

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:

$$I = DN_0 a^{-2} \exp[-b\sigma^3 (\Delta G_v^2 \cdot KT)^{-1}] \quad (2)$$

$\Delta G_v = \Delta H_m \Delta T / V \cdot T$, 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:

$$I = DN_0 a^{-2} \exp[-b\sigma^3 V^2 (kT \Delta H_m^2 \Delta T_r^2)^{-1}] \quad (3)$$

$\Delta H_m = \beta \cdot R \cdot T_m$, β 为约化熔解焓, 取值 $1 \sim 10$; 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 $1/3 \sim 2/3$; N 为 Avogadro 常数.

将 ΔH_m 与 σ 式代入 (3) 式, 得:

$$I = DN_0 a^{-2} \exp(-b\alpha^3 \beta \cdot (\Delta T_r^2 T_r)^{-1}) \quad (4)$$

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

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

晶体长大速度可表示为^[4]:

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

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:

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

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 $^{\circ}\text{C}$.

根据 SiO₂-Al₂O₃-CaO-MgO 相图取辉石液相线温度 $t_L = 1250^{\circ}\text{C}$ ^[6], 原子间距 $a = 1.23 \times 10^{-10} \text{m}$, Boltzmann 常数 $k = 1.38 \times 10^{-23} \text{J/K}$, $\alpha = 1/3$, $\beta = 1$, $f = 0.2\Delta T_r$ ^[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锅中, 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 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 差热量程 $100\mu\text{V}$.

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 8.608GPa .

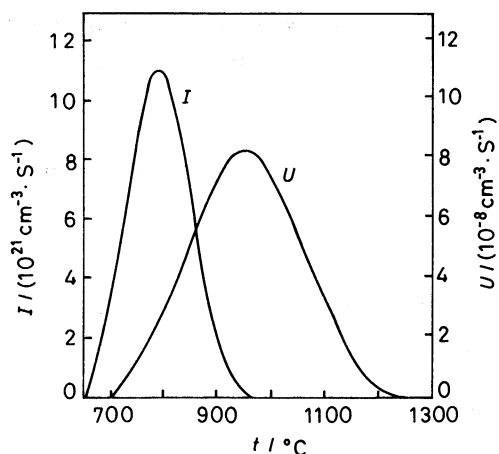


图 1 温度 t 对成核速率 I 和晶化速率 U 的影响

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

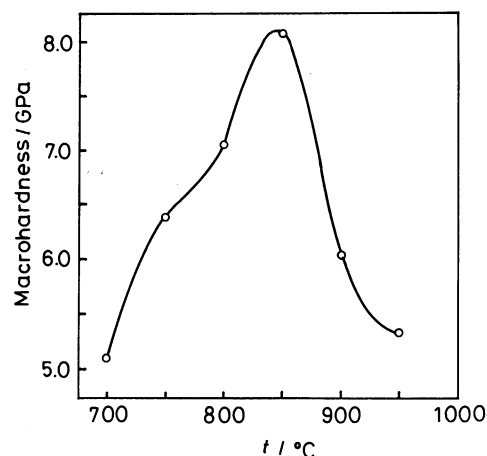


图 2 显微硬度随热处理温度 t 的变化

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.

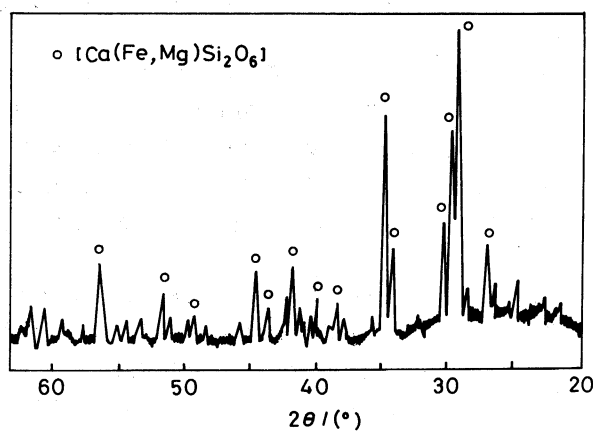


图 3 X 射线衍射图

Fig.3 XRD pattern of specimen

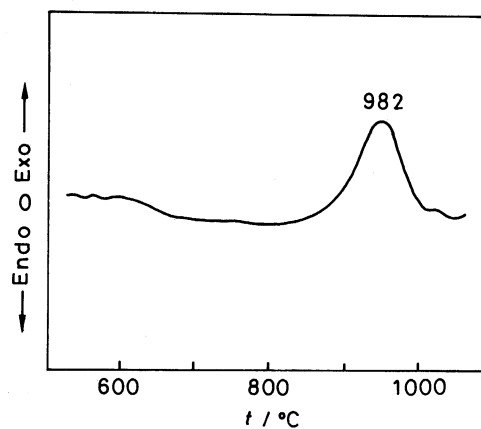


图 4 玻璃差热分析曲线

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 ℃ 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 郭貽城, 王震西, *非晶态物理学* (北京, 科学技术出版社, 1984) p.88