

[文章编号] 1004- 0609(2000) 05- 0752- 05

SiO₂-Al₂O₃-CaO-Fe₂O₃ 系微晶玻璃的晶化过程^①

张培新¹, 林荣毅¹, 闫加强²

(1. 广西大学 化学化工学院, 南宁 530004; 2. 武汉工业大学 材料科学与工程学院, 武汉 430070)

[摘 要] 利用差热分析(DTA)、红外吸收光谱(IR)、X 射线衍射(XRD)和扫描电镜(SEM)等手段研究了 SiO₂-Al₂O₃-CaO-Fe₂O₃ 系微晶玻璃晶化过程及其结晶动力学。结果表明: SiO₂-Al₂O₃-CaO-Fe₂O₃ 系微晶玻璃晶化过程中, 初晶相是钙铁透辉石, 钙铝黄长石是中间过渡相且随晶化温度的提高而消失, 最终晶相只有钙铁透辉石; 晶体生长指数为 2.9, 属三维生长。玻璃网络中主要有 SiO₄, AlO₄ 及 Fe₃+ O₄ 四面体结构单元, 随核化时间延长及晶化温度提高, 红外最强吸收带朝低波数方向移动, 吸收带强度随晶化温度的提高而增大。

[关键词] SiO₂-Al₂O₃-CaO-Fe₂O₃ 系; 微晶玻璃; 晶化

[中图分类号] 0794

[文献标识码] A

在氧化铝生产过程中排出大量的废料—赤泥, 赤泥的综合利用是目前铝工业急需解决的重要课题之一。赤泥的大量排放, 不仅造成严重的环境污染, 而且还严重威胁人民生命与财产的安全, 因此亟待研究开发赤泥综合利用的新技术、新方法和新工艺。在前期研究 MgO-B₂O₃-SiO₂ 渣晶化过程及前人利用高炉炉渣、钢渣和其他矿渣等工业废渣生产微晶玻璃的基础上^[1~7], 作者开展了以广西平果铝业公司赤泥为主要原料研制赤泥微晶玻璃的研究。目前已开发出主晶相为钙铁透辉石和理化性能优良的微晶玻璃, 并对其玻璃稳定性进行了研究^[8]。根据平果铝赤泥的化学组成(表 1), 它们可归结为 SiO₂-Al₂O₃-CaO-Fe₂O₃ 系。作者利用 IR, DTA, XRD 以及 SEM 等手段对其晶化过程及结晶动力学进行了研究。

1 实验

1.1 原料

赤泥由平果铝业公司提供, 外观为红褐色, 其主要矿物为赤铁矿和方解石, 颗粒直径为 0.05~0.3 mm, 化学组成见表 1, 其它原料为分析纯或化学纯试剂。

1.2 试样制备

玻璃成分见表 2。将混合好的配合料加入氧化铝坩埚中熔制, 坩埚使用前预焙烧至 1400℃。加

表 1 赤泥的化学组成

Table 1 Composition of Red Mud

Composition	Volume fraction/ %
SiO ₂	6.21
CaO	24.29
Al ₂ O ₃	16.78
Fe ₂ O ₃	25.52
MgO	0.96
Na ₂ O	1.87
K ₂ O	0.09
TiO ₂	7.6
Loss on ignition	15.29

表 2 玻璃的化学组成

Table 2 Composition of glasses

Composition	Volume fraction/ %
SiO ₂	38.6
CaO	21.8
Al ₂ O ₃	10.3
Fe ₂ O ₃	15.6
MgO	4.0
Na ₂ O	5.0
TiO ₂	4.7

料温度为 1280℃, 熔制和均化温度为 1380℃, 保温时间为 30~100 min。浇注成型后, 放入 550℃退火炉中退火, 玻璃为黑色。

1.3 晶化热处理

① [基金项目] 国家自然科学基金资助项目(29761001), 广西教育厅科研基金及广西自然科学基金匹配资助项目(桂科配 9824002)

[收稿日期] 1999- 11- 05; [修订日期] 2000- 01- 12

[作者简介] 张培新(1968-), 教授, 博士。

采用日本 RIGAKU TAS-100 综合热分析仪对基础玻璃进行测试, 升温速率为 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, DTA 曲线如图 1 所示。晶化热处理在箱式电阻炉中进行, 根据 DTA 曲线, 选择核化温度为 $730\text{ }^\circ\text{C}$, 时间为 $0.5\sim 2.0\text{ h}$; 晶化温度为 $820\sim 900\text{ }^\circ\text{C}$, 时间为 2 h 。

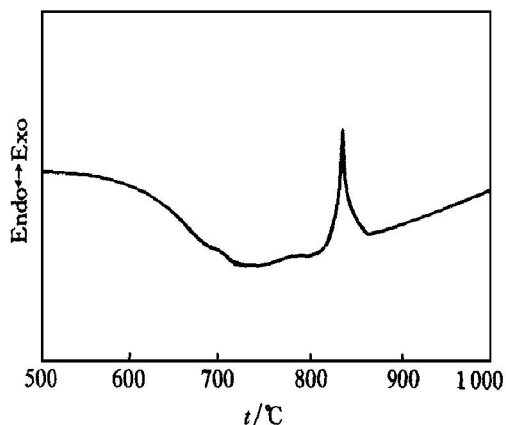


图 1 玻璃的 DTA 曲线

Fig. 1 DTA curve of glass

1.4 分析测试

红外光谱测量采用 KBr 压饼法, 玻璃粉末($< 48\text{ }\mu\text{m}$)与 KBr 之比为 $3\sim 4:100$, 测试在 NICOLET 60 SXB 快速傅立叶变换红外光谱仪上进行, 测量波数范围为 $4000\sim 300\text{ cm}^{-1}$ 。

XRD 测试在 HZG4-PC 型 X 射线衍射仪上进行, Co 靶, $\lambda = 0.1789\text{ nm}$ 。

将小块试样表面磨平并抛光, 用浓度为 5% 的氢氟酸溶液腐蚀 10 s, 表面喷金后, 在日立 S-570 型扫描电镜上观察微晶玻璃的微观形貌。

2 结果与讨论

2.1 晶化过程

图 2 和图 3 分别为玻璃在不同热处理方式下的 XRD 图谱和 SEM 照片。由图 2 可看出微晶玻璃的晶化变化过程, 玻璃经 $730\text{ }^\circ\text{C}$, 0.5 h 核化后, 仍是玻璃态, 样品保持黑色, SEM 也证实(图 3(a))样品是均匀玻璃。在 $730\text{ }^\circ\text{C}$, 1 h 核化后, 析出钙铁透辉石[$\text{Ca}(\text{Fe}, \text{Mg})\text{Si}_2\text{O}_8$]晶体, 晶粒大小为 $0.2\sim 0.5\text{ }\mu\text{m}$ (图 3(b)), 为整体析晶, 样品呈浅绿色, 经 $730\text{ }^\circ\text{C}$, 2 h 核化后, 晶相仍是钙铁透辉石, 没有其它晶相出现。经($730\text{ }^\circ\text{C}$, $2\text{ h} + 820\text{ }^\circ\text{C}$, 2 h)和($730\text{ }^\circ\text{C}$, $2\text{ h} + 850\text{ }^\circ\text{C}$, 2 h)晶化处理后, 均有钙铝黄长石($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$)析出, 但经($730\text{ }^\circ\text{C}$, $2\text{ h} + 875\text{ }^\circ\text{C}$,

2 h)和($730\text{ }^\circ\text{C}$, $2\text{ h} + 900\text{ }^\circ\text{C}$, 2 h)晶化处理后, 钙铝黄长石消失, 晶相只有钙铁透辉石。由此可见, 钙铝黄长石只是中间过渡相, 微晶玻璃晶相只有钙铁透辉石。SEM 观察表明(图 3(c), (d)), 晶相发育良好, 晶相含量较高, 晶粒分布较均匀, 大小在 $2\sim 8\text{ }\mu\text{m}$ 之间。

2.2 动力学

研究玻璃晶化动力学, 多数采用修正的 Kissinger 方程或 Augis-Bennett 方程。根据 Augis-Bennett 方程^[9]:

$$\ln\left(\frac{\alpha}{T_p - T_0}\right) = \ln A - \frac{E}{RT_p} \quad (1)$$

$$n = \frac{2.5 T_p^2}{\Delta T E / R} \quad (2)$$

式中 T_p —放热峰温度, T_0 —起始温度, A —频率因子, α —升温速度, E —析晶活化能, R —气体常数, n —晶体生长指数, ΔT —放热峰值半高宽(the full width at half maximum of the DTA peak)。

在不同的升温速率 α 下, 做 DTA 实验, 可获得不同的 T_p 值, 以 $\ln(\alpha/T_p - T_0)$ 为纵坐标, 以 $1/T_p$ 为横坐标作图, 所得直线的斜率为 E/R , 从而求出 E , 进而求出 n 。差热分析采用三种升温速率, 即 $5, 10$ 和 $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, 利用方程(1)和(2), 用最小二乘法求出析晶活化能为 397.9 kJ/mol ^[8], n 为 2.9 。 n 接近于 3.0 , 说明晶体为三维生长^[10]。SEM 照片表明, 晶体为颗粒状, 属三维生长, 从而证明了理论计算的正确性。

2.3 结构分析

微晶玻璃的红外吸收光谱如图 4 所示。由图 4 可知, 谱带由三部分组成: 第一部分在 $900\sim 1200\text{ cm}^{-1}$ 波数范围内且吸收带强度大, 为 SiO_4 的反对称伸缩振动引起的吸收带; 第二部分在 $400\sim 500\text{ cm}^{-1}$ 波数范围内, 为 SiO_4 弯曲振动引起的吸收带; 第三部分在 $600\sim 800\text{ cm}^{-1}$ 波数范围内, 这是由于玻璃的聚合结构造成的, 这些吸收带可为组分四面体的对称伸缩振动或多数 T 离子的 T—O—T 桥氧的对称伸缩振动(T 四面体配位的 Si^{4+} , Al^{3+} , Fe^{3+})^[11]。对于此波数范围内的吸收带, 有人认为与四面体配位的 Fe^{3+} 离子有关^[11]。

在硅酸盐玻璃中, Al^{3+} 离子既可处于八面体配位位置, 又可处于四面体配位位置。若 Al^{3+} 处于八面体配位位置, 则会增加玻璃中非桥氧数量; 若 Al^{3+} 以四面体配位进入玻璃网络, 则不产生非桥氧。处于八面体位置的 Al^{3+} 数量与玻璃中的碱金属的数量有关。本研究的红外光谱图中未发现高于四

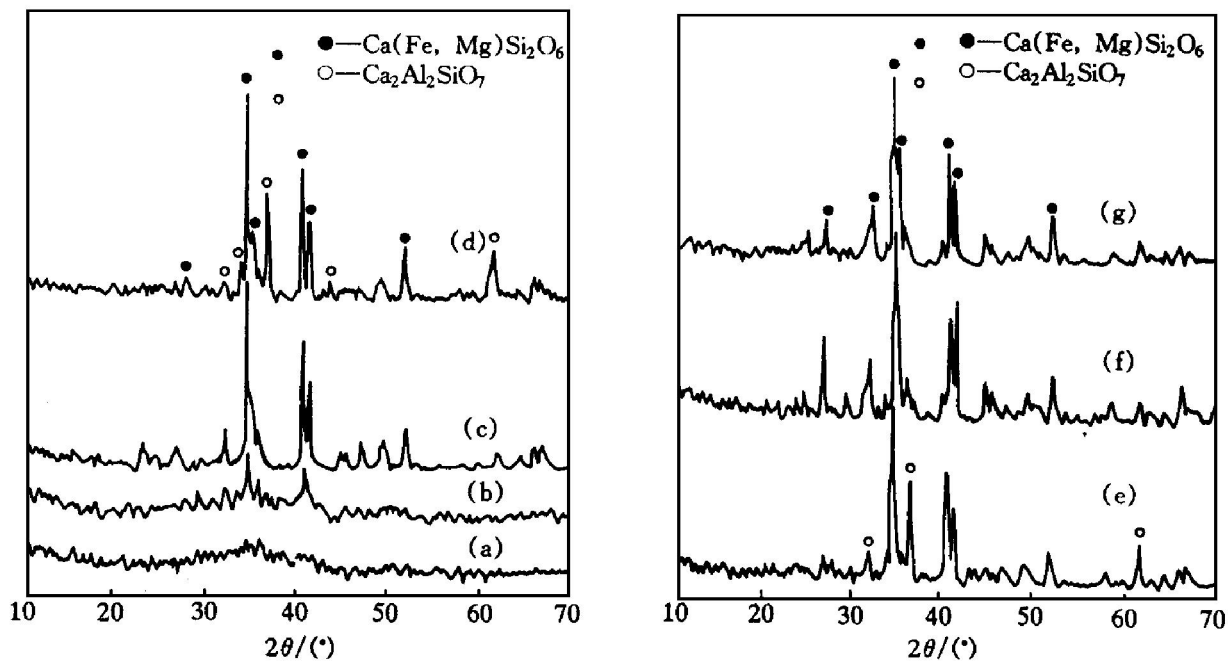


图 2 不同热处理方式下玻璃的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of glasses at various heat-treatment

(a) $-730\text{ }^{\circ}\text{C}$, 0.5 h; (b) $-730\text{ }^{\circ}\text{C}$, 1 h; (c) $-730\text{ }^{\circ}\text{C}$, 2 h; (d) $-730\text{ }^{\circ}\text{C}$, 2 h+ $820\text{ }^{\circ}\text{C}$, 2 h;
 (e) $-730\text{ }^{\circ}\text{C}$, 2 h+ $850\text{ }^{\circ}\text{C}$, 2 h; (f) $-730\text{ }^{\circ}\text{C}$, 2 h+ $875\text{ }^{\circ}\text{C}$, 2 h; (g) $-730\text{ }^{\circ}\text{C}$, 2 h+ $900\text{ }^{\circ}\text{C}$, 2 h

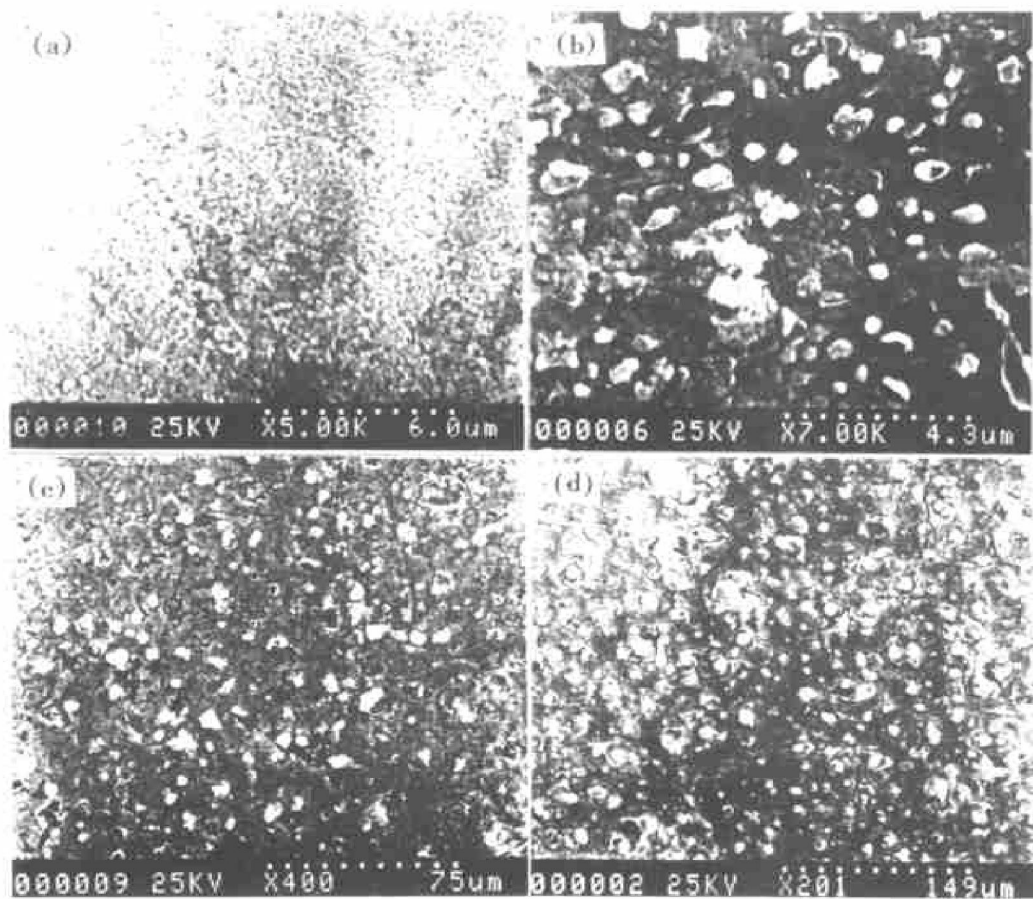


图 3 不同热处理方式下玻璃的 SEM 照片

Fig. 3 SEM photographs of glass at various heat-treatment

(a) $-730\text{ }^{\circ}\text{C}$, 0.5 h; (b) $-730\text{ }^{\circ}\text{C}$, 1.0 h; (c) $-730\text{ }^{\circ}\text{C}$, 2 h+ $850\text{ }^{\circ}\text{C}$, 2 h; (d) $-730\text{ }^{\circ}\text{C}$, 2 h+ $900\text{ }^{\circ}\text{C}$, 2 h

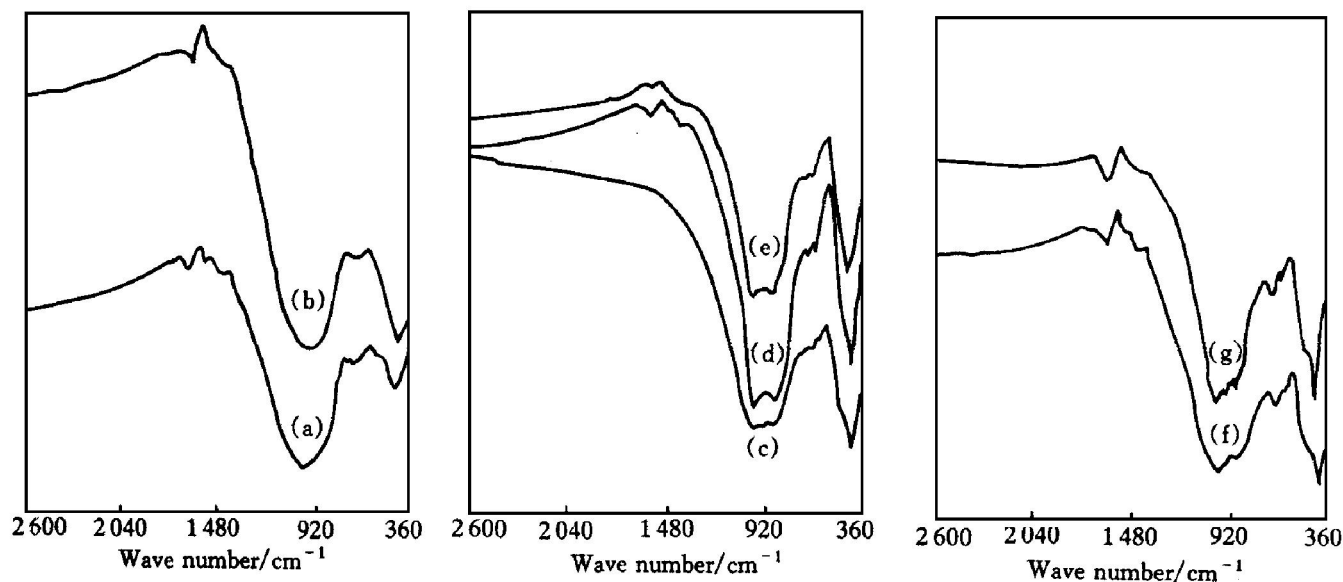


图 4 微晶玻璃的红外吸收光谱图

Fig. 4 FTIR absorption spectra of glass-ceramics

(a) $-730\text{ }^{\circ}\text{C}$, 0.5 h; (b) $-730\text{ }^{\circ}\text{C}$, 1 h; (c) $-730\text{ }^{\circ}\text{C}$, 2 h; (d) $-730\text{ }^{\circ}\text{C}$, 2 h + $820\text{ }^{\circ}\text{C}$, 2 h;
(e) $-730\text{ }^{\circ}\text{C}$, 2 h + $850\text{ }^{\circ}\text{C}$, 2 h; (f) $-730\text{ }^{\circ}\text{C}$, 2 h + $875\text{ }^{\circ}\text{C}$, 2 h; (g) $-730\text{ }^{\circ}\text{C}$, 2 h + $900\text{ }^{\circ}\text{C}$, 2 h

重配位的铝, 即缺少 AlO_6 的特征谱带^[11]。因此, 作者认为: 本研究的玻璃体系中 Al^{3+} 多数占据四面体配位位置, 进入玻璃网络; 而 Al^{3+} 进入网络取代 Si^{4+} 所造成的电荷失衡由 K^+ , Na^+ , Fe^{2+} 及部分 Fe^{3+} 平衡。通过综合分析, 作者认为玻璃网络中主要有 SiO_4 , AlO_4 及 Fe_3+O_4 四面体结构单元。

从图 4 可见, 经 $730\text{ }^{\circ}\text{C}$, 0.5 h 及 $730\text{ }^{\circ}\text{C}$, 1 h 核化处理后玻璃红外光谱变化不大, 但经 $730\text{ }^{\circ}\text{C}$, 2 h 核化及更高温度下晶化后, 试样红外光谱图中 3 个吸收带都发生明显变化, 即强度增大, 最强吸收带分裂, $600\sim 800\text{ cm}^{-1}$ 波数范围内吸收带变化更为明显, 吸收带强度随晶化温度的提高而增大。由此可见, 长时间核化及高温晶化会导致吸收带强度变化及新吸收带的出现。

3 结论

1) $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-Fe}_2\text{O}_3$ 系微晶玻璃晶化过程中, 初晶相是钙铁透辉石, 中间过渡相是钙铝黄长石, 它随晶化温度的提高而消失, 故最终晶相只有钙铁透辉石, 晶体生长指数为 2.9, 属三维生长。

2) 玻璃网络中主要有 SiO_4 , AlO_4 及 Fe_3+O_4 四面体结构单元, 随核化时间延长及晶化温度提高, 红外最强吸收带朝低波数方向移动, 吸收带强度随晶化温度的提高而增大。

[REFERENCES]

- [1] ZHANG Pei-xin and SUI Zhi-tong. Crystallization of $\text{MgO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ Slag Observed by In Situ TEM [J]. Z Metallkd, 1997, 88(5): 438- 440.
- [2] ZHANG Pei-xin, GUO Zhen-zhong, LIN Hong, et al. Crystallization of the boron component bearing $\text{MgO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ slag [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 1995, 5(4): 45- 48.
- [3] ZHANG Pei-xin (张培新), SUI Zhi-tong (隋智通), ZHAO Jian-hua (赵建华). $\text{MgO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 渣晶化动力学 [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals (中国有色金属学报), 1998, 8(1): 113- 117.
- [4] CHEN Lu (陈璐). 金尾砂烧结微晶玻璃的研制 [J]. Glasses of China (中国玻璃), 1997, (1): 8- 11.
- [5] DUAN Ren-guan (段仁官), LIANG Kai-ming (梁开明), GU Shu-ren (顾守仁). TiO_2 对粉煤灰玻璃晶化影响的研究 [J]. Glasses and Enamels (玻璃与搪瓷), 1997, 25(3): 1- 4.
- [6] TENG Li-dong (滕立东), SHAO Ming-lan (邵明兰) and LU De-ming (陆德明). 金矿尾砂引入量对透辉石微晶玻璃析晶性能的影响 [J]. Glasses and Enamels (玻璃与搪瓷), 1997, 25(3): 5- 9.
- [7] TANG Shao-qiu (唐绍裘) and LIANG Zhong-jun (梁忠军). 锦炉渣玻璃陶瓷的研究 [J]. The Bulletin of Chinese Ceramics Society (硅酸盐通报), 1994, (2): 18- 24.
- [8] ZHANG Pei-xin (张培新), LIN Rong-yi (林荣毅) and YAN Jia-qing (阎加强). 赤泥黑色玻璃稳定性的研究 [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals (中国有色金属学报), 2000, 10(4): 551- 554.

- [9] Augis J A and Bennett J E. Calculation of the avrami parameters for heterogeneous solid state reactions using a modification of the kisinger method [J]. Journal of Thermal Analysis, 1978, 13: 283– 292.
- [10] Bansal N P, Doremus R H, Bruce A J, et al. Kinetics of crystallization of $\text{ZrF}_4\text{-BaF}_2\text{-LaF}_3$ glass by differential scanning calorimetry [J]. J Am Ceram Soc, 1983, 66 (4): 233– 238.
- [11] Linpinska-Kalita K E. Infrared spectroscopic investigation of structure and crystallization of aluminosilicate glasses [J]. J Non-crystalline Solids, 1990, 119: 310– 317.

Crystallization on $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-Fe}_2\text{O}_3$ glass-ceramic

ZHANG Pei-Xin¹, LIN Rong-Yi¹, YAN Jia-Qiang²

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering,
Guangxi University, Nanning 530004, P. R. China;

2. College of Materials Science and Engineering,
Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, P. R. China)

[Abstract] The crystallization process and kinetics of $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-Fe}_2\text{O}_3$ glass-ceramic were investigated by using IR, DTA, XRD and SEM. The results show that the initial and final crystalline phase of the glass-ceramics is $\text{Ca(Fe, Mg)Si}_2\text{O}_6$ and $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ is the transition crystalline phase. With increasing of crystallization temperature, $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ disappeared. The index of crystal growth is 2.9 and it implies that $\text{Ca(Fe, Mg)Si}_2\text{O}_6$ crystals grow along three dimensional space. Glasses have interlinked SiO_4 , AlO_4 and Fe_3+O_4 tetrahedra as their most fundamental units. With prolonging nucleation time and increasing crystallization temperature, the strongest IR absorption bands shift from the high frequency region to lower frequencies region.

[Key words] $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-Fe}_2\text{O}_3$ system; glass-ceramic; crystallization

(编辑 朱忠国)