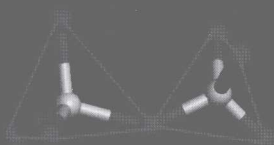


矿渣微晶玻璃材料 设计与计算

KUANGZHA WEIJING
BOLI CAILIAO SHEJI YU JISUAN

张培新 文岐业 朱才镇 等著



73



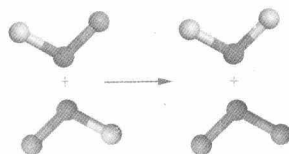
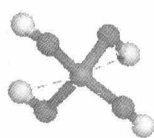
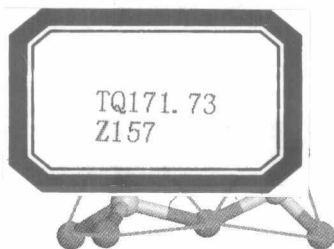
化学工业出版社

矿渣微晶玻璃材料 设计与计算

KUANGZHA WEIJING
BOLI CAILIAO SHEJI YU JISUAN

张培新 文岐业 朱才镇 等著

-19



化学工业出版社

· 北京 ·

TQ171.73
Z157

图书在版编目 (CIP) 数据

矿渣微晶玻璃材料设计与计算/张培新, 文岐业, 朱才镇等著.
北京: 化学工业出版社, 2010.5

ISBN 978-7-122-07935-0

I. 矿… II. ①张…②文…③朱… III. 人工智能-应用-矿渣-
微晶玻璃 IV. TQ171.73-39

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2010) 第 041515 号

责任编辑: 常 青

文字编辑: 冯国庆

责任校对: 蒋 宇

装帧设计: 王晓宇

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 刷: 北京永鑫印刷有限责任公司

装 订: 三河市宇新装订厂

720mm×1000mm 1/16 印张 11¼ 字数 183 千字 2010 年 5 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 49.00 元

版权所有 违者必究

本书撰写人员

张培新

文岐业

朱才镇

高 利

任祥忠

自 20 世纪 50 年代光敏微晶玻璃发明以来,这种以控制玻璃结晶的方法制造的玻璃结晶材料(称微晶玻璃或玻璃陶瓷)在理论研究和工艺实践方面都取得了巨大的进展。特别是矿渣微晶玻璃研制成功后,微晶玻璃在工业应用上也取得了很大的进展。矿渣微晶玻璃是目前为止在微晶玻璃中品种最多、数量最大的产品,成为国内外社会可持续发展和推动清洁生产的优先开发项目。在我国,矿渣微晶玻璃被列为国家资源综合利用行动的战略发展重点和环保治理重点,被称为跨世纪的新材料。然而,由于微晶玻璃组成、结构和性能关系的复杂性,其研发主要还是依靠试行-错误法(“炒菜法”),效率低下。因此,我们深感有必要总结矿渣微晶玻璃生产的理论和实际,借助计算机技术,开发矿渣微晶玻璃材料设计专家系统,使材料设计上升到智能化的水平。

本书通过归纳微晶玻璃系统的基本理论和已有知识,结合国内外发展趋势尤其是在该领域近二十年的研究成果,对微晶玻璃材料设计方法和技术进行了较为系统的介绍,详细描述了专家系统、人工神经网络以及分子动力学模拟等先进的人工智能技术在微晶玻璃设计过程中的具体应用,力求构成一个融合多种技术的微晶玻璃设计人工智能系统。全书由三大部分组成:第 1 章是微晶玻璃和矿渣微晶玻璃发展的基本情况;第 2~8 章是基于人工神经网络的专家系统在微晶玻璃设计中的应用;第 9、10 章是微晶玻璃的分子动力学模拟计算。

本书是国内外描述矿渣微晶玻璃材料设计和计算的第一本书。其特点在于,结合矿渣微晶玻璃组成、结构和性能之间的关系,介绍了利用多种现代材料设计手段进行多维非线性复杂系统的设计和优化过程,涉及“从上到下”和“从下到上”,从微观参数到宏观性能,从分子动力学模拟计算到神经网络“黑箱”计算的综合性材料设计和研究方法。在内容结构体系上,以材料设计专家系统作为主线,深入浅出地介绍了各种新型技术的原理、构建及其与专家系统的融合。本书旨在为从事复杂材料系统研究的科研和工程技术人员提供可以借鉴的重要理论、方法和技术手段,促进矿渣微晶玻璃等新材料的研制由传统“炒菜法”向优化设计的深层次转化。

笔者从事矿渣微晶玻璃研究开发工作近 20 年,主持和完成了包括国

国家自然科学基金（50674068、50974090、29761001）、广东省自然科学基金（021289）、广西科学基金（0135020）及深圳市基础研究计划重点项目（JC200903120029A）在内的多项研究课题，本书也是有关成果的归纳和总结。

笔者再次向本书所有参考文献的原作者致谢。

本书由深圳大学学术出版基金资助出版。

限于水平，书中难免存在疏漏和不妥，敬请同行和读者批评指正。

著者

2010年1月于深圳大学

目录

CONTENTS

第1章 绪论 1

1.1 矿渣微晶玻璃概述 1

1.1.1 矿渣微晶玻璃研究的历史和现状 1

1.1.2 矿渣微晶玻璃的组成和分类 3

1.1.3 矿渣微晶玻璃结构及性能 6

1.1.4 矿渣微晶玻璃的发展趋势 7

1.1.5 我国矿渣微晶玻璃研究与国外状况比较 8

1.1.6 开发矿渣微晶玻璃的意义 8

1.2 材料设计 9

1.2.1 材料设计的含义 9

1.2.2 材料设计的发展阶段 9

1.2.3 材料设计的最新发展趋势 10

1.2.4 材料设计的方法与途径 11

1.2.5 材料设计思想在无机非金属材料中的应用 14

1.2.6 矿渣微晶玻璃材料设计的现状 15

1.2.7 矿渣微晶玻璃神经网络专家系统开发的意义 16

1.3 建立矿渣微晶玻璃专家系统的基本思路 17

参考文献 18

第2章 矿渣微晶玻璃专家系统设计 20

2.1 专家系统简介 20

2.1.1 专家系统定义 20

2.1.2 专家系统发展简况 20

2.1.3 专家系统的基本设计思想 21

2.1.4 专家系统的功能和结构 22

2.1.5 建造专家系统的步骤 24

2.2 人工神经网络及其特点 25

2.3 专家系统和神经网络的特点和相互结合 26

2.4 矿渣微晶玻璃材料设计专家系统的设计 30

2.4.1 矿渣微晶玻璃专家系统的设计思路·····	30
2.4.2 矿渣微晶玻璃神经网络专家系统的特点·····	31
2.5 专家系统功能模块划分·····	32
2.5.1 材料设计子系统·····	32
2.5.2 数据库管理系统·····	33
2.5.3 学习子系统·····	34
2.5.4 设计效果预测子系统·····	34
2.5.5 解释子系统·····	35
2.6 小结·····	35
参考文献·····	35

第3章 数据库管理系统····· 37

3.1 引言·····	37
3.2 知识的表示方法·····	37
3.2.1 知识及其表示·····	37
3.2.2 产生式规则表示法·····	38
3.2.3 神经网络表示法·····	43
3.3 数据库的构建·····	43
3.3.1 数据库的构建工具和数据收集·····	43
3.3.2 矿渣微晶玻璃实例库的数据结构·····	43
3.3.3 材料实例库的功能及其应用·····	45
3.3.4 其他数据库·····	46
3.4 小结·····	48
参考文献·····	48

第4章 矿渣微晶玻璃神经网络模型····· 49

4.1 人工神经网络简介·····	49
4.1.1 人工神经网络的发展·····	49
4.1.2 神经网络的特征·····	50
4.2 人工神经网络的结构·····	51
4.3 前馈神经网络及其学习算法·····	53
4.3.1 BP 算法基本思想·····	53
4.3.2 网络的训练·····	54

4.4	矿渣微晶玻璃神经网络模型建立及其功能	56
4.5	神经网络效果检验	58
4.5.1	样本集 1 的训练	59
4.5.2	样本集 2 的训练	59
4.5.3	样本集 3 的训练	62
4.6	虚拟样本技术	65
4.6.1	矿渣微晶玻璃虚拟样本技术的基本概念	65
4.6.2	虚拟样本的构建	67
4.6.3	虚拟样本对神经网络预测能力的影响	67
4.6.4	虚拟样本对神经网络“过拟合”现象的影响	69
4.7	小结	72
	参考文献	72
第 5 章	类比设计模块	74
5.1	引言	74
5.2	类比设计的基本原理	74
5.2.1	类比概述	74
5.2.2	常用的几种类比方法	75
5.2.3	属性类比	75
5.3	类比设计的一般模式	76
5.4	矿渣微晶玻璃类比因素分析	77
5.5	类比关系准则	79
5.6	冲突消解	80
5.7	类比设计模块的建立和效果检验	81
5.8	小结	84
	参考文献	84
第 6 章	矿渣微晶玻璃专家知识和经验设计	86
6.1	矿渣微晶玻璃专家知识	86
6.1.1	基础玻璃组成	86
6.1.2	主晶相	88
6.1.3	成型方法	89
6.1.4	微晶玻璃的晶化制度	90

6.2 经验设计模块的建立和效果检验·····	90
6.2.1 经验设计的基本思路 and 实现方法·····	90
6.2.2 冲突消解·····	92
6.2.3 经验模块的应用和效果检验·····	92
6.3 小结·····	94
参考文献·····	94
第7章 系统控制模型 ·····	96
7.1 矿渣微晶玻璃专家系统推理方法·····	96
7.2 推理控制策略·····	100
7.2.1 规则激活·····	101
7.2.2 冲突消解·····	102
7.2.3 知识的“组合爆炸”问题·····	102
7.3 解释策略·····	103
7.3.1 预制文本法·····	103
7.3.2 执行跟踪法·····	104
7.4 小结·····	105
参考文献·····	105
第8章 矿渣微晶玻璃材料设计系统 ·····	106
8.1 材料设计系统整体框架·····	106
8.1.1 材料设计系统主页·····	106
8.1.2 权限验证系统·····	107
8.2 在线咨询界面·····	107
8.3 神经网络·····	109
8.4 分子动力学模拟·····	109
8.5 专家系统界面·····	109
8.6 矿渣微晶玻璃材料设计系统的应用·····	110
8.6.1 材料设计过程·····	110
8.6.2 人工神经网络预测·····	111
8.6.3 参数优化·····	114
8.7 小结·····	115
参考文献·····	115

第9章 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系微晶玻璃分子动力学模拟 ... 116

9.1 分子动力学模拟概述	116
9.1.1 初始构型	117
9.1.2 初始速度	117
9.1.3 周期边界条件	117
9.1.4 截断	118
9.1.5 温度的控制	118
9.1.6 MD 势函数	119
9.1.7 相关算法	120
9.2 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系微晶玻璃分子动力学模拟	121
9.2.1 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系玻璃的结构	122
9.2.2 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系玻璃的分子动力学模拟过程	123
9.2.3 模拟结果与分析	125
9.3 小结	133
参考文献	133

第10章 $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系微晶玻璃分子动力学模型 ... 139

10.1 堇青石结构	140
10.2 理论计算方法	143
10.3 Hartree-Fock 方法	144
10.4 赝势方法	144
10.5 密度泛函理论	145
10.6 $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系微晶玻璃分子动力学模型	148
10.6.1 BMH 模型	148
10.6.2 core-shell 模型	152
10.6.3 PartialQ 模型	156
10.7 结构计算	160
10.7.1 Si 和堇青石晶体结构的计算	160
10.7.2 非晶态结构的计算	161
10.8 小结	167
参考文献	168

第1章

绪论

1.1 矿渣微晶玻璃概述

矿渣微晶玻璃是以冶金渣、尾矿等工业废渣及天然矿物为主要原料,引入一定量的晶核剂、助熔剂等辅助原料,经配料、熔化、成型、结晶、退火等工序制成的一种微晶材料。自20世纪50年代Stookey发明光敏微晶玻璃以来^[1],这种以控制玻璃结晶的方法制造的玻璃结晶材料(称微晶玻璃或玻璃陶瓷)在理论研究和工艺实践方面都取得了巨大的进展。特别是矿渣微晶玻璃在前苏联首先研制成功后,微晶玻璃在工业应用上也取得了很大的进展。矿渣微晶玻璃是目前为止在微晶玻璃中品种最多、数量最大的产品。在作为结构、工业和建筑用材料上已经取得工业化的应用。

1.1.1 矿渣微晶玻璃研究的历史和现状^[1~4]

矿渣微晶玻璃于1959年由前苏联在实验室条件下首先研制成功,并在20世纪60年代生产出可供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,对以硫化物和氟化物为晶核剂的作用和原理做了富有成果的研究。20世纪70年代,美国、日本、英国等也进行了开发研究并实现了炉渣微晶玻璃的工业化生产。此后各国材料科学家探索了不同类型的炉渣对玻璃制备,晶核剂选择,玻璃结晶能力的影响。在晶核剂的使用上开始着重注意用氧化物作晶核剂, ZrO_2 、 P_2O_5 、 ZnO 、 Cr_2O_3 、 TiO_2 、 MnO_2 、磁铁矿等都被研究作为晶核剂,复合晶核剂也开始得到研究和应用。1974年日本以烧结法生产出新型的微晶玻璃大理石,这种不同于传统玻璃生产的新方法扩大了微晶玻璃基础组成的选择范围并使微晶玻璃产品更加多样化。20世纪80年代我国在微晶玻璃的研究也蓬勃发展起来,并在随后的20多年里对矿渣微晶玻璃的原料选择、晶核剂应用、热处理制度、成型方法、玻璃分相以

及玻璃成分、结构、性能的关系都做了大量的研究,各种各样的炉渣、粉煤灰、金属尾矿等都被用来研制微晶玻璃。此外,一批国内企业纷纷加入微晶玻璃的研制工作,着重从矿渣微晶玻璃主晶相的结构与性能出发,研究不同主晶相矿渣微晶玻璃的矿渣成分、晶核剂、制备方法、结晶特性和使用性能,以满足产业化的需要。表 1-1 列出了国内主要企业的研发情况。在矿渣微晶玻璃的应用上拓展到了包括建筑、化工、采矿、冶金、电工在内的许多领域。工业化生产也取得了一定发展。几篇优秀的综述分别从已应用的工业废渣^[5,6]、制备方法^[7]、晶核剂的选择和使用^[8]等方面,详细介绍了我国近年来矿渣微晶玻璃的研究与发展,并对矿渣微晶玻璃的发展趋势和待解决的问题作了探讨。

表 1-1 国内微晶玻璃主要生产企业一览^[9]

企业名称	产品种类	产品规格	应用领域
德大陶瓷有限公司	各类微晶玻璃	涵盖了从 23mm×23mm 至 1200mm×1800mm 等不同规格 400 多个花色品种	建筑装饰材料
广东省云浮市创展微晶石有限公司	微晶石	各种规格的无孔微晶石、通体微晶石	建筑装饰材料
佛山市鹰田陶瓷有限公司	微晶石	无孔微晶石、通体微晶石、水晶白微晶石等	洁具、装饰用材
广东强兴微晶石有限公司	工业微晶石		洁具、橱柜、装饰用材
晶牛集团	压延、浮法微晶板材	压延板材厚度为 10~20mm,电子、航天板材规格:厚度为 3~10mm	工业、建筑装饰;电磁炉面板、航天应用材料
江苏华华润集团	微晶板材		装饰板材料
温州市康尔微晶器皿有限公司	微晶玻璃、微晶制品		洁具、装饰用材
鸿昌电子	微晶玻璃制品		洁具、装饰用材
微晶玻璃(东莞)有限公司	微晶玻璃板	黑色微晶玻璃 800mm×630mm 以内的规格、微晶玻璃凹锅	洁具、装饰用材
北京晶雅石科技有限公司	微晶玻璃陶瓷复合板		装饰用材
阳光普照玻璃实业有限公司	压延微晶玻璃		洁具、装饰用材
天津建材国际	微晶玻璃材料		装饰用材
新疆锦泰微晶材料责任有限公司	微晶玻璃装饰用板材		装饰用材

1.1.2 矿渣微晶玻璃的组成和分类

(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,即首先制备矿渣玻璃及其制品,随后将制品热处理,使玻璃晶化而转变成微晶玻璃^[4]。为达到形成玻璃和控制析晶的目的,矿渣微晶玻璃的组分一般应含有一定的玻璃形成剂 SiO_2 、 Al_2O_3 、 B_2O_3 等。同时为使玻璃易于析晶或分相,微晶玻璃组分中还应含有具有小离子半径,大场强的 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 等^[5],以及作为晶核剂的 Cr_2O_3 、 TiO_2 、磁铁矿等。此外为了形成期望的晶相,玻璃组成中还必须包含适当的组成该晶相的成分,如制备以硅灰石 (CaSiO_3) 为主晶相的矿渣微晶玻璃必须含有较多的 CaO 等。因此,并非所有的矿渣都适合于制造矿渣微晶玻璃。

到目前为止,已经成功地用于制造矿渣微晶玻璃的有:冶金渣(如高炉渣、平炉渣等),此类矿渣制得的微晶玻璃典型的化学组成为^[4] 49%~63% SiO_2 、5.4%~10.7% Al_2O_3 、22.9%~29.6% CaO 、1.3%~12% MgO 、0.1%~10% Fe_2O_3 、1%~3.5% MnO 、2.6%~5% Na_2O ;尾矿(如石棉尾矿、铁尾矿等),较佳的成分范围为^[7] 50%~60% SiO_2 、6%~9% Al_2O_3 、11%~13% CaO 、3%~5% MgO 、3%~5% K_2O 、2%~8% ($\text{FeO}+\text{Fe}_2\text{O}_3$);灰渣(如粉煤灰、煤渣等)以及某些岩石或岩土尾砂(如玄武岩、高岭土等)。它们一般都含有 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的组分如石英砂、纯碱等。

能够形成微晶玻璃的组成有一定的范围限制,对基础组分的选择要遵循以下原则^[4,8]:①具有较好的熔制特性,如熔制温度不能过高,组成中挥发成分不能过高以保持组分的稳定性等;②具有较好的操作特性,如析晶上限要低于成型温度,基础玻璃在熔化和热处理过程中不分层,在热处理温度以下不失透,而在热处理过程中易于析晶,析晶过程中变形小,保证能析出符合要求的晶相等;③对矿渣微晶玻璃,还要求配方中要有允许波动范围以适应工业生产中废渣成分波动、熔制挥发等因素的影响以及能够尽可能多地引入矿渣。因此,对不同的矿渣成分、成型方法、热处理制度及期望的主晶相等,都对应不同的玻璃成分范围。

(2) 矿渣微晶玻璃的类型

按所用的矿渣成分来分,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,可分为以下几类。

① 灰石矿渣微晶玻璃,主晶相为硅灰石。

硅灰石(β - CaSiO_3)具有典型的链状结构,抗弯强度、抗压强度较高,热膨胀系数较低。 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 是硅灰石类微晶玻璃的基本系统。硅灰石类微晶玻璃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^[10]。其他晶核剂如 P_2O_5 、 V_2O_5 、 TiO_2 等对该系统的作用也有研究^[11,12]。该系统玻璃 CaO 含量对玻璃制备和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 含量玻璃宜采用浇注法成型,而低 CaO 含量的玻璃宜采用烧结法成型。

利用 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系统在高硅区只发生表面析晶而不整体析晶的析晶性能,在不加入晶核剂的情况下采用烧结法可制得性能优良的微晶玻璃大理石或微晶玻璃花岗岩等装饰板^[13]。赵前等^[14]分析了基础玻璃中各组分对 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-R}_2\text{O-ZnO}$ 系统烧结微晶玻璃装饰板生产的影响,并指出合适的玻璃基础组成范围为(质量分数):12%~20% CaO 、4%~10% Al_2O_3 、55%~65% SiO_2 、4%~10%($\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$)、1%~5% B_2O_3 、2%~10% BaO 、2%~10% ZnO 。加入适量的硒粉及镉红为着色剂可制得颜色纯正的红色微晶玻璃装饰板。

以硅灰石为主晶相的微晶玻璃在热处理过程中,当晶化温度高于1150℃时会发生由 β - CaSiO_3 向 α - CaSiO_3 的转变,并随着温度的升高转变加剧,导致玻璃性能的恶化。因此晶化温度在1080~1120℃比较合适。

硅灰石微晶玻璃的力学性能,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。

② 辉石类微晶玻璃,主晶相为透辉石 $[\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2]$ 。

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。辉石类矿渣微晶玻璃最有效的晶核剂是氧化铬,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,主晶相为透辉石和榍石^[15]。辉石晶化能力高,其趋向于全面的同结晶的性质,使得各种阳离子轻易地构筑成晶格,因此对于合成辉石矿渣微晶玻璃来说可以采用各种组成的矿渣。

由于矿渣成分的复杂性,不易制得晶相单一的微晶玻璃。而辉石类晶体属链状结构,其单链结构是以 $[Si_2O_6]^{4-}$ 为结构单元的无限长链,透辉石中的 Mg^{2+} 经常可以被 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Ni^{2+} 等取代而形成固溶体,利用这个特性同样可以得到性能优异的制品。以金沙尾矿为主要原料制得了以单相透辉石固溶体 $Ca(Mg, Al, Fe) [Si_2O_6]$ 为主晶相的微晶玻璃,莫氏硬度达 8.2,抗折强度为 1520.27MPa,耐磨、耐腐蚀性优越^[11]。采用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 $Ca(Mg, Al)(Si, Al)O_6$ 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,是性能良好的建筑饰面装饰材料。矿渣用量达 60%^[16]。

③ 含铁辉石类矿渣微晶玻璃,主晶相为 $Ca(Mg, Fe)Si_2O_6$ - $Ca(Mg, Na, Al)Si_2O_6$ 固溶体或 $Ca(Mg, Fe)Si_2O_6$ - $CaFeSi_2O_6$ 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($FeO+Fe_2O_3>10\%$),见表 1-2。这类矿渣若除铁后使用,不仅增加了生产和工艺的复杂性,而且也大大降低了矿渣的利用率。辉石的大规模同晶趋向可以使各种阳离子轻易进入晶格。据此可制备含铁辉石矿渣微晶玻璃。含铁辉石组成玻璃最适宜的晶核剂是 Cr_2O_3 , Cr_2O_3 和氧化铁一起形成尖晶石,以后在其晶体上析出主要晶相——组成复杂的单斜晶辉石。用表 1-2 所示的矿渣在 CaO - MgO - SiO_2 系统中都制得了以单斜晶辉石为主晶相的矿渣微晶玻璃。玻璃组成范围大致为:40%~60% SiO_2 、10%~20% CaO 、6.6%~11.5% MgO 、4.2%~13% ($FeO+Fe_2O_3$)。耐磨性、耐热性及机械强度都很好。

表 1-2 几种含铁矿渣的组成

单位: %

类别	SiO_2	CaO	MgO	Al_2O_3	$FeO+Fe_2O_3$	MnO	R_2O	TiO_2	Cr_2O_3
炼钢矿渣 ^[17]	25~30	20~27	10~17	3~5	15~23	8~10	—	—	—
炉渣 ^[18]	31.88	27.91	17.07	3.96	10.77	7.66	0.37	0.33	1.97
炉灰 ^[19]	43.8	4.8	2.0	21.9	11.9	—	1.8	0.7	—

④ 镁橄榄石类微晶玻璃，主晶相为镁橄榄石 (Mg_2SiO_2)。

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 $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 。

在 $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系统中，对一定组成的玻璃经过正确的热处理，也可以像 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 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，基础玻璃组成范围为：45%~68% SiO_2 、14%~25% Al_2O_3 、8%~16% MgO 、2%~10% ZnO 、10%~22% Na_2O 。成型温度低于 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系统，适合于工业性大规模生产。制品的耐碱性、抗弯强度、硬度、抗冻性等均比天然大理石和花岗岩要优越。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^[20]。

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：40.2%~46.2% SiO_2 、7.5%~9.1% Al_2O_3 、38.7% CaO 、3.7%~7.7% MgO 、0.2%~0.3% FeO 、0.3%~0.8% MnO 、1.0%~5.0% R_2O 、2%~6% ZnO 、0.4%~1.0% S^{2-} 。主要晶相是以黄长石为基础的固溶体。 ZnO 参与黄长石的形成，同晶取代四面体群 $(\text{MgO}_4)^{6-}$ 中的 Mg^{2+} 形成锌黄长石。 ZnO 含量为 2% 时得到细微的析晶结构^[21]。

1.1.3 矿渣微晶玻璃结构及性能

微晶玻璃是由结晶相和玻璃相组成的。微晶玻璃中的结晶体比一般结晶材料的晶体要小得多，通常不超过 $2\mu\text{m}$ ，微晶玻璃的这种极细晶粒的没有孔隙的均匀结构，有利于获得高机械强度和好的绝缘性能。微晶玻璃的结晶相的数量一般为 50%~90%，玻璃相的数量从 10% 到高达 50%，微晶玻璃中结晶相和玻璃相的分布状态，随它们的比例而定。当玻璃相占的比例大时，玻璃相呈现为连续的基体，晶相均匀地分布其中；当玻璃相数量较少时，玻璃相分散在晶体网架之间，呈连续网络状。当玻璃相数量很低时，玻璃相以薄膜的状态分布在晶体之间。

细晶结构是微晶玻璃最突出的结构特征之一，是微晶玻璃获得一系列优越性能的前提。而影响玻璃显微结构状态的因素较多，如玻璃中各组分