

包钢高炉渣制备 微晶玻璃的析晶行为

BAOGANG GAOLUZHA ZHIBEI WEIJING BOLI DE XIJING XINGWEI

王艺慈 著



冶金工业出版社
Metallurgical Industry Press

包钢高炉渣制备 微晶玻璃的析晶行为

王艺慈 著

北 京

冶金工业出版社

内 容 提 要

包钢高炉渣同时含有 CaF_2 、 RE_xO_y 、 K_2O 、 Na_2O 、 TiO_2 等特殊组分, 属世界独有, 使得高炉渣制备微晶玻璃的析晶行为变得较为复杂, 普通高炉渣制备微晶玻璃的理论对于包钢高炉渣并不完全适用且存在较大的局限性。本书设计了以辉石类晶体 (主要为辉石和透辉石) 为主晶相的 $\text{CaO-SiO}_2\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3$ 系基础玻璃配方, 采用差热分析 (DTA)、X 射线衍射 (XRD)、矿相显微镜观察及扫描电镜能谱分析 (SEM) 相结合的研究手段, 对包钢高炉渣矿物组成及特殊组分赋存状态、高炉渣中特殊组分对玻璃析晶行为的综合影响、单一晶核剂对基础玻璃析晶行为的影响、复合晶核剂的选择及优化、熔融法制备微晶玻璃热处理制度的优化及基础玻璃的析晶动力学等问题进行了系统研究。

本书可供冶金资源综合利用及材料开发、制备领域的科学研究人员、技术人员参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

包钢高炉渣制备微晶玻璃的析晶行为/王艺慈著. —北京: 冶金工业出版社, 2014. 1

ISBN 978-7-5024-6454-7

I. ①包… II. ①王… III. ①包头钢铁公司—高炉渣—微晶玻璃—研究 IV. ①TF534

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2014) 第 001930 号

出 版 人 谭学余

地 址 北京北河沿大街嵩祝院北巷 39 号, 邮编 100009

电 话 (010)64027926 电子信箱 yjchs@cnmip.com.cn

责任编辑 王 优 美术编辑 彭子赫 版式设计 孙跃红

责任校对 郑 娟 责任印制 张祺鑫

ISBN 978-7-5024-6454-7

冶金工业出版社出版发行; 各地新华书店经销; 北京百善印刷厂印刷

2014 年 1 月第 1 版, 2014 年 1 月第 1 次印刷

148mm×210mm; 4.5 印张; 131 千字; 131 页

26.00 元

冶金工业出版社投稿电话: (010)64027932 投稿信箱: tougao@cnmip.com.cn

冶金工业出版社发行部 电话: (010)64044283 传真: (010)64027893

冶金书店 地址: 北京东四西大街 46 号 (100010) 电话: (010)65289081 (兼传真)

(本书如有印装质量问题, 本社发行部负责退换)

序

包钢高炉主要采用白云鄂博矿作为炼铁原料，高炉渣中同时含有 CaF_2 、 RE_xO_y 、 K_2O 、 Na_2O 等特殊成分，且稀土中含有钍 (Th) 这种放射性元素。近年来，包钢高炉渣中钍含量已降至 0.03% 以下，为其综合利用创造了条件。目前，包钢高炉渣主要用来生产附加值较低的矿渣水泥，而利用高炉渣制备高附加值的微晶玻璃是高效利用包钢高炉渣的新途径。

王艺慈副教授长期以来一直从事冶金领域的教学与科研工作，致力于炼铁原料及冶金资源综合利用方面的研究。她结合自身近年来的科学研究与实践，撰写了多篇关于包钢高炉渣制备微晶玻璃方面的学术论文，在国内外专业刊物上发表，并在此基础上系统总结、字斟句酌，编写了这本《包钢高炉渣制备微晶玻璃的析晶行为》。全书行文流畅、条理清楚，以包钢高炉渣及石英砂天然矿物为主要原料，通过加入 Cr_2O_3 、 CaF_2 、 P_2O_5 、 Fe_2O_3 等不同晶核剂，采用熔融法制备了 $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系微晶玻璃，并分析了玻璃的析晶过程，探讨了晶核剂种类和数量对玻璃析晶行为的影响；通过改变基础玻璃配方中高炉渣的配比，分析高炉渣带入的 CaF_2 、 RE_xO_y 、 K_2O 、 Na_2O 、 TiO_2 等特殊组分对玻璃析晶行为、微晶玻璃显微结构和性能的影响；通过考查不同热处理条件下所制得的微晶玻璃试样的显微结构和性能，确定了最佳的晶化温度、晶化时间等热处理制度工艺参数，研制出性能良好的微晶玻璃。在本书中，王艺慈副教授针对包钢高炉渣制备微晶玻璃的

析晶行为，提出了一些新的观点和方法，丰富和完善了高炉渣微晶玻璃制备理论，可为最终实现包钢高炉渣微晶玻璃制备的工业化生产提供基础信息和理论依据，同时也为利用冶金炉渣制备高附加值材料领域做出了应有的贡献。

相信本书的出版将对从事冶金资源综合利用及材料开发和制备领域工作的人们具有参考价值 and 指导意义。

北京科技大学教授，博士生导师



2013 年 9 月 10 日于北京

前 言

高炉渣是高炉生产的主要副产品，按照我国生铁年产量 46944 万吨计算，产渣量可达 14000 万吨。高炉出渣温度可达 1400℃ 以上，每吨渣含有相当于 60kg 标准煤的热量。因此，做好高炉渣的综合利用和余热回收，是钢铁行业节能降耗、实现绿色生产的有效途径。目前，国内高炉渣主要用于生产水泥和矿渣微粉，该途径存在投资大、经济效益低、熔渣的焓不能有效利用等诸多缺点。

高强、高档、高附加值的微晶玻璃，在建筑、装饰和工业上可作为耐磨、耐腐蚀、耐高温、电绝缘等材料，具有极为广阔的市场前景。建筑微晶玻璃的原始玻璃组成与高炉渣组成相近，基本上属于 $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系统。国内外科学家长期研究发现，以高炉渣为主要原料，添加适当的辅助原料，可以生产性能优良的矿渣微晶玻璃，且生产过程无再次污染，产品市场供不应求。因此，利用高炉渣制备微晶玻璃，对于提高钢铁废渣的利用率和附加值、增加企业经济效益、减轻环境污染具有重要的意义。

包钢利用白云鄂博铁矿冶炼生铁产生的高炉渣的特点为：同时含有 CaF_2 、 RE_xO_y 、 K_2O 和 Na_2O 等特殊成分，其中 RE_xO_y 含量为 3% ~ 7%；且稀土中含钍（Th）， ThO_2 含量为 0.03% ~ 0.08%，一般放射性高于《建筑材料用工业废渣放射性物质限制标准》中的要求。因此，包钢高炉渣自建厂以来未能充分利用，现已堆积 3000 多万吨，占地面积近 4km^2 ，今后还将以每年 200 ~ 300 万吨的速度递增。这不仅使包钢环境负担严重，还将阻碍包钢炼铁的可持续发展。近年来，随着包钢选矿和冶炼技术的进步及对白云鄂博铁矿资源的限制性使用，包钢高炉渣的钍含量已从 0.08% 降至 0.03% 以下，为高炉渣综合利用创造了有利条件。与水泥厂的合作试验表明，掺入 30% 以下的水淬渣配制生产的矿渣

水泥,其放射性含量不超标,相当于土壤本底水平,即证明可以利用包钢高炉渣配制矿渣水泥,现已实现工业化生产。但高炉渣全部用于生产水泥是过剩的,且水泥产品附加值低。因此,开发高炉渣微晶玻璃制备技术是高效利用包钢特殊高炉渣的新途径。

目前,国内外相关研究多是针对普通高炉渣制备微晶玻璃的情况,而包钢炼铁原料白云鄂博矿是含铁、铌、稀土、氟、钾、钠等多种元素的复合矿床,在高炉冶炼过程中,一部分氟、钾、钠、稀土及放射性元素钍进入高炉渣中,这些特殊组分对高炉渣制备微晶玻璃的析晶行为产生影响。因此,普通高炉渣制备微晶玻璃的理论对于包钢高炉渣并不适用,包钢高炉渣制备微晶玻璃的析晶行为存在其特殊性。包钢高炉渣制备微晶玻璃的技术难点在于,其中特殊组分对玻璃的核化与晶化行为及所制备产品的性能存在综合影响,使得基础玻璃成分的设计、晶核剂的选择、热处理制度的确定变得较为复杂,本书针对这些难点展开系统研究。其研究成果是在“内蒙古自治区自然科学基金重大项目(2011ZD06)”和“内蒙古高校重点研究项目(NJZZ11141)”资助下完成的,为高效利用包钢特殊高炉渣探索了新的途径。

由于作者水平所限,书中不足之处,诚望读者赐教指正。

作 者

2013年9月于内蒙古科技大学

目 录

1 矿渣微晶玻璃研究概况	1
1.1 概述	1
1.2 矿渣微晶玻璃的组成和类型	3
1.2.1 矿渣微晶玻璃的组成	3
1.2.2 矿渣微晶玻璃的类型	3
1.3 矿渣微晶玻璃的发展概况	6
1.3.1 国外发展概况	6
1.3.2 国内发展概况	7
1.4 矿渣微晶玻璃主要生产工艺	10
1.4.1 熔化和热处理传统二步法	10
1.4.2 熔化和热处理改良一步法	13
1.4.3 直接冷却一步法	16
1.4.4 粉末技术与烧结法	17
1.4.5 矿渣微晶玻璃基复合材料	18
1.5 添加剂对微晶玻璃结晶性能的影响	20
1.5.1 CaF_2 对微晶玻璃析晶的影响	21
1.5.2 复合晶核剂对微晶玻璃析晶的影响	22
1.5.3 碱金属氧化物 Na_2O 、 K_2O 对微晶玻璃析晶的影响	22
1.5.4 稀土氧化物对微晶玻璃析晶的影响	23
1.6 矿渣微晶玻璃发展面临的问题及应用前景	24
参考文献	26
 2 包钢高炉渣矿物组成及特殊组分赋存状态	29
2.1 包钢高炉渣的化学成分	29
2.2 包钢凝固高炉渣矿物组成及特殊组分赋存状态	30
2.2.1 岩相显微镜分析	30

2.2.2 X射线衍射分析	30
2.2.3 扫描电镜及能谱分析	33
2.3 小结	37
参考文献	37
3 基础玻璃配方设计	38
3.1 基础玻璃组成的确定	38
3.2 实验原料	38
3.3 基础玻璃的熔制	41
3.4 小结	41
参考文献	42
4 高炉渣中特殊组分对玻璃析晶行为的综合影响	43
4.1 特殊组分对基础玻璃核化、晶化温度的影响	43
4.2 特殊组分对玻璃热处理后结晶情况的影响	46
4.3 特殊组分对玻璃热处理后结晶矿物组成的影响	48
4.4 小结	52
参考文献	52
5 添加晶核剂 Cr_2O_3 时基础玻璃的析晶行为	53
5.1 添加 Cr_2O_3 后基础玻璃的核化、晶化温度	53
5.2 添加 Cr_2O_3 微晶玻璃的显微结构	54
5.3 添加 Cr_2O_3 微晶玻璃的晶相组成	55
5.4 小结	56
6 单一晶核剂对基础玻璃析晶行为的影响	57
6.1 矿渣微晶玻璃常用的晶核剂及其作用机理	57
6.2 试验方案及微晶玻璃制备工艺	59
6.2.1 试验方案	59
6.2.2 熔融法制备微晶玻璃工艺	60
6.3 晶核剂对基础玻璃核化、晶化温度的影响	62

6.3.1	CaF ₂ 对基础玻璃核化、晶化温度的影响	62
6.3.2	P ₂ O ₅ 对基础玻璃核化、晶化温度的影响	63
6.3.3	Fe ₂ O ₃ 对基础玻璃核化、晶化温度的影响	64
6.3.4	TiO ₂ 对基础玻璃核化、晶化温度的影响	65
6.3.5	Cr ₂ O ₃ 对基础玻璃核化、晶化温度的影响	66
6.4	晶核剂对热处理后试样宏观形貌的影响	67
6.5	晶核剂对热处理后试样晶相组成及显微结构的影响	72
6.6	微晶玻璃试样抗折强度分析	78
6.7	小结	79
	参考文献	79
7	基础玻璃的析晶动力学分析	81
7.1	基础玻璃的 DTA 分析	81
7.2	基础玻璃的热稳定性分析	85
7.3	晶体生长指数的计算分析	87
7.3.1	添加 2% Cr ₂ O ₃ 基础玻璃的晶体生长指数	87
7.3.2	添加 8% P ₂ O ₅ 基础玻璃的晶体生长指数	90
7.3.3	添加 8% CaF ₂ 基础玻璃的晶体生长指数	92
7.3.4	添加 6% Fe ₂ O ₃ 基础玻璃的晶体生长指数	94
7.3.5	添加 8% TiO ₂ 基础玻璃的晶体生长指数	97
7.3.6	添加 4% P ₂ O ₅ 基础玻璃的晶体生长指数	98
7.4	小结	100
	参考文献	101
8	复合晶核剂对玻璃析晶行为的影响	103
8.1	复合晶核剂的选择及优化	103
8.2	复合晶核剂对微晶玻璃抗折强度的影响	106
8.3	复合晶核剂对比对微晶玻璃晶相组成的影响	107
8.4	复合晶核剂对比对微晶玻璃显微结构的影响	108
8.5	小结	110

9 包钢高炉渣制备微晶玻璃热处理制度的优化	112
9.1 热处理制度的确定依据	112
9.1.1 试验原料	112
9.1.2 基础玻璃制备及 DTA 检测	113
9.2 热处理后试样性能的检测方法	114
9.3 一步法热处理制度的优化	117
9.3.1 一步法热处理制度的优化方案	117
9.3.2 不同升温速率下热处理试样的 SEM 分析	117
9.3.3 晶化时间对微晶玻璃显微结构及物理性能的影响 ..	119
9.4 二步法热处理制度的优化	122
9.4.1 正交实验设计	122
9.4.2 正交实验的极差分析	123
9.4.3 正交实验的方差分析	124
9.4.4 微晶玻璃的 SEM 分析	126
9.4.5 微晶玻璃物理性能的检测与分析	129
9.5 一步法与二步法热处理制度的比较	130
9.6 小结	130
参考文献	131

1 矿渣微晶玻璃研究概况

1.1 概述

对于任何制造业或能量转变过程来讲,人们不得不承认不可能实现零废弃物排放,因而循环利用世界资源和重新使用废弃物是很有必要的。回收利用就是对废弃物进行选择、分类和将其作为一种原料来生产与母材相同或相似的产品,例如在玻璃生产中使用废玻璃,如碎玻璃。本书研究的是关于重新使用矿渣废弃物来生产微晶玻璃。多种废弃物均可以用作微晶玻璃生产的原料,包括粉煤灰^[1]、锌湿法提取泥浆^[2]、钢铁炉渣^[3]、焚化炉灰和渣^[4,5]、氧化铝生产红泥、灯泡和其他玻璃生产的废弃物、电弧炉炉衬及铸造沙石。人们已经对用玻璃和陶瓷母体固定核废料进行了许多研究,并且最近开始对微晶玻璃母体在此方面的应用产生兴趣^[6]。目前多种工业废弃物已经用于生产微晶玻璃。由于这些废弃物具有不同的成分和形态,它们的处理工艺和处理条件不同,并且所生产的微晶玻璃的显微结构和性能也不尽相同。为了制得适于结晶的母体玻璃,经常需要在废料中加入添加剂。然而必须指出,在回收利用废料的数量和优化新产品性能之间总是存在着权衡关系。总之,因为主要目的是重新利用废料,所以纯物质或为了改善性能而加入的非废料添加剂的数量应尽可能少。

微晶玻璃又称为玻璃陶瓷,是将特定组成的基础玻璃,在加热过程中通过控制晶化而制得的一类含有大量微晶相和玻璃相的多晶固体材料^[7],具有优良的力学、化学、热学、光学性能,已广泛地用作结构材料和功能材料,有良好的发展应用前景。矿渣微晶玻璃是微晶玻璃的一种,可以说微晶玻璃是20世纪50年代发展起来的新型玻璃材料,而矿渣微晶玻璃则于1960年由苏联 Kitaigorodski 研制成功,并在1966年开发出第一条辊压法制备矿渣微晶玻璃的工业化生产线。随后,世界各国都积极展开了矿渣微晶玻璃的研究开发工作,我国第

一条微晶玻璃生产线于 1993 年由河南新郑艺通建材公司建成。

近 20 年来,利用工业废渣制造矿渣微晶玻璃在我国得到了迅速的发展。矿渣微晶玻璃具有较高的机械强度以及良好的耐磨性、电学性能和化学稳定性,已成为一种良好的结构材料。当前的矿渣微晶玻璃主要采用高炉渣来制造,这是因为高炉渣主要成分为 CaO 、 SiO_2 、 MgO 、 Al_2O_3 ,它是一种具有很高潜在活性的玻璃体结构材料。

电炉和转炉炼钢所得的钢渣,因其变为固态后硬度大、成分不稳定以及金属含量高,除用于铺筑高速公路外很少被利用,至今几乎成为公害。利用高炉渣制造微晶玻璃不仅有利于治理环境,而且可以大量回收利用能源。采用熔融态高炉渣制造微晶玻璃,利用熔体的热容(1400°C 时为 $1758\text{kJ}/(\text{kg}\cdot^\circ\text{C})$),不仅省去了固态炉渣所需要的粉碎作业,而且可以节约近 80% 的能源。

随着工业的发展,各种矿渣大量排放,综合利用矿渣资源,研究开发高附加值的微晶玻璃装饰材料,对节约能源、变废为宝、改善环境、提高经济效益和社会效益具有重要意义。同时,利用尾矿废渣制备微晶玻璃,可以开发出高性能、低成本的高档建筑装饰或工业用耐磨、耐腐蚀材料,既使废弃资源获得了再生,有利于环境保护,又提高了材料的技术含量和附加值。因此,矿渣微晶玻璃将成为 21 世纪的绿色环境材料,并将获得广泛应用。矿渣微晶玻璃与天然石材的性能比较如表 1-1 所示。

表 1-1 矿渣微晶玻璃与天然石材的性能比较

性能指标	矿渣微晶玻璃		大理石	花岗岩
	烧结法	熔融法		
密度/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	2.47 ~ 2.56	2.5 ~ 2.8	2.7	2.7
抗折强度/MPa	40 ~ 50	40 ~ 300	7 ~ 19	15 ~ 38
抗压强度/MPa	400 ~ 600	600 ~ 900	10 ~ 290	120 ~ 370
莫氏硬度	6 ~ 6.5	8	3 ~ 5	5.5
吸水率/%	<1	0.02 ~ 0.25	0.3 ~ 0.8	0.2 ~ 0.5

1.2 矿渣微晶玻璃的组成和类型

1.2.1 矿渣微晶玻璃的组成

矿渣微晶玻璃的制备包括两个基本过程：矿渣基础玻璃及其制品的制备与矿渣基础玻璃制品的热处理。热处理的目的是使玻璃晶化转变成微晶玻璃。但是并非所有的矿渣都适合于制造矿渣微晶玻璃。

到目前为止，已经成功用于制造矿渣微晶玻璃的有冶金矿渣（如高炉渣等），此类矿渣制得的微晶玻璃的典型化学组成（质量分数）为： SiO_2 50% ~ 60%、 Al_2O_3 6% ~ 9%、 CaO 11% ~ 13%、 MgO 3% ~ 5%、 K_2O 3% ~ 5%、 $\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ 2% ~ 8%；尾矿（如石棉尾矿、铁尾矿等）制得的微晶玻璃的较佳成分（质量分数）范围为： SiO_2 49% ~ 63%、 Al_2O_3 5.4% ~ 10.7%、 MgO 1.3% ~ 12%、 Fe_2O_3 0.1% ~ 10%、 MnO 1% ~ 3.5%、 Na_2O 2.6% ~ 5%。矿渣中一般都含有 SiO_2 、 CaO 、 Al_2O_3 、 MgO 、 R_2O 以及可以作为助熔剂、晶核剂的组分。但要制得具有所需工艺性能的微晶玻璃，还要根据需要添加一些其他组分，如石英砂、纯碱等。

1.2.2 矿渣微晶玻璃的类型

按所用的矿渣成分不同，矿渣微晶玻璃可以分为炉渣微晶玻璃和灰渣微晶玻璃等。按结晶过程中析出的主晶相种类不同，可分为以下几类。

1.2.2.1 硅灰石类矿渣微晶玻璃

硅灰石类矿渣微晶玻璃（主晶相为硅灰石 CaSiO_3 ）最有效的晶核剂是硫化物和氟化物，通过改变硫化物的种类和数量可以制备黑色、浅色和白色的矿渣微晶玻璃。其他晶核剂，如 P_2O_5 、 V_2O_5 、 TiO_2 等对该系统的作用也有相关研究。该系统玻璃中 CaO 含量对玻璃制备及制品性能有很重要的影响， CaO 含量高、 MgO 含量低有利于形成硅灰石。高 CaO 含量的玻璃宜采用浇注法成型，而低 CaO 含量的玻璃宜采用烧结法。硅灰石微晶玻璃的力学性能和耐磨、耐腐蚀

性能都比较优越, 可以作为耐磨、耐腐蚀的器件用于化学和机械工业中。微晶玻璃装饰板强度大, 硬度高, 耐候性能好, 热膨胀系数小, 具有美丽的花纹, 是用作建筑材料的理想材料。

1.2.2.2 透辉石类矿渣微晶玻璃

透辉石 $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$ 是一维链状结构, 化学稳定性和耐磨性好, 机械强度高。基本玻璃系统有 $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 、 CaO-MgO-SiO_2 、 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 等。透辉石类矿渣微晶玻璃最有效的晶核剂是氧化铬 (Cr_2O_3), 也常采用复合晶核剂, 如 Cr_2O_3 和 Fe_2O_3 、 Cr_2O_3 和 TiO_2 、 Cr_2O_3 和氟化物。 ZrO_2 、 P_2O_5 分别与 TiO_2 组成的复合晶核剂可有效促进钛渣微晶玻璃整体晶化, 成核机理皆为液相分离, 主晶相为透辉石和楣石。

由于矿渣成分的复杂性, 不易制得晶相单一的微晶玻璃。以金砂尾矿为主要原料制得了以单相透辉石固溶体 $\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Al}, \text{Fe})\text{Si}_2\text{O}_6$ 为主晶相的微晶玻璃, 其莫氏硬度达 8.2, 抗折强度为 15.5MPa, 耐磨、耐腐蚀性优越。以酸洗硼镁渣为主要原料也制得了以透辉石和透辉石与钙长石固溶体 $\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Al})(\text{Si}, \text{Al})\text{O}_6$ 为主晶相的矿渣微晶玻璃, 由于同时含有几种晶相, 使得其晶相细小均匀, 无微裂纹产生, 固溶体的形成增强了玻璃的强度, 它是性能良好的建筑饰面装饰材料, 矿渣用量达 60%。

1.2.2.3 含铁辉石类矿渣微晶玻璃

含铁辉石类矿渣微晶玻璃的主晶相为 $\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Fe})\text{Si}_2\text{O}_6\text{-Ca}(\text{Mg}, \text{Na}, \text{Al})\text{Si}_2\text{O}_6$ 固溶体或 $\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Fe})\text{Si}_2\text{O}_6\text{-CaFeSi}_2\text{O}_6$ 固溶体。

许多矿渣, 如钢渣、有色金属或黑色金属的选矿尾砂, 铁的含量相当高 ($w(\text{FeO}) + w(\text{Fe}_2\text{O}_3) > 10\%$), 如表 1-2 所示。由于其铁含量高, 制备的微晶玻璃颜色深, 使其应用范围受到了限制。从另一方面看, 富铁矿渣微晶玻璃具有大理石般的柔和感, 不易破损, 耐酸碱侵蚀, 正受到研究者的关注。如何以较低的成本生产浅颜色的微晶玻璃也是一个需要解决的难题。表 1-2 所示的钢渣在 CaO-MgO-SiO_2 系统制得了以单斜晶辉石为主晶相的矿渣微晶玻璃。玻璃组成 (质量分

数) 范围大致为: SiO_2 40% ~ 60%、 CaO 10% ~ 20%、 MgO 6.6% ~ 11.5%、 $\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ 4.2% ~ 13%, 其耐磨性、耐热性及机械强度都很好。

表 1-2 钢渣的组成 (w) (%)

组成	SiO_2	CaO	MgO	Al_2O_3	$\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$	MnO
钢渣	25 ~ 30	20 ~ 27	10 ~ 17	3 ~ 5	15 ~ 23	8 ~ 10

另外, 陈一鹏、王玉琴^[8]对钢渣微晶玻璃进行了研究和分析, 他们设计的钢渣微晶玻璃与国内外矿渣微晶玻璃的技术指标见表 1-3。

表 1-3 设计的钢渣微晶玻璃与国内外矿渣微晶玻璃的技术指标

性能指标		设计微晶玻璃	国内先进数据	国外数据
抗压强度/MPa		880	802	210 (英), 650 (苏)
抗冲击强度/ $\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$		2.6	3.9	3 ~ 4
显微硬度/MPa		7257	7453	7865
耐磨度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$		0.057	0.2	0.02
耐酸性 /%	H_2SO_4 20%	98.54	96 ~ 98	
	H_2SO_4 6% ~ 98%	99.43	99.5 ~ 99.7	99.15 ~ 99.90
耐碱性 /%	NaOH 20%	98.90		73 ~ 82 (NaOH 35%)
	NaOH 98%	98.10		
主晶相		透辉石	辉石、硅灰石	硅灰石、方石英 (日)
析晶温度范围/ $^{\circ}\text{C}$		720 ~ 900	700 ~ 1250	
线膨胀系数/ $\times 10^{-6} \text{K}^{-1}$		9.81 (20 ~ 800 $^{\circ}\text{C}$)	9.63 (800 $^{\circ}\text{C}$)	8.6 ~ 9.8 (100 ~ 600 $^{\circ}\text{C}$)
体积电阻率/ $\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$		9.4×10^{11}	2.4×10^{13}	
介电常数/ $\text{F} \cdot \text{m}^{-1}$		1.3 ~ 8.05	7.9 ~ 8.3	
软化点/ $^{\circ}\text{C}$		980		950 (苏), 695 ~ 735 (日)

1.2.2.4 镁橄榄石类微晶玻璃

镁橄榄石类微晶玻璃的主晶相为镁橄榄石 Mg_2SiO_4 。镁橄榄石具有较强的耐酸碱腐蚀性、良好的电绝缘性、较高的机械强度和由中等到较低的热膨胀系数等优越性能,基本系统是 $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 。在 $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系统中,一定组成的玻璃经过正确的热处理,也可以像 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系统那样,获得具有天然大理石外观的材料。以镁橄榄石为主晶相,基础玻璃组成(质量分数)范围为: SiO_2 45% ~ 68%、 Al_2O_3 14% ~ 25%、 MgO 8% ~ 16%、 ZnO 0 ~ 10%、 Na_2O 10% ~ 22%,成型温度低于 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系统,适合于工业性大规模生产。制品的耐酸碱碱性、抗弯强度、硬度、抗冻性等均比天然大理石和花岗岩优越。加入适量的着色剂,如 CuO 、 NiO 、 CdO 、 Fe_2O_3 等,可以制得各种颜色的微晶玻璃大理石。

1.2.2.5 长石类矿渣微晶玻璃

钙长石和钙黄长石也是矿渣微晶玻璃中常有的晶相。以炼钢矿渣制得以下组成的矿渣微晶玻璃(质量分数): SiO_2 40.2% ~ 46.2%、 Al_2O_3 37.5% ~ 9.1%、 CaO 38.7%、 MgO 3.7% ~ 7.7%、 Fe_2O_3 0.2% ~ 0.3%、 MnO 0.3% ~ 0.8%、 R_2O 1.0% ~ 5.0%、 ZnO 2% ~ 6%、 S 0.4% ~ 1.0%,主晶相是以黄长石为基础的固溶体。

1.3 矿渣微晶玻璃的发展概况

1.3.1 国外发展概况

矿渣微晶玻璃于 20 世纪 60 年代由苏联在实验室条件下首先研制成功,并生产出可满足工业和建筑需要的微晶玻璃制品。此时采用的矿渣主要为高炉渣,成型方法以压延法和压制法为主,并对以硫化物和氟化物为晶核剂的作用和原理进行了深入的研究。

早在 20 世纪 60 年代,苏联就首先在世界上建成了年产 50 万平方米压延高炉渣微晶玻璃的生产线,随后又建设了若干条生产线,几十年来生产了大量的微晶玻璃产品,广泛应用于莫斯科经济成就展览