

La³⁺ 存在形式对白云鄂博稀选尾矿微晶玻璃性能的影响

陈华 李保卫 赵鸣 张雪峰 贾晓林 杜永胜

Effect of existence form of La³⁺ on the properties of the Bayan Obo Mine tailing glass ceramics

Chen Hua Li Bao-Wei Zhao Ming Zhang Xue-Feng Jia Xiao-Lin Du Yong-Sheng

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 196201 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.196201

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.196201>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I19>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

Cu₄₅Zr_{55-x}Al_x (x=3 7 12) 块体非晶合金的第一性原理分子动力学模拟研究

Study of Cu₄₅Zr_{55-x}Al_x (x=3 7 12) bulk metallic glasses by ab-initio molecular dynamics simulation

物理学报.2014, 63(11): 118101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.118101>

通过 AC-HVAF 方法制备铁基非晶合金涂层的结构分析

Structured analysis of iron-based amorphous alloy coating deposited by AC-HVAF spray

物理学报.2014, 63(7): 078101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.078101>

金属玻璃的断裂机理与其断裂韧度的关系

Correlation between fracture mechanism and fracture toughness in metallic glasses

物理学报.2014, 63(5): 058101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.058101>

铁钛共掺强韧化蓝宝石晶体的研究

A method to strengthen and toughen Sapphire by codoping of Fe/Ti ions

物理学报.2013, 62(6): 066201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.066201>

<100> LiF 的低压冲击响应和 1550 nm 波长下的窗口速度修正

Elastic-plastic response of shocked <100> LiF and its window correction at 1550 nm wavelength

物理学报.2012, 61(15): 156202 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.156202>

La³⁺ 存在形式对白云鄂博稀选尾矿微晶玻璃性能的影响*

陈华¹⁾²⁾³⁾ 李保卫^{1)2)†} 赵鸣¹⁾ 张雪峰³⁾ 贾晓林⁴⁾ 杜永胜³⁾

1) (内蒙古科技大学内蒙古自治区白云鄂博矿多金属资源综合利用重点实验室, 包头 014010)

2) (内蒙古工业大学材料科学与工程学院, 呼和浩特 010051)

3) (内蒙古科技大学数理与生物工程学院, 包头 014010)

4) (郑州大学材料科学与工程学院, 郑州 450052)

(2015年4月9日收到; 2015年6月4日收到修改稿)

选取白云鄂博稀选尾矿和粉煤灰为主要原料, 采用熔铸法制备了0—4 wt% La₂O₃ 掺杂的CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ 系微晶玻璃. 利用DTA, XRD, SEM, TEM+EDS 和性能测试手段研究La³⁺ 在白云鄂博稀选尾矿微晶玻璃中的存在形式及其对该微晶玻璃显微结构、抗折强度和耐腐蚀性的影响. 结果表明, La³⁺ 以置换固溶方式进入辉石主晶相, 1 wt% 的La₂O₃ 可促进辉石主晶相形成. 超过1 wt% 的La₂O₃ 与基础玻璃组分反应生成Ca₃La₆(SiO₄)₆ 第二相, 并与辉石相争夺Ca²⁺ 和Si⁴⁺ 离子来阻碍辉石相形成. 添加1 wt% La₂O₃ 的微晶玻璃综合性能最优, 其抗折强度和密度分别为198 MPa 和3.18 g/cm³.

关键词: 微晶玻璃, La₂O₃, 存在形式, 力学性能

PACS: 62.20.-x, 81.05.Kf, 81.10.-h, 81.40.-z

DOI: 10.7498/aps.64.196201

1 引言

稀土元素是微晶玻璃材料中重要的改性剂^[1], 微晶玻璃中掺杂稀土离子可以提高材料的上转换发光效率^[2]、优化微晶玻璃的电学性能^[3]和调节材料热膨胀系数等^[4]. 稀土对微晶玻璃材料性能的影响与稀土元素在微晶玻璃中的存在形式有关. 通常, 稀土元素可存留在残余玻璃相^[4]、以固溶方式直接进入微晶玻璃的晶相^[5]和稀土与基础玻璃组分反应生成新相^[6]三种方式存在于微晶玻璃中. 例如, Chen 等^[3]报道Ce³⁺ 以置换晶相中Sr²⁺ 方式进入Sr_{0.5}Ba_{0.5}Nb₂O₆ 主晶相来提高微晶玻璃的介电常数和击穿场强. Chen 等^[4]报道La³⁺ 没有进入MgO-Al₂O₃-SiO₂ 系微晶玻璃的主晶相, 而是利用La³⁺ 高场强、强团聚的特性来阻碍玻璃发

生相分离和晶核的形成, 并最终抑制微晶玻璃中晶体形成. 董继鹏等报道^[7]CeO₂ 与基础玻璃中TiO₂, SiO₂ 反应生成Ce₂Ti₂(Si₂O₇)₄ 晶相, 通过减少晶核剂TiO₂ 的数量抑制了MgO-Al₂O₃-SiO₂-TiO₂ 系微晶玻璃中金红石和堇青石的析出.

稀土的存在形式不仅取决于稀土离子的种类, 还与基础玻璃的体系和组分密切相关. 如在氟氧化物体系的微晶玻璃中^[8,9], 稀土离子主要通过进入氟化物微晶相晶格位来影响微晶玻璃的光学性能. 白云鄂博稀选尾矿富含CaO, MgO, Al₂O₃, SiO₂ 和Fe₂O₃ 等成分^[10], 是制备CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ (CAMS) 体系微晶玻璃的理想原料, 并且稀选尾矿中含有1 wt% 左右的稀土氧化物, 其中La₂O₃ 占25%. Li 等^[10]以白云鄂博稀选尾矿和粉煤灰为主要原料制备了集高耐磨、高耐腐蚀、高硬度的微晶玻璃, 综合性能远高于大理石

* 国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2012CB722802) 和内蒙古自治区科技计划重大专项项目 (批准号: 414060901) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: libaowei_imust@163.com

等天然石材及国内外同类产品. 目前以这种微晶玻璃制作的板材和管材已成功在包钢西北创业实业发展有限责任公司和神华准格尔能源有限责任公司得到实际应用. 然而La₂O₃在以硅酸盐质固体废弃物制备的微晶玻璃中的存在形式及其对微晶玻璃的显微结构和性能的作用机理尚缺乏系统的研究. 因此, 本文以白云鄂博稀选尾矿为主要原料系统研究外加La₂O₃在CAMS体系微晶玻璃中的存在形式及其对微晶玻璃显微结构及性能的影响规律.

2 实验

2.1 样品准备

以白云鄂博稀选尾矿和粉煤灰为主要原料^[10], 基于已有研究^[11]设计基础玻璃配方如表1所示. 为研究La₂O₃的存在形式和对该微晶玻璃显微结构和性能的作用机理, 在基础玻璃配方基础上添加原料总质量的0, 1%, 2%, 3%和4% La₂O₃, 相应样品编号为La0, La1, La2, La3和La4.

表1 基础玻璃配方 (wt%)

Table 1. The composition of the parent glass (wt%).

SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	Fe ₂ O ₃	CaF ₂	B ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O
42.6	27.2	5.5	2.36	10.31	5.13	1.9	3.65	1.35

实验采用熔融-铸造工艺制备白云鄂博稀选尾矿微晶玻璃样品: 按照配方配比的每组200 g样品, 经球磨混合均匀后放入刚玉坩埚, 利用高温马弗炉在1450 °C熔融、澄清2 h后, 直接浇铸于60 mm × 40 mm × 8 mm的不锈钢模具. 将样品在600 °C退火4 h. 另将少量玻璃液水淬制成玻璃颗粒, 用于DTA检测. 退火样品的核化、晶化温度依各样品的DTA检测结果确定.

2.2 结构与性能表征

将水淬玻璃颗粒烘干研磨至粒径小于74 μm, 用综合热分析仪 (NETZSCH STA 449 C) 测定基础玻璃的吸/放热行为, 测试参比物为Al₂O₃, 升温速率为10 °C/min. 用X射线衍射仪 (Panalytical X'pert Pro Powder) 检测微晶玻璃粉体样品晶体结构, 选用Cu靶, X射线波长为1.54 Å. 采用Rietveld全谱拟合结构精修方法, 利用High Score

Plus软件得到微晶玻璃样品的晶体结晶度. 用扫描电子显微镜 (Hitachi S3400)、能谱仪 (Oxford X-max20) 和透射电子显微镜 (FEI Tecnai G2 F20 STWIN TEM) 在200 kV加速电压下观察样品表面显微形貌, 并确定微区成分. 根据阿基米德方法测量微晶玻璃样品密度. 利用三点弯曲方法将切割成3 mm × 4 mm × 40 mm的样品在综合力学性能测试仪上 (DZS-III, CTC) 测量微晶玻璃样品抗折强度, 结果取六次测量的平均值. 将粒径在0.5—1.0 mm的一定质量的微晶玻璃样品分别放入盛有H₂SO₄ (20 wt%) 和NaOH (20 wt%) 溶液的烧杯中, 水浴加热 (100 °C) 1 h后将玻璃颗粒捞出、清洗、烘干, 测定腐蚀前后微晶玻璃样品失重率 (JC/T258-1993标准).

3 结果与分析

3.1 差热分析

熔融水淬样品的DTA曲线如图1所示. 五组样品的玻璃化温度 T_g ^[12] (642—645 °C) 和晶化温度 T_c (806—830 °C) 均随La₂O₃含量的升高而逐步向高温区偏移. 此外, La2—La4样品在900 °C附近出现了由于样品放热形成的转折.

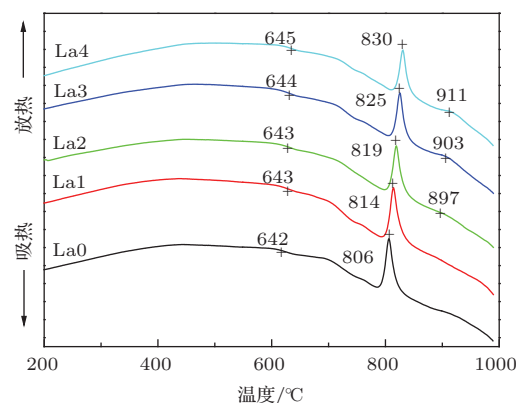


图1 (网刊彩色) 添加0—4 wt% La₂O₃ 熔融水淬玻璃的DTA曲线

Fig. 1. (color online) DTA curves of the parent glass samples containing 0—4 wt% La₂O₃.

在微晶玻璃研究领域, 玻璃化和晶化转变的实质都是玻璃内部的一部分原子的规则性重排, 由此产生的系统熵变引起DTA曲线出现转折. 因此, 样品 T_g 和 T_c 向高温区偏移表明La₂O₃含量的升高实质上推迟了样品中主晶相的析出, 而La2—La4样品在900 °C附近的轻微放热说明在主晶相晶化后,

样品形成了某种第二相. 微晶玻璃研究中, 核化热处理温度通常选择比 T_g 高 20—70 °C, 晶化热处理温度选取即为 T_c [13]. 因此, 选用 720 °C 和 830 °C 作为五组样品核化及晶化热处理温度.

3.2 物相分析

720 °C 核化、830 °C 晶化各保温 2 h 热处理后的微晶玻璃样品 XRD 图谱如图 2 所示. 五组样品的主晶相均为辉石相: $(Ca(Mg, Al, Fe)(Si, Al)_2O_6)$, JCPDS:41-1483), 富 La 的 La2—La4 样品中还形成硅酸镧钙 ($Ca_3La_6(SiO_4)_6$, JCPDS:27-0078) 第二相. 由图 2 (b) 辉石主晶相在 28—33° 的放大图可知, 少量添加 La_2O_3 时, 辉石主晶相的衍射峰向低角度方向偏移, 继续增大 La_2O_3 添加量, 辉石相的衍射峰逐渐向高角度方向偏移, La0—La4 样品辉石相的密勒指数与对应衍射角如表 2 所示.

表 2 添加 0—4 wt% La_2O_3 微晶玻璃样品辉石相的密勒指数与对应衍射角

Table 2. The miller indices and diffraction angles of the augite glass ceramic samples with 0—4 wt% La_2O_3 .

$\{hkl\}$	$\{\bar{2}21\}$	$\{310\}$	$\{\bar{3}11\}$
La0	29.96°	30.42°	30.94°
La1	29.92°	30.30°	30.90°
La2	30.00°	30.42°	30.92°
La3	30.00°	30.48°	30.92°
La4	30.00°	30.52°	31.00°

辉石主晶相衍射峰位随 La_2O_3 添加量的变化表明: 1 wt% La_2O_3 的添加使辉石 $\{\bar{2}21\}$ 晶面族对应的晶面间距增加, 主要由于 La_2O_3 的加入使 La^{3+} 离子部分置换了辉石相中半径相近的 Ca^{2+} 离子所致, (辉石相中阳离子半径如表 3 所示). 当继续增加 La_2O_3 的添加量时, La2—La4 微晶玻璃样品中形成了 $Ca_3La_6(SiO_4)_6$ 第二相, 该第二相的

形成不但减少了 La^{3+} 离子对 Ca^{2+} 离子的置换, 同时还消耗了辉石相形成所需的 Ca^{2+} 离子, 因此使得辉石主晶相固溶体的成分发生变化, 辉石衍射峰发生右移.

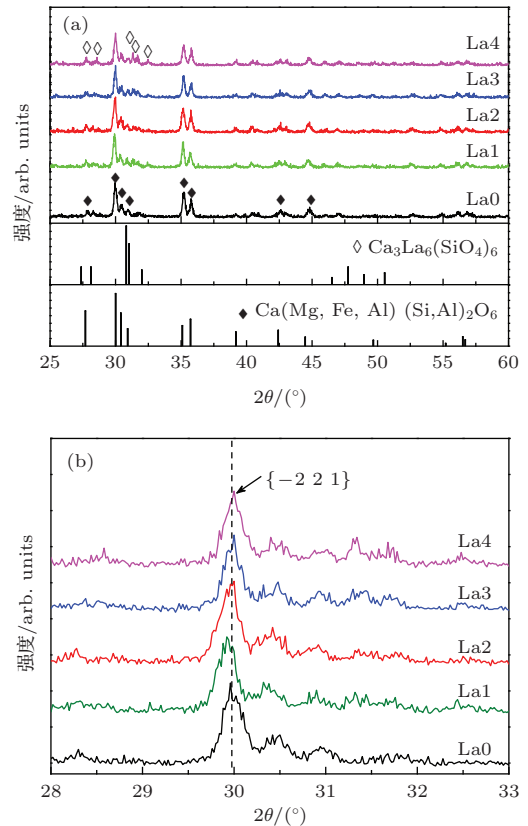


图 2 (网刊彩色) 添加 0—4 wt% La_2O_3 微晶玻璃样品的 XRD 图谱 (Cu 靶, $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$) (a) La0—La4 微晶玻璃 XRD 图谱; (b) La0—La4 微晶玻璃 XRD 局部放大图谱

Fig. 2. (color online) XRD patterns of the glass ceramic samples containing 0—4 wt% La_2O_3 (Cu radiation, $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$): (a) La0—La4 glass ceramics; (b) La0—La4 glass ceramics partial enlarged patterns.

La0—La4 微晶玻璃样品中各物相的结晶度表明 (表 4), La1 样品的辉石相结晶度最高, $Ca_3La_6(SiO_4)_6$ 第二相的含量在 La2—La4 样品中逐渐升高.

表 3 辉石相中阳离子半径比较表

Table 3. Ionic radius of different elements in augite phase.

ion	La^{3+}	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Fe^{3+}	Al^{3+}	Si^{2+}
Coordination number	6	6	6	6	6	6
Ionic radius/ \AA	1.032	1.000	0.720	0.645	0.535	0.400

表4 添加0—4 wt% La₂O₃ 微晶玻璃中各物相的结晶度 (wt%)

Table 4. Crystallinities of crystalline phases in the glass ceramics containing 0–4 wt% La₂O₃ (wt%).

Sample	La0	La1	La2	La3	La4
Crystallinity	90.7	92.1	90.0	89.1	87.7
Augite	90.7	92.1	88.3	85.8	82.3
Ca ₃ La ₆ (SiO ₄) ₆	0.0	0.0	1.7	3.3	5.4

DTA 结果表明, 不断增多的 La₂O₃ 推迟了样品主晶相开始形成的温度, 而 XRD 表明, La1 样品辉石相的结晶度最高. 从理论上推测, 在更短的时间内形成更多晶体的原因既可能是添加的 La₂O₃ 提供了更多的辉石形核核心, 也可能是此时主晶相具有更快的成长速度. 已有研究表明: 0.5 wt% 的 La₂O₃ 可以作为 Fe₂O₃-CaO-ZnO-SiO₂ 系微晶玻璃的形核核心, 促进磁铁矿相的析出^[14], 白云鄂博稀选尾矿微晶玻璃的辉石主晶相是以磁铁矿作为晶核剂形成和长大^[11]. 因此, La1 样品中辉石相结晶度最高的原因可能是 La₂O₃ 作为异质形核核心诱导磁铁矿相的形成, 随即磁铁矿作为形核剂促进辉石主晶相的析出. 也有文献报道 1 mol% 左右的稀土氧化物可降低

CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂-Na₂O 等^[15] 玻璃的高温黏度. 因此, La1 样品中辉石相结晶度最高的原因也可能是 1 wt% 的 La₂O₃ 使辉石相具有更快的成长速度. 再有 Ca₃La₆(SiO₄)₆ 第二相的形成造成辉石结晶度在 La2—La4 样品中的持续降低, 说明过多的 La₂O₃ 显著阻碍辉石主晶相的形成.

3.3 显微形貌分析

热处理后样品的二次电子 (La0-SE—La4-SE) 和背散射 (La0-B—La4-B) 扫描电镜显微照片如图 3 所示. 图中二次电子照片表明, 样品表面有大量的球状颗粒相, 其中 La1 的颗粒相最多, 而 La2—La4 样品中颗粒相随 La₂O₃ 添加量的提高而降低. 背散射电子照片显示, 当 La₂O₃ 添加量大于 2 wt% 时, La2—La4 三组样品中存在白色雪花状微区. 随着 La₂O₃ 含量的提高, 该白色微区逐渐增大, 并在 La4 样品呈现出类似盐类结晶时的树枝晶形态. 根据已有研究报道^[16], 图 3 La0-SE—La4-SE 中的颗粒相应是辉石相. 颗粒相数量随 La₂O₃ 含量的变化趋势与 XRD 得到晶体结晶度的结果相符. 根据背散射成像原理, SEM-BSE 照片中亮区即为高原子序数元素富集区. 因此 La2—La4 样品中的白色微区应富集了原料中的高原子序数的 La 元素.

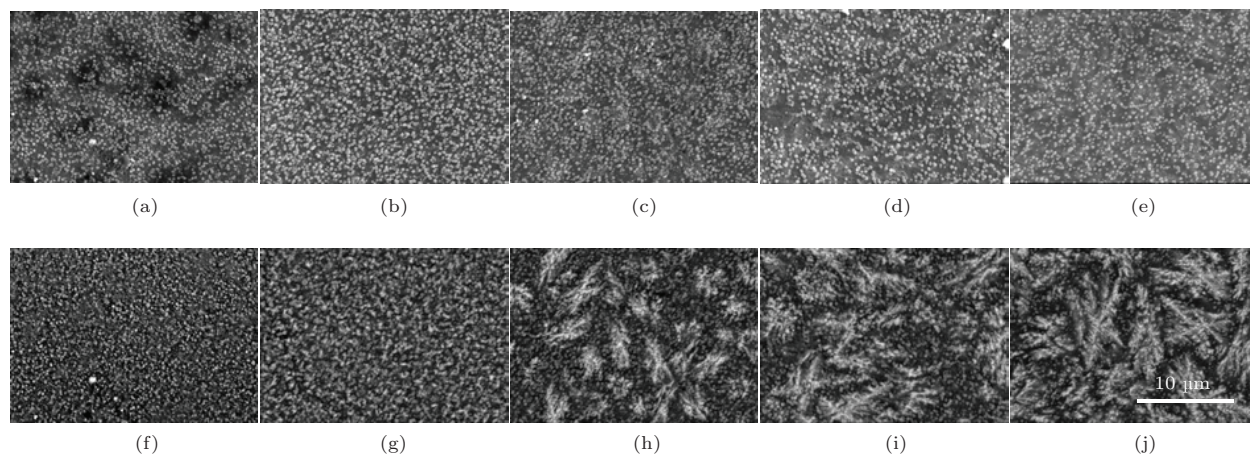


图3 掺杂0—4 wt% La₂O₃ 微晶玻璃扫描电子显微形貌照片 (a) La0-SE, (b) La1-SE, (c) La2-SE, (d) La3-SE, (e) La4-SE 为二次电子照片; (f) La0-B, (g) La1-B, (h) La2-B, (i) La3-B, (j) La4-B 为背散射电子照片

Fig. 3. SEM pictures of glass ceramics with 0–4 wt% La₂O₃ doped: (a) La0-SE, (b) La1-SE, (c) La2-SE, (d) La3-SE, (e) La4-SE are the SEM second electron images; (f) La0-B, (g) La1-B, (h) La2-B, (i) La3-B, (j) La4-B are the SEM backscattered electron images.

为明确白色微区成分及揭示富 La 相的显微结构, 用 STEM 在高角环形暗场像 (HAADF) 模式下观察 La4 样品 (图 4), 并利用能谱仪 (EDS)

分析微晶玻璃 La4 微区成分. 根据 EDS (图 4 (b)), XRD 结果和 HAADF 成像原理显示, 图 4 (a) 中平均尺寸在 100 nm 左右的白色岛状颗粒相是富

La的 $\text{Ca}_3\text{La}_6(\text{SiO}_4)_6$ 相在CAMS微晶玻璃中的存在状态(图4(a)-A). 在黑灰色的玻璃基体中(图4(a)-B), 数量较多的灰色方形截面柱状晶即是辉石主晶相晶粒(图4(a)-C). 根据图4(b)能谱分析可知La元素在辉石主晶相和富镧第二相中发生富集, 而在残余玻璃相中未发现La的富集. 至此, 明确了 La^{3+} 通过置换固溶

进入辉石主晶相和形成富镧 $\text{Ca}_3\text{La}_6(\text{SiO}_4)_6$ 第二相两种形式存在于白云鄂博稀选尾矿微晶玻璃中.

再有STEM结果证实制备的微晶玻璃中辉石相显微形貌并非像常见SEM观察的球形颗粒相. 那些颗粒相实质上是包含有一定残留玻璃相的柱状辉石相微晶的富集区.

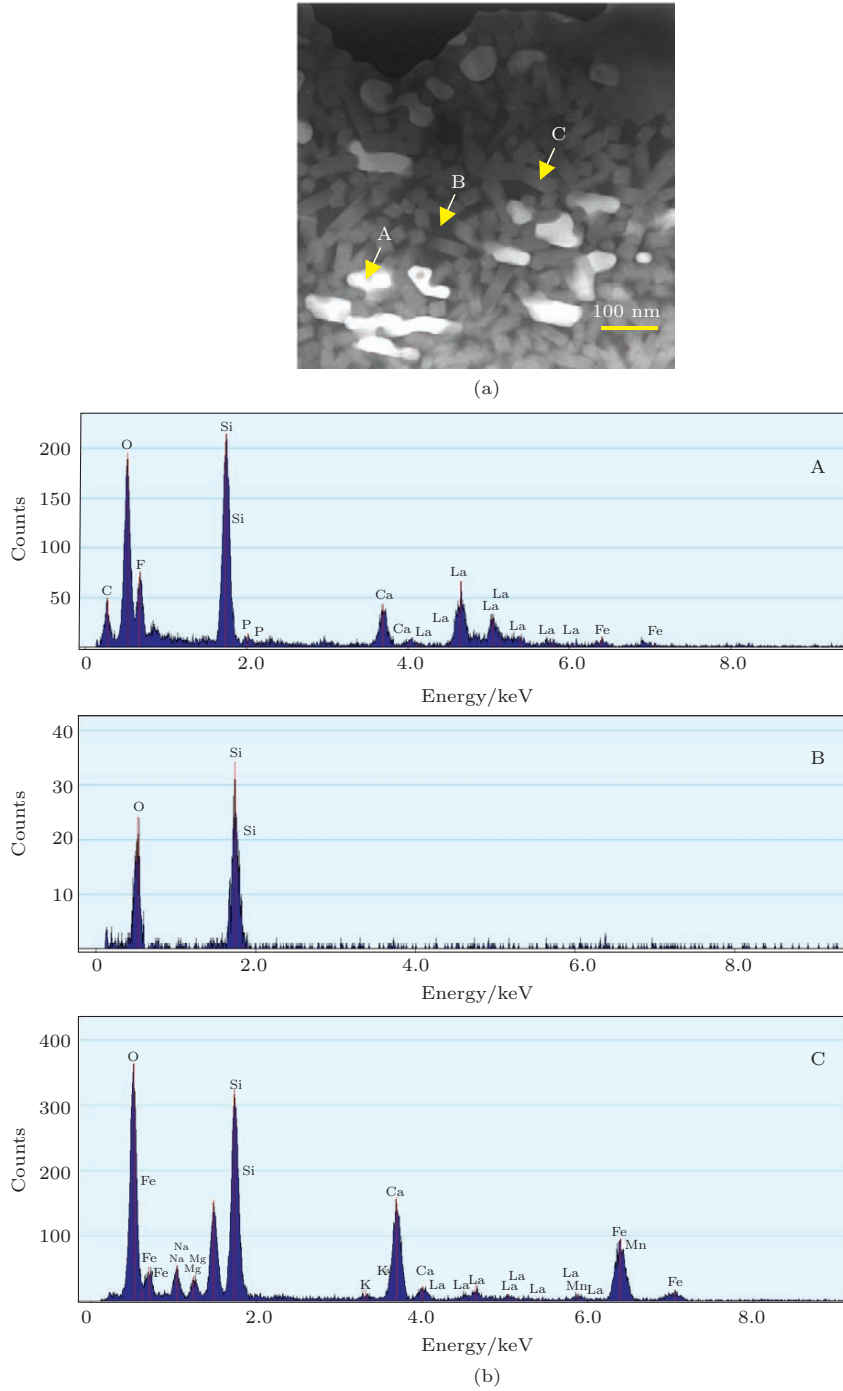


图4 (网刊彩色) La4微晶玻璃样品透射电镜照片(a)和EDS能谱(b)

Fig. 4. (color online) TEM (a) and EDS (b) point scanning pictures of La4 sample.

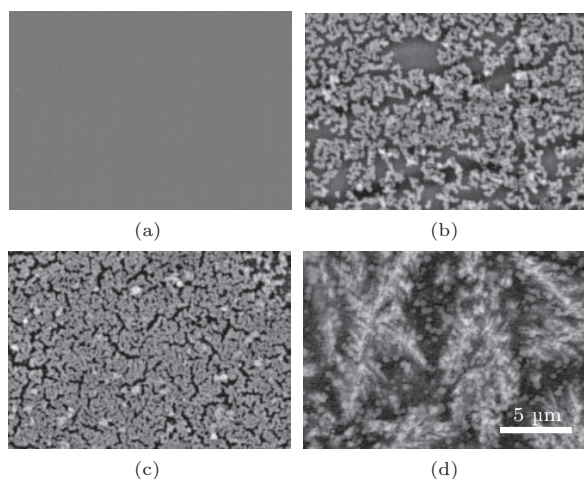


图5 La4样品的不同热处理阶段的背散射照片 (a) 600 °C, 4 h; (b) 720 °C, 0 h; (c) 720 °C, 1 h; (d) 830 °C, 2 h

Fig. 5. The BSE-SEM photos of La4 sample at different heat treated stages: (a) 600 °C, 4 h; (b) 720 °C, 0 h; (c) 720 °C, 1 h; (d) 830 °C, 2 h.

为进一步研究La的富集机理,用SEM在背散射电子像模式下观察了不同热处理阶段的La4样品(图5)。结果显示在600 °C退火、720 °C核化不保温和保温1 h后,La4样品中均未出现La的偏聚,只有在830 °C晶化保温2 h后的样品中La才出现偏聚。另外,根据XRD和DTA和SEM-

BES显微结构分析表明,在CAMS系微晶玻璃中Ca₃La₆(SiO₄)₆的形成滞后于辉石相。

3.4 理化性能分析

La0—La4微晶玻璃样品、天然大理石及同类微晶玻璃的晶化后密度、抗折强度、耐酸碱性等理化性能如表5所示。随着La₂O₃添加量增加,五组样品的密度逐次增加,抗折强度呈先增加后降低的趋势,而其耐酸碱腐蚀呈现依次降低趋势。

La₂O₃的密度为6.51 g/cm³ [4],明显大于其他原料成分,所以添加La₂O₃后微晶玻璃样品的密度必然会上升。La1样品的抗折强度最大,显然与辉石相结晶度最高和La³⁺固溶于辉石相密切相关。辉石的结晶度随着La₂O₃含量增加而下降和Ca₃La₆(SiO₄)₆第二相的形成必然造成样品的抗折强度下降。白云鄂博稀选尾矿微晶玻璃抗折强度的变化趋势符合文献[19]报道的晶相结晶度越大力学性能越好的规律。微晶玻璃中的Ca₃La₆(SiO₄)₆相易溶于酸,因此La0—La4样品的耐酸腐蚀性呈现降低趋势。然而,即便如此,La0—La4样品的抗折强度、耐碱腐蚀也全部优于天然大理石和同类微晶玻璃。

表5 掺杂0—4 wt%的La₂O₃微晶玻璃与天然大理石和同类微晶玻璃性能比较
Table 5. The properties of La0—La4 glass-ceramics in this work, marble, granite and other glass ceramics.

Samples NO	Density / (g/cm ³)	Bending strengths /MPa	Acid-resistance H ₂ SO ₄ / (wt%loss)	Alkali-resistance NaOH / (wt%loss)
La0	3.15	163±16	12.99	0.86
La1	3.18	198±18	15.61	0.94
La2	3.20	172±12	16.24	0.90
La3	3.22	162±15	18.52	1.05
La4	3.23	153±12	17.30	0.94
Marble [17]	2.6—2.8	14—17	>5	>5
Granite [17]	2.5—2.8	12—15	2.2—4.2	2.4—3.6
Glass ceramic from fly ash [18]	2.70	101±7	—	—

4 讨论

本文在传统DTA, XRD和SEM分析基础上,采用STEM+EDS研究方法揭示了La₂O₃在白云鄂博稀选尾矿微晶玻璃中的存在形式和La₂O₃

对微晶玻璃显微结构和性能的影响。少量的(~1 wt%) La₂O₃可以促进辉石相的形成。并且由于La³⁺和Ca²⁺离子半径的相近性,使得La³⁺可通过置换Ca²⁺而固溶于辉石晶相中,同时La—O键能(243 kJ/mol)大于Ca—O键能(134 kJ/mol),使得置换后的辉石相微晶玻璃的抗折强度明显高于

未添加La₂O₃的。但La³⁺在硅酸盐系微晶玻璃的固溶程度有限^[20],当La₂O₃添加量≥2 wt%时,随着辉石柱状晶从基础玻璃中析出,不能固溶于辉石相的La³⁺被排入到与辉石相毗邻的残余玻璃相中,通过迟滞Ca²⁺, Mg²⁺等离子的扩散延迟辉石相晶粒的继续长大。当残余玻璃相中La³⁺的含量超过Ca₃La₆(SiO₄)₆相形核所需的临界浓度, Ca₃La₆(SiO₄)₆相开始形核并进一步长大成岛状晶粒,继续减缓辉石主晶相晶粒的长大。在此过程中,富La的Ca₃La₆(SiO₄)₆相也会通过“争夺”与辉石相共用的Ca²⁺和Si⁴⁺离子来延缓辉石相的形成。因此,在白云鄂博稀选尾矿微晶玻璃中,La³⁺通过固溶进辉石主晶相和形成富镧Ca₃La₆(SiO₄)₆相两种存在形式共同影响微晶玻璃显微结构和性能。

关于La₂O₃在微晶玻璃中的作用机理,已有文献多从La³⁺离子场强、配位数等自身特点和基于DTA, XRD和SEM的显微结构分析层面来推测。例如Goel等^[6]研究La₂O₃对化学纯试剂制备的CAMS系微晶玻璃的影响,通过La—O键强、La³⁺场强和La³⁺在玻璃网络中的修饰作用说明La₂O₃的添加增加了玻璃转变温度和析晶活化能,文中报道添加La₂O₃后会有硅酸镧钙第二相析出,但并没有揭示该富镧相的具体显微形貌及其对微晶玻璃的作用机理。

另外,本文研究证实添加1 wt%左右的La₂O₃,可以使白云鄂博稀选尾矿CAMS系微晶玻璃展现出远高于天然大理石、花岗岩及同类型固体废弃物微晶玻璃的综合性能,完全满足冶金、化工等工业应用领域对耐磨、耐腐蚀材料的要求,从而展现出广阔的应用前景。

5 结 论

选取白云鄂博稀选尾矿和粉煤灰为主要原料,采用熔融浇铸成型法制备了添加0—4 wt% La₂O₃的CAMS系微晶玻璃。探讨了La³⁺的存在形式及其对白云鄂博稀选尾矿微晶玻璃显微结构和性能的影响。结果表明:La³⁺在白云鄂博稀选尾矿微晶玻璃中,是以置换固溶方式进入辉石主晶相和与基础玻璃成分反应形成富镧Ca₃La₆(SiO₄)₆相两种形式存在;少量的(~1 wt%) La₂O₃可促进辉石相形成;过多的La₂O₃将通过形成(Ca₃La₆(SiO₄)₆)颗粒第二相和在富La第二相形成过程中“争夺”与

辉石相共用的Ca²⁺及Si⁴⁺离子作用方式阻碍辉石相形成。添加1 wt%La₂O₃的微晶玻璃样品综合性能最佳,其抗折强度、密度分别为198 MPa和3.18 g/cm³;研究结果丰富了La₂O₃在CAMS基微晶玻璃中作用机理,同时为硅酸盐质固体废弃物的高附加值利用提供借鉴。

参考文献

- [1] Hu Y B, Qiu J B, Zhou D C, Song Z G, Yang Z W, Wang R F, Jiao Q, Zhou D L 2014 *Chin. Phys. B* **23** 24201
- [2] Ma C S, Jiao Q, Li L J, Zhou D C, Yang Z W, Song Z G, Qiu J B 2014 *Chin. Phys. B* **23** 57801
- [3] Chen G H, Song J, Kang X L, Yuan C L, Zhou C R 2014 *Mater. Lett.* **136** 302
- [4] Chen L, Yu C L, Hu L L, Chen W 2013 *J. Non-Cryst. Solids* **360** 4
- [5] Zhang C, Zhao S L, Deng D G, Huang L H, Tian Y, Xu S Q 2014 *Ceram. Int.* **40** 2737
- [6] Goel A, Tulyaganov D U, Kharton V V, Yaremchenko A A, Ferreira J M F 2008 *Acta Mater.* **56** 3065
- [7] Dong J P, He F, Luo L, Chen W 2007 *J. Inorg. Mater.* **22** 35 (in Chinese) [董继鹏, 何飞, 罗澜, 陈玮 2007 无机材料学报 **22** 35]
- [8] Xiao S G, Yang X L, Ding J W 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 6858 (in Chinese) [肖思国, 阳效良, 丁建文 2009 物理学报 **58** 6858]
- [9] Meng J, Zhao L J, Yu H, Tang L Q, Liang Q, Yu X Y, Tang B Q, Su J, Xu J J 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 1442 (in Chinese) [孟婕, 赵丽娟, 余华, 唐莉勤, 梁沁, 禹宣伊, 唐柏权, 苏静, 许京军 2005 物理学报 **54** 1442]
- [10] Li B W, Deng L B, Zhang X F, Jia X L 2013 *J. Non-Cryst. Solids* **380** 103
- [11] Li B W, Du Y S, Zhang X F, Jia X L, Zhao M, Chen H 2013 *Trans. Ind. Ceram. Soc.* **72** 1
- [12] Martín M I, Andreola F, Barbieri L, Bondioli F, Lancellotti I, Rincón J M, Romero M 2013 *Ceram. Int.* **39** 2955
- [13] Rezvani M, Eftekhari-Yekta B, Solati-Hashjin M, Marghussian V K 2005 *Ceram. Int.* **31** 75
- [14] Abdel-Hameed S A M, Elwan R L 2012 *Mater. Res. Bull.* **47** 1233
- [15] Wang M T, Cheng J S, Li M, He F, Deng W 2012 *Solid State Sci.* **14** 1233
- [16] Li B W, Du Y S, Zhang X F, Jia X L, Zhao M, Chen H 2014 *J. Ceram. Process. Res.* **15** 325
- [17] Karamanov A, Pelino M, Salvo M, Metekovits I 2003 *J. Eur. Ceram. Soc.* **23** 1609
- [18] Bernardo E, Dattoli A, Bonomo E, Esposito L, Rambaldi E, Tucci A 2011 *Int. J. Appl. Ceram. Tec.* **8** 1153
- [19] Zhao T, Qin Y, Wang B, Yang J F 2015 *Mater. Sci. Eng. A* **620** 399
- [20] Kokou L, Du J 2012 *J. Non-Cryst. Solids* **358** 3408

Effect of existence form of La^{3+} on the properties of the Bayan Obo Mine tailing glass ceramics*

Chen Hua¹⁾²⁾³⁾ Li Bao-Wei^{1)2)†} Zhao Ming¹⁾ Zhang Xue-Feng³⁾
Jia Xiao-Lin⁴⁾ Du Yong-Sheng³⁾

1) (Key Laboratory of Integrated Exploitation of Bayan Obo Multi-Metal Resources, Inner Mongolia University of Science & Technology, Baotou 014010, China)

2) (School of Materials Science & Engineering, Inner Mongolia University of Technology, Hohhot 010051, China)

3) (School of Mathematics, Physics and Biological Engineering, Inner Mongolia University of Science & Technology, Baotou 014010, China)

4) (School of Materials Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

(Received 9 April 2015; revised manuscript received 4 June 2015)

Abstract

Clarifying the effect of rare earth (RE) elements on the microstructure and properties of glass ceramics is technically and theoretically important for the further development. Thus the glass ceramics of the $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-SiO}_2$ with 0—4 wt% La_2O_3 are fabricated from Bayan Obo Mine tailing and fly ash by means of the conventional melting method. Effect of the existence form and the concentration variation of La^{3+} ions on the crystallization behavior, microstructure and properties, such as bending strength, chemical resistance and density of the glass ceramics, are investigated by DTA, XRD, SEM, TEM and EDS. Results show that both the glass transition and crystallization peak temperature of the samples shift to high temperatures with increasing La_2O_3 content. Augite $[\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Al}, \text{Fe})(\text{Si}, \text{Al})_2\text{O}_6]$ is the only crystalline phase in all the five samples. Augite crystals in the form of column are distributed uniformly within the residual glass, and their average size is below 100 nm. The crystallinity of augite has been effectively enhanced by the addition of 1 wt% of La_2O_3 . Owing to the similar ion radius of La^{3+} and Ca^{2+} , Ca^{2+} ions within augite have been partially substituted by La^{3+} . Such a substitution can serve as one of the key factors to the enhancement of bending strength of the investigated material with 1 wt% of La_2O_3 because of the stronger bonding energy of La-O than Ca-O . With further increase of La_2O_3 from 1 to 4 wt%, the $\text{Ca}_3\text{La}_6(\text{SiO}_4)_6$ secondary phase forms on the boundary between augite grains and residual glass phase in the form of irregular-shaped particles and this in turn hinders the growth of augite crystals. The crystallinity of augite will be decreased gradually since then. Meanwhile, the formation of this La-riched phase ($\text{Ca}_3\text{La}_6(\text{SiO}_4)_6$) may also prevent augite grains from growing through consuming Ca^{2+} and Si^{4+} ions which are two key constituent elements of augite grains. Therefore, there are two forms of La^{3+} ions in the glass ceramics developed from Bayan Obo Mine tailing: one is the substitution of Ca^{2+} ion by La^{3+} in augite crystalline phase, and the other is the forming of secondary crystalline phase La-riched $\text{Ca}_3\text{La}_6(\text{SiO}_4)_6$. The glass ceramic sample with 1 wt% of La_2O_3 shows the optimum properties. Its density is 3.18 g/cm^3 , the bending strength is 198 MPa, and the weight loss in 20 wt% NaOH of this sample is lower than 1 wt%.

Keywords: glass ceramic, La_2O_3 , existence form, mechanical properties

PACS: 62.20.-x, 81.05.Kf, 81.10.-h, 81.40.-z

DOI: 10.7498/aps.64.196201

* Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant No. 2012CB722802) and the Inner Mongolia Science & Technology Plan, China (Grant No. 414060901).

† Corresponding author. E-mail: libaowei_imust@163.com