

酸度系数和烧结温度对微晶玻璃的析晶、微观形貌及性能的影响

吴孟吉^{1,2}, 孙红娟^{1,2}, 彭同江^{1,2}, 尤 皓^{1,2}, 陈 涛^{1,2}, 李 湘^{1,2}, 陈仕泽^{1,2}

(1. 固体废物处理与资源化教育部重点实验室, 四川 绵阳 621010; 2. 西南科技大学矿物材料及应用研究所, 四川 绵阳 621010)

摘 要: 提钛渣制备微晶玻璃对于固体废物的无害化处理、释放大面积土地、减少天然原料的开采、改善环境污染具有重要意义。本工作以提钛渣和石英尾矿为原料, 采用熔融烧结法制备高性能微晶玻璃。用差示扫描量热分析、X 射线荧光光谱分析、X 射线衍射分析及扫描电子显微镜等分析现代测试手段, 结合性能测试, 探究酸度系数(M_k)和烧结温度对制备的微晶玻璃的物相组成、微观形貌及物理和理化性能的影响。结果表明: 改变 M_k 和烧结温度使结晶相的种类和数量发生明显变化。低 M_k 有利于透辉石的生长, 而高 M_k 促进钙长石的形成。 M_k 增大有助于降低微晶玻璃的熔化温度并使其在较低的烧结温度下实现致密烧结。适当的 M_k 和烧结温度有助于基体中晶体生长和气孔排除, 进而促进微晶玻璃烧结并提高其理化性能。然而, 较大的 M_k 或较高的烧结温度导致微晶玻璃中玻璃相增加及气孔尺寸增大, 破坏其致密的微观结构并呈过烧膨胀状态。当 M_k 为 1.5、烧结温度为 1 190 °C 时, 所制备的微晶玻璃具有致密的微观结构与良好的理化性能, 其吸水率为 0.07%, 体积密度为 3.05 g/cm³, 耐酸性为 96.6%, 抗折强度达 144 MPa, 各项性能均满足工业微晶玻璃的指标。

关键词: 提钛渣; 微晶玻璃; 酸度系数; 烧结温度

中图分类号: TQ171.733 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)08-2474-12

网络出版时间: 2024-05-15



提钛渣是通过高温碳化-低温选择性氯化工艺, 从含钛高炉渣中提取钛后产生的一种工业固体废物, 其利用价值有限, 是中国攀西地区特有的一种冶金固体尾渣^[1-3]。目前, 还没有更为有效地处理和资源化利用方法, 只能通过简单的堆存和掩埋进行处理, 严重危害环境和人体健康。微晶玻璃经历高温玻璃化和结晶过程, 从而具有优异的理化性能, 如高强度、低吸水性和良好的耐酸性, 被称作是 21 世纪最具发展前景的新型建筑材料。利用提钛渣制备微晶玻璃对于固体废物的无害化处理, 释放大面积土地, 减少天然原料的开采, 改善环境污染具有重要意义。

影响微晶玻璃显微结构和力学性能的关键因素是原料组分和热处理制度。原料组分的调整, 如改变原料比例和化学组分, 可以增加液相含量, 改变析晶机制, 促进微观结构的致密化, 提升力学性能。陈涛等^[4]以提钛渣和粉煤灰为原辅料, 研

究微晶陶瓷样品的晶相和微观结构, 结果发现粉煤灰的添加能促进黄长石相向透辉石相转变; 李湘等^[5]以石棉尾矿、石英砂尾矿为主要原料, 探究不同 $m(\text{SiO}_2)/m(\text{MgO})$ 质量比、烧结温度对微晶陶瓷晶相组成、微观结构及理化性能的影响; Liu 等^[6]系统研究了不同 $(\text{CaO}+\text{MgO})/\text{SiO}_2$ 摩尔比对微晶玻璃的析晶机制、显微结构和主要力学性能影响, 发现 MgO 起到与 CaO 相同的作用, 并通过增强辉石的形成来提高改善机械性能。热处理制度的优化, 特别是烧结温度的调整, 有助于增强微晶玻璃的致密性和抗折强度, 能够实现微晶玻璃的高致密性和优良的力学性能; 彭同江等^[7]基于热处理制度对微晶玻璃析晶行为的重要影响, 研究了核化温度和晶化温度对 $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2$ 系温石棉尾矿微晶玻璃析晶行为的影响; 尤皓等^[8]采用提钛渣全量制备微晶玻璃, 研究烧结温度对表面结构、微观形貌和样品性能的影响。前期研究证实了

收稿日期: 2024-01-17。 修订日期: 2024-02-10。

基金项目: 四川省知识产权局知识产权专项(2022-ZS-00031); 西南科技大学研究生创新基金(24ycx1132)。

第一作者: 吴孟吉(1998—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 孙红娟(1976—), 女, 博士, 教授。

Received date: 2024-01-17. Revised date: 2024-02-10.

First author: WU Mengji (1998—), male, Master candidate.

E-mail: 740193438@qq.com

Correspondent author: SUN Hongjuan (1976—), female, Ph.D., Professor.

E-mail: sunhongjuan@swust.edu.cn

原料组分和热处理制度的变化在玻璃的形成、结晶与性能中有不同的影响,但目前尚存提钛渣中 CaO 含量较高、作为微晶玻璃的原料烧结时存在快速析晶等问题,且对配方组分和烧结温度的变化影响微晶玻璃析晶、显微结构和性能三者之间的变化机理探索不够深入。

本工作基于提钛渣化学组分特性,通过添加石英尾矿增加 SiO₂ 含量,采用熔融烧结法制备高性能微晶玻璃,研究酸度系数与烧结温度的变化对微晶玻璃的结晶、显微结构、理化性能的影响,揭示提钛渣制备微晶玻璃的物相组成与析晶演变规律,为多种固体废物的协同处理制备微晶玻璃奠定技术基础。

1 实验

1.1 原料

原料:提钛渣(ETS)采自攀枝花地区,石英尾矿(QT)样品采自云南临沧。

原料预处理:将提钛渣在 105 °C 烘箱中烘干多余水分,石英尾矿用粉碎机破碎成粒径 < 5 mm 的颗粒,然后混合配料放入球磨机中球磨 2 h,过 200 目筛,备用。

1.2 方案

以提钛渣和石英尾矿为主要原料,采用熔融烧结法制备提钛渣微晶玻璃,确定基础玻璃的化学组成,在烧结过程中通过确定不同的酸度系数和烧结温度,探讨酸度系数和烧结温度对微晶玻璃的显微形貌及力学性能的影响。

酸度系数 M_k 是指原料中主要酸性氧化物和碱

性氧化物的质量比,即:

$$M_k = \frac{w(\text{SiO}_2) + w(\text{Al}_2\text{O}_3)}{w(\text{CaO}) + w(\text{MgO})} \quad (1)$$

式中:分子是原料中酸性氧化物 SiO₂ 和 Al₂O₃ 的质量分数(w),其在玻璃中起到玻璃形成剂作用;分母是原料中碱性氧化物的 CaO 和 MgO 的质量分数,在玻璃结构中具有网络修饰作用。当 M_k 过高时会促进微晶玻璃样品中玻璃网络结构的聚合^[9-10]。

1.3 步骤

首先制备基础玻璃样品,然后对基础玻璃样品进行破碎、研磨获得基础玻璃粉末样品,将粉末样品加入 5% 浓度的聚乙烯醇溶液(PVA 溶液)制坯获得坯体样品,将坯体样品进行烧结处理得到微晶玻璃样品,工艺流程如图 1 所示,具体步骤如下:

1) 准确称量所需的实验原料 100 g,将其混合均匀后放入刚玉坩埚内,置于高温炉中以 10 °C/min 的升温速率从室温升至 1000 °C,随后分别以 5 °C/min 升温速率继续升至 1450 °C 并保温 1.5 h,将熔化好的玻璃熔体快速倒入水中,水淬成玻璃颗粒,将其烘干 24 h、球磨至 200 目(约 74 μm)以下备用。

2) 取 3 g 基础玻璃粉末和 0.75 g 5% PVA 溶液,将其混合均匀,放入压条模具中,在 6 MPa 压力压制成坯体样品。在差示扫描量热法(DSC)确定基础玻璃热处理制度基础上,对压制成型的坯体样品进行烧结处理,获得微晶玻璃片样品,编号为 WJX(X 代表酸度系数)。

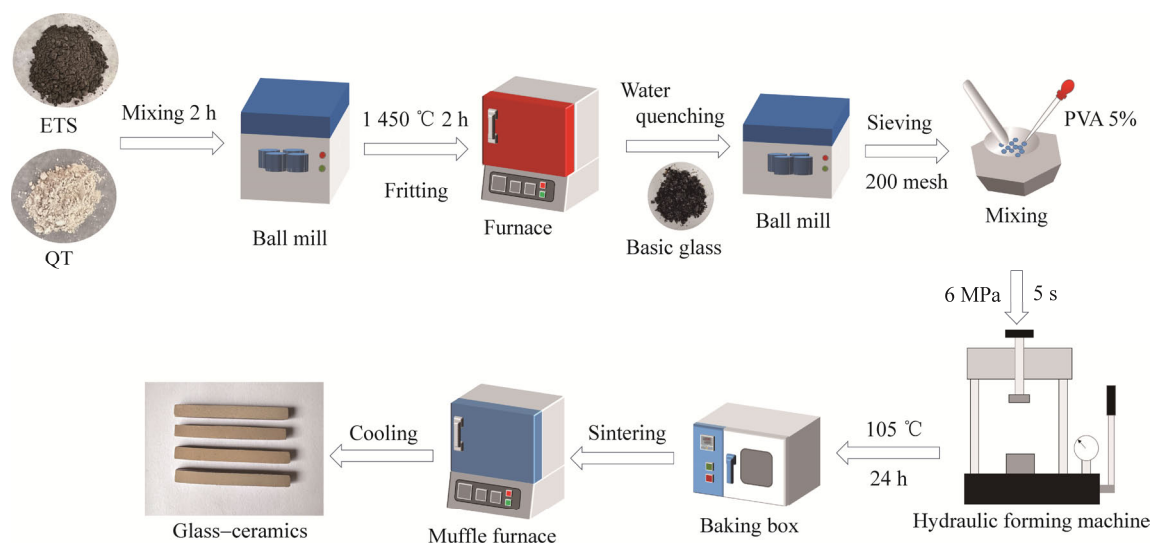


图 1 微晶玻璃样品的制备工艺
Fig. 1 Preparation process of glass-ceramics

1.4 表征

采用 X 射线荧光光谱仪(XRF, Axios, PANalytical, 荷兰)测定原料的化学成分。采用美国 TA 仪器公司生产的 SDT Q600 型同步热分析仪对其进行 DSC 测试。测试条件: 温度范围为室温至 1200 °C, 升温速率为 10 °C/min, 保护气体为氮气。采用日本株式会社 Ultra 型 X 射线衍射仪对原料和微晶玻璃样品进行物相分析。测试条件为: Cu 靶, 管电压 40 kV, 管电流 40 mA, 发射狭缝(DS)(1/2), 扫描步长 0.02, 扫描范围 3°~80°, 连续扫描。采用 Ultra55 型场发射扫描电子显微镜(SEM)观察微晶玻璃样品的微观结构以及能量色散 X 射线光谱仪(EDS)分析微晶玻璃的微观成分。

体积密度和吸水率测定方法: 根据 Archimedes 原理, 测定各样品的体积密度及吸水率, 计算公式为:

$$\rho = m_1 / (m_3 - m_2) \times 100\% \quad (2)$$

$$\varphi = (m_3 - m_1) / m_1 \times 100\% \quad (3)$$

式中: m_1 为样品干质量(g); m_2 为样品悬浮质量(g); m_3 为样品湿质量(g); ρ 为样品体积密度(g/cm³); φ 为样品吸水率(%)。

抗弯强度测定方法: 采用 GB/T4741—1999《三点弯曲法》, 在跨距为 40 mm、加载速度为 0.5 mm/min 测试微晶玻璃的抗弯强度, 计算公式如下:

$$\sigma = (3 \times F \times L) / (2 \times d \times h^2) \times 100\% \quad (4)$$

式中: F 为破坏最大荷载力(N); L 为支架跨距(mm); d 为试样中心宽度(mm); h 为试样中心厚度(mm); σ 为抗折强度(MPa)。

酸蚀量测定方法: 采用 JC/T 2097—2011《工业用微晶板材》将微晶玻璃样品置于 20% (质量分数) 的 H₂SO₄ 溶液中, 放在电炉上煮沸 1 h, 关闭电炉, 试样冷却后清洗烘干称重, 计算公式如下:

$$K = m_5 / m_4 \times 100\% \quad (5)$$

式中: m_4 为原始样品的质量(g); m_5 为样品置于酸溶液腐蚀后用蒸馏水清洗并烘干样品的质量(g)。

以上微晶玻璃样品的理化性能测试均采用 3 个样品测试数据的平均值。

2 结果与讨论

2.1 原料分析

表 1 和图 2 分别为原料提钛渣和石英尾矿的化学成分及 XRD 谱。由表 1 可知, 提钛渣的主要成分为 CaO、SiO₂、TiO₂ 和 Al₂O₃, 并含有少量的 MgO 和 Fe₂O₃ 等; 石英尾矿的主要成分为 SiO₂, 含少量

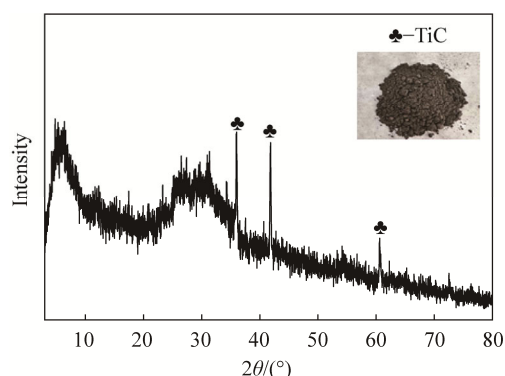
Al₂O₃ 等。由图 2a 可见, 提钛渣中主要为非晶相, 在 $2\theta=3^\circ\sim 10^\circ$ 和 $20^\circ\sim 35^\circ$ 范围出现 2 个宽范的“馒头”峰, 并含有少量碳化钛晶相。由图 2b 可见, 石英尾矿中主要晶相为石英, 未出现其它矿物的衍射峰。

表 1 实验原料的化学组成

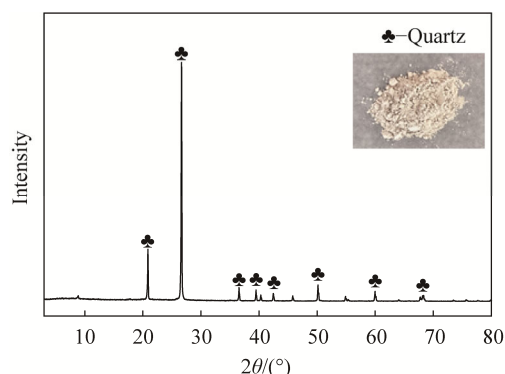
Table 1 Chemical composition of experimental raw materials

Material	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	TiO ₂	MgO	Fe ₂ O ₃	MnO	Na ₂ O
ETS	23.65	13.61	29.35	12.21	6.55	5.45	0.66	0.36
QT	95.52	3.33	0.03	0.08	0.12	0.24		0.02

ETS is extracted titanium slag. QT is quartz tailings. w is mass fraction.



(a) Extracted titanium slag



(b) Quartz tailings

图 2 原料的 XRD 谱

Fig. 2 XRD spectra of raw materials

表 2 为配方后不同酸度系数基础玻璃原料的化学组成。由表 2 可知, 以提钛渣为主料、石英尾矿为辅料进行配料后, 随石英尾矿添加量的增加, 配方中 SiO₂ 的含量显著增加, CaO、Al₂O₃ 和 TiO₂ 的含量明显减少, MgO、Fe₂O₃ 含量略有减少。

图 3 为配方 WJ1.5 样品经高温熔融水淬后获得的基础玻璃的外观照片和粉末的 XRD 谱。由图 3 可见, 基础玻璃样品呈亮黑色、玻璃光泽; 基础玻璃样品中仅出现非晶相的馒头峰, 未发现结晶相的衍射峰, 这表明水淬样品为纯粹的玻璃相。

表 2 根据原料配方计算的基础玻璃的化学组成

Table 2 Chemical composition of base glass calculated according to raw material formula

Sample No.	Mass fraction w/%									M_k
	ETS	QT	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	Others	
WJ1.5	86	14	25.25	33.71	12.17	5.65	10.51	4.72	7.99	1.5
WJ1.8	78	22	22.90	39.46	11.35	5.14	9.54	4.30	7.31	1.8
WJ2.1	72	28	21.14	43.77	10.73	4.75	8.81	3.99	6.81	2.1
WJ2.4	67	33	19.67	47.37	10.22	4.43	8.21	3.73	6.37	2.4
WJ2.7	62	38	18.21	50.96	9.70	4.11	7.60	3.47	5.95	2.7

M_k is acidity coefficient.

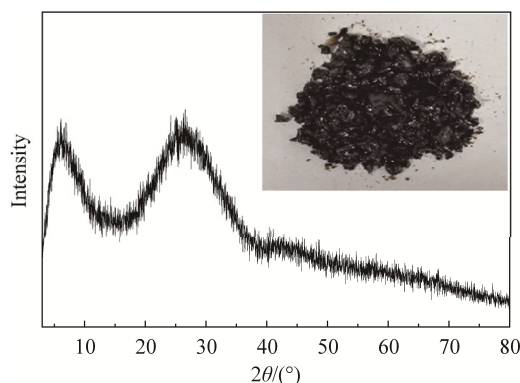


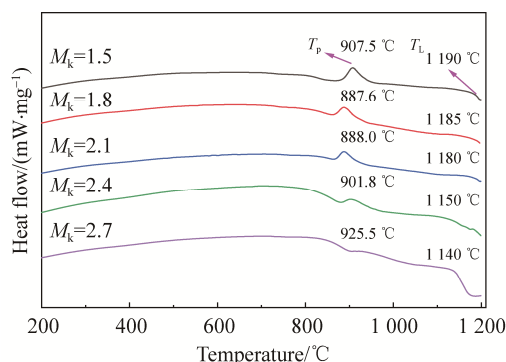
图 3 基础玻璃样品(WJ1.5)的 XRD 谱与外观照片

Fig. 3 XRD pattern and appearance image of the base glass sample (WJ1.5)

2.2 热处理制度的确定

图 4 为不同酸度系数基础玻璃粉末样品的 DSC 曲线。由图 4 可见,在不同样品的 DSC 曲线上都出现了析晶温度 T_p (在 880~930 °C 之间)和熔化温度 T_L (在 1140~1190 °C 之间)。各样品在 T_p 处为较尖锐放热峰,这表示着较高的结晶速率,在放热峰前伴随 1 个吸热谷,这代表着吸热效应,与玻璃的网络结构断裂引起的能量吸收有关。随着 M_k 的增加,析晶温度先降低再升高,析晶峰的峰宽由窄变宽;与基础玻璃粉末样品 WJ1.8 比较, WJ1.5 的析晶峰温度更高,这可能与样品中析出的优势晶体的种类不同有关^[11-12];随着 M_k 从 1.8 增加 2.7,对应样品析晶峰向高温迁移,且峰型宽化、强度降低,代表基础玻璃的析晶能力下降和玻璃结构的稳定性加强^[13-15]。样品在 T_L 处随着 M_k 从 1.5 增加到 2.7 其温度降低了 40 °C。常规微晶玻璃烧结温度介于晶化温度与熔化温度之间,然而,在本实验的前期研究中发现,烧结温度范围与熔化温度的重叠,这可能与提钛渣中含有 TiO₂ 和 Fe₂O₃ 组分有关。TiO₂ 和 Fe₂O₃ 作为良好的晶核剂有利于晶化作用的提高,使得基础玻璃析晶强,速度快,导致晶化温度低于烧结温度,出现烧结滞后于结晶这种情况,进而导致烧结温度范围与熔化温度产生重叠。适当的烧结温

度有利于微晶玻璃中晶粒生长与结晶程度提高,温度过高将导致晶体熔融^[16-18]。



T_p is crystallization temperature. T_L is melting temperature.

图 4 不同酸度系数基础玻璃样品的 DSC 曲线

Fig. 4 Differential scanning calorimetry (DSC) curves of glass samples with different acidity coefficients

为了研究样品的 M_k 和烧结温度对析晶过程的影响,将坯体样品 $M_k=1.5$ 、 $M_k=2.1$ 和 $M_k=2.7$ 以 10 °C/min 的升温速率从室温升到 800、900 °C 和 1000 °C 后分别保温 1 h,探讨样品的物相转变等过程。通过实验结果,确定了本实验微晶玻璃热处理工艺参数为:以 10 °C/min 的升温速率从室温升至 900 °C 后保温 1 h,再升至烧结温度 1150、1160、1170、1180、1190 °C 分别保温 1.5 h 后随炉冷却至室温。

2.3 微晶玻璃的外观形貌特征

图 5 为不同 M_k 的坯体在不同烧结温度下获得的微晶玻璃样品的外观照片。可以看出:在 M_k 相同时,随着温度上升,样品的烧结或熔融作用逐渐增强,从外观上看在 $M_k=2.1$ 时不同烧结温度的烧结效果最好;在同一温度条件下,随着 M_k 增加,样品的烧结或熔融作用也逐渐增强。整体来看,随 M_k 从 1.5 增加至 2.1,烧结效果较好的烧结温度由 1190 °C 逐渐拓宽至 1160 °C;在 $M_k=2.4$ 时样品开始软化变形, $M_k=2.7$ 时样品出现发泡。表明 M_k 的增加有利于降低烧结温度。

2.4 酸度系数和烧结温度对微晶玻璃物相的影响

图 6 为不同 M_k 坯体在不同烧结温度下获得的微晶玻璃样品的 XRD 谱。由图 6 可见, $M_k=1.5$ 、2.1 和 2.7 在 800~1 190 °C 范围内, 主要析出的物相为钙长石(JCPDS 89-1470)、透辉石(JCPDS 78-1390)、磁铁矿(JCPDS 79-0416)和假板钛矿(JCPDS 75-1582)。由图 6a 可见: 当 M_k 为 1.5 时, 随着温度的升高, 透辉石衍射峰显著增强, 而钙长石的衍射峰

强度变化不大; 当烧结温度 1 000 °C 时微晶玻璃样品中主晶相则由钙长石转变为透辉石。由图 6b 可见, 当 M_k 为 2.1 时, 随着温度的升高, 钙长石的衍射峰逐渐降低, 透辉石的衍射峰增强, 样品中主晶相一直是钙长石。由图 6c 可见, 当 $M_k=2.7$, 烧结温度为 800 °C 时, 坯体中仍含有大量玻璃相, 仅出现了钙长石的较强衍射峰, 表明钙长石结晶程度很差; 在烧结温度为 900 °C 时, 出现钙长石和透辉石

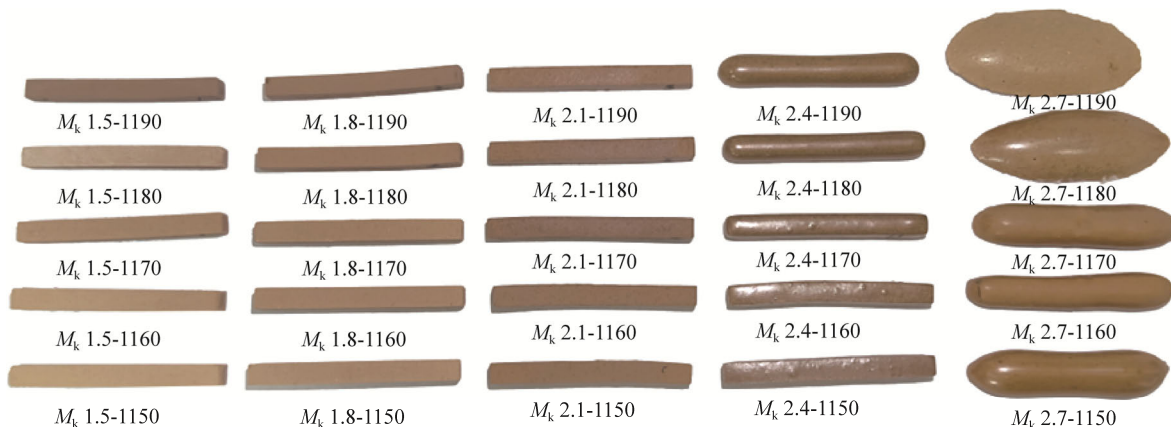


图 5 微晶玻璃在不同 M_k 和温度的样品

Fig. 5 Sample graphs of glass-ceramics at different M_k and temperatures

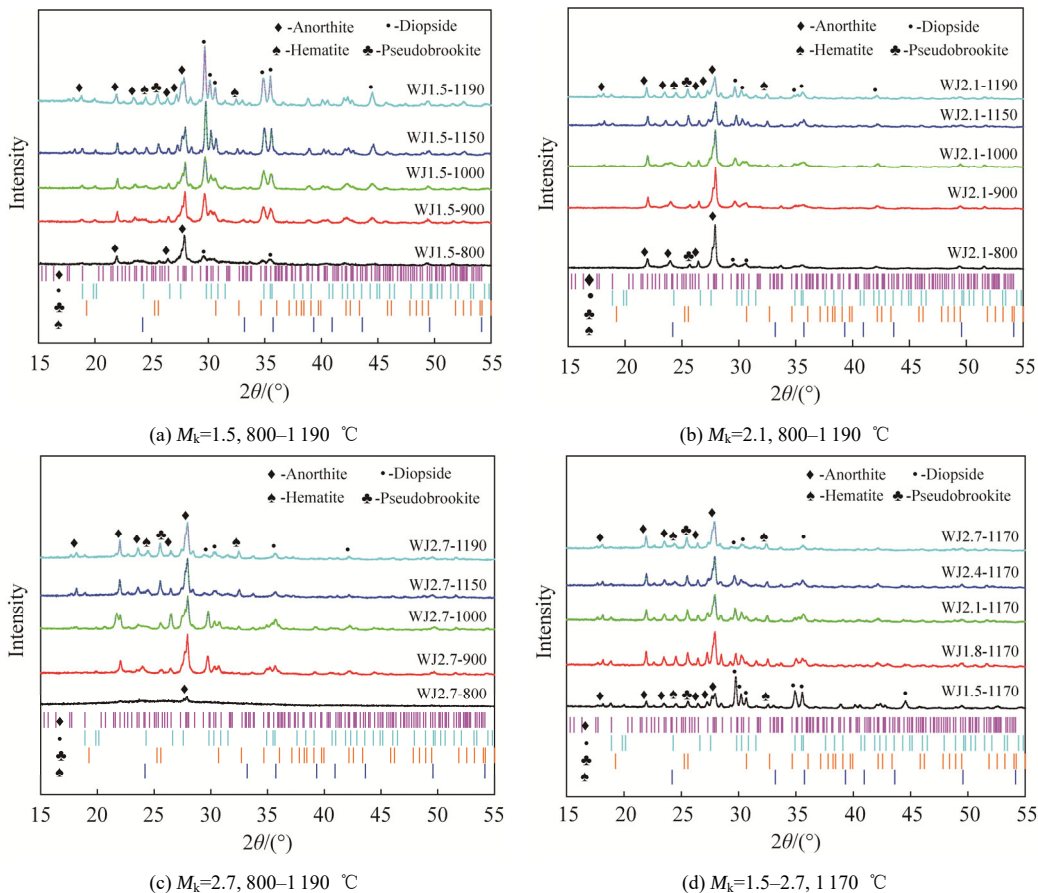


图 6 不同 M_k 和烧结温度时微晶玻璃样品的 XRD 谱

Fig. 6 XRD patterns of glass-ceramics samples at different M_k and sintering temperatures

的衍射峰, 往后随着烧结温度的升高, 钙长石衍射峰略有增强; 而透辉石在 1 000 °C 时略有增强随后明显降低。由图 6d 可见: 当烧结温度为 1 170 °C 时, 随着 M_k 的升高, 微晶玻璃样品中透辉石衍射峰逐渐降低, 而钙长石衍射峰逐渐增强; 在 $M_k=1.8$ 时样品中主晶相由透辉石转变为钙长石, 在 $M_k=2.7$ 时, $2\theta=29.7^\circ$ 的透辉石衍射峰几乎消失。

综上所述发现, 随着 M_k 和烧结温度的升高, 初始晶相的种类和数量会发生变化, 提高热处理温度, 有利于低 M_k 微晶玻璃样品的结晶相衍射峰强度增大; 过高的热处理温度可能导致高 M_k 微晶玻璃样品的部分晶粒分解或重熔, 表现为结晶相衍射峰强度降低, 结晶度下降^[19-21]。当 M_k 增大时, 由于基础玻璃中 SiO_2 含量的增加, 所形成的组分体系形成更多的钙长石; 当 M_k 较小时, SiO_2 含量的降低, 所形成的组分体系中含有较多的透辉石^[22-24]。总体

上, 相同烧结温度, 微晶玻璃样品中钙长石含量随 M_k 增加而增加; 随烧结温度的增加, 低 M_k 时透辉石含量逐渐增加, 高 M_k 时透辉石含量逐渐降低至消失。

2.5 酸度系数和烧结温度对微晶玻璃显微形貌的影响

图 7 为不同 M_k 坯体在不同烧结温度下获得的微晶玻璃样品的表面显微形貌。由图 7 可见, 在酸度系数相同的情况下, 随着烧结温度的升高, 样品孔洞数量减少, 因为适当的烧成温度不仅可以为坯体中玻璃基体的结晶提供更多的能量, 而且可使结晶的晶体达到烧结状态, 进而形成细小晶粒均匀地分布在大晶粒的晶相之间, 形成牢固的晶体骨架, 其中柱状的透辉石晶体与板条状的钙长石晶体间呈现交错排列的交织咬合状态, 这将增强微晶玻璃的致密结构, 提高样品的致密性和抗折强度。但

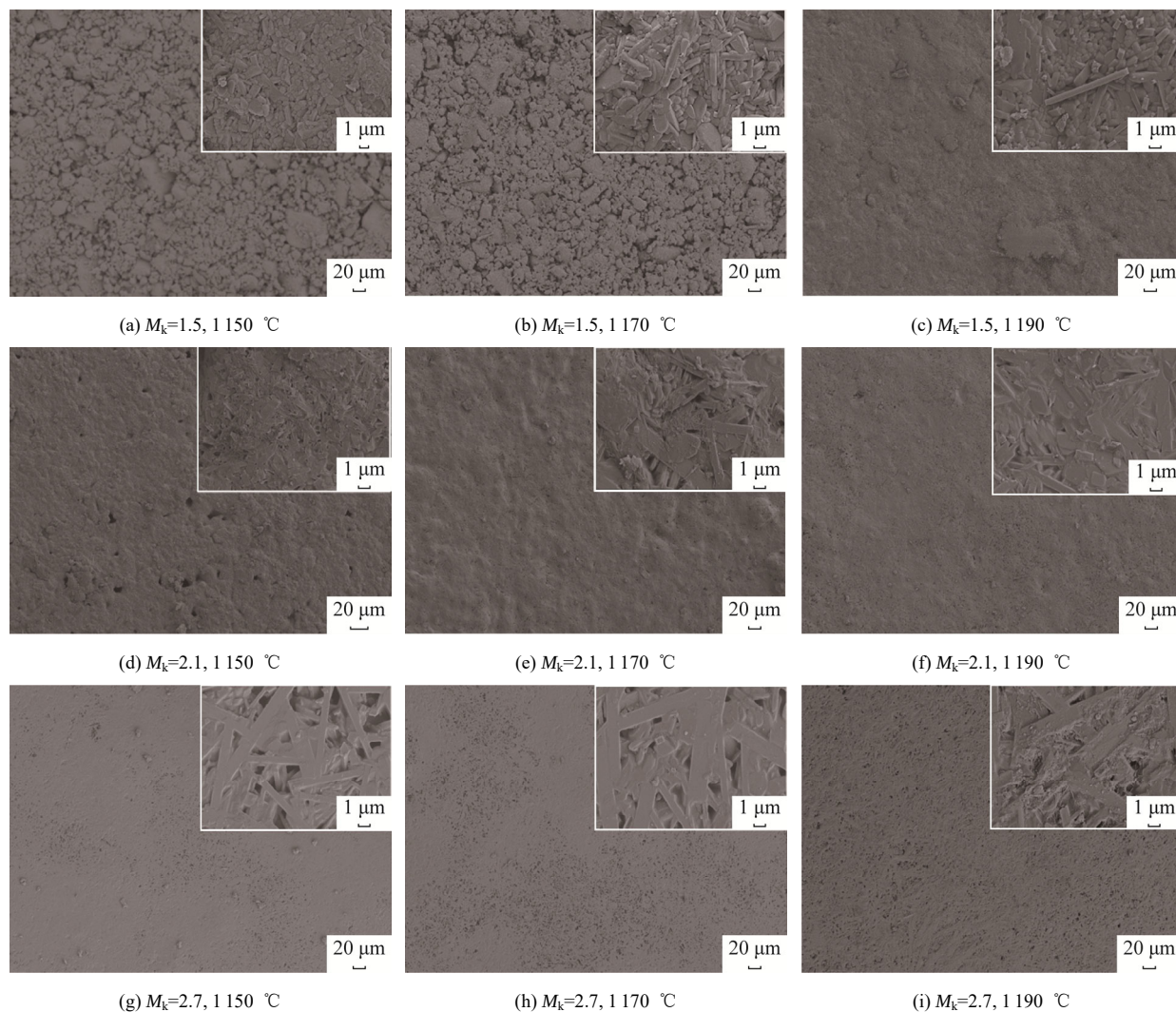


图 7 微晶玻璃样品表面的 SEM 照片
Fig. 7 SEM images of the surface of glass-ceramics sample

由图 7a~图 7b 可见, 在 M_k 较低时, 若烧结温度过低, 样品没有达到烧结状态; 由图 7i 可见, 在 M_k 较高时, 若烧结温度过高, 则会出现过烧熔融状态, 样品中的空隙将随过烧而增加。在烧结温度相同的情况下, 随着 M_k 由 1.5、2.1 增加至 2.7, 样品的烧结状态逐渐提高, 表面连通孔洞减少。这是因为随 M_k 的增大, 坯体的熔融温度降低, 不仅为晶体生长提供传质条件, 促进晶体生长, 另一方面在烧结状态下坯体中的气孔被逐渐排除, 形成表面致密的结构^[25–27]。

图 8 为不同 M_k 坯体在不同烧结温度下获得的微晶玻璃样品的截面显微形貌照片。由图 8 可见,

在酸度系数 M_k 相同的情况下, 随着烧结温度的升高, 样品连通孔洞数量明显降低, 转变为不连通的圆形孔洞并逐渐增大, 基体逐渐致密。由图 8a~图 8b 可见, 在 M_k 较低时, 烧结温度过低, 样品没有达到烧结状态。由图 8c、图 8f、图 8i 可见, 样品截面大孔洞居多; 随着烧结温度的升高, 易形成大尺寸的闭气孔, 这与烧结温度的升高, 玻璃相增加及气孔膨胀有关。在烧结温度相同的情况下, 随着酸度系数 M_k 的升高, 样品逐渐达到烧结状态, 圆形孔洞增多, 到 $M_k=2.7$ 时都形成了大尺寸的闭气孔, 这与 M_k 增大后坯体的熔融温度降低, 导致样品过烧有关^[28–30]。

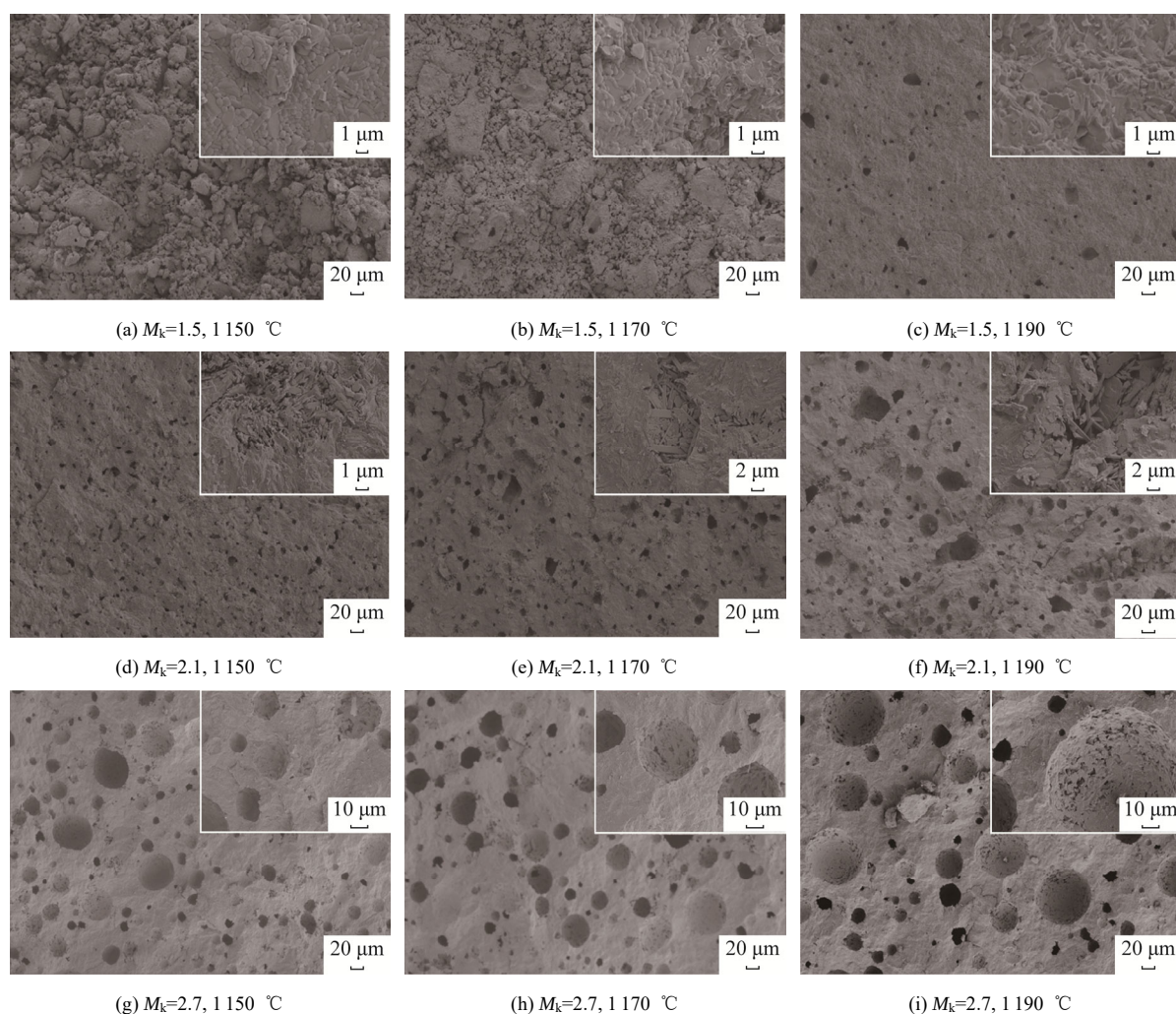


图 8 微晶玻璃样品截面的 SEM 照片

Fig. 8 SEM images of the cross-section of the glass-ceramics sample

图 9 为 $M_k=1.5$ 的坯体在 1190 °C 烧结温度获得的微晶玻璃样品的微观形貌照片和能谱。由图 9 可见, 样品中主要由不同大小和形态的晶体交织而成, 晶体颗粒大小主要在 0.31~2.30 μm 之间, 其中有板

条状的钙长石、柱状的透辉石和粒状磁铁矿等。为了确认不同颗粒的微区成分, 对柱状颗粒(Point 1)进行成分分析, 主要元素是 Ca、Mg、Si、O, 结合摩尔分数和 XRD 谱分析, 可以确定为透辉石; 对

板条状颗粒(Point 2)进行微区成分分析,主要元素是 Ca、Al、Si、O, 可以确定为钙长石。对 9 微区进行了 Si、Ca、O、Mg、Al、Ti 元素的 EDS 面扫描, 可以发现 Ca、Al、Si、O 和 Ca、Mg、Si、O 相对

有较好的相关性, 并分别与钙长石和透辉石相关, 而 Ti 的分布除氧外与其他元素的分布相关性差, 说明 Ti 主要分布于假板钛矿中。EDS 与 XRD 分析结果显示较强的一致性。

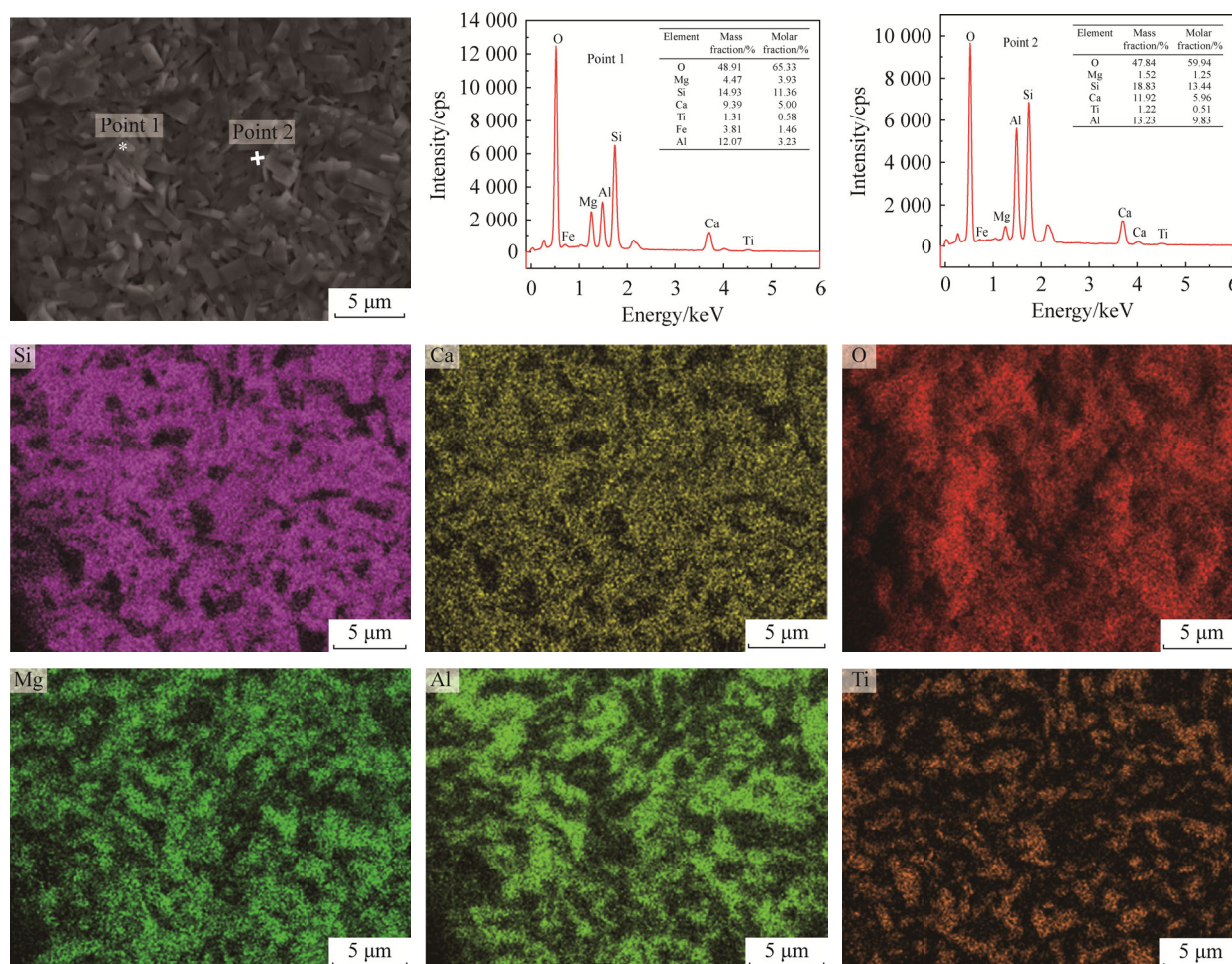


图 9 微晶玻璃样品 $M_k=1.5$, 1190°C 的 EDS 能谱的微区成分和元素分布

Fig. 9 Microcomponent and element distribution of EDS spectra of glass-ceramics samples at $M_k=1.5$, 1190°C

2.6 酸度系数和烧结温度对微晶玻璃力学性能的影响

图 10 为不同 M_k 坯体在不同烧结温度下获得的微晶玻璃样品的抗折强度、体积密度、吸水率和耐酸性的三维变化图。由图 10 可见, 微晶玻璃抗折强度、体积密度、吸水率和耐酸性变化范围分别为 $24.5\sim 144.0\text{ MPa}$ 、 $1.43\sim 3.05\text{ g/cm}^3$ 、 $5.12\%\sim 0.07\%$ 和 $91.9\%\sim 99.9\%$ 。由图 10a 可见: 在 $M_k=1.5\sim 2.4$ 范围内, 微晶玻璃样品的抗折强度随着烧结温度的升高而增加; 在 $M_k=2.4\sim 2.7$ 范围内, 抗折强度随着烧结温度的升高而降低。由图 10b 可见: 在 $M_k=1.5$ 时, 微晶玻璃样品的体积密度随着烧结温度的升高而增加; 在 $M_k=1.8\sim 2.4$ 范围内, 体积密

度随着烧结温度的升高呈现先升高后降低趋势; 在 $M_k=2.7$ 时, 体积密度随着烧结温度的升高而逐渐降低。由图 10c 可见: 在 $M_k=1.5\sim 2.1$ 范围内, 微晶玻璃样品的吸水率随着烧结温度的升高呈现先增加后降低; 在 $M_k=2.1\sim 2.7$ 范围内, 微晶玻璃样品的吸水率随着烧结温度的升高大致不变。由图 10d 可见, 随着酸度系数上升, 微晶玻璃样品的耐酸性随着烧结温度的升高整体呈现增大趋势。

结合 XRD 谱和 SEM 照片分析结果, 微晶玻璃样品抗折强度与体积密度主要与晶相类型、晶体含量有关, 适当的升高烧结温度和酸度系数有利于坯体中透辉石和钙长石晶体的生长和气孔的排除, 使

微晶玻璃形成较为平整的表面和较高的机械强度。但在 $M_k=2.1\sim 2.7$ 酸度系数下, 坯体的熔融温度降低, 随着的烧结温度升高, 微晶玻璃内部结构中晶体有熔融过烧现象, 易形成大尺寸的闭气孔, 降低微晶玻璃的抗折强度和体积密度。较高酸度系数下

基础玻璃中 SiO_2 含量的增加使得液相的增加, 有利于弥补孔洞, 降低微晶玻璃的水吸收能力, 改善微晶玻璃在酸性条件下的耐腐蚀性, 因为吸水率低的微晶玻璃样品受腐蚀面小, 固其对酸的作用有很强的抵抗力^[31–32]。

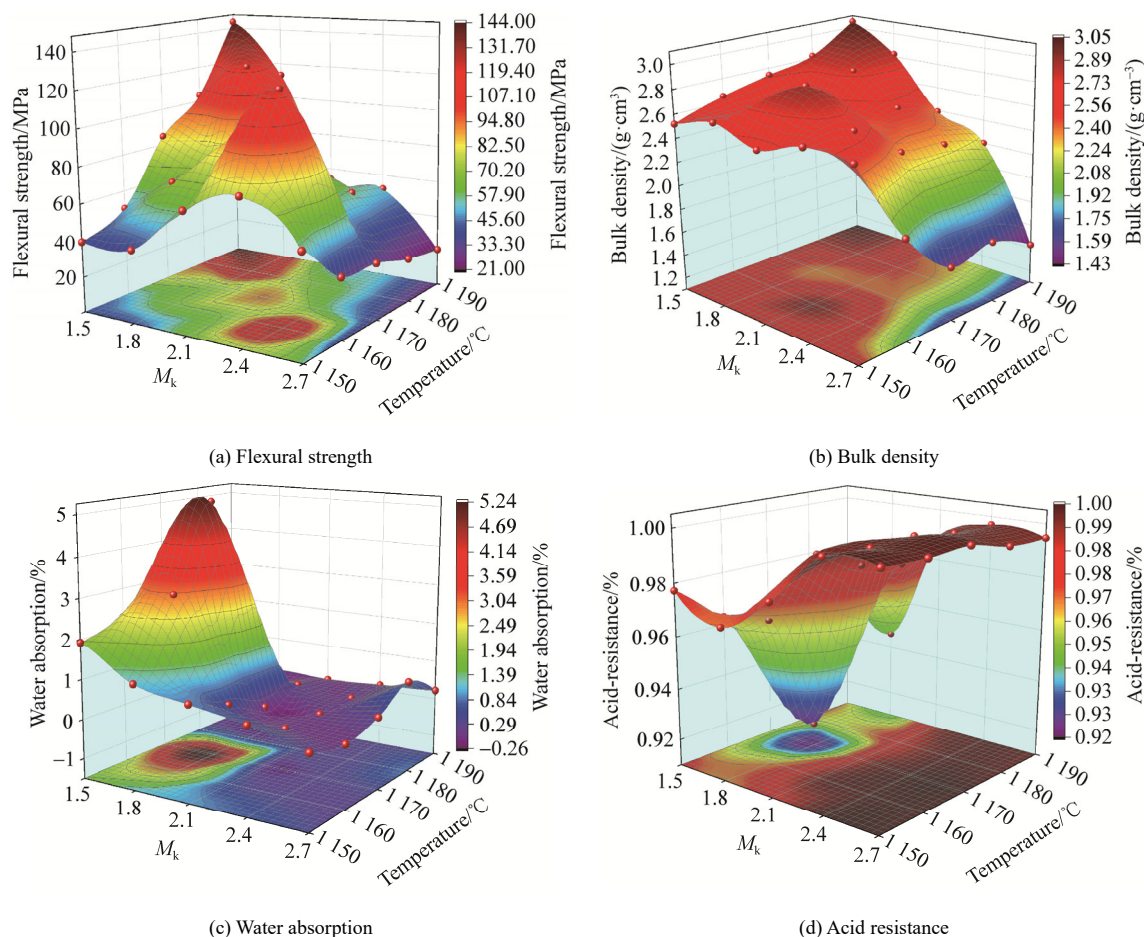


图 10 微晶玻璃样品在不同 M_k 和烧结温度下的性能

Fig. 10 Microcrystalline glass under different M_k and sintering temperature performance

值得一提的是在 $M_k=1.5$ 烧结温度 1 190 °C 时样品各方面性能综合最优, 其中抗折强度达到 144 MPa, 体积密度为 $3.05 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 吸水率为 0.07%, 耐酸性为 96.6%, 各性能指标满足 JC/T2097—2011 《工业微晶玻璃板性能要求》。

2.7 酸度系数和烧结温度对微晶玻璃样品中晶体的形成与重构的机理

图 11 为微晶玻璃样品中晶体的形成与重构的机理图。由图 11 可见, 酸度系数和烧结温度对微晶玻璃的析晶、微观形貌及性能的影响可归结于 3 个方面: 1) 随烧结温度的提高, 玻璃基质开始软化, 其黏度缓慢降低, 为晶体生长提供了传质条件, 原料中的 TiO_2 和 Fe_2O_3 作为成核剂时, 加大有效的分

子碰撞, 可有效促进晶体的生长。2) 随酸度系数的升高, 坯体的熔融温度逐渐降低, 有利于烧结状态下坯体中的气孔被逐渐排除, 形成表面致密的结构; 同时适当的烧结温度可使得微晶玻璃中晶体在生长过程中排列变得更加紧密, 进而达到最佳烧结状态, 其中柱状的透辉石晶体与板条状的钙长石晶体间呈现交错排列的交织咬合状态, 这将增强微晶玻璃的致密结构, 提高样品的致密性、抗折强度和耐酸性以及减低吸水率。3) 随着酸度系数和烧结温度的继续升高, 玻璃相增加和气孔膨胀使得样品的不连通圆形孔洞逐渐增多, 而基础玻璃中 SiO_2 含量的增加, 降低烧结温度。若烧结温度过高, 则会出现过烧熔融现象。

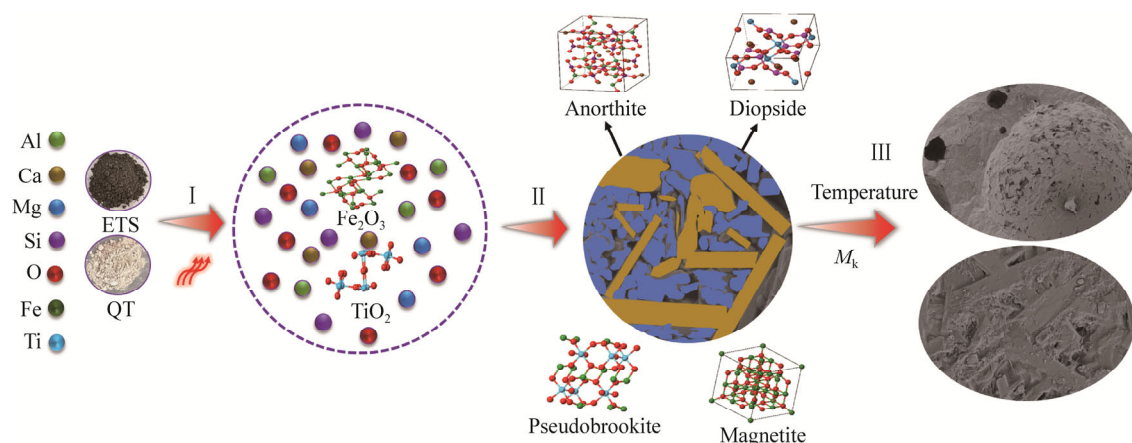


图 11 微晶玻璃样品中晶体的形成与重构的机理示意图

Fig. 11 Schematic diagram of crystal formation and reconstruction mechanism in glass-ceramics samples

3 结论

以提钛渣和石英尾矿为主要原料, 采用熔融烧结法制备微晶玻璃, 在烧结过程中通过确定不同的酸度系数和烧结温度, 探讨两者对微晶玻璃显微结构和性能的影响, 得出以下结论。

1) 随着 M_k 和烧结温度的上升, 微晶玻璃样品晶相的种类和数量会发生高温物相重构, 在一定温度范围内, 烧结温度升高, 能促进微晶玻璃中晶体的生长, 结晶相衍射峰强度增大, 但超过适合的温度, 会导致部分晶相的转化, 低 M_k 有利于微晶玻璃中透辉石的生长, 高 M_k 则促进钙长石的形成。

2) 在酸度系数和烧结温度较低时, 微晶玻璃样品没有完全烧结, 晶体生长和气孔的排除条件也不充分; 随着酸度系数和烧结温度的升高基体中出现液相, 使得晶体生长条件得到改善, 晶体骨架逐渐牢固; 当烧结温度过高或酸度系数过高时, 玻璃基体开始熔融, 出现过烧现象, 导致玻璃相增加、气孔膨胀, 使得微晶玻璃样品中的不连通圆形孔洞逐渐增大。

3) 在 $M_k=1.5$ 烧结温度 $1\ 190\ ^\circ\text{C}$ 时, 所制的微晶玻璃拥有致密的微观结构与良好的理化性能, 其吸水率为 0.07% , 体积密度为 $3.05\ \text{g}/\text{cm}^3$, 耐酸性为 96.6% , 抗折强度达 $144\ \text{MPa}$, 各项性能满足工业微晶玻璃板要求。

参考文献:

- [1] LI L, JIANG T, CHEN B J, et al. Overall utilization of Ti-extraction blast furnace slag as a raw building material: Removal of chlorine from slag by water washing and sintering[J]. J Sustain Metall, 2021, 7(3): 1116–1127.
- [2] 龙盘忠. 高炉渣提钛尾渣除氯试验研究[J]. 钢铁钒钛, 2014, 35(3):

42–45.

LONG Panzhong. Iron Steel Vanadium Titanium, 2014, 35(3): 42–45.

- [3] FAN G Q, WANG M, DANG J, et al. A novel recycling approach for efficient extraction of titanium from high-titanium-bearing blast furnace slag[J]. Waste Manag, 2021, 120: 626–634.
- [4] CHEN T, PENG T J, SUN H J, et al. Effect of $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio on sintering behavior, crystallization behavior and properties of diopside-anorthite glass-ceramics[J]. J Asian Ceram Soc, 2023, 11(3): 316–329.
- [5] 李湘, 孙红娟, 彭同江, 等. 石棉尾矿制备原顽火辉石基微晶陶瓷的物相组成演变及性能研究[J]. 硅酸盐通报, 2023, 42(6): 2172–2181.
- LI Xiang, SUN Hongjuan, PENG Tongjiang, et al. Bull Chin Ceram Soc, 2023, 42(6): 2172–2181.
- [6] LIU Z B, ZONG Y B, MA H Y, et al. Effect of $(\text{CaO}+\text{MgO})/\text{SiO}_2$ ratio on crystallisation and properties of slag glass-ceramics[J]. Adv Appl Ceram, 2014, 113(7): 411–418.
- [7] 彭同江, 丁文金, 孙红娟, 等. 热处理制度对温石棉尾矿微晶玻璃析晶行为的影响[J]. 矿物学报, 2013, 33(2): 129–134.
- PENG Tongjiang, DING Wenjin, SUN Hongjuan, et al. Acta Mineral Sin, 2013, 33(2): 129–134.
- [8] 尤皓, 孙红娟, 彭同江. 烧结温度对提钛渣微晶玻璃析晶及显微结构的影响[J]. 材料科学与工程学报, 2020, 38(3): 450–454.
- YOU Hao, SUN Hongjuan, PENG Tongjiang. J Mater Sci Eng, 2020, 38(3): 450–454.
- [9] LIU S Q, LI N, SHEN H H. Influence of Kaolin on the sintering of glass powder to glass-ceramics[J]. J Inorg Organomet Polym Mater, 2015, 25(6): 1547–1553.
- [10] MUKHERJEE D P, DAS S K. $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ glass-ceramics: Effects of CaF_2 on crystallization, microstructure and properties[J]. Ceram Int, 2013, 39(1): 571–578.
- [11] LIN Z H, HE J Q, LI M H, et al. Crystallization mechanism and properties of $\text{CaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ (CBSN) glass-ceramics[J]. J Non Cryst Solids, 2023, 614: 122379.
- [12] SUN T F, ZHENG C, ZHANG F, et al. Mixed CaO/MgO effect on microstructure, mechanical properties and crystallization behaviour of $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ glass[J]. J Non Cryst Solids, 2023, 616: 122457.
- [13] XIONG K W, HUANG J G, XU Z H, et al. Metal-oxide doping enhances electromagnetic wave absorption performance of $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ glass-ceramics[J]. Ceram Int, 2023, 49(19): 31276–31286.

- [14] JIA R D, DENG L B, YUN F, et al. Effects of SiO₂/CaO ratio on viscosity, structure, and mechanical properties of blast furnace slag glass ceramics[J]. *Mater Chem Phys*, 2019, 233: 155–162.
- [15] HANSEN E, PERRET D, BARDEZ-GIBOIRE I, et al. Iron enriched peraluminous glasses: Incorporation limit and effect of iron on glass transition temperature and viscosity[J]. *J Non Cryst Solids*, 2022, 584: 121523.
- [16] 王艺慈, 于文武, 张建良, 等. 包钢高炉渣微晶玻璃的析晶动力学及显微结构分析[J]. *材料热处理学报*, 2014, 35(1): 88–93.
WANG Yici, YU Wenwu, ZHANG Jianliang, et al. *Trans Mater Heat Treat*, 2014, 35(1): 88–93.
- [17] LUO Y L, WANG F, LIAO Q L, et al. Effect of TiO₂ on crystallization kinetics, microstructure and properties of building glass-ceramics based on granite tailings[J]. *J Non Cryst Solids*, 2021, 572: 121092.
- [18] BAŞARAN C, TOPLAN N, TOPLAN H Ö. The crystallization kinetics of the Bi₂O₃-added MgO–Al₂O₃–SiO₂–TiO₂ glass ceramics system produced from industrial waste[J]. *J Therm Anal Calorim*, 2018, 134(1): 313–321.
- [19] LI Q, XIE J L, HU J, et al. Influence of Ca/Al ratio on physical and dielectric properties of Al₂O₃/CaO–B₂O₃–SiO₂ glass-ceramics composite coatings prepared by high enthalpy atmospheric plasma spraying[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2022, 42(4): 1501–1509.
- [20] HOU Y, ZHANG G H, CHOU K C, et al. Effects of CaO/SiO₂ ratio and heat treatment parameters on the crystallization behavior, microstructure and properties of SiO₂–CaO–Al₂O₃–Na₂O glass ceramics[J]. *J Non Cryst Solids*, 2020, 538: 120023.
- [21] LUAN J D, LI A M, SU T, et al. Synthesis of nucleated glass-ceramics using oil shale fly ash[J]. *J Hazard Mater*, 2010, 173(1–3): 427–432.
- [22] GAO Y, CHEN J Y, YANG Y, et al. Effect of glass-ceramics network intermediate Al₂O₃ content on up-conversion luminescence in Er³⁺/Yb³⁺ Co-doped NaYF₄ oxy-fluoride glass-ceramics[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2023, 43(8): 3591–3599.
- [23] ZHANG W Y, LIU H. A low cost route for fabrication of wollastonite glass-ceramics directly using soda-lime waste glass by reactive crystallization-sintering[J]. *Ceram Int*, 2013, 39(2): 1943–1949.
- [24] ZHANG Z K, WANG J, LIU L N, et al. Preparation and characterization of glass-ceramics via co-sintering of coal fly ash and oil shale ash-derived amorphous slag[J]. *Ceram Int*, 2019, 45(16): 20058–20065.
- [25] ZHANG S, ZHANG Y L, QU Z M. Effect of soluble Cr₂O₃ on the silicate network, crystallization kinetics, mineral phase, microstructure of CaO–MgO–SiO₂–(Na₂O) glass ceramics with different CaO/MgO ratio[J]. *Ceram Int*, 2019, 45(9): 11216–11225.
- [26] WANG S F, LAI B C, HSU Y F, et al. Relationship between the structural and dielectric properties of sol-gel derived CaO–MgO–B₂O₃–SiO₂ glass-ceramics for 5G applications in the millimeter-wave bands[J]. *Ceram Int*, 2023, 49(23): 38945–38953.
- [27] ZHANG Y X, ZHANG T Z, LI H R, et al. Effect of surface grain structure on reaction of residual glass phase with hydrofluoric acid in glass-ceramics[J]. *Ceram Int*, 2023, 49(19): 32228–32236.
- [28] SHANG W X, PENG Z W, XU F C, et al. Preparation of enstatite-spinel based glass-ceramics by co-utilization of ferronickel slag and coal fly ash[J]. *Ceram Int*, 2021, 47(20): 29400–29409.
- [29] KANG J F, WANG J, ZHOU X Y, et al. Effects of alkali metal oxides on crystallization behavior and acid corrosion resistance of cordierite-based glass-ceramics[J]. *J Non Cryst Solids*, 2018, 481: 184–190.
- [30] DENG W, CHENG J S, TIAN P J, et al. Chemical durability and weathering resistance of canasite based glass and glass-ceramics[J]. *J Non Cryst Solids*, 2012, 358(21): 2847–2854.
- [31] GARAI M, KARMAKAR B, ROY S. Cr⁺⁶ controlled nucleation in SiO₂–MgO–Al₂O₃–K₂O–B₂O₃–F glass sealant (SOFC)[J]. *Front Mater*, 2020, 7: 57.
- [32] DU Y S, MA J, SHI Y, et al. Crystallization characteristics and corrosion properties of slag glass-ceramic prepared from blast furnace slag containing rare earth[J]. *J Non Cryst Solids*, 2020, 532: 119880.

Effect of Acidity Coefficient and Sintering Temperature on Crystallization, Microstructure and Properties of Glass-Ceramics

WU Mengji^{1,2}, SUN Hongjuan^{1,2}, PENG Tongjiang^{1,2}, YOU Hao^{1,2}, CHEN Tao^{1,2}, LI Xiang^{1,2}, CHEN Shize^{1,2}

(1. Key Laboratory of Solid Waste Treatment and Resource Recycling, Ministry of Education, Mianyang 621010, Sichuan, China;

2. Institute of Mineral Materials and Applications, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, Sichuan, China)

Extended Abstract

Introduction Extracted Titanium slag is a type of industrial solid waste produced when titanium is recovered from titanium-containing blast furnace slag using the high-temperature carbonization-low-temperature selective chlorination method. Currently, it can only be disposed of through simple stockpiling and burial, which endangers both the environment and human health. The use of titanium slag to prepare microcrystalline glass with excellent physical and chemical properties is of great significance for the utilization of solid waste resources and the improvement of environmental pollution.

Raw material components and heat treatment systems have a significant impact on the microstructure and mechanical properties of glass ceramics. The current work is based on the chemical composition of titanium slag. high-performance glass-ceramics were prepared by melting sintering method by adding quartz tailings to increase SiO₂ content. Our study examines how the acidity coefficient (M_k) and sintering temperature affect the crystallization, microstructure, physical and chemical properties of microcrystalline glass. Additionally, we reveal the composition of the physical phase of glass ceramics made from titanium slag and

the evolution of crystallization. These findings provide a technical foundation for the synergistic treatment of various solid wastes in the preparation of glass ceramics.

Methods Titanium slag and quartz tailings were prepared, combined, ball milled, and sieved accordingly. The required raw materials were weighed exactly, put into a corundum crucible, heated until the glass liquid melted and clarified. The liquid was then quickly dumped into water, to form glass particles, following a procedure of drying, ball milling, and sieving. The basic glass powder and PVA solution were uniformly mixed before being placed in a press-bar mold and pressed into blank samples, which were then sintered to produce glass ceramics sheet samples.

The chemical composition of the raw materials was evaluated using X-ray fluorescence spectrometry. A thermal analyzer was used to perform the DSC analysis simultaneously. An X-ray diffractometer was used to conduct physical phase analysis on raw materials and glass ceramics samples. The microstructure of the glass ceramics samples was observed using a scanning electron microscope (SEM), and their microscopic composition was analyzed using an energy dispersive-X-ray spectrometer (EDS).

According to the principle of Archimedes, the bulk density and water absorption of each glass-ceramic sample were measured. The bending strength of glass-ceramics was tested by GB/T4741—1999 three-point bending method. JC/T 2097—2011 industrial microcrystalline plate was used to test the acid etching amount of microcrystalline glass.

Results and discussion The morphology investigation reveals that the samples' sintering or fusing steadily improves with an increase in M_k under the same temperature settings. At point of $M_k=2.4$, the sample begins to soften and distort, whereas at $M_k=2.7$, it looks to froth.

The XRD spectra of the glass ceramics samples demonstrate that the type and amount of the early crystalline phases vary when the Mand sintering temperature increases. Increasing the heat treatment temperature enhances the intensity of the diffraction peaks of the crystalline phases in low M_k glass ceramics samples. At the same sintering temperature, the content of anorthite in glass ceramics samples rises with increasing M_k , while the content of diopside increases in low M_k and decreases in high M_k .

The surface and cross-section micro-morphology of the glass ceramics samples demonstrates that the sintering temperature is too low and the materials do not attain the sintered state at lower temperature. With the same M_k , the number of holes in the samples decreases with increasing sintering temperature. As the sintering temperature rises, big closed holes become easier to develop.

The features of the glass ceramics samples, together with the results of XRD spectra and SEM analysis, show that Flexural strength and bulk density are mainly related to the type of crystalline phase, crystal content, and appropriately increase the sintering temperature. M_k is conducive to the growth of tremolite and calcium feldspar crystals in the billet, and it also benefits exclusion of porosity, so that the glass ceramics can form a flatter surface, and show higher mechanical-strength, thus to improve the sample's densification, flexural strength, acid resistance, and reduce water absorption as well. At higher acidity coefficients, increasing the SiO_2 content in the base glass causes an increase of the liquid phase, which is beneficial for filling pores, reducing the water absorption capacity of glass ceramics, and improving corrosion resistance under acidic conditions.

Conclusions With the increase of M_k and sintering temperature, the type and quantity of crystalline phases of glass ceramics samples will undergo high-temperature physical phase reconstruction. Within a certain temperature range, the increase of sintering temperature can promote the growth of crystals in glass ceramics and the intensity of the diffraction peaks of crystalline phases. However, there exists a moderate temperature, above which the transformation of the crystalline phase shows different behavior, that is, low M_k favors the growth of diopside in glass ceramics, while high M_k promotes the formation of anorthite. When the M_k and the sintering temperature are both low, the glass ceramics samples are not completely sintered. This conditions for crystal growth and exclusion of pores are not sufficient. When the M_k and the sintering temperature increase simultaneously, the liquid phase appears in the matrix, which benefits the growth procedure of crystals to form a fixed crystal skeleton. When the sintering temperature is too high or the M_k is too high, the glass matrix begins to melt, and the phenomenon of overcooking occurs, which leads to an increase in the glassy phase and the expansion of pores, resulting in a strong and solid crystal skeleton. The expansion of pores makes the disjointed circular pores in the glass ceramics samples gradually increase. At $M_k=1.5$ and sintering temperature of 1 190 °C, the produced material shows a water absorption rate of 0.07%, bulk density of 3.05 g/cm³, acid resistance of 96.6%, flexural strength of 144 MPa, which fully meet the requirements of industrial glass ceramics panels.

Keywords titanium slag extraction; glass-ceramics; acidity coefficient; sintering temperature