

DOI: 10.13957/j.cnki.tcx.2021.06.009

熔融温度对透辉石结晶生长的影响

常卓雅¹, 黄 菲¹, 张志彬¹, 王鑫宇¹, 闻昕宇¹, 宋贵常², 李明宇³

(东北大学 资源与土木工程学院, 辽宁 沈阳 110819; 2. 河北崇礼紫金矿业有限责任公司, 河北 张家口 075000;

3. 铁矿石资源综合利用专业技术创新中心, 辽宁 朝阳 122400)

摘 要: 透辉石陶瓷材料具有良好的机械性能和化学性能, 已被广泛应用于建筑陶瓷、日用陶瓷、微晶玻璃等领域。系统研究透辉石结晶生长过程的影响因素, 可为透辉石陶瓷材料的加工、工艺设计和应用提供结晶机制的理论依据。以天然岩石为原料, 采用熔融法制备透辉石晶体, 研究熔融温度对透辉石生长机制的影响。运用 X 射线衍射仪(XRD)、场发射电子探针(EPMA)、差热分析仪(DSC)等方法, 研究分析了不同熔融温度下透辉石的结晶生长过程。结果表明: 熔融温度在 1210 °C ~ 1250 °C 内, 随着温度的升高, 透辉石的微观形貌存在明显差异, 主要表现为晶体形态逐渐由骸晶发育成枝晶, 自形程度呈半自形向自形变化。当熔融温度为 1230 °C 时, 透辉石的晶体形态呈现不同的演化趋势, 这是因为生长过程中溶质在熔体内富集不均匀, 柱状透辉石晶面失稳, 生成胞状界面并沿失稳界面生长, 最终形成树枝状枝晶。

关键词: 熔融温度; 透辉石; 结晶生长

中图分类号: TQ174.75

文献标志码: A

文章编号: 1000-2278(2021)06-0977-07

Effect of Melting Temperature on the Crystal Growth of Diopside

CHANG Zhuoya¹, HUANG Fei¹, ZHANG Zhibin¹, WANG Xinyu¹, WEN Xinyu¹,
SONG Guichang², LI Mingyu³

(1. School of Resources & Civil Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, Liaoning, China; 2. Hebei Chongli Zijin mining co. LTD, Zhangjiakou, 075000, Hebei, China; 3. Professional Technology Innovation Center for Comprehensive Utilization of Iron Ore Resources, Chaoyang, 122400, Liaoning, China)

Abstract: Diopside ceramic material has good mechanical and chemical properties, has been widely used in building ceramics, daily ceramics, glass-ceramics and other fields. Systematic study of the factors affecting the crystallization and growth of diopside can provide a theoretical basis for the crystallization mechanism of diopside ceramic materials for processing, technological design and application. Diopside crystals were prepared from natural rocks by melting method. The effect of melting temperature on the growth mechanism of diopside was studied. X-ray diffraction (XRD), field emission electron probe microanalysis (EPMA) and differential scanning calorimetry (DSC) were used to study the crystal growth process of diopside at different melting temperatures. The results show that the microstructure of diopside is different with the increasing of melting temperature in the range of 1210~1250 °C. The morphology of diopside gradually develops from skeleton crystal to dendrite, and the degree of automorphism changes from semi-autogenous to autogenous. When the melting temperature is 1230 °C, the crystal morphology of diopside shows different evolution trend, this is because the solute enrichment in the melt is not uniform during the growth process, columnar diopside crystal surface instability, the formation of cellular interface and growth along the unstable interface, and finally the formation of dendrite.

Key words: melting temperature; diopside; crystal growth

收稿日期: 2021-05-11。

修订日期: 2021-06-24。

基金项目: 国家重点研发计划(2018YFC1901903); 河北省创新能力提升计划项目(JCY-CB-2019-088); 科技部科技兴辽计划项目(02070076119008)。

通信联系人: 黄 菲(1959-), 女, 博士, 教授。

Received date: 2021-05-11.

Revised date: 2021-06-24.

Correspondent author: HUANG Fei (1959-), Female, Ph.D., Professor.

E-mail: huangfei@mail.neu.edu.cn

0 引言

透辉石是一种具有链状结构的硅酸盐矿物, 单斜晶系, 单晶发育完好时多呈柱状, 集合体呈棒状或放射状。透辉石为辉石族中较为稳定的矿物, 烧失量低, 可作为节能矿物原料用于建筑及日用陶瓷生产中^[1]。透辉石的结晶程度和形貌特点, 以及在基体中的分布规律等直接影响陶瓷釉面材料的色泽、光洁度、耐磨性和其他性质。实验研究发现, 透辉石的晶体形貌、化学成分、晶体结构和晶面取向易受过冷度、界面能等条件的影响^[2-4]。国内外学者先后利用金属尾矿^[5-6]、粉煤灰^[7]、高炉渣^[8]、赤泥^[9]、废玻璃粉^[10]等固废制备了以透辉石为主晶相的微晶玻璃及陶瓷釉面材料。姚树玉等^[11]以粉煤灰为原料, 通过熔融法制备了单一透辉石为晶相的微晶玻璃样品。李红霞等^[12]以尾矿为原料制备透辉石系尾矿微晶玻璃, 探究保温时间对玻璃析晶及其性能的影响。龚强^[13]使用钽铌尾砂代替钾钠长石和部分石英制备析晶相为透辉石的钙镁质哑光釉。目前, 研究主要集中在反应物的物相组成、制备方法、晶核剂的选取及热处理时间等方面, 而对于熔融温度影响透辉石的微纳米显微形貌及生长机制的讨论尚不充分。熔融温度是直接影响熔体中物质参与反应程度、矿物组分变化的重要因素, 探究熔融温度对透辉石生长过程的影响, 对于设置透辉石结晶材料的制备条件具有重要意义。

本文选取天然岩石为原料, 在相同升温曲线下, 改变最高熔融温度, 研究不同热处理温度对透辉石晶体生长以及微观形貌的影响。研究结果可界定出透辉石晶体生长条件, 也可为矿产资源利用及人工制备陶瓷材料等方面提供理论参考。

1 实验

1.1 原料的物相构成和化学成分

本次所选实验原料为我国矿山广泛分布的硅质岩类岩石, 为调整原料的构成, 本研究选择矿山围岩为反应助剂。采用多晶 X 射线衍射仪对原料及助剂的物相组成进行分析, 结果如图 1 所示。所选原料以石英为主, 并含有少量的白云石和钠闪石, 助剂主要含有石英、方解石、石榴石和透长石。

将原料与助剂研磨至 200 目的粉末并进行 XRF 测试, 表 1 列出了原料和助剂的化学组成, 两者的主要组分均为 SiO_2 、 CaO 、 Fe_2O_3 、 MgO 等。原料中 SiO_2 含量过高不利于透辉石晶体生成, 通过添加助剂来调整初始反应物化学成分, 从而使其具备辉石结晶生长的成分条件。

对原料所需的岩石进行预处理, 所得到的初磨原料粒度不均一, 如表 2 所示。岩石的粒径主要分布在 $50\ \mu\text{m} \sim 150\ \mu\text{m}$ 之间。为了增大反应面积^[14], 将原料进行球磨处理以达到合适的实验粒度。

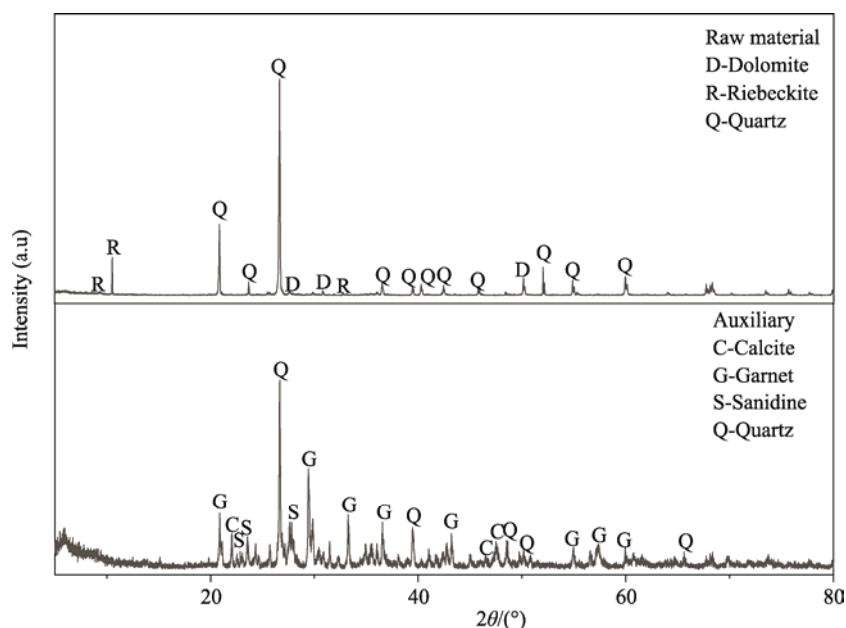


图 1 原料、助剂的 X 射线衍射谱图

Fig. 1 XRD patterns of the raw materials and additives : C- Calcite D- Dolomite G- Garnet R- Riebeckite S- Sanidine Q- Quartz

表 1 物料的化学组成(wt.%)
Tab. 1 Chemical composition of the material (wt.%)

Component	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₃	MnO	Na ₂ O	SrO
Raw materials	81.40	3.11	3.09	7.60	3.65	0.75	0.23	0.01	0.12	0.04	—
Additives	40.82	7.24	30.24	13.39	4.40	1.87	0.12	0.63	0.48	0.77	0.04

表 2 原料的粒径分布
Tab. 2 Size distribution of raw material

Particle size / μm	<10	<50	<100	<150	<200
UDp/%	3.34	22.04	58.19	77.64	87.77

1.2 实验过程

根据透辉石的化学组成及相关矿物平衡计算,设计正交试验。准确计算并称量各原料及助剂置于刚玉坩埚中,于 Nabertherm 电炉中烧制,烧成气氛为氧化气氛。

热处理制度为:以 2.8 °C/min 升温至 900 °C,保温 10 min,以 2.6 °C/min 升温速率分别升温至 1100 °C、1150 °C、1170 °C、1210 °C、1230 °C、1250 °C、1270 °C,保温 20 min,最后自然降至室温。

1.3 测试表征

采用日本理学公司的 ZSXPrimusII 型 X 射线荧光光谱仪测定原料的化学组成。采用 Malvern3000 激光粒度测试仪测试样品的粒径分布。采用 MPDDY2094 型多晶 X 射线衍射仪分析原料的物相组成。通过 NETZSCH5 差热分析仪进行测重-差热分析,其中,温度范围为 20 °C~1350 °C,升温速率 20.0 °C/min。采用型号为 JXA-8530F 的场发射电子探针显微分析仪观测样品的化学成分、元素分布。

2 结果与讨论

2.1 差热分析

为了合理制定熔融物温度,先期对混合物料进行差热分析,其结果见图 2。由于反应物矿物组成不含挥发分矿物,所以初始加热 DSC 曲线快速上升。在 124.1 °C 左右出现较为平缓的馒头状吸热峰,这是由原料中的吸附水排出导致的。在 785.7 °C、1174.4 °C 和 1233 °C 处产生吸热峰。其中,在 785.7 °C 的吸热峰可能是由于矿物中结晶水脱除或结构水丢失。位于 823.4 °C 的吸热峰应是熔体中矿物发生分解气体析出的结果。1150 °C~1200 °C 之间 DSC 曲线出现第二个高峰,这个区间

代表样品发生熔融。1233 °C 附近出现微小的吸热峰,表明熔体中非晶质矿物发生重结晶。

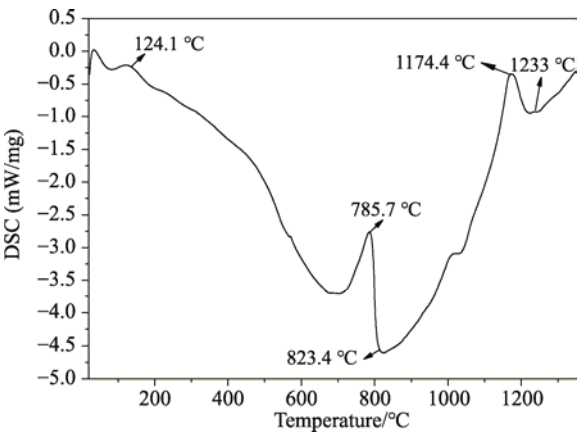


图 2 样品的差热分析图
Fig. 2 Differential thermal analysis of samples

2.2 X 射线衍射分析

为考察不同热处理温度下物相变化过程,将实验所得材料进行了 X 射线衍射分析,所得谱图如图 3 所示。

由图 3 可知,原料中的石英衍射峰随着温度升高逐渐减弱,当熔融温度为 800 °C 时,样品开始出现微斜长石和钙铁榴石的特征衍射峰。1100 °C 时微斜长石衍射峰消失,钙铁榴石衍射峰增强,透辉石相开始出现。1150 °C 时钙铁榴石峰减弱,透辉石峰减弱,出现硅灰石相。1170 °C 时钙铁榴石相消失,透辉石相增强,硅灰石衍射峰明显减弱。最高熔融温度为 1210 °C、1230 °C、1250 °C 时,主晶相为透辉石,次晶相为铝透辉石。当温度达到 1230 °C 时,透辉石衍射峰强度增强,铝透辉石衍射峰几乎全部消失。当温度达到 1250 °C、1270 °C 时,晶体衍射峰基本消失,谱图成为非晶体的衍射峰特征。

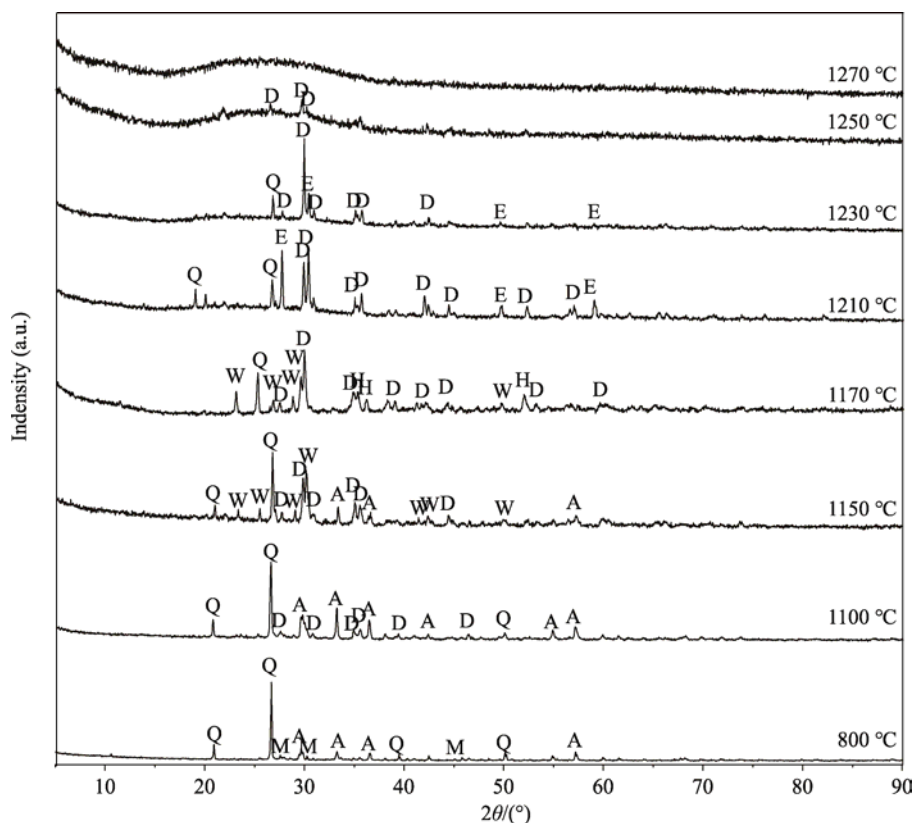
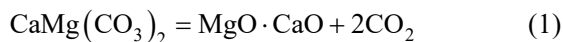


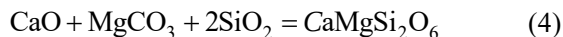
图3 800 °C~1270 °C样品的X射线衍射谱图：A-钙铁榴石，D-透辉石，E-铝透辉石，H-镁铁橄榄石，M-微斜长石，W-硅灰石，Q-石英

Fig. 3 X-ray diffraction patterns of samples at 800~1270 °C: A-Andradite, D-diopside, E-Essenite, H-Hortonolite, M-Microcline, W-Wollastonite, Q-Quartz

在实验所获的生成物中，原料中的白云石、钠闪石以及助剂中的方解石等物相均已消失，出现了长石、钙铁榴石、硅灰石、铝透辉石、透辉石等矿物相(图1、图3)。在反应升温至800 °C左右，原料中白云石、方解石，发生如式(1)、(2)的分解：



随着温度进一步升高，硅灰石和透辉石相开始生成，如式(3)、(4)所示：



2.3 形貌观察

将实验产物制成薄片，透射光下进行显微观察，如图4所示。从图中可见，薄片中大部分为玻璃质，仅在局部出现晶体集合体，且显微形貌不均一。当熔融温度为1210 °C时(图4(a))，以晶相为主，无明显玻璃相生成，晶相紧密堆积，大部分晶粒沿核心向外，呈放射状聚集生长，形成粗大的板条状晶枝。在其晶枝间隙还发育次级细小晶枝，无明显玻璃相生成。由此说明在该烧结

温度下，晶相以熔体中未完全熔融的矿物为核心结晶生长，形成大量密集且均匀的放射状聚集体。由于物质来源和结晶空间等因素制约了晶体的结晶生长，导致晶体粒径较小。1230 °C条件下(图4(b))的晶体与1210 °C条件相比，虽然晶相依旧呈放射状结晶生长，但是该晶相粒径明显增大，也无明显核状结晶中心，且围绕中心生长的枝晶较粗。聚集体周围无细小枝晶充填，周围广泛存在玻璃相。由此说明，该烧结温度下，熔体中未完全熔融的物质进一步熔融，使得晶相成核后充分结晶。在1250 °C条件下(图4(c))，晶体无明显的生长核心，呈自形-半自形，玻璃质基质明显增多。在1270 °C条件下(图4(d))，样品基本为玻璃相，仅有极少量的晶体生成。

在电子探针下观察在1210 °C~1250 °C条件下获得的试样中晶相的显微形貌特征(图5)。在1210 °C样品中(图5(a))，透辉石晶体主要呈板条状，或沿晶核部分呈放射状生长，板条状晶体之间充填部分细小枝晶。树枝状枝晶较粗，无明显分级生长特征。1230 °C样品中透辉石晶体形貌自

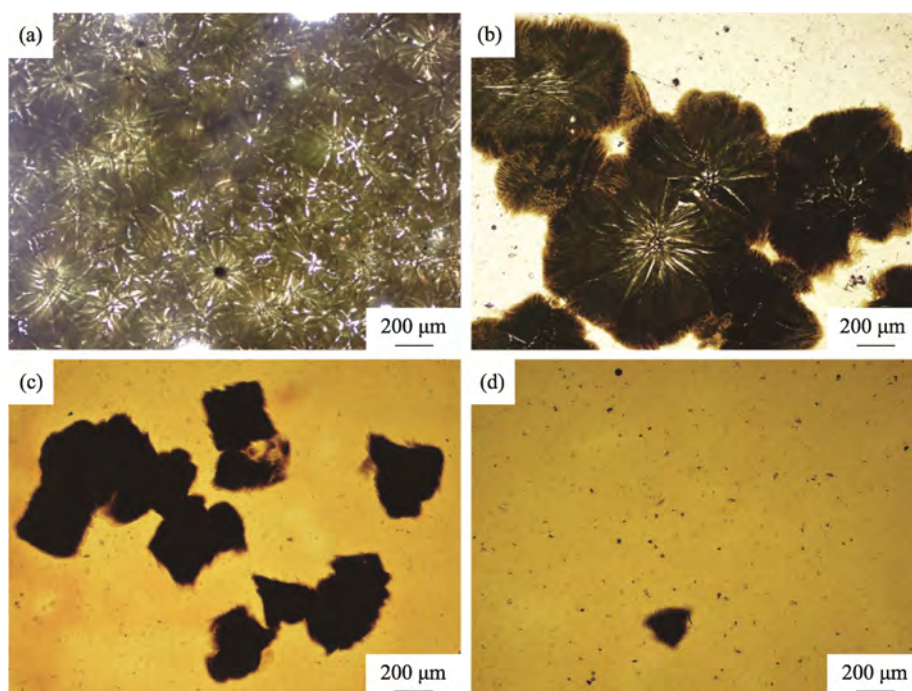


图 4 样品的显微镜下照片：(a) 1210 °C；(b) 1230 °C；(c) 1250 °C；(d) 1270 °C

Fig. 4 Microscopic photograph of the sample: (a) 1210 °C, (b) 1230 °C, (c) 1250 °C, (d) 1270 °C

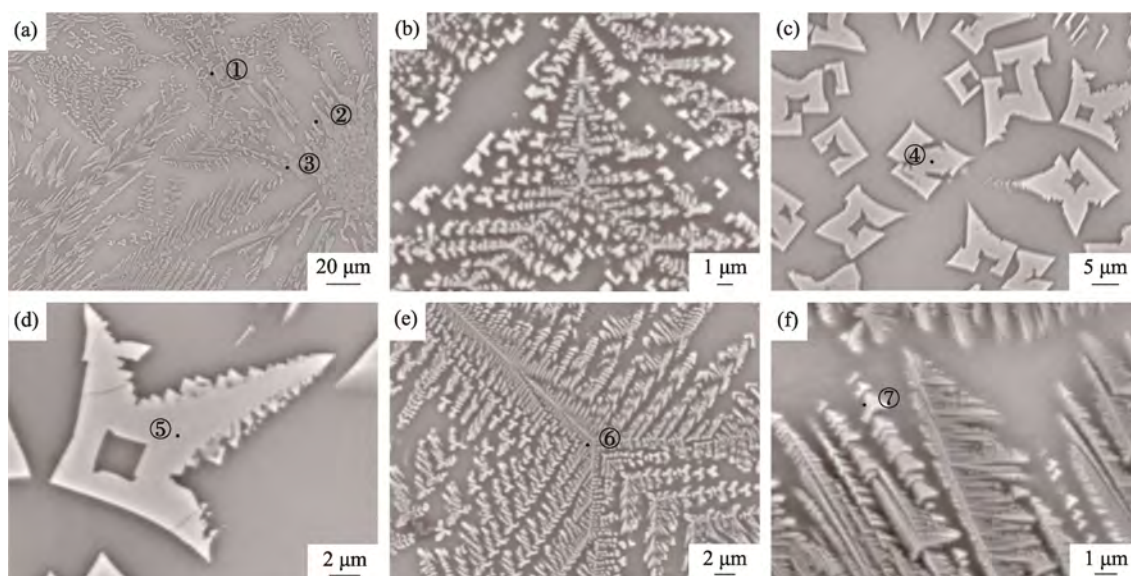


图 5 样品的电子探针背散射照片：(a) 1210 °C；(b、c、d) 1230 °C；(e) 1250 °C；(f) 1270 °C

Fig. 5 Electron microprobe backscatter photographs of samples: (a) 1210 °C, (b、c、d) 1230 °C, (e) 1250 °C, (f) 1270 °C

形程度较高，聚集体外部发育树枝状枝晶(图 5(b))。中心晶核部分晶体的晶面多呈柱状，大部分伴有中空现象(图 5(c))。随着柱状透辉石晶体进一步发育，晶体界面失稳生成胞状界面(图 5(d))。1250 °C样品中(图 5(e))，透辉石主要为树枝状枝晶，且枝晶分级特征明显。一级枝晶臂较粗长，侧向近于等间距生长二级枝晶，部分二级枝晶上可见三级分支发育。1270 °C样品中玻璃相较多，

仅有零星透辉石晶体析出，枝晶形貌与 1250 °C条件类似(图 5(f))枝晶与 1250 °C中树枝状晶体相比较细，无三级分枝。

2.4 电子探针成分分析

分别对样品中透辉石晶体(图 5 点位 1-7)及玻璃相基质(图 5 点位 8-11)进行电子探针分析，其数据分析如表 3、4 所示。在透辉石晶体在升温过程中，MgO、CaO 含量呈先增大后减小的趋势，且 Fe^{3+}

表 3 透辉石的电子探针分析(wt.%)
Tab. 3 Electron probe microanalysis of diopside (wt.%)

Sample	1	2	3	4	5	6	7
SiO ₂	48.98	49.17	49.94	48.36	49.16	53.37	61.78
TiO ₂	0.26	0.28	0.14	0.22	0.05	0.31	0.20
Al ₂ O ₃	3.43	2.37	2.01	2.73	2.54	4.03	6.36
Cr ₂ O ₃	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04	0.01	0.00
FeO	15.69	12.12	9.90	12.27	12.06	13.76	9.22
MnO	0.16	0.15	0.09	0.19	0.15	0.19	0.11
MgO	10.19	12.62	13.39	12.12	12.90	8.58	5.34
CaO	21.99	23.03	23.57	23.28	23.26	19.80	15.34
Na ₂ O	0.28	0.20	0.18	0.20	0.19	0.36	0.48
K ₂ O	0.25	0.05	0.04	0.06	0.03	1.00	1.72
Total	101.23	99.97	99.26	99.43	100.36	101.40	100.54

表 4 玻璃相的电子探针分析(wt.%)
Tab.4 Electron probe microanalysis of glassy phase (wt.%)

Sample	7	8	9	10
CaO	20.745	17.283	17.453	17.672
TiO ₂	0.653	0.012	0.303	0.257
SiO ₂	60.249	61.236	61.814	60.525
Al ₂ O ₃	6.206	7.921	6.035	6.511
NiO	0.077	0.024	0	0.003
K ₂ O	1.483	1.599	1.773	1.647
FeO	9.208	8.937	9.245	9.781
MnO	0.21	0.175	0.167	0.194
Cr ₂ O ₃	0.006	0.003	0	0
P ₂ O ₅	0.114	0.122	0.084	0.088
MgO	0.484	2.974	3.354	3.467
Na ₂ O	0.581	0.589	0.517	0.526
Total	100.016	100.875	100.745	100.671

含量降低, Fe²⁺含量逐渐增高。玻璃相基质成分与透辉石相似,在升温过程中,MgO 含量呈上升趋势。

热处理温度未达到样品完全熔融程度时,透辉石多以熔体中残余物质为核心呈放射状生长,形貌多为板条状。随着温度升高,熔体进一步熔融,残余物质进入熔体中参与反应,此时透辉石自形程度发育较高,出现晶面发育较好的柱状晶体,部分伴有中空现象。过冷度较高时,熔体粘度随之增加,熔体中生长基元主要靠扩散方式,相对于中心晶体的棱与顶角更易接受生长基元,

故而形成中空的晶体^[2]。当熔融温度持续升高时,透辉石四面体易沿着最强键(c 轴)快速生长,晶体快速生长时与周围熔体产生物质交换,此时熔体中溶质富集不均,产生成分过冷区,最终导致原有的稳定界面失稳^[15]。结晶界面失稳后,界面发生凸起形成胞状结构,随着周围熔体物质浓度变化,胞状界面进一步发育形成枝晶。随着枝晶的继续发育,其在轴向上失稳,生成侧向分支,进而形成树状枝晶^[16]。

对比不同熔融温度在自然降温过程中的温度曲线可知,除起始降温温度不同外,降温速率无明显差异。较低的熔融温度在降温过程中可以为熔体提供较长的相对稳定的晶体生长区间,使熔体充分参与生长过程,有利于晶体自行生长,获得较好的晶体形貌。起初,从熔融温度迅速降温的过程中,熔体过饱和度增大,在短时间内大量成核,晶体未在适宜生长的温度区间长大,此时熔体快速冷却生成大量玻璃相。

3 结 论

通过分析不同熔融温度下透辉石的镜下特征及成分特征,分析了结晶生长过程。

(1) 熔融温度对透辉石晶相的生成有显著影响。当熔融温度低于 1100 °C 时,主晶相为石英。当熔融温度高于 1100 °C 时,熔体析出晶相以透辉石为主,且随熔融温度升高,透辉石晶相增强,石英晶相降低。

(2) 熔融温度对透辉石晶体的微观形貌有显著

影响, 1210 °C熔融温度下, 其形貌多为板条状; 1230 °C熔融温度下, 晶体晶面多为伴有中空现象的柱状, 柱状晶面附近多发育无明显分级特征的枝晶; 1250 °C熔融温度下, 发育二级、三级分支的树枝状透辉石枝晶; 1250 °C熔融温度下, 试样中广泛发育玻璃质, 仅有部分树枝状枝晶生成。

(3) 柱状透辉石因顶角、棱边与中心部位生长速度的差异生成中空的骸晶。晶体沿顶角方向继续生长, 此时界面失稳生成胞状界面, 进而发育成枝晶。

参考文献:

- [1] 吕宗凯, 高瑛, 张承泽, 等. 集安透辉石矿床地质特征及其作为釉面砖材料的应用研究[J]. 吉林地质, 1985(2): 36-42.
LV Z K, GAO Y, ZHANG C Z, et al. Jilin Geology, 1985(2): 36-42.
- [2] 包鲁明, 谭劲, 池召坤, 等. 透辉石-钙长石体系熔体在不同过冷条件下晶体生长研究[J]. 矿物岩石, 2009, 29(3): 17-22.
BAO L M, TAN J, CHI Z K, et al. Mineralogy and Petrology, 2009, 29(3): 17-22.
- [3] HANGREN L, SAIYU L, WENCE X, et al. The mechanism of the crystalline characteristics of spinel-induced epitaxial growth of diopside in CMAS glass-ceramics [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2021, 41(2): 1603-1612.
- [4] TIELEMANN C, BUSCH R, REINSCH S, et al. Oriented surface nucleation in diopside glass [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2021, 562: 120661.
- [5] 南宁, 刘萍, 孙强强, 等. 利用铁尾矿制备微晶玻璃试验研究[J]. 当代化工, 2019, 48(10): 2199-2201+2205.
NAN N, LIU P, SUN Q Q, et al. Contemporary Chemical Industry, 2019, 48(10): 2199-2201+2205.
- [6] 郑伟宏, 王哲, 晁华, 等. 铁尾矿-CRT 玻璃协同制备CMAS 微晶玻璃的研究[J]. 硅酸盐通报, 2016, 35(2): 511-517.
ZHENG W H, WANG Z, ZHAO H, et al. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2016, 35(2): 511-517.
- [7] 王瑞鑫, 王艺慈, 曹鹏飞, 等. 高炉渣和粉煤灰制备微晶玻璃晶核剂的优化[J]. 中国陶瓷, 2020, 56(11): 44-49.
WANG R X, WANG Y C, CAO P F, et al. China Ceramics, 2020, 56(11): 44-49.
- [8] MA J, SHI Y, ZHANG H, et al. Crystallization of CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ glass ceramic derived from blast furnace slag via one-step method [J]. Materials Chemistry, 2020, 261: 124213.
- [9] 张全鹏, 刘立强, 井敏, 等. 钢渣-赤泥微晶玻璃的制备及性能[J]. 材料科学与工程学报, 2013, 31(6): 896-900.
ZHANG Q P, LIU L Q, JING M, et al. Journal of Materials Science and Engineering, 2013, 31(6): 896-900.
- [10] 司伟, 丁超, 孙明. 透辉石玻璃陶瓷的制备及其析晶特性研究[J]. 现代技术陶瓷, 2016, 37(5): 349-356.
SI W, DING C, SUN M. Advanced Ceramics, 2016, 37(5): 349-356.
- [11] 姚树玉, 韩野, 张伟伟, 等. 粉煤灰制备辉石微晶玻璃及电子探针分析[J]. 材料热处理学报, 2012, 33(5): 10-14.
YAO S Y, HAN Y, ZHANG W W, et al. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2012, 33(5): 10-14.
- [12] 李红霞, 李保卫, 徐鹏飞, 等. 热处理时间对透辉石系尾矿微晶玻璃析晶及其性能的影响[J]. 材料研究学报, 2020, 34(3): 209-216.
LI H X, LI B W, XU P F, et al. Chinese Journal of Materials Research, 2020, 34(3): 209-216.
- [13] 龚强. 钽铌尾砂在哑光釉的运用研究[J]. 佛山陶瓷, 2019, 29(12): 27-31.
GONG Q. Foshan Ceramics. 2019, 29(12): 27-31.
- [14] 陈振华. 机械力化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008.
- [15] 张金玲, 李树肖, 何勇, 等. 枝晶生长的相场法模拟[J]. 铸造技术, 2012, 33(9): 1074-1077.
ZHANG J L, LI S X, HE Y, et al. Foundry Technology, 2012, 33(9): 1074-1077.
- [16] 介万奇. 晶体生长原理与技术[M]. 北京: 科学出版社, 2010.

(编辑 梁华银)