



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 108395103 B

(45) 授权公告日 2021.06.22

(21) 申请号 201810286194.4

审查员 陈志君

(22) 申请日 2018.04.03

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 108395103 A

(43) 申请公布日 2018.08.14

(73) 专利权人 内蒙古科技大学

地址 014010 内蒙古自治区包头市昆都仑
区阿尔丁大街7号

(72) 发明人 赵鸣 吴伟良 李保卫 陈华

杜永胜 贾晓林

(74) 专利代理机构 郑州市华翔专利代理事务所

(普通合伙) 41122

代理人 张爱军 徐文婷

(51) Int. Cl.

C03C 10/00 (2006.01)

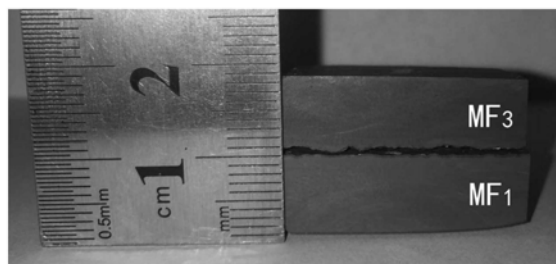
权利要求书1页 说明书4页 附图2页

(54) 发明名称

一种利用白云鄂博尾矿和粉煤灰制备的体析晶 α 堇青石微晶玻璃及其制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种利用白云鄂博尾矿和粉煤灰制备的体析晶 α 堇青石微晶玻璃及其制备方法。其主要特征为控制白云鄂博尾矿、粉煤灰及其它必要原料的加入量来满足堇青石化学成分要求,在此基础上进一步添加磷酸二氢铵,同时用氟化镁取代原料中原有的部分氧化镁,来提高 α 堇青石的析晶能力,并以熔融制备工艺,经过700~800℃范围内核化热处理1~5小时和在1000~1100℃范围内进行的1~5小时晶化热处理后,生产出基本不含气孔、 α 堇青石以体析晶方式析出的高强度、低热膨胀系数的 α 堇青石微晶玻璃材料,为在实现白云鄂博尾矿及粉煤灰等固体废弃物的高附加值利用的同时减少其占地和污染环境提供一种方法。



1. 一种利用白云鄂博尾矿和粉煤灰制备的体析晶 α 堇青石微晶玻璃,其特征在于,包括以下重量份的原料:白云鄂博尾矿10~15份,粉煤灰28~33份,石英砂20~30份,氧化镁5~10份,氧化铝8~15份,硼砂6~15份,氟化镁1.63~5份,磷酸二氢铵0.81~5份;

所述体析晶 α 堇青石微晶玻璃的制备方法,包括以下步骤:

(1) 混料:将各原料用球磨机混合均匀;

(2) 熔融:将混合好的原料置于刚玉坩埚中加热至1520~1700℃熔融,保温1~5小时,制得玻璃熔体;

(3) 成型:将玻璃熔体浇铸至预热的不锈钢模具中成型;

(4) 退火:将成型的玻璃转移至炉内温度550~700℃的加热炉中,退火2.5~3小时,并炉冷至室温;

(5) 核化:加热至700~800℃,核化热处理1~5小时;

(6) 晶化:加热至1000~1100℃,晶化热处理1~5小时;

(7) 冷却:炉冷方式冷却至室温,即得;

步骤(3)中预热温度为550~700℃;步骤(5)和(6)中加热速度均为3~6℃/分。

2. 根据权利要求1所述利用白云鄂博尾矿和粉煤灰制备的体析晶 α 堇青石微晶玻璃,其特征在于,包括以下重量份的原料:白云鄂博尾矿13.57~13.73份,粉煤灰29.92~30.26份,石英砂25.00~25.28份,氧化镁7.48~9.67份,氧化铝11.58~11.71份,硼砂6.81~6.89份,氟化镁1.63~4.84份,磷酸二氢铵0.81~0.82份。

3. 根据权利要求2所述利用白云鄂博尾矿和粉煤灰制备的体析晶 α 堇青石微晶玻璃,其特征在于,包括以下重量份的原料:白云鄂博尾矿13.73份,粉煤灰30.26份,石英砂25.28份,氧化镁9.67份,氧化铝11.71份,硼砂6.89份,氟化镁1.63份,磷酸二氢铵0.82份。

4. 根据权利要求2所述利用白云鄂博尾矿和粉煤灰制备的体析晶 α 堇青石微晶玻璃,其特征在于,包括以下重量份的原料:白云鄂博尾矿13.57份,粉煤灰29.92份,石英砂25.00份,氧化镁7.48份,氧化铝11.58份,硼砂6.81份,氟化镁4.84份,磷酸二氢铵0.81份。

一种利用白云鄂博尾矿和粉煤灰制备的体析晶 α 堇青石微晶玻璃及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种利用白云鄂博尾矿和粉煤灰制备的体析晶 α 堇青石微晶玻璃及其制备方法,属于微晶玻璃制备领域。

背景技术

[0002] α 堇青石是化学组成接近 $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ 结晶型矿物的通称,具有 μ 和 α 两种结构变化。。基于氧化物类晶体结构具有一定开放性,价态及离子尺寸相近的离子易于发生相互取代的特性。自然及人工合成条件下,以上两种堇青石晶体中的金属离子可以和价态及尺寸相同的其它离子进行置换。例如,镁可能与少量铁及锰发生置换,而铝则可能由高价铁来置换。 α 堇青石晶体结构所具有的这种开放性特点,为用自然原料或固废原料制备开发 α 堇青石材料奠定了基础。在所有 α 堇青石类材料中, α 堇青石微晶玻璃由于具有抗折强度高、低热膨胀系数、高耐热性、低介电常数和低介电损耗和高绝缘性等特点,因此在介电、耐火材料等多个领域有广泛应用。

[0003] 由于自然界中存在的天然 α 堇青石类矿物难以满足人类使用的要求,因此,目前已在已有各领域中应用的 α 堇青石材料均为人工合成。合成的方法主要分烧结法和熔融法两种。

[0004] 采用烧结法合成时,原料经混合、高温熔融、水淬、球磨、成型及最后的高温烧结等工序后,可获得包含一定气孔的 α 堇青石类陶瓷材料。由于气孔的存在,必然对材料最终的力学及电学形成一定的负面影响。

[0005] 采用熔融法制备时,原料经混合、高温熔融、浇铸成型和随后的退火、核化和晶化等过程直接制备出基本不含气孔的以 α 堇青石晶体为主要晶相,同时包含少量残余玻璃相的微晶玻璃材料。由于其化学组成所限,不管是以纯化学原料、天然矿物或天然尾矿等为原料,其组成中的氧化硅含量均可达到整个原料重量百分比的50%,甚至到55%。如此高的硅含量使经熔融及浇铸成型后所形成的玻璃粘度偏高,非常不利于 α 堇青石微晶在后续退火、核化和晶化过程中析出。因此,在这种工艺条件下,由于没有了烧结法制备时粉体原料天然具有的大量表面缺陷促进析晶的作用,即便是加入了常见的 TiO_2 、 Cr_2O_3 等晶核剂,所制备的材料多以常见的表面析晶方式析出,而不能全部以体析晶方式析出,所获得的材料中心部分往往残留有大量的残余玻璃相。这严重的破坏了所制备材料显微结构及性能的整体均一性。

[0006] 白云鄂博矿经过多年以“选铁为主、兼顾稀土”的利用后,产生了大量的尾矿。这些尾矿不但占用了大量的土地资源,而且还对尾矿堆放地周边的环境造成了污染。白云鄂博尾矿中含有近15%的丰富氧化镁资源,但其中的氧化钙和氧化铁含量均多达15%左右,氧化铝的含量不足2%,氧化硅的含量也不到20%。由于钙、铁含量高时会严重抑制 α 堇青石形成,因此,以白云鄂博尾矿主要原料合成 α 堇青石材料的难度非常大。目前,还没有任何以白云鄂博尾矿为原料合成制备 α 堇青石材料的报道。如果能以这种尾矿为原料制备出 α 堇青石质高附加值材料,势必会大幅促进这种固体废弃物的资源化、高值化利用过程,为解决其占

地、污染环境的问题提供一种解决方式。

发明内容

[0007] 针对现有技术的不足,本发明的目的是提供一种以白云鄂博尾矿和粉煤灰为原料、通过体析晶方式制备的 α 堇青石微晶玻璃及其制备方法。该方法以白云鄂博尾矿、包头粉煤灰为主要原料,采用熔融工艺制得 α 堇青石晶相以体析晶方式形成的 α 堇青石微晶玻璃材料。

[0008] 为了实现上述目的,本发明所采用的技术方案是:

[0009] 一种利用白云鄂博尾矿和粉煤灰制备的体析晶 α 堇青石微晶玻璃,包括以下重量份的原料:白云鄂博尾矿10~15份,粉煤灰28~33份,石英砂20~30份,氧化镁5~10份,氧化铝8~15份,硼砂6~15份,氟化镁0~5份,磷酸二氢铵0~5份。

[0010] 优选的,利用白云鄂博尾矿和粉煤灰制备的体析晶 α 堇青石微晶玻璃,包括以下重量份的原料:白云鄂博尾矿13.57~13.73份,粉煤灰29.92~30.26份,石英砂25.00~25.28份,氧化镁7.48~9.67份,氧化铝11.58~11.71份,硼砂6.81~6.89份,氟化镁1.63~4.84份,磷酸二氢铵0.81~0.82份。

[0011] 一种体析晶 α 堇青石微晶玻璃的制备方法,包括以下步骤:

[0012] (1) 混料:将各原料用球磨机混合均匀;

[0013] (2) 熔融:将混合好的原料置于刚玉坩埚中加热至1520~1700℃熔融,保温1~5小时,制得玻璃熔体;

[0014] (3) 成型:将玻璃熔体浇铸至预热的不锈钢模具中成型;

[0015] (4) 退火:将成型的玻璃转移至炉内温度550~700℃的加热炉中,退火2.5~3小时,并炉冷至室温;

[0016] (5) 核化:加热至700~800℃,核化热处理1~5小时;

[0017] (6) 晶化:加热至1000~1100℃,晶化热处理1~5小时;

[0018] (7) 冷却:炉冷方式冷却至室温,即得。

[0019] 步骤(3)中预热温度为550~700℃。

[0020] 步骤(5)和(6)中加热速度均为3~6℃/分。

[0021] 与现有技术相比,本发明有益效果:

[0022] 1、本发明用因钙、铁含量高而不适合制备 α 堇青石材料的白云鄂博尾矿为原料,通过适当添加粉煤灰、石英砂、氧化镁和硼砂等工业原料,在满足 α 堇青石化学组成要求的前提下进一步添加磷酸二氢铵,同时用氟化镁取代原料中原有的部分氧化镁,来提高 α 堇青石的析晶能力,最终确保制备出基本不含气孔、 α 堇青石以体析晶方式析出的 α 堇青石微晶玻璃材料。该材料抗折强度大于110MPa,热膨胀系数为 $2 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 左右,这些性能已经达到相关文献中报道的以化学纯药品或自然原料合成的 α 堇青石微晶玻璃的性能水平。由于本发明使用了白云鄂博尾矿和粉煤灰这两种价格非常低廉的原料,因此所制备出的 α 堇青石微晶玻璃是现有堇青石类材料应用相关领域中一种廉价候选材料。

[0023] 2、本发明以白云鄂博尾矿和粉煤灰为原料,制备出 α 堇青石微晶玻璃,且工艺简单、操作方便,可实现 α 堇青石微晶玻璃材料的自动化生产,既能够解决金属尾矿对环境的污染,又能创造出良好的经济效益。

附图说明

[0024] 以下结合附图对本发明的具体实施方式作进一步详细说明。

[0025] 图1为实施例1、2制备的 α 堇青石微晶玻璃材料的实物图。图中, MF1样品为实施例1样品, MF3样品为实施例2样品。

[0026] 图2为实施例1制备的 α 堇青石微晶玻璃材料的XRD图。

[0027] 图3为实施例2制备的 α 堇青石微晶玻璃材料的XRD图。

具体实施方式

[0028] 以下结合实施例对本发明的具体实施方式作进一步详细说明。

[0029] 实施例1

[0030] 一种利用白云鄂博尾矿和粉煤灰制备的体析晶 α 堇青石微晶玻璃, 包括以下重量份的原料: 白云鄂博尾矿13.73份, 粉煤灰30.26份, 石英砂25.28份, 氧化镁9.67份, 氧化铝11.71份, 硼砂6.89份, 氟化镁1.63份, 磷酸二氢铵0.82份。

[0031] 体析晶 α 堇青石微晶玻璃的制备方法, 包括以下步骤:

[0032] (1) 混料: 将各原料用球磨机混合均匀;

[0033] (2) 熔融: 将混合好的原料置于刚玉坩埚中加热至1550℃熔融, 保温2.5小时, 制得玻璃熔体;

[0034] (3) 成型: 将玻璃熔体浇铸至预热(600℃)的不锈钢模具中成型;

[0035] (4) 退火: 将成型的玻璃转移至炉内温度600℃的加热炉中, 退火2.5小时, 并炉冷至室温;

[0036] (5) 核化: 以4℃/分的速度加热至760℃, 核化热处理2小时;

[0037] (6) 晶化: 以4℃/分的速度加热至1050℃, 晶化热处理3小时;

[0038] (7) 冷却: 炉冷方式冷却至室温, 即得。

[0039] 本实施例制备的 α 堇青石微晶玻璃的实物图见图1。由图1看出, 在整个横截面范围内, 样品表面的颜色完全一致, 表明该样品在热处理过程中, 晶体析出位置与到样品表面的距离无关, 即晶体在整个样品中均匀地以体析晶方式析出, 因此才能对光线进行均匀散射, 在样品横截面上形成均匀一致的颜色。

[0040] 本实施例制备的 α 堇青石微晶玻璃的XRD图谱见图2。图中, 高而锐利的衍射峰的出现表明样品中形成了大量晶体。这些衍射峰的位置与国际晶体粉末标准衍射卡片(082-1884)上所示 α 堇青石晶体的衍射峰位置全面匹配, 表明形成上述衍射峰的晶体为 α 堇青石晶体。样品在20°~35°衍射角范围出现的非晶散射包表明, 样品中还残留有玻璃相。因此 α 堇青石晶体与残余玻璃相共存的事实表明整个样品为 α 堇青石微晶玻璃。

[0041] 本实施例制备的 α 堇青石微晶玻璃的抗折强度为126MPa; 维氏硬度为7.5GPa, 热膨胀系数为 $2.32 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 。

[0042] 实施例2

[0043] 一种利用白云鄂博尾矿和粉煤灰制备的体析晶 α 堇青石微晶玻璃, 包括以下重量份的原料: 白云鄂博尾矿13.57份, 粉煤灰29.92份, 石英砂25.00份, 氧化镁7.48份, 氧化铝11.58份, 硼砂6.81份, 氟化镁4.84份, 磷酸二氢铵0.81份。

[0044] 体析晶 α 堇青石微晶玻璃的制备方法, 包括以下步骤:

- [0045] (1) 混料:将各原料用球磨机混合均匀;
- [0046] (2) 熔融:将混合好的原料置于刚玉坩埚中加热至1550℃熔融,保温3小时,制得玻璃熔体;
- [0047] (3) 成型:将玻璃熔体浇铸至预热(600℃)的不锈钢模具中成型;
- [0048] (4) 退火:将成型的玻璃转移至炉内温度600℃的加热炉中,退火3小时,并炉冷至室温;
- [0049] (5) 核化:以4℃/分的速度加热至760℃,核化热处理2小时;
- [0050] (6) 晶化:以4℃/分的速度加热至1050℃,晶化热处理3小时;
- [0051] (7) 冷却:炉冷方式冷却至室温,即得。
- [0052] 本实施例制备的 α 堇青石微晶玻璃的实物图见图1。由图1看出,在整个横截面范围内,样品表面的颜色完全一致,表明该样品在热处理过程中,晶体析出位置与到样品表面的距离无关,即晶体在整个样品中均匀地以体析晶方式析出,因此才能对光线进行均匀散射,在样品横截面上形成均匀一致的颜色。
- [0053] 本实施例制备的 α 堇青石微晶玻璃的XRD图谱见图3。图中,高而锐利的衍射峰的出现表明样品中形成了大量晶体。这些衍射峰的位置与国际晶体粉末标准衍射卡片(082-1884)上所示 α 堇青石晶体的衍射峰位置全面匹配,表明形成上述衍射峰的晶体为 α 堇青石晶体。样品在 $20^{\circ}\sim 35^{\circ}$ 衍射角范围出现的非晶散射包表明,样品中还残留有玻璃相。因此 α 堇青石晶体与残余玻璃相共存的事实表明整个样品为 α 堇青石微晶玻璃。
- [0054] 本实施例制备的 α 堇青石微晶玻璃的抗折强度为113.5MPa;维氏硬度为7.0GPa,热膨胀系数为 $1.86\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 。
- [0055] 以上所述仅为本发明最佳的实施例,对于本领域的技术人员来说,本发明可以有各种更改和变化。凡在本发明的精神和原则之内,所作的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

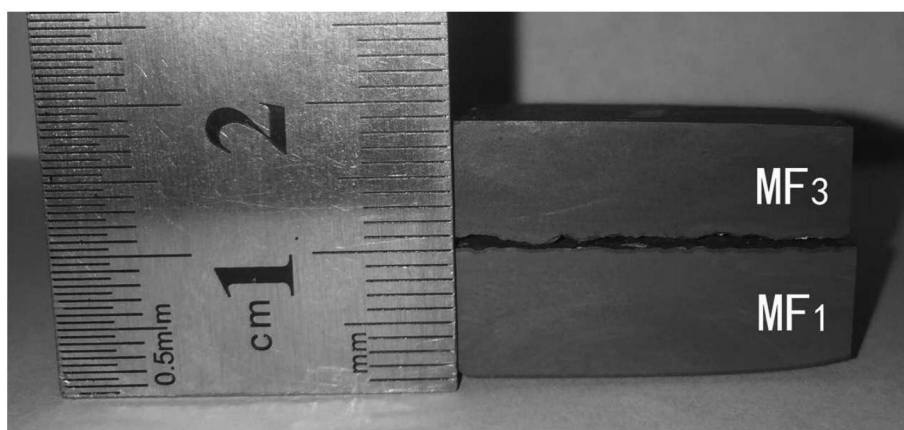


图1

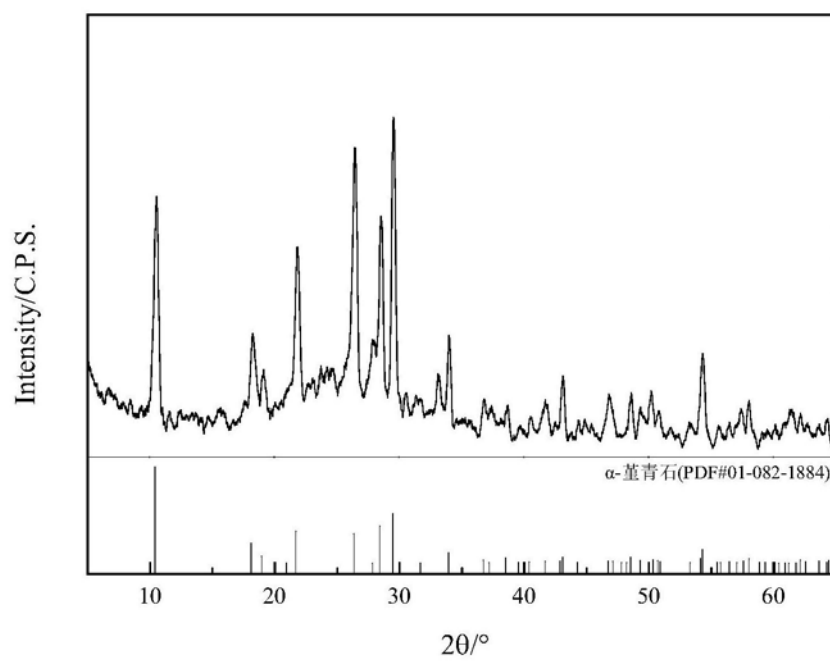


图2

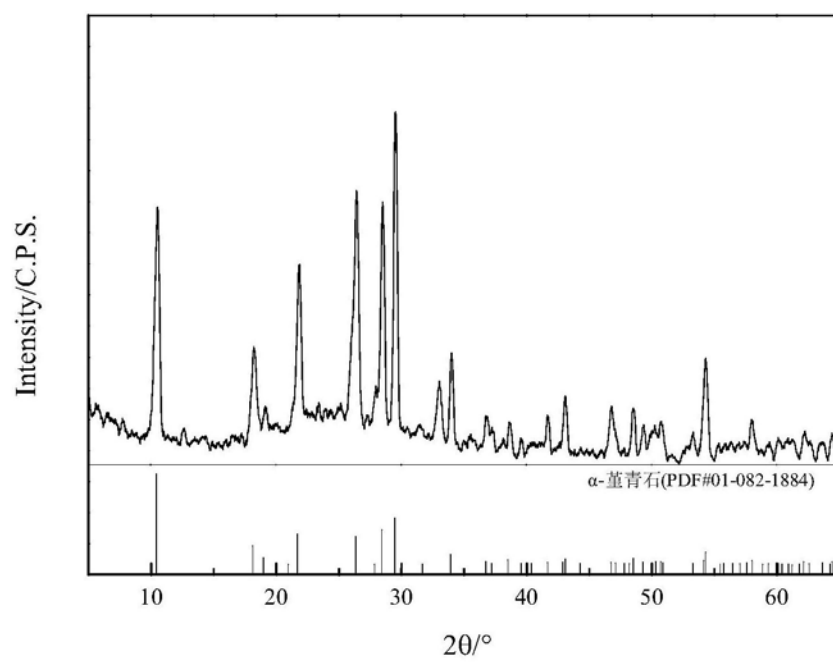


图3