

# 热处理对硼泥微晶玻璃微观结构的影响

史培阳, 姜茂发, 刘承军, 邓江宁, 朱明伟

(东北大学材料与冶金学院, 辽宁 沈阳 110004)

**摘要:**以硼泥为主要原料制备微晶玻璃, 通过DTA, XRD, SEM等分析方法, 对CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>系玻璃的析晶性能进行研究, 系统地分析了烧结时间和晶化时间对微晶玻璃结构的影响. 结果表明其主晶相为钙铁辉石, 次晶相为尖晶石和橄榄石, 晶粒的尺寸约为2~5 μm; 其集合体呈枝晶、柱状晶体和块状晶体; 在780℃下的最佳烧结时间为4 h, 最佳晶化时间为4 h.

**关键词:**微晶玻璃; 硼泥; 烧结时间; 晶化时间

**中图分类号:** TQ171      **文献标识码:** A      **文章编号:** 1009-606X(2005)02-0175-04

## 1 前言

硼泥是硼砂生产中产生的废料, 1 t硼砂大约排出4~5 t硼泥. 随着硼矿品位的贫化, 硼泥排放量将越来越多. 由于该泥浆碱性强、易使土地板结等特点, 严重污染环境. 我国学者对综合治理硼泥作了大量的工作, 如用作污水处理中的中和剂、制备氧化镁等, 但都处于研究阶段, 除极少量硼泥被用于建筑粘结剂外, 大量的硼泥废弃堆积, 亟待开发利用<sup>[1,2]</sup>.

微晶玻璃是一种由玻璃控制晶化行为而制成的微晶体和玻璃相均匀分布的材料, 兼具玻璃和陶瓷两者的优点. 微晶玻璃作为一种特殊的复合材料广泛应用于建

筑、机械工程、生物医学、电磁学等领域. 利用硼泥制备微晶玻璃还未见文献报道, 用硼泥生产高附加值产品, 对改善生态环境、推动化工行业的清洁化生产具有现实意义.

本工作采用DTA, XRD, SEM等分析手段, 研究热处理制度对析晶行为和晶体结构的影响, 为硼泥制备微晶玻璃提供理论基础.

## 2 实验方法

### 2.1 原料

实验所用原料为辽阳冶金建材化工厂的硼泥, 化学组成见表1.

表1 辽阳冶金建材化工厂硼泥化学组成

Composition	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	Burring loss	Others
Content (%)	26.43	1.78	2.11	40.26	10.11	1.62	0.68	12.75	6.5

### 2.2 组分选择的理论依据

从玻璃的形成条件看, 其组分中必须含有可以形成玻璃的氧化物, 最主要的是SiO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和P<sub>2</sub>O<sub>5</sub><sup>[3,4]</sup>. 但由于硼泥组成中SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO含量相对较低, MgO含量偏高, 不能形成玻璃, 必须添加其他原料以解决硅、钙、铝含量偏低的问题.

从玻璃的熔制条件看, 玻璃主体成分应尽可能在相区的不混熔区内. 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; 为使熔体在水淬时能形成玻璃体, 并综合考虑微晶玻璃的工艺性能与使用性能, 玻璃的主体成分应在相图低共熔点附近, 并且添加少量网络状氧化物和中间氧化物, 可使析晶种类增加, 有利于生成细晶结构<sup>[5]</sup>, 如增加链状结构晶相等. 因此, 配料中增加了一些必要成分, 以使玻璃在析晶相中含有透辉石(链状结构)成分. 本研

究在尽可能多使用硼泥的基础上选择其他组分, 辅助原料有粉煤灰和铁尾矿等, 具体组成为硼泥50%, 粉煤灰30%, 铁尾矿20%, 混合后的试样主要成分见表2.

表2 试样的主要化学成分

Component	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	TFe	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Content (%)	41.1	6.15	7.1	20.92	8.54	0.82

### 2.3 工艺流程

试样的制备采用烧结法. 原料称量后均匀混合, 置于氧化铝坩埚内, 放入硅钼炉中在1480℃下熔融2 h, 水淬成玻璃颗粒, 烘干后研磨、筛分, 玻璃颗粒粒度0.054 mm, 分别装入氧化铝坩埚内, 放入硅碳棒炉中在780℃下进行烧结, 烧结时间为1~4 h, 间隔1 h, 然后升温至930℃, 晶化时间为1~4 h, 间隔1 h, 使玻璃颗粒晶化, 经退火冷却至室温, 制得微晶玻璃试样.

## 2.4 分析方法

将部分微晶玻璃试样研磨至 0.054 mm, 一部分使用日本TGA/SDTA/PSC851e热重分析仪进行测定, 升温速率取 15 °C/min, 空气气氛下参考试样为 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. 另一部分采用D/max-rb型X射线衍射仪进行XRD分析, 以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, 并在 1%的HF中腐蚀 20 s, 采用日本岛津公司SSX-550 型扫描电子显微镜对试样进行SEM显微分析, 观察试样的显微结构和显微组织各成分含量.

试样的体密度根据阿基米德定律, 采用静水力学法测定, 质量采用电子秤, 称量精度 0.0001 g. 通过质量比体积计算出密度.

试样的显微硬度采用上海光学仪器厂 HXD-1000 显微硬度仪, 载荷为 1.49 N, 4 点测试取平均值.

## 3 实验结果与分析

### 3.1 熔制特性

图 1 为试样DTA曲线. 由图可见, 试样的起始析晶温度为 811 °C, 析晶峰温度为 921 °C. 根据DTA结果和文献<sup>[6]</sup>确定烧结温度为 780 °C (低于起始析晶温度 30 °C) 为宜, 析晶温度为 921 °C.

### 3.2 析晶相确定

图 2 为试样微晶玻璃的 XRD 图谱, 显示了试样玻璃在 1 h 时只有 1 个大的非晶态峰, 且随时间的延长逐渐减小, 最终变为平坦. 试样中主晶相为钙铁辉石, 晶相中还含少量铁镁尖晶石和铁镁橄榄石. 由于晶化时间不断增加, 析晶相逐渐增多, 且析晶峰强度增大.

### 3.3 显微形貌

图 3 为不同烧结时间的微晶玻璃显微镜照片, 显示

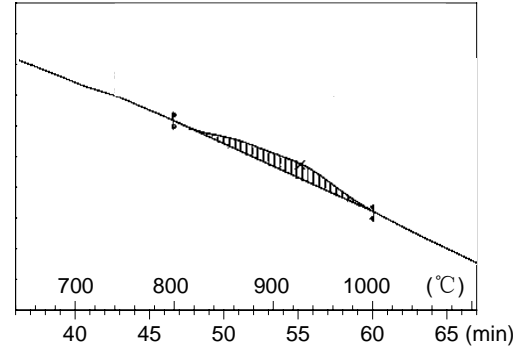


图 1 基础玻璃的 DTA 曲线  
Fig.1 DTA curve of system glass

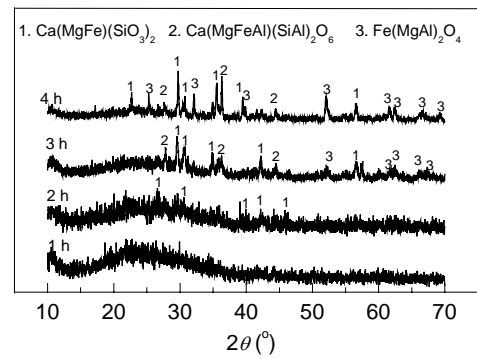


图 2 不同析晶时间的微晶玻璃 XRD 图谱  
Fig.2 XRD patterns of glass-ceramic at different crystallization times

了烧结时间 1~4 h 对微晶玻璃结构的影响, 试样的细长裂痕随烧结时间的延长变为孔, 孔逐渐封闭变为平坦. 由于本研究的试样在烧结过程中有液相析出, 属于液相烧结反应, 液相量的出现会使传质速率加快, 即烧结速率加快<sup>[7]</sup>. 所以随着时间的延长, 颗粒间的液相量增加, 使颗粒易于滑动, 从而改善了颗粒堆积特点, 结果使坯体收缩和缺陷减少, 这与实验结果相一致.

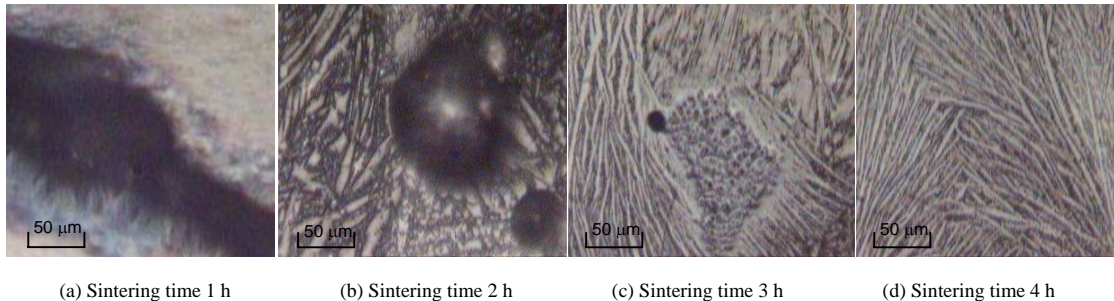


图 3 不同烧结时间的微晶玻璃显微镜照片  
Fig.3 Micrographs of glass-ceramic at different sintering times

图 4 为不同晶化时间的微晶玻璃显微镜照片, 显示了析晶时间 1~4 h 对微晶玻璃结构的影响. 随着析晶时间的延长, 晶粒尺寸增大, 集合体呈枝晶、柱状晶体和块状晶体, 而且随着时间的延长晶体的聚集逐渐明显.

图 5 为不同晶化时间的微晶玻璃 SEM 图谱, 显示了从晶粒析出到长大的微晶玻璃微观组织形态. 从结构上看, 一方面玻璃结构网络的断裂程度同析晶有很大关系, 网络断裂越多, 玻璃越易析晶. 电场强度较大的网

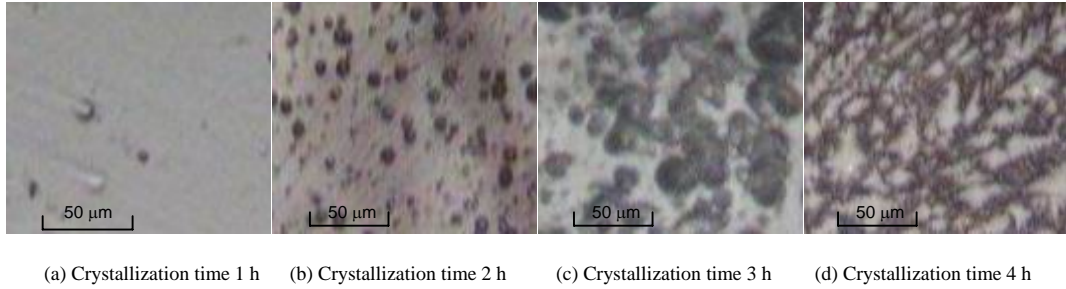


图 4 不同晶化时间的微晶玻璃显微镜照片  
Fig.4 Micrographs of glass-ceramic at different crystallization times

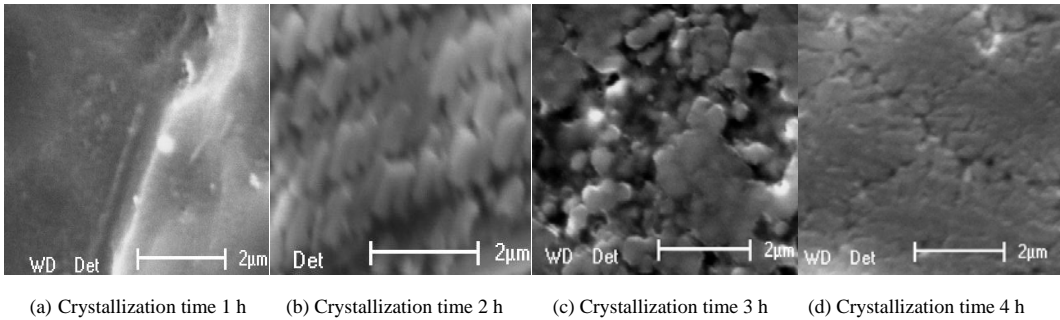


图 5 不同晶化时间的微晶玻璃 SEM 图谱  
Fig.5 SEM graphs of glass-ceramic at different crystallization times

络外体离子由于对硅氧四面体的配位要求，使近程有序范围增加，容易产生局部积聚现象，因此铁极易引起玻璃析晶<sup>[8,9]</sup>。实验结果发现，微晶玻璃存在大量的枝晶，主要晶相为钙铁辉石，晶化时间为 4 h 时，晶粒尺寸为 3 μm 左右。在微晶玻璃中还分析出尖晶石和镁铁橄榄石，说明部分 Al<sup>3+</sup> 被 Fe<sup>3+</sup> 替代，Fe 能以两种价态存在，易成为价电子接受者，使玻璃中局部能量产生变化，引起自发成核和晶化<sup>[10]</sup>。因此，晶体可能由于 Fe<sup>3+</sup> 的诱发，析出透灰石。由于玻璃相中含有一定量的 Al<sup>3+</sup>，Al<sup>3+</sup> 替代四面体中的 Si<sup>4+</sup> 而形成铝透辉石，进而形成以钙铁辉石为主晶相、次晶相为尖晶石和橄榄石的微晶玻璃体系。

### 3.4 性能

#### 3.4.1 烧结时间与性能的关系

图 6 为烧结时间与微晶玻璃密度的关系。从图可以看出，烧结时间的延长密度增加，当烧结 4 h 时密度增加趋于平缓。这说明时间的延长有利于完全烧结，原因是由于本反应为纯液相烧结，在颗粒之间的液相可以产生毛细管压力，从而引起颗粒间压力，并使颗粒易于滑动。同样原因引起固相颗粒溶解和淀析，使试样致密化。

图 7 为烧结时间与微晶玻璃显微硬度的关系。从图可见，随烧结时间的延长，微晶玻璃的显微硬度增加，当烧结时间达到 3 h 时趋于平缓，说明致密性增加有利于强度增大。综上所述，本研究的最佳烧结时间为 4 h。

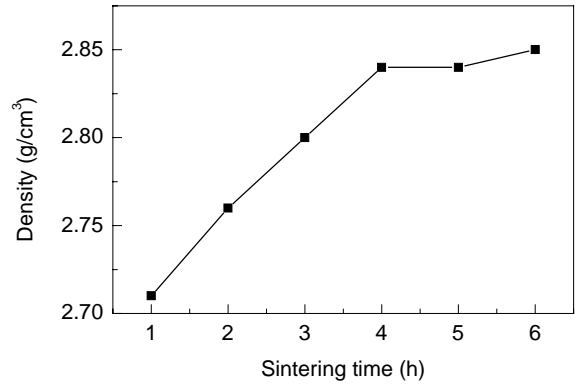


图 6 烧结时间与微晶玻璃密度的关系  
Fig.6 Sintering time vs. density of glass-ceramic samples

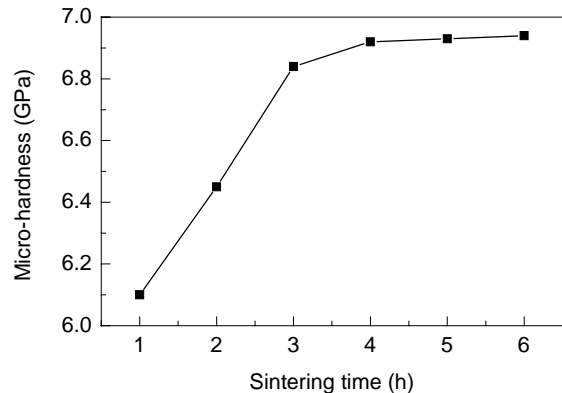


图 7 烧结时间与微晶玻璃显微硬度的关系  
Fig.7 Sintering time vs. micro-hardness of glass-ceramic samples

### 3.4.2 析晶时间与性能的关系

图8为析晶时间对微晶玻璃密度的影响. 从图可见, 随着析晶时间的延长, 微晶玻璃的密度增加. 说明晶体析出使玻璃相减少, 整体体积相对减小, 密度增大.

图9为析晶时间对微晶玻璃显微硬度的影响. 从图可以看出, 随着析晶时间的延长, 微晶玻璃的显微硬度增大; 当析晶时间超过4.5 h时, 显微硬度降低. 说明晶体的粒度和析晶相的成分对微晶玻璃的性能影响较大. 试样中析出相含单一钙铁辉石的性能比析晶相除钙铁辉石外还含有少量铁镁尖晶石和铁镁橄榄石的性能差.

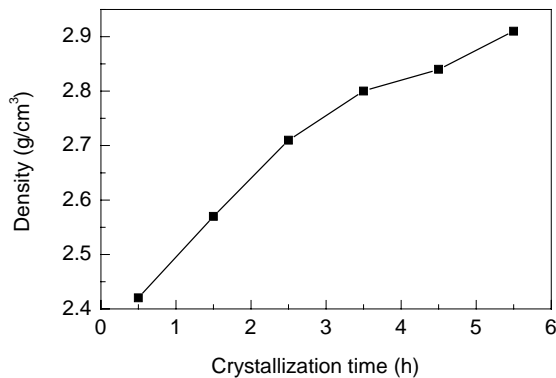


图8 析晶时间与微晶玻璃密度的关系

Fig.8 Crystallization time vs. density of glass-ceramic

综上所述, 本研究的最佳析晶时间为4 h.

### 3.4.3 同类材料性能的比较

由表3本研究的微晶玻璃与其他同类材料的性能比较可见, 硼泥微晶玻璃的某些性能优于其他同类材料.

表3 本研究的微晶玻璃与其他同类材料的性能比较

Table 3 Comparison of glass-ceramic of this work with other similar materials in properties

Property	This work	Marble	Granite	Japan	Huanggang
Density (g/cm³)	2.86	2.6~2.7	2.6~2.8	2.7	2.7
Hardness (GPa)	6.9	3~5	5.5	6.5	6.0

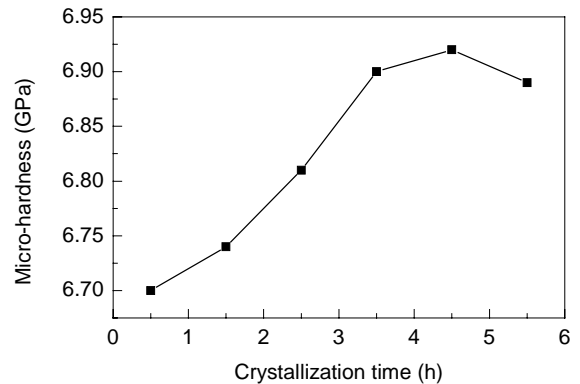


图9 析晶时间与微晶玻璃显微硬度的关系

Fig.9 Crystallization time vs. micro-hardness of glass ceramic

## 4 结论

(1) 本研究的硼泥微晶玻璃的起始析晶温度为780℃, 析晶峰温度为930℃.

(2) 随烧结时间的延长, 玻璃颗粒缺陷逐渐减少.

(3) 微晶玻璃的主晶相为钙铁辉石, 次晶相为尖晶石和橄榄石.

(4) 硼泥微晶玻璃的最佳烧结时间为4 h, 最佳晶化时间为4 h.

(5) 本研究的硼泥微晶玻璃密度比同类材料稍大, 而硬度比同类材料略高.

### 参考文献:

- [1] 刘见芬, 蒋引珊, 方送生. 硼泥的综合回收利用试验研究 [J]. 非金属矿, 2001, 24(3): 29.
- [2] 马贺利, 张显鹏, 刘素兰. 磁选法回收硼泥中的铁精矿 [J]. 矿冶

工程, 1999, 19(3): 37-38.

- [3] McMillan P W. Glass-ceramic, 2nd Ed [M]. London: Academic Press, 1979. 7-85.
- [4] 邱关明, 黄良钊. 玻璃形成学 [M]. 北京: 兵器工业出版社, 1987. 110-150.
- [5] Deer W A, Howie R A, Ussman J Z. 造岩矿物 [M]. 谢宇平, 译. 北京: 地质出版社, 1983. 7-65.
- [6] 何峰, 邓志国. CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>系统玻璃颗粒的烧结过程研究 [J]. 硅酸盐通报, 2003, 1: 26-29.
- [7] 崔国文. 缺陷扩散与烧结 [M]. 北京: 清华大学出版社, 1990. 168-175.
- [8] 埃文斯 R C, 胡玉才. 结晶化学导论 [M]. 戴寰, 新民, 译. 北京: 人民教育出版社, 1981. 33-257.
- [9] 福格尔 W. 玻璃化学 [M]. 谢于深, 译. 北京: 轻工业出版社, 1988. 46-131.
- [10] 南京大学地质学系岩矿教研室. 结晶学与矿物学 [M]. 北京: 地质出版社, 1978. 7437-7444.

## Effect of Heat Treatment on the Microstructure of Glass Ceramic from Boron Mud

SHI Pei-yang, JIANG Mao-fa, LIU Cheng-jun, DENG Jiang-ning, ZHU Ming-wei

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

**Abstract:** Glass-ceramic was prepared from raw materials mainly containing boron mud, and the crystallizability of glass ceramic of CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> system was studied by means of DTA, XRD and SEM. Effects of sintering time and crystallizing time on the microstructure of glass ceramic were also analyzed. The results show that the main crystalline phase of the glass ceramic is hedenbergite, while the subordinate crystalline phases are spinel and olivine, its grain sizes are about 2~5 μm, with dendrite, columnar crystal and bulk crystal existing in aggregation, and the optimum sintering time and crystallizing time are 4 and 4 h, respectively.

**Key words:** glass-ceramic; boron mud; sintering time; crystallizing time