

# 郑州巩义红黏土的工艺性能研究

封鉴秋<sup>1</sup> 马成良<sup>1,2</sup> 李素平<sup>1,2</sup> 贾晓林<sup>1</sup> 岳海军<sup>1</sup>

(1 郑州大学材料科学与工程学院 郑州 450052; 2 郑州大学高温材料研究所, 郑州 450052)

**摘要** 以郑州巩义天然红黏土为研究对象,利用X射线衍射分析、X荧光光谱分析和激光粒度仪研究了黏土的矿物组成、化学组成和颗粒组成;利用综合热分析仪研究了黏土加热过程的变化;通过不同煅烧温度点黏土的气孔率和收缩率的变化研究黏土的烧成收缩、烧结温度和烧结范围;同时也研究了黏土的可塑性、结合性、触变性及干燥性能等。实验结果表明:该天然红黏土矿物属于高硅铁黏土矿物,不同矿点成分波动不大,主要由伊利石、石英及赤铁矿组成。具有制作建筑陶瓷材料的工艺性能,适合于建筑材料方面的应用。

**关键词** 红黏土 工艺性能 应用

**中图分类号:** TQ174.4; TD985 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-8098(2009)01-0042-03

## Investigation on the Technologic Properties of Red Clay from Zhengzhou

Feng Jianqiu<sup>1</sup> Ma Chengliang<sup>1,2</sup> Li Suping<sup>1,2</sup> Jia Xiaolin<sup>1</sup> Yue Haijun<sup>1</sup>

(1 School of Materials Science and Engineering zhengzhou university, Zhengzhou 450052; 2 High Temperature Ceramics Institute, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052)

**Abstract** The mineral composition, chemical composition, granulometric composition and the changes during the heating process of the red clay have been investigated by means of XRD, X-ray spectrofluorimetry analysis, laser particle size analyzer and TG-DTA. The sintering shrinkage, sintering temperature and sintering range have been investigated by means of apparent porosity and shrinkage of the red clay at different temperatures. The plasticity, binding property, thixotropy and drying property have been investigated too. The results show that the red clay is a kind of high silicon ferro mineral made up of ledikite, quartz and hematite mineral. The compositions of the red clay deposited at different mineral sites are almost the same. The red clay possessing some technologic properties can be used in making ceramic materials and building materials.

**Key words** red clay technological properties applications

黏土矿物是陶瓷生产的主要原料之一,但优质黏土矿物-高岭土除了用于生产陶瓷之外,也广泛应用于造纸、塑料、橡胶、化工、电子、涂料、耐火材料等领域。近年来,随着优质黏土矿物的减少和市场竞争的加剧,如何利用廉价劣质黏土资源,降低生产成本逐步引起企业的关注。郑州巩义有一种红色黏土状矿物,储量较大,但由于对该原料的性能还不了解,目前还没有进行开采利用。本文对该红黏土矿几个不同矿点所取的原料进行了成分、矿相及工艺性能的测试和分析,为该黏土的开发利用提供了大量性能数据,也获得了该红黏土矿可制作陶瓷材料的应用方向。

### 1 实验

对在不同矿点所取的红黏土,进行一系列分析和工艺性能实验。利用 ARL9400 型 X 射线荧光光谱仪分析 4 个矿点样品的化学组成;利用 Philips X-Pert 型 X 射线衍射仪分析 1 号和 2 号样品的矿物组成;利用 Mastersize2000 型激光粒度仪分析样品的颗粒组成;利用 Netzsch STA449C 型综合热分析仪研究黏土的加热过程变化;采用常规实验方法,测定黏土的可

重和容重;通过以能够形成可塑性泥团时所加入标准石英砂的数量及干后抗折强度来测定黏土的结合力和结合强度;通过测定黏土黏度和稠化度来表征黏土泥浆的流动性和触变性;通过测定不同温度下焙烧试样的气孔率和收缩率绘制气孔率、收缩率-温度曲线,根据曲线确定黏土的烧结温度和烧结范围。

### 2 结果与讨论

2.1 化学成分分析 利用 X 射线荧光光谱仪分析了 4 个矿点所取样品的化学组成,1 号和 2 号结果与各地伊利石化学组成比较,见表 1。

表1 各地伊利石化学组成比较(wt%)

产地	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	MgO	CaO	MnO	烧失
巩义 1 号	56.01	22.82	11.70	0.68	3.11	0.36	1.23	3.6	0.039	5.74
巩义 2 号	57.50	24.32	10.81	0.80	3.73	0.48	1.31	0.6	0.111	5.61
陕西彬县	68.50	22.09	10.74	0.54	3.44	0.02	3.52	0.33	—	—
甘肃镇源	48.12	22.77	10.25	0.64	3.75	0.14	3.63	0.30	—	—
江西乐平	64.93	21.38	1.02	0.80	1.55	0.20	—	0.62	0.20	8.73
宁夏中卫	49.21	26.81	0.68	0.63	3.34	2.31	0.40	0.28	—	—

由表 1 可知:该黏土组成与伊利石成分相似。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的含量略偏低, SiO<sub>2</sub> 的含量略偏高。K<sub>2</sub>O 氧化

收稿日期: 2008-10-14

物含量较高,可降低陶瓷的烧成温度,节约能源,降低成本。 $Fe_2O_3$  的含量较高,故只适合做建筑陶瓷材料。

2.2 矿物组成分析 对不同矿点的黏土进行XRD分析,其结果如图1所示。从图1可看出,1号和2号两个矿点的黏土矿物组成基本一致,主要是含铁的伊利石类黏土矿物和一定量的石英矿物及少量的赤铁矿,因此,其可塑性不会太好,但收缩可能较小。XRD分析结果和化学成分分析基本一致,化学分析中的 $K_2O$ 主要存在于伊利石矿物中, $SiO_2$ 主要存在于石英矿物和伊利石黏土矿物中, $Fe_2O_3$ 主要存在于赤铁矿和伊利石矿物中。

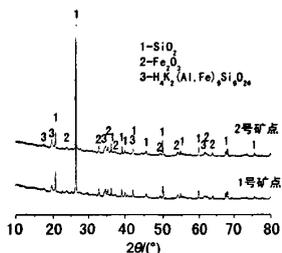


图1 不同矿点黏土的XRD图谱

2.3 粒度组成分析 黏土的粒度组成由激光粒度仪测试,其粒度组成见表2。

表2 黏土的粒度分布表

粒径/ $\mu m$	微分分布/%	累积分布/%	粒径/ $\mu m$	微分分布/%	累积分布/%	粒径/ $\mu m$	微分分布/%	累积分布/%
2.12	0.00	0.00	8.14	0.10	0.22	31.3	11.12	26.36
2.50	0.00	0.00	9.64	0.19	0.41	37.1	16.88	43.24
2.96	0.00	0.01	11.41	0.35	0.76	43.9	21.70	64.94
3.51	0.00	0.01	13.50	0.64	1.40	52.0	20.69	85.63
4.15	0.01	0.02	15.98	1.17	2.57	61.5	11.61	97.24
4.91	0.02	0.04	18.91	2.14	4.71	72.8	2.63	99.87
5.81	0.03	0.06	22.4	3.83	8.54	86.1	0.13	100.00
6.88	0.06	0.12	26.5	6.69	15.24	101.9	0.00	100.00

由表2中数据可知,黏土的颗粒组成范围较大且颗粒较粗,2.96~22.4 $\mu m$ 的颗粒占8.54%,22.4~43.9 $\mu m$ 的颗粒占56.39%,43.9~61.5 $\mu m$ 的颗粒占32.3%,61.5~86.1 $\mu m$ 的颗粒占2.76%,黏土中99.87%的颗粒在72.8 $\mu m$ 以下,其粒度主要分布在30~60 $\mu m$ 之间。结合矿物组成可知,由于黏土中含有大量伊利石和较多石英矿物,所以颗粒较粗,其颗粒组成不像高岭土类黏土一样含有大量粒度在1~2 $\mu m$ 以下的颗粒<sup>[1]</sup>,导致巩义红黏土的可塑性较差。如果用于可塑法成型陶瓷产品,则需配合少量高塑性黏土。

2.4 综合热分析 图2是1号黏土的TG-DTA曲线,由图可知,在110 $^{\circ}C$ 附近,DTA曲线上108.7 $^{\circ}C$ 附近有一个吸热峰,对应TG曲线上2.22%的质量损

失,此温度点应该是黏土中吸附水的排除所致;在400~700 $^{\circ}C$ 之间,特别是在500 $^{\circ}C$ 附近质量损失比较多,有2.85%质量损失,此温度范围内发生的变化是黏土矿物中结构水的排除;随温度的继续升高,基本没有重量损失。在DTA曲线上,900 $^{\circ}C$ 附近有一放热峰,应该是黏土矿物分解形成尖晶石或一次莫来石的过程,在1342.2 $^{\circ}C$ 附近有一吸热峰,是形成二次莫来石所致。因黏土中杂质较多,故熔点降低。

对比该红黏土和伊利石类黏土的综合热分析图<sup>[1]</sup>,可知该红黏土的两个失重的温度区间和伊利石类黏土的非常相似,进一步说明了矿物组成分析的可靠性。

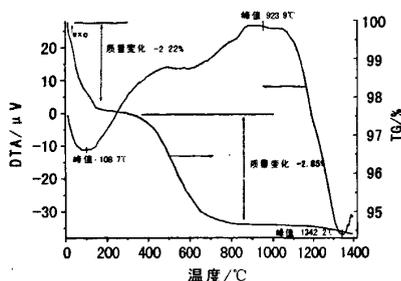


图2 黏土的DTA和TG曲线

2.5 黏土的工艺性能 该黏土原矿为深红色土状矿物,有灰白色和褐色斑状,片状杂质,莫氏硬度在1.5到2之间,容重为2.30g/cm<sup>3</sup>。

2.5.1 泥浆的流动性和触变性: 泥浆的流动性和触变性分别用泥浆的黏度和厚化度表征,用旋转黏度计测泥浆的绝对黏度,用恩氏黏度计测泥浆的相对黏度和厚化度。1号黏土测试结果见表3。

表3 黏土泥浆的性能

性能	$\tau_w$ /s	$\tau_{w,30}$ /s	相对黏度	$\tau_{30,30}$	$\tau_{30,60}$	厚化度	绝对黏度 /Pa·s
泥浆一 (加水玻璃)	25	49	1.96	50	67	1.34	2.55
泥浆二 (加 $Na_2CO_3$ )	25	53	2.12	54	72	1.33	2.65

由表3可知,加入水玻璃的泥浆的黏度比加入 $Na_2CO_3$ 的泥浆的黏度小,厚化度相当。说明对于不同的电解质,电解质的作用效果略有差异;电解质的加入和加入量对黏土泥浆的黏度和触变性也有很大影响。由实验数据可知该黏土流动性和触变性适合陶瓷注浆成型的要求<sup>[2]</sup>。

2.5.2 结合力: 将黏土和标准石英砂按一定比例(80:20,60:40,40:60)混合,将其制成泥团,考察其制成可塑泥团时所加入标准砂的数量及干后抗折强度。实验结果见表4。由实验数据可知该黏土的结合强度略偏低,只要配合少量软质黏土即可使用。

表4 黏土的结合性试验结果

黏土：标准砂	80：20	60：40	40：60
成型难易程度	容易成型	较易成型	尚可成型
干燥后抗折强度/MPa	1.56	1.12	0.86

2.6 高温性能

2.6.1 干燥收缩和烧成收缩：根据公式  $S_{干} = (L_0 - L_1) / L_0$ ,  $S_{烧} = (L_1 - L_2) / L_1$  计算干燥收缩率和烧成收缩率，其中  $S_{干}$ 、 $S_{烧}$  代表干燥收缩率和烧成收缩率<sup>[3]</sup>。

经实验测试可知， $L_1$  平均为 57.41mm， $L_2$  平均为 51.95mm，则黏土干燥收缩率为 4.31%，烧成收缩率为 9.51%，总收缩率为 13.42%，和伊利石类黏土的收缩接近，干燥和烧成收缩率均不大，在陶瓷坯体应用方面有一定的优势。

2.6.2 黏土的烧结温度和烧结范围：该黏土的气孔率—温度曲线和收缩率—温度曲线，见图 3。从图 3 可看出，从室温到 960℃，随温度的升高，收缩率缓慢增加，气孔率也在缓慢增加；在 960℃~1100℃ 之间，随温度增加，收缩率急剧增加，同时气孔率急剧下降，说明此时黏土开始烧结；在 1100℃~1160℃ 之间，随温度增加，收缩率和气孔率变化不太显著；1160℃ 以上，随温度增加，试样有收缩率降低，气孔率增大现象，说明高于 1160℃，试样有过烧现象。该黏土的开始烧结温度为 960℃，烧成温度范围是 1100℃~1160℃，只有 50℃ 左右。所以，该黏土的烧结温度比较低，有利于陶瓷产品的低温烧结，但该黏土的烧结温度范围比较窄，在工艺控制时需要注意。

3 结论

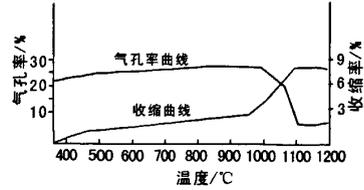


图 3 黏土的收缩率和气孔率与温度的关系曲线

1. 不同矿点所取的黏土的化学成分波动不大， $Al_2O_3$  的含量在 22.8%~25.0% 之间， $SiO_2$  的含量在 54.8%~58.1% 之间， $Fe_2O_3$ 、 $K_2O$  含量较高分别在 10.2%~11.7% 和 2.79%~3.73% 之间。黏土的矿物组成为伊利石类矿物、石英矿物和少量的赤铁矿。黏土呈褐红色。

2. 该黏土的干燥收缩率为 4.31%，烧成收缩率为 9.51%，总收缩率为 13.42%，灼减为 5.74%。有一定的结合力。该黏土的开始烧结温度为 960℃，烧成温度范围为 50℃，从 1100℃ 到 1160℃。该黏土的烧结温度比较低，烧结温度范围比较窄。

3. 该黏土具有制作陶瓷材料的工艺性能，由于铁含量高，适用于建筑陶瓷坯料、色料及色釉方面。

参考文献：

[1] 杜海清, 唐邵裘. 陶瓷原料与配方 [M]. 北京: 轻工业出版社, 1986.  
 [2] 李家驹. 日用陶瓷工艺学 [M]. 武汉: 武汉工业大学出版社, 1997.  
 [3] 轻工业部第一轻工业局. 日用陶瓷工业手册 [M]. 北京: 轻工业出版社, 1984.

(上接第 41 页) 体中 -O-Si-O-Al-O- 键断裂, 形成大量的硅溶胶和铝溶胶覆盖于矿渣表面。

2. 水化发展到 1d 时, 矿渣颗粒表面形成大量树枝状网络结构的地质聚合物; 随着龄期的延长, 这些网络体继续发展, 相互交错, 相互搭接, 形成网络更加密实, 28d 的抗压强度达 60.1MPa, 地质聚合物的微观形貌是由 20nm 左右的颗粒搭建的网络结构所组成。

3. 在水化早期, 随着玻璃体的大量解体, Ca、Si、Al、Na 不断溶出; 从水化 1d~28d 时, 尤其是在水化 3d 后, 各种主要元素的质量百分比趋于稳定, 表明水玻璃激发矿渣细粉已形成稳定的地质聚合物。

参考文献：

[1] KHATE D, CHAUDHARY R. Mechanism of geopolymerization and factors influencing its development: a review [J]. J Mater Sci, 2007, 42: 729-746.  
 [2] GARTNER E. Industrially interesting approaches to "low-CO<sub>2</sub>"

cement [J]. Cem. Concr Res, 2004, 34: 1489-1498.  
 [3] ROY D M. Alkali-activated cements opportunities and challenges [J]. Cem Concr Res, 1999, 29: 249-254.  
 [4] XU H, van DEVENTER J S J. Geopolymerization of multiple minerals [J]. Miner Eng, 2002, 15: 1131-1139.  
 [5] XU H, van DEVENTER J S J. The geopolymerization of aluminosilicate minerals [J]. Int J Miner Process, 2000, 59: 247-266.  
 [6] DAVIDOVITS J. Geopolymers inorganic polymeric new materials [J]. J Therm Anal, 1991, 37: 1633-1656.  
 [7] XU H, van DEVENTER J S J. The effect of metals on the formation of geopolymeric gels from alkali-feldspars [J]. Colloid Surf A, 2003, 216: 27-44.  
 [8] FENG D, TAN H, van DEVENTER J S J. Ultrasound enhanced geopolymerization [J]. J Mater Sci, 2004, 39: 571-580.  
 [9] CHENG T W, Chiu CHIU J P. Fire-resistant geopolymer produced by granulated blast furnace slag [J]. Miner Eng, 2003, 169: 205-210.  
 [10] DUSSON P, PROVIS J L, LUKEY G C, et al. Understanding the relationship between geopolymer composition, microstructure and mechanical properties [J]. Colloid Surf A, 2005, 269: 47-58.