

文章编号:1674-9669(2019)04-0034-05 DOI: 10.13264/j.cnki.ysjskx.2019.04.006

引文格式:屈振民,张帅,张延玲.高铁赤泥制备 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系微晶玻璃[J]. 有色金属科学与工程, 2019,10(4):34-38.

高铁赤泥制备 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系微晶玻璃

屈振民, 张帅, 张延玲

(北京科技大学钢铁冶金新技术国家重点实验室,北京 100083)

摘要:以高铁赤泥、 SiO_2 等成分为原料,通过熔融-热处理法制备 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 体系的赤泥基微晶玻璃.表征母玻璃和热处理后的微晶玻璃的物相组成、微观形貌,计算结晶度以及测试抗弯强度性能等.通过 Rietveld 全谱拟合法对各组微晶玻璃的结晶度进行计算,对比分析发现,热处理后微晶玻璃的结晶度增加,随着 SiO_2 的添加会使得微晶玻璃的结晶度降低.对微晶玻璃进行抗弯强度测试,抗弯强度随着 SiO_2 /赤泥的增加而增大.

关键词:微晶玻璃;赤泥;结晶度

中图分类号:TQ171.71 **文献标志码:**A

Preparation of $\text{CaO-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ system glass-ceramics from red mud with high iron

QU Zhenmin, ZHANG Shuai, ZHANG Yanling

(State Key Laboratory of Advanced Metallurgy, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract:Red mud-based glass-ceramics of $\text{CaO-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ system were prepared by melting-heat treatment from high-iron red mud with some SiO_2 . The phase composition, morphology, crystallinity and bending strength of parent-glass and heat treated glass-ceramics were characterized. The crystallinity of each group of glass-ceramics was calculated by Rietveld full-spectrum fitting method. It is found that the crystallinity of glass-ceramics increases after heat treatment, and decreases with the addition of SiO_2 . The flexural strength of glass-ceramics increases with the increase of SiO_2 /red mud.

Keywords:glass-ceramic;red mud;crystallinity

基于 3 种传统的氧化铝冶炼工艺^[1-3]会产生一种红褐色固体废弃物,富含 Fe_2O_3 ,且含有少量的 Al_2O_3 ,被称作赤泥^[4-5].铝土矿的品位越低,产生的赤泥量也越高,相关文献指出,平均每生产 1 t 的氧化铝,大致会产出 0.6~1.8 t 的赤泥^[6-7].现阶段我国赤泥大量露天筑坝堆积,是对空间资源的严重浪费,同时渗透到农林田地中使其盐碱化,既不利于农业生产,也容易污

染生态环境^[8-9].同时,赤泥本身是一种高附加值的冶金碱性固体废弃物,主要由钙、硅、铝、铁、钛等氧化物组成,可使用价值超过 70%,同时还含有少量元素,如锌、磷、锗、镍、镓、铈^[10-11],其中大部分的成分都可以利用,堆积起来也是一种资源的浪费,在耗费堆积维护费用的同时也对生态环境造成了严重污染.近年来,世界各国对各种类型的处理技术及其相容性进

收稿日期:2019-04-15

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51674022)

通信作者:张延玲(1972-),女,教授,博导,主要从事铁矿及二次资源综合利用、冶金熔体基础物理化学性质、炼钢过程工艺技术等领域的工作, E-mail:zhangyanling@metall.ustb.edu.cn.

行了研究,如深海倾倒、填埋等^[12]。

微晶玻璃的别称是玻璃陶瓷(glass-ceramic),是通过加热一定组成的基础玻璃,控制晶化而制得的有大量玻璃相及微小晶相的功能性材料^[13]。它统筹了陶瓷和玻璃的诸多优点,例如美观、抗压、抗腐蚀等。在机械制造、航空航天、建筑、电子设备、医疗等领域有着许多的技术应用,诸如钠基电池用微晶玻璃连接材料,癌细胞温热疗法使用具备生物活性的微晶玻璃材料等^[14-18]。现阶段存在着非常多种类的微晶玻璃,其类别与其主晶相有关,进而会有不一样的性能。

现阶段对于赤泥制备微晶玻璃的研究集中在低铁(2%~10%)部分,且赤泥添加量小于 60%,主晶相多为钙铁透辉石^[19-21]。文中基于高铁赤泥为原材料采用熔融-热处理法制备 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系微晶玻璃,不仅能处理固体废弃物赤泥,同时还能制备出高附加值材料微晶玻璃,可应用于装饰、建筑板材等领域。实验设计不同 SiO_2 添加量的实验组来对比分析,对实验样品通过 XRD、SEM、抗弯强度等方法进行表征,研究微晶玻璃的主要物相组成、微观形貌及物理性能。

1 实验方法

1.1 样品制备

选取山东铝业工业赤泥为原材料,添加适量 SiO_2 来制备 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 体系的基础玻璃。将混合均匀的原料在氩气氛围下的竖炉中,以 1 500 ℃的熔制作温度保温 1 h。熔制后浇铸,将熔液倒入事先在 600 ℃马弗炉中预热好的石墨模具中,并迅速移入马弗炉中在 600 ℃左右进行退火 1 h,以 5 ℃/min 的速度逐步降低至室温,制备成母玻璃。再将母玻璃置于氧化铝坩埚中,在氩气氛围中使用水平炉进行热处理,热处理制度为 800 ℃。

实验采用的赤泥经马弗炉 600 ℃烘焙后成分见表 1,主要成分为 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 Na_2O 、 TiO_2 、 CaO 、 MgO 等,取适量的 SiO_2 进行配比,设置 2 个对照组来进行实验探究,每组成分配比见表 2。

图 1 所示为实验所使用的经烘焙后的赤泥的 XRD 图,显示了实验所使用的赤泥的主要物相由赤铁矿(Fe_2O_3)、钛铁矿($\text{Fe}_9\text{TiO}_{15}$)、铝酸三钙($\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$)、二氧化钛(TiO_2)等组成,其中 TiO_2 是微晶玻璃制备时常见的晶核剂。文献[22-25]研究表明,含铁(Fe_2O_3)体系的熔渣,在结晶的过程中,首先析出来的是 Fe_3O_4 晶体,赤铁矿相(Fe_2O_3)向磁铁矿相(Fe_3O_4)转变,和 TiO_2 可共同用作作核剂以增强晶化过程。

表 1 赤泥的主要成分/(质量分数,%)

Table 1 Main compositions of red mud /(mass faraction, %)							
成分	Fe_2O_3	Al_2O_3	SiO_2	Na_2O	TiO_2	CaO	MgO
含量	47.80	20.19	12.48	7.62	6.69	2.15	0.88

表 2 实验原料成分配比/(质量分数,%)

Table 2 Proportion of raw materials /(mass fraction, %)		
编号	赤泥	SiO_2
#1	65	35
#2	60	40
#3	55	45

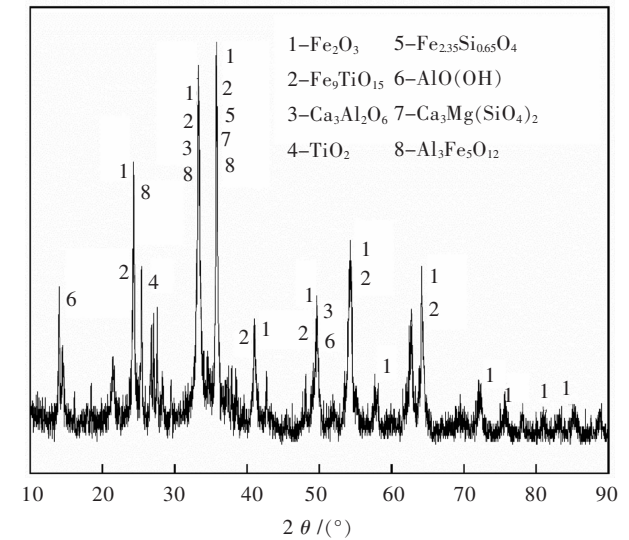


图 1 赤泥 XRD 谱

Fig. 1 XRD pattern of red mud

1.2 表征

采用型号 SMARTLAB(9)高温 X 射线衍射仪(X-RAY)分析母玻璃和热处理后的样品的物相组成,采用型号 MLA250 矿相解离分析仪观察样品微观形貌。基于 Rietveld 全谱拟合的方法对各组微晶玻璃的结晶度进行计算和对比分析。实验样品采用三点抗弯强度进行测试,并由天依科创测试中心进行测试,间距为 40 mm。

2 结果与分析

2.1 物相分析

图 2 所示为实验制得的母玻璃样品的 X 射线衍

射(XRD)谱. 由于实验原料中含有大量的铁,在制备母玻璃的过程中便已产生部分的晶核和结晶. XRD 图中出现了玻璃相特征的“馒头状”衍射峰,表明热处理前,核化比较微弱. 同时也说明了含铁体系的微晶玻璃在采用熔融法制备时,很容易在热处理前已经析出部分晶体.

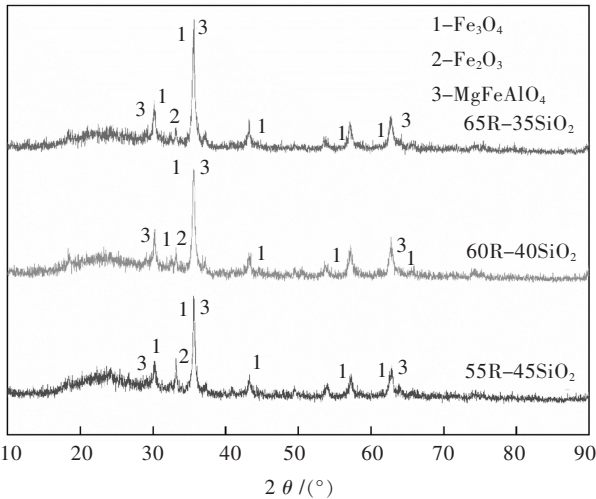


图 2 母玻璃 XRD 谱
Fig. 2 XRD pattern of parent glass

图 3 所示为热处理后的微晶玻璃 XRD 图, 图 3 中没有“馒头峰”,说明热处理后大量形核和结晶. 这几组实验中的主晶相为磁铁矿相 Fe_3O_4 和镁铁铝尖晶石固溶体 (MgFeAlO_4),相互依附. 铁可以作为晶核剂, Si-O 键能比 Fe-O 键能大, 铁氧成键破坏了原本的 $[\text{SiO}_4]$ 四面体结构,从而实现铁的富集,形核较容易发生.

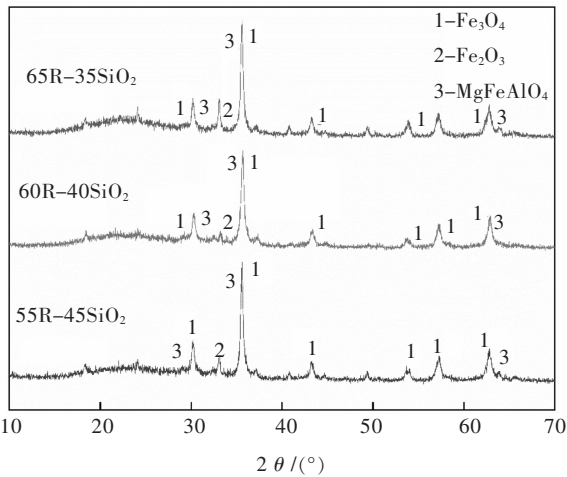


图 3 热处理后的微晶玻璃 XRD 谱
Fig. 3 XRD pattern of glass-ceramic after heat treatment

2.2 显微结构分析

图 4, 图 5 所示分别是组号为 #1 热处理前后的 SEM 图以及组号为 #2, #3 热处理后的 SEM 图. 图 4(a)为母玻璃的微观形貌图,较图 4(b)而言,并没有明显的晶粒析出,也说明了热处理前形核和结晶不明显. 这也从微观形貌的角度证明了 XRD 分析表明的热处理前的结晶和核化比较微弱. 在热处理后,母玻璃大量析晶,晶体颗粒较小且均匀分布,是典型的细颗粒微晶玻璃微观形貌, 晶粒大小约为 800~900 nm.

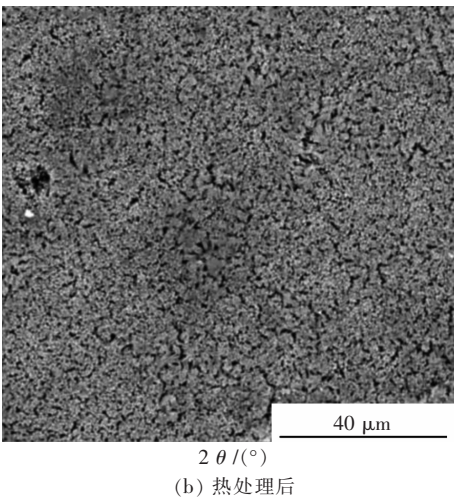
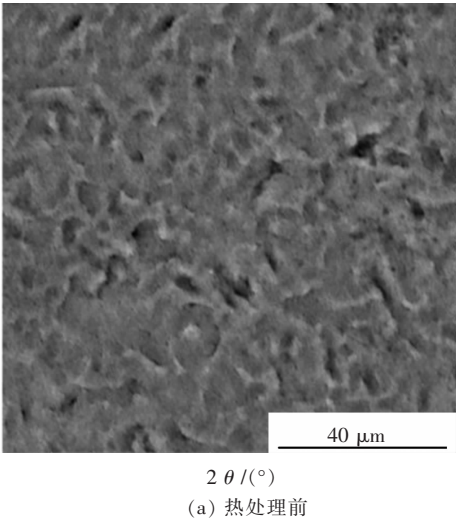
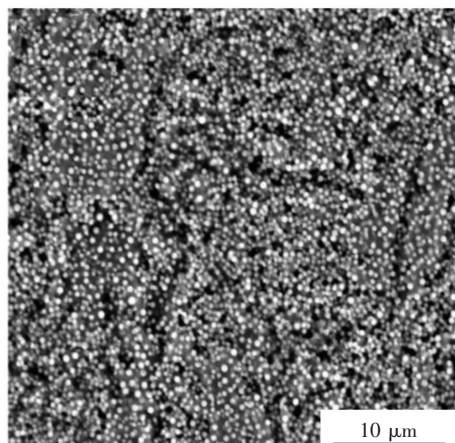


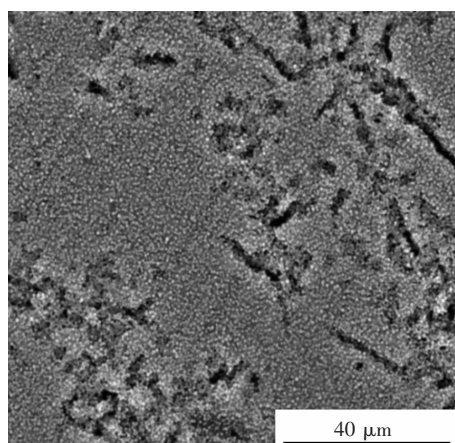
图 4 #1 组实验热处理前和热处理后微晶玻璃 SEM 像
Fig. 4 SEM image of group #1 before heat treatment and after heat treatment

实验使用的高铁赤泥中含有 6.69%的 TiO_2 , 这同样给微晶玻璃的制备提供了晶核剂. TiO_2 的成核机理相对复杂. 不同的环境下, Ti^{4+} 作为中间体阳离子存在于玻璃体结构中以四配位 $[\text{TiO}_4]$ 或六配位 $[\text{TiO}_6]$ 状态存在. 高温条件下, 配位数降低, Ti^{4+} 可能以 $[\text{TiO}_4]$ 在

硅氧网络中与熔体混熔. 在温度降低后, $[\text{TiO}_4]$ 会转变为低温的稳定态 $[\text{TiO}_6]$. 二者之间的结构差异导致 TiO_2 与 RO 类型的氧化物共同分离出硅氧网络, 进而开始形核和晶化.



(a) #2 热处理后



(a) #3 热处理后

图 5 #2 组实验热处理后和 #3 组实验热处理后微晶玻璃 SEM 像

Fig. 5 SEM image of group #2 and group #3 glass-ceramic after heat treatment

高铁赤泥中的 Fe_2O_3 含量相对较高, 玻璃中的 Fe^{3+} 离子积聚, 赤铁矿相 (Fe_2O_3) 向磁铁矿相 (Fe_3O_4) 转变, 生成的磁铁矿 Fe_3O_4 作为晶核剂. 在 TiO_2 和 Fe_3O_4 复合晶核剂的共同作用下, 采用熔融-热处理法制备的玻璃熔体中形核和结晶, 得到的微晶玻璃中大量的细小颗粒均匀分布, 最终制备成微晶玻璃.

2.3 结晶度

全谱拟合, 即基于统计数学方法逐点比较其衍射强度, 调节相关的实验参数、峰型参数以及结构参数, 使计算峰型与实验峰型尽可能接近. 高分辨率和高精度粉末衍射仪用于收集相关数据, 衍射数据由图形处理, 再执行平滑、去背景、寻峰等操作, 分去杂峰后,

对峰位标零校正^[26]. 随后衍射峰由相关数值图形来表示, 拟合后形成非晶体峰和晶体峰, 最后利用软件自带的功能可以得出其结晶度. 结晶度是对于物质结晶程度的数值反映, 理想的晶体会产生衍射而非理想晶体会产生非相干散射. 结晶度的高低和晶体占有数有关^[27].

对实验制备的微晶玻璃热处理前后的结晶度的计算参考 Rietveld 全谱拟合的方法, 拟合过程中峰型函数和结构函数不断变化, 使得计算数值向实验数值靠近. 其中拟合误差因子 R 表示计算峰型与实验峰型拟合程度, R 的定义为:

$$R\% = \sqrt{\frac{\sum \frac{(I_0 - I_c)^2}{I_0}}{\sum I_0}} \times 100\% \quad (1)$$

式(1)中, I_0 为测量强度, I_c 为计算强度. 本拟合实验可令 $R\% < 10\%$ 以内, R 越小, 说明拟合程度越好. 在 jade6.5 中对 X 射线衍射曲线进行平滑, 去背底等处理后, 计算出各组微晶玻璃的结晶度.

表 3 所列为热处理前后微晶玻璃的结晶度. 热处理前的母玻璃的结晶度大致在 35%~47% 范围内, 热处理后结晶度增加, 在 50%~75% 的范围内. 从结晶度的观点来看, 热处理后微晶玻璃结晶的完整性增加, 实现可控结晶. 随着赤泥配比量的减少, SiO_2 含量的增加, 玻璃态增多, 结晶度相对降低.

表 3 热处理前后微晶玻璃的结晶度

Table 3 Crystallinity of the glass-ceramic before and after heat treatment

SiO_2 添加量 /(质量分数, %)	母玻璃结 晶度 /%	热处理后微晶 玻璃结晶度 /%
35	46.47	72.77
40	39.64	69.87
45	36.72	52.57

2.4 抗弯强度分析

玻璃的机械强度 σ 可由式(2)表示为:

$$\sigma = \sqrt{\frac{2E\lambda}{\pi C}} \quad (2)$$

式(2)中: E 为弹性模量 (Pa); γ 为断裂表面能 (J); C 为微裂纹的临界长度 (m).

基于式(2), 弹性模量 E 或断裂表面能 γ 增加, 或者微裂纹的临界长度 C 减少, 玻璃的机械强度会增加. 微晶玻璃的抗弯强度主要受晶体尺寸影响, 且成负相关关系. 此外, 微晶玻璃的晶核剂不一样, 对其抗弯强度也会产生影响.

本实验样品采用三点抗弯强度测试, 间距为 40 mm.

抗弯强度 R 的定义为:

$$R = \frac{3FL}{2b \times h \times h} \quad (3)$$

式(3)中 F 为破坏荷载(N); L 为跨距(m); b 为宽度(m); h 为厚度(m).

由表4可以看出,在各组实验中,随着组分中 SiO₂ 添加量的增加,微晶玻璃中的硅氧网络体的稳定性增强,微晶玻璃整抗弯强度增强,在 70~120 MPa 范围内.

表4 不同 SiO₂ 添加量的微晶玻璃抗弯强度

Table 4 The bending strength range of glass-ceramics with different SiO₂ addition

SiO ₂ 添加量 / (质量分数, %)	35	40	45
抗压强度 / MPa	72.15	91.99	117.95

由于主晶相对于微晶玻璃的抗弯强度影响较大,查阅文献[28],总结出几种其他主晶相的微晶玻璃对应的抗弯强度范围,如表5所列.

表5 不同主晶相的微晶玻璃的抗弯强度范围

Table 5 The bending strength range of glass-ceramics with different main crystal phases

主晶相	方英石	β -石英	堇青石	钙黄长石	尖晶石	霞石
抗弯强度 / MPa	176~340	60~110	150~300	70~130	69~103	84

利用高铁赤泥这一固体废弃物为原材料,制备铁硅酸盐体系微晶玻璃,其抗弯强度与其它主晶相的微晶玻璃的抗弯强度相近,也高出大理石(15~20 MPa)、花岗岩(8~15 MPa)等建筑材料的抗弯强度,具有一定的应用价值.

3 结 论

1) XRD 分析表明,微晶玻璃的初始形核相为磁铁矿相(Fe₃O₄),还有少量的镁铁铝尖晶石固溶体(MgFeAlO₄),这为微晶玻璃的形成提供了晶核剂.赤泥中含有一定量的 TiO₂,在 TiO₂ 和 Fe₃O₄ 复合晶核剂的共同作用下,玻璃熔体中形核和结晶,从 SEM 图中可以观察到微晶玻璃中均匀分布着大量的细小颗粒,最终制备成微晶玻璃.

2) 用 Rietveld 全谱拟合方法对各组微晶玻璃的结晶度进行计算.热处理前的母玻璃的结晶度大致在 35%~47% 范围内,热处理后结晶度在 50%~75%

的范围内.对比分析发现,母玻璃在热处理后结晶度增加,说明热处理后结晶程度更加完整.

3) 对微晶玻璃进行抗弯测试,抗弯强度范围在 70~120 MPa 范围内.减少原料中的赤泥成分,增加 SiO₂ 的含量,玻璃体中硅氧网络体结构更加稳定,会使得其抗弯强度增加,这对于基于高铁赤泥制备微晶玻璃具有参考意义.

参考文献:

- [1] 刘子高,艾孟井.拜耳法赤泥的处理和利用[J].中国有色金属学报,1997(1):40-44.
- [2] 刘昌俊,李文成,周晓燕,等.烧结法赤泥基本特性的研究[J].环境工程学报,2009,3(4):739-742.
- [3] MISIK M, BURKE I T, REISMULLER, M, et al. Red mud a byproduct of aluminum production contains soluble vanadium that causes genotoxic and cytotoxic effects in higher plants[J]. Science of The Total Environment, 2014, 493:883-890.
- [4] 司秀芬,邓佐国,徐廷华.赤泥提钽综述[J].有色金属科学与工程,2003,4(2):28-31.
- [5] HARMAJI A, SUNENDAR B. Utilization of fly ash, red mud, and electric Arc furnace dust slag for geopolymer[J]. Materials Science Forum, 2016, 841:157-161.
- [6] FU Y, XIONG Z Q. Red mud based geopolymer and its forming mechanism[J]. Applied Mechanics & Materials, 2014, 538:28-31.
- [7] GU H, WANG N, LIU S. Radiological restrictions of using red mud as building material additive [J]. Waste Management & Research the Journal of the International Solid Wastes & Public Cleansing Association ISWA, 2012, 30(9):961-5.
- [8] 陈蓓,陈素英.赤泥的综合利用和安全堆存[J].化工技术与开发,2006,35(12):32-34.
- [9] 李冬,潘利祥,赵良庆.赤泥综合利用的研究进展[J].环境工程,2014(增刊1):616-618.
- [10] 余荣旻.赤泥-钛白废酸综合回收中钽的萃取工艺[J].有色金属科学与工程,2017,8(4):32-35.
- [11] 吴伟明.赤泥矿中的稀土元素测定方法的研究[J].有色金属科学与工程,2011,2(3):76-79.
- [12] ZHANG R, ZHENG S, MA S, et al. Recovery of alumina and alkali in bayer red mud by the formation of andradite-grossular hydrogarnet in hydrothermal process [J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 189(3):827-835.
- [13] REDDY A A, EGHESADI N, TULYAGANOV D U, et al. Bi-layer glass-ceramic sealant for solid oxide fuel cells [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2014, 34(5):1449-1455.
- [14] WU J, ZHEN L, HUANG Y. Crystallization behavior and properties of K₂O-CaO-Al₂O₃-SiO₂ glass-ceramics[J]. Ceramics International, 2013, 39(7):7743-7750.
- [15] YU Z, CHEN J, NAN L, et al. The microstructure evolution and mechanical properties of MgO-C refractories with recycling Si/SiC solid waste from photovoltaic industry[J]. Ceramics International, 2018, 44(14):18723-18725.

(下转第 71 页)

- [15] ZHANG X M, YE L Y, LIU Y W, et al. Superplasticity of Al-Mg-Li alloy prepared by thermomechanical processing[J]. Materials Science & Technology, 2013, 27(10): 1588-1592.
- [16] BAPTISTE G, CUI X Y, MICHAEL P M. Atom probe microscopy investigation of Mg site occupancy within δ' precipitates in an Al-Mg-Li alloy[J]. Scripta Materialia, 2012, 66(11): 903-906.
- [17] 尹登峰, 徐志明, 陶颖, 等. Al-Li 合金的合金化及组织研究进展[J]. 材料导报, 2005, 19(2): 84-86.
- [18] 陆丁丁, 李劲风, 蔡文鑫, 等. 2050 铝锂合金厚板的断裂韧性及微观组织[J]. 材料研究与应用, 2018, 12(3): 183-190.
- [19] KOLOBNEY N I. Aluminum-Lithium alloys with scandium[J]. Metal Science and Heat Treatment, 2002, 44(7/8): 297-299.
- [20] 孙剑飞, 谢壮德, 沈军, 等. 快速凝固粉末冶金高硅铝合金微观组织及拉伸性能[J]. 材料工程, 2011(11): 13-16.
- [21] DUERING T W. Application of shape memory[J]. Materials Science forum, 1990, 156(58): 679-692.

(上接第 38 页)

- [16] SMEACETTO F, RADAELLI M, SALVO M, et al. Glass-ceramic joining material for sodium-based battery[J]. Ceramics International, 2017, 43(11): 8329-8333.
- [17] LI M, YIN X, CHEN L, et al. Dielectric and electromagnetic wave absorption properties of reduced graphene oxide/barium aluminosilicate glass-ceramic composites [J]. Ceramics International, 2016, 42(6): 7099-7106.
- [18] KUMAR P H, SINGH V K, KUMAR P, et al. Effect of Al_2O_3 on leucite based bioactive glass ceramic composite for dental veneering[J]. Ceramics International, 2015, 42(2): 3591-3597.
- [19] 杨家宽, 张杜杜, 肖波. 高掺量赤泥-粉煤灰微晶玻璃研究[J]. 玻璃与搪瓷, 2004, 32(5): 9-15.
- [20] GUO Y, ZHANG Y, HUANG H, et al. Novel glass ceramic foams materials based on red mud[J]. Ceramics International, 2014, 40(5): 6677-6683.
- [21] 邢净, 李金洪, 张凯. 利用赤泥制备钙铝榴石微晶玻璃的实验研究[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2007, 26(2): 181-184.
- [22] AMIRAHAMADI Z, MARGHUSSIAN V K, BEITOLLAHI A, et al. Magnetite nanoparticles prepared by the crystallization of $\text{Na}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ glasses [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2011, 357(16/17): 3190-3199.
- [23] SALMAN S M, SALAMA S N, ABO-MOSALLAM H A. Contribution of some divalent oxides replacing Li_2O to crystallization characteristics and properties of magnetic glass-ceramics based on $\text{Li}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ [J]. Ceramics International, 2016, 42(7): 8650-8656.
- [24] EI SHABRAWY S, BOCKER C, RUSSEL C. Crystallization of MgFe_2O_4 from a glass in the system $\text{K}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3/\text{MgO}/\text{P}_2\text{O}_5/\text{Fe}_2\text{O}_3$ [J]. Solid State Sciences, 2016, 60: 85-91.
- [25] ABDEL-HAMEED S A M, EI KADY A M. Effect of different additions on the crystallization behavior and magnetic properties of magnetic glass-ceramic in the system $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{ZnO}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ [J]. Journal of Advanced Research, 2012, 3(2): 167-175.
- [26] 高术杰, 倪文, 林海. Rietveld 全谱拟合方法在二次镍渣微晶玻璃中的应用[J]. 硅酸盐通报, 2014, 33(9): 120-126.
- [27] 黄继武, 李周. 多晶材料 X 射线衍射-实验原理、方法与应用 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2012: 121-125.
- [28] 程金树. 微晶玻璃 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2006: 150-152.