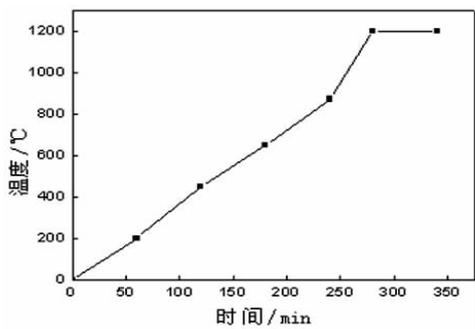


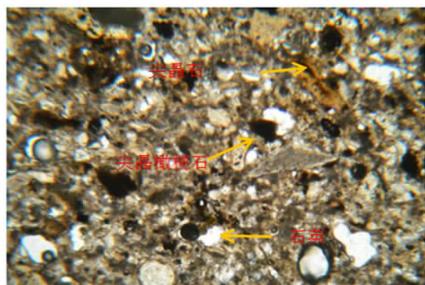
图 2 镁铝尖晶石陶瓷烧制曲线

Fig. 2 Burning curve of magnesium - aluminum spinel ceramics

2 结果与讨论

2.1 镁铝尖晶石陶瓷显微镜下矿物组成特征

从图 3 可知在高温下有镁铝尖晶石 ($MgAl_2O_4$)、尖晶橄榄石 (Mg_2SiO_4) 生成。镁铝尖晶石成网状分布构成基底的支撑结构。尖晶橄榄石成细微状分散在基质矿物中。白色颗粒石英 (SiO_2) 填充在网状结构中,这对陶瓷的强度、韧性有很大的影响。



单偏光 10 × 20

图 3 镁铝尖晶石陶瓷显微镜照片

Fig. 3 Microscopes of magnesium - aluminum spinel ceramics

2.2 镁铝尖晶石陶瓷矿物组成特征分析

选择力学性能最好的 3 号陶瓷试样 XRD 测试分析,其结果如图 4 所示。陶瓷的主要矿物组成为镁铝尖晶石 ($MgAl_2O_4$)、石英 (SiO_2)、尖晶橄榄石 (Mg_2SiO_4),三者比例分别为 55%、25%、20%。

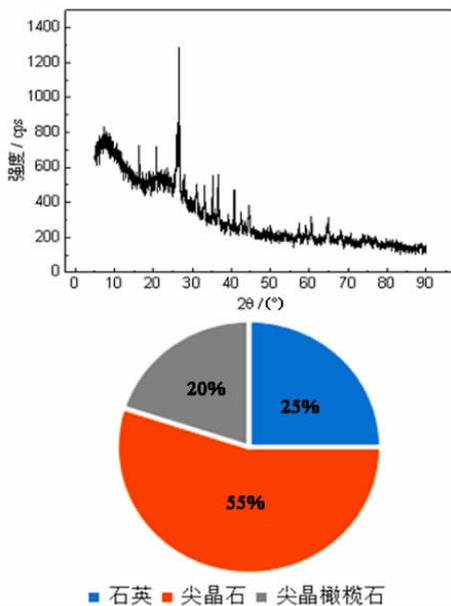
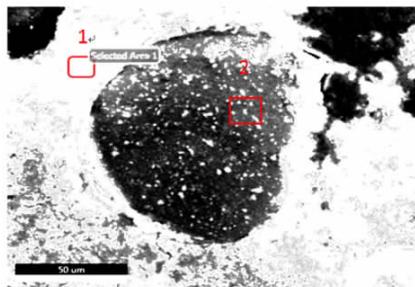


图 4 镁铝尖晶石陶瓷 XRD 衍射分析

Fig. 4 XRD diffraction analysis of magnesium - aluminum spinel ceramics

2.3 镁铝尖晶石陶瓷扫描电镜分析

由图 5、图 6 中可知,图中测点 1 区域处表示陶瓷管中亮白色部分为镁铝尖晶石和尖晶橄榄石,其能谱测试数据表明化学组分分别为 ($MgAl_2O_4$)、(Mg_2SiO_4)。图中测点 2 区域处表示灰色部分成分比较复杂:镁铝尖晶石 ($MgAl_2O_4$)、莫来石 ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$)、钙长石 ($CaAl_2Si_2O_7$)、石英 (SiO_2)。尖晶石和尖晶橄榄石紧密结合,形成网状结构,其网状结构中充填有莫来石、石英等矿物有效的分散传至网状结构孔隙间的力,其结果是使陶瓷的力学强度增大。



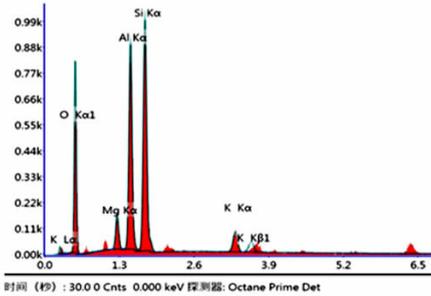
单偏光 10 × 20

图 5 镁铝尖晶石陶瓷的扫描电镜图

Fig. 5 Microscopes of magnesium - aluminum spinel ceramics

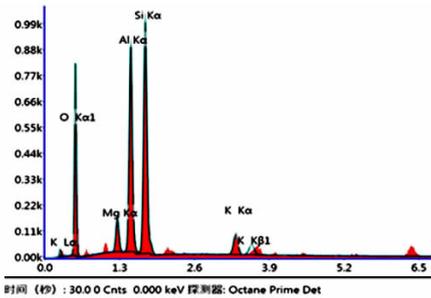
2.4 抗折测试

陶瓷材料的抗折强度是指耐火陶瓷材料受到弯曲负荷的作用而破坏时的极限应力,多数作为检测和考察建筑材料及陶瓷材料等材料的指标。一般常



| Element | Wt / % | At / % |
|---------|------------|--------|
| O K | 43.56 | 57.42 |
| MgK | 3.57 | 3.09 |
| AlK | 20.29 | 15.86 |
| SiK | 28.64 | 21.50 |
| K K | 3.94 | 2.13 |
| Matrix | Correction | ZAF |

图6 测点1能谱分析谱线图及结果
Fig. 6 Spectral lines of point 1



| Element | Wt / % | At / % |
|---------|------------|--------|
| O K | 44.66 | 59.75 |
| MgK | 2.00 | 1.76 |
| AlK | 18.16 | 14.41 |
| SiK | 23.21 | 17.69 |
| CaK | 11.97 | 6.39 |
| Matrix | Correction | ZAF |

图7 测点2能谱分析谱线图及结果
Fig. 7 Spectral lines of point 2

见的方法有三点抗折法和四点测试法。三点测试法相对于四点测试法比较简单,因而三点测试法常被用来测试材料的抗折强度。本论文采用CSS-2210型万能试验机进行力学试验。计算公式:

$$\sigma = 3pL/2bh^2 \quad (1)$$

式中: σ 为抗折强度,MPa; L 为试样支架两点间的距离,mm; p 为试样断裂时的最大载荷,N; b 为试样的宽度,mm; h 为试样的高度,mm。表4为试样的抗折强度测试结果。

表4 试样抗折强度测试结果
Table 4 Flexural strength of the samples

| 编号 | 折断时的最大压力/N | 抗折强度/MPa |
|----|------------|----------|
| 1 | 2 438.8 | 5.7 |
| 2 | 2 657.8 | 6.2 |
| 3 | 3 295.7 | 8.2 |
| 4 | 2 820.3 | 6.6 |

2.5 抗压强度测试

陶瓷材料的抗压强度是指陶瓷材料受压力时所能承受的强度极限应力。抗压强度是陶瓷材料的一个重要指标,可以利用抗压强度设置构件预应力,从而使材料在使用时承受拉伸负荷能力有所增加^[11]。计算公式:

$$R_{压} = P/A \quad (2)$$

式中: $R_{压}$ 为抗压强度,MPa; P 为作用在材料承接面的最大压力,kN; A 为承接面的面积, cm^2 。用以上方法测试的结果如表5。

表5 试样抗压强度测试结果
Table 5 Compressive strength of the samples

| 编号 | 压碎时的最大压力/kN | 抗压强度/MPa |
|----|-------------|----------|
| 1 | 25.6 | 16.0 |
| 2 | 28.7 | 17.9 |
| 3 | 78.6 | 49.1 |
| 4 | 40.5 | 25.3 |

表4、表5结果表明:3号样品的抗压抗折的效果最好,抗压强度为49.1 MPa,抗折强度为8.2 MPa。

2.6 吸水率测试

吸水率是检测陶瓷性能不容忽视的指标,陶瓷烧结程度及致密性与吸水率直接相关,吸水率越小,烧结程度和致密性就越好,相对的抗污能力就越好^[12]。按国标《GB/T 3810.3—2006》测定试样的吸水率,具体试验方法:将试样放入电热鼓风干燥箱中,在温度为105℃条件下干燥至质量不再变化,称重记为 M_1 ;然后将试样放入清水中煮沸2h,浸泡并冷却至室温,取出试样用湿毛巾擦干,快速称重记为 M_2 ,带入公式(3)即可得出吸水率。

计算公式:

$$E = [(M_2 - M_1)/M_1] \times 100\% \quad (3)$$

式中: E 为吸水率,%; M_1 为干重,g; M_2 为吸水后的质量,g。由以上的测试方法所得的结果如表6。

根据标准GB 4100—2006规定,炻瓷砖吸水率为0.5%~3%,瓷质砖吸水率 $\leq 0.5\%$ 。从表6中可以看出,1号和2号样品的吸水率达到炻瓷砖的标

表6 试样吸水率测试结果

Table 6 Water absorption rate of the samples

| 编号 | 干重/g | 湿重/g | 吸水率/% |
|----|-------|-------|-------|
| 1 | 83.15 | 83.88 | 0.88 |
| 2 | 93.43 | 93.97 | 0.58 |
| 3 | 59.44 | 59.68 | 0.4 |
| 4 | 85.12 | 85.47 | 0.41 |

准,3号 and 4号试样吸水率达到瓷质砖标准。在生产控制中,可通过测定陶瓷材料吸水率来预测陶瓷产品的性能^[13]。

从表4~表6可以看出,3号陶瓷试样抗压强度、抗折强度最高,吸水率最低。试验的最佳配比为低品位铝质岩 60.86%、高岭土 28.68%、石英砂 2.46%、白云石 8%。

3 结论

(1) 试验原料铝质岩的主要矿物组成为一水硬铝石和高岭石,还有少量的锐钛矿;主要化学成分为 Al_2O_3 、 SiO_2 , 含量分别为 40.6%、38.5%。

(2) 通过试验得出较优配方为低品位铝质岩 60.86%、高岭土 28.68%、石英砂 2.46%、白云石 8%,在此基础上,陶瓷样品的抗折强度、抗压强度和吸水率分别为 8.2 MPa、49.1 MPa 和 0.4%。

(3) 对力学性能最好的 3 号试样 XRD 测试分析,试样主要矿物组成为镁铝尖晶石 (MgAl_2O_4)、石英 (SiO_2)、尖晶橄榄石 (Mg_2SiO_4),三者比例分别为 55%、25%、20%。扫描电镜配合能谱分析,镁铝尖晶石与尖晶橄榄石紧密结合,形成网状结构,网状结构中充填有莫来石、石英等矿物增加了陶瓷的力学强度。

参考文献:

- [1] 聂爱国,谢宏. 峨眉山玄武岩浆与贵州高神煤成因研究[J]. 煤田地质与勘探, 2004, 32(1): 8-10.
- [2] 冯聪,薛亚洲. 我国铝资源开发利用现状及综合利用对策建议[J]. 矿产保护与利用, 2013(3): 55-58.
- [3] 倪元,张杰. 利用低品位铝质岩制备耐火砖的试验研究[J]. 现代矿业, 2010(12): 108-109.
- [4] 王建蕊,张杰,李琼琼,等. 铝质岩制备矿物聚合物材料的实验研究[J]. 硅酸盐通报, 2014(9): 2212-2216.
- [5] Teore,常亮. 用于耐火材料的镁铝尖晶石[J]. 耐火与石灰, 1989, 14(7): 18-22.
- [6] 江副正信. 尖晶石的特性及在耐火材料中的应用[J]. 耐火与石灰, 1991(10): 21-26.
- [7] Sarkar R, Das S K, Banerjee G. Calcination effect on magnesium hydroxide and aluminium hydroxide for the development of magnesium aluminate spinel[J]. Ceramics international, 2000, 26(1): 25-28.
- [8] Cunha Duncan F N, Bradt R C. Synthesis of magnesium aluminate spinels from bauxites and magnesias[J]. Journal of the American ceramic society, 2010, 85(12): 2995-3003.
- [9] 李小明,杨志红. 自分散低温烧成镁铝尖晶石制品的研究[J]. 陶瓷工程, 1997, 31(1): 6-9.
- [10] 黄宏,黄朝晖,房明浩,等. LiCoO_2 合成过程对镁铝尖晶石陶瓷侵蚀的研究[J]. 硅酸盐通报, 2011, 30(3): 515-518.
- [11] Sarkar R, Das S K, Banerjee G. Effect of additives on the densification of reaction sintered and presynthesised spinels[J]. Ceramics international, 2003, 29(1): 55-59.
- [12] 徐晓虹,刘鑫坤,吴建锋,等. 原位合成镁铝尖晶石-堇青石复相陶瓷的研究[J]. 武汉理工大学学报, 2016, 38(3): 15-22.
- [13] 钦征骑. 新型陶瓷材料手册[J]. 江苏陶瓷, 2005(3): 45.
- [14] 《陶瓷墙地砖生产》编写组. 陶瓷墙地砖生产[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 1983.
- [15] 汪德宁,徐颖,徐东,等. 金属间化合物 FeAl 与 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的界面润湿行为及合金元素 Y 和 Nb 的作用[J]. 材料科学与工艺, 1996(1): 5-9.

引用格式:石秀林,张杰,张玉松,等. 利用低品位铝质岩制备镁铝尖晶石陶瓷[J]. 矿产保护与利用, 2018(5): 121-125.

SHI Xiulin, ZHANG Jie, ZHANG Yusong, et al. Synthesis of magnesia spinel ceramics from low grade aluminite[J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2018(5): 121-125.

投稿网址: <http://kcbh.cbpt.cnki.net>

E-mail: kcbh@chinajournal.net.cn

(上接第 120 页)

[16] Singh V, Venugopal R, Banerjee P K, et al. Effect of morphology on breakage and liberation characteristics of minerals

and coal[J]. Minerals and metallurgical processing, 2014, 31(4): 186-192.

引用格式:侯新凯,张锦,王志江,等. 不同粉碎机理的钢渣中 RO 相解离性能[J]. 矿产保护与利用, 2018(5): 115-120, 125.

HOU Xinkai, ZHANG Jin, WU Zhijiang, et al. Comparison of different breakage mechanisms in terms of RO phase liberation properties in steel slag[J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2018(5): 115-120, 125.

投稿网址: <http://kcbh.cbpt.cnki.net>

E-mail: kcbh@chinajournal.net.cn