

石英玻璃矿物原料的特征与制备*

周永恒¹, 苏英², 顾真安²

(1. 华南师范大学光电学院, 广州, 510631; 2. 中国建筑材料科学研究院, 北京, 100024)

摘要: 综述了石英玻璃天然原料的质量、加工工艺及矿物特征。从加工技术和石英矿物特征两方面分析了降低原料中杂质和气体含量的途径, 并提出, 包裹体和晶格离子等矿物特征是决定石英原料应用及质量的重要因素。

关键词: 石英玻璃; 原料; 加工技术; 矿物特征; 羟基; 包裹体; 杂质离子

中图分类号: TQ171.4⁺11 文献标识码: B 文章编号: 1001-0076(2004)04-0028-05

Characters of Raw Materials for Quartz Glass and its Preparation

ZHOU Yong-heng, SU Ying, GU Zhen-an

(South China Normal University, Guangzhou 510631, China)

Abstract: This paper describes the quality, processing technology and mineral characters of raw materials for quartz glass. Among the characters of raw material, the content of gas, as well as impurity and granularity, can significantly affect the quality of quartz glass. The impurity ion in lattice and inclusions are the decisive factors of raw mineral for the application of quartz glass. The methods to decrease the content of gas and impurity in raw material are discussed in this paper.

Key words: quartz glass; raw materials; processing technology; mineral characters; hydroxyl; impurity ion; inclusions

1 前言

透明石英玻璃是由单一组分 SiO_2 构成的非晶态材料, 具有优越的光学性能、热性能、化学稳定性、耐辐照等性能, 可应用于电光源、电子工业、光纤通讯、激光、航天等领域, 并且随着科学技术的发展, 其应用领域在迅速扩展^[1]。石英玻璃由高纯度石英粉熔化后冷却而成, 这种高纯度石英粉来源于天然石英矿, 通常是水晶矿。水晶是稀有矿种, 人们已开始选用脉石英替代水晶制备石英玻璃^[2], 但该技术仍未全面推广使用, 主要是由于不清楚石英玻璃对这种矿物特征的要求。本工作在实验的基础上, 总

结了石英玻璃天然矿物原料的特征。

2 原料的质量

实践表明, 影响石英玻璃质量的原料特征主要是杂质和气体的种类与含量、粉料的粒度分布。

石英玻璃的 SiO_2 含量高于 99.9%, 这就要求采用高纯度的石英原料。石英玻璃的应用不同对原料的杂质也有不同的要求, 见表 1。

在高温下 ($> 1000^\circ\text{C}$), 杂质离子 Li^+ 、 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 等会诱导 SiO_2 玻璃析出晶体。碱金属杂质还会降低石英原料的熔点及软化点。过渡

* 收稿日期: 2003-11-06; 修回日期: 2004-02-24

作者简介: 周永恒(1971-), 男, 江西新余人, 高级工程师, 博士, 主要从事石英玻璃研究。

元素影响石英玻璃的光透过能力。铝是主要杂质元素,少量铝不会影响石英玻璃的外观质量,但不利于降低耐射线辐照能力。

表1 不同品种石英玻璃所用原料的杂质元素及其含量要求(10⁻⁶)^[1]

工业应用	Al	Fe	Ti	Ca	B	K	Na	Li
电光源	总量小于100							
化工	42	3.0	3.0	8.0	-	18.0	5.0	-
半导体	15	0.3	-	0.4	0.1	0.7	0.9	0.7
光纤	11	1.8	0.4	0.1	-	0.3	0.4	-
光学	8	0.05	-	0.7	0.04	0.05	0.05	0.2

原料中的气体主要来自粉料表面水分和矿物气液包裹体中的组分。在熔制石英玻璃时, SiO₂ 熔体的粘度高, 包含的气体不易排除, 反而长大成气泡, 影响石英玻璃的质量。气体分子越小, 扩散系数越大, 如 He、H₂ 的扩散系数大, 容易排出^[3]。N₂、CO、CO₂、C₂H₄ 等气体极难从熔体中排出, 最终形成气泡, 影响石英玻璃的透明度。

在石英粉熔化过程中, 由于表面活化能的差别, 小颗粒比大颗粒先熔化。已熔化的石英将覆盖于未熔化的石英颗粒表面, 致使气泡无法排除。小颗粒间隙包含大量气体, 会增加排气难度。粗颗粒石英不易彻底熔化, 导致玻璃不均匀。实际使用的原料粒度取决于石英玻璃的制备工艺(见表2)。

表2 石英玻璃原料的粒度范围

熔制工艺	粒度范围(目)
真空石墨炉	40~80
氢气气氛电炉(国产)	60~120
氢气气氛电炉(国外)	80~140
氢-氧火焰熔制	100~200
等离子体火焰熔制	120~200

3 原料的制备工艺

原料加工的目的是降低杂质含量和获得一定的粒度, 主要加工工序包含: (1) 石英原矿煅烧与水淬; (2) 石英的破碎、磨矿、筛分; (3) 物理、化学和人工选矿^[4]。

由于石英矿的硬度高, 破碎效率低, 经过煅烧、水淬处理后可提高破碎效率。石英矿高温煅烧时发生晶相转变, 体积膨胀导致碎裂。煅烧石英矿还有

利于包裹体胀裂排气。磨矿和筛分也影响颗粒形状和筛分效率。

化学选矿是利用杂质矿物与石英在氢氟酸溶液中溶解性的差别, 而提纯石英原料。图1显示水晶与云母在氢氟酸溶液中溶解性能的差别。

浮选可用于除去石英中的云母、长石和金属矿等伴生矿物。根据伴生矿物的结晶化学特点, 找出决定和影响矿物表面性质的特殊性, 再根据药剂在石英表面的作用机理, 选用合适的浮选工艺^[5], 使石英与杂质矿物分离。

磁选能除去石英粉料中的强磁性矿物或弱磁性矿物如: 褐铁矿、钛铁矿、磁黄铁矿、石榴石, 也可除去磁性矿物包裹体粒子。石英是非磁性矿物, 强磁选的分选效果最好, 中场强磁选只能满足中低档石英玻璃原料的质量要求。

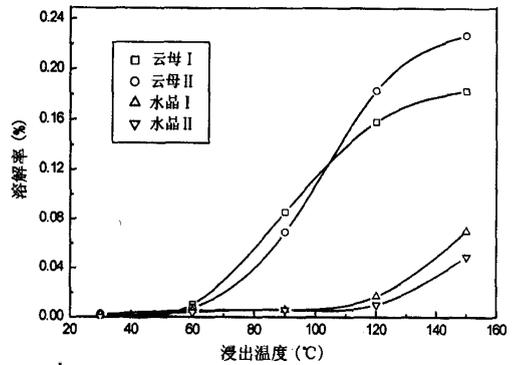


图1 HF酸浸云母、水晶与温度的关系

4 石英原料矿的缺陷

石英矿的缺陷主要包括晶体结构中的杂质离子和微米级包裹体。

4.1 杂质离子

石英矿含有 Al³⁺、Li⁺、Na⁺、Fe³⁺、Ca²⁺ 等金属离子和结构水(OH)。铁离子是石英晶体中的主要色心, Fe³⁺ 可替代 Si⁴⁺ 形成 [FeO₄/M]⁰, 其中 M 为 Li、Na、H 等用于平衡电荷, 这种形式的色心主要存在于黄水晶(citrine), Fe²⁺ 是绿水晶的主要色心。Fe³⁺ 还能以间隙离子 [FeO₄]⁰ 形式作为色心存在于紫水晶、黄水晶中^[6]。Al 是水晶中含量最多的杂质

元素。Al 心结构形式有如图 2 所示四种可能的类型。石英晶体中的四种铝色心具有各自的光谱特征, A1 心的特征吸收光波长是 670nm, A2 为 486nm, A3 为 427nm, B 为 314nm^[6]。四种铝色心吸收光使水晶呈暗色(烟石英), 图 3 是水晶的紫外-可见光谱, 图中显示透明水晶有 B 心的紫外吸收, 在烟水晶中有比较明显的 A2 心吸收。

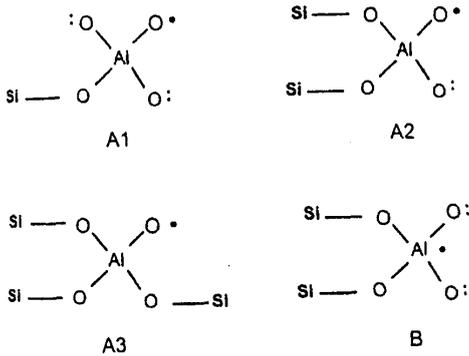


图 2 石英晶格中 Al 的色心形式

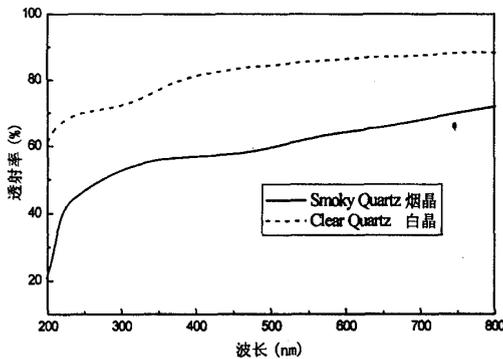


图 3 水晶矿的紫外-可见光谱

红外光谱测试结果表明, 石英中含有 OH 基团, OH 的特征红外吸收在 $3100 \sim 3700\text{cm}^{-1}$ 之间。羟基的红外吸收位置与水晶的结构缺陷有关^[7], 图 4 显示出不同产地水晶的羟基红外吸收谱带的位置和强度存在差别, 这是由于成矿条件不同, 晶体结构缺陷和微量元素种类有差别。将图 4 中不同产地的原料熔制成石英玻璃, 石英玻璃的羟基与水晶原料的羟

基含量呈线性关系(图 5), 说明水晶原料中的羟基能遗传到石英玻璃。

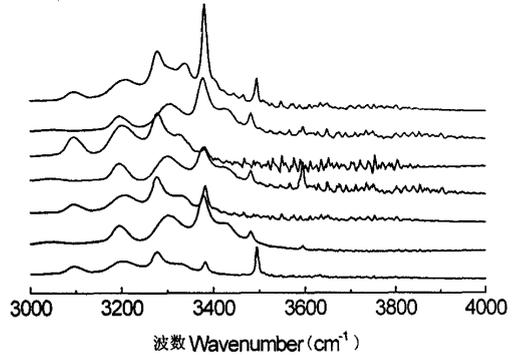


图 4 不同产地水晶的羟基红外吸收光谱

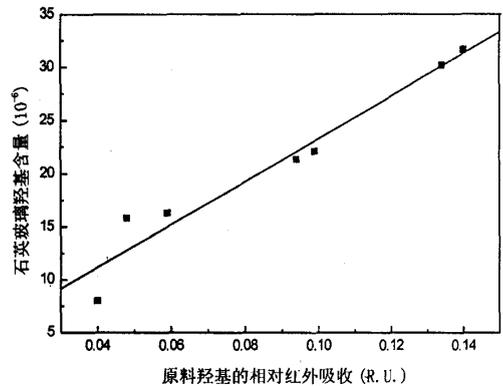


图 5 原料羟基的相对红外吸收与石英玻璃羟基的关系

4.2 石英中的包裹体

石英矿普遍含有流体包裹体, 这是矿物生长时所包裹的部分成矿气体或溶液。包裹体的流体组成很复杂^[8], 列于表 3 和表 4。

除表 3 列出的金属离子外, 石英包裹体中还有其它金属离子, 但含量少。表 3 与表 4 显示矿物成因不同, 包裹体中的流体组成也有差异, 特别是含水量差别大。

图 6 的红外光谱显示, 石英包裹体中的水分子, 熔制石英玻璃时水与 SiO_2 反应生成羟基, 降低石英玻璃质量。石英玻璃的羟基含量随原料矿中含水量升高而增加(图 7)。

表3 石英中气液包裹体的数量与成分

矿物类型	GLI 数量 (个/mm ³)	金属离子浓度(10 ⁻⁶)		
		Li	Na	K
热液型 1	500,000	10	16	14
热液型 2	440,000	2	40	32
石英岩	350,000	8	33	31
伟晶岩 1	185,000	5	15	5
伟晶岩 2	75,000	12	14	6
水晶	—	2	3	1.7

表4 石英包裹体的气相成分表(10⁻⁶)

矿物类型	CO ₂	H ₂ O	H ₂	O ₂	N ₂	CH ₄	CO
一级水晶	9.74	84.17	0.06	0.30	0.50	2.35	1.62
四级水晶	32.01	158.93	0.08	0.17	1.17	0.94	10.21
花岗岩型	0.25~1.18	89~161					
变质岩 1	12.23	167.21	0.31	-	2.9	0.39	1.71
变质岩 2	48.9	685.56	0.13	-	2.0	1.51	6.01
热液型 1	56.67	161.08	0.22	0.32	4.30	0.27	2.94
热液型 2	50.51	1068.4	0.18	1.44	0.78	2.88	0.38

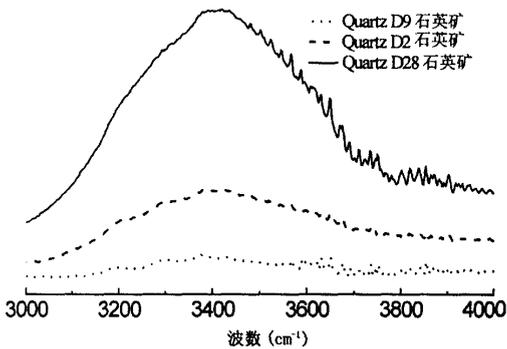


图6 石英矿中水分子的红外光谱

石英原料的流体包裹体是形成石英玻璃气泡和降低纯度的主要因素,并危及石英玻璃的性能和质量。石英包裹的气体只有在包裹体破裂后才能排出,磨矿、酸浸和热氯化等工艺能排除石英粉表面的包裹体。Papanikolaou 认为含包裹体多的石英的表面活性强于包裹体少的石英,更易溶解于氢氟酸溶液^[2]。利用溶解度的不同,通过强化酸浸溶解石英,降低石英粉料中的包裹体含量。煅烧是爆破流

体包裹体的主要方法。成因不同的石英在煅烧时排出的气体量不同(图8)。

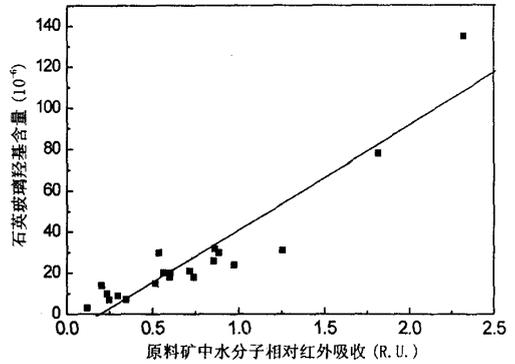


图7 原料矿中水分子与石英玻璃羟基关系

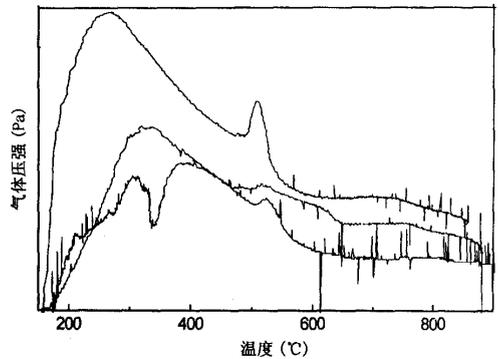


图8 四级质谱分析不同产地的石英矿释放气体的压力

5 石英原料矿特征

从石英晶格中除去杂质离子的难度大,金属杂质离子能转为石英玻璃中的杂质。因此应选用杂质含量低的石英矿作为石英玻璃的原料。

由于石英的包裹体数量多,而且多数流体包裹体的体积小(长径只有微米级),封装于石英玻璃原料颗粒内部。Gemeinert 认为石英在 1400℃煅烧后,其中仍含有未能排出的气体^[8],所以原料加工技术消除包裹体的作用有限。因此石英玻璃原料矿加工前,先要分析矿物的包裹体特征,选用包裹体数量少或易爆破、水含量低的石英矿,防止原料矿的包裹体缺陷遗传到石英玻璃,降低石英玻璃制品中的气泡

和残余羟基含量。

包裹体和杂质缺陷影响石英矿的透明度。透明水晶中杂质及气液包裹体的含量低,是理想的石英玻璃原料矿物。水晶原料矿的 SiO_2 含量大于 99.9%;可以带有颜色,但不允许紫色、黄色。高质量石英玻璃的水晶原料矿不能有墨晶,允许有双晶,不拘外形。多数矿床类型的水晶能满足生产石英玻璃的要求。但水晶是稀有矿种,且经长期的开采与使用,资源已近枯竭,水晶原料只能小批量使用。

导致脉石英不透明的原因有两方面:一是大量的流体包裹体;二是石英中的网络裂隙。流体包裹体能遗传到石英玻璃,危害石英玻璃的质量,因此避免采用包裹体含量高的石英原料矿。石英玻璃的质量要求脉石英原料矿的杂质含量低或杂质矿物易剥离, SiO_2 含量能提纯到 99.9% 以上的。晶粒单体纯度高的显晶质石英矿物,可代替熔炼水晶。

参考文献:

[1] Ivan Fanderlik. Silica glass and its application[M]. Amsterdam, Elsevier, 1991.

- [2] Papanikolau. Method of purifying quartz sand[P]. United States Patent; 4,804,422. 1989.
- [3] James F Shackelford, Perry L Studt, Richard M Fulrath. Solubility of gases in glass II. He. Ne. And H₂ in fused silica[J], J. Appl. Phys., 1972,43(4): 1619-1625.
- [4] Jim Sadowski. Physical separation techniques for the preparation of glass sand. Ceramic engineering and science proceeding[C], 2000, 21(1): 123-145.
- [5] 孙传尧,印万忠. 硅酸盐矿物浮选原理[M]. 北京:科学出版社,2001.
- [6] G. R Rossman. Colored varieties of the silica minerals. Reviews in Mineralogy[J], 1994, 29: 432-467.
- [7] A K kronenberg. Hydrogen speciation and chemical weakening of quartz[J]. Reviews in Mineralogy, 1994,29: 123-176.
- [8] Marion Gemeinert, Martin Gabler, Ingo Hager, et al. On correlation of Gas - Liquid - Inclusion's properties and melting behavior of different genetic quartzes for production of transparent fused silica. Neues. Jahrbuch Miner. Abh. [J], 1992, 165(1): 19-27.

锂基膨润土在涂料等中的应用

锂基膨润土可用作各种精密铸造业的醇基涂料悬浮剂、抗夹砂粘结剂及多种陶瓷彩釉涂料中作基料的悬浮剂、触变剂、抗沉淀剂;用于乳胶漆等作悬乳体和膏体的触变剂、乳胶稳定剂、较强极性油溶剂中的增稠剂;还可用作织物上浆料。

使用方法:(1)锂改性膨润土比水以 1:1 润湿,充分搅拌均匀,制成均匀的土膏。(2)加入少量醇溶剂混压,然后加入耐火材料、粘结剂、附加剂、醇溶剂等继续混压成涂料膏。(3)加入醇溶剂稀释,搅拌均匀成一定粘度的涂料、喷涂或涂刷于型砂表面,2~4min 后点火烧干。(4)做醇基块干涂料时,其加量为耐火材料的 2%~4%。

下面介绍两个涂料应用实例:

(1)特种铸造用膨润土涂料。涂料基本组成(重量份):耐火基材(镁橄榄石或铝矾土粉)100;多元助熔剂(视耐火基材原有烧结点调节)0.5~2;锂基膨润土 2~3;活化剂(水和少量甲醇,使锂土溶胀于乙醇中)适量;溶剂(乙醇或异丙

醇)适量;醇溶性树脂(粘结剂)2~3。主要技术指标:粘度 10s 左右(6#粘度杯);密度 1.67~1.68g/cm³;悬浮性 98 以上(24h);发气性 20ml/g800℃;抗急热开裂性好(400℃电热器保温 2min)。该涂料的成本仅为进口涂料的 1/5~1/6,使每吨铸件的涂料费用从 92 元下降到仅 14 元,涂料也实现了商品化,价格便宜。该涂料不仅可应用于推进器铸件的生产中得到应用,还可提高铸件表面质量,降低废品率。

(2)建筑装饰高温涂料。配方:铝矾土 57.05(%) ; 锂基膨润土 3.35(%) ; 粘结剂 6.04(%) ; 助剂适量;水 33.56(%)。将预先制好的锂基膨润土加入一定量的水制成凝膏,放置 24h 后,再加入一定量的水和粘结剂,球磨 20min 后再加入耐火骨料和助剂,继续球磨 30min 即得高温涂料。

韩秀山供稿