

铁尾矿制备BaO-Fe₂O₃-SiO₂微晶玻璃的晶化过程

于洪浩^{1,2}, 薛向欣¹, 黄大威¹

(1. 东北大学 材料与冶金学院, 沈阳 110004;
2. 沈阳理工大学 材料科学与工程学院, 沈阳 110168)

摘要: 以鞍山铁尾矿为主要原料制备BaO-Fe₂O₃-SiO₂系微晶玻璃, 并利用DSC、XRD、SEM以及FT-IR对微晶玻璃的晶化过程和微观结构进行研究。结果表明: DSC曲线上出现的放热峰所对应的温度 800 °C 和 870 °C 分别为BaSi₂O₅相与BaFe₁₂O₁₉相的析晶温度; 微晶玻璃晶化过程中的初晶相为BaSi₂O₅, 中间过渡相为Ba₂FeSi₂O₇, 并随着温度的升高而消失, 最终形成主晶相BaFe₁₂O₁₉, 次晶相为BaSi₂O₅的微晶玻璃; 随着晶化温度的升高, 微晶玻璃的红外吸收带在 800~700 cm⁻¹波长范围发生宽化, 在 1 100~900 cm⁻¹和 500~400 cm⁻¹波长范围内发生分裂; 玻璃结构中的[FeO₄]向[FeO₆]转化促进玻璃的析晶, 出现BaFe₁₂O₁₉的红外特征吸收峰。

关键词: 铁尾矿; 微晶玻璃; BaFe₁₂O₁₉; 晶化过程

中图分类号: TB 321

文献标识码: A

Crystallization on BaO-Fe₂O₃-SiO₂ glass-ceramic made from iron ore tailing

YU Hong-hao^{1,2}, XUE Xiang-xin¹, HUANG Da-wei¹

(1. School of Materials and Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110004, China;
2. College of Materials Science and Engineering, Shenyang Ligong University, Shenyang 110168, China)

Abstract: BaO-Fe₂O₃-SiO₂ system glass-ceramic was synthesized from iron ore tailing of Anshan as starting material. The crystallization process and microstructure of the glass-ceramic were investigated using differential scanning calorimetry (DSC), X-ray powder diffraction(XRD), scanning electron microscopy(SEM) and fourier transform infrared spectroscopy(FT-IR). The DSC results show that exopeak temperatures at 800 and 870 °C correspond to the crystalline phase formation of BaSi₂O₅ and BaFe₁₂O₁₉, respectively. The initial crystalline phases of the sample are BaSi₂O₅ and Ba₂FeSi₂O₇ as transition crystalline phase changed into BaFe₁₂O₁₉ with increase of temperature. The final crystalline phases of the glass-ceramic are BaFe₁₂O₁₉ and BaSi₂O₅. With the increase of crystallization temperature, infrared absorption bands of the sample are broaden within the range of 800–700 cm⁻¹ and are splitted within the range of 1 100–900 cm⁻¹ and 500–400 cm⁻¹. The crystallization is accelerated by [FeO₄] fundamental unit shifted to [FeO₆] in the glass structure, and BaFe₁₂O₁₉ as the final crystalline phase is observed.

Key words: iron ore tailing; glass-ceramic; BaFe₁₂O₁₉; crystallization

作为亚铁磁性氧化物中的一大家族, 由于钡铁氧体(BaFe₁₂O₁₉)的原料价格便宜、耐氧化性能优异、具有较大的矫顽力和磁能积、具有单轴磁晶各向异性等一系列优点。因此, 它们不仅被用作传统的永磁材料,

而且在无线电电子学、自动控制、计算机、高密度信息磁记录介质、激光调制以及微波、磁光器件和高频设备中也得到广泛应用^[1-11]。微晶玻璃是一类既具有玻璃性能, 又具有陶瓷性能的复合材料。近些年来, 利

基金项目: 辽宁省自然科学基金资助项目(20042023); 国家自然科学基金资助项目(50574030)

收稿日期: 2008-05-04; 修订日期: 2008-08-30

通讯作者: 薛向欣, 教授, 博士; 电话: 024-83687371; E-mail: xuexx@mail.neu.edu.cn

用玻璃析晶方法制备各种磁性材料, 特别是钡铁氧体结构材料的研究工作已经大量开展起来^[3-11]。

随着钢铁工业的迅速发展, 铁尾矿在工业固体废弃物中占的比例越来越大^[12-13]。铁尾矿不仅污染周围环境, 危害人民生命财产的安全, 而且还占用大量土地、消耗资金、浪费资源、影响企业的经济效益。目前, 对于铁尾矿的再利用, 主要包括铁尾矿的再选和有价元素的综合回收、铁尾矿用做采空区填料或建筑材料等几个方面。鞍山铁尾矿其主要成分为石英和赤铁矿(两者的总含量大于96%, 而其它氧化物的含量均不足1%), 可以成为制备钡铁氧体为主晶相的微晶玻璃的一种廉价原料。以鞍山铁尾矿为主要成分制备微晶玻璃, 既可以降低钡铁氧体微晶玻璃的原料成本, 又提高了鞍山铁尾矿材料的附加值, 同时又有利于环境保护, 对于整体化利用鞍山铁尾矿及治理环境具有重要的意义。

本文作者采用鞍山铁尾矿以及其它辅助氧化物为原料, 利用烧结法制备出了钡铁氧体为主晶相的微晶玻璃, 并对其晶化过程进行了研究。

1 实验

1.1 实验原料

实验所用主要原料为鞍山型铁尾矿(鞍山钢铁集团公司), 其主要成分如表1所列。图1所示为鞍山铁尾矿的XRD谱。从图1中可看出, 尾矿中主要是 α -石英相及赤铁矿相。本研究选择BaO-Fe₂O₃-SiO₂玻璃体系, 配料以铁尾矿为主按照 $n(\text{BaO}):n(\text{Fe}_2\text{O}_3):n(\text{SiO}_2)=2:1:2$ ^[10]摩尔比加入BaCO₃(分析纯)和Fe₂O₃(分析纯)调节成分, 经过计算得出基础玻璃的原料组成如表2所列。

表1 实验用铁尾矿主要化学成分

Table 1 Chemical composition of experimental iron ore tailings (mass fraction, %)

SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MnO	TiO ₂
82.260	14.370	0.800	0.570	0.034	0.016

表2 基础玻璃原料组成

Table 2 Composition of base glass (mass fraction, %)

Iron ore tailing	Fe ₂ O ₃	BaCO ₃
28.24	26.89	44.87

1.2 微晶玻璃制备

将原料按配比混合均匀后放入刚玉坩埚中, 在硅钼棒炉中熔制玻璃, 熔制温度为1400 °C, 保温2 h。将玻璃熔体水淬成玻璃颗粒, 烘干后研磨成粒径小于74 μm的玻璃粉, 将玻璃粉在20 MPa下压制成型。

基础玻璃的DSC曲线如图2所示。吸热峰的起始温度就是玻璃核化的起始温度(也是玻璃转变温度), 这时玻璃吸热开始进行结构调整; 放热峰的起始温度就是晶体生长的起始温度, 同时放热峰的温度也是相应晶体生长速度最快的温度。从DSC曲线上可以看出, 在635 °C处存在一个微弱的吸热峰, 这对应于玻璃的起始转变温度 θ_g , 表明玻璃体在这个温度开始进行结构调整。接着在800和870 °C处出现析晶峰, 对应于 θ_{c1} 和 θ_{c2} 在更高温度下微晶玻璃中晶体开始熔化, 最后又完全转变为玻璃相。为考察基础玻璃体系晶化过程中的物相变化, 选择将基础玻璃分别在600、

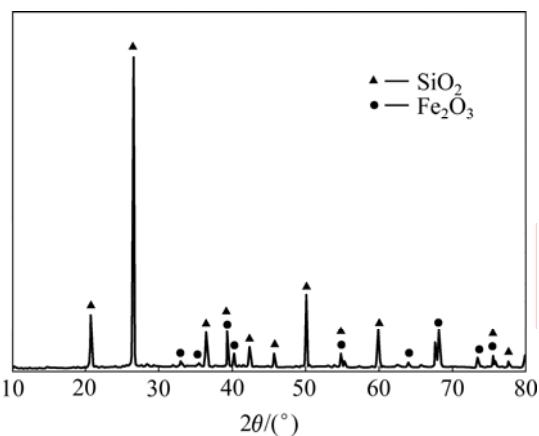


图1 鞍山铁尾矿的XRD谱

Fig.1 XRD pattern of iron ore tailings of Anshan

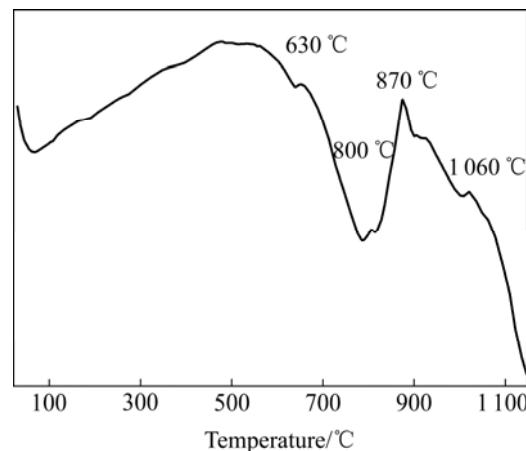


图2 基础玻璃的DSC曲线

Fig.2 DSC curve of glass

700、800、850、900、950、1 000、1 050和1 100 ℃温度下晶化处理3 h，然后经过退火冷却至室温，即得微晶玻璃试样。

1.3 分析测试

取20 mg玻璃粉进行DSC分析，仪器为德国NETZSCH公司的STA449c型热分析仪，以Al₂O₃粉末为参比物，升温速率为10 °C/min。

将试样研磨至粒径小于74 μm后，采用KBr压片法，玻璃粉末与KBr之比为1:100，采用Nicolet 380红外光谱仪进行红外光谱测定。

将晶化处理后的试样抛磨光滑，用5%浓度的氢氟酸腐蚀120 s，采用日立S-3400N扫描电子显微镜进行显微分析，观察微晶玻璃的显微结构。

将晶化处理后的试样研磨至粒径小于74 μm后，采用日本理学D/MAX-RB型X射线衍射仪进行物相组成分析。测试条件为Cu靶K辐射，波长为0.154 06 nm，工作电压为40 kV，电流为50 mA，扫描速度为8 (°)/min，步长为0.02°，扫描范围为10°~70°。

2 结果与分析

2.1 XRD分析

图3所示为不同温度条件下晶化处理的基础玻璃

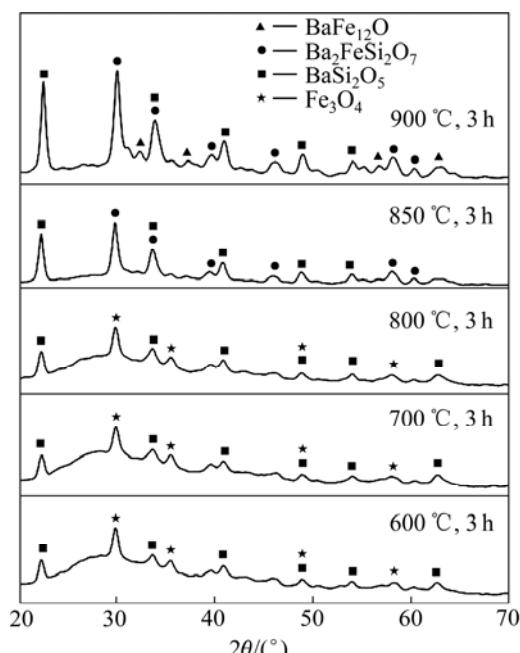


图3 试样的X射线衍射谱

Fig.3 XRD patterns of samples

试样的XRD谱。不同温度条件下晶化处理的基础玻璃的晶相组成如表3所列。由图3可看出，基础玻璃样品在600、700和800 ℃晶化处理后仍然有明显的玻璃态引起的馒头状衍射峰，同时也有少量的BaSi₂O₅和Fe₃O₄的衍射峰出现。说明从θ_g温度(635 ℃)直到800 ℃都是试样的结构调整阶段；继续提高热处理温度，在850 ℃，BaSi₂O₅相已长成较为完整的晶体，XRD衍射峰尖锐，衍射强度也较大。玻璃态引起的馒头状衍射峰和Fe₃O₄衍射峰消失，出现了新相Ba₂FeSi₂O₇。说明θ_{c1}=800 ℃为BaSi₂O₅晶体的析晶温度。由DSC曲线可知，θ_{c2}的温度为870 ℃，经XRD分析可以认为是BaFe₁₂O₁₉相的析晶温度。当热处理温度达到900 ℃以上时，过渡相Ba₂FeSi₂O₇消失，样品中出现大量的主晶相BaFe₁₂O₁₉，并随着热处理温度的升高，BaFe₁₂O₁₉晶相的析出量在1 050 ℃时达到最大。在DSC曲线上1 060 ℃左右开始急剧下降，试样重新吸热，晶体发生了重熔(回吸)，使得晶体数量减少，玻璃相又开始增加。由1 100 ℃条件下晶化处理试样的XRD谱可以看出，晶相的析晶量明显下降。同时，在950~1 100 ℃温度下，晶化处理的试样中出现了少量的具有钙钛矿结构的BaFeO₃晶相。

2.2 FT-IR分析

图4所示为试样的红外吸收光谱，其中图4(a)为基础玻璃的红外吸收光谱。由图4(a)可知，在

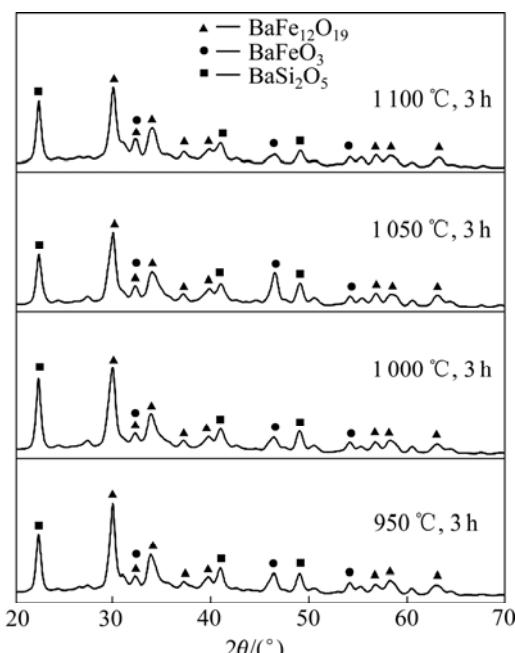


表3 不同热处理条件下的微晶玻璃的晶相组成**Table 3** Crystalline phases of different glass-ceramics under different heat-treatments

Label	Heat-treatment	Crystalline phase
1	600 °C, 3 h	BaSi ₂ O ₅ (s), Fe ₃ O ₄ (vs)
2	700 °C, 3 h	BaSi ₂ O ₅ (s), Fe ₃ O ₄ (vs)
3	800 °C, 3 h	BaSi ₂ O ₅ (s), Fe ₃ O ₄ (vs)
4	850 °C, 3 h	BaSi ₂ O ₅ (s), Ba ₂ FeSi ₂ O ₇ (s)
5	900 °C, 3 h	BaSi ₂ O ₅ (s), Ba ₂ FeSi ₂ O ₇ (s), BaFe ₁₂ O ₁₉ (w)
6	950 °C, 3 h	BaSi ₂ O ₅ (s), BaFeO ₃ (w), BaFe ₁₂ O ₁₉ (s)
7	1 000 °C, 3 h	BaSi ₂ O ₅ (s), BaFeO ₃ (w), BaFe ₁₂ O ₁₉ (vs)
8	1 050 °C, 3 h	BaSi ₂ O ₅ (s), BaFeO ₃ (w), BaFe ₁₂ O ₁₉ (vs)
9	1 100 °C, 3 h	BaSi ₂ O ₅ (s), BaFeO ₃ (w), BaFe ₁₂ O ₁₉ (m)

vs—very strong, s—strong, m—medium, w—weak

1 200~400 cm⁻¹波数范围内主要存在3个吸收带: 第一部分在1 100~900 cm⁻¹波数范围内, 该段吸收带最强, 这是由于[SiO₄]四面体外的Si—O—Si不对称伸缩振动、[SiO₄]四面体内O—Si—O键的伸缩振动以及Si—O键的不对称伸缩振动所引起的; 第二部分在800~550 cm⁻¹存在着几个强度较弱的吸收带, 这是由于多数T离子的T—O—T桥氧的对称伸缩振动(T: 四面体配位的Si⁴⁺、Al³⁺、Fe³⁺)^[14~15]和Si—O伸缩振动对所引起的吸收; 第三部分在500~400 cm⁻¹范围内存在一个强的吸收带, 它是由Si—O—Si键的弯曲振动所形成的。

图4(b)~(g)所示为基础玻璃在不同晶化温度处理后的红外吸收光谱。对比图4(a)和图4(b)可知, 经过晶化处理后, 玻璃红外光谱发生明显的变化, 1 100~900 cm⁻¹和500~400 cm⁻¹波数段出现分裂的趋势, 在950 cm⁻¹出现弱的能肩, 它与Si—O键的振动模式有关, 说明玻璃中出现较多的非桥氧。在红外光谱中, 435 cm⁻¹吸收峰是Fe—O₄和Fe—O伸长变成Fe—O₆的吸收峰; 596 cm⁻¹的峰属于Fe—O₄^[16]。说明大部分的Fe³⁺以带负电的[FeO₄]进入玻璃相中(四面体位置), 起到网络连接作用, 另外一部分的Fe³⁺以带负电的[FeO₆](八面体位置)进入晶相中, 促进析晶。这说明低配位的[FeO₄]向高配位的[FeO₆]转化, 起到断网作用, 对玻璃的析晶起着促进作用, 符合文献[17]所述的规

律: 当X离子具有[XO₄]和[XO₆]两种配位状态, 配位数增大, 吸收带向长波方向移动; 同时该波段明显宽化, 说明T—O—T桥氧结构发生调整, 玻璃结构的不均匀性增大, 也有利于玻璃的析晶。

由图4(c)~(g)可以看出, 经过继续升温处理后, 600~400 cm⁻¹吸收带发生明显的分裂, 呈现类似矿物晶体的红外光谱, 结合XRD分析可以说明, 样品已由基础玻璃转化为微晶玻璃。800~650 cm⁻¹吸收带继续宽化, 说明玻璃结构进一步发生调整。随着热处理温度的升高, 吸收带的分裂程度在1 050 °C时达到最大, 出现明显的BaFe₁₂O₁₉(435、545和596 cm⁻¹)特征吸收峰^[16, 18~20]。

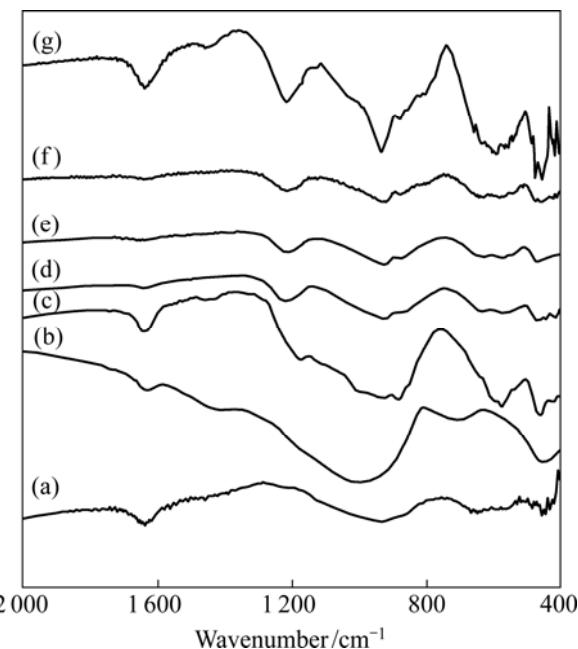


图4 试样的红外吸收光谱

Fig.4 FT-IR absorption spectra of samples: (a) Glass; (b) 850 °C, 3 h; (c) 900 °C, 3 h; (d) 950 °C, 3 h; (e) 1 000 °C, 3 h; (f) 1 050 °C, 3 h; (g) 1 100 °C, 3 h

2.3 扫描电镜分析

不同热处理条件得到微晶玻璃试样的显微形貌如图5所示。由图5可看出, 晶体的生长速度随着温度的升高而增加, 晶体的形状和分布也更加理想, 且晶体析出量增加, 经1 050 °C晶化处理后达到最佳。当析晶温度高于1 050 °C时, 晶体均匀排列程度降低。但随着温度的继续升高达到1 100 °C时, 由于晶相开始熔化、回吸, 晶体尺寸明显变小, 含量减少, 玻璃相含量相对增加。

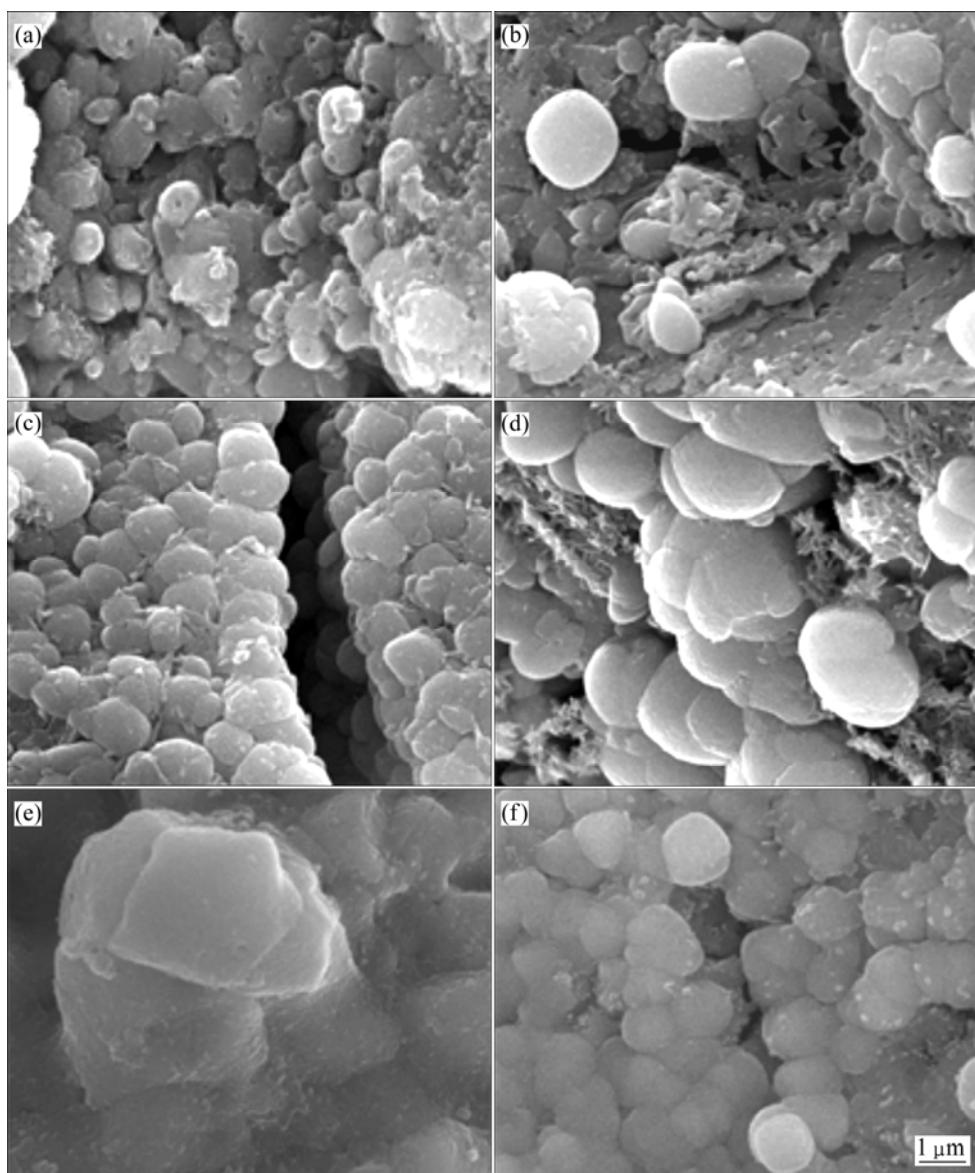


图5 不同热处理条件下试样的SEM像

Fig.5 SEM images of samples at different heat-treatments: (a) 850 °C, 3 h; (b) 900 °C, 3 h; (c) 950 °C, 3 h; (d) 1 000 °C, 3 h; (e) 1 050 °C, 3 h; (f) 1 100 °C, 3 h

3 结论

1) 以铁尾矿为主要原料, 在 1 400 °C 的熔化温度即可制备出基础玻璃, 然后经过合适的热处理, 可以获取主晶相为 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 的微晶玻璃。

2) 在基础玻璃晶化过程中, 首先析出基相 BaSi_2O_5 ; 随着晶化温度的升高, 出现过渡相 $\text{Ba}_2\text{FeSi}_2\text{O}_7$ 。在 900 °C 以上的温度晶化时, 过渡相 $\text{Ba}_2\text{FeSi}_2\text{O}_7$ 消失, 出现主晶相 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, 并在 1 050 °C

时, 主晶相含量最大。

3) 随着晶化温度的升高, 样品的吸收带发生明显分裂和宽化, 玻璃结构中的 $[\text{FeO}_4]$ 向 $[\text{FeO}_6]$ 转化促进了玻璃的析晶, 出现了 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 的红外特征吸收峰。

REFERENCES

- [1] SPELIOTIS D E. Magnetic recording beyond the first 100 Years[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 1999, 193(1/3): 29–35.
- [2] LAIHO R, LEHDERANTA E, STAPANOV Y P, VLASENKO

- L S. Microwave absorption in micron and nano-size YBaCuO powders[J]. *Physica B: Condensed Matter*, 2000, 284/288: 947–948.
- [3] WAGNERA V, AHLERSA H, KLUPSCHB T, MULLER R. Magnetization reversal in Ba-ferrite glass ceramics observed by neutron depolarization techniques[J]. *Physica B*, 2004, 345: 169–172.
- [4] LEE C K, SPEYER R F. Magnetic susceptibility studies of B₂O₃-BaO-Fe₂O₃ glasses[J]. *Modern Physics Letters B*, 2002, 16(13): 485–490.
- [5] ARDELEAN I, TODERAS M, FILIP S. Influence of melting temperature on iron ions behavior in B₂O₃-BaO-Fe₂O₃ glass studies by magnetic susceptibility[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2004, 272/276: 339–341.
- [6] MIRKAZERMI M, MARGHUSIAN V K, BEITOLLAHI A. Crystallization behaviour, microstructure and magnetic properties of BaO-Fe₂O₃-B₂O₃-SiO₂ glass ceramics[J]. *Ceramics International*, 2006, 32(1): 43–51.
- [7] MIRKAZERMI M, MARGHUSIAN V K, BEITOLLAHI A, DOU S X, WEXLER D, KONSTANTINOV K. Effect of ZrO₂ nucleant on crystallization behaviour, microstructure and magnetic properties of BaO-Fe₂O₃-B₂O₃-SiO₂ glass ceramics[J]. *Ceramics International*, 2007, 33(3): 463–469.
- [8] KLUPSCH T, STEINBEISS E, MULLER R, ULRICH C, SCHUPPRL W, STEINMETZ H, HOCH T. Magnetic glass-ceramics preparation and properties[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 1999, 196/197(1): 264–265.
- [9] MULLER R, ULRICH C, SCHUPPHEL W, STEINMETZ H, STEINBEIU E. Preparation and Properties of Barium-ferrite-containing glass ceramics[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 1999, 19(6/7): 1547–1550.
- [10] LEE C K, SPEYER R F. Glass formation and crystallization of barium ferrite in the NaO-BaO-Fe₂O₃-SiO₂ system[J]. *Journal of Materials Science*, 1994, 29(4): 1348–1351.
- [11] MARGHUSIAN V K, BEITOLLAHI A, HAGHI M. The effect of SiO₂ and Cr₂O₃ additions on the crystallization behaviour and magnetic properties of a B₂O₃-BaO-Fe₂O₃ glass[J]. *Ceramics International*, 2003, 29(4): 455–462.
- [12] ZHANG S, XUE X, LIU X, DUAN P, YANG H, JIANG T, WANG D, LIU R. Current situation and comprehensive utilization of iron ore tailing resources[J]. *Journal of Mining Science*, 2006, 42(6): 403–408.
- [13] MATSCHULLAT J, BORBA R P, DESCHAMPS E. Human and environmental contamination in the iron quadrangle[J]. *Applied Geochemistry*, 2000, 15(2): 193–202.
- [14] LINPINSK A, KALILA K E. Infrared spectroscopic investigation of structure and crystallization of aluminosilicate glasses[J]. *Journal of Non-crystalline Solid*, 1990, 119(3): 310–317.
- [15] 张培新, 林荣毅, 闫加强. SiO₂-Al₂O₃-CaO-Fe₂O₃系微晶玻璃的晶化过程[J]. 中国有色金属学报, 2000, 10(5): 752–756.
- ZHANG Pei-xin, LIN Rong-yi, YAN Jia-qiang. Crystallization on SiO₂-Al₂O₃-CaO-Fe₂O₃ glass-ceramic[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2000, 10(5): 752–756.
- [16] PEREIRA F M M, JUNIOR C A R, SANTOS M R P, SOHN R S T M, FREIRE F N A, SASAKI J M, DEPAIVA J A C, SONMBRA A S B. Structural and dielectric spectroscopy studies of the M-type barium strontium hexaferrite alloys (Ba_xSr_{1-x}Fe₁₂O₁₉) [J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2008, 19(7): 627–638.
- [17] 程继键, 张关林. R₂O(Na₂O, K₂O)-Al₂O₃-SiO₂系统玻璃的结构与性质[J]. 硅酸盐学报, 1978, 6(4): 307–311.
- CHENG Ji-jian, ZHANG Guan-lin. Structure and property of R₂O(Na₂O, K₂O)-Al₂O₃-SiO₂ glass[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 1978, 6(4): 307–311.
- [18] XU P, HAN X J, WANG M J. Synthesis and magnetic properties of BaFe₁₂O₁₉ hexaferrite nanoparticles by a reverse microemulsion technique[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2007, 111(16): 5866–5870.
- [19] XU P, HAN X J, JIANG J J, WANG X H, LI X D, WEN A H. Synthesis and characterization of novel coralloid polyaniline/BaFe₁₂O₁₉ nanocomposites[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2007, 111(34): 12603–12608.
- [20] RAM S. Infrared study of the dynamics of boroxol rings in the crystallization of BaFe₁₂O₁₉ microcrystals in borate glasses[J]. *Physical Review B*, 1995, 51(10): 6280–6286.

(编辑 李艳红)