

以粉煤灰为基础的微晶玻璃的制备^{*}

卢安贤,陶辉锦,黄 丽

(中南大学材料科学与工程系,湖南 长沙 410083)

摘要:利用传统熔体冷却方法以 TiO_2 和 Fe_2O_3 为成核剂、粉煤灰含量 50wt% 以上的 $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 系统基础玻璃的制备工艺进行了研究。利用差热分析(DTA)确定了该玻璃的核化和晶化温度,并利用 X 射线衍射分析(XRD)和扫描电子显微镜(SEM)对晶化试样的物相进行了鉴定并作显微结构观察。研究结果表明:(1)以粉煤灰为主要原料,以 TiO_2 、 Fe_2O_3 为成核剂,通过传统熔体冷却方法能够获得 $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 系统基础玻璃;(2)对基础玻璃进行二步法热处理可以获得黑色和黄色的微晶玻璃,其主晶相为 NaAlSiO_4 和 $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ 微晶体,呈块状分布,该类玻璃的结晶化程度高。

关键词:粉煤灰;微晶玻璃;建筑材料;制备工艺

中图分类号:TQ171.171 **文献标识码:**A **文章编号:**1000-6532(2001)03-0038-03

1 引言

粉煤灰是火力发电厂排放的固体工业废渣,目前主要用作灌浆材料、筑路工程材料、回填材料、水泥、烧结砖、砌块及陶粒等^[1,2]。如何更有效地变废为宝,开发出使用价值更高的材料是粉煤灰利用的一个重要课题。微晶玻璃板材在装饰效果、机械强度和热稳定性方面均优于天然石材,是目前天然石材较理想的替代品,有着广阔的市场需求^[3]。然而大多数微晶玻璃的制备是采用化工原料及水淬烧结方法,这使得微晶玻璃板材的成本过高;用压制成型方法虽然也能获得微晶玻璃,但其外观不美且色调单一。用固体工业废渣制备微晶玻璃虽然取得一定进展^[4,5,6],但获得的材料大多为黑色^[7],这在一定程度上限制了其使用。本实验利用粉煤灰的组成特点,通过熔体冷却固化后再结晶的方法而获得黄色和黑色微晶玻璃,可用压制方法成型。

2 实验过程

2.1 熔制实验

以粉煤灰为主要原料(引入量 50wt% 以上),添加适宜的其他化工原料,按表 1 所列设计配方制得混合料。将混合料放入刚玉坩埚内,用硅钼棒电炉加热熔化,熔化温度为 1450℃,熔制时间为 1h。将熔体浇注到铁模内成型,脱模后放入马弗炉内于 560℃ 温度下进行退火处理,退火时间为 2h,获得的玻璃和微晶玻璃制品的外观特点也一并列入表 1。

2.2 差热分析(DTA)和微晶化试验

采用 TAS-100 型差热分析仪测定玻璃试样的 DTA 曲线,测试时以 $\alpha-\text{Al}_2\text{O}_3$ 为参比样,升温速度为 20℃/min。根据差热分析结果,确定微晶化所需采用的核化和晶化温度,并且进行微晶化热处理。

2.3 X 射线衍射分析

^{*} 湖南省技术开发基金资助项目

收稿日期:2001-1-16

作者简介:卢安贤(1960—),男,工学博士,中南大学教授

表 1 粉煤灰基微晶玻璃的化学组成和外观

序号	重量百分数/wt%						外观	
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃ +Cr ₂ O ₃ +ZnO +Li ₂ O+TiO ₂	玻璃	微晶玻璃
1	38.51	18.02	17.63	12.14	8.74	4.96	黑色	黑色
2	37.48	17.17	17.90	12.05	9.36	6.04	黑色	黄色

采用日本理学公司生产的 3014 型 X 射线衍射分析仪测定粉末微晶玻璃试样的 X 射线衍射谱。

2.4 扫描电子显微镜观察

采用 X-650 型扫描电子显微镜观察所获得微晶玻璃的显微结构。

3 结果分析与讨论

3.1 玻璃的微晶化热处理制度的确定

图 1 为 1 号和 2 号试样的差热分析曲线,从图 1 可见,两种试样均有明显的放热峰,这是由于玻璃的内能高于晶体,当玻璃在加热过程中转变成晶体时,有一部分能量释放出来^[8],表明这些玻璃试样有微晶体析出。从图 1 还可看出,1 号试样的开始析晶温度约为 843℃,最大析晶速率对应的温度为 865℃;2 号试样开始析晶温度 778℃,最大析晶速率对应的温度为 787℃,据此可确定 1 号与 2 号试样的晶化温度分别为 865℃和 787℃。根据经验,核化温度一般略低于析晶开始温度 50~100℃,本次试验中 1 号试样的核化温度选为 740℃,核化时间为 2h,继续升温到 865℃,并保温 3h,使晶核长大成微晶体;2 号试样的核化温度定为 700℃,核化时间为 2h,继续升温到 787℃,并保温 3h,进行微晶化处理。

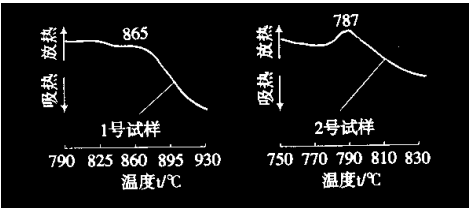


图 1 玻璃试样的差热分析谱

3.2 微晶玻璃的物相组成

图 2 为 1 号和 2 号微晶玻璃试样的 X 射线衍射谱,从谱线可以看出,两个试样的非晶体散射特征很弱,主要表现为晶体的衍射特征,说明在本实验采用的微晶化热处理条件下,两种玻璃的结晶程度很高。通过计算机检索并对照粉末试样的 JCPDS 卡片,发现 1 号试样的主晶相为 NaAlSiO₄ 和 Ca₂Al₂SiO₇,此外,还含有 MgSiO₄ 微晶体;2 号试样的主晶相为 Ca₂Al₂SiO₇ 和 NaAlSiO₄,此外,还含有 Mg₂SiO₄ 和 Al₂O₃ 晶体。两种试样结晶产物的不同以及外观颜色的不同与 TiO₂、Cr₂O₃、ZnO、Fe₂O₃、Li₂O 的引入及引入量有关。

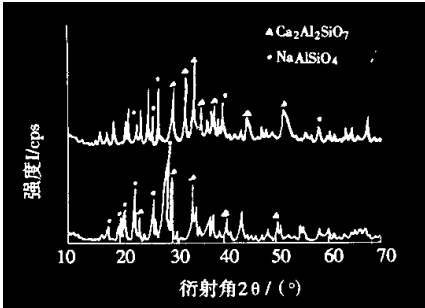


图 2 微晶玻璃试样的 X 射线衍射谱

3.3 微晶玻璃的显微结构

图 3 为两种微晶玻璃的显微结构,从图 3 可以进一步看出,两种试样的结晶都十分充分,这与 X 射线衍射分析结果是一致的,两种试样中的微晶体呈块状,但 1 号试样的晶体细小,微观结构致密;而 2 号试样结构中,晶体粗大,这些粗大的块状晶体,相互交错咬合,微观结构显得松散一些。

4 结 论

通过传统熔体冷却方法,可获得配合料

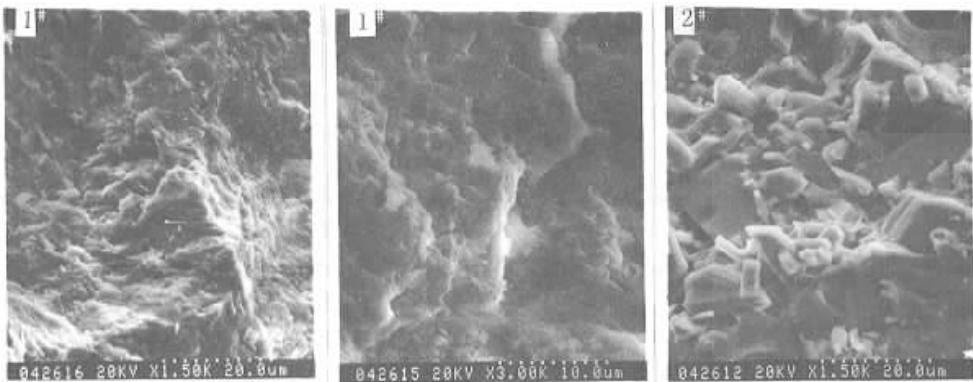


图 3 微晶玻璃的扫描电镜照片

(a)1 号试样(1500 倍)(b)1 号试样(3000 倍)(c)2 号试样(1500 倍)

中粉煤灰引入量为 50wt% 以上的基础玻璃,该玻璃属 $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 系统;对玻璃进行二步法热处理可以获得黄色和黑色等不同颜色的微晶玻璃; TiO_2 、 Fe_2O_3 、 Cr_2O_3 、 ZnO 、 Li_2O 的引入及引入量的不同对玻璃的析晶温度、析出晶体类型及微晶玻璃的外观都有重要影响。

〔参 考 文 献〕

1 刘晓军.资源综合利用环保的良好途径[J].再生资源研究,2000(4):29
2 邢伟宏,魏铭监.粉煤灰陶瓷墙地砖的研制[J].硅酸盐建筑制品,1992(3):28~31
3 徐美君.微晶玻璃板材的生产应用及市场前景[J].建筑玻璃与工业玻璃,2000(4):9~15

4 M. Pelino ,C. Cantalini ,F. Veglo etc. Crystallization of glasses obtained by recycling goethite industrial wastes to produce glass - ceramics material ,J Mat. Sci ;1994(29) : 2087 ~ 2090
5 王立久,成进凡.粉煤灰建筑微晶玻璃工业化实验研究[J].新型建筑材料,1994(4):4~7
6 宁叔帆,何超,林宏飞,等.压延法矿渣微晶玻璃成分的研究[J].玻璃与搪瓷,2000,28(4):9~14
7 张焕祥.黑色尾矿微晶玻璃生产颜色不一致的研究[J].新型建筑材料,1995(8):39~42
8 (日)作花济夫著,蒋幼梅,钱钧,武忠仁,等译.玻璃非晶态科学[M].北京:中国建筑工业出版社,1986.
3

Preparation of the glass-ceramics based on the flyash

LU An-xian ,TAO Hui-jin ,HUANG Li

(Central South University ,Changsha ,Hunan ,China)

Abstract :The preparation of the basic glass of the $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ system with above 50wt% flyash content and $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ as nucleation agent has been investigated by adopting conventional melt quenching technology. The nucleation and the crystallization temperatures are determined by using DTA. The phase and the microstructure of the glass - ceramics are investigated according to the results of the X - ray diffraction analysis and the SEM. The results show that ,when introducing the flyash as main raw material ,the glass of the $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ system can be obtained ;yellow color or black color glass-ceramics containing main crystal phases such as $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ etc. may be obtained by using two-stage heat-treatment method. The SEM photographs show that the micro-crystals in the glass-ceramic structure are lumpy shape and the glass is almost crystallized completely.

Key words :Flyash ;Glass-ceramic ;Building material ;Preparation