

利用粉煤灰制备镁橄榄石微晶玻璃的研究

党光耀¹ 唐心强¹ 韩作振²

(1. 泰山医学院化学与化学工程学院, 泰安 271016;
2. 山东科技大学地球信息科学与工程学院, 青岛 266510)

摘要 为丰富微晶玻璃外观色泽, 提高产品竞争力, 利用氟硅酸盐在微晶玻璃制备中可作成核剂的特性, 经过理论分析确定以粉煤灰提取有价值成分后的含氟固体残渣为主要原料生产镁橄榄石微晶玻璃的配料。通过等温晶化制度对产品进行晶化处理; 运用扫描电镜对产品的结晶过程进行观察; 采用 X 射线衍射分析确定产品的主晶相, 验证是否生成了该配料条件下的目标晶相。研究表明, 晶化产物中生成了大量以镁橄榄石为主晶相的微晶体, 且基础玻璃的熔融温度大为降低, 该原料配比是成功的。

关键词 粉煤灰 镁橄榄石 微晶玻璃

中图分类号 X705 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2009)03-0572-05

Research on preparation of forsterite glass-ceramics with fly-ash as raw material

Dang Guangyao¹ Tang Xinqiang¹ Han Zuozhen²

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Taishan Medical University, Taian 271016;
2. School of Geo-Information Science and Engineering, Shandong University of Science and Technology, Qingdao 266510)

Abstract To enrich the outlook of glass-ceramics and improve its competitive power, an ingredients schedule with fly-ash solid residue as main raw materials, which contained fluorine after some valuable materials were obtained, was put forward based on theoretic analysis, making use of the characteristics of silicofluoride as crystal nucleating agents. Crystallization was conducted under even-temperature system and the process was observed with SEM; main crystallization phase was determined by XRD to examine whether it was the scheduled one-forsterite. It indicated that large amount of forsterite was gained in the microcrystal product, and the melting temperature of the base glass was greatly lowered; the ingredients schedule was successful.

Key words fly ash; forsterite; glass ceramics

我国在 20 世纪 60 年代即开始微晶玻璃的研究, 而利用固体废物生产微晶玻璃则是近几年才刚刚兴起, 目前基本处于研究开发阶段。1994 年, 李有光等制成以铬渣为主要原料的微晶玻璃装饰板^[1]。同期, 陈国华等^[2]以粉煤灰为主要原料, 通过加入长石、白云石、石灰石、萤石和高炉渣等调节成分, 制成主晶相为黄长石的粉煤灰微晶玻璃。1999 年, 武汉工业大学材料学院研制的烧结粉煤灰微晶玻璃装饰板试验成功^[3]。另外, 许多科研人员对粉煤灰、煤矸石、金属尾矿、黄河砂以及工业废弃物等制备微晶玻璃进行了大量的研究, 取得了一些实验成果, 有些技术已经投入生产使用^[4,5]。

为使微晶玻璃饰面材料能具有天然石材的漂亮外观花纹, 日本科学家做了大量工作, 并在 20 世纪 70 年代研制出了具有天然大理石外观, 且性能远优

于天然石材的“结晶化玻璃大理石”^[6], 从而进一步拓展了微晶玻璃的应用领域。

本研究旨在利用粉煤灰为主要原料, 通过理论分析, 合理选择工艺配比, 降低基础玻璃的熔融温度, 并制备以翠绿色镁橄榄石为主晶相的微晶玻璃产品, 丰富产品色泽; 通过实验验证降低基础玻璃熔融温度各项措施的有效性, 确定产品主晶相是否为目标晶相及其对改进产品外观的作用。

1 样品制备

微晶玻璃是将加有晶核剂(或不加晶核剂)的

收稿日期: 2008-07-12; 修订日期: 2008-08-11

作者简介: 党光耀(1975~), 男, 工学硕士, 讲师, 主要从事固体废物资源化利用及循环经济研究。E-mail: dyshi05388@163.com

特定组成的基础玻璃,在有控制条件(一定温度制度)下进行晶化热处理,变成具有微晶体和玻璃相均匀分布的复合材料。这与普通玻璃生产过程中出现的析晶是不同的。

研究中采用新汶矿业集团良庄矸石电厂粉煤灰制备聚合铁铝絮凝剂后的固体残渣为主要原料制备微晶玻璃。提取铝、铁后的残渣中所含的氟硅酸钠可做成核剂^[7],无需另加入成核物质,有利于结晶过程的进行,保证了工艺的衔接。一方面提高了整个工艺的经济性,另一方面彻底解决含氟残渣不易处理且造成二次污染的问题。

为有效打开粉煤灰中的硅铝键,在制备聚合铁铝絮凝剂时通常会加入 NaF 或 NH₃F 做助溶剂,由此使反应后固体残渣中 F 含量增加;经测定,此次研究用固体残渣中 F 含量达到 9.31%。而 Al₂O₃ 和 Fe₂O₃ 的含量则分别降至 11.65% 和 3.82%;作为残渣主要成分的 SiO₂ 含量为 62.44%;同时含有少量 CaO(4.47%)和 K₂O(1.08%)。

以此固体残渣为主要原料,加入微晶玻璃制备所需的玻璃形成体氧化物(B₂O₃)、网络调整体氧化物(加入 Na₂CO₃、KOH,以 Na₂O 和 K₂O 计)和中间体氧化物(ZnO)等成分,制得本次研究所用的配合料。各成分的质量百分比分别为:SiO₂ 43.42%、Al₂O₃ 8.04%、Fe₂O₃ 2.65%、CaO 3.16%、ZnO 7.52%、Na₂O 3.61%、MgO 12.33%、K₂O 8.65%、B₂O₃ 1.81%、F6.51%。

本研究的整体工艺路线为:理论分析基础玻璃中各种成分的作用,选择并确定合理的配料组成,经高温熔融制备合格的基础玻璃;将基础玻璃在一定温度下按合理的晶化制度进行晶化处理,制得微晶玻璃产品。制备工艺流程如图 1 所示。X 射线衍射检测分析不同温度下晶相组成,扫描电镜观察分析产品结晶过程并确定合理的晶化温度。

2 h,待熔液澄清后,将熔融玻璃体倒入 200 ℃ 预热的耐火模具中,室温下急冷成型。

为确定合适的熔制温度,实验中先制备了 3 个试样,分别于 1 100、1 250 和 1 300 ℃ 取出,观察试样熔融情况。

采用 200 ℃ 预热的耐火模具是因为在实验中发现,若模具不加热,则由于玻璃熔体温度太高,易造成熔体在急速冷却过程中出现裂纹。但模具预热温度不宜太高,否则影响玻璃的冷却速度,有可能产生局部非控性结晶。综合考虑上述因素,实验中在 200 ℃ 条件下对模具进行预热。样品磨片观察表明,在冷却玻璃液的表面仍有细小裂纹出现,但仅局限于表面,未出现整体大面积裂纹。

为防止模具和玻璃颗粒料之间发生粘连,冷却速度过快时,玻璃收缩不能自由进行,从而受到拉应力作用而裂开,实验中在模具表面均匀涂抹一层氧化铝做隔离层。操作中要注意隔离涂层的均匀性,防止由于涂层未涂到或不均匀,产生的微晶玻璃板炸裂。

1.2 基础玻璃的晶化

为排除干扰因素,准确反映晶化温度对产品结晶效果的影响,所用基础玻璃为同一模具中急速冷却的样品。取其中 3 个试样,分别在不同晶化温度下进行晶化,升温速度选择初期 4~5 ℃/min,后期接近晶化温度时 2~3 ℃/min,晶化时间均选择 4 h。具体实验方案如表 1 所示。

表 1 晶化实验方案
Table 1 Crystallization experiment

样品编号	晶化温度(℃)	晶化时间(h)
1	800	4
2	850	4
3	900	4

2 结果分析与讨论

2.1 基础玻璃组成分析

理论和实验研究表明:铝含量过高将使基础玻璃熔融温度升高,而铁含量过高则会导致铁橄榄石的大量生成,导致产品色泽变差。为生成以镁橄榄石为主晶相的结晶产品,调整产品花色,增强产品竞争力,同时降低玻璃熔融温度,减小生产能耗,本研究从如下几个方面对配合料的构成做了分析。

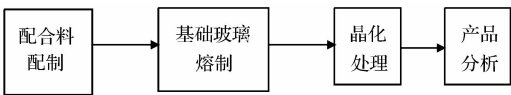


图 1 微晶玻璃制备实验工艺流程

Fig. 1 Flow chart of glass-ceramic preparation

1.1 基础玻璃制备

首先将混合均匀的原料加入预先加热的高铝坩埚,然后用交流接触数控电炉升温至预定温度,熔制

2.1.1 组成对玻璃熔融温度的影响

降低玻璃熔融温度有2方面的影响,一方面可以使生产成本降低,另一方面也使材料耐热性能变差,使用过程中如遇高温易发生变形,但就装饰材料而言,产品的使用环境不太苛刻,对产品的耐热性要求不太高。通常,硅铝酸系玻璃的液化温度在1400℃以上,熔融时采用温度在1500℃以上,本研究力图通过调整基础玻璃的组成使液化温度控制在1150℃左右,而在1200~1250℃形成均匀、澄清的玻璃液。

在借鉴马新沛等对低温型微晶玻璃研究的基础上^[8],本研究为降低玻璃熔融温度,从以下几个方面对基础玻璃的组成进行了调整:

(1)以适量的 B_2O_3 代替 SiO_2 。因 B_2O_3 是玻璃形成体氧化物,能与 SiO_2 共同组成网络结构,在高温时能降低玻璃的粘度,具有一定的助熔作用。此外, B_2O_3 还可以提高玻璃的热稳定性、化学稳定性及玻璃的机械性能。

(2)用多种网络调整体代替一种网络调整体,可削弱网络连接作用,增强断键的积聚作用。本研究用 Na_2O 、 K_2O 共同作为网络调整体来达到这一目的。

(3)变换中间体氧化物。 ZnO 属于中间体氧化物,当玻璃中的游离氧足够多时, ZnO 可以形成 ZnO_4 ,而进入玻璃的结构网络;当游离氧不足时, ZnO 处于网络之外,有积聚作用。 ZnO 进入玻璃的组分,能形成相当易熔的玻璃^[8]。此外, ZnO 还具有提高玻璃热稳定性和化学稳定性的作用,但过量 ZnO 会使玻璃过度易于析晶,从而对玻璃的熔融及冷淬提出较高要求^[8]。经参考相关资料,本研究将 ZnO 在基础玻璃中的含量控制在5%~8%左右^[9]。

对微晶玻璃中不同组分在玻璃熔制和结晶过程中的作用,研究人员作了大量的工作,对其中许多常见氧化物的作用进行了总结^[10]。这些对设计微晶玻璃的组成,生成所需晶相的产品有重要的指导意义。

作为网络形成体氧化物, SiO_2 的主要作用是形成以硅氧四面体相连的三维玻璃网络, SiO_2 能够增加玻璃粘度,控制晶粒不致过快生长,形成数量多、尺寸小的晶粒。但 SiO_2 的含量也不宜过高,否则将导致玻璃不易熔化,而且在玻璃热处理时容易形成方石英的结晶。方石英的存在将导致材料强度降低,膨胀系数增大^[11],这都是不利的。

Al_2O_3 可控制或抑制分相和晶化,这对基础玻璃的制备是有益的;另一方面,在晶化过程中,适量氧化铝可提高材料的整体强度和稳定性。综合两方面的因素,根据以往经验^[8], Al_2O_3 的含量控制在5%~20%较合适。为保证结晶效果,研究中采用的氧化铝含量较低。

镁离子半径小、场强大,与钙离子一样具有促进核化和晶核的作用,加入氧化镁的玻璃体系熔融温度较加入氧化钙的玻璃体系低,且所得微晶玻璃的耐酸性较强^[2];同时,基于生成镁橄榄石主晶相的考虑,本研究采用氧化镁而不使用氧化钙作网络调整体氧化物。其含量同样不宜过高,因为与大多数网络调整体氧化物一样,过多氧化镁的存在将导致玻璃密度和硬度的下降。

2.1.2 组成对目标晶相的影响

微晶玻璃是通过玻璃晶化而制得的微晶体和玻璃相均匀分布的材料,而玻璃体中的结晶过程,一般包括2个步骤:首先形成晶核(核化),然后是晶体长大(晶化)。因此,其结晶能力取决于上述2个因素,即晶核形成速度(单位元体积内单位时间所形成的晶核数目)和结晶生长速度(单位时间内成长的晶体长度)。

在玻璃工业中,氟化物常用作玻璃的乳浊剂。当氟含量>4%时,氟化物就会在冷却(或热处理)过程中从熔体中分离出来,形成细结晶状的沉淀物而引起玻璃乳浊。利用氟化物乳浊玻璃的原理,可促使玻璃核化,其中的氟化物微晶体就可成为玻璃的成核中心。

F^- 离子半径(0.136 μm)与 O^{2-} 离子半径(0.140 μm)非常接近,因此 F^- 能取代 O^{2-} 而不致过于影响到玻璃结构中离子的排布。但 F^- 是-1价, O^{2-} 是-2价,只有2个 F^- 取代1个 O^{2-} 才能达到电中性,反映在结构上相当于2个硅氟键取代一个硅氧键。 $Si-F$ 键的大量出现,意味着硅氧网络的断裂,导致玻璃结构的减弱,从而诱导玻璃结晶。氟化物的晶核形成温度,通常低于目标晶体生长温度,且用氟化物作成核剂的玻璃,成核中心是一种数量巨大的微小晶体,而不是数量少的粗晶^[12],这对于微晶玻璃制备时获得均匀、细小的微晶体是非常有利的。

2.2 晶化制度选择

W.福格尔指出^[13]:如果液态熔体中结构单元的活动能力很差,不能迁移到原先可能存在的晶核

上作有序的堆积,则这种熔体易冻结成玻璃状或无定形状固体。就典型的硅酸盐玻璃熔体而言,因硅酸盐结构单元有强烈地形成三维连接网络的倾向,所以冷却时熔体粘度急剧增大,也就是易冻结成玻璃。

微晶玻璃的结晶过程,则是在可控制条件下,在玻璃中形成均匀的、通常 $<20\text{ }\mu\text{m}$ 的微小晶体结构,由于结构的改变,使整个体系成为兼具玻璃和晶体的性质,又产生两者都不具备的特殊性能的材料。

微晶玻璃的组成由基础玻璃的组成决定,而微晶玻璃的结构则取决于晶化处理的温度制度。理论上,采用氟化物或氟硅酸盐作成核剂时,由于其乳浊作用,如能保证玻璃充分熔融,则成核剂即可在体系中均匀分布,从而为晶体生长创造条件。在此条件下,晶体生长和晶核形成可相伴进行,并在相近温度下达到最大速度。此时,采用等温温度制度即可保证析晶均匀充分。此次研究采用的固体残渣中含有一定的氟硅酸盐,同时,为降低熔融温度所加入的氧化锌也可作为成核剂,所以采用等温温度制度进行晶化,并通过实验确定最佳晶化温度。

2.3 基础玻璃熔制及微晶玻璃结构分析

2.3.1 基础玻璃熔制温度

对基础玻璃试样观察发现,在 $1\text{ }100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,试样表面基本摊平,材料熔成一个整体,但尚未呈现液态,无法从高铝坩埚中倒出;观察冷却熔体断面,有细小气泡存在,肉眼可见。 $1\text{ }250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,经 2 h 熔制,已呈现均匀的液态,可从坩埚中倒出,冷却后呈透明状,清澈无浑浊,琥珀色;磨片观察,玻璃体断面未发现气泡,结构密实。 $1\text{ }300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 熔制 2 h ,所得玻璃材料与 $1\text{ }250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时外观无异。这说明,在 $1\text{ }250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下,玻璃的熔融过程已可充分进行,配合料配制过程中所采取的降低玻璃熔点的措施是有效的。

2.3.2 主晶相分析

为确定最终微晶玻璃产品的结晶相,对产品进行了X-射线衍射分析,所得X-射线衍射图谱如图2所示(D/Max-3B型X射线衍射仪,日本理学Rigaku公司。测试条件:Cu靶,K α 辐射,石墨弯晶单色器;X射线管电压: 35 kV ;X射线管电流: 30 mA ;扫描方式:连续扫描,扫描速度: $3^{\circ}/\text{min}$;采样间隔: 0.02°):

X射线衍射分析表明,3个试样中主晶相均为目标晶相镁橄榄石,但晶体生长情况有较大差异。

试样 No. 1 ($800\text{ }^{\circ}\text{C}$, 4 h)中已有镁橄榄石晶体

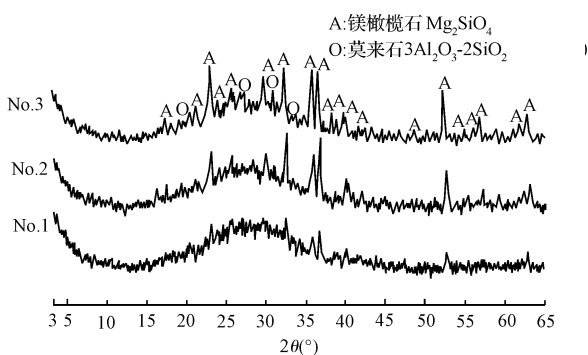


图2 试样X射线衍射分析图谱

Fig. 2 XRD patterns of the samples crystallized at different temperatures

析出,但数量非常少,衍射峰不突出,晶体生长不完全,整体仍然是非晶态的玻璃体。

试样 No. 2 ($850\text{ }^{\circ}\text{C}$, 4 h)中橄榄石的主要衍射峰已经出现,且峰形尖锐,晶体生长较为完整;除橄榄石的衍射峰外,其他矿物的衍射峰非常少。结合扫描电镜观察,大体判断结晶产物在整个产品中约占20%左右。

试样 No. 3 ($900\text{ }^{\circ}\text{C}$, 4 h)仍以橄榄石为主晶相,橄榄石的新衍射峰不多,原来存在的峰形更加尖锐,晶体进一步生长。

所以,在 $850\sim 900\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下进行晶化处理,生成了大量目标晶体——镁橄榄石。相比之下, $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时的晶化产物中,晶相较为单一,析晶更易控制。

2.3.3 显微结构分析

为了解不同晶化温度下产品的晶体生长情况,确定最佳晶化温度,对晶化后所得的3个样品用1% HF 常温腐蚀 20 min ,自然风干后取断面进行了扫描电镜分析(S250MK3,英国剑桥仪器公司),结果如图3所示。

试样 No. 1 照片中可见大量的放射状细小结晶,大小在 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下;只在很小的局部范围仍可观察到蠕虫状分相,已很不明显。细小结晶的分布具有一定随机性,并不很均匀。这可能与晶核剂的分布有关,也可能是由于在分相条件下,不同相内结晶成分随机迁移所致。虽然此时所形成的晶体仍很小,数量有限,但以此为标志,整个晶化过程已进入晶体生长阶段。

在 $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下晶化 4 h 的材料(试样 No. 2)显微结构中,可看到大量分布均匀的针状结晶出现,晶体长度基本在 $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下。结合X射线衍射分析,此时

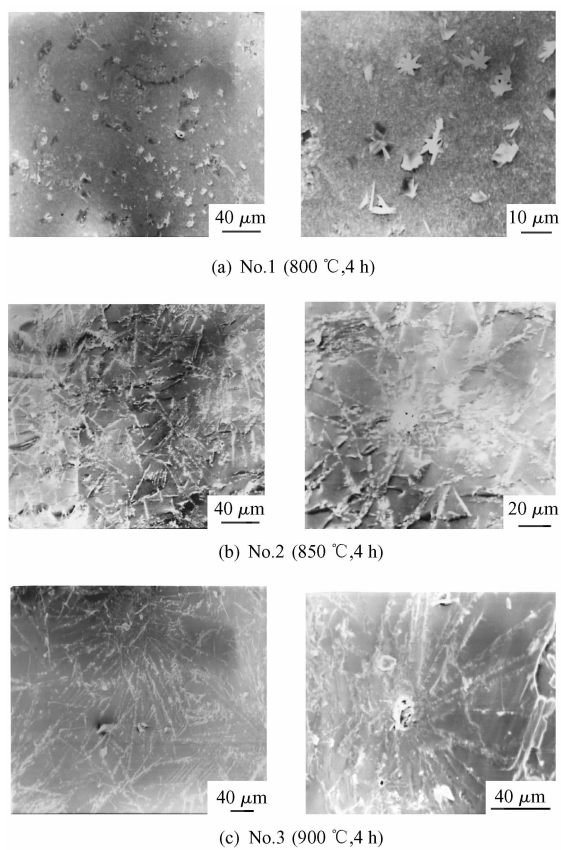


图3 试样 SEM 分析

Fig. 3 SEM morphology of cross section of the samples crystallized at different temperatures

主晶相为镁橄榄石,峰形尖锐说明此时晶体生长较好,但晶化产物中仍以非晶态的物质为主。纯净的镁橄榄石晶体呈翠绿色,其生成对调整产品的颜色有一定的帮助^[14]。

在 900 °C 晶化 4 h 的材料(试样 No. 3)显微结构中,晶体明显过分长大,绝大部分长度超过 40 μm,部分达到 80 μm 左右,超出了微晶玻璃产品所要求的晶体大小。

结合 850 °C 晶化产品扫描电镜观察结果,900 °C 下晶体已过分长大,故确定最佳晶化温度为 850 °C。

3 结 论

(1)以提取铝、铁后的残渣为主要原料,通过调整基础玻璃组成,使熔融温度有效降低到 1 250 °C,较传统硅铝酸系玻璃的液化温度有较大降低。

(2)采用等温温度制度对玻璃进行晶化,晶化产物中主晶相均为镁橄榄石;850 °C 时晶化 4 h 的产品中生成了大量分布均匀、满足微晶玻璃粒径要求的晶体。基础玻璃配合料配比中为生成目标晶相而采取的措施是有效的,最佳晶化温度为 850 °C。

参 考 文 献

- [1] 李有光,龚七一. 利用铬渣制造微晶玻璃建筑装饰板. 环境科学,1994,15(6):41~43
- [2] 陈国华,刘万生. 粉煤灰微晶玻璃的研制. 洛阳工业高等专科学校学报,1994,4(3):5~9
- [3] 汤李缨,程金树. 烧结粉煤灰微晶玻璃装饰板的研究. 粉煤灰综合利用,1999,(1):14~16
- [4] 陈伟民,陈楷. 氟硅酸盐微晶玻璃的结构和性能. 硅酸盐通报,1998,(2):39~42
- [5] 何峰,李钱陶. 粉煤灰在微晶玻璃装饰板材中的应用研究. 武汉理工大学学报,2002,12(12):18~20
- [6] 李月明. 烧结法微晶玻璃大理石的研制. 陶瓷学报,1998,(2):111~114
- [7] 素木洋一,著. 刘达权,陈世兴译. 硅酸盐手册. 北京:轻工业出版社,1988
- [8] 马新沛,李光新. 低熔点可加工微晶玻璃的研究. 西安交通大学学报,1999,33(6):50~53
- [9] 李柔南. 金云母微晶玻璃. 特种玻璃,1985,2(2):21~24
- [10] 王承遇. 玻璃成分设计与调整. 玻璃与陶瓷,2002,30(1):56~59
- [11] 白玉章. 石英玻璃的生产. 北京:中国建筑工业出版社,1985
- [12] 潘守芹. 新型玻璃. 上海:同济大学出版社,1992
- [13] W. 福格尔著. 谢于深译. 玻璃化学. 北京:轻工业出版社,1988
- [14] 陈国华. 烧结法微晶玻璃的着色工艺. 陶瓷工程,2001,(10):26~27