

Pr₂O₃ 对辉石系玻璃陶瓷晶体结构的影响

陈 华* 胡浩亮 刘俊旺 张晨阳 邓磊波

内蒙古科技大学 理学院, 中国·内蒙古 包头 014010

【摘 要】本文选取白云鄂博尾矿玻璃陶瓷为研究对象,通过添加 0~8 w/% (质量分数)的 Pr₂O₃,研究 Pr₂O₃对白云鄂博尾矿玻璃陶瓷晶体结构的影响。结果表明:添加 1.06 w/%的 Pr₂O₃能提高玻璃陶瓷中辉石相的晶体含量,随着 Pr₂O₃添加量的增加,辉石相的晶体衍射峰位明显向低角度方向偏移,同时玻璃陶瓷中析出锶氧基磷灰石第二相。

【关键词】玻璃陶瓷; Pr₂O₃; 晶体结构; 辉石

Effect of Pr₂O₃ on the Crystal Structure of Pyroxene Glass-Ceramics

CHEN Hua*, HU Haoliang, LIU Junwang, ZHANG Chenyang, DENG Leibo

Inner Mongolia University of Science & Technology, Baotou 014010, China

[Abstract]: The effect of Pr₂O₃ on the crystal structure of Bayan Obo tailings glass ceramics is studied by adding 0~8 w/% (mass fraction) of Pr₂O₃. The results show that the addition of 1.06 w/% Pr₂O₃ can increase the crystal content of the augite phase in the glass-ceramic. With the increase of the addition amount of Pr₂O₃, the crystal diffraction peak of the pyroxene phase is obviously shifted to the low angle direction. At the same time, the second phase of praseodymium oxyapatite is precipitated in the glass ceramics.

[Key words]: glass ceramics; Pr₂O₃; Crystal structure; augite

【基金项目】内蒙古科技大学大学生创新创业训练计划项目:绿色固废微晶玻璃(S202110127020)。

以辉石相为主晶相的玻璃陶瓷材料具有高硬度和高耐磨性。可以用于化工、电力和采矿等行业中的耐磨管道输送^[1]。因为玻璃陶瓷具有非常高的成分包容性,所以可以选用尾矿、高炉渣、不锈钢渣等工业固体废弃物作为主要原料^[2]。同时,上述原料中含有的特有价元素,也会使矿渣玻璃陶瓷的力学等性能有所增加。白云鄂博矿以稀土元素闻名世界,其尾矿经过二次选矿后稀土含量大约为 1~4w/%,以轻稀土元素为主^[3],其中 La、Ce、Pr、Nd 四种轻稀土氧化物占总稀土氧化物含量的 95w/% 以上。稀土对玻璃陶瓷的晶体结构和性能有明显的调控作用^[4],因此,本文通过外加 Pr₂O₃的方式,研究稀土氧化物对白云鄂博尾矿玻璃陶瓷中晶体含量和辉石相的晶体结构的影响。

1 实验

1.1 样品准备

实验选取优化后的基础玻璃配方。根据白云鄂博尾矿富钙、富镁和粉煤灰富硅、富铝的成分特点,实验选取白云鄂博尾矿和包头某电厂粉煤灰为主要原料,两种工业废弃物的利用率达 65w/% (质量分数)以上。实验选用 Cr₂O₃ 和 CaF₂ 为晶核剂, B₂O₃、Na₂O 和 K₂O 为玻璃溶液黏度调节剂。

实验选用的白云鄂博尾矿中稀土含量为 1.54w/%,以轻稀土元素为主。实验兼顾 Pr₂O₃对玻璃陶瓷性能影响和原料成本因素,设计 Pr₂O₃添加量为 0、1.06、2.13、4.20、6.45 和 8.58w/%,分别命名样品编号为 BTPr-x (x=0、1、2、4、6、8)。实验采用高温熔融→浇铸成型→退火→第二步热处理工艺制备尾矿玻璃陶瓷。将 BTPr-x 六组样品,按照基础玻璃成分每组 200g 配料,经 30min 球磨混合均匀后置于刚玉坩埚中,分别将上述六组样品在高温马弗炉中从室温加热至 1450℃ 熔融,并在 1450℃ 保温 2 小时使玻璃液完全澄清和均化。所得高温熔融玻璃液浇铸成型至 8×40×60 mm 不锈钢模具中,脱模后放入

提前预热至 600℃ 的马弗炉中退火 4 小时并随炉冷却至室温。退火后样品按照 680℃ 核化温度和 860℃ 晶化温度对样品进行核化和晶化处理,制备出稀土尾矿玻璃陶瓷。

1.2 结构与性能表征

将热处理后的玻璃陶瓷研磨至粒径小于 200 目,用 X 射线衍射仪 (PANalytical X'pert Pro Powder) 检测尾矿玻璃陶瓷样品的晶体结构, (Cu 靶工作电流为 40mA、工作电压为 40kV), 利用 Highscore 软件计算晶体的结晶度;

2 结果与分析

图 1(a) 列出热处理后 BTPr-x 六组玻璃陶瓷样品 XRD 图谱。六组样品的主晶相均为辉石相 [Ca(Mg, Fe, Al)(Si, Al)₂O₆]。随着 Pr₂O₃ 添加量的增加,辉石相的衍射峰强度逐渐降低,并析出锶氧磷灰石 [Ca₂Pr₈(SiO₄)₆O₂] (图 1(b)); 随着 Pr₂O₃ 添加量的增加,锶氧磷灰石相的峰值明显增加。

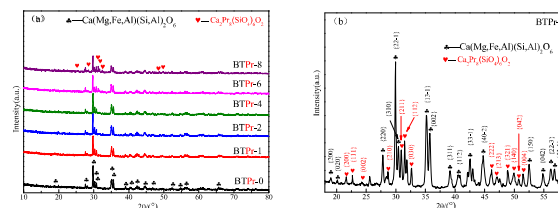


图 1 BTPr-x 六组热处理后玻璃陶瓷样品 XRD 图谱

为了明确 Pr₂O₃添加量对白云鄂博尾矿玻璃陶瓷中晶相含量的影响,实验利用 Rietveld refinement 对六组样品 XRD 进行精修,得到六组玻璃陶瓷中晶相和非晶相含量如表 1 所示。BTPr-x 六组样品晶体含量均在 50w/% 以上,整体析晶效果较好。添加 1.06 w/% Pr₂O₃时,样品中辉石相的晶体含量从

66.3% 增加到 66.7%。而当 Pr_2O_3 添加量超过 2w/% 时, 辉石相含量有所下降, 同时样品中也析出富稀土 $\text{Ca}_2\text{Pr}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 第二相。

表 1 BTPPr-x 六组热处理后玻璃陶瓷样品结晶度(w/%)

Sample	Crystallinity		
	Amorphous	Augite	Oxyapatite
BTPPr-0	33.7	66.3	—
BTPPr-1	33.2	66.7	0.2
BTPPr-2	36.1	63.5	0.4
BTPPr-4	33.9	65.3	0.8
BTPPr-6	43.5	54.2	2.3
BTPPr-8	42.9	54	3.1

为了进一步研究 Pr_2O_3 对玻璃陶瓷辉石相的影响, 图 2 列出四个系列 $28^\circ \sim 32^\circ$ 区间 XRD 衍射图谱。

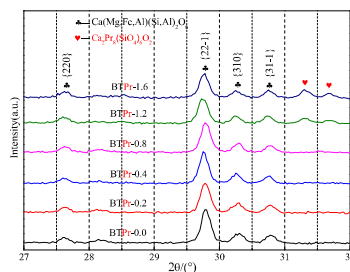


图 2 BTPPr-x 六组热处理后玻璃陶瓷样品 $28^\circ \sim 32^\circ$ 的 XRD 图谱

由图 2 可得, 随着 Pr_2O_3 添加, BTPPr-x 玻璃陶瓷中辉石相的衍射峰位明显向低角度方向移动, 其中 29.8° $\{22\bar{1}\}$ 的主峰的移动最为显著。上述六组样品的实验条件是完全相同的, 所以辉石相峰位的移动仅是由于稀土离子的添加所致。

辉石相属于单链硅酸盐家族, 其硅氧四面体 $[\text{SiO}_4]$ 以共享顶角的方式沿 c 轴形成无限延伸的单链。 $[\text{Si}_2\text{O}_6]$ 单链之间由金属阳离子连接^[5]。辉石相晶体结构式为 ABC_2O_6 , 其中 A 在畸变的 8 配位, 其可能含有 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 或 Na^+ ; B 在正八面体 (6 配位) 位置含有 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、或 Cr^{3+} ; C 在四面体 (4 配位) 位置含有 Si^{4+} 和 Al^{3+} ^[6]。因为离子置换在辉石相中非常常见。所以, 在玻璃陶瓷材料中, 辉石相经常以固溶体的形式存在。稀土属于离子半径较大的元素, 一般只能形成有限的固溶体。 Pr^{3+} 稀土离子 (1.126Å) 具有与 Ca^{2+} 相似的离子半径 (1.120Å), 为稀土离子置换辉石相中的钙离子提供了可能。虽然稀土离子与 Ca^{2+} 的电荷不同, 在耦合置换过程中, 玻璃陶瓷通过 Al^{3+} 替代 Si^{4+} 或 Na^+ 替代 Ca^{2+} , 保持整体电荷平衡。

辉石相沿 b 轴方向的链接比较薄弱。所以在外力的作用下, 辉石相形成沿着单链延伸的 $\{210\}$ 和 $\{110\}$ 两方向的解理。该解理面刚好对应于辉石相晶体结构中 Ca^{2+} 离子与非桥氧链接的晶面。当添加少量的 Pr_2O_3 后, 玻璃陶瓷辉石相中 Ca^{2+} 离子被 Pr^{3+} 等稀土离子替代。因为 $\text{Pr}-\text{O}$ 键能要高于 $\text{Ca}-\text{O}$ 键能, 势必增强玻璃陶瓷辉石相解理面的链接强度。因此这将导致辉石相玻璃陶瓷力学性能有所提高。

3 结论

本文主要研究 Pr_2O_3 的添加对白云鄂博尾矿玻璃陶瓷中辉石晶相的晶体结构的影响。研究表明, 少量添加 Pr_2O_3 , 由于辉石相中解理面上的 Ca^{2+} 离子被 Pr^{3+} 离子置换, 可以增强辉石相的链接。当 Pr_2O_3 添加量大于 2.13 w/% 时, 玻璃陶瓷中析出富稀土的锆氧基磷灰石第二相, 使得辉石主晶相的含量有所下降。

参考文献:

- [1] L. Deng, R. Jia, F. Yun, X. Zhang, H. Li, M. Zhang, X. Jia, D. Ren, B. Li, Influence of Cr_2O_3 on the viscosity and crystallization behavior of glass ceramics based on blast furnace slag, MATER CHEM PHYS, 240 (2020) 122212.
- [2] Z. Lu, J. Lu, X. Li, G. Shao, Effect of MgO addition on sinterability, crystallization kinetics, and flexural strength of glass ceramics from waste materials, CERAM INT, 42 (2016) 3452-3459.
- [3] H. Chen, B. Li, M. Zhao, X. Zhang, Y. Du, Y. Shi, J. S. McCloy, Lanthanum modification of crystalline phases and residual glass in augite glass ceramics produced with industrial solid wastes, J NON-CRYST SOLIDS, 524 (2019) 119638.
- [4] D. S. Patil, M. Konale, M. Gabel, O. K. Neill, J. V. Crum, A. Goel, M. C. Stennett, N. C. Hyatt, J. S. McCloy, Impact of rare earth ion size on the phase evolution of MoO_3 -containing aluminoborosilicate glass-ceramics, JNUCL MATER, 510 (2018) 539-550.
- [5] M. Nespolo, M. I. Aroyo, The modular structure of pyroxenes, EUR J MINERAL, 28 (2016) 189-203.
- [6] F. J. Torres, J. Alarcón, Pyroxene-based glass-ceramics as glazes for floor tiles, JEUR CERAM SOC, 25 (2005) 349-355.