

利用高铝粉煤灰制备堇青石微晶玻璃的实验研究

刘浩, 李金洪, 马鸿文, 王鹏文

(中国地质大学 材料科学与工程学院, 北京 100083)

摘要:以高铝粉煤灰为主要原料,制备了堇青石微晶玻璃。通过差热分析(DTA)和X射线粉末衍射分析(XRD)确定了合适的热处理条件:核化温度 807°C ,核化时间2 h,晶化温度 960°C ,晶化时间3 h。XRD分析显示,制得微晶玻璃的主晶相为堇青石。SEM分析表明,基础玻璃晶化完全,微晶玻璃中微晶体呈不规则柱状、棒状,微晶体长度为 $5\sim 15\ \mu\text{m}$,长径比为 $5\sim 10$ 。

关键词:堇青石微晶玻璃;高铝粉煤灰;晶化;显微结构

中图分类号: P578.953; TQ536.4; X752

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2006)04-0338-03

The preparation of cordierite glass-ceramics from high alumina fly ash

LIU Hao, LI Jin-hong, MA Hong-wen and WANG Peng-wen

(School of Materials Science and Technology, China University of Geosciences, Beijing 100083)

Abstract: The cordierite glass-ceramics were prepared using high alumina fly ash as the main raw material. On the basis of DTA and XRD analysis, nucleation experiments were carried out at 807°C for 2h and crystallization experiments were performed at 960°C for 3h. X-ray diffraction analysis reveals that the main crystalline phase of the synthesized glass-ceramics is cordierite. SEM observations indicate that the based glass is crystallized completely and the microcrystals in the prepared glass-ceramics are of the anomalous rod-like shape, with the length of $5\sim 15\ \mu\text{m}$ and the aspect ratio ranging from 5 to 10.

Key words: cordierite glass-ceramics; high alumina fly ash; crystallization; microstructure

微晶玻璃是由玻璃受控晶化得到的多晶材料,因而兼具玻璃和陶瓷两者的优点,如机械强度高、耐腐蚀、耐热、耐磨、抗氧化性能好、电性能优良、膨胀系数可调、热稳定性好等,广泛应用于电子、化工、军事、航天、核工业和建筑等领域(邓再德等,2001;马鸿文,2005;宁莉萍等,2005)。目前,利用粉煤灰制备微晶玻璃的研究大多集中在 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 体系以硅灰石、钙长石和辉石等为主晶相的微晶玻璃方面(Alexander *et al.*, 2003; Cheng *et al.*, 2003; Peng *et al.*, 2005)。 $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 体系的堇青石微晶玻璃具有较高的机械强度,低的介电常数、介电损耗和热膨胀系数等,在微电子基板封装等方面有着潜在的应用前景(陈国华等,2005)。以粉煤灰为原料制备堇青石微晶玻璃,国内外报道甚少(Shao *et al.*, 2004)。本文以高铝粉煤灰为主要原料,采用熔融析晶法制备堇青石微晶玻璃,为粉煤灰的资源化提供了一种新途径,具有重要的实际应用价值。

1 实验

1.1 实验原料

主要原料粉煤灰来自华北某热电厂,其化学成分($w_B/\%$)为 SiO_2 48.13, TiO_2 1.66, Al_2O_3 39.03, Fe_2O_3 2.94, FeO 0.77, MgO 1.05, CaO 3.30, Na_2O 0.21, K_2O 0.69, MnO 0.02, P_2O_5 0.63, H_2O^+ 0.21, H_2O^- 0.07, Loss 0.62, Total 99.33,其中 SiO_2 和 Al_2O_3 总量达87.16%, CaO 仅占3.30%,属高铝低钙粉煤灰。激光粒度分析结果显示:粉煤灰的粒度呈双峰态分布($8\ \mu\text{m}$ 左右有一主分布峰, $0.8\ \mu\text{m}$ 左右有一小分布峰), $d_{(0.1)} = 1.087\ \mu\text{m}$, $d_{(0.5)} = 8.571\ \mu\text{m}$, $d_{(0.9)} = 47.875\ \mu\text{m}$,体积平均径 $D_{[4.3]} = 18.044\ \mu\text{m}$,表面积平均径 $D_{[3.2]} = 3.252\ \mu\text{m}$,换算的比表面积为 $1.8448\ \text{m}^2/\text{g}$ 。XRD

收稿日期:2005-09-29;修订日期:2005-11-18

基金项目:中国地质大学(北京)校内基金资助项目(51900961008)

作者简介:刘浩(1984-),男,汉族,本科生,材料化学专业;联系方式:李金洪, E-mail: jin hong@cugb.edu.cn.

分析结果表明,粉煤灰的主要物相为莫来石和非晶态的玻璃相(图1a),粉煤灰颗粒大部分为球形玻璃微珠(图2),少量的莫来石微晶主要呈棒状、柱状。

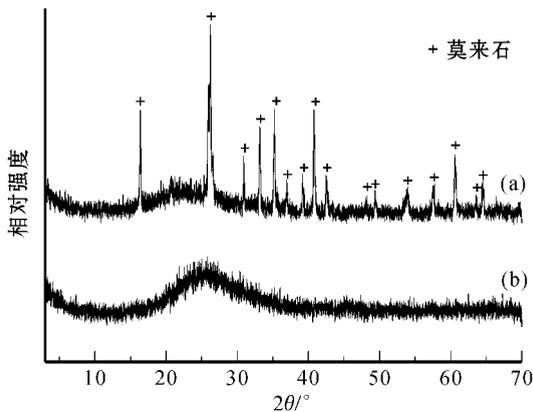


图1 粉煤灰(a)和基础玻璃(b)的X射线粉末衍射图
Fig. 1 XRD patterns of the fly ash (a) and the prepared based glass (b)

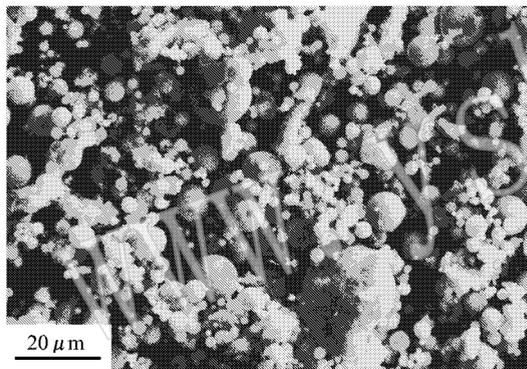


图2 粉煤灰的SEM照片
Fig. 2 SEM photograph of the fly ash

1.2 基础玻璃的熔制

由 $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ 三元系统相图可知,堇青石微晶玻璃的组成范围为 MgO 10%~25%, Al_2O_3 18%~35%, SiO_2 50%~65% (周亚栋, 2003)。为调整原料粉煤灰的化学成分至该范围,需添加适量的 MgO 和 SiO_2 。本实验 MgO 和 SiO_2 分别以化学纯的碱式碳酸镁和石英砂引入。

将按比例准确称量的粉煤灰、碱式碳酸镁和石英砂充分混合均匀后装入刚玉坩埚内,并置于硅钼棒加热电炉中,加热至 $1500^\circ C$,保温 2 h,移至 $550^\circ C$ 马弗炉中退火 2 h,冷却至室温。

1.3 测试方法

取在玛瑙研钵中研磨好的约 50 mg 基础玻璃粉末(200目),在 LCT-2 型差热分析仪上测定样品的 DTA 曲线,以确定热处理制度。测试时,以 $\alpha-Al_2O_3$ 为参比样,升温速率为 $10 K/min$,测试温度范围为室温~ $1200^\circ C$ 。

采用 D/Max-RC 型 X 射线粉末衍射分析仪对样品进行分析,分析条件:工作电压 50 kV,工作电流 60 mA, $Cu K\alpha$, 扫

描速度 $8^\circ/min$,扫描范围 2θ 为 $3^\circ\sim 70^\circ$ 。

利用 CAMBRIDGE S250-MK2 型扫描电子显微镜观察样品的显微形貌,加速电压 30 kV,工作电压 1~30 kV。

2 结果与讨论

2.1 基础玻璃熔制条件

实验发现,原料中 Al_2O_3 含量过高,基础玻璃的熔制温度显著提高,添加 Na_2O 、 B_2O_3 等助熔剂能明显降低熔融温度,但同时会改变基础玻璃的组成,影响后期热处理时堇青石晶体的析出; MgO 含量过低,微晶玻璃中堇青石晶相的含量也随之降低。综合考虑基础玻璃的熔制温度、析晶能力及粉煤灰的利用率,确定原料的配比为 $13MgO-20SiO_2-67$ 粉煤灰。

$1500^\circ C$ 熔融 2 h, $550^\circ C$ 退火 2 h 制得的基础玻璃表面平滑、光亮,结构均匀、透明。在 20 倍放大镜下观察,无可见气孔存在。制成光薄片在 200 倍光学显微镜下观察,发现大量黑色、褐色的羽状包裹体(推测为 Fe 的氧化物)均匀分布在玻璃基体中,是导致基础玻璃呈深褐色的直接原因。XRD 分析表明,基础玻璃为非晶态,不含残余结晶相(图 1b)。

2.2 热处理制度

图 3 为基础玻璃的 DTA 曲线,可以看到样品在 $807^\circ C$ ($1080K$) 和 $960^\circ C$ ($1233K$) 分别存在明显的吸热谷和放热峰,因而确定核化温度和晶化温度分别为 $807^\circ C$ 和 $960^\circ C$ 。微晶玻璃适宜的核化时间一般为 $0.5\sim 2$ h,为确保核化充分,核化时间选定 2 h (McMillan, 1979)。基础玻璃经核化处理 ($807^\circ C$ 2 h) 后仍为非晶态(图 4)。

进一步在 $960^\circ C$ 下晶化处理,晶化时间为 1 h,已经出现堇青石衍射特征峰,但基础玻璃晶化并不完全, 2θ 在 $20^\circ\sim 30^\circ$ 范围有一宽阔的非晶态弥散峰,继续延长晶化时间,非晶态弥散峰逐渐消失,堇青石衍射特征峰逐渐增强(图 4)。因此,基础玻璃较合适的热处理制度为:核化温度与时间分别为 $807^\circ C$ 和 2 h,晶化温度与时间分别为 $960^\circ C$ 和 3 h。

基础玻璃经核化处理后外观、颜色均未发生明显变化,继续晶化处理,玻璃表面变得粗糙,不透明,失去玻璃光泽,这与堇青石晶体从玻璃基体中分相、成核和晶体析出有关,颜色也由深褐色变成米黄色,推测其原因与玻璃中致色的 Fe 杂质在晶化热处理过程中以类质同像替代 Mg 进入晶格有关。

2.3 显微结构

微晶玻璃样品抛光表面用 10% HF 溶液蚀刻 30 s ($20^\circ C$) 然后用蒸馏水冲洗干净,干燥后喷金处理。图 5 为不同放大倍数下试样的 SEM 照片。可以看出,微晶玻璃结晶充分,与 XRD 分析结果一致。不规则的柱状、棒状微晶体均匀分布,无序取向,相互交错咬合构成框架,残余的玻璃相填充留下的空隙。微晶体长度约为 $5\sim 15 \mu m$,长径比约为 $5\sim 10$ 。

3 结论

利用华北某热电厂粉煤灰,添加适量的石英砂和碱式碳酸镁,经一定的热处理,可以制备堇青石微晶玻璃。高温熔融

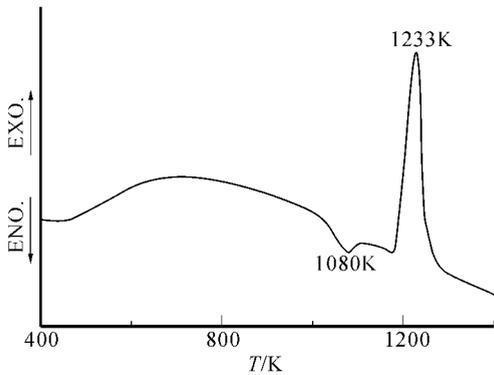


图3 基础玻璃的DTA曲线

Fig. 3 DTA curve of the based glass

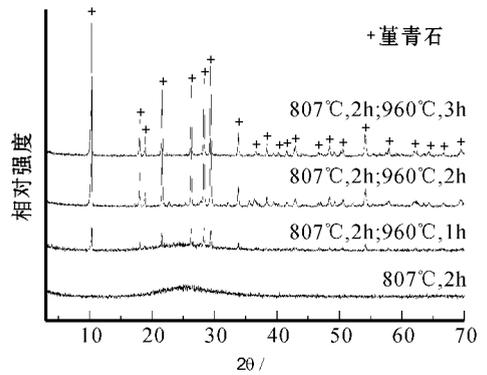


图4 不同热处理条件制备微晶玻璃的XRD图

Fig. 4 XRD patterns of glass-ceramics prepared under the conditions of different heat treatments

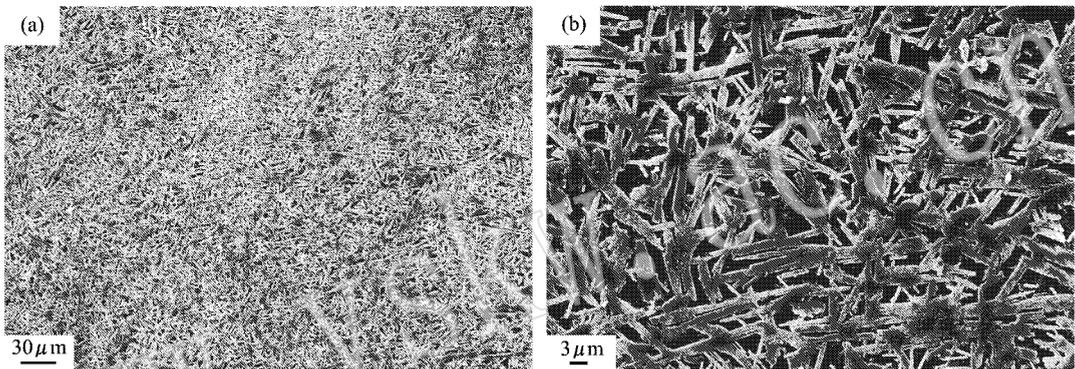


图5 微晶玻璃的SEM照片

Fig. 5 SEM photographs of glass-ceramics

(1500°C, 2 h) 退火(550°C, 2 h) 制得的深褐色透明基础玻璃, 经合适的热处理(807°C, 2 h; 960°C, 3 h) 可获得米黄色的堇青石微晶玻璃。微晶玻璃结晶充分, 微晶体呈不规则的柱状、棒状, 均匀分布, 相互交错咬合构成框架, 少量的玻璃相填充留下的空隙。微晶体长度约为5~15 μm, 长径比约为5~10。

References

- Alexander K, Mario P and Alessandro H. 2003. Sintered glass-ceramics from municipal solid waste-incinerator fly ashes—part I: the influence of the heating rate on the sinter-crystallization [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 23(6): 827~832.
- Chen Guohua and Liu Xinyu. 2005. Dielectric properties of glass-ceramics substrate for electronic packaging [J]. *Piezoelectrics & Acousto-optics*, 27(3): 283~286 (in Chinese with English abstract).
- Cheng T W and Chen Y S. 2003. On formation of CaO-Al₂O₃-SiO₂ glass-ceramics by vitrification of incinerator fly ash [J]. *Chemosphere*, 51(9): 817~824.
- Deng Zaide, Zeng Huidan and Ying Tingzhao. 2001. Wollastonite system sintered glass-ceramics and its application progress [J]. *Glass & Enamel*, 29(1): 42~45 (in Chinese with English abstract).
- Ma Hongwen. 2005. *Industrial Minerals and Rocks* [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 428~432 (in Chinese).

- McMillan P W. 1979. *Glass-ceramics* [M]. London: Academic Press, 115.
- Ning Liping, Wang Qihua and Jian Lingqi. 2005. Advances in studies of tribological properties of glass-ceramics [J]. *Journal of Materials Science & Engineering*, 23(2): 306~310 (in Chinese with English abstract).
- Peng F, Liang K M and Hu A M. 2005. Nano-crystal glass-ceramics obtained from high alumina coal fly ash [J]. *Fuel*, 84(4): 341~346.
- Shao H, Liang K M, Zhou F, et al. 2004. Characterization of cordierite-based glass-ceramics produced from fly ash [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 337(2): 157~160.
- Zhou Yadong. 2003. *Inorganic Material Physical Chemistry* [M]. Wuhan University of Technology Press, 98~99 (in Chinese).

附中文参考文献

- 陈国华, 刘心宇. 2005. 电子封装微晶玻璃基板的介电性能 [J]. *压电与声光*, 27(3): 283~286.
- 邓再德, 曾惠丹, 英廷照. 2001. 硅灰石型烧结微晶玻璃及其应用前景 [J]. *玻璃与搪瓷*, 29(1): 42~45.
- 马鸿文. 2005. *工业矿物与岩石* [M]. 北京: 化学工业出版社, 428~432.
- 宁莉萍, 王齐华, 简令奇. 2005. 微晶玻璃的摩擦学特性研究进展 [J]. *材料科学与工程学报*, 23(2): 306~310.
- 周亚栋. 2003. *无机材料物理化学* [M]. 武汉工业大学出版社, 98~99.