

硅锰渣一步法制备微晶铸石的热处理工艺及性能

辛 鑫, 谭泽馨, 赵俊学, 胡爱琳, 王 泽, 康 毅, 王 贺, 张桢凯

(西安建筑科技大学冶金工程学院, 西安 710055)

摘 要: 硅锰渣是硅锰合金生产中的主要固废, 对环境产生巨大威胁, 现行处理工艺消纳能力有限, 亟需探索新的处置方法。以硅锰渣为原料、不外加成核剂, 采用 Petrurgic 烧成法制备硅锰渣微晶铸石, 讨论了晶化温度、晶化时间对成品物相组成及性能的影响规律, 从而得到最佳热处理制度。结果表明: 将热熔渣冷却至 950 °C 保温 60 min 和 760 °C 退火处理, 能够制备出性能优良的微晶铸石。所得微晶铸石结构致密, 析出的晶相主要为辉石族矿物, 包括透辉石和铝透辉石, 其次是钙长石和硅灰石, 具有较好的综合性能, 其体积密度可达 $3.11 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, 显微硬度达 $8.77 \times 10^3 \text{ MPa}$, 抗折强度和抗压强度分别为 86 MPa 和 222.9 MPa。

关键词: 硅锰渣; 微晶铸石; 热处理工艺优化; 力学性能

中图分类号: TQ177.1+9 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)06-1677-08

网络出版时间: 2022-05-30



Heat Treatment Process Optimization of Microcrystalline Cast Stone from Silico-manganese Slag by One-Step Preparation

XIN Xin, TAN Zexin, ZHAO Junxue, HU Ailin, WANG Ze, KANG Yi, WANG He, ZHANG Zhenkai

(School of Metallurgical Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

Abstract: Silico-manganese slag is a main solid waste produced from production of silicon-manganese alloy, which affects the environment. It is thus necessary to explore the corresponding disposal methods since the existing processing technology restricts the absorbing capacity. A microcrystalline cast stone was fabricated by the Petrurgic firing method with silico-manganese slag as a raw material. The bulk density, microhardness, flexural and compressive strength of the samples were determined. The influences of crystallization temperature and time on the phase structure and properties of the finished product were investigated. The results show that a hot molten slag is cooled to 950 °C for 60 min and then annealed at 760 °C, obtaining a microcrystalline cast stone with the superior properties. The microcrystalline cast stone has a compact structure, and the precipitated crystal phases are mainly clinopyroxene, diopside and aluminum diopside, as well as anorthite and wollastonite. The bulk density of the cast stone can reach $3.11 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, the microhardness is $8.77 \times 10^3 \text{ MPa}$, and the flexural strength and the compressive strength are 86 MPa and 222.9 MPa, respectively.

Keywords: silico-manganese slag; microcrystalline cast stone; heat treatment process optimization; mechanical properties

我国铁合金工业发展迅猛, 硅锰合金作为主要的铁合金之一, 2020 年我国硅锰合金产量达 $1.021 \times 10^7 \text{ t}^{[1]}$ 。硅锰渣是硅锰合金生产过程中占比最大的工业固废, 通常生产 1 t 硅锰合金会排出 1.2 t 的硅锰渣^[2], 即 2020 年全国硅锰渣排放量约 $1.225 \times 10^7 \text{ t}$ 。迄今为止, 硅锰

渣的累计堆积量已达数亿吨。

目前, 硅锰渣主要用于水泥掺料、矿渣棉及渗水砖等的制备, 但因性能和市场等因素, 使其消纳能力受限, 大多仍为水淬后填埋或堆存, 这样不仅浪费了熔渣的显热, 而且对环境产生了危害, 故亟需一个更

收稿日期: 2021-09-28。 修订日期: 2021-11-24。

基金项目: 国家自然科学基金(51674185, 51674186)。

第一作者: 辛 鑫(1997—), 女, 硕士研究生。

通信作者: 赵俊学(1962—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2021-09-28. Revised date: 2021-11-24.

First author: XIN Xin (1997—), female, Master candidate.

E-mail: 719902335@qq.com

Correspondent author: ZHAO Junxue (1962—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: zhaojunxue1962@126.com

加合理可行的方案。

微晶铸石是经烧结、晶化而成的一种硅酸盐无机非金属材料,属于建筑装饰型石材。硅锰渣中的 CaO 、 SiO_2 和 Al_2O_3 等成分都是制备微晶铸石所需的主要成分,且制备要求基本一致。如果可以直接利用硅锰合金生产过程产生的热熔渣开发生产微晶铸石材料,不但可以解决硅锰渣的处理问题,还能够充分利用熔渣显热。若能进一步替代大理石、花岗岩等具有高附加值的建筑装饰材料或其它天然石材,可望带来巨大的经济效益和社会效益^[3-5]。

本工作将结合硅锰合金现行生产工艺,以实际硅锰渣为原料,设计出不同的烧制方案和筛选条件,通过对制品性能与现行建筑装饰石材标准对比,探索硅锰渣制备微晶铸石的最佳热处理工艺制度。

1 实验

1.1 工艺构想

硅锰合金冶炼过程中,硅锰渣的排渣温度为 1500°C ,每吨渣含有 $(1\,260\sim1\,880)\times 10^3\text{ kJ}$ 的显热,相当于 60 kg 标准煤的热值,微晶铸石制备应考虑热熔渣的显热利用。硅锰渣的化学组成与微晶铸石的成分要求基本一致,若不加或少量添加形核剂,通过适当保温和退火处理,利用硅锰渣制备得到性能良好的微晶铸石将具有可观的经济价值。

本工作通过不添加形核剂制备微晶铸石,为模拟工业生产中的出渣条件,将硅锰渣破碎、烘干后,加热使其充分熔融均化。将液态的熔渣高温取出,浇铸于预热好的石墨坩埚,再置于茂福电炉中进行保温和退火处理,得到微晶铸石样品。实验步骤如图 1 所示。

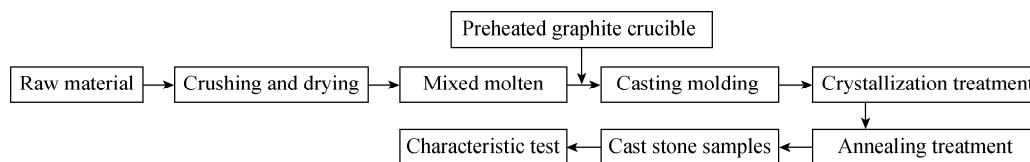


图 1 硅锰渣制备微晶铸石的步骤

Fig. 1 Preparation steps of microcrystalline cast stone from silico-manganese slag

1.2 原料

水淬后的硅锰渣化学成分和物相组成如表 1 和图 2 所示。由于原渣中含有 MnO 和 Fe_2O_3 ,均为理想晶核剂,且 MnO 含量较多,所以不再外加成核剂。原渣在热处理前的峰型主要为漫散峰,即为非晶态玻璃相,同时还存在少量的晶相—硫锰矿(MnS)。

表 1 硅锰渣化学成分

Table 1 Chemical composition of silico-manganese slag

w/%						
CaO	MgO	Al_2O_3	MnO	Fe_2O_3	SiO_2	Other
25.34	5.39	18.03	6.34	0.68	38.37	5.85

w—Mass fraction.

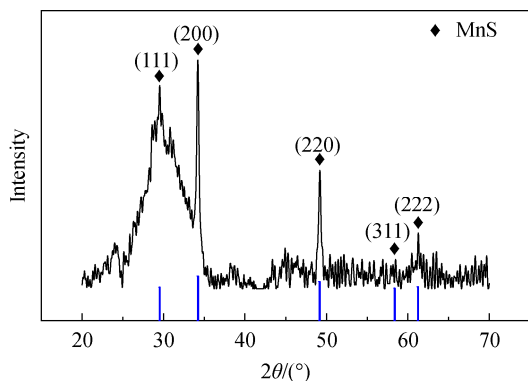


图 2 原渣的 XRD 谱

Fig. 2 XRD pattern of the raw slag

1.3 样品表征

采用 SX-12-17 型高温箱式电阻炉和 SGJM-2.9 10A 型茂福电炉对硅锰渣进行热处理。采用 MTLQ-RD-1600 型高温熔点熔速测定仪上测试原渣的融化情况,测试条件:硅锰渣粉末压制成 $\phi 3\text{ cm}\times 3\text{ cm}$ 的圆柱试样。采用法国 Setaram Setsyseo 型同步分析仪在氩气环境下分析硅锰渣的吸放热,升温速率为 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 。通过日本理学 XRD Rigaku Ultima IV 型 X 射线衍射仪分析微晶铸石的物相,测试条件:工作电压 40 kV ,工作电流 30 mA ,扫描速率为 $2^\circ/\text{min}$,测试范围 $20^\circ\sim 70^\circ$ 。使用日本日立 S-4800 场发射电子显微镜观察其显微结构。采用 HC-408 电子天平测试样品的体积密度。采用 CMT4202 电子万能试验机测定抗压强度,采用通用标准测试三点弯曲,测试仪加载速率 $0.2\text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ 。采用 HVS-1000 显微 Vickers 硬度计测试样品显微硬度。

2 热处理制度

2.1 物相平衡计算

基于硅锰冶炼炉渣基本组成,将 SiO_2 、 CaO 、 Al_2O_3 、 MgO 和 MnO 成分按照质量分数 100% 计算,利用 FactSage 7.1 软件 Phare Diagram 模块绘制原渣成分 $(5.77\%\text{ MgO}+6.78\%\text{ MnO})$ 下 $\text{SiO}_2\text{--CaO--Al}_2\text{O}_3\text{--}$

MgO-MnO 系相图, 并通过 Equilib 模块绘制原渣 (41.1% SiO₂+27.1% CaO+19.3% Al₂O₃+5.77% MgO+6.78% MnO) 在 0~1 500 °C 范围内达到热力学平衡时的理论物相组成及其比例变化图, 其结果如图 3 和图 4 所示。

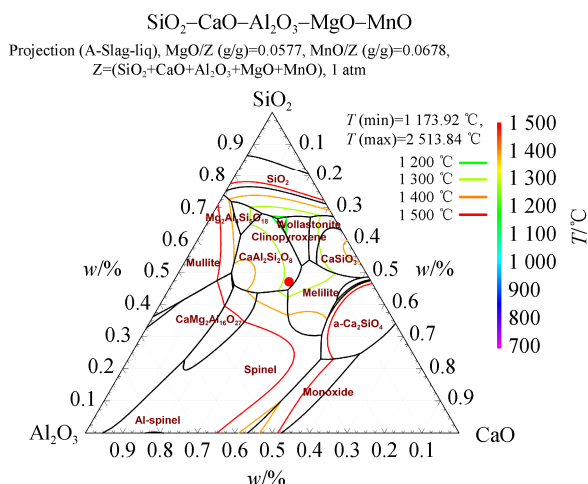


图 3 SiO₂-CaO-Al₂O₃-MgO-MnO 系相图和理论物相比比例
Fig. 3 SiO₂-CaO-Al₂O₃-MgO-MnO system phase diagram and theoretical phase structure proportion

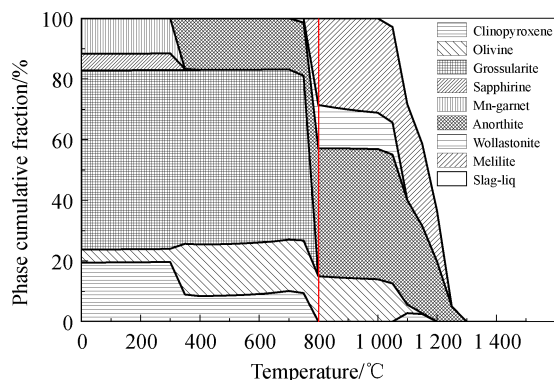


图 4 热力学平衡时硅锰渣的理论物相组成
Fig. 4 Theoretical phase structure of silico-manganese slag in thermodynamic equilibrium

由图 3 可以看出, 原渣的理论低共熔点(图 3 中红色实点)为 1271.5 °C。当温度高于 800 °C 且低于液相温度时, 首先出现的是钙长石, 随着温度升高, 依次出现单斜辉石、黄长石、硅灰石及镁铝硫酸盐等。考虑渣中还存在 K₂O、Na₂O 和 TiO₂ 等杂质, 实际渣样的熔融温度低于理论计算的五元系统的低共熔点温度。

图 4 为热力学平衡时硅锰渣的理论物相组成。由图 4 可见, 当温度低于 750 °C 时, 原渣达到热力学平衡时的理论物相以钙铝榴石为主, 约占 60%, 其余为钙长石和单斜辉石等; 当温度高于 800 °C 且低于液相温度时, 钙长石含量显著增多, 黄长石和硅灰石也有

了明显增长, 即此时长石类所占比例大于 70%, 其余为硅灰石和橄榄石。理论上热力学平衡时硅锰渣出现的物相成分都是制备矿渣微晶铸石的主要成分, 最终微晶铸石的种类由确定温度决定。

2.2 预实验

2.2.1 熔融性能分析 图 5 为原始渣样半球点测试过程中的照片。由图 5 可知, 硅锰渣以玻璃相为主, 在升温过程中玻璃相先软熔, 然后晶相被玻璃相侵蚀。硅锰渣在接近软化点前, 试样会先膨胀, 膨胀后很快塌落。硅锰渣的软化温度和半球温度相近, 分别为 1154 °C 和 1157 °C, 流动温度为 1290 °C。因此, 将熔化温度选择温度为 1300 °C。

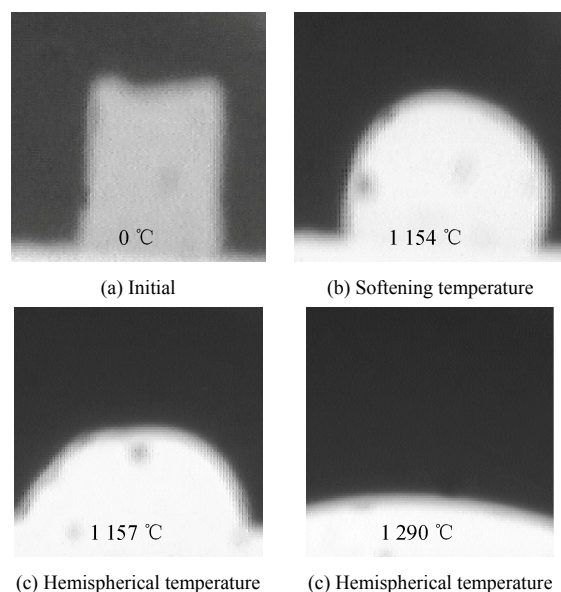


图 5 原渣半球点测定图
Fig. 5 Measurement of the hemispherical point of the raw slag

2.2.2 差热分析 硅锰渣在熔制过程中处于热力学不稳定状态, 其内能高于相应的结晶态, 使其从玻璃态转变为结晶态, 放热峰的位置和热效应的大小决定了试样结晶温度, 可以利用差热分析来确定最佳晶化温度。

图 6 为硅锰渣差热分析试验结果。由图 6 可知, 914.2 °C 有放热峰出现, 为硅锰渣析晶所致, 取晶体生长的放热峰温度作为原渣的晶化温度, 通常晶体在此温度下的生长速率最快。此外, 硅锰渣在 760 °C 左右存在玻璃化转变点, 在 T_g 以下, 硅锰渣处于玻璃态, 在外力作用下只会发生非常小的形变, 表现出脆性; 当温度升至 T_g 及其后的一定温度区间时, 硅锰渣形变明显地增加, 且相对稳定, 此时硅锰渣处于高弹态, 表现出弹性。故将硅锰渣的退火温度控制在 760 °C。

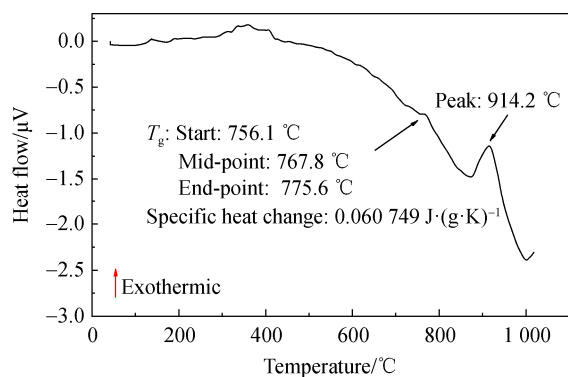


图6 硅锰渣 DSC 分析

Fig. 6 DSC analysis of silico-manganese slag

2.3 热处理方案

为进一步探究晶化温度和晶化时间对样品物相及性能的影响,结合预实验中对硅锰渣的熔融性能和差

热分析,确定在析晶峰温度范围内以 50 °C 为间隔,分别取晶化温度为 850、900 °C 和 950 °C,晶化时间为 60 min 和 120 min(对照组不进行晶化处理),退火温度和退火时间分别为 760 °C 和 60 min,并设计出如表 2 所示的热处理制度。

2.4 温度制度

基于 Petrurgic 烧成法制备硅锰渣微晶铸石^[6]。Petrurgic 法是利用熔渣在降温过程中直接控制析晶的一类制备微晶石的方法,也称直接冷却一步法。该方法可将熔融态的硅锰渣直接通过可控的缓慢降温,使之冷却到 T_{ng} 温度(Petrurgic 一步法热处理温度),在冷却过程中使晶核形成和晶体生长同时进行。针对所选硅锰渣的晶化温度及退火温度,设计温度制度,绘制图 7 所示的烧制曲线,温度制度主要分为以下阶段:

表 2 硅锰渣的热处理制度

Table 2 Heat treatment system of silico-manganese slag

Sample No.	Melting		Crystallization		Annealing		Cooling system
	Temperature/°C	Time/min	Temperature/°C	Time/min	Temperature/°C	Time/min	
A(Blank)	1 300	30			760	60	With furnace
B	1 300	30	850	60	760	60	With furnace
C	1 300	30	850	120	760	60	With furnace
D	1 300	30	900	60	760	60	With furnace
E	1 300	30	900	120	760	60	With furnace
F	1 300	30	950	60	760	60	With furnace
G	1 300	30	950	120	760	60	With furnace

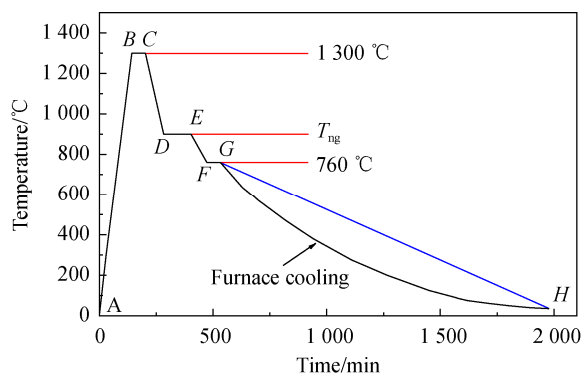


图7 硅锰渣制备微晶铸石的温度制度

Fig. 7 Temperature system for preparing microcrystalline cast stone from silico-manganese slag

AB 段为加热阶段。将配料升温至其熔化温度,逐渐混合熔融原料的过程;

BC 段为烧结阶段。在该阶段基质细粉之间发生烧结,是保证微晶铸石材料强度的主要阶段。烧结温度和烧结时间对微晶铸石的强度和空隙结构具有重要影响,在一定程度上提高烧结温度、延长烧结时间,有助于提高样品强度。硅锰渣的流动温度为 1290 °C,故取 1300 °C 为熔制温度;

DE 段为晶化阶段。此阶段温度较低,黏度较大,硅锰渣基质中会有晶核生成,保温一段时间,晶核分布均匀,晶体长大。本工作选择 850~950 °C 对试样进行晶化处理,并选择不同时间进行保温,探索晶化温度和晶化时间对硅锰渣微晶铸石样品性能的影响,并确定合适的烧制制度;

FG 段为退火阶段。退火阶段有助于样品释放应力,增加样品的延展性和韧性,并产生特殊的组织。但退火温度过高时会导致样品再结晶,改变原相和组织,而过低则会导致样品爆裂。在硅锰渣的玻璃化转变点设置退火温度,将晶化处理后的试样,选择 760 °C 保温 60 min,以消除应力;

GH 段为试样冷却阶段,即将试样随炉冷却,待至室温后取出,试样作相应的处理后,进行各项检测。

3 结果与讨论

3.1 硅锰渣热处理后表观结果

所得各样品的表观结果,如表 3 和图 8 所示。微晶铸石样品的颜色以红褐色和墨绿色相间为主,这是由于试样主晶相为钙锰辉石所致。透辉石颜色随着

Mn^{2+} 的含量及配位不同而不同, 样品 B 外观颜色为红褐色和墨绿色相间, 其原因有可能是含锰的钙锰辉石

相与钙蔷薇辉石相的转变所致^[7]。同时, 样品的表现颜色变化还与烧结气氛、操作方式等有关。

表 3 样品外观结果
Table 3 Sample appearance results

Sample No.	Crystallization		Appearance results		
	Temperature/°C	Time/min	Color	Section	Stoma
A			Mahogany, translucence under light	Smooth	With stomata
B	850	60	Mahogany and atrovirens stripes alternate	Smooth	With stomata
C	850	120	Mahogany and viridis cascading	Smooth	With stomata
D	900	60	Mahogany and atrovirens cascading	With cracks	With few stomata
E	900	120	Mahogany and atrovirens stripes alternate	With impurities	With a lot of stomata
F	950	60	Mahogany and viridis cascading	Smooth	No stomata
G	950	120	Mahogany and atrovirens stripes alternate, translucence under light	Smooth	With stomata

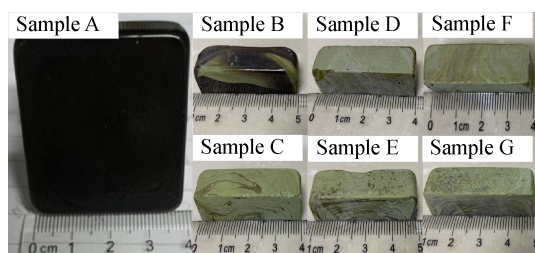


图 8 样品外观结果照片
Fig. 8 Photo of sample appearance results

3.2 硅锰渣热处理的影响因素分析

3.2.1 晶化温度 为探究晶化温度对硅锰渣制备微晶铸石析晶的影响, 对晶化温度为 850、900 °C 和 950 °C 下晶化 60 min 后样品的 XRD 分析, 结果如图 9 所示。由图 9 可见, 随着晶化温度的升高, 衍射峰的强度逐渐增加。当晶化温度为 850 °C 时, 样品 B 析出的主晶相为钙长石和硅灰石。晶化温度为 900 °C 时, 样品 D 的晶相为钙长石和透辉石。晶化温度为 950 °C 时, 样品 F 的主晶相为透辉石和钙长石, 副晶相为硅灰石, 且在 $2\theta=29.96^{\circ}$ ^[8] 和 $2\theta=66.22^{\circ}$ ^[9] 出现高强度的透辉石衍射峰。结合前面的理论分析, 850 °C 时与理论计算结果基本一致, 但当温度升高至 900 °C 以上时, 样品中出现了透辉石, 且硅灰石含量减少, 这是因为理论计算的物相组成为硅锰渣反应的热平衡态, 而实验过程中则很难达到, 大多数的反应处于非平衡态, 所以使得理论计算结果与实际结果出现一定偏差。

进一步通过半定量分析, 样品 B、样品 D 和样品 F 的晶相含量分别为 74.02%、80.48% 和 94.93%, 即在实验范围内, 随着晶化温度的增高, 晶体黏度降低, 构晶原子扩散到晶核表面的速度增加^[10], 使得晶体的生长速度也随之增加, 样品晶相含量变多, 析晶性能变好。

3.2.2 晶化时间 进一步探究晶化时间对硅锰渣制备微晶铸石析晶的影响, 分别对 850、900 °C 和 950 °C

下晶化 60 min 和 120 min 后样品的 XRD 分析, 同时与对照组进行比较, 结果如图 10 所示。由图 10 可知, 在晶化 60 min (样品 B、样品 D 和样品 F) 后, 有较为明显的晶相析出, 析出的晶相以钙长石和透辉石为主。当晶化温度为 850~900 °C 时, 样品的析晶能力主要受晶化时间的影响, 晶相含量随晶化时间的增长而明显增加。而当晶化温度为 950 °C 时, 晶化时间对样品的析晶能力的影响减弱, 即在晶化 60 min 后, 衍射峰强度达到最高。这是因为, 尾渣在低温段热处理时, 随着晶化时间的延长, 各种离子有足够的时间附集到晶核表面, 晶体得到充分生长, 使得晶体含量增加; 而在高温段热处理时, 随着晶化时间的增加, 透辉石的形貌和尺寸变化较小。因此, 当硅锰渣在 950 °C 热处理时, 适当增加晶化时间, 有助于透辉石、钙长石及其他晶体的析出; 当晶化时间过长时, 则会出现晶体的析出量减少和峰形变差的现象, 这是因为此时黏度过低, 引起晶体的局部流动, 导致样品变形, 可能还会引起晶体的重熔, 这与李红霞等^[11]和陈维铅等^[12]关于热处理时间对透辉石影响的析晶趋势一致。

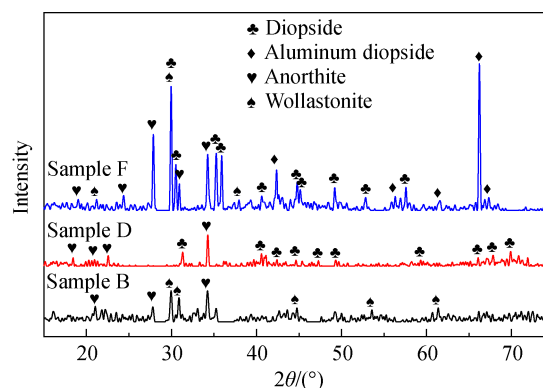


图 9 不同晶化温度下样品的 XRD 分析
Fig. 9 XRD patterns of products at different crystallization temperatures

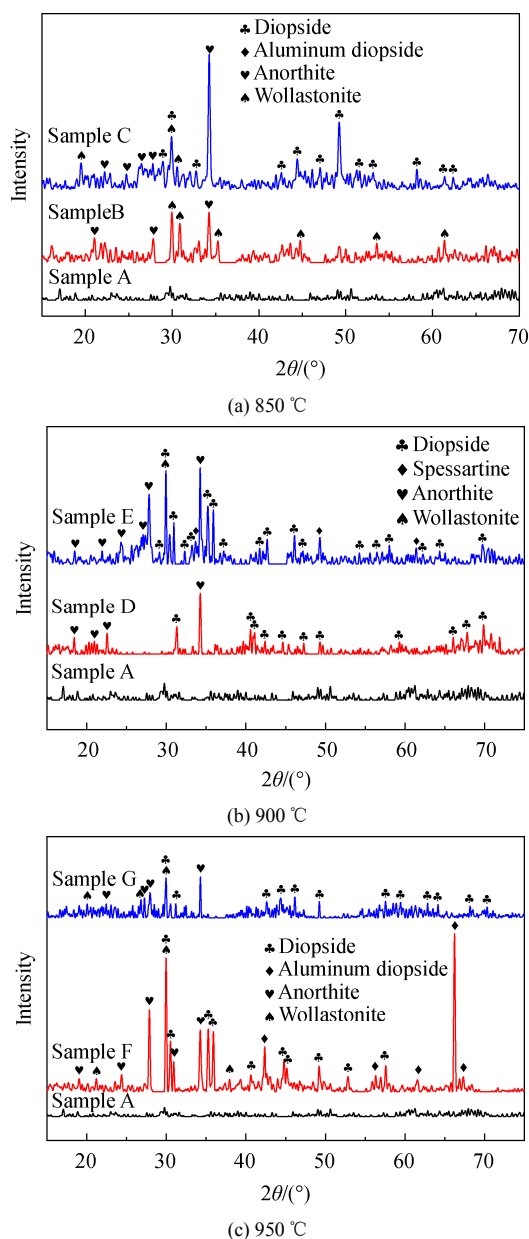
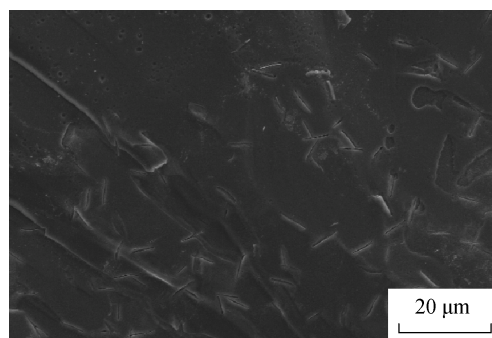
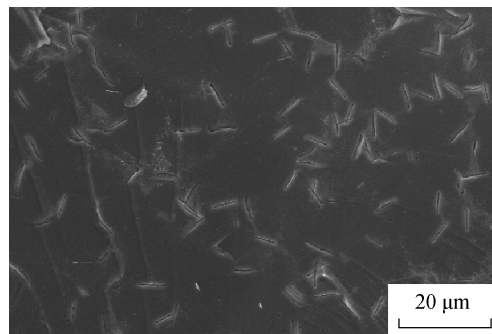


图 10 各晶化温度下不同晶化时间后样品的 XRD 谱
Fig. 10 XRD patterns of products after different crystallization times at various crystallization temperatures

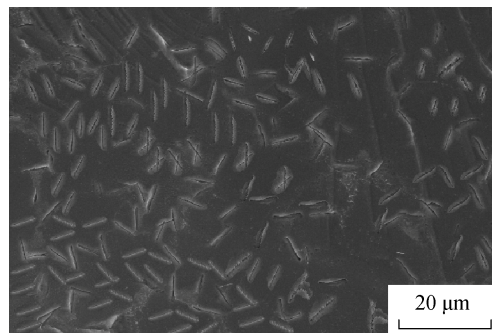
3.2.3 显微结构 通过对样品 A~样品 G 的 XRD 谱的分析, 选取各晶化温度下衍射峰强度高且析晶明显的样品 C、样品 E 和样品 F, 进行显微结构分析, SEM 分析结果如图 11 所示。由图 11 可知, 随着晶化温度升高, 构晶原子的扩散速度增加, 晶体生长明显且含量增多; 而延长晶化时间, 在一定温度范围内, 晶体可以得到充分的生长。经 950 °C 热处理后的样品中析出大量晶体, 其内部晶粒形貌呈针棒状, 微观结构为棒状交叉或互锁结构, 沿各个方向生长, 整体上分布均匀, 晶粒尺寸为 1~5 μm, 属于微晶铸石范围。结合 XRD 分析可知, 图中针棒状结构为辉石(100)和钙长石(001)单行形态。



(a) Sample C



(b) Sample E



(c) Sample F

图 11 各晶化温度下样品的 SEM 照片

Fig. 11 SEM images of products at various crystallization temperatures

3.3 硅锰渣热处理后的性能测定

3.3.1 体积密度 图 12 为硅锰渣分别经 850、900 °C 和 950 °C 条件下晶化 60 min 和 120 min 后的体积密度。样品体积密度在 $(3.02 \sim 3.21) \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 之间, 差异较小。通常大理石的标准密度为 $2.30 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, 花岗岩的密度为 $2.56 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。由图 12 可知, 7 组样品的体积密度均大于大理石、花岗岩等标准体积密度, 样品 B 的体积密度最大, 为 $3.21 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。

3.3.2 显微硬度 石材是一种脆性材料, 常用 Shore 硬度(H_S)来计量石材的硬度。一般大理石的 Shore 硬度为 35~55 H_S , 花岗石的 Shore 硬度为 70~95 H_S 。为方便与微晶铸石性能对比, 根据 Vickers–Shore 硬度关系进行转换, 大理石和花岗岩对应的 Vickers 硬度分别为 248~402 H_V 和 560~900 H_V 。

图 13 为硅锰渣经 850、900 °C 和 950 °C 下晶化 60 min 和 120 min 后的显微硬度。由图 13 可以看出, 在晶化温度为 850~900 °C 时, 显微硬度随着晶化温度和晶化时间的增加而增大; 在晶化温度为 950 °C 时, 显微硬度随着晶化温度的升高而减小。这是由于在 850~900 °C 时, 样品的晶相主要以透辉石、钙长石和硅灰石形式存在, 而在 950 °C 条件下晶化 60 min 后, 样品 F 出现了明显的铝透辉石衍射峰, 铝透辉石可以降低气孔率, 角状的晶粒形状使得晶粒之间结合紧密^[13], 从而使得样品 F 的显微硬度明显优于其它样品。

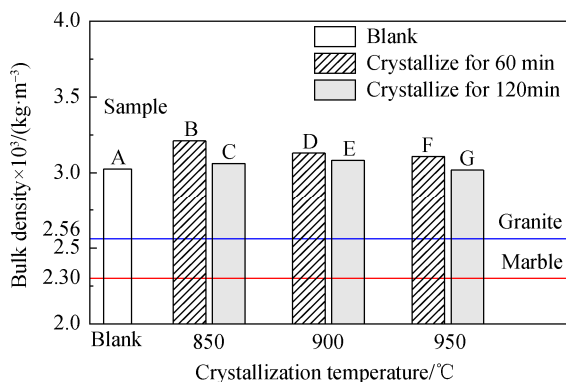


图 12 样品的体积密度

Fig. 12 Bulk density of the product

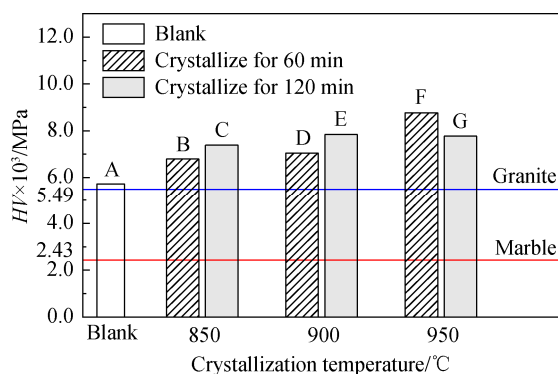
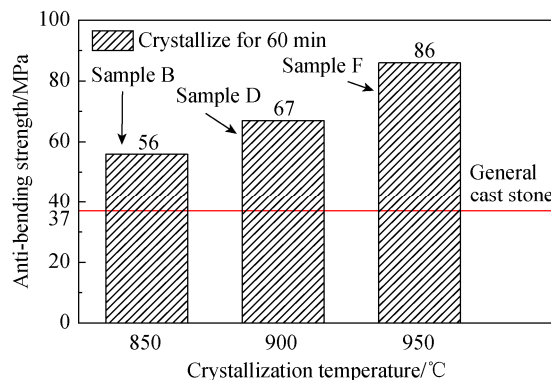


图 13 样品的显微硬度

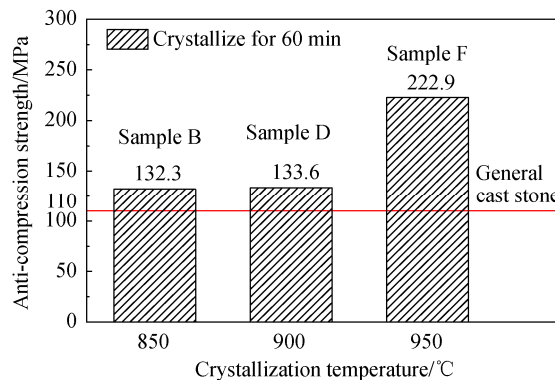
Fig. 13 H_V of the sample

3.3.3 力学性能 进一步研究硅锰渣制备的微晶铸石力学性能, 将硅锰渣经 1300 °C 烧结后, 在不同晶化温度(850、900 °C 和 950 °C)保温 60 min 后的样品进行常温抗折强度和抗压强度测定, 并与普通铸石的抗折抗压强度作对比, 如图 14 所示。由图 14 可以看出, 伴随着晶化温度升高, 样品中晶体分布均匀性得到改善, 形成较高的断裂表面能, 因此样品的常温抗折强度和抗压强度均呈现逐步增大的趋势。当晶化温度为 850 °C 时, 样品 B 的主晶相为硅灰石; 晶化温度为

900 °C 时, 样品 D 的主晶相为透辉石; 当晶化温度为 950 °C 时, 样品 F 的主晶相为透辉石, 且有明显的铝透辉石的出现。而晶相形式和晶相比例影响了样品的抗折强度和抗压强度, 其中铝透辉石本身具有较优的力学性能^[13], 使得样品 F 的抗折强度和抗压强度明显高于其它 2 组样品, 其抗折强度可达 86 MPa, 抗压强度可达 222.9 MPa。



(a) Anti-bending strength



(b) Anti-compression strength

图 14 不同温度煅烧后样品力学性能测试

Fig. 14 Test of mechanical properties of samples calcined at different temperatures

3.3.4 性能 利用硅锰渣制备的微晶铸石从体积密度、显微硬度、抗折强度和抗压强度均有较好的性能, 显著高于建筑装饰型大理石、花岗岩的行业标准(GB/T 18601—2009)以及其它文献中制备的微晶铸石。将其与微晶玻璃行业标准(GB/T 18601—2009)进行对比可知, 结果如表 4 所示。

样品 F 为实验的最佳微晶铸石样品, 其体积密度可达 $3.11 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, 显微硬度达 $8.77 \times 10^3 \text{ MPa}$, 抗折强度和抗压强度分别为 86 MPa 和 222.9 MPa, 明显优于花岗岩和大理石。因此, 硅锰渣制备的微晶铸石可替代建筑装饰石材应用于工业领域, 用作微晶铸石板、耐磨件、广场路面、地坪或仓库过道等。

表 4 样品与国标要求性能的对比

Table 4 Comparison of the performance required by the sample and the national standard

Type	Standard	bulk density $\times 10^3/(\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})$	Anti-bending strength/MPa	Anti-compression strength/MPa
Products		3.02–3.21	86	222.9
Granite	GB/T 18601—2009	2.56	8–8.3	≥ 100
Marble	GB/T 18601—2009	2.30	≥ 7	$\geq 50\text{--}90$
Glass-ceramics	JCT 872—2000		≥ 30	
Microcrystalline cast stone	Related research ^[14–16]	2.74–3.23	≥ 37.2	≥ 110.28

4 结论

1) 利用冶炼热态的硅锰渣, 不额外添加成核剂可制备出微晶铸石, 其体积密度可达 $3.11 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, 显微硬度达 $8.77 \times 10^3 \text{ MPa}$, 抗折强度和抗压强度分别为 86 MPa 和 222.9 MPa , 性能相近甚至优于现行使用的微晶铸石或普通铸石的性能。

2) 基于 Petrurgic 法的温度控制工艺, 将热熔态的硅锰渣冷却至 950°C 晶化 60 min , 在 760°C 作退火处理随炉冷却至室温, 可制备出综合性能优良的微晶铸石。

3) 所制备的微晶铸石以透辉石、钙长石和铝透辉石为主晶相, 硅灰石和钙蔷薇辉石为副晶相。在 $850\sim 900^\circ\text{C}$ 温度范围内, 样品的析晶能力随晶化温度和晶化时间的增加而增强, 而当温度到达 950°C 时, 样品中出现明显的铝透辉石, 使得样品性能更加优异。

参考文献:

- [1] Mysteel:[硅锰]2020年市场回顾及2021年展望[EB/OL]. 我的钢铁网, <https://www.mysteel.com>.
Mysteel:[Silicon Manganese] Market Review in 2020 and Outlook in 2021[EB/OL]. My Steel Network, <https://www.mysteel.com>.
- [2] 赛林瑞. 浅谈硅锰渣在建筑材料中的利用[J]. 中国锰业, 2017, 35(4): 136–138.
DOU Linrui. China's Mangan Ind(in Chinese), 2017, 35(4): 136–138.
- [3] 刘军, 张庆灵, 冉娜妮, 等. 利用液态锰渣浇铸微晶石材的可行性研究[J]. 铁合金, 2017, 48(6): 27–30.
LIU Jun, ZHANG Qingling, RAN Nani, et al. Ferro-Alloys (in Chinese), 2017, 48(6): 27–30.
- [4] 贾宝志, 常原勇, 任康民, 等. 锰渣制作铸石的工艺研究[J]. 铁合金, 2010, 41(5): 33–36.
JIA Baozhi, CHANG Yuanyong, REN Kangmin, et al. Ferro-Alloys (in Chinese), 2010, 41(5): 33–36.
- [5] 刘俊杰, 贾智. 一种固体废物硅锰渣的再利用工艺[P]. CN Patent, 201910550909.7, 2019–10–10.
LIU Junjie, JIA Zhi. Reutilization process of solid waste silico-manganese slag [P]. CN Patent, 201910550909.7, 2019–10–10.

- [6] 李宇, 伊耀东, 陈奎元, 等. 冶金熔渣混合制备微晶玻璃的组成及性能优化[J]. 工程科学学报, 2019, 41(10): 1288–1297.
LI Yu, YI Yaodong, CHEN Kuiyuan, et al. Chin J Eng(in Chinese), 2019, 41(10): 1288–1297.
- [7] 石玉泉, 叶大年, 郭竞雄. $\text{CaMnSi}_2\text{O}_6\text{--CaAlSiAlO}_6$ 系统的实验研究[J]. 地质科学, 1977(4): 343–354.
SHI Yuquan, YE Danian, GUO Jingxiong. Sci Geol Sin(in Chinese), 1977(4): 343–354.
- [8] CHEN Xiaoqing, LI Hao, ZHANG Pengcheng, et al. Phase composition, microstructure, and microwave dielectric properties of $\text{CaMnSi}_2\text{O}_6$ ceramics[J]. Ceram Int., 2021, 47(3): 4083–4089.
- [9] SADEGHZADE S, EMADI R, TAVANGARIAN F, et al. Fabrication and evaluation of silica-based ceramic scaffolds for hard tissue engineering applications[J]. Mater Sci Eng C., 2017, 71: 431–438.
- [10] 曹超, 彭同江, 丁文金. 晶化温度对 $\text{CaO--Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--Fe}_2\text{O}_3$ 系粉煤灰微晶玻璃析晶及性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 2013, 41(1): 122–128.
CAO Chao, PENG Tongjiang, DING Wenjin. J Chin Ceram Soc, 2013, 41(1): 122–128.
- [11] 何峰, 郑敏栋, 张文涛. 金铜尾矿制备微晶铸石的研究[J]. 武汉理工大学学报, 2014, 36(1): 44–47.
HE Feng, ZHENG Mindong, ZHANG Wentao. J Wuhan Univ Technol(in Chinese), 2014, 36(1): 44–47.
- [12] 陈维铅, 高淑雅, 董亚琼, 等. 烧结法制备金矿尾砂 $\text{CaO--Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ 微晶玻璃及其性能研究[J]. 硅酸盐学报, 2014, 42(1): 95–100.
CHEN Weiqian, GAO Shuya, DONG Yaqiong, et al. J Chin Ceram Soc, 2014, 42(1): 95–100.
- [13] 刘伟, 陈铁军, 王林俊, 等. 含钛高炉渣高温熔融改性制备微晶铸石试验研究[J]. 金属矿山, 2020(11): 113–117.
LIU Wei, CHEN Tiejun, WANG Linjun, et al. Met Mine (in Chinese), 2020(11): 113–117.
- [14] 舒杼, 周俊, 王焰新. 利用高温磷渣液直接制备微晶铸石的模拟研究[J]. 岩石矿物学杂志, 2008(2): 152–156.
SHU Zhu, ZHOU Jun, WANG Yanxin. Acta Petrol Et Mineral(in Chinese), 2008(2): 152–156.
- [15] 刘长霞, 孙军龙, 冯宝富. 以透辉石为烧结助剂的 Al_2O_3 陶瓷的力学性能和显微结构[J]. 人工晶体学报, 2010, 39(6): 1549–1554.
LIU Changxia, SUN Junlong, FENG Baofu. J Synth Cryst(in Chinese), 2010, 39(6): 1549–1554.
- [16] 李红霞, 李保卫, 徐鹏飞, 等. 热处理时间对透辉石系尾矿微晶玻璃析晶及其性能的影响[J]. 材料研究学报, 2020, 34(3): 209–216.
LI Hongxia, LI Baowei, XU Pengfei, et al. Chin J Mater Res(in Chinese), 2020, 34(3): 209–216.