

文章编号: 1000-5013(2008) 01-0017-05

山西翼城高炉渣在微晶玻璃中的应用

俞平利, 马拴锁

(华侨大学 材料科学与工程学院, 福建 泉州 362021)

摘要: 以山西翼城高炉矿渣为主要原料, 采用烧结法制备微晶玻璃. 利用差热分析仪(DTA)、扫描式电子显微镜(SEM)、X 射线粉末衍射仪(XRD), 研究矿渣微晶玻璃的成分、制备工艺, 以及对显微结构和性能等进行分析. 研究结果表明, 当基础玻璃化学组成(质量分数) 分别为 50% ~ 60% (SiO_2), 4% ~ 8% (Al_2O_3), 14% ~ 19% (CaO), 7% ~ 10% (MgO), 0. 7% (Fe_2O_3), 4% (Na_2O), 6% (K_2O) 时, 主晶相为透辉石, 高炉渣最大引入量达到 47. 35%, 最小量为 28. 06%, 可以获得性能良好的烧结型微晶玻璃.

关键词: 微晶玻璃; 矿渣; 烧结法; 主晶相; 透辉石

中图分类号: TQ 171. 73+ 3; X 757 文献标识码: A

近年来, 建筑装饰材料微晶玻璃因其色彩柔和、艳丽典雅、结构致密、纹理清晰、性能优异等特点而备受关注. 最初出现的是熔融法微晶玻璃, 其后为了降低成本, 出现了烧结法微晶玻璃^[1], 陶瓷-微晶玻璃复合板材的出现进一步促进了微晶玻璃的推广. 薄层微晶玻璃的存在问题和工艺的研究, 可能促使微晶玻璃在更广阔的领域得以应用^[2-3]. 目前, 我国工业废渣累计高达 70 亿 t 以上, 且具有数量大、类型多、性质复杂、化学成分不稳定等特点^[4]. 到目前为止, 我国对矿渣的利用明显不够广泛, 仅达 7% 左右, 而且主要停留在如水泥生产、铺路路基的使用等低价值利用领域^[5], 因此, 矿渣作为微晶玻璃原料的研究正逐步展开^[6-9]. 本文以山西省翼城县冶铁高炉渣为研究对象, 进行二次资源再利用的研究.

1 成分设计

1.1 原料选用

山西翼城高炉渣的主要特点是 Al_2O_3 , CaO 比较多, 因此配方设计中主要由炉渣引入 Al_2O_3 . 选用其他原料时, 选择 Al_2O_3 , CaO 较少的原料, 而由于石英在熔融时不易扩散, 而且为降低烧成温度, 需要适当减少石英的用量. 因此, 选用二氧化硅比较多的其他原料代替, 不足的二氧化硅再由石英补足. K_2O , Na_2O 的不足由工业 K_2CO_3 和 Na_2CO_3 补充. 原料主要化学组成, 如表 1 所示. 表中, w 为各成分的质量分数, η 为烧失率.

表 1 原料主要化学组成

Tab. 1 Main chemical composition of materials

原料	$w(\text{K}_2\text{O})/\%$	$w(\text{Na}_2\text{O})/\%$	$w(\text{CaO})/\%$	$w(\text{MgO})/\%$	$w(\text{Al}_2\text{O}_3)/\%$	$w(\text{Fe}_2\text{O}_3)/\%$	$w(\text{SiO}_2)/\%$	$\eta/\%$
炉渣	0. 78	0. 16	32. 55	11. 73	13. 66	1. 53	36. 47	—
石英粉	0	0	0. 31	0. 08	0	0. 05	99. 50	—
石灰石	0. 06	0. 30	55. 28	0. 08	1. 12	0. 10	1. 02	41. 75
滑石	0	0	4. 46	26. 89	0	0. 51	60. 68	—
湖南长石	10. 42	3. 48	0. 24	0	18. 57	0. 18	66. 74	0. 37

1.2 基础玻璃组成的系统设计

预设微晶玻璃的主晶相为辉石族矿物. 为获得硬度大、耐磨性能好的微晶玻璃, 设计了 9 个基础玻

收稿日期: 2007-11-27

作者简介: 俞平利(1969-), 女, 副研究员, 博士, 主要从事硅酸盐材料的研究. E-mail: peideliu@hqu.edu.cn.

基金项目: 福建省自然科学基金资助项目(D0610014)

璃配方. 当以塞格尔式表示基础玻璃配方组成时, 固定了 K_2O , Na_2O 的摩尔分数, 以及 CaO/MgO 比值, 其化学组成(质量分数)如表 2 所示. 各配方中引入高炉渣最大量达到 47.35%, 最小量是 28.06%.

表 2 基础玻璃的化学组成

Tab.2 Chemical composition of basic glass

配方	$w(\text{K}_2\text{O})/\%$	$w(\text{Na}_2\text{O})/\%$	$w(\text{CaO})/\%$	$w(\text{MgO})/\%$	$w(\text{Al}_2\text{O}_3)/\%$	$w(\text{Fe}_2\text{O}_3)/\%$	$w(\text{SiO}_2)/\%$
1	7.0	4.6	19.2	10.2	4.6	0.6	53.7
2	6.9	4.5	18.9	10.0	6.0	0.8	52.8
3	6.3	4.2	17.4	9.2	5.5	0.7	56.7
4	6.5	4.3	17.8	9.5	7.0	0.9	54.0
5	6.0	4.0	16.5	8.7	6.5	0.8	57.5
6	5.6	3.7	15.3	8.1	6.0	0.8	60.6
7	5.9	3.9	16.3	8.6	7.7	0.8	56.8
8	5.5	3.6	15.1	8.0	7.2	0.8	59.8
9	5.2	3.4	14.1	7.5	6.7	0.7	62.4

2 基础玻璃制备与分析

以上 9 个配方的配合料在 1 450 ℃保温 2 h, 得以充分熔融和澄清, 经水淬获得基础玻璃(熔块). 熔块经粉碎处理, 过 160 目筛, 压片成型. 各配方基础玻璃通过差热分析(DTA)获得析晶参数, 如图 1 所示. 从图 1 可知, 配方 1, 2, 3 和配方 9 的析晶峰相对宽缓, 析晶峰温度和起始析晶温度的差值($t_p - t_g$)较大, 分别为 36, 35, 34, 32 ℃. 这意味着可用于微晶化处理的温度范围较宽, 微晶化处理时温度范围易于控制. 尽管晶体生长能力较弱, 但容易形成微晶, 适当延长晶化处理时间, 就可获得良好的微晶玻璃. 这对工业生产是有利的. 配方 4, 5, 7 的($t_p - t_g$)值也较大, 分别为 33, 31, 29 ℃, 同时析晶峰形态尖锐. 表明这几个配方不仅析晶能力较好, 而且可利用的微晶化处理温度范围较宽, 因此容易获得显微结构良好

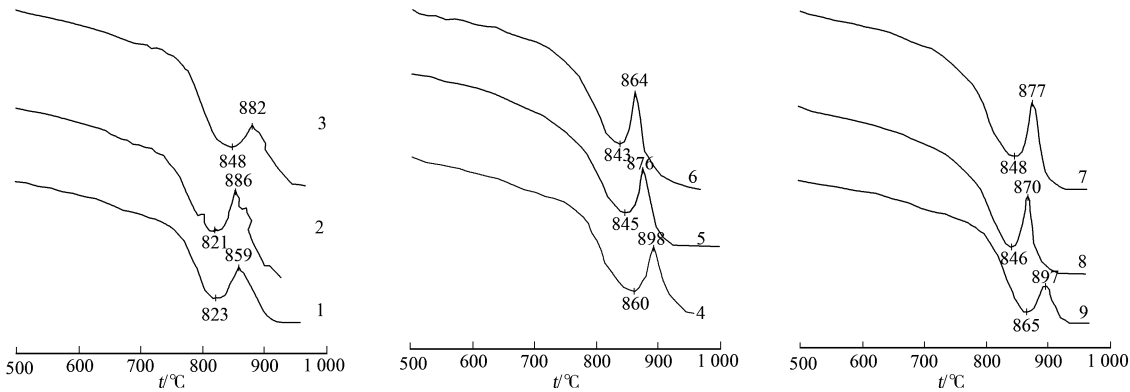


图 1 各配方基础玻璃差热曲线

Fig. 1 Differential thermal curve of basic glass

的微晶玻璃. 配方 6, 8 的($t_p - t_g$)值较小, 分别为 21, 25 ℃, 且析晶峰尖锐显著, 表明具有良好的析晶能力, 但作为微晶玻璃配方是不利的. 首先在于热处理的温度较难控制, 这对工业生产线是个问题; 其次, 析晶处理的时间不好掌握, 时间过长会造成微晶合并现象, 晶体过大使显微结构劣化, 进而影响微晶玻璃的性能. 在温度、时间均可精确控制的条件下, 可以通过缩短晶化处理时间, 达到节能、缩短生产周期的目的. 需要说明的是, 配方 2 的 DTA 曲线上出现两个以上的放热峰, 主峰前的次放热峰可能由于分相或产生亚稳相所致, 主峰后的次放热峰则可能是晶体析出或晶型转变所致.

3 微晶玻璃制备与分析

3.1 XRD 晶相分析

配方 1~ 9 的典型 X 射线粉末衍射仪(XRD)谱图, 如图 2 所示. 分析结果表明, 以上各配方主晶相

均为透辉石, 可能出现次晶相黄长石. 其中, 图 2(a) 为配方 1, 3, 4, 6, 8, 9 的 XRD 谱图, 图 2(b) 为配方

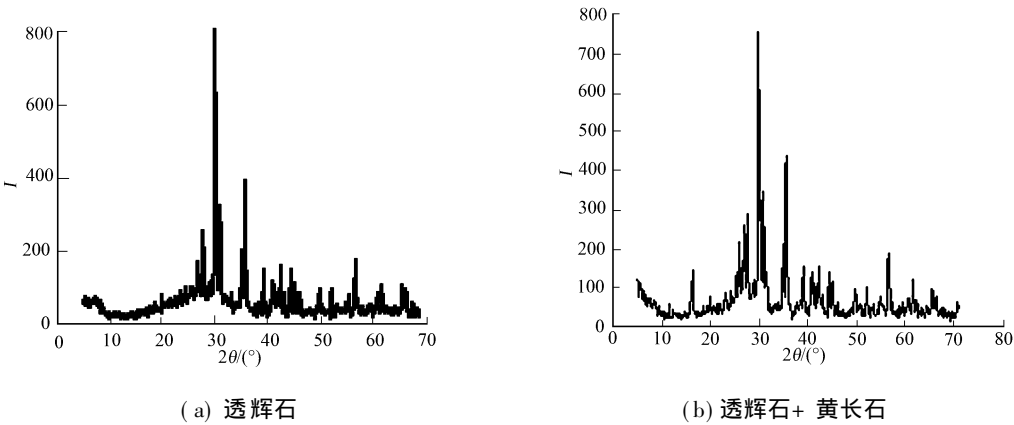


图 2 典型 XRD 谱图
Fig. 2 XRD pattern of ceramic glass

2, 5, 7 的 XRD 谱图. 从晶相的矿物硬度分析, 硅灰石的硬度为 4.5~ 5.0, 透辉石和普通辉石的硬度均为 5.5~ 6.0, 黄长石的硬度 5.0~ 6.0 因此, 以辉石为主晶相的微晶玻璃的硬度、耐磨性能相对较高.

3.2 微晶玻璃显微结构分析

微晶玻璃样品经过抛光, HF 酸腐蚀并镀膜后, 作扫描电子显微镜形貌(SEM)分析, 以了解微晶玻璃的显微结构. 从 SEM 形貌分析发现, 以微粉工艺制备的微晶玻璃, 在较短时间保温进行核化、晶化处理, 就能获得良好的晶化效果.

配方 3 在不同热处理制度下晶化的显微结构, 如图 3 所示. 从图 3 可以看出, 配方 3 在热处理制度 a1(t_g - 30 ℃保温 60 min, t_p - 10 ℃保温 40 min) 下微晶化处理, 已能获得良好的微晶结构, 晶体细小密集(图 3a); 晶化保温时间延长为 80 min(热处理制度 a2: t_g - 30 ℃保温 60 min, t_p - 10 ℃保温 80 min), 微晶体进一步形成并生长, 纤维状、柱状晶形变得明显, 尺度也明显加大(图 3b); 而延长核化处理时间(热处理制度 a3: t_g - 30 ℃保温 90 min, t_p - 10 ℃保温 40 min), 充分核化使晶体数目加大, 微晶结构更加细致均匀(图 3c). 这对微晶玻璃的性能将是有益的.

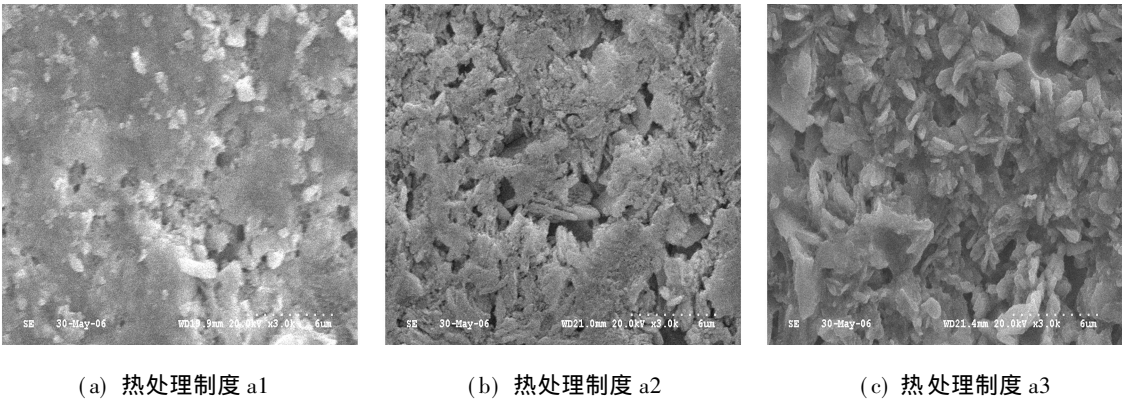


图 3 配方 3 在不同热处理制度下晶化的显微结构(SEM)

Fig.3 Microstructure of ceramic glass of No.3 treated under diferent structure

结合 DTA 谱图分析, 由于没有出现明显的核化吸热峰, 因此, 本组配方也适宜采用一阶段热处理法进行微晶化处理. 图 4 为一阶段热处理法与二阶段热处理法的 SEM 形貌图, 其热处理制度 b 为 t_g + 15 ℃保温 80 min. 可以发现, 一阶段热处理法制备的微晶玻璃, 微晶化状态良好(图 4a, 4b). 但与二阶段热处理法(图 4c)比较, 在晶化处理时间相同的条件下, 相同配方一阶段热处理法试样的晶化状态从晶体形态、粒度均匀度等角度看相对稍差.

对析晶放热峰相对宽缓, (t_p - t_g) 值较大(32 ℃) 的配方如配方 9, 延长核化时间, 相对缩短晶化时间, 对节能、缩短生产周期是有利的. SEM 图像显示在热处理制度 a4(t_g - 30 ℃保温 90 min, t_p - 10 ℃保温 40 min) 下微晶化状况良好, 显微结构均匀、致密(图 4d, 4e). 当(t_p - t_g) 值较小(25 ℃) 时, 放热峰尖

锐显著, 具有良好的析晶能力的配方如配方 8, 则必须妥善控制微晶化处理的温度范围. 从其经热处理制度 $c(t_g$ 保温 60 min, t_p 保温 80 min) 处理的样品 SEM 图像(图 4f) 看, 局部析晶体尺度较大(图的中间部位), 总体析晶状况良好.

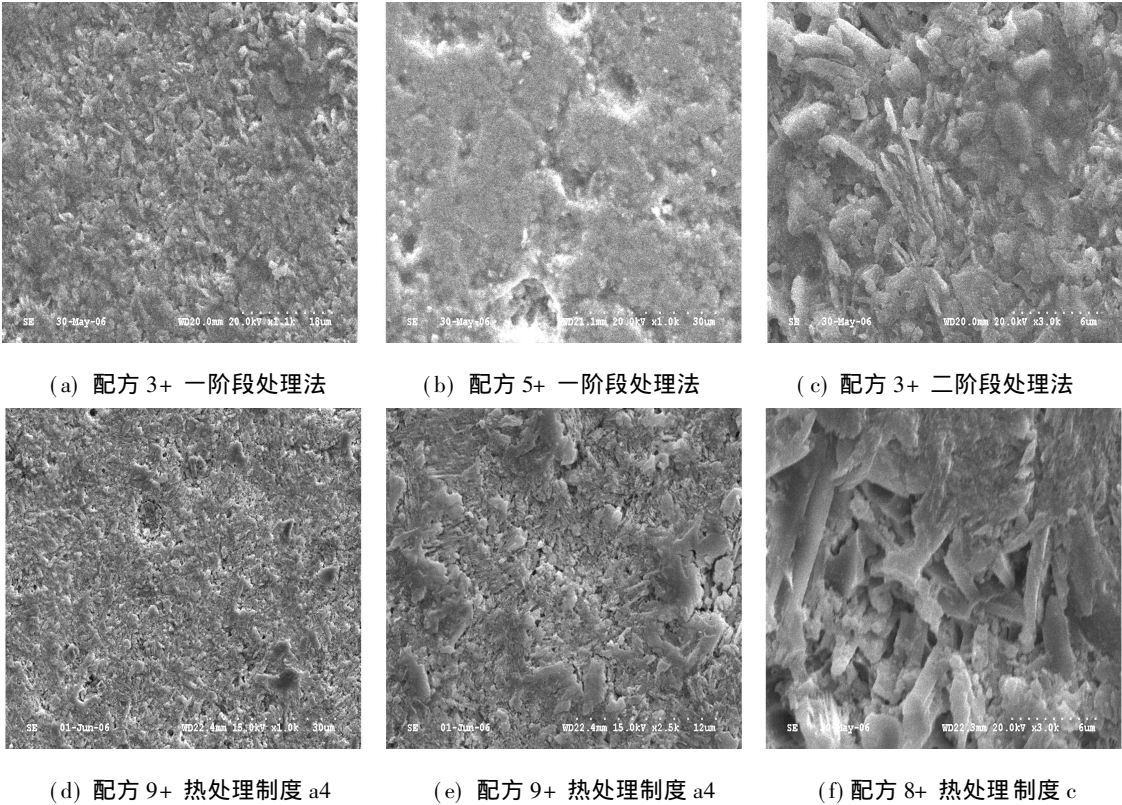


图 4 微晶玻璃显微结构图

Fig. 4 Micro-structure of ceramic-glass by SEM

3.3 性能测试与分析

具体的配方应该根据其差热分析谱图结合扫描电子显微镜图像分析等, 来确定最适宜的热处理制度, 以获得良好的显微结构, 进而使微晶玻璃具有最佳性能. 但为了方便说明本组样品的实用性, 以下仅选取热处理制度 $c(t_g$ 保温 60 min, t_p 保温 80 min) 条件下, 微晶化处理的样品(未经退火处理) 进行相关性测试, 测试结果如表 3 所示. 表 3 中, 抗压强度测试的试样厚度为 4~ 5 mm, φ 为吸水率, HSD 为肖氏硬度值, M 为磨损值, f 为抗压强度. 同时, 选取常用建筑装饰材料进行性能测试以作参比, 其性能如表 4 所示. 表 4 中, 大理石、花岗石、市售微晶玻璃试样的厚度分别为 15, 15, 18 mm.

表 3 微晶玻璃的性能测试结果

Tab. 3 Result of performance test of ceramic-glass

配方	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$\varphi/\%$	0.600	0.080	0.016	0.030	0.080	0.200	0	0.030	0.020
HSD	76.9	84.8	105.4	115.4	109.6	103.8	98.0	112.3	112.6
M/mm^3	17	16	13	14	14	14	15	10	10
f/MPa	14.597	51.533	> 579.844	> 579.677	30.050	13.606	29.937	578.332	576.001

需要说明的是, 肖氏硬度、磨损值、抗压强度与试样的微晶化程度有关. 因此, 通过调整热处理制度, 可以使各项性能得以提高. 吸水率、抗压强度还和气孔、裂纹的存在有关. 研究中发现, 通常 Al_2O_3 , SiO_2 量较低的配方气孔较多, 如配方 1 和 2; 而裂纹

表 4 常用建筑装饰材料性能测试结果

Tab. 4 Result of performance test of commonly used architectural decorative material

项目	大理石	花岗石	市售微晶玻璃	市售玻化砖
$\varphi/\%$	0.35	0.30	< 0.02	—
HSD	70.5	86.8	108.3	103.2
M/mm^3	31.0	18.0	14.0	20.5
f/MPa	225	294	549	—

和温度梯度存在与结晶引起的应力有关, 如配方 5, 适当调整热处理制度并在降温过程中进行退火处理, 可以降低或消除应力的影响, 避免微裂纹的产生.

从以上性能测试分析可以发现, 所设计的各配方在热处理制度下, 已能获得性能优良的微晶玻璃, 如配方 3, 4, 8, 9 的各项性能接近或超过市售微晶玻璃; 从肖氏硬度和耐磨性能考察, 配方 3~9 均适用于制备微晶玻璃, 如能消除气孔、裂纹的影响, 各项性能可以优于市售微晶玻璃.

4 结束语

(1) 预设主晶相为透辉石的微晶玻璃基础配方, 可以通过差热分析(DTA)了解基础玻璃的析晶能力、晶化过程的特征, 进而确定合理的热处理制度. (2) 微晶玻璃显微结构分析表明, 本组配方采用一阶段热处理法或二阶段热处理法制备烧结型微晶玻璃, 均可获得显微结构细密、均一的微晶玻璃; 热处理时间短, 符合节能、缩短生产周期的要求. (3) 各项性能分析表明, 多数配方的微晶玻璃性能优良, 接近或超过目前市售的某建筑微晶玻璃复合板; 而矿渣引入量最大达到 47.35%, 最小量为 28.06%, 因此不仅能够充分利用资源, 且可解决矿渣堆存所带来的环境和经济成本等问题. (4) 当配方设计不当, 尤其是 Al_2O_3 、 SiO_2 质量分数较低时, 可能由于玻璃转化温度远低于起始析晶温度, 在 $t_g - 30^\circ\text{C}$ 核化保温前, 就使玻璃细颗粒软化而粘连, 造成气体无法排出而在更高温下膨大形成气泡、气孔, 甚至引起微晶玻璃体极度膨胀.

参考文献:

- [1] 汤李纓, 程金树. 建筑装饰用微晶玻璃的现状和发展[J]. 陶瓷, 2002, (1): 13-15.
- [2] 俞平利, 吴丹丹, 吴季怀. 非平面陶瓷基微晶釉的晶化研究[J]. 矿物学报, 2005, 25(3): 208-212.
- [3] 俞平利, 刘培德, 张敬阳. 陶瓷微晶玻璃釉的制备工艺[J]. 华侨大学学报: 自然科学版, 2006, 27(3): 266-269.
- [4] 陈国华, 刘心宇, 矿渣微晶玻璃的制备及展望[J]. 佛山陶瓷, 2002, (8): 6-10.
- [5] 蒋伟峰. 水淬矿渣综合利用及发展前景[J]. 中国资源综合利用, 2002, (9): 16-19.
- [6] 刘 军, 陈晓蔓, 徐长伟. TiO_2 和 Cr_2O_3 复合晶核剂对微晶玻璃晶化行为的影响[J]. 沈阳建筑工程学院学报: 自然科学版, 2001, (3): 206-209.
- [7] 刘 军, 邢 军, 童粤明, 等. 金属尾矿建筑微晶玻璃晶核剂的研究[J]. 东北大学学报: 自然科学版, 1998, 19(15): 452-455.
- [8] 刘 建, 叶巧明, 彭海东. 富铁矿微晶玻璃的研究与开发[J]. 玻璃与陶瓷, 2001, 29(6): 53-57.
- [9] 张培新, 文岐山, 刘剑洪, 等. 矿渣微晶玻璃研究与进展[J]. 材料导报, 2003, (9): 45-48.

Application of Slag from Yicheng of Shanxi Province to Sinter Glass-Ceramics

YU Ping-li, MA Shuan-suo

(College of Material Science and Engineering, Huaqiao University, Quanzhou 362021, China)

Abstract: One kind of sinter glass-ceramics was studied, where slag from Yicheng of Shanxi province was used as main raw materials. Temperature of nucleation and crystallization, the crystal phase and structure of slag glass-ceramics were investigated by DTA, XRD and SEM. Results showed: When slag glass-ceramics' composition was: 50% ~ 60% (SiO_2), 4% ~ 8% (Al_2O_3), 14% ~ 19% (CaO), 7% ~ 10% (MgO), 0.7% (Fe_2O_3), 4% (Na_2O), 6% (K_2O), its principal crystal phase was diopside, and the percent of slag add into batch mixture could be 28% ~ 48%. Sinter slag glass-ceramics with uniform and compact structure were prepared, and performance of glass-ceramics were excellent.

Keywords: slag glass-ceramics; sinter; principal crystal phase; diopside

(责任编辑: 黄仲一)