

CaO-MgO-Fe₂O₃-Al₂O₃-SiO₂ 渣系 玻璃晶化动力学 *

李彬 隋智通
(佳木斯大学) (东北大学)

摘要 根据玻璃形成动力学理论, 计算了 CaO-MgO-Fe₂O₃-Al₂O₃-SiO₂ 渣系中成核速率 (I) 和晶体长大速度 (U), 获得晶体形成的最佳温度, 研究了热处理温度对 CaO-MgO-Fe₂O₃-Al₂O₃-SiO₂ 渣系晶体的影响。计算的晶体形成的最佳温度结果表明与该体系的最佳热处理温度一致。

关键词 混合渣系 热处理温度 玻璃晶体 动力学

分类号 TQ171

GLASS CRYSTALLIZATION KINETICS OF CaO-MgO-Fe₂O₃-Al₂O₃-SiO₂ SLAGS

LI Bin

SUI Zhitong**

(Jiamusi University) (Box 119, Northeastern University, Shenyang 110006)

ABSTRACT The nucleation rates and the crystal growth rates of CaO-MgO-Fe₂O₃-Al₂O₃-SiO₂ glass were calculated with glass formation kinetics and the optimum formation temperature of crystal was obtained. The result showed that the favorable temperature of heat treatment for CaO-MgO-Fe₂O₃-Al₂O₃-SiO₂ glass was about 850 °C. Effect of temperature of heat treatment on microhardness was studied. It was found that the favorable forming temperature of crystal in the slags was in good agreement with that of crystal calculated. The novel condition of heat treatment was obtained.

KEY WORDS mixed slags, heat treatment temperature, glass crystallization, kinetics

CaO-MgO-Fe₂O₃-Al₂O₃-SiO₂(CMFAS) 是综合利用废渣和尾矿制备微晶玻璃的体系。根据玻璃形成动力学理论^[1], 熔体冷却形成玻璃相或结晶相过程, 由成核速度 (I) 和晶体长大速度 (U) 控制, 二者均与温度有关, 对热处理结果会有很大影响。本文对 CMFAS 渣系成核速度和晶体长大速度做理论计算, 研究了温度对混合渣系玻璃晶体的影响, 进行实验验证, 探讨适合该体系热处理制度。

理论分析 熔体的结晶过程由晶核形成和晶体长大过程构成。成核速度可表示为^[2]:

$$I = DN_0 a^{-2} \exp[-\Delta G^*(RT)^{-1}] \quad (1)$$

* 国家自然科学基金资助项目 59574015. 1997 年 10 月 31 日收到初稿; 1999 年 1 月 14 日收到修改稿。

本文联系人: 隋智通, 教授, 沈阳市 110006, 东北大学 119 信箱

** To whom correspondence should be addressed

式中: I 为成核速度; D 为扩散系数; T 为绝对温度; K 为常数; a 为原子间距; N_0 为单位体积的原子数, $N_0 = 1/a^3$; ΔG^* 为临界晶核生成自由焓, $\Delta G^* = b \cdot \sigma^3 / \Delta G_v^2$ 式中: b 几何因子, 对球形晶核 $16\pi/3$; σ 单位相界面上新旧相间的比表面能; ΔG_v 单位体积旧相和新相之间的自由能之差. 将 ΔG^* 代入 (1) 式得:

$$I = D N_0 a^{-2} \exp[-b \sigma^3 (\Delta G_v^2 \cdot K T)^{-1}] \quad (2)$$

$\Delta G_v = \Delta H_m \Delta T / V \cdot T$, ΔH_m 为摩尔熔解热, V 为晶体的摩尔体积, $\Delta T = T_m - T$, 设 $T_r = T/T_m$ (约化温度); $\Delta T_r = 1 - T_r$ (约化过冷度), 将 ΔG_v , ΔT_r , T_r 代入 (3) 式, 得:

$$I = D N_0 a^{-2} \exp[-b \sigma^3 V^2 (k T \Delta H_m^2 \Delta T_r^2)^{-1}] \quad (3)$$

$\Delta H_m = \beta \cdot R \cdot T_m$, β 为约化熔解焓, 取值 1~10; R 为气体常数; σ 与 ΔH_m 的关系为: $\sigma = \partial \Delta H_m (V^2 N)^{-1/3}$; α 为约化表面张力, 对一般物质为 1/3~2/3; N 为 Avogadro 常数.

将 ΔH_m 与 σ 式代入 (3) 式, 得:

$$I = D N_0 a^{-2} \exp(-b \alpha^3 \beta \cdot (\Delta T_r^2 T_r)^{-1}) \quad (4)$$

根据 Stocks-Einstein 方程 [3]: $D = kT/(3\pi a\eta)$, η 为粘度. 将 D 代入 (4) 式得:

$$I = N_0 k T (3\pi a^3 \eta)^{-1} \exp[-b \cdot \alpha^3 \beta \cdot (\Delta T_r^2 T_r)^{-1}] \quad (5)$$

晶体长大速度可表示为 [4]:

$$U = D f a^{-1} (1 - \exp[-\Delta H_m \Delta T_r \cdot (RT)^{-1}]) \quad (6)$$

式中 f 为晶体表面能接受到分子或原子的有效格位分数; $\Delta H_m < 2kT_m$, $f = 1$; $\Delta H_m > 4kT_m$, $f = 0.2\Delta T_r$; 将 $\Delta H_m = \beta \cdot R \cdot T_m$ 式和 $-D = kT(3\pi a\eta)^{-1}$ 代入 (6) 式得:

$$U = f k T (3\pi a^2 \eta)^{-1} [1 - \exp(-\beta \Delta T_r T_r^{-1})] \quad (7)$$

在 CMFAS 渣系中, 其粘度与温度关系可采用 Meerlender 提出的含有 SiO₂, Al₂O₃, MgO, CaO 等物质的粘度公式 [5]: $\log \eta = -1.56151 + 4289.18(t - 250.37)^{-1}$, 式中 t 为温度, 单位 °C.

根据 SiO₂-Al₂O₃-CaO-MgO 相图取辉石液相线温度 $t_L = 1250$ °C [6], 原子间距 $a = 1.23 \times 10^{-10}$ m, Boltzmann 常数 $k = 1.38 \times 10^{-23}$ J/K, $\alpha = 1/3$, $\beta = 1$, $f = 0.2\Delta T_r^{[7]}$, 将这些系数分别代入 (5) 式和 (7) 式, 得到成核速度和晶体长大速度曲线, 由图 1 可见, 成核速度和晶体长大速度各有最佳温度, 两条曲线有较大重叠范围. 在核化速度最大时有一定的晶体生长速度, 不易使用一般的微晶玻璃热处理工艺. 选择 I 和 U 的交点温度, 此时兼顾较大成核速度和晶体长大速度, 适用于同时进行核化和晶化的热处理工艺制备微晶玻璃, 缩短热处理时间, 并能达到性能要求.

实验 渣系组成为 (质量百分数): SiO₂ 55.35%, Al₂O₃ 5.18%, MgO 5.05%, CaO 18.28%, Fe₂O₃ 7.96%, Na₂O 1.0%, Cr₂O₃ 0.6%. 将配好的试样混匀放入粘土坩埚中, 于 1400 °C 二硅化钼炉内熔化 1h 后浇铸成型, 放入马沸炉中分别于 700 °C, 750 °C, 800 °C, 850 °C, 900 °C, 950 °C 保温 2h, 然后随炉冷至室温.

用 PMT-3 型显微硬度仪测定显微硬度值, 用 XRD 鉴定微晶玻璃晶相组成, 用日本理学高温微量热分析仪进行 DTA 测量, 升温速率 10 °C /min, 差热量程 100 μV.

结果与讨论 微晶玻璃的显微硬度与热处理关系如图 2, 在 850 °C 的硬度值最高, 实验值与理论一致, 表明通过动力学分析用一步热处理方式进行废渣玻璃晶化是可行的. 850 °C 热处理得到的微晶玻璃 XRD 分析表明主晶相为辉石类 (钙铁辉石)(图 3), 显微硬度达 8.608 GPa.

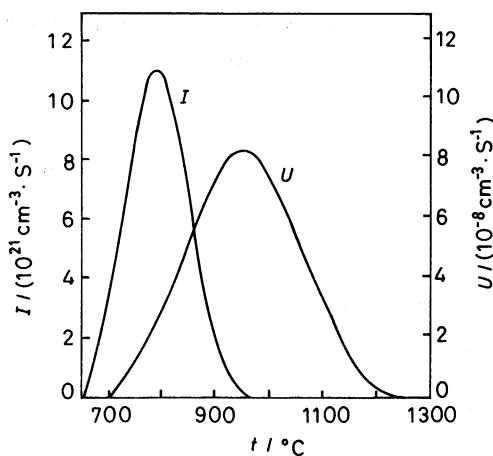


图 1 温度 t 对成核速率 I 和晶化速率 U 的影响

Fig.1 Effect of temperature t on nucleation rate I and crystal growth rate U

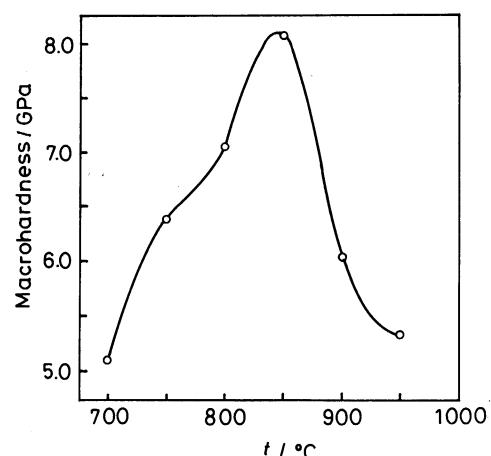


图 2 显微硬度随热处理温度 t 的变化

Fig.2 Plot of microhardness vs heat treatment temperature t

DTA 分析(图 4)只有一明显放热峰, 温度在 982 °C, 此时为 U 最大值, 由于图 1 曲线重叠较大, 结果在 DTA 曲线上析晶峰覆盖了成核吸热峰。所以在 850 °C 热处理, 该温度低于析晶峰温度, 可节省工艺时间, 降低处理温度, 其显微硬度达到一般微晶玻璃的显微硬度。

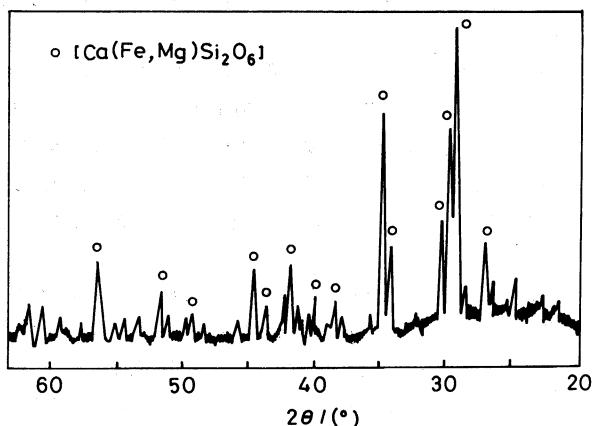


图 3 X 射线衍射图

Fig.3 XRD pattern of specimen

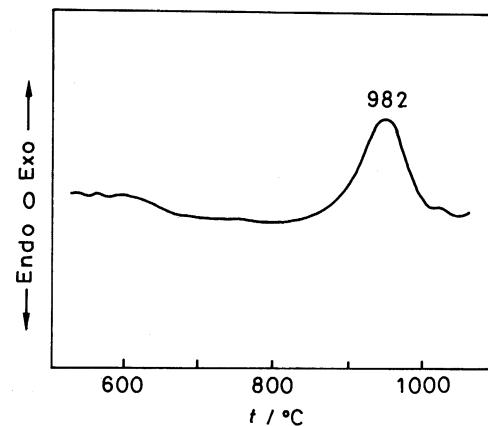


图 4 玻璃差热分析曲线

Fig.4 DTA curve of the glass

结 论

1. 应用动力学理论分析 CMFAS 系玻璃成核速度与晶体长大速度, 为适宜热处理温度的选择提供理论依据.
2. 该体系可采用工艺简单的热处理制度, 在 850 °C 进行一次性热处理, 得到的微晶玻璃显微硬度高, 实验结果与理论预测一致.

参 考 文 献

- 1 M.Pelino, C.Cantalini, F.J.Veglio, Mat Sci., **29**, 2089(1994)
- 2 U.R.Uhlmann, J.F.Hays, Turnbull, Phys Chem Glasses, **7**, 159(1966)
- 3 H.S.Chen, L.C.Kimerling, J.M.Poate, W.L.Brown, Appl. Phys. Letter., **32**(8), 461(1978)
- 4 D.R.Uhlmann, J Non-cryst Solids, **16**, 325(1974)
- 5 G.Meerlender, Glasstechn Ber., **47**, 1(1974)
- 6 L.J.Sherletak, R.A.Chavz, J.D.Mackenzie, J. Non-cryst Solids, **27**, 85(1978)
- 7 郭贻城, 王震西, 非晶态物理学 (北京, 科学技术出版社, 1984) p.88