

[文章编号] 1004- 0609(2001)02- 0319- 04

金矿尾砂微晶玻璃的制备^①

邢 军, 宋守志, 徐小荷

(东北大学 资源与土木工程学院, 沈阳 110006)

[摘 要] 对以金矿尾砂为主要原料制造微晶玻璃进行了研究。根据微晶玻璃的基础组成, 选择 $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系统为配方依据, 从最低共熔点、晶相组成和晶格匹配确定玻璃主成分并优选晶核剂; 利用 DTA, XRD, SEM 等测试手段, 研究组成及晶化工艺对析晶性能和物化行为的影响。结果表明: 在金矿尾砂中添加适量的镁、铝质材料和网络结构调整氧化物, 可获得主晶相为堇青石和尖晶石及顽火辉石固溶体的性能良好的微晶玻璃。

[关键词] 金矿尾砂; 微晶玻璃; 晶相

[中图分类号] TB 321

[文献标识码] A

微晶玻璃是由基础玻璃经控制晶化行为而制成的微晶体和玻璃相均匀分布的材料, 其具有较低的热膨胀系数、较高的机械强度、显著的耐腐蚀抗风化能力和良好的抗热震性等优异性能^[1]。结合矿产资源综合利用而生产出的 $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系统微晶玻璃便是一种十分理想的高强度、低膨胀、抗热震和高绝缘性的无机非金属材料, 在电绝缘和耐高温领域有广阔的应用前景。

如何搞好尾砂的综合利用一直是黄金矿山亟待解决的大问题。综合利用金矿尾砂资源, 研究开发高附加值的工程用微晶玻璃电绝缘材料, 对节约资源, 改善环境, 提高效益, 实现矿产资源的优化配置和矿业可持续发展, 具有十分重要的作用。

1 微晶玻璃组成设计

金矿尾砂主要矿物组成为石英、钠长石、白云母, 此外还有少量的钾长石, 化学组成如表 1 所示。

从玻璃的形成条件来讲, 其组分中必需含有可以形成玻璃的氧化物, 最主要的氧化物是 SiO_2 , B_2O_3 和 P_2O_5 , 只要有了上述即使是单组分的氧化物, 也能在一定条件下制得玻璃。但在玻璃实际生产中, 为了改善玻璃的性质或改进生产工艺, 往往还需要加入一些其它原料。由表 1 可以看出, 金矿尾砂的主要成分是 SiO_2 和 Al_2O_3 , 且还含有制造硅酸盐玻璃所必需的其它原料 MgO , CaO , K_2O ,

表 1 金矿尾砂的化学组成

Table 1 Chemical composition of gold tailings (mass fraction, %)

Species	SiO_2	Al_2O_3	MgO	Fe_2O_3	Na_2O
Dandong Wulong	83.38	5.49	2.46	3.49	0.71
Shandong Xincheng	78.23	10.88	1.14	1.65	1.09
Species	K_2O	B_2O_3	CaO	ZnO	PbO
Dandong Wulong	1.50	0.28			
Shandong Xincheng	4.31		1.37	0.08	0.13

Na_2O 和 B_2O_3 等, 只要引入一些其它氧化物, 调整它们的比例, 制成玻璃是可行的。根据微晶玻璃的基础组成, 选择镁铝硅酸盐系统作为配方依据, 组成 $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系统, 为此在尾砂中加入镁、铝质材料, 以形成堇青石型微晶玻璃。

微晶玻璃是由基础玻璃加入成核剂通过控制晶化行为而制成的微晶体和玻璃相均匀分布的材料^[2]。微晶玻璃的成分可大致划分为基础玻璃和成核剂两部分。微晶玻璃性能在很大程度上取决于基础玻璃的化学组成、析出晶相及其微观结构。

1.1 基础玻璃的成分设计

从微晶玻璃的熔制角度出发, 玻璃主体成分应在相图的不混熔区内或附近。此类玻璃易于分相, 而分相是导致均匀液体中晶核形成的原因, 并为晶核提供了有利的成核位^[3]。为了使设计的玻璃在成型时不析晶, 并综合考虑玻璃的工艺性能与使用性能, 玻璃的主体成分应在相图的最低共熔点附近,

① [基金项目] 国家自然科学基金资助项目(59574029)

[收稿日期] 2000- 06- 06; [修订日期] 2000- 10- 16

[作者简介] 邢 军(1967-), 男, 讲师, 博士。

以使熔融玻璃冷却时析晶温度最低。在 $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 三元系统相图(图 1)中可见 MgO 20%, Al_2O_3 18%, SiO_2 62% (质量分数) 的组分点位于液相温度以下的不混溶边界线上。

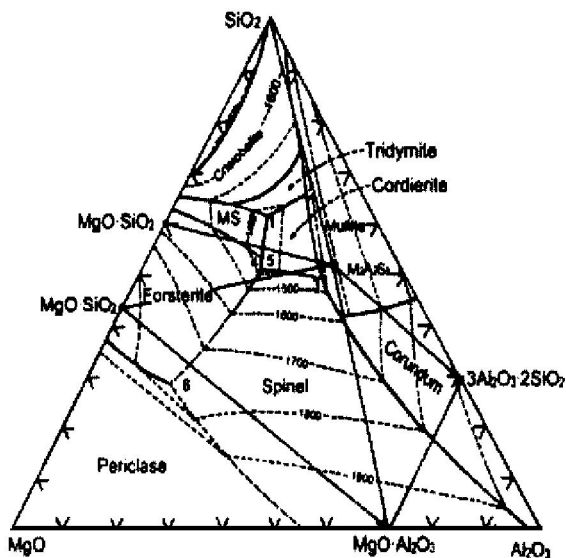


图 1 $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系统相图

Fig. 1 Phase diagram of system $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$

成型时玻璃各部位不可避免地存在温度差,若成型温度范围允许该温度差,就不至于因此而降低成品率。为了扩大成型温度范围,便于操作,提高成品率,设计配方时,增加 MgO 含量(MgO 取代 CaO , 控制二价网络结构外体氧化物 $\text{CaO} + \text{MgO}$ 的含量在 20% 以内),并以 $\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$ 含量计算 R_2O 量^[4]。

添加少量“有利的”氧化物,可使析晶种类增加,有利于生成细晶结构。为进一步降低最低共熔温度和降低熔融澄清温度,可同时引进降低熔体粘度的氧化物^[5],设计配方时选用了 B_2O_3 和 Sb_2O_3 即为此目的。增加具有架状结构、链状结构和环状结构的晶相,可提高微晶玻璃的机械强度^[6],所以配方中增加了长石(架状结构)、透辉石(链状结构)和硅灰石(环状结构)成分。

1.2 成核剂的选择

在制备微晶玻璃也就是在由玻璃向微晶玻璃的转变过程中,需要晶核的生成和晶体的生长。为了创造析晶条件,使玻璃中产生大量均匀分布的晶核,常用的方法之一是在原有的玻璃成分基础上引入成核剂,使玻璃在热处理时出现大量的晶胚或产生分相,促进玻璃核化。成核剂选择与基础玻璃的化学组成和期望析出晶相种类有关。

良好的成核剂应具备如下性能^[7]: 1) 在玻璃

熔融、成型温度下,应具有良好的溶解性;在热处理时应具有较小的溶解性,并能降低玻璃成核的活化能,促使整体析晶;2) 成核剂质点扩散的活化能要尽量小,使之在玻璃中易于扩散;3) 成核剂组分和初晶相之间的界面张力愈小,它们之间的晶格常数之差愈小($\delta < \pm 15\%$),成核愈容易。

$\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系统微晶玻璃比较理想的矿物组成为堇青石、尖晶石、镁橄榄石及顽火辉石类,成核剂通常为 TiO_2 , Cr_2O_3 , P_2O_5 和 ZrO_2 等。从晶格匹配角度看,成核剂晶相的晶格常数与微晶玻璃体中晶相的晶格常数相差应不大于 $\pm 15\%$,以便玻璃体晶相能在成核剂晶胚界面上贴附生长,减少新析晶相的界面能耗,促使整体析晶。金红石 TiO_2 的晶格常数($a = 0.459 \text{ nm}$, $c = 0.296 \text{ nm}$);与堇青石 $\text{Mg}_2\text{Al}_3(\text{AlSi}_5\text{O}_{18})$ 的晶格常数($a = 1.7 \text{ nm}$, $b = 0.978 \text{ nm}$, $c = 0.933 \text{ nm}$)^[8] 相比较: $a_{\text{堇青石}} \approx 4a_{\text{金红石}}$, 相差约 -7.4% ; $b_{\text{堇青石}} \approx 2a_{\text{金红石}}$, 相差约 $+6.5\%$; $c_{\text{堇青石}} \approx 3c_{\text{金红石}}$, 相差约 $+5.1\%$ 。起晶核剂作用的 TiO_2 与堇青石等主晶相的晶格常数之差,在所有情况下都在允许误差范围 $\pm 15\%$ 之内,满足物质定向贴附的条件,故采用 TiO_2 为成核剂。微晶玻璃化学组成见表 2。

表 2 微晶玻璃的化学组成

Table 2 Chemical composition of glass-ceramics (mass fraction, %)

SiO_2	Al_2O_3	MgO	TiO_2	B_2O_3
50.68	18.17	14.11	8.00	6.00
K_2O	Na_2O	Sb_2O_3	Fe_2O_3	CaO
1.20	0.80	0.30	0.22	0.51

2 实验

2.1 玻璃熔制

将配合料装入刚玉坩埚,混合均匀,在硅钼棒电炉中熔制。加料温度 1350°C , 熔制温度 1450°C , 在 1550°C 澄清,均化 1 h 后取出水淬,作差热分析。基础玻璃的差热分析曲线见图 2。

2.2 晶化处理

微晶玻璃制备采用一步法,即玻璃退火后,冷却到室温,再进行晶化热处理。根据基础玻璃的差热分析曲线(图 2),选择基础玻璃的晶化热处理制度为核化温度 820°C , 保温 2 h, 晶化温度 890°C , 保温 2 h, 升温速率 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 。微晶化处理在硅碳棒电

炉中进行。

结晶化处理后的样品, 用日本理学 D/MAX-RB 型 X 射线衍射仪测得微晶玻璃样品的 X 射线衍射谱如图 3 所示。

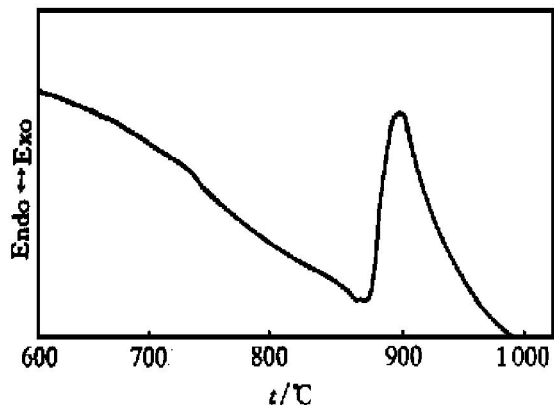


图 2 基础玻璃的 DTA 曲线

Fig. 2 DTA curve of $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system glass

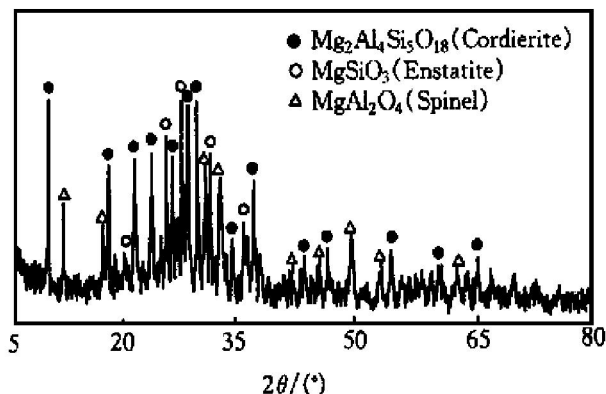


图 3 微晶玻璃样品的 XRD 图

Fig. 3 XRD spectrum of glass-ceramics

3 结果与讨论

3.1 熔制特性

结合原料特点, 根据应用对材料性能的要求, $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系统微晶玻璃为高铝、高镁和低硅组成, 为减少材料碱金属离子的导电, 提高材料的介电性能, 采用低碱配方; 为满足熔制与成型要求, 添加了适量的 B_2O_3 , 在不降低材料性能的前提下有效地降低了熔制温度, 配合料可在低于 1550°C 温度下熔化, 并能较好地成型, 适应工业化生产的熔制要求。

3.2 晶相与结构

根据 XRD 衍射谱(图 3), 微晶玻璃的主晶相为堇青石 $\text{Mg}_2\text{Al}_3(\text{AlSi}_5\text{O}_{18})$, 次晶相为尖晶石及顽火辉石等中间相。SEM 照片(图 4)显示所制取的微晶玻璃结构致密, 含有大量方形和柱状晶体, 晶粒

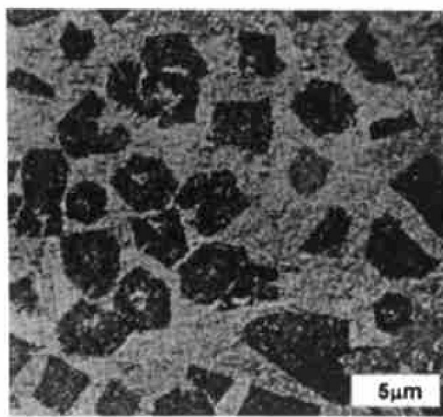


图 4 微晶玻璃样品的 SEM 照片

Fig. 4 SEM micrograph of glass-ceramics

尺寸为 $1\sim 5\mu\text{m}$, 均匀分布在玻璃相基底中。

3.3 晶化行为

基础玻璃中添加晶核剂, 使玻璃中产生大量均匀分布的晶核, 在热处理时产生分相和出现大量的晶胚, 为基础玻璃创造了不均匀析晶条件, 有效地促进玻璃的核化^[9]。起晶核剂作用的 TiO_2 在玻璃熔融、成型温度下有良好的溶解性, 与主晶相堇青石等晶格常数匹配合理, 从而满足物质定向贴附的条件, 且其阳离子电荷多, 场强大, 配位数较高, 在晶化热处理过程中容易从硅酸盐结构中分离出来, 导致结晶或分相; 晶核剂的存在可诱导主晶相的非均匀成核, 降低玻璃的成核活化能, 提高晶核形成速率, 使晶体易于析出长大。

Ti^{4+} 在玻璃结构中属于中间体阳离子, 在不同条件下它可能以六配位数的 TiO_6 或四配位数的 TiO_4 状态存在^[10], 高温时由于其配位数降低, Ti^{4+} 可能以四配位数参加硅氧结构, 而与熔体很好地混熔。当温度降低, 钛氧四配位 TiO_4 将转变为低温的稳定态 TiO_6 , 由于两者的结构上的不同, TiO_2 就容易与其它 RO 类型的氧化物一起从硅氧结构中分离出来, 并以此为基础, 形成晶核, 促使玻璃微晶化。

4 结论

1) 以金矿尾砂为主要原料可制备性能良好的主晶相为堇青石 $\text{Mg}_2\text{Al}_3(\text{AlSi}_5\text{O}_{18})$ 和尖晶石与顽火辉石固溶体的微晶玻璃。

2) 用金红石 TiO_2 作为晶核剂, 在玻璃熔融、成型温度下有良好的溶解性, 与主晶相堇青石等晶

格常数匹配合理, 从而满足物质定向贴附的条件, 析晶效果显著。可有效地促进 $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系统微晶玻璃在较低的温度下晶化, 有利于工业化生产。

3) 配料中采用低碱、高铝镁组成, 引入离子半径小、场强大的阳离子氧化物, 可使离子堆积紧密, 所形成的配位多面体牢固, 有助于提高材料的强度和化学稳定性。

[REFERENCES]

- [1] McMillan P. W. WANG Ren-qian(王仞迁) transl. Glass-Ceramics(微晶玻璃) [M]. Beijing: Building Industry of China Press. 1979. 5- 63, 81- 105.
- [2] PAN Shou-qin(潘守芹). New Glasses(新型玻璃) [M]. Shanghai: Tongji University Press, 1992. 54- 94.
- [3] LIU Li-hui(刘丽辉), DENG Zai-de(邓再德), YING Ting-zhao(英廷照), et al. 晶核剂对 $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系统微晶玻璃热膨胀系数的影响 [J]. Glass and Enamel(玻璃与搪瓷), 1996, 24(2): 10- 17.
- [4] LIU Jun(刘 军), XING Jun(邢 军) and TONG Yue-ming(童粤明), et al. 金属尾矿建筑微晶玻璃晶核剂的研究 [J]. Journal of Northeastern University(东北大学学报), 1998, 19(5): 452- 454.
- [5] CUI Mao-lin(崔茂林). Glass Technology(玻璃工艺学) [M]. Beijing: Light Industry Press, 1993. 569- 576.
- [6] WANG Kai-tai(王开泰), LI Han-liang(李汉良) and CHEN You-xin(陈幼新) 等. $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系统微晶玻璃中的晶相及其演变 [J]. The Journal of Inorganic Material(无机材料学报), 1996, 11(2): 212- 219.
- [7] Pelino M. Crystallization of glass obtained by recycling goethite industrial wastes to produce glass-ceramic materials [J]. Mat Sci, 1994, 29: 2087.
- [8] Vogel W. XIE Yu-shen(谢于深) transl. Glass Chemistry(玻璃化学) [M]. Beijing: Light Industry Press, 1988. 345.
- [9] WANG Yan-li(王艳丽), SHEN Ju-yun(沈菊云) and CHEN Xue-jian(陈学剑), et al. TiO_2 对堇青石基微晶玻璃的分相与晶化的影响 [J]. Glass and Enamel(玻璃与搪瓷), 2000, 28(2): 211- 225.
- [10] GAN Fu-xi(干福熹). Modern Glass Science and Technology(现代玻璃科学技术) [M]. Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 1990. 169.

Preparation of gold tailings glass-ceramics

XING Jun, SONG Shou-zhi, XU Xiao-he

(Resources and Civil Engineering Institute, Northeastern University,
Shenyang 110006, P. R. China)

[Abstract] The preparation of glass-ceramics by utilizing the Wulong gold tailings as the main raw material was studied. According to chemical composition of the glass-ceramics, the formula for glass mixture and the nucleating agent were selected among $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system from lattice constant, low melting-point and forming technology. The effects of glass composition and crystallization technology on crystallization properties of $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system glass-ceramics were studied by means of DTA, XRD, polarizing microscope and SEM. The results show that glass-ceramics with good properties can be obtained, when some magnesia and aluminous raw materials and glass-network adjustment oxides are added. The predominant crystal phases of glass-ceramics are cordierite, spinel and enstatite.

[Key words] gold tailings; glass-ceramics; crystal phase

(编辑 吴家泉)