

## CaO/SiO<sub>2</sub> 质量比对 CaO-MgO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系微晶玻璃析晶行为的影响

王亚文<sup>1</sup>, 贵永亮<sup>1</sup>, 宋春燕<sup>1</sup>, 谢春帅<sup>1</sup>, 赵金龙<sup>2</sup>

(1 华北理工大学冶金与能源学院, 河北 唐山 063000;

2 鑫跃焦化有限公司, 河北 石家庄 050100)

**摘要:**以唐钢高炉渣为主要原料, 辅以其他化学试剂, 采用高温熔融法制备了含不同 CaO/SiO<sub>2</sub> 质量比的 CaO-MgO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系微晶玻璃, 并借助综合热分析仪、X 射线衍射仪和扫描电子显微镜分析了 CaO/SiO<sub>2</sub> 的质量比对微晶玻璃析晶行为的影响规律。结果表明 CaO/SiO<sub>2</sub> 的质量比直接决定微晶玻璃主晶相的形成。随着质量比的变化, 微晶玻璃会形成不同比例的透辉石、普通辉石和钙镁黄长石。经过不同的热处理制度, 晶相与玻璃相的比例、颗粒形状、晶粒的均匀致密性等均会发生不同程度的变化。CaO/SiO<sub>2</sub> 的质量比为 0.30 时, 主晶相是透辉石, 晶体呈颗粒状, 有较多玻璃相残余; CaO/SiO<sub>2</sub> 的质量比为 0.44 时, 主晶相是透辉石, 颗粒均匀致密, 只有少量玻璃相分散在晶相中; CaO/SiO<sub>2</sub> 的质量比为 0.63 时, 钙镁黄长石含量显著增加, 晶体呈雪花状, 颗粒粗大, 玻璃相增多。综合考虑 DSC 曲线、XRD 图谱和玻璃的微观形貌结构可知, CaO/SiO<sub>2</sub> 的质量比为 0.44 时最为合理, 该配比下微晶玻璃析出的主晶相为透辉石, 晶粒细小均匀致密, 适宜的热处理制度为核化温度 775℃, 晶化温度 920℃, 保温时间均为 1.5 h。

**关键词:** CaO/SiO<sub>2</sub> 质量比; 微晶玻璃; 析晶行为; 透辉石

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2018.01.030

中图分类号: TD989; TQ174.758 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2018) 01-0137-05

微晶玻璃是通过可控晶化作用制得的多晶类固体材料, 它介于玻璃与晶体之间<sup>[1]</sup>。CaO-MgO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系微晶玻璃具有许多优异的性能, 如耐腐蚀性好, 机械强度高, 不导电、比重轻、具有良好的化学稳定性和热稳定性等, 因此在机械工程、电子电工等领域具有广泛的应用<sup>[2]</sup>。由于高炉渣中所含的主要成分为 CaO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、MgO, 与微晶玻璃所含成分相似, 因此是制备微晶玻璃的理想原料, 同时通过制备微晶玻璃能够更好地固定炉渣中的有害成分, 使之不容易渗透到环境中去, 并且产生一定的经济效益<sup>[3]</sup>。

微晶玻璃的性能主要取决于主晶相的种类和晶粒的大小, 前者是由基础玻璃的成分决定, 后者则由微晶玻璃的热处理制度决定<sup>[4]</sup>。在对玻璃进行晶化处理的过程中, 为克服分相和结构单元重排时的能垒, 需要一定的活化能使基础玻璃由

玻璃态向晶态转变, 而活化能与基础玻璃的析晶能力有关<sup>[5-6]</sup>。本文采用熔融法以唐钢高炉渣为主要原料, 通过 SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO、TiO<sub>2</sub> 等化学试剂调节基础玻璃的成分, 研究了 CaO/SiO<sub>2</sub> 质量比的变化对微晶玻璃析出晶相的影响, 并确定了最佳的 CaO/SiO<sub>2</sub> 质量比以及与之对应的热处理工艺。

### 1 试验

#### 1.1 试样制备

试验原料为唐钢高炉渣, 其化学成分见表 1。为制得以透辉石为主晶相的微晶玻璃, 最终确定基础玻璃的组分见表 2, 其中 SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO、ZnO、K<sub>2</sub>O、Na<sub>2</sub>O 和 TiO<sub>2</sub> 均为分析纯试剂。

表 1 原料化学成分 /%

Table 1 Chemical composition of the material

CaO	MgO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	Rest
40.45	7.86	34.05	15.82	0.95	0.57	0.3

收稿日期: 2016-09-13; 改回日期: 2016-10-21

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (51404087)

作者简介: 王亚文 (1991-), 女, 硕士。

表 2 基础玻璃的组分 /%  
Table. 2 Composition of the parent glass

名称	炉渣	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	K <sub>2</sub> O	ZnO	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO/SiO <sub>2</sub>
1#	37.0	37.4	6.0	7.1	2.5	3.0	2.0	5.0	0.30
2#	47.2	27.2	6.0	7.1	2.5	3.0	2.0	5.0	0.44
3#	56.4	18.0	6.0	7.1	2.5	3.0	2.0	5.0	0.63

将表 2 中的 3 组原料混匀后分别加入石墨坩锅中，在加热炉内先以 10℃ /min 的升温速率由室温加热至 1200℃，再以 5℃ /min 的升温速率由 1200℃ 加热至 1500℃，熔融并保温 2 h，然后将熔融态高炉渣倒入 550℃ 预热的不锈钢模具中，迅速冷却至室温后制得基础玻璃，将基础玻璃进行退火处理：放入马弗炉中以 5℃ /min 的升温速率升至 600℃ 保温 1 h 后冷却至室温。

1.2 样品测试

将退火后的基础玻璃试样磨碎，过 150 μm 筛子，每种样品取 10 g 左右放入氧化铝坩锅中，以 10℃ /min 的升温速率从室温加热至 1100℃，参比物为高纯氧化铝，保护气为氩气，仪器采用德国耐驰公司生产的 STA449F3 型综合热分析仪，由此得到样品的 DSC 曲线图。根据前人的研究结果表明微晶玻璃最佳成核温度范围一般比转变温度高 30~70℃，晶化温度一般在放热峰对应温度附近 [7-9]。由此确定基础玻璃的热处理制度见表 3。将 9 组微晶玻璃试样磨细，做粉末 X 射线衍射，仪器采用日本理学株式会社生产的 D/MAX2500PC 型 X 射线衍射仪，测试条件为连续扫描，扫描角度为 15~17°，扫描速度为 10° /min。将微晶玻璃试样研磨抛光，在质量分数为 8% 的 HF 中腐蚀 15 s，用蒸馏水洗净、晾干，喷金处理后用日本日立公司生产的 S-4800 型场发射扫描电子显微镜观察微晶玻璃的显微结构。

表 3 基础玻璃的热处理制度  
Table3 Heat treatment of the parent glass

NO.	核心温度 /℃	核化时间 /h	晶化温度 /℃	晶化时间 /h
1#	750	1.5	900	1.5
1#	775	1.5	920	1.5
1#	800	1.5	940	1.5
2#	750	1.5	900	1.5
2#	775	1.5	920	1.5
2#	800	1.5	940	1.5
3#	750	1.5	900	1.5
3#	775	1.5	920	1.5
3#	800	1.5	940	1.5

2 结果与讨论

2.1 综合热分析

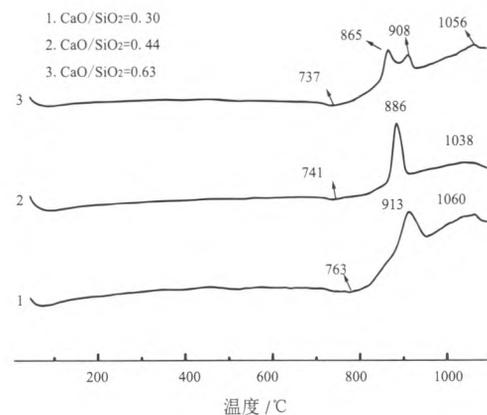


图 1 不同 CaO/SiO<sub>2</sub> 基础玻璃的差热分析曲线

Fig.1 DSC curves of parent glass with various of CaO/SiO<sub>2</sub>

图 1 是不同 CaO/SiO<sub>2</sub> 质量比的基础玻璃差热分析曲线。从 DSC 曲线上可以看出，当 CaO/SiO<sub>2</sub> 为 0.30 时，在 763℃ 左右发生了轻微的吸热现象，此时的温度对应于玻璃的转变温度，当温度升高到 913℃ 时，出现了明显的放热峰，此时对应玻璃的晶化温度。提高 CaO/SiO<sub>2</sub> 的质量比到 0.44 和 0.63

时, 基础玻璃的转变温度分别为 741℃ 和 739℃, CaO/SiO<sub>2</sub> 的质量比为 0.44 时, 在 886℃ 出现了放热峰, 质量比为 0.63 时, 基础玻璃在 865℃ 存在一个较大的放热峰, 同时在 908℃ 有一个较小的放热峰, 说明此过程有 2 个不同的晶相生成。由此可知随着 CaO/SiO<sub>2</sub> 质量比的降低, 908℃ 附近的放热峰减弱并消失, 说明 CaO/SiO<sub>2</sub> 质量比的降低有助于玻璃的单一晶相生成, 且玻璃的转变温度和晶

化温度随着质量比的降低均有所升高, 当质量比为 0.63 时, 865℃ 附近的析晶峰温度最低, 说明该质量比下, CMSA 系玻璃的晶相更容易析出。导致上述结果的原因如下: 随着 CaO/SiO<sub>2</sub> 质量比的增大, 玻璃中的钙含量增加, 破坏了玻璃原有的硅氧四面体结构, 降低了质点移动的势垒, 所以形核和结晶温度均有所降低。

### 2.2 X 射线衍射分析

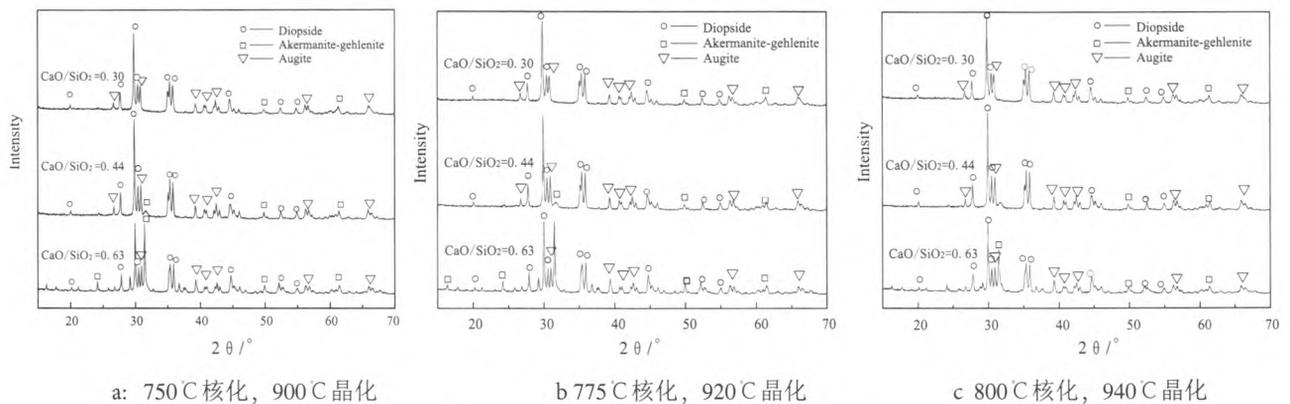


图 2 不同条件下制得微晶玻璃的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of glass-ceramics after nucleation at different conditions

图 2 是不同的 CaO/SiO<sub>2</sub> 质量比、不同的热处理制度后制得的微晶玻璃的 XRD 图谱。由 XRD 图谱可以看出, CaO/SiO<sub>2</sub> 质量比为 0.30 和 0.44 的微晶玻璃析出的主晶相和次晶相分别是透辉石和普通辉石, 同时还生成了少量的钙镁黄长石。当 CaO/SiO<sub>2</sub> 的质量比为 0.63 时, 微晶玻璃试样析出的主晶相是透辉石, 但钙镁黄长石的衍射峰明显增强, 说明此时的玻璃中还存在大量的钙镁黄长

石晶相。随着 CaO/SiO<sub>2</sub> 质量比的增加, 普通辉石的衍射峰强度变化不明显, 微晶玻璃中析出的晶体种类没有变化, 但钙镁黄长石的含量有所增加。这是由于当钙含量较低时, 优先形成透辉石与普通辉石, 随着 CaO/SiO<sub>2</sub> 质量比的增大, 基础玻璃中钙的比例增多, 而硅的比例降低, 更有利于形成钙镁黄长石。

### 2.3 微观形貌分析

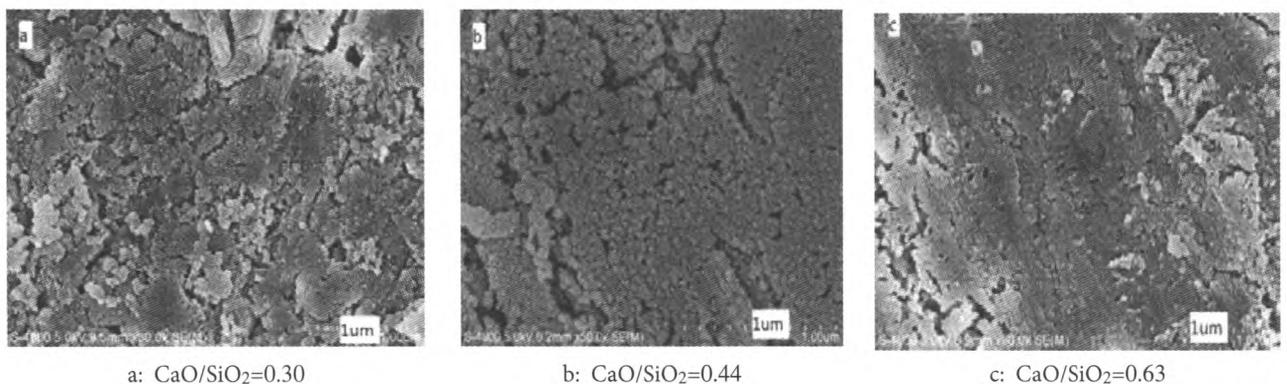


图 3 750℃ 核化, 900℃ 晶化条件下, 不同 CaO/SiO<sub>2</sub> 的微晶玻璃的 SEM 图

Fig. 3 SEM micrographs of glass-ceramics with different CaO/SiO<sub>2</sub> after nucleation at 750℃ and crystallization at 900℃

图 3 是不同 CaO/SiO<sub>2</sub> 的基础玻璃经过 750℃ 核化和 900℃ 晶化后得到的微晶玻璃的 SEM 图片。根据图片可以看出不论 CaO/SiO<sub>2</sub> 的质量比为多少, 虽然已经形成了玻璃体与晶体交织排列的微晶玻

璃, 但是由于热处理温度较低, 无法提供玻璃转变时所需的活化能, 质点的迁移速率降低, 晶相发育不完全, 晶界模糊, 存在大量的玻璃相, 析晶效果均不理想。

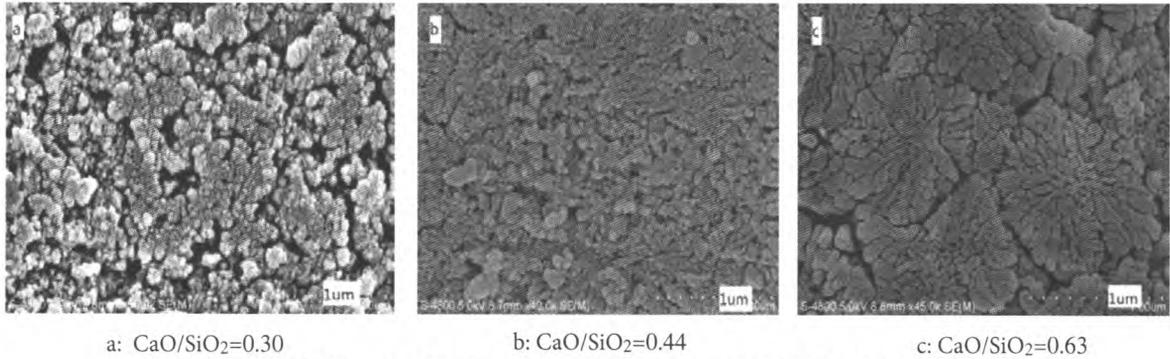


图 4 775℃核化, 920℃晶化条件下, 不同 CaO/SiO<sub>2</sub> 的微晶玻璃的 SEM 图

Fig.4 SEM micrographs of glass-ceramics with different CaO/SiO<sub>2</sub> after nucleation at 775℃ and crystallization at 920℃

图 4 是不同 CaO/SiO<sub>2</sub> 的基础玻璃经过 775℃ 核化和 920℃ 晶化后得到的微晶玻璃的 SEM 图片。在 CaO/SiO<sub>2</sub> 为 0.30 时, 生成的透辉石、普通辉石和钙镁黄长石晶体呈颗粒状, 与剩余的玻璃相间隔排列, 但有较多的玻璃相残余。当 CaO/SiO<sub>2</sub> 为 0.44 时以透辉石为主晶相、普通辉石为次晶相和少量的钙镁黄长石晶粒均匀致密, 充分发育, 占据了微晶玻璃的绝大部分, 只有少部分玻璃体分散在晶体之中。这是因为随着 CaO/SiO<sub>2</sub> 的升高, 玻璃体粘度下降, 传质速率加快, 经形核后的晶核迅速长大。对于多晶材料, 晶界比晶体力学性能差, 材料断裂时, 大都是沿着晶界断裂<sup>[10]</sup>, 而晶体粒度均匀致密, 可以增加材料断裂时迂回的路程, 所以材料具有较好的抗弯强度。李航等<sup>[11]</sup> 在研究硅渣微晶玻璃时发现, 细小均匀致密的晶粒还可

以提高微晶玻璃的显微硬度。所以 CaO/SiO<sub>2</sub> 为 0.44 时的微晶玻璃的力学性能和耐酸腐蚀性能都比较好。提高 CaO/SiO<sub>2</sub> 到 0.63 时, 得到的晶体呈雪花状, 颗粒变粗大, 均匀分布在微晶玻璃中, 只存在少量的玻璃相。

由此可知, 当 CaO/SiO<sub>2</sub> 的质量比下降时, SiO<sub>2</sub> 的相对质量提高, 增加了体系中的硅氧四面体结构, 导致玻璃体粘度升高, 体系的析晶能力下降, 提高了传质势垒, 不利于晶核的长大。随着 CaO/SiO<sub>2</sub> 的降低, 晶体含量逐渐减少, 粒度呈现出先减小后增大的趋势。考虑到析出主晶相透辉石的含量和晶粒大小的致密性, CaO/SiO<sub>2</sub> 的质量比为 0.44 时较为合理。

图 5 是不同 CaO/SiO<sub>2</sub> 的基础玻璃经过 800℃ 核化和 940℃ 晶化后得到的微晶玻璃的 SEM 图片。

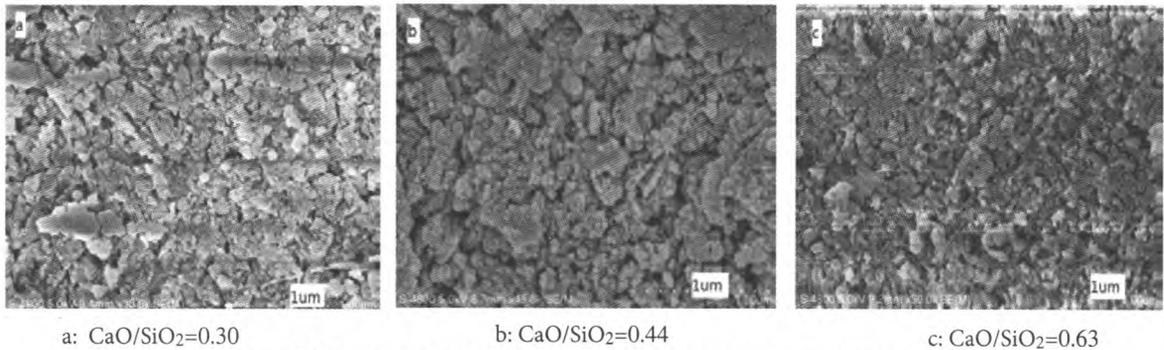


图 5 800℃核化, 940℃晶化条件下, 不同 CaO/SiO<sub>2</sub> 的微晶玻璃的 SEM 图

Fig. 5 SEM micrographs of glass-ceramics with different CaO/SiO<sub>2</sub> after nucleation at 800℃ and crystallization at 940℃

由图可知, 随着热处理温度的提高, 晶粒长大速率加快, 粒径逐渐增大, 有些晶粒连在一起构成了较大的晶体块, 造成了晶体粒度的不均匀性,

甚至发生重熔现象, 严重影响微晶玻璃的性能。

综上所述, 为获得性能优良的微晶玻璃, CaO/SiO<sub>2</sub> 的质量比应选择 0.44, 合理的热处理制

度为775℃下核化1.5h, 920℃下晶化1.5h。

### 3 结 论

(1) 增加玻璃中CaO/SiO<sub>2</sub>的质量比, 能够降低玻璃的粘度, 促进离子扩散, 有利于提高玻璃的传质速率。在热处理过程中, 能够降低玻璃的形核结晶温度, 促进玻璃快速形核, 进而形成微晶玻璃。

(2) 在CaO/SiO<sub>2</sub>的质量比为0.30~0.44时, 生成微晶玻璃的主晶相为透辉石, 次晶相为普通辉石和微量的钙镁黄长石; 增加CaO/SiO<sub>2</sub>到0.63时, 透辉石和普通辉石的含量没有明显变化, 但钙镁黄长石的含量显著增加。

(3) 基础玻璃在很宽的热处理制度下均能形成微晶玻璃, 但在合适的热处理制度下能够生成晶体含量多、晶粒细小的微晶玻璃, 因此热处理制度对微晶玻璃的制备具有重要的作用。

(4) 综合考虑微晶玻璃性质和高炉渣的利用率, 最终确定微晶玻璃CaO/SiO<sub>2</sub>的质量比为0.44, 此时高炉渣的利用率为49.3%; 热处理制度为核化温度775℃, 晶化温度920℃, 保温时间均为1.5h。

### 参考文献:

[1] 罗果萍, 于文武, 王艺慈, 等. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>对包钢高炉渣微晶玻璃析晶行为的影响[J]. 硅酸盐通报, 2013, 32(2): 283-288.

[2] 乔冠军, 金志浩. 微晶玻璃的发展—组成、性能及应用[J]. 硅酸盐通报, 1994, 13(4): 52-56.

[3] 张升晓, 岳钦艳, 于慧, 等. 高炉渣制备微晶玻璃的研究[J]. 山东大学学报: 理学版, 2006, 41(5): 129-133.

[4] 史培阳, 姜茂发, 刘承军, 等. CaO对CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>系微晶玻璃析晶和性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 2004, 32(11): 1389-1393.

[5] 岳钦艳, 张升晓, 于慧, 等. TiO<sub>2</sub>加入量对高炉渣微晶玻璃析晶的影响[J]. 过程工程学报, 2007, 7(2): 327-331.

[6] 陈维铅, 李玉宏, 许世鹏, 等. TiO<sub>2</sub>和Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>作晶核剂对金矿尾砂微晶玻璃结晶性能的影响[J]. 人工晶体学报, 2015, 44(3): 836-840.

[7] Yang H, Chen C, Sun H, et al. Influence of heat-treatment schedule on crystallization and microstructure of bauxite tailing glass-ceramics coated on tiles[J]. Journal of materials processing technology, 2008, 197(1): 206-211.

[8] 陈维铅, 高淑雅, 董亚琼, 等. 烧结法制备金矿尾砂CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>微晶玻璃及其性能研究[J]. 硅酸盐学报, 2014, 42(1): 95-100.

[9] 高淑雅, 陈维铅, 董亚琼, 等. 熔融法制备金矿尾砂微晶玻璃及性能测试[J]. 陕西科技大学学报: 自然科学版, 2013, 31(5): 58-61.

[10] Bourtsalas A, Vandeperre L J, Grimes S M, et al. Production of pyroxene ceramics from the fine fraction of incinerator bottom ash[J]. Waste Management, 2015, 45: 217-225.

[11] 李航, 刘立强, 井敏, 等. 晶化温度对硅渣微晶玻璃形成机理和性能的影响[J]. 材料科学与工程学报, 2015, 33(2): 246-250.

## Effect of Mass Ratio of CaO to SiO<sub>2</sub> on Crystallization of CaO-MgO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Glass Ceramics

Wang Yawen<sup>1</sup>, Gui Yongliang<sup>1</sup>, Song Chunyan<sup>1</sup>, Xie Chunshuai<sup>1</sup>, Zhao Jinlong<sup>2</sup>

(1. College of Metallurgy & Energy, North China University of Science and Technology, Tangshan, Hebei, China;

2. Xinyue Coking Co.Ltd, Jingxing Mining District, Shijiazhuang, Hebei, China)

**Abstract:** CaO-MgO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glass ceramics with different mass ratios of CaO to SiO<sub>2</sub> were prepared with the blast furnace slag from Tangshan Iron and Steel Company as the major raw material, mixed with other reagents by melting method. The effect of mass ratio of CaO to SiO<sub>2</sub> on the crystallization behavior of glass ceramics was investigated by using differential scanning calorimetry, X-ray diffraction and scanning electron microscopy. The results show that the type of phase formation in the crystallization process depends on the mass ratios of CaO to SiO<sub>2</sub>. The dominant crystalline phase can be formed as diopside, augite and calcium akermanite with the different mass ratio. The proportion of crystal glass facies, particle shape and grain size of uniform density are different changes after different heat treatment system. The main crystal phase is diopside, crystal granular and have more residual glass phase when the mass ratios of CaO to SiO<sub>2</sub> is 0.30. The main crystal phase is diopside, particles uniform and only a small amount of glass phase disperses in the crystal phase when the mass ratios of CaO to SiO<sub>2</sub> is 0.44. The content of calcium akermanite increases significantly, crystal snowflake, particles coarsening and glass phase increases when the mass ratios of CaO to SiO<sub>2</sub> is 0.63. Considering DSC curves, XRD patterns and microstructure of the glass, the most suitable mass ratio of CaO to SiO<sub>2</sub> in CMSA glass ceramics is 0.44, and the main crystalline phase of the glass ceramics is diopside with uniform fine grain. The appropriate heat treatment process is: nucleating at 775℃, crystallizing at 920℃, and heat preservation for 1.5h.

**Keywords:** Mass ratio of CaO to SiO<sub>2</sub>; Glass ceramics; Crystallization behavior; Diopside