

石英微粉表面结构对硬硅钙石中空二次粒子形貌的影响*

蔡 红 王贞尧 张干诚 吴梅梅 黄毓敏

(中国科学院上海硅酸盐研究所 上海 200050)

摘 要

利用 TEM、SED 和 EDS 方法,检测石英微粉表面非晶态层的厚度,估算出非晶态二氧化硅所占的体积和质量百分含量,并着重研究石英微粉表面非结晶层对水热反应合成硬硅钙石中空二次粒子球形貌的影响.通过 XRD 和 SEM 方法鉴别反应料浆的晶相组成和形貌.结果表明:石英微粉表面存在少量非晶态二氧化硅时,未影响硬硅钙石中空二次粒子球的合成;而非晶态二氧化硅的含量较高时,会阻碍硬硅钙石中空二次粒子球的合成,最终形成硬硅钙石晶体和托贝莫来石晶体的堆积体.

关 键 词 石英, 非晶态二氧化硅, 硬硅钙石

分 类 号 TK 121

1 引言

硬硅钙石中空二次粒子球是由针状硬硅钙石晶体 ($6\text{CaO}\cdot 6\text{SiO}_2\cdot \text{H}_2\text{O}$) 互相交织形成的三维“球藻状”球形粒子.由硬硅钙石中空二次粒子球制成的硅酸钙制品具有容重小、导热系数低、耐高温以及高强度等优点,作为新型高效保温和隔热材料现已在各行各业中得到广泛应用.

一般硬硅钙石晶体是由石英微粉和石灰经过水热反应生成^[1,2].水热反应合成硬硅钙石中空二次粒子球的影响因素很多,其中原料起着决定性的作用.尤其是市场购得细石英粉一般经机械加工获得,在颗粒微细化的同时,长时间机械力作用强烈破坏石英粉表面的晶格结构,使其表面上晶格不规则而形成一定厚度的非晶态二氧化硅^[3].有关石英粉表面非晶态层对硬硅钙石中空二次粒子球形貌的影响至今尚无报道.本文以表面结构不同的两种石英微粉为原料,在相同的条件下进行水热反应,研究它们对最终产物的影响.

2 实验

2.1 石英粉原料制备

市场上购得石英粉经实验室处理,获得两种粒度石英粉.石英微粉经环氧树脂包埋、固化,制成超薄片.经离子剪薄后供电镜观测.

2.2 水热合成反应

将两种石英粉分别与石灰配制成摩尔比为 1:1,水固比为 25 的混合物料浆,充分搅拌后

* 1998-09-25 收到初稿, 1998-11-03 收到修改稿

倒入 2L 反应釜内. 在搅拌速度 250 转 / 分条件下, 混合物料浆加热至 197°C, 保温 3h 后, 冷却至 100°C 以下, 取出料浆.

2.3 检测方法

利用粒度分析仪 (SICAS-4800) 测定石英粉粒度.

通过高分辨电镜 (JEM-200CX) 和高分辨分析电镜 (JEM-2010) 观测石英粉表面形貌与结构, 并进一步用 EDS 能谱分析仪 (Oxford Link IsIs) 进行表面微区成分分析.

用 X 射线衍射仪 (IAS-I0, CuK α 射线) 鉴别产物的晶相组成, 通过电子探针 (EPMA-8705Q) 观察产物形貌.

3 结果和讨论

3.1 两种石英粉表面结构分析

3.1.1 石英粉粒度与化学组份分析

经光透沉降法测得两种石英粉的中位粒径分别为 18.8 μm (样品 1)、4.8 μm (样品 2), 二氧化硅含量分别为 99.65wt%、99.57wt%.

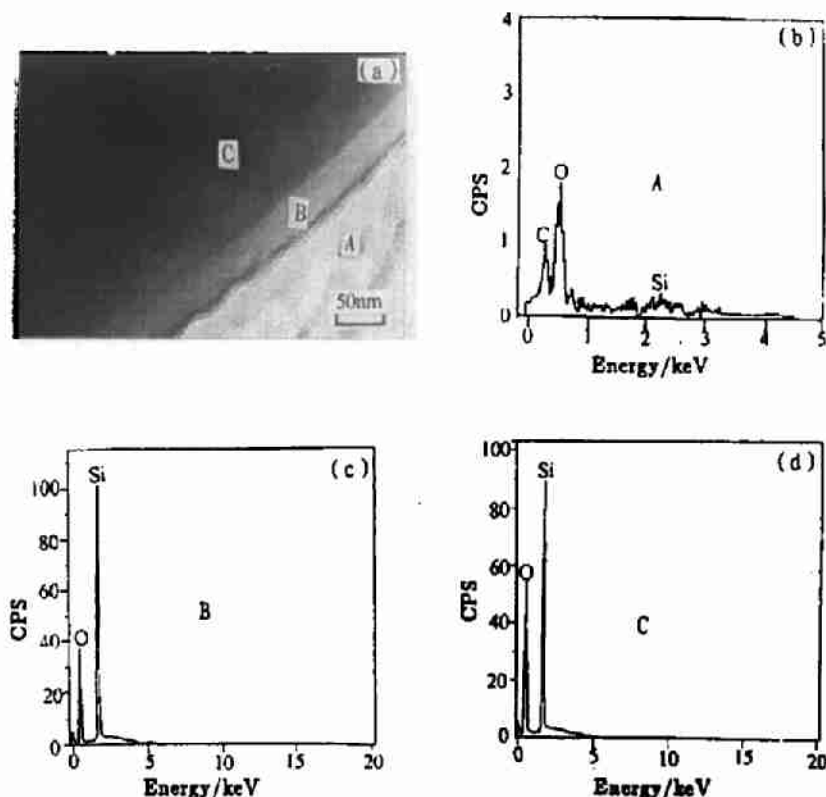


图 1 石英微粉表面 TEM 照片 (a) 和不同微区 EDS 能谱图 (b), (c), (d)

Fig. 1 TEM photograph(a) and EDS graphs(b), (c), (d) in the surface of fine quartz

3.1.2 石英粉表面成分分析

在高分辨电镜的选区电子衍射图样中, 非晶态物质会形成晕环. 由于制片过程中

加入了非晶态环氧树脂, 即使石英粉表面不存在非晶态二氧化硅, 也会导致晕环的产生, 这会造成非晶态二氧化硅存在的假象. 因此, 我们借助能谱分析进行表面微区成分鉴定以排除这种干扰. 下面选了一个典型颗粒的表面能谱分析图.

从图 1 各图中可看出, 对应 A 区 EDS 能谱图 (b) 中检测到 C、Si、O 三种元素, 说明该区是环氧树脂. 对应 B、C 两区的 EDS 能谱图 (c)、(d) 检测到 O、Si 元素, 并通过定量计算出 O/Si 原子摩尔比约为 2:1, 确定 B、C 两区物质的化学组成是二氧化硅.

3.1.3 石英粉表面结构分析

结合图 2 石英微粉表面 TEM 和 B、C 两区交界处的 SED 照片判断出: (b)、(d) 图中衍射斑点表征两种样品 C 区内物质为晶态二氧化硅, 晕环表征 B 区物质为非晶态二氧化硅. 两者相比, 样品 2 颗粒表面存在较厚的一层非晶态二氧化硅, 衍射图中出现了明显的高亮度晕环. 而样品 1 颗粒表面存在极少量的非晶态二氧化硅, 形成了很弱的晕环.

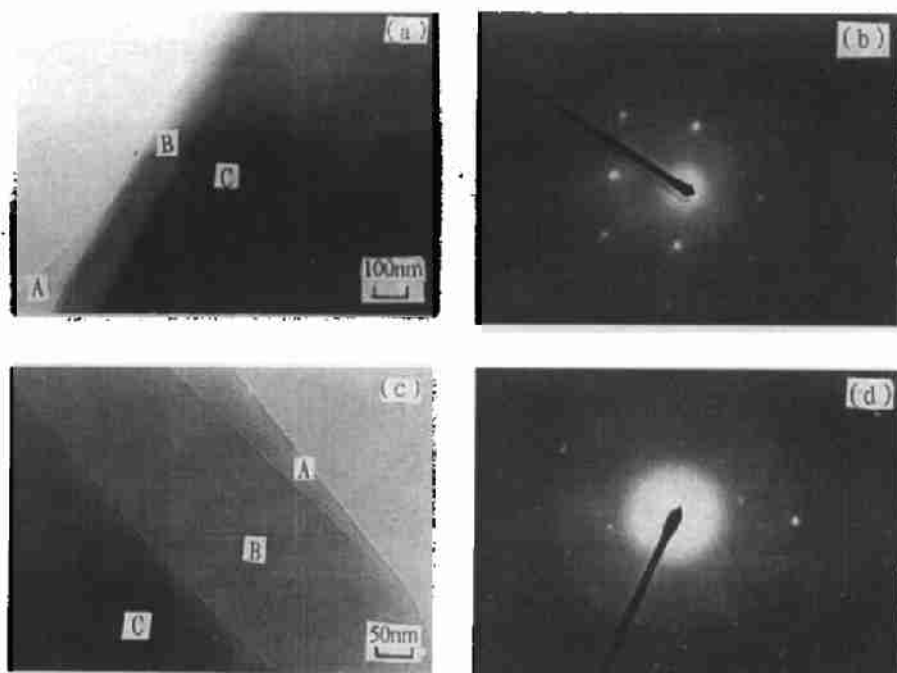


图 2 石英微粉表面 TEM 和 SED 照片

Fig. 2 TEM and SED photographs of the surface of fine quartz

(a) TEM of sample 1; (b) SED of sample 1; (c) TEM of sample 2; (d) SED of sample 2

3.1.4 表面非晶态二氧化硅的含量估算

根据对石英粉表面的观测, 样品 1、2 颗粒表面形成非晶态二氧化硅厚度平均为 $0.04\mu\text{m}$ 和 $0.2\mu\text{m}$. 将石英微粉近似为球形颗粒, 且其表面厚度均匀, 代入下述公式计算非晶态二氧化硅所占的体积和质量百分含量.

$$V_1\% = [1 - (1 - 2d_1/d_0)^3] \times 100\%$$

$$M_1\% = \{\rho_1 V_1\% / [\rho_1 V_1\% + \rho_2 (1 - V_1\%)]\} \times 100\%$$

式中: $V_1\%$ —石英微粉表面非晶态二氧化硅所占的体积百分含量, $M_1\%$ —石英微粉表面非晶态二氧化硅所占的质量百分含量, d_0 —石英微粉的中位粒径(μm), d_1 —石英微粉表面非晶态二氧化硅层的平均厚度(μm), ρ_1 —非晶态二氧化硅粉体的密度, $2.203\text{g}/\text{cm}^3$, ρ_2 —晶态二氧化硅粉体的密度, $2.650\text{g}/\text{cm}^3$.

表 1 石英微粉表面非晶态二氧化硅的百分含量

Table 1 Content of amorphous silicon oxide in the surface of fine quartz

	$d_0/\mu\text{m}$	$D_1/\mu\text{m}$	$V_1/\text{vol}\%$	$M_1/\text{vol}\%$
Sample 1	18.8	0.04	1.3	1.1
Sample 2	4.8	0.2	30.0	26.3

Data in table 1 are mean values statistically because of limited fine quartz grains probed

从表 1 数据可看出,在中位粒径为 $4.8\mu\text{m}$ 的石英微粉表面,晶格破坏严重,形成了一定量非晶态二氧化硅,而中位粒径为 $18.8\mu\text{m}$ 的石英微粉表面,结晶较完整,非晶态二氧化硅含量很少,近似可忽略.这是因为,石英粉在经机械粉碎时,由于粉碎介质不断施与粉体机械力,使得其表面晶格被破坏,缺陷增多,并且随着微细化的过程,颗粒表面生成的晶格扰乱还向颗粒内部扩展,从而在颗粒表面形成一定厚度的非晶态二氧化硅^[3].粉体颗粒越细,表面非晶态二氧化硅所占的比例越高.

3.2 反应产物结果分析

样品 1、2 进行水热反应的产物,利用 X 射线衍射,鉴别其晶相组成(图 3),并通过扫描电镜观察形貌(图 4).

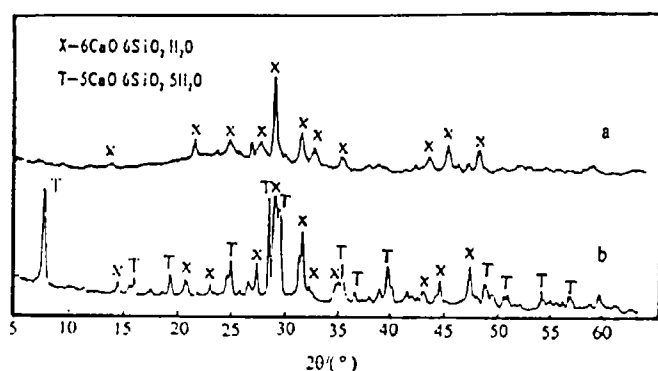


图 3 反应料浆的 XRD 图

Fig. 3 XRD patterns of reaction products

(a) Reaction products of sample 1; (b) Reaction products of sample 2

图 3、图 4 结果表明:样品 1 与石灰经水热反应全部生成长约 $1\sim 2\mu\text{m}$ 的针状硬硅钙石晶体[如图 4(b)],并彼此相互交织形成了具有中空特性的二次粒子球,球直径为 $50\mu\text{m}$ 左右[如图 4(a)].样品 2 与石灰经水热反应形成针状硬硅钙石晶体与板状托贝莫来石晶体

($5\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 的堆积物, 针状晶体长约 $1 \sim 2\mu\text{m}$, 板状晶体的长约 $4\mu\text{m}$, 宽约 $0.5\mu\text{m}$ [如图 4(c)、(d)].

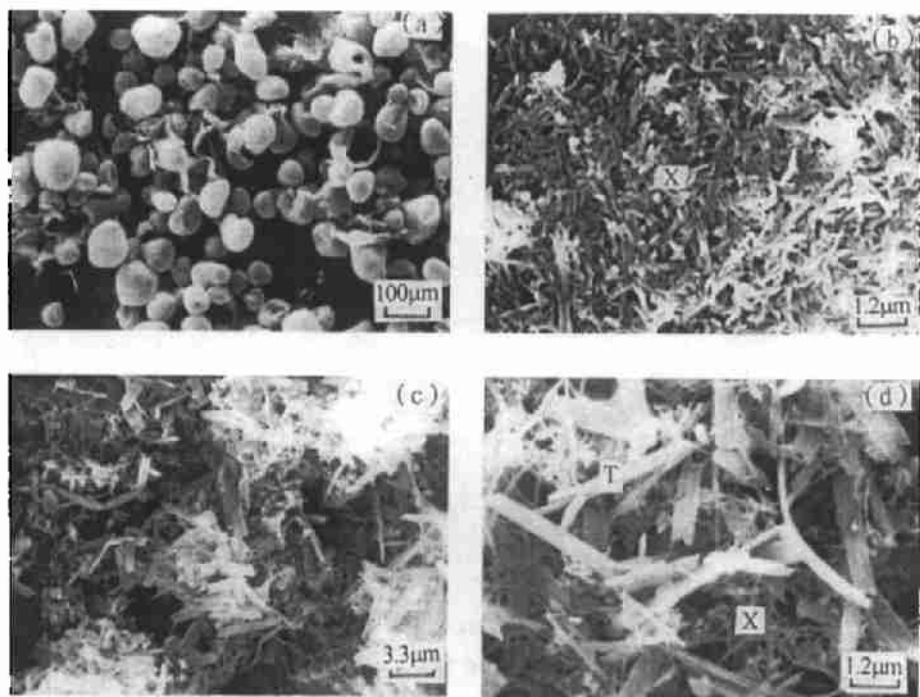


图 4 反应料浆的 SEM 照片

Fig. 4 SEM photographs of reaction products

(a),(b) Reaction products of sample 1; (c),(d) Reaction products of sample 2, X- $6\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$,
T- $5\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

一般认为^[4,5]: 在 $\text{SiO}_2\text{-CaO-H}_2\text{O}$ 体系的水热反应中, 首先形成结晶程度差的硅酸钙水合物, 随后转化成板状托贝莫来石晶体, 最后形成针状硬硅钙石晶体. 其中, 托贝莫来石晶体向硬硅钙石晶体的转化阶段, 是整个水热反应的速率控制环节. 在本工艺条件下, 含有极少量非晶态二氧化硅的样品 1 与石灰进行水热反应, 全部生成了针状硬硅钙石晶体, 并相互交织形成了中空二次粒子球. 而样品 2 的水热反应体系未能形成硬硅钙石中空二次粒子球, 这可能由于样品 2 中含有较多非晶态二氧化硅的缘故. 与晶态二氧化硅相比, 虽然非晶态二氧化硅前期水热反应速度较快, 易于形成托贝莫来石晶体, 但后期托贝莫来石晶体向硬硅钙石晶体的转化速度很慢, 在保温 3h 内, 转化不完全, 而最终形成针状硬硅钙石晶体与板状托贝莫来石晶体的堆积物. 这也是实际生产中以晶态石英粉为硅质原料的主要原因之一.

4 结论

1. 石英粉粉碎过程中, 会降低颗粒表面的结晶度, 并且颗粒越细, 表面非晶态二氧化硅所占的比例越大.

2. 表面结晶完整的石英微粉与氧化钙按钙硅摩尔比 1.0、水固比 25、反应温度 197°C、保温 3h 的水热反应条件下, 可获得理想的硬硅钙石中空二次粒子球.

3. 表面具有一定厚度非晶态二氧化硅的石英微粉作为原料, 在上述工艺条件下进行水热反应, 未能形成硬硅钙石中空二次粒子球, 最终形成针状硬硅钙石晶体与板状托贝莫来石晶体的堆积物.

致谢 文中原料和反应产物的分析测试均在本所进行. 其间, 得到了李香庭、冯景伟等同志的大力帮助, 在此致以衷心的感谢.

参 考 文 献

- 1 柴原数雄. *Jour. Sci. Hiroshima Univ., Ser. C*, 1990, **9** (2): 313-327
- 2 王贞尧, 黄毓敏, 吴梅梅等. 耐火材料, 1997, (6): 134-136
- 3 陆厚根编著. 粉体工程导论. 上海: 同济大学出版社, 1993. 214-225
- 4 Mistuda T, Saito J, Hattori H. *Proceedings of the First international Symposium on Hydrothermal Reactinos*, 1982. Japan, 1983
- 5 El-Hemaly* S A S, Mitsuda T, Taylor H F W. *Cement and Concrete Research*, 1977, **7**: 429-438

Effect of Surface Morphology of fine Quartz on the Hollow Secondary Particles of Xonotlite

CAI Hong WANG Zhen-Yao ZHANG Gan-Cheng WU Mei-Mei HUANG Yu-Min
(Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences Shanghai 200050 China)

Abstract

The thickness of amorphous silicon dioxide on the surface of fine quartz was detected by TEM, SED and EDS methods and its volume and weight content computed. Moreover, its effect on the hollow secondary particles of xonotlite produced by hydrothermal reactions was studied. Reaction products were investigated by XRD and SEM methods. The experiment results show low content of amorphous silicon dioxide in the surface has no effect on the formation of the hollow secondary particles of xonotlite, but high content delays their formation and leads to produce aggregates of xonotlite and tobermorite crystals.

Key words quartz, amorphous silica, xonotlite