

文章编号:1671-6833(2018)02-0092-05

# 利用废渣一次烧制制备微晶玻璃釉面砖的研究

卢红霞<sup>1</sup>,吕泽刚<sup>1</sup>,程向前<sup>1</sup>,辛玲<sup>2</sup>,侯铁翠<sup>1</sup>

(1. 郑州大学材料科学与工程学院,河南 郑州 450001; 2. 河南易成新能源股份有限公司,河南 开封 475000)

**摘要:**以工业废弃高炉渣为主要原料,采用一次烧制法制备了微晶玻璃釉面砖.高炉渣的组成为CaO、SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、少量Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>及TiO<sub>2</sub>等.当高炉渣粒度为3.3 μm,原料配比为高炉渣80wt%、钾长石10wt%、滑石10wt%时,800℃保温30 min,1160℃保温1.5 h制得样品.样品的吸水率为0.12%,显微硬度为6.5 GPa,抗弯强度为128 MPa,满足GB/T3810对釉面砖性能要求.微晶玻璃主晶相为硅灰石(含少量钙长石),晶粒1 μm左右,晶体形貌为球状和针状.

**关键词:**高炉渣;一次烧制法;微晶玻璃;釉面砖

**中图分类号:** TB32 **文献标志码:** A **doi:**10.13705/j.issn.1671-6833.2017.05.014

## 0 引言

釉面砖吸水率低、易清洁、美观大方,是一种被广泛应用的建筑装饰材料,目前釉面砖在生产及应用中存在一些问题:①由于国家对资源与环境的要求越来越高,致使釉面砖的原料(诸如黏土、石英等天然矿物)越来越受限制;②现有陶瓷釉面砖表面为玻璃态釉,其力学性能有待提高;③釉面砖的制备多采用二次施釉,需两次烧制,工艺繁琐耗能.另外,随着工业和经济发展,废渣排放逐年增多,粗略估计每年工业废渣排放量达10亿吨,主要用来铺路及烧制水泥,附加值低<sup>[1]</sup>.多数工业废渣属于硅酸盐类物质,如高炉渣、粉煤灰及尾矿等,含有制备陶瓷及釉的原料成分.近几十年来,研究者就工业废渣制备釉及微晶玻璃建材做了多方面的研究和尝试,在釉面砖方面,殷海荣等<sup>[2]</sup>采用二次烧制法研制出磷渣釉面砖;滕方雄<sup>[3]</sup>采用低温二次烧制法制备出赤泥陶瓷釉面砖;徐晓虹等<sup>[4]</sup>通过低温一次快烧法研制出硅灰石质废渣釉面砖;本课题组前期已尝试利用废渣制备出了性能良好的微晶玻璃釉<sup>[5]</sup>.在微晶玻璃方面,文献[6-7]用熔融法制备出高炉渣微晶玻璃建材;程金树等<sup>[8]</sup>添加钽铌尾矿,采用熔融烧

制法制造出微晶玻璃.目前的研究仍存在以下问题:①利用废渣制备微晶玻璃建材多是采用工艺较为复杂熔融法或熔融烧制法,坯釉需要二次制备或烧制;②研究集中在微晶玻璃基体或微晶玻璃釉,多是分别制备.因此,探究一种制备工艺简单、废渣利用率高、兼具微晶玻璃和釉面砖优点的新型微晶玻璃釉面砖是很有必要的.

高炉渣是一种炼铁产生的玻璃态废渣,含有CaO、SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等生产釉面砖的组分,并含少量Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>等微晶玻璃形核剂,笔者尝试以高炉渣为主要原料,采用一次烧制工艺制备微晶玻璃釉面砖,简化了工艺,提高釉层的力学性能,且节约资源,具有较好的经济效益和社会效益.

## 1 试验部分

### 1.1 主要试验原料

高炉渣(湖南某钢铁集团有限公司),钾长石(郑州陶瓷材料公司),滑石(郑州陶瓷材料公司),具体成分如表1所示.由表1可知,高炉渣含有微晶玻璃及釉面砖的成分<sup>[9]</sup>,且含少量形核剂,钾长石是一种较强的助熔剂,滑石主要起引入更多的SiO<sub>2</sub>和MgO的作用,也有一定的助熔效果.

收稿日期:2017-05-25;修订日期:2017-08-19

基金项目:河南省科技攻关资助项目(132102310302)

作者简介:卢红霞(1969—),女,郑州大学教授,博士,主要从事先进陶瓷材料及工业废弃物资源利用的研究,  
E-mail:luhx@zzu.edu.cn.

### 1.2 试验过程

#### 1.2.1 微晶玻璃釉面砖的制备

按照设计的釉面砖样品配方,分别精确称取经过预处理的高炉渣、钾长石、滑石,然后利用高能球磨机(SPEX8000M, SPEX, America)混合5 min,使粉料混合均匀后装入模具中,压制成型,然后严格按照制定的烧结工艺曲线进行试验,从而获得所需的釉面砖样品.

#### 1.2.2 表征及性能测试

采用X荧光光谱仪(XRF-1700, Shimadzu, Japan)对高炉渣的化学成分进行分析.利用激光粒度分析仪(Zetasizer 3000HS, Marlvern, England)测定不同球磨时间下原料颗粒的粒度.采用X射线衍射仪(XD-3,北京普析通用仪器有限公司)分析样品的物相.采用扫描电子显微镜(FE-SEM, Nova 230, FEI Company, Japan)观察所得样品的微观形貌.样品的吸水率和体积密度采用阿基米德排水法测量.利用维氏硬度计(HV0.2,上海钜晶精密仪器制造公司)对表面抛光后的样品进行显微硬度测试.将样品加工成 $3 \times 4 \times 36$  mm的试条,表面研磨后抛光,采用万能试验机(Z030, Zwick/Roell, Germany)测试抗弯强度.采用溶液浸泡法测试样品的耐化学腐蚀性能,耐酸及耐碱性能测试所用的溶液分别为体积百分数为1%盐酸溶液和1%氢氧化钠溶液.

表1 高炉渣、钾长石和滑石的化学组成

Tab.1 Chemical composition of blast furnace slag, feldspar and talc %

原料名称	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
高炉渣	32.34	15.11	36	7.46	—	1.05	1.2
钾长石	69.63	15.32	0.55	0.64	9.66	—	0.04
滑石	57.21	—	—	30.65	—	—	0.3

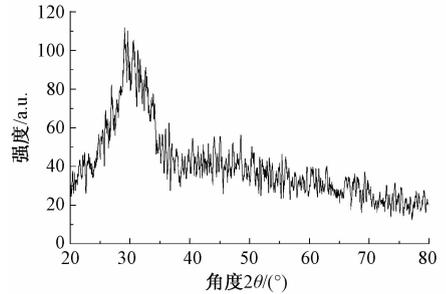
## 2 结果与讨论

### 2.1 高炉渣的研究及其含量对釉面砖性能的影响

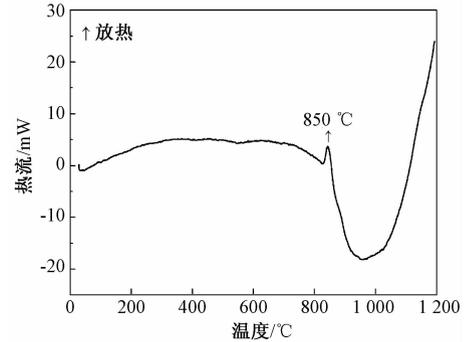
图1为高炉渣的XRD图谱和DSC曲线.从图1(a)中可看出,高炉渣的XRD呈馒头峰,表明高炉渣为玻璃态.从图1(b)中可知,高炉渣在850℃附近有一个放热峰,即高炉渣的析晶峰,据此确定烧结样品时的晶化温度在800~850℃之间.

在确定了基础玻璃化学组成范围的条件下,固定滑石质量百分数为5%,高炉渣的加入量为60~90%,其余为长石.在800℃析晶30 min,1160℃

烧结1.5 h制得样品.图2和图3为高炉渣不同含量时釉面砖的吸水率、显气孔率、抗弯强度及显微硬度的变化.由图2、图3可知,随着高炉渣含量的增加,样品的吸水率及显气孔率先减小后增大,而抗弯强度和显微硬度先增大后减小.当高炉渣质量百分数为60%时,样品的抗弯强度低于35 MPa,吸水率高于1.8%,这是由于高炉渣含量少而助熔剂过多,样品玻璃相太多导致性能变差.当高炉渣质量百分数为80%时,抗弯强度为53 MPa,随后抗弯强度迅速下降,吸水率上升,这说明随着高炉渣含量继续增加,析出了大量晶粒,在高温下形成的玻璃相较少,导致晶粒之间的结合程度降低,所以表面存在大量开气孔,力学性能严重下降,吸水率变大.样品的显微硬度值为4.3~5.5 GPa,高于釉面砖对硬度的要求.当高炉渣质量百分数为80%时,吸水率为0.8%,硬度为5.5 GPa.



(a) 高炉渣的XRD图谱



(b) 高炉渣的DSC曲线

图1 高炉渣的XRD图谱和DSC曲线

Fig.1 XRD pattern and DSC curve of blast furnace slag

样品断面的SEM照片如图4所示.从图4中可以看出,90wt%高炉渣的样品内部具有一些孔洞,玻璃相含量少,晶粒呈等轴状,这种结构的晶粒结合性差.65wt%高炉渣样品存在大量的大气孔,因为钾长石和滑石等助熔剂多,形成了大量的液相,且析出的晶体增大了玻璃相的黏度,低温时玻璃体黏度太高,残留的大量气体不能及时在高

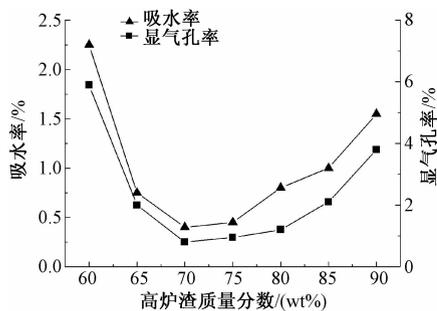


图2 不同高炉渣质量分数的釉面砖样品吸水率和显气孔率

Fig.2 Water absorption and apparent porosity of glazed tile with different slag content

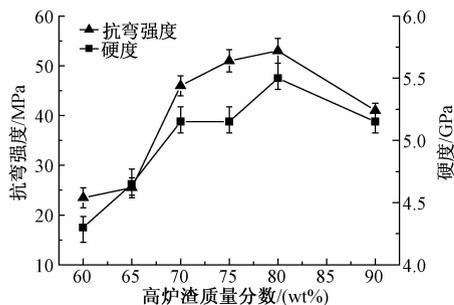


图3 不同高炉渣质量分数的釉面砖样品抗弯强度和显微硬度

Fig.3 Flexural strength and micro-hardness of glazed tile with different slag content

温阶段排出,导致大气孔逐渐增多,在气孔邻近区域容易产生应力集中,并且样品有效荷载面积减少,从而导致样品强度变低.从图4(c)中可以发现,除了等轴晶粒外,样品内部还生成了针状晶体,这种微观形貌说明含量80wt%高炉渣的样品性能最佳.

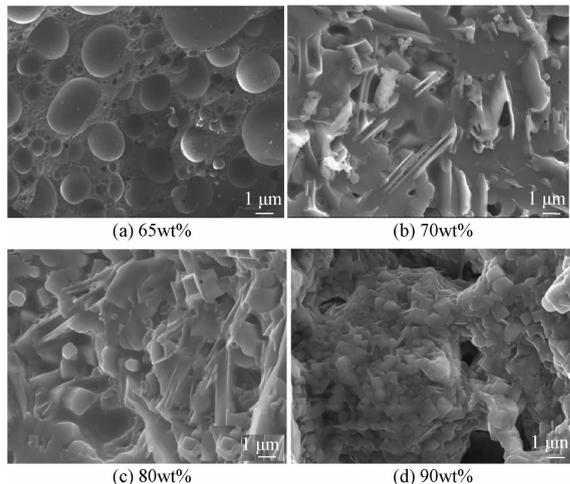


图4 不同高炉渣质量分数的釉面砖样品 SEM 图  
Fig.4 SEM photos of glazed tile with different slag content

图5是高炉渣含量分别为65%、70%、75%及80%的XRD图谱.从图5中可以看出,4种样品的主晶相都为硅灰石.随着高炉渣含量的增加,钙长石次晶相逐渐增多,这主要是因为钙长石的化学式为Ca<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>SiO<sub>7</sub>,高炉渣中含有较多的CaO,高炉渣在配方中所占的比例增多时,含有的CaO也相应的增多,形成的钙长石也就增多.此外,硅灰石相的衍射峰随着高炉渣含量的增加而变强,这表明,高炉渣含量增加后样品的析晶能力增强.

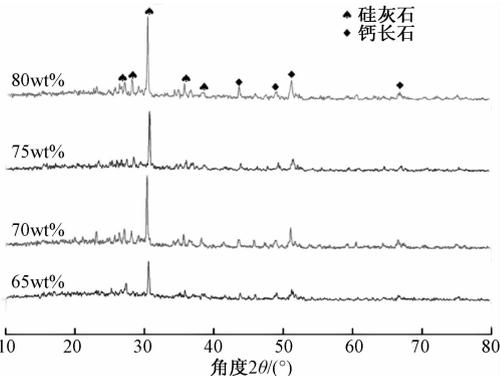


图5 不同高炉渣质量分数的釉面砖样品 XRD 图谱  
Fig.5 XRD patterns of glazed tile with different slag content

### 2.2 滑石含量对釉面砖性能的影响

固定高炉渣为80wt%,钾长石及滑石总量为20wt%,通过加入5wt%、10wt%、15wt%、20wt%的滑石逐步替代钾长石,分析滑石对样品的物化性能及力学性能的影响,结果如图6、图7所示.

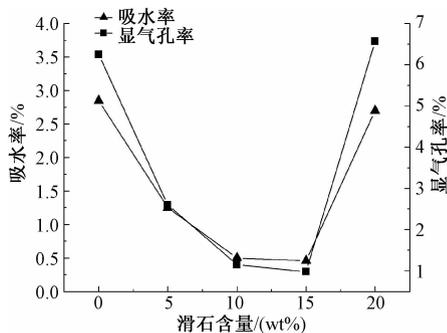


图6 滑石加入量对样品吸水率、显气孔率的影响

Fig.6 The effect of amount of talc on water absorption and apparent porosity of sample

由图6可知,随着滑石加入量的增加,吸水率及显气孔率先减小后增大,这说明滑石也有助熔效果,适量的滑石可以降低釉面砖的吸水率.当滑石加入量为10wt%时,样品的吸水率低至0.5%.从图7可看出,随着滑石加入量的增加,样品的抗

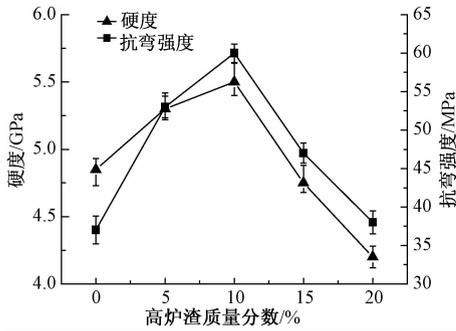


图 7 滑石加入量对样品抗弯强度、显微硬度的影响

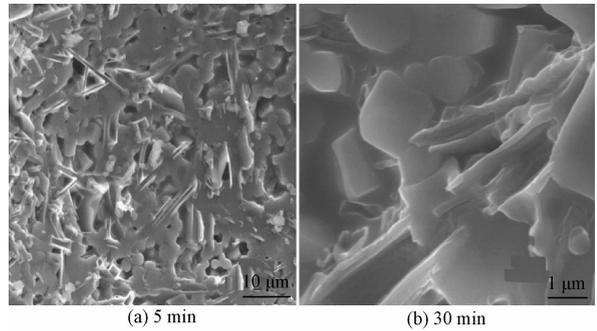


图 8 不同高能球磨时间制备的釉面砖的 SEM 图

Fig.7 The effect of amount of talc on flexural strength and micro-hardness of sample

Fig.8 The SEM photos of glazed tiles prepared by different ball milling time

弯强度及显微硬度先升高后降低.当滑石用量为 10wt% 时,样品的抗弯强度值为 60 MPa,显微硬度值为 5.5 GPa. 最后,同时考虑吸水率、硬度和抗弯强度的测试值,滑石的最佳添加范围为 5wt% ~ 10wt%,本试验确定滑石适宜添加量为 10wt%.

由以上分析可知,当高炉渣的含量为 80%,钾长石为 10wt%,滑石为 10wt% 时,制得的样品吸水率为 0.5%,抗弯强度为 60 MPa,显微硬度为 5.5 GPa. 对此样品的耐酸碱性测试可知,耐酸性为 0.02%,耐碱性接近于零,满足 GB/T3810 釉面砖性能要求(抗弯强度 ≥ 35 MPa,吸水率 ≤ 3%,耐酸碱性 ≤ 0.2%).

### 2.3 粒度对釉面砖性能的影响

表 2 为不同高能球磨时间高炉渣粉体平均粒度和比表面积,图 8 为釉面砖的 SEM 图.从表 2 可以知道,高能球磨最佳时间是 30 min,此时高炉渣粉体的粒度最小,比表面积最大.在一定时间内,粉体粒度随着球磨时间的延长而减小,但超过 30 min 之后,球磨 45 min 时粉体粒度反而增大.这是因为粉体粒度超过一临界值后,表面能和活性将急剧增大,粉体颗粒容易发生团聚,使粉体粒度反而变大,无法达到应有的效果.

球磨 5 min 时的样品有少量气孔,球磨 30 min 后制备的样品微观结构好,有更多的玻璃相.玻璃相体积分数大概是 60%,表明形成了微晶玻璃釉,并且晶体呈球状和针状均匀地分布在玻璃基体中,样品结构致密,晶粒与玻璃体结合紧密,样品的吸水率低至 0.12%,抗弯强度为 128 MPa,维氏硬度值达 6.5 GPa,具有优良的性能.

表 3 是实验所制备的微晶玻璃釉面砖与大理石、花岗岩和釉面砖国家标准的比较.由表 3 可见,利用高炉渣制备的微晶玻璃釉面砖的性能优于大理石和花岗岩,并满足釉面砖的国家标准.

表 3 釉面砖与其他建材和国家标准指标对比

Tab.3 The comparison between performance indicators of glazed tiles, other building materials and national standard

性能指标	釉面砖	大理石	花岗岩	国家标准 GB/T3810
吸水率/%	0.12	0.3 ~ 0.5	0.5 ~ 0.8	≤ 3
显微硬度/GPa	6.5	1.5 ~ 4.5	2 ~ 5	≥ 4
抗弯强度/MPa	128	13 ~ 15	15 ~ 38	≥ 35
耐酸性/%	≤ 0.03	≤ 10.2	≤ 1.0	≤ 0.2
耐碱性/%	≤ 0.01	≤ 0.3	≤ 0.1	≤ 0.2

表 2 不同高能球磨时间高炉渣粉体平均粒度和比表面积

Tab.2 The average particle size and the specific surface area of slag powder with different ball milling time

编号	高能球磨时间/min	平均粒度 /μm	比表面积 /(m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )
1	0	5.12	0.872 0
2	15	4.43	1.732 0
3	30	3.27	2.568 2
4	45	3.59	2.234 3

由图 8 可看出,样品晶粒大小为 1 μm 左右,

### 3 结论

(1)以玻璃态工业废高炉渣为主要原料,通过原料及工艺调配,采用一次烧结法制备高炉渣微晶玻璃釉面砖是可行的.

(2)高炉渣及滑石的添加量均有最佳值,加入滑石可以降低样品的吸水率及显气孔率,提高抗弯强度及显微硬度,但过多的滑石会使性能降低,高能球磨有利于减小高炉渣的粒度,但球磨时间要适宜.

(3)高炉渣经高能球磨 30 min,粒度为

3.3  $\mu\text{m}$ , 添加少量钾长石(10wt%)、滑石(10wt%)时, 800  $^{\circ}\text{C}$  晶化 30 min, 1 160  $^{\circ}\text{C}$  烧结 1.5 h, 制得的微晶玻璃釉面砖的吸水率为 0.12%, 显微硬度为 6.5 GPa, 抗弯强度为 128 MPa, 满足 GB/T 3810 对釉面砖性能的要求, 性能优于大理石和花岗岩等装饰建材。

(4) 微晶玻璃釉面砖结晶相为硅灰石及钙长石, 晶粒尺寸为 1  $\mu\text{m}$  左右, 多为球状和针状, 有利于釉面砖性能的提高, 玻璃相体积分数约为 60%。

### 参考文献:

- [1] 马胜钢, 何宗海, 刘晓瑞, 等. 立式磨粉机磨粉灰工艺及设备[J]. 郑州大学学报(工学版), 2015, 36(1): 119-121.
- [2] 殷海荣, 王瑞生. 利用水淬磷渣研制陶瓷墙地砖[J]. 陶瓷工程, 1998, 32(4): 21-22.
- [3] 滕方雄. 赤泥质环保型建筑陶瓷的制备及烧结机理的研究[D]. 武汉: 武汉理工大学材料学院, 2008.
- [4] 徐晓虹, 吴建锋, 王国梅, 等. 低温一次快烧硅灰石质釉面砖的研制[J]. 景德镇陶瓷, 1997, 2(7): 1-4.
- [5] 何曼. 微晶玻璃釉的制备及晶化行为研究[D]. 郑州: 郑州大学材料学院, 2012.
- [6] FRANCIS A A, ABDEL RAHMAN M K, Daoud A. Processing, structures and compressive properties of porous glass-ceramic composites prepared from secondary by-product materials [J]. Ceramics international, 2013, 39(6): 7089-7095.
- [7] DING L F, NING W, WANG Q W, et al. Preparation and characterization of glass-ceramic foams from blast furnace slag and waste glass [J]. Materials letters, 2015, 141: 327-329.
- [8] 何峰, 程金树, 李钱陶, 等. 钼泥尾矿在烧结微晶玻璃中的应用研究[J]. 玻璃, 2003, 30(1): 3-5.
- [9] HE M, LU H X, CAI Y, et al. Effect of flux content on the fabrication and performance of anorthite based glass-ceramic glazes for recycling of industrial solid wastes [J]. Glass technology: european journal of glass science and technology part A, 2013, 30(1): 3-5.

## Study on Glazed Tile of Glass-ceramic from Waste Residue Prepared by Direct Sintering Process

LU Hongxia<sup>1</sup>, LYU Zegang<sup>1</sup>, CHENG Xiangqian<sup>1</sup>, XIN Ling<sup>2</sup>, HOU Tiejui<sup>1</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China; 2. Henan Yicheng New Energy Co. Ltd, Kaifeng 475000, China)

**Abstract:** Glazed tiles of glass-ceramics were prepared by direct sintering using blast furnace slag as main raw material. The results showed that the composition of blast furnace slag was glass phase, which chemical composition was CaO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a little of TiO<sub>2</sub>, and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. When particle size was 3.3  $\mu\text{m}$ ; the content of blast furnace slag was 80wt%, potassium feldspar was 10wt%, talc was 10wt%; crystallizing at 800  $^{\circ}\text{C}$  for 30 min and sintering at 1 160  $^{\circ}\text{C}$  for 1.5 h. The sample's water absorption was 0.12%, micro-hardness was 6.5 GPa; flexural strength was 128 MPa, which met the GB performance requirement of glazed tile. The main crystal phase of glass-ceramics was wollastonite (contain a little of anorthite). Crystal size was about 1  $\mu\text{m}$  and the morphology of crystal was globular and needle-like.

**Key words:** blast furnace slag; direct sintering; glass ceramic; glazed tile