

利用赤泥制备钙铝榴石微晶玻璃的实验研究

邢 净, 李金洪, 张 凯

中国地质大学 矿物材料国家专业实验室, 北京 100083

摘 要:在 1300 ℃ 下将赤泥和石英砂熔制成基础玻璃, 经粉磨、筛选后, 通过二次热处理工艺获得了以钙铝榴石为主晶相的微晶玻璃。采用 XRD 和 SEM 等研究赤泥和微晶玻璃后表明, 赤泥主要由方解石和霏石等钙质成分组成; 热处理温度对微晶玻璃性能和钙铝榴石晶体结构的影响较大。优化的制备条件为: 核化 900 ℃, 1 h, 晶化 1105 ℃, 2 h, 该条件下所得的微晶玻璃晶相含量较高, 晶体发育完整, 性能良好, 相应的体积密度为 2.79 g/cm³, 显微硬度为 6.52。

关 键 词:微晶玻璃; 赤泥; 钙铝榴石

中图分类号: P579 文献标识码: A 文章编号: 1007-2802(2007)02-0181-04

Experimental Study on Preparation of Grossular Glass-ceramics from Red Mud

XING Jing, LI Jin-Hong, Zhang Kai

National Laboratory of Mineral Materials, China University of Geosciences, Beijing 100083, China

Abstract: The glass-ceramics have been prepared through sintering of red mud and quartz sand. The based glasses were obtained by melting materials of designed batch at 1300 ℃, and then were milled, sieved, and then were used to prepare grossular glass-ceramics through double heating treatment. XRD and SEM were applied to study the red mud and glass-ceramics. The results showed that the red mud is mainly composed of calcite and aragonite. The properties of glass-ceramics and the crystal structure of grossular are relative strongly affected by the heating temperature. The optimum condition for the preparation of grossular glass-ceramics is nucleating at 900 ℃ for 1 hour and crystallizing at 1105 ℃ for 2 hours. The glass-ceramics prepared under this condition contain high crystal contents with euhedral crystals, good properties, bulk density of 2.79 g/cm³, and micro hardness of 6.52.

Key words: glass-ceramics; red mud; grossular

微晶玻璃是玻璃在加热过程中通过控制晶化而制得的一种含有大量微晶体的多晶固体材料。它兼有玻璃和陶瓷的特点, 具有优良的物理化学性能, 在建筑、电子、机械、航天、医学等领域有着广泛的应用^[1]。微晶玻璃种类繁多, 性能主要受主晶相的控制。以往对 CaO-Al₂O₃-SiO₂ 体系微晶玻璃的研究主要集中在获得 硅灰石为主晶相方面^[2~4], 而其他晶相的微晶玻璃则较少报道, 国外曾报道过主晶相为钙铝黄长石的微晶玻璃^[5,6]。利用赤泥制备微晶玻璃, 国内早有报道, 研究主要集中在赤泥微晶玻璃的组成范围, 析出晶相多为钙铁透辉石, 赤泥添加量小于 60%^[7~9]。钙铝榴石 (3CaO · Al₂O₃ · 3SiO₂) 硬度较大 (7.25), 结构中的 Al³⁺ 可被 Fe³⁺、Cr³⁺、V³⁺ 和 Ti⁴⁺ 等替代而呈现各种不同的颜色^[10]。本实验探索以赤泥为主要原料制备主晶相为钙铝榴石的微晶玻璃, 以期取得高耐磨性能和良

好装饰效果。实验中赤泥的添加量达 65%, 对降低微晶玻璃的成本和赤泥的减排均有重要意义。

1 实 验

1.1 赤泥的特征

本实验用赤泥为山东铝业公司烧结法生产氧化铝过程中排出的陈赤泥, 堆放时间较长 (三十年以上), 深棕黄色板结块状, 经 105 ℃ 干燥、粉磨后备用。赤泥粉体的激光粒度分析结果为: $d_{(0.1)} = 49.55 \mu\text{m}$, $d_{(0.5)} = 143.43 \mu\text{m}$, $d_{(0.9)} = 250.68 \mu\text{m}$, 体积平均径 $D_{[4.3]} = 146.82 \mu\text{m}$, 表面积平均径 $D_{[3.2]} = 93.21 \mu\text{m}$, 换算的比表面积为 15.69 m²/kg。XRD 分析结果表明, 主要物相为方解石、霏石和少量 -C₂S (图 1)。SEM 分析 (图 2) 显示, 赤泥颗粒形态不规则, 大多为细粉状胶结体, 方解石为细小晶体 (约 0.2 μm), 晶体轮廓较清晰, 量较多。赤泥的

收稿日期: 2006-11-14 收到, 12-30 改回

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (40602008); 矿物材料国家专业实验室开放基金资助项目 (A05005)

第一作者简介: 邢净 (1984—), 女, 本科生, 专业方向: 材料化学。

通讯作用: 李金洪. E-mail: jin hong @cugb.edu.cn.

主要化学成分为 CaO、SiO₂、Fe₂O₃ 和少量的 Al₂O₃ (表 1),在制备 CaO-Al₂O₃-SiO₂ 体系的微晶玻璃过

程中,赤泥中的 Fe₂O₃ 既可作为晶核剂^[9],又可以类质同像的形式替代部分的 Al。

表 1 赤泥和石英砂的化学组成

Table 1 Chemical composition of the red mud and quartz sand												%
原料	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	TFe	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	MnO	Loss	合计
赤泥	18.14	7.42	35.14	1.32	13.33	2.23	0.46	3.35	0.23	0.05	17.87	99.54
石英砂	97.83	0.31	0.62	-	0.48	-	-	0.09	-	-	0.01	99.34

注:- 未检出

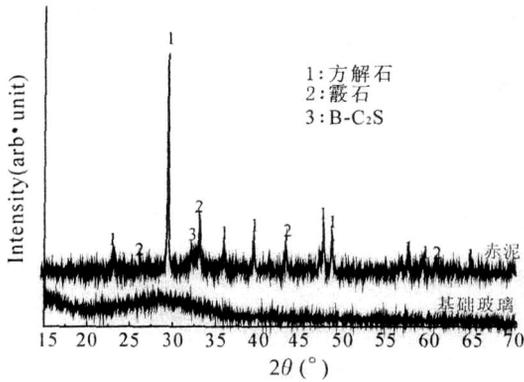


图 1 赤泥和基础玻璃的 XRD 图

Fig. 1 XRD spectra of the red mud and the based glass

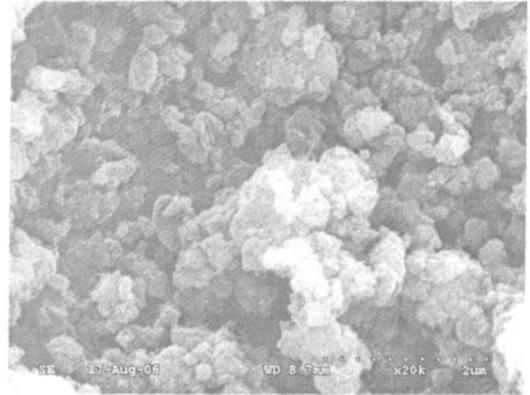


图 2 赤泥的 SEM 图片

Fig. 2 SEM photograph of the red mud

1.2 烧结法制备微晶玻璃的机理

烧结法制备微晶玻璃的工艺流程如下:配料 熔制 淬冷 粉碎 成形 烧结。其主要是利用缺陷成核,即利用玻璃在分界面易于核化的特点。成核过程属于非均匀成核,晶界和相界面的存在降低了界面能,使晶核形成速率加快,降低了整个过程的自由能,因此更易于成核,且不必使用晶核剂^[1]。前人^[11]对碎粒烧结工艺进行了实验研究与理论分析,制备了硅灰石型建材玻璃陶瓷,即微晶玻璃。

1.3 基础玻璃的制备

根据赤泥的化学组成和钙铝榴石的化学成分 (3CaO · Al₂O₃ · 3SiO₂),参考 CaO-Al₂O₃-SiO₂ 三元系相图,同时考虑降低玻璃的熔制温度,本实验中添加了石英砂和硼砂。石英砂(表 1)由唐山第五陶瓷厂提供。硼砂由北京益利精细化学品有限公司生产,为分析纯级。本实验基础玻璃的化学组成为: SiO₂ = 43.89%, CaO = 28.14%, Al₂O₃ = 6.00%, TFe = 10.75%, Na₂O = 1.71%, TiO₂ = 2.69%, MgO = 1.05%, K₂O = 0.36%, B₂O₃ = 3.46%。

将原料混合均匀后装入氧化铝坩埚,在硅钼棒电炉中熔制,温度为 1300,恒温 120 min,升温速率 10 /min。保温完迅速取出倾倒入冷水中水淬制成玻璃颗粒,即得褐色基础玻璃,烘干研磨筛分后待用。XRD 结果表明,基础玻璃为非晶态,不含结晶相(图 1)。在玛瑙研钵中粉磨至 - 200 目后用 Per Kin Elmer 公司生产的 Pyris Diamond TG/DTA 综合热分析仪测定其 DTA 曲线,并确定热处理制度。

1.4 晶化处理

晶化处理分核化和晶化两个阶段。核化是将基础玻璃加热至形成晶核,并恒温一定时间,使形成大量的晶核;晶化则是温度继续升高至生长晶体,并恒温使晶体发育长大。本实验确定基础玻璃的热处理制度为:核化温度 900,恒温 60 min;晶化温度分别为 1060、1090、1105 和 1120,恒温 120 min,编号分别为 a、b、c、d。热处理过程中的升温速率为:0 ~ 900, 5 /min; 900 ~ 晶化温度, 3 /min。

1.5 性能测试

粒度测试采用丹东百特仪器公司生产的 BT-9300H 型激光粒度分布仪。显微硬度测试采用德国莱卡 ORTHOLU × POL-BK 型显微硬度计。XRD 分析采用石油化工科学研究院 X 射线室的 Philips X, Pert, 电压 40 kV, 电流 40 mA, K Cu。SEM 分析采用 HITACHI 公司生产的 S-3500N 型扫描电子显微镜,加速电压 20 kV, 电流 100 mA, 工作距离 15 mm。

2 结果与讨论

2.1 物理性能分析

表 2 为不同晶化温度处理后微晶玻璃的物理性能。可以看出,c 样品的性能最好,其体积密度和显微硬度最大,显气孔率和吸水率最小分别为 1.60% 和 0.58%,体积密度最大为 2.79 g/cm³;这与样品的晶相含量较高有关(图 3)。由 SEM(图 4)可以看

出,c 样品的晶体发育良好,粗片状或薄板状晶体呈菊花式放射状分布,玻璃相充填在空隙中,微晶玻璃结构紧密,气孔较少。本实验的制品性能优于文献^[6]所报道的微晶玻璃,后者的显气孔率、吸水率均大于 10%,体积密度小于 2.0 g/cm³。

表 2 不同晶化温度处理后微晶玻璃的物理性能
Table 2 Physical properties of the glass-ceramics heated at different temperatures

编号	体积密度 / g · cm ⁻³	显气孔率 (%)	吸水率 (%)	显微硬度
a	2.72	5.34	1.97	6.49
b	2.49	6.24	2.50	6.44
c	2.79	1.60	0.58	6.52
d	2.64	4.41	1.57	6.43

2.2 XRD 分析

经 XRD 分析(图 3),确定为钙铝榴石,并可见不同晶化温度处理后,主晶相均为钙铝榴石;温度变化,晶相的含量随之变化:1060 时样品的衍射峰强度较高,1090 时衍射峰强度下降,晶相含量降低,1105 时衍射峰强度达到最大值,相应的晶体含量最多,1120 时衍射峰强度显著下降,晶相含量降低。

2.3 晶体结构

不同温度晶化处理后微晶玻璃和标准钙铝榴石晶体的晶胞参数见表 3。由表可见,晶化温度为 1060 和 1090 时,钙铝榴石的晶格常数变大,晶胞体积大于标准钙铝榴石。温度继续升高,晶格常

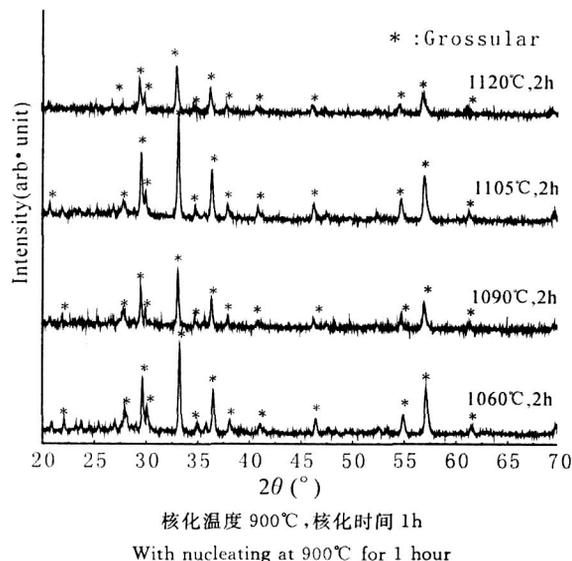
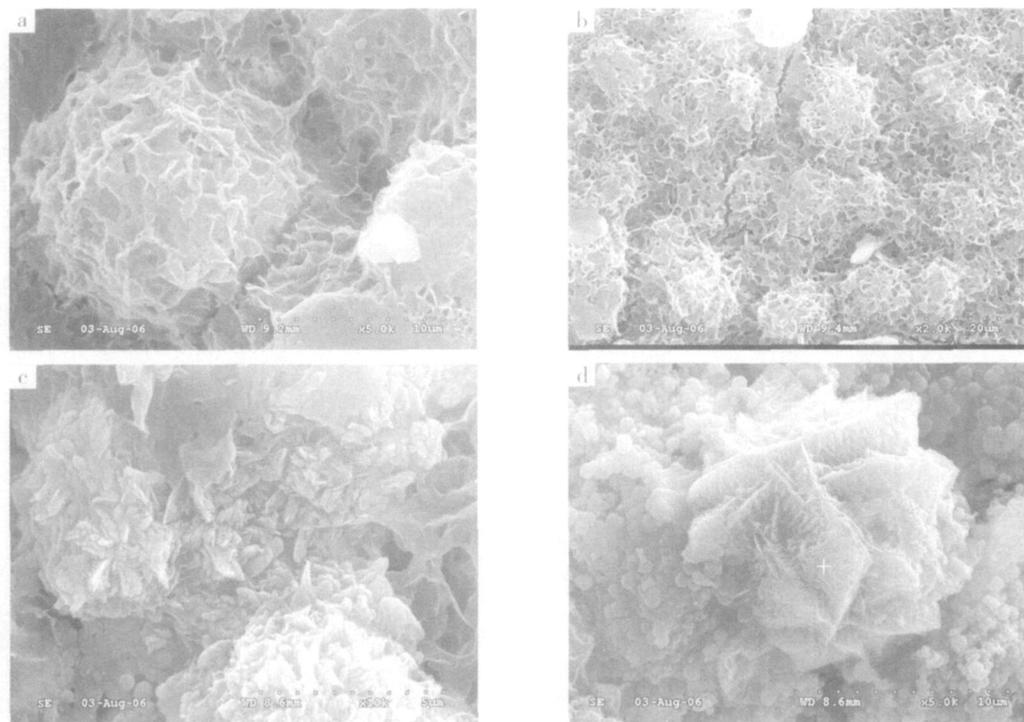


图 3 不同晶化温度处理后微晶玻璃的 XRD 图谱
Fig. 3 XRD spectra of glass-ceramics heated at different temperatures

数变小,1120 时晶格常数最小。热处理温度影响类质同像的离子和数量,使晶格常数发生变化。温度低于 1090 时,Fe³⁺ 和 Ti⁴⁺ 代替 Al³⁺ 的位置进入晶格中数量较高,晶格常数 a₀ 较大。

2.4 SEM 分析

将微晶玻璃样品在 20% HF 溶液中腐蚀 15 s。SEM 见图 4。其中的能谱图为图 4d 中的标记处分



a. 900 °C, 1h; 1060 °C, 2h; b. 900 °C, 1h; 1090 °C, 2h; c. 900 °C, 1h; 1105 °C, 2h; d. 900 °C, 1h; 1120 °C, 2h

图 4 不同温度晶化处理后微晶玻璃的 SEM 照片

Fig. 4 SEM photographs of glass-ceramics heated at different temperatures

表3 不同温度晶化处理的微晶玻璃和标准钙铝榴石的晶胞参数

Table 3 Cell parameters of glass-ceramics heated at different temperatures and of standard grossular

Sample	a (1060)	b (1090)	c (1105)	d (1120)	JCPDS 39-0368
a_0/nm	1.1893	1.1896	1.1834	1.1182	1.1849
$V_{\text{cell}}/\text{nm}^3$	1.6821	1.6835	1.6573	1.6530	1.6636

析结果(图5)。由图4可以看出,随着晶化温度的升高,晶相逐渐长大,1060 时晶体为团球状结构,交错在一起(图4a);1090 时晶体仍然为团球状结构,可清晰看出沿晶和穿晶裂纹(图4b);1105 时晶体形态发生较大的变化,团球体上花瓣状或叶片状集合体转变为粗片状或薄板状晶体,呈菊花状放射状分布(图4c)。1120 时出现球状晶体,且有片状或板状晶体沿十字交错形成玫瑰花状(图4d),此时晶体发育较完整,EDS表明(图5),主要由Ca、Fe、Al、Si、Na、Ti等元素构成。钙铝榴石主要含Ca、Al和Si,可知此时Fe和Ti等离子进入钙铝榴石晶格,替代部分的Al,发生类质同像置换。XRD分析表明,1120 时晶体峰值有所下降,说明此时温度较高,玻璃相含量增加,晶相相对含量减少。

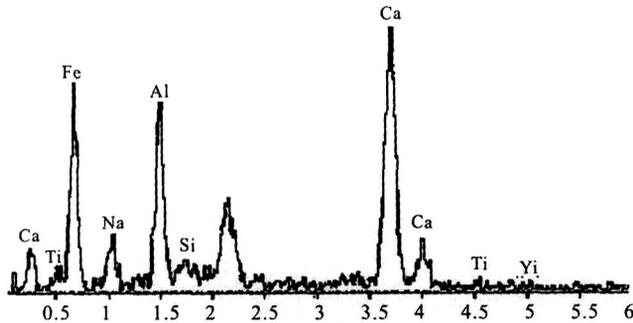


图5 图4d标记(+)处的能谱图

Fig. 5 Energy spectrum of material at mark (+) in fig. 4d

3 结 论

实验原料赤泥主要物相为方解石、霏石和少量 $-C_2S$,且大多呈团聚粒子。以赤泥中高含量CaO和 SiO_2 为主要原料(添加量达65%),采用烧结法制备了主晶相为钙铝榴石的微晶玻璃。研究表明,热处理温度为900 (1 h)和1105 (2 h)时微晶玻璃的晶相含量较高,晶体生长较好,微晶体呈放射状排布,微晶玻璃的物理性能最好,体积密度和显微硬度最大,显气孔率和吸水率最小,其性能优于文献[6]的产品性能。

参考文献 (References) :

- [1] 程金树,李宏,汤李缨,何峰.微晶玻璃[M].北京:化学工业出版社,2006:1-2,282-317.
Cheng Jinshu, Li Hong, Tang Liying, He Feng. Glass-ceramics[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006: 1-2, 282-317. (in Chinese)
- [2] 何峰,姜广辉,郝先成. $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ 系黑色装饰微晶玻璃研究[J].材料科学与工艺,2005,13(2):150-157.
He Feng, Lou Guanghui, Hao Xiancheng. Studied on $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ system black decorated glass-ceramics[J]. Mater. Sci. Tech., 2005, 13(2): 150-157. (in Chinese with English abstract)
- [3] 史培阳,姜茂发,刘承军,王德永,朱明伟. CaO对 $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ 系微晶玻璃析晶和性能的影响[J].硅酸盐学报,2004,32(11):1389-1393.
Shi Peiyang, Jiang Maofa, Liu Chengjun, Wang Deyong, Zhu Mingwei. Effect of CaO on glass ceramics crystallization and properties of $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ system[J]. J. Chi. Cer. Soc., 2004, 32(11): 1389-1393. (in Chinese with English abstract)
- [4] 曾惠丹,邓再德,英廷照.硅灰石型烧结微晶玻璃研究进展[J].材料导报,2000,14(12):26-28.
Zeng Huidan, Deng Zaide, Ying Tingzhao. Process principle and techniques for sintered glass-ceramics of wollastonite system[J]. Mater. Rev., 2000, 14(12): 26-28. (in Chinese)
- [5] Cheng T W, Chen Y S. On formation of $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ glass-ceramics by vitrification of incinerator fly ash[J]. Chemosphere, 2003, 51: 817-824.
- [6] Cheng T W, Chen Y S. Characterisation of glass ceramics made from incinerator fly ash[J]. Cer. Inter., 2004, 30: 343-349.
- [7] 杨加宽,张杜杜,肖波,王秀萍.高掺量赤泥-粉煤灰微晶玻璃研究[J].玻璃与陶瓷,2004,32(5):9-15.
Yang Jiakuan, Zhang Dudu, Xiao Bo, Wang Xiuping. Study on glass-ceramics mostly made from red mud and fly ash[J]. Glass & Enamel, 2004, 32(5): 9-15. (in Chinese with English abstract)
- [8] 张培新,林荣毅,阎加强.赤泥微晶玻璃的研究[J].有色金属,2000,52(6):77-79.
Zhang Peixin, Lin Rongyi, Yan Jiaqiang. Making glass-ceramics using red mud as raw materials[J]. Nonferrous Metals, 2004, 32(5): 9-15. (in Chinese with English abstract)
- [9] 梁忠友.赤泥微晶玻璃的研究[J].玻璃与搪瓷,1997,25(6):50-52.
Liang Zhongyou. Research on red clay glass-ceramics [J]. Glass & Enamel, 1997, 25(6): 50-52. (in Chinese)
- [10] 马鸿文,主编.工业矿物与岩石[M].北京:化学工业出版社,2005:123-126.
Ma Hongwen. Industrial minerals and rocks [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005: 123-126. (in Chinese)
- [11] 李静,张树根,王大伟,韦奇.碎粒烧结法建材玻璃陶瓷研究[J].矿物岩石地球化学通报.1997,16(S1):141-142.
Li Yan, Zhang Shugen, Wang Dawei, Wei Qi. Study of building material glass ceramics in partial sintering way[J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 1997, 16 (suppl.): 141-142. (in Chinese with English abstract)