

矿渣微晶玻璃的析晶行为与性能

史培阳, 张 影, 张大勇, 王媛媛, 姜茂发

(东北大学 材料与冶金学院, 沈阳 110004)

摘 要: 以铁尾矿、硼泥和粉煤灰制备矿渣微晶玻璃, 利用 X 射线衍射仪、扫描电镜和穆斯堡尔谱对微晶玻璃的微观结构进行研究。结果表明: 矿渣微晶玻璃的主析晶相为钙铁辉石, 次晶相为普通辉石和紫苏辉石; 随着硼泥配入量的增加, 矿渣微晶玻璃中晶体的析出量和尺寸均逐渐增加, 晶体形态由枝晶向球晶及块状晶体过渡; 枝晶向球晶转变可以明显改善矿渣微晶玻璃的性能, 而球晶向块状晶体的转变则恶化了微晶玻璃的性能。在本实验研究的条件下, Fe^{2+} 主要分布在析晶相中, 起到促进晶体析出的作用; 随着硼泥配入量的增加, Fe^{3+} 含量也逐渐增加, Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 共同促进了熔体内部的晶体析出。

关键词: 微晶玻璃; 铁尾矿; 微观组织; 穆斯堡尔谱

中图分类号: TQ 171

文献标识码: A

Crystallization behavior and properties of glass ceramic of ferrous tailings and slag

SHI Pei-yang, ZHANG Yi, ZHANG Da-yong, WANG Yuan-yuan, JIANG Mao-fa

(School of Materials and Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110004, China)

Abstract: The slag glass-ceramic was prepared from ferrous tailing, boron mud and fly ash. The microstructure of glass-ceramic was investigated by X-ray diffractometry, scanning electron microscope and Mössbauer spectrum. The results show that, Main crystallization phase of glass ceramic was hedenbergite, and the minor crystallization phases were augite and hypersthene. With increasing boron mud addition, the amount and the size of crystallization phases both gradually increased, the configure of crystallization phases transformed from the branch, the ball, to the block. The transformation from the branch to the ball could improve the properties of glass ceramic, and the transformation from the ball to the block could worsen the properties of glass ceramic. On the experimental condition, most of Fe^{2+} was distributed in crystal phase, which promoted the crystal precipitation. As increasing of boron mud, the concentration of Fe^{3+} was increased. Fe^{2+} and Fe^{3+} promoted the crystal precipitation together.

Key words: glass-ceramic; ferrous tailing; microstructure; Mössbauer spectrum

随着矿冶工业的迅速发展, 不可避免地产生两个问题: 一方面是过度开发导致资源日益枯竭, 另一方面是固体废渣对环境和生态所产生的负效应日益严重。据不完全统计, 2000 年我国产出的选矿尾矿将达 6 亿 t 以上^[1], 严重污染环境。尾矿废渣作为二次资源已受到世界各国学者的重视^[2-7]。微晶玻璃作为一种独

立系统的复合材料, 兼玻璃和陶瓷两者的优点, 倍受世人青睐, 其中前苏联学者对高炉渣微晶玻璃进行了细致的研究^[8-10]; 李彬等^[11]以铁尾矿配以钛渣制备了尾矿微晶玻璃; 矿渣微晶玻璃还被列为我国资源综合利用的发展重点和环保治理重点^[12]。但利用硼泥制备微晶玻璃还未见报道。

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50204005)

收稿日期: 2006-04-10; 修订日期: 2006-11-03

通讯作者: 史培阳, 讲师; 电话: 024-83687720; 传真: 024-23916316; E-mail: peiyang_shi3@163.com

本文作者采用 XRD、SEM 和穆斯堡尔谱分析手段, 研究成分变化对矿渣微晶玻璃微观结构的影响, 从而进一步探讨铁离子在矿渣微晶玻璃中的作用, 为实现硼泥的资源化利用提供理论依据。

1 实验

实验采用原料为铁尾矿、硼泥和粉煤灰, 具体原料的化学组成列于表 1。矿渣微晶玻璃的原料为铁尾矿、硼泥和粉煤灰, 按表 2 的比例进行混合和熔制, 并将熔融玻璃水淬, 水淬后玻璃的化学成分列于表 3。由表 3 可见, 随着硼泥配入量的增加, 熔体中 Na₂O、MgO、B₂O₃ 和 Fe₂O₃ 的质量分数随之增加; CaO、SiO₂ 和 Al₂O₃ 的质量分数降低; 总铁量变化不大, 但 Fe³⁺ 离子和 Fe²⁺ 离子的质量分数之比升高。

试样的制备采用烧结法工艺, 具体工艺过程为: 原料经称量均匀混合后, 置于氧化铝坩埚内, 放入二硅化钼炉中于 1 480 ℃ 熔融 2 h, 水淬成玻璃颗粒, 烘干后研磨成 0.074 mm 的玻璃粉, 分别装入氧化铝坩埚内, 放入硅碳棒炉中在 1 140 ℃ 下进行烧结, 烧结时间为 2 h, 然后升温至 1 240 ℃, 保温 3 h, 经退火冷却至室温, 制得微晶玻璃试样。

将部分微晶玻璃试样研磨至 0.074 mm, 使用采用 D/max-rb 型 X 射线衍射仪, 对微晶玻璃晶相作定性分析; 将微晶玻璃试样磨平、抛光在显微镜下观察其宏观组织形态, 然后在 1%(质量浓度)的氢氟酸中腐蚀 20 s, 采用日本岛津公司 SSX-550 扫描电子显微镜进行 SEM 和 EDXS 显微分析, 观察试样的显微结构和显微组织。将微晶玻璃试样研磨成粒度小于 0.074 mm 的粉末, 采用加速穆斯堡尔分析仪进行测定, 穆斯堡尔放射源为 20 mCi⁵⁷Co(Pd), 同质异能移位相对于 α-Fe

表 1 铁尾矿、粉煤灰和硼泥的化学组成

Table 1 Chemical compositions of ferrous tailings, fly ash and boron mud(mass fraction, %)

Appellation	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	T _{Fe}	B ₂ O ₃	R ₂ O	Fly ash
Ferrous tailing from Anshan Qidashan	75.91	0.65	1.82	1.51	11.69			8.42
Fly ash from Liaoyang thermoelectric factory	45.65	15.45	17.05	1.62	9.12			11.11
Boron mud from Liaoyang Yejian chemical plant	26.43	1.78	2.11	40.26	10.11	2.62	1.68	8.75

表 2 矿渣微晶玻璃组成设计

Table 2 Components of glass ceramic of ferrous tailings and slag(mass fraction, %)

Appellation	Mixture ratio						
Ferrous tailing	60	50	40	30	20		10
Fly ash	10	20	30	40	50		60
Boron mud	30	30	30	30	30		30

表 3 矿渣微晶玻璃的化学成分

Table 3 Chemical compositions of glass ceramic of ferrous tailings and slag(mass fraction, %)

No.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	FeO	Fe ³⁺ /Fe ²⁺	B ₂ O ₃	Na ₂ O
4-1	66.27	10.12	7.43	4.41	6.14	3.06	1.81	2.03	0.46
4-2	62.02	9.19	7.23	8.78	6.86	2.75	2.25	2.62	0.51
4-3	57.68	8.74	7.08	13.44	7.09	2.53	2.52	2.77	0.59
4-4	53.74	8.52	7.01	17.09	7.81	2.27	3.10	2.85	0.68
4-5	49.25	8.34	6.87	21.91	7.87	2.03	3.49	2.96	0.72
4-6	44.39	7.89	6.59	26.66	8.77	1.74	4.54	3.08	0.84

标定, 以 Mosfun 程序拟合穆斯堡尔谱。

2 结果与分析

2.1 X 射线衍射分析

在不同硼泥配比条件下矿渣微晶玻璃的 X 射线衍射分析结果如图 1 所示。可以看出, 矿渣微晶玻璃的主晶相为钙铁辉石, 次晶相为普通辉石; 当硼泥配入量的增加到 30% 时, 次晶相中有紫苏辉石析出。随着配入量的增加, 矿渣微晶玻璃主晶相钙铁辉石的衍射峰强度呈增强的趋势。这是由于随着硼泥配入量的增

加, 玻璃网络形成氧化物(SiO_2)的质量分数降低, 熔体中的断键程度升高, 造成熔体中低聚体的数量增加, 增大了玻璃的析晶倾向。

2.2 扫描电镜分析

在不同原料配比条件下的矿渣微晶玻璃扫描电镜照片如图 2 所示。可以看出, 随着硼泥配入量的增加, 矿渣微晶玻璃表面的平整程度呈先升高后下降的趋势, 晶体尺寸呈先减小后增大的趋势, 晶体形态由枝晶向球晶过渡, 晶体分布的均匀性增强。有文献[13]报道: 枝晶生长受扩散过程控制, 枝晶的生长与 Ca^{2+}

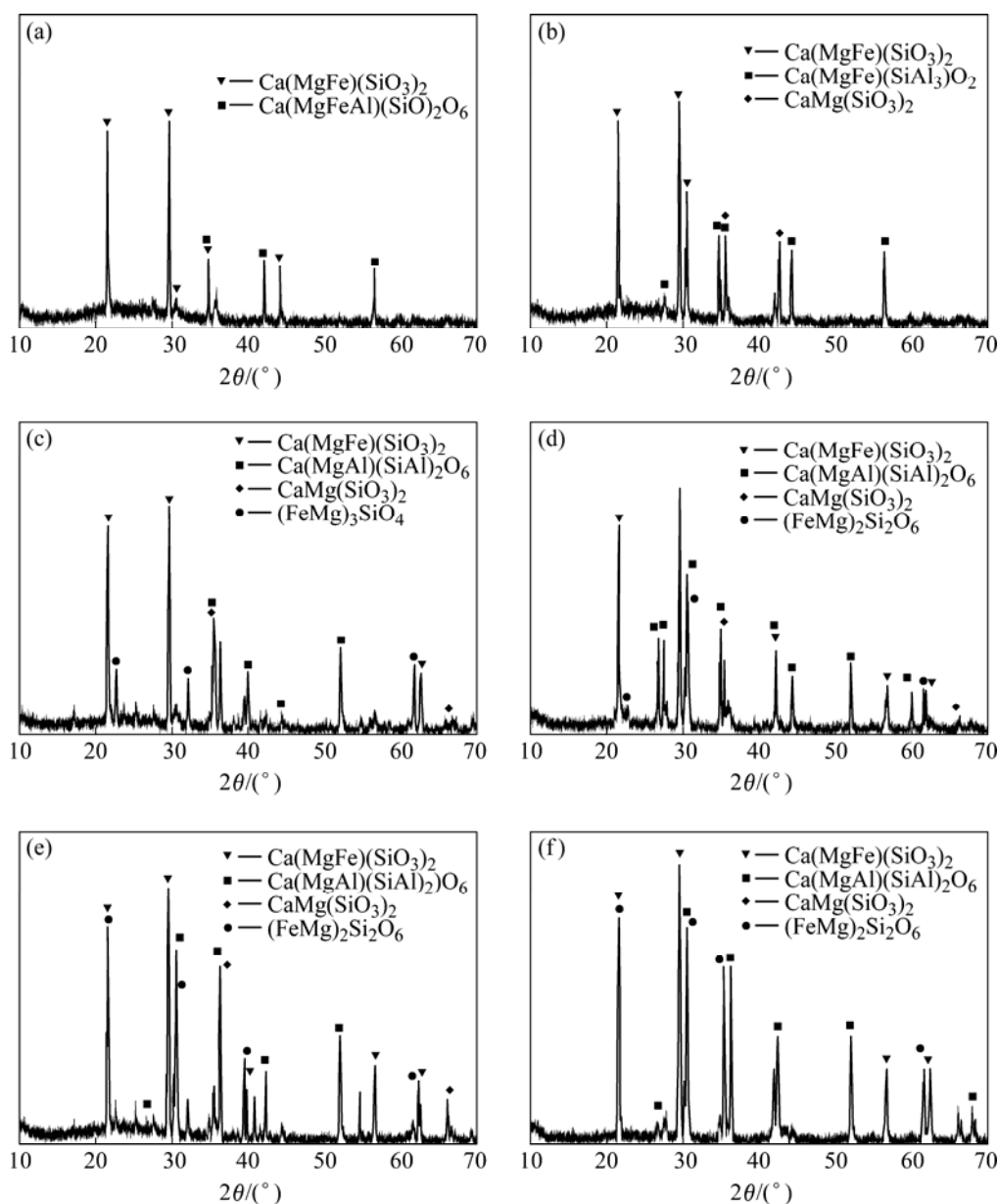


图 1 不同原料配比条件下矿渣微晶玻璃的 X 射线衍射谱

Fig.1 XRD patterns of glass ceramic with different components

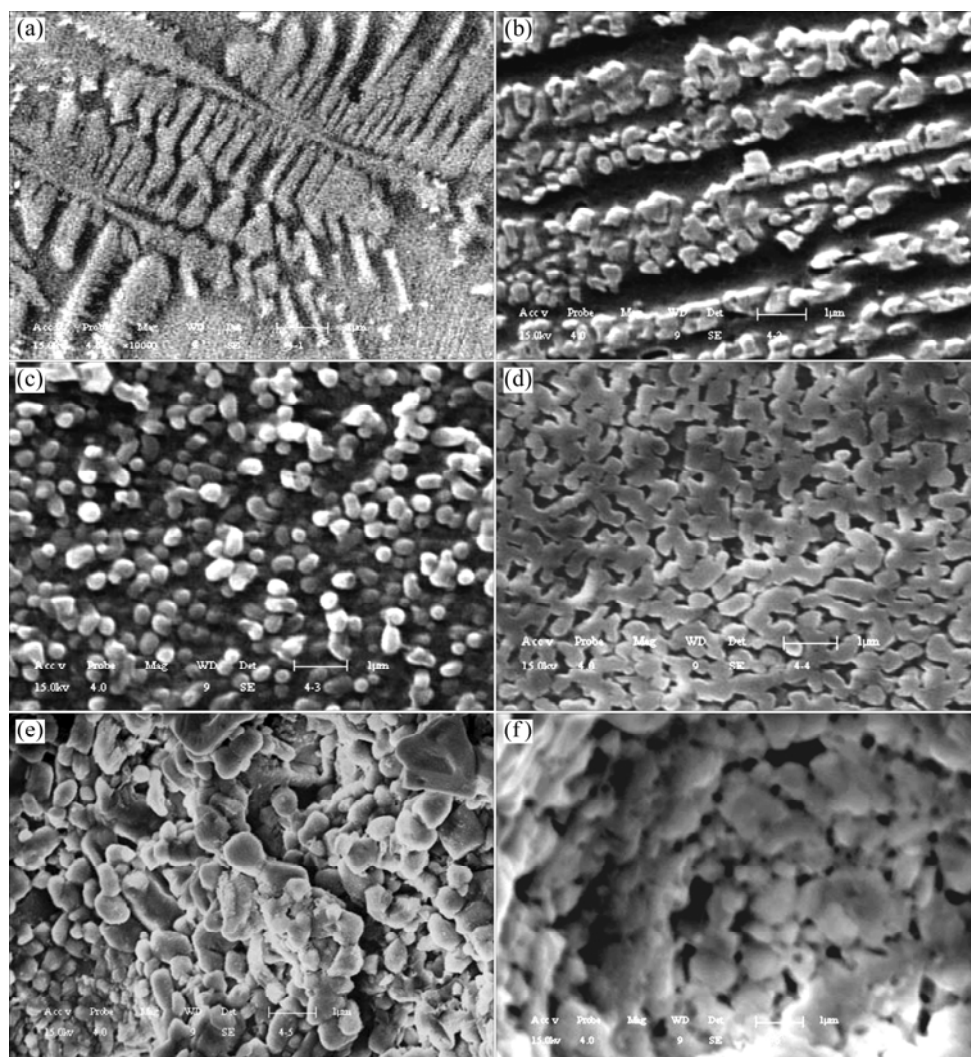


图 2 不同原料配比条件下矿渣微晶玻璃的 SEM 像

Fig.2 SEM images of glass ceramic with different components: (a) Boron mud addition 10%; (b) Boron mud addition 20%; (c) Boron mud addition 30%; (d) Boron mud addition 40%; (e) Boron mud addition 50%; (f) Boron mud addition 60%

离子的质量分数有关。因此,当硼泥配入量的增加时,熔体中 Ca^{2+} 离子的质量分数降低,使枝晶向球晶过渡。同时在本渣系条件下研究发现, Mg^{2+} 离子和 Fe^{3+} 离子质量分数的升高有利于球晶的生长。

2.3 穆斯堡尔谱分析

在不同原料配比条件下矿渣微晶玻璃的穆斯堡尔谱分析结果如图 3 所示。可以看出,穆斯堡尔谱图是由两个不能完全分辨开的峰组成,这是电四极相互作用而产生的一些四极双峰迭合的结果,峰的相对强度取决于矿渣微晶玻璃中的成分变化,即由矿渣微晶玻璃中不同化合价的铁离子共同作用所引起的。

在本实验条件下, Fe^{2+} 在矿渣微晶玻璃体系中处于八面体位置,而 Fe^{3+} 在微晶玻璃中主要以两种形式

存在,即:大部分的 Fe^{3+} 以带负电的 $[\text{FeO}_4]$ 进入玻璃相中(四面体位置),起到网络连接作用,另外一部分的 Fe^{3+} 以带负电的 $[\text{FeO}_6]$ (八面体位置)进入晶相中,促进析晶。具体穆斯堡尔参数如表 3 所列。由表 3 可见,随着硼泥配入量的增加, Fe^{2+} 离子在 M1 和 M2 位置上的同质异能位移基本上呈增大的趋势(其中 M1 原子基本上位于 $(\text{SiO}_3)_n$ 链的四面体顶角之间,而 M2 原子大体上位于链的四面体底面之间^[14-15]); Fe^{3+} 离子在晶体中 M1 位置上的同质异能移位呈升高的趋势, Fe^{3+} 离子在非晶相位置上的同质异能移位呈先升高后降低的趋势。

由表 3 可见,随着硼泥配入量的增加,矿渣微晶玻璃析晶相中 Fe^{2+} 在 M1 位置处的四极分裂呈增大的趋势,说明微晶玻璃中的八面体数量呈增加的趋势。

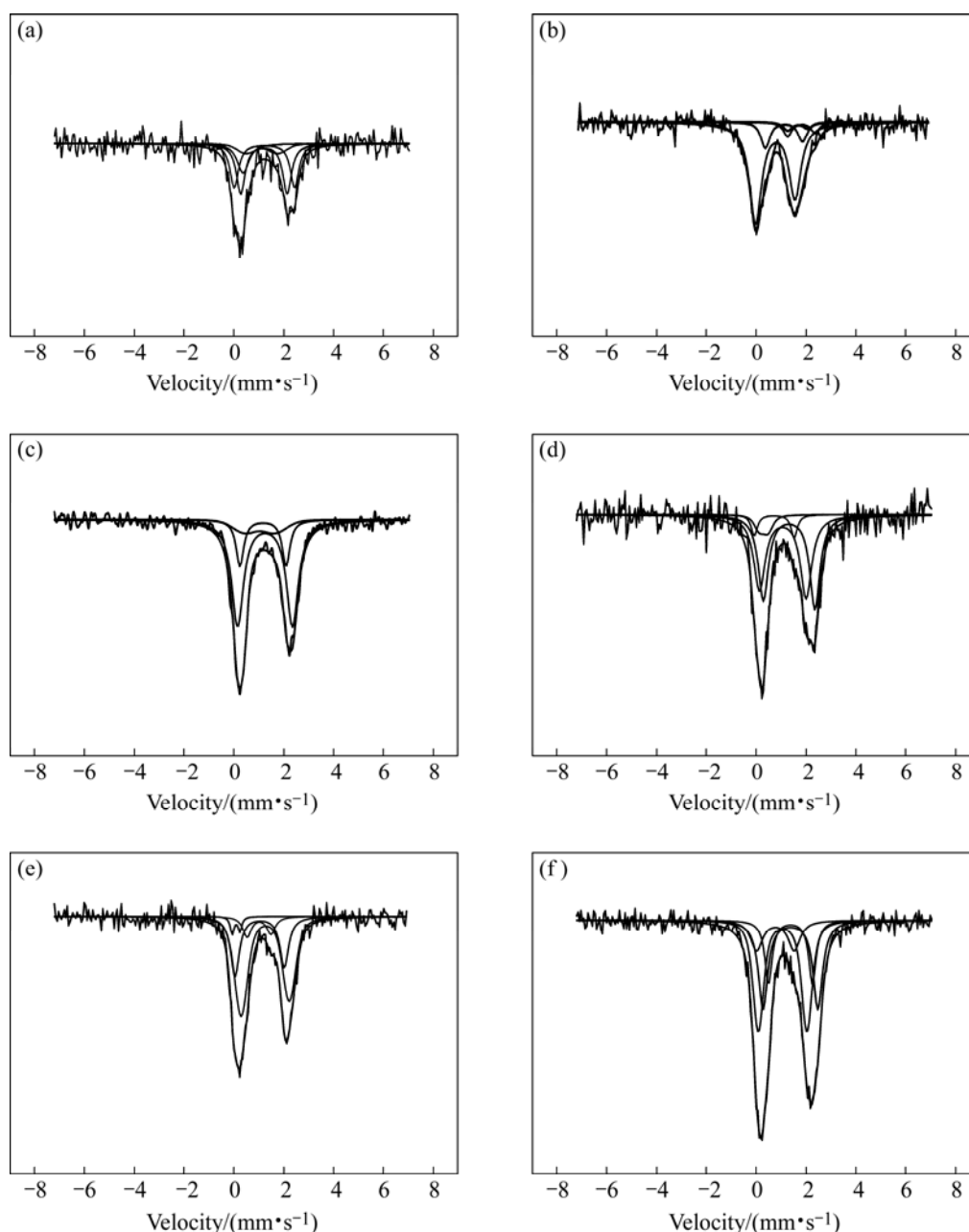


图 3 在不同原料配比条件下矿渣微晶玻璃的穆斯堡尔谱

Fig.3 Mössbauer spectra of glass ceramic with different components: (a) Boron mud addition 10%; (b) Boron mud addition 20% (c) Boron mud addition 30%; (d) Boron mud addition 40%; (e) Boron mud addition 50%; (f) Boron mud addition 60%

而随着硼泥配入量的增加, 矿渣微晶玻璃析晶相中 Fe^{3+} 在 M2 位置处的四极分裂呈升高的趋势, 说明随着硼泥配入量的增加, Fe^{3+} 以带负电的 $[\text{FeO}_6]$ (八面体位置) 进入晶相中的数量增加, 有利于晶体的析出。因此, 从矿渣微晶玻璃析晶相中所含铁离子的价态分布来看, 当硼泥配入量升高时, 熔体中 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 浓度较高, 由于在析晶过程中铁离子容易富集, 为此在本渣系的条件下, 随着硼泥配入量的增加, Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 离子共同促进了熔体内部的晶体析出。

2.4 成分变化对表观体积密度的影响

在不同原料配比条件下矿渣微晶玻璃的表观体积密度如图 4 所示。可以看出, 随着硼泥配入量的增加, 矿渣微晶玻璃的表观体积密度呈先增大后减小的趋势。在本实验条件下, 当硼泥配入量为 40% 时, 矿渣微晶玻璃的表观体积密度达到最大值 2.94 g/cm^3 。随着硼泥配入量的增加, 晶体形态由枝晶向球晶过渡, 微晶玻璃的晶体排列规则程度增加, 致密性增加, 表观体积密度增大; 同时, 随着硼泥配入量的增加, 渣

表 3 在不同原料配比条件下矿渣微晶玻璃的穆斯堡尔谱参数

Table 3 Mössbauer parameters of glass ceramic with different components

No.	Fe ²⁺ (crystal M1)			Fe ²⁺ (crystal M2)			Fe ³⁺ (crystal M2)		
	Isomer shift/ (mm·s ⁻¹)	Quadrupole splitting/ (mm·s ⁻¹)	Area of each spectral component	Isomer shift/ (mm·s ⁻¹)	Quadrupole splitting/ (mm·s ⁻¹)	Area of each spectral component	Isomer shift/ (mm·s ⁻¹)	Quadrupole splitting/ (mm·s ⁻¹)	Area of each spectral component
1	1.07	1.87	78 174	1.33	2.07	78 886	0.33	0.12	11 727
2	1.17	1.86	68 225	1.25	2.20	244 271	0.44	0.17	21 845
3	1.21	1.85	62 667	1.23	2.42	53 647	0.47	0.21	22 391
4	1.37	1.76	89 386	1.28	2.20	159 631	0.57	0.26	66 895
5	1.22	0.95	32 336	1.31	1.97	87 805	0.62	0.31	15 070
6	1.11	0.76	13 468	1.34	1.04	21 508	0.76	0.36	217 825

No.	Fe ³⁺ (amorphous state)			$(n(\text{Fe}^{2+})/n(\text{Fe}^{2+}+\text{Fe}^{3+}))/\%$	Crystal phase($n(\text{Fe}^{2+})/n(\text{Fe}^{3+})/\%$
	Isomer shift/ (mm·s ⁻¹)	Quadrupole splitting/ (mm·s ⁻¹)	Area of each spectral component		
1	0.30	0.36	35 787	76.78	14.31
2	1.04	1.22	140 427	65.82	13.39
3	1.27	1.27	65 309	56.74	10.77
4	1.06	1.95	621 525	26.57	7.70
5	0.91	1.83	649 323	16.42	4.77
6	0.60	1.41	123 964	9.28	0.28

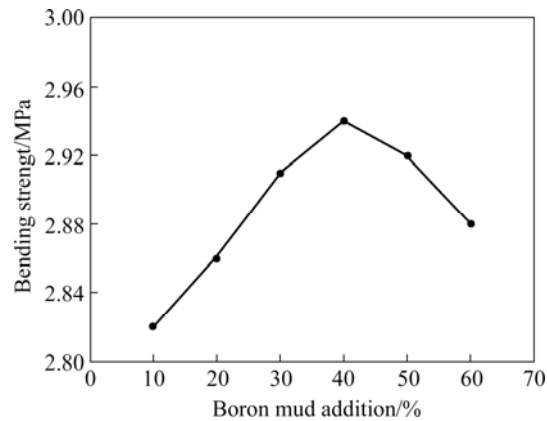


图 4 不同原料配比条件下矿渣微晶玻璃的表现体积密度
Fig.4 Bulk density of glass ceramic with different components

微晶玻璃内部的晶体析出量和晶体尺寸增大，导致矿渣微晶玻璃的体积相对缩小，表现体积密度增大。但是，当矿渣微晶玻璃内部的晶体成核和生长速率过快时，内部晶体生长环境恶化，裂纹等缺陷增加，致密性下降，使微晶玻璃的矿渣微晶密度减小。

2.5 成分变化对显微硬度的影响

在不同原料配比条件下矿渣微晶玻璃的显微硬度如图 5 所示。可以看出，随着硼泥配入量的增加，矿渣微晶玻璃的显微硬度呈先增大后减小的趋势。在本实验条件下，当硼泥配入量为 40% 时，矿渣微晶玻璃的显微硬度达到最大值 7.92。

矿渣微晶玻璃的显微硬度与内部的晶体结构有着

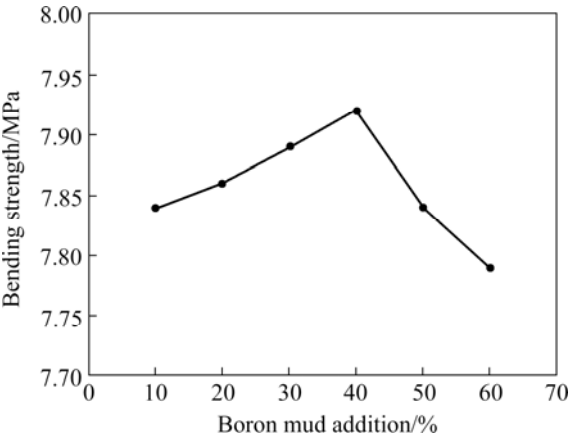


图 5 不同原料配比条件下矿渣微晶玻璃的显微硬度
Fig.5 Microhardness of glass ceramic with different components

较大的关系,一方面由于钙铁辉石的晶相对于次晶相的结构要致密,所以矿渣微晶玻璃显微硬度有增大的趋势;另一方面球晶也有利于显微硬度的增加。但是,随着硼泥配入量的增加,矿渣微晶玻璃内部晶体中的孤对电子数量增加,使晶体内部的离子性增强,共价性减弱,其结果使晶体内部键合原子中的未共用电子对之间相互排斥,增大了原子间距,使矿渣微晶玻璃的显微硬度呈降低的趋势。

2.6 成分变化对抗折强度的影响

在不同原料配比条件下矿渣微晶玻璃的抗折强度如图 6 所示。可以看出,随着硼泥配入量的增加,矿渣微晶玻璃的抗折强度呈下降趋势。由于材料的抗折强度与表面能的平方根成正比,随着硼泥配入量的增加,矿渣微晶玻璃中裂纹等缺陷呈增加的趋势,使断裂时形成的断裂表面能产生较大的变化;且随着硼泥配入量的增加,矿渣微晶玻璃中晶体尺寸增大,故抗折强度逐渐减小。

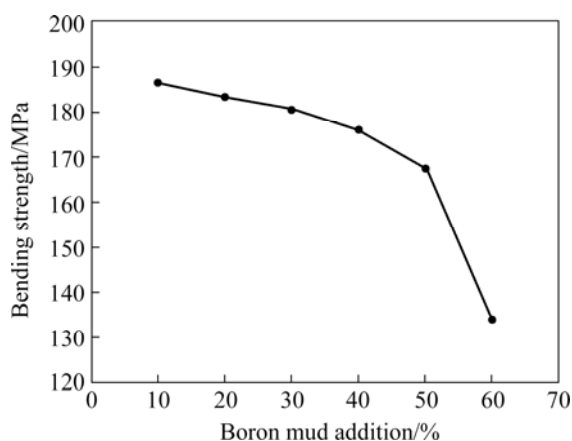


图 6 不同原料配比条件下矿渣微晶玻璃的抗折强度

Fig.6 Bending strength of glass ceramic with different components

REFERENCES

- [1] 李章大,周秋兰. 我国尾矿利用现状及 21 世纪展望[J].地质与勘察, 1997(5): 24-27.
LI Zhang-da, ZHOU Qiu-lan. Present situation of mine tailings utilization and prospects for the 21st century in China[J]. Geology and Prospecting, 1997(5): 24-27.
- [2] Danilov E. Modern technologies for utilization of steelmaking slag[J]. Metallurg, 2003(6): 38-39.
- [3] SHEN Jian-guo, GUO Chun-yuan, CHEN Min. Utilization of metallurgical slag as resource materials in China[J]. Developments in Chemical Engineering and Mineral Processing, 2006, 14(3/4): 487-493.
- [4] Karabasov S, Yusfin S, Kurunov F, et al. Problems in ecology and utilization of technogenic raw materials in metallurgy[J]. Metallurg, 2004(8): 27-33.
- [5] 石玉敏, 李俊杰, 都兴红, 隋智通. 采用固相还原法利用工业废渣治理铬渣[J]. 中国有色金属学报, 2006, 16(5): 919-923.
SHI Yu-min, LI Jun-jie, DU Xing-hong, et al. Detoxified treatment of chromium slag with industrial waste by solid reduction[J]. Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2006, 16(5): 919-923.
- [6] Bonazza A, Cunico L, Dircetti G, et al. Recycling of steel slag in clay brick production[J]. Key Engineering Materials, 2003, 1(1): 835-838.
- [7] Aiban S. Utilization of steel slag aggregate for road bases[J]. Journal of Testing and Evaluation, 2006, 1(34): 65-75.
- [8] Mcmillan P W. Glass Ceramic [M]. London: Academic Press, 1979: 20-92.
- [9] Topping J A. The fabrication of glass ceramic materials based on blast furnace slag a review[J]. Journal of the Canadian Ceramic Society, 1976, 45: 63-74.
- [10] Shakhov V. Self-propagating crystallization in the synthesis of glass ceramics based on ash-slag waste[J]. Glass and Ceramics, 2003, 60(7/8): 200-201.
- [11] 李彬, 齐琳琳, 隋智通. 钛渣中 TiO₂ 晶核剂对玻璃晶化的影响[J]. 中国有色金属学报, 2000, 10(1): 117-119.
LI Bin, QI Lin-lin, SHUI Zhi-tong. Effect of TiO₂ in slags bearing titanium on nucleation and crystallization of glass[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2000, 10(1): 117-119.
- [12] 程金树, 汤李纓, 王全, 等. 钢渣微晶玻璃的研究[J]. 武汉工业大学学报, 1995, 17(4): 1-3.
CHENG Jin-shu, TANG Li-ying, WANG Quan, et al. Investigation of a slag glass ceramics[J]. Journal of Wuhan University of Technology, 1995, 17(4): 1-3.
- [13] 邱关明, 黄良钊. 玻璃形成[M]. 北京: 兵器工业出版社, 1987: 290-345.
QIU Guan-ming, HUANG Liang-zhao. Forming of glass[M]. Beijing: Weapons Industry Press, 1987: 290-345.
- [14] 李哲, 应育浦. 矿物的穆斯堡尔谱[M]. 北京: 科学出版社, 1996: 20-200.
LI Zhe, YENG Yu-pu. Mössbauer Spectrum on Mineral [M]. Beijing: Science Press, 1996: 20-200.
- [15] Souza C, Pantano G. Surface layer for motion due to leaching and heat treatment of alkali lead silicate glass [J]. Phys Chem Glasses, 1996, 37(3): 79-83.

(编辑 陈爱华)