

文章编号: 1004- 0609(2000) 01- 0117- 03

钛渣中 TiO₂ 作晶核剂对玻璃晶化的影响^①

李 彬¹, 齐琳琳², 隋智通³

(1. 佳木斯大学 化学与药学院, 佳木斯 154002; 2. 西南交通大学, 成都 610031;
3. 东北大学 材料与冶金学院, 沈阳 110006)

摘 要: 制备了以钛渣和铁尾矿为主要原料, 以钛渣兼作晶核剂的微晶玻璃材料, 研究了 TiO₂ 含量变化对玻璃晶化的影响。采用 DTA, SEM, XRD 等技术对该体系的晶化机理进行探讨。结果表明, 当 TiO₂ 含量小于 10% 时仅产生表面晶化, 而当 TiO₂ 含量为 10% 时可发生整体晶化, 其活化能为 190.6 kJ•mol⁻¹, 动力学参数 $m = 3$, 晶体从晶核界面呈三维生长。TiO₂ 和 Fe₂O₃ 能共同促进晶化, 晶体从相界面处生长, 析出的主晶相为钙铁辉石。

关键词: 钛渣; 二氧化钛; 晶核剂; 玻璃晶化

中图分类号: TQ171.782

文献标识码: A

冶金工业产生的废渣和选矿排出的尾矿已造成了严重的环境污染及资源浪费, 因此, 如何利用这些二次资源和保护环境显得十分重要。以钛渣和铁尾矿为主要原料制备微晶玻璃的前期实验研究已予报道^[1]。TiO₂ 是有效的晶核剂^[2, 3], 能显著地促进玻璃的相分离, 但在不同体系玻璃基体中促进成核及晶化所需 TiO₂ 的量不同, 显然研究复杂体系中 TiO₂ 对玻璃晶化的影响是深化认识复杂玻璃体系晶化规律及实现由实验室向工业生产规模过渡的关键问题之一。本文在前期工作^[1] 的基础上对 CaO-MgO-Fe₂O₃-Al₂O₃-SiO₂ 体系中不同 TiO₂ 含量对玻璃晶化的影响进行研究, 并借鉴动力学理论和微观结构来分析确定体系的晶化机理。

1 实验方法

实验原料为攀枝花钢铁公司的钛渣和鞍山大孤山选矿厂的铁尾矿, 本文玻璃体系属 CaO-MgO-Al₂O₃-Fe₂O₃-SiO₂-TiO₂ 系, 按不同比例废渣配制的玻璃的主要成分列于表 1。

将混合均匀的配合料放入粘土坩埚内, 在 1450 ℃熔化并均化 1 h, 空冷后捣碎, 除去高温融化形成的铁珠后再重熔, 浇铸成型, 并在 600 ℃退火 30 min。退火后的样品分别按 DTA 曲线上的成核峰温度 T_n 和析晶峰温度 T_p 进行微晶化热处理。

采用日本理学高温微量热分析仪进行 DTA 测

表 1 基础玻璃的主要成分(质量分数, %)

Table 1 Main composition of glass (%)

No.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃	TiO ₂
1 [#]	56.68	4.05	18.20	4.60	1.0	6.54	0
2 [#]	58.18	4.64	20.60	3.46	1.0	6.73	0.6
3 [#]	55.41	5.14	18.00	4.40	1.0	7.16	2
4 [#]	54.90	6.59	17.45	4.30	1.0	7.46	3
5 [#]	53.90	5.85	16.42	4.20	1.0	7.07	5
6 [#]	47.26	8.19	16.74	4.02	1.0	7.22	10

量, 用 Philips SEM-505 型扫描电镜观察微晶玻璃形貌, 用日本理学 D/max-RA 转靶 X 射线衍射仪确定晶相的组成。

2 结果与分析

2.1 渣系玻璃的晶化

对玻璃样品(1[#] ~ 6[#]) 进行了 DTA 测量(结果见图 1), 其升温速率为 10 ℃/min。据 DTA 分析结果, 将样品分别在各自的成核温度 T_n 和晶化温度 T_p 保温 2 h, 得到晶化样品。不含 TiO₂ 的 1[#] 样品和含 TiO₂ 的 2[#] ~ 5[#] 样品只发生表面晶化, 只有 6[#] 样品发生整体晶化, 其颜色为蓝黑色, 抗折强度测试值为 188.9 MPa。XRD 检测(见图 2)发现 1[#] 和 6[#] 样品的主晶相均为钙铁辉石[Ca(Fe, Mg)Si₂O₆]。

TiO₂ 在熔体玻璃中的溶解度较大, 但是在热处理中, TiO₂ 能促进相分离并形成富钛相, TiO₂

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目 59574021

收稿日期: 1999- 02- 04; 修订日期: 1999- 08- 02

作者简介: 李 彬(1964-), 男, 博士

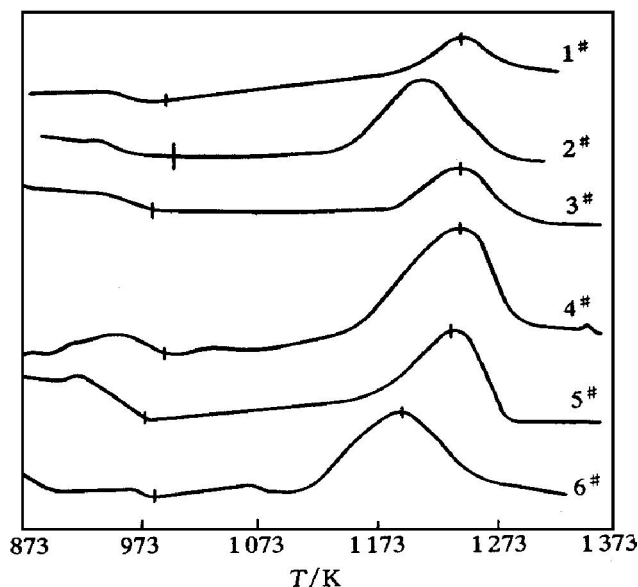


图 1 玻璃样品的 DTA 曲线

Fig. 1 DTA curves of glass samples

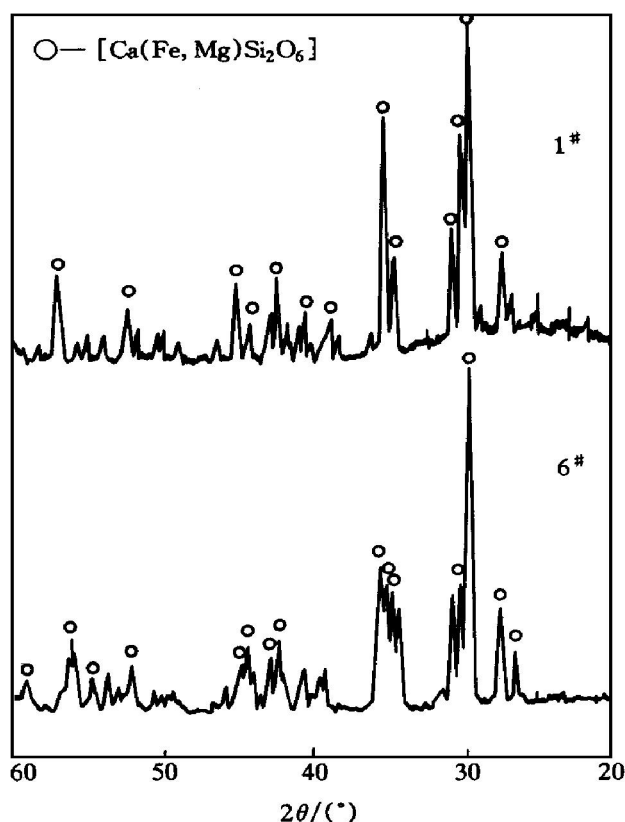


图 2 1# 和 6# 样品的 XRD 曲线

Fig. 2 XRD patterns of sample No. 1 and No. 6

并不以纯化合物的形式分离出来, 在以 TiO_2 为晶核剂的 $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 玻璃中形成 $\text{MgO} \cdot \text{TiO}_2$ 晶体^[3]。而在本文体系的 XRD 图上并没有观察到 $\text{MgO} \cdot \text{TiO}_2$, 与文献[2, 3]报道的不同。分析其主要原因是: Fe_2O_3 也是一种成核剂^[4], 在 TiO_2 和 Fe_2O_3 共同作用下, 能有效地促进成核, 晶粒在相

界面生成后迅速长大, 先形成 $\text{MgO} \cdot \text{TiO}_2$ 介稳相, 然后在周围迅速析出大量的 $[\text{Ca}(\text{Fe}, \text{Mg})\text{Si}_2\text{O}_6]$, 继之 $\text{MgO} \cdot \text{TiO}_2$ 相消失。

2.2 玻璃晶化动力学

非等温动力学方程可使用下列方程描述^[2]:

$$-\ln(1-\alpha) = AN/\beta^m \exp(-mE_c/RT) \quad (1)$$

式中 α —结晶度, N —成核数目, A —常数, β —加热速率, E_c —晶体生长活化能, R —气体常数, T —绝对温度。 m 值取决于晶体生长的形貌和机理, $m=1$ 时为二维晶体生长(或表面晶化), $m=3$ 时为三维晶体生长^[5, 6]。

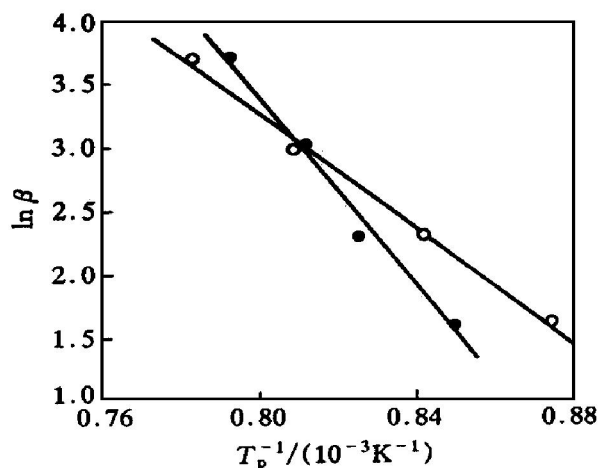
由式(1)得到下列二式:

$$\ln \beta = -E_c/RT_p + \text{常数} \quad (2)$$

$$\ln \Delta T = -mE_c/RT + \text{常数} \quad (3)$$

式中 T_p 为 DTA 析晶峰的温度, ΔT 为 DTA 上析晶峰上升部分偏离基线的差值。

对 2# 和 6# 样品分别作 $\ln \beta$ 对 $1/T_p$ 和 $\ln \Delta T$ 对 $1/T$ 图得到 4 条直线(见图 3 和图 4)。得到 2# 样品的活化能 $E_{c2} = 302.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $mE_{c2} = 329.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 从中可得出 $m \approx 1$, 即晶体为一维生长或表面晶化, 实验结果证实为表面晶化。6# 样品的活化能 $E_{c6} = 190.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $mE_{c6} = 495.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, m 值为 3, 晶体为三维方向生长。从动力学分析结果可知, 当该体系的 TiO_2 含量少时为表面晶化, 含量大时可发生整体晶化, 且晶体呈三维方向生长。SEM 分析结果表明, 其晶体为粒状, 颗粒细小。6# 样品的活化能 E_{c6} 比 E_{c2} 小 $100 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 说明 TiO_2 的含量对活化能的影响显著, 当含量足够高时其活化能较低, 晶体生长所需的能

图 3 2# 和 6# 样品的 $\ln \beta - 1/T_p$ 图Fig. 3 Plots of $\ln \beta$ vs $1/T_p$ for sample No. 2 and No. 6

●—Sample No. 2; ○—Sample No. 6

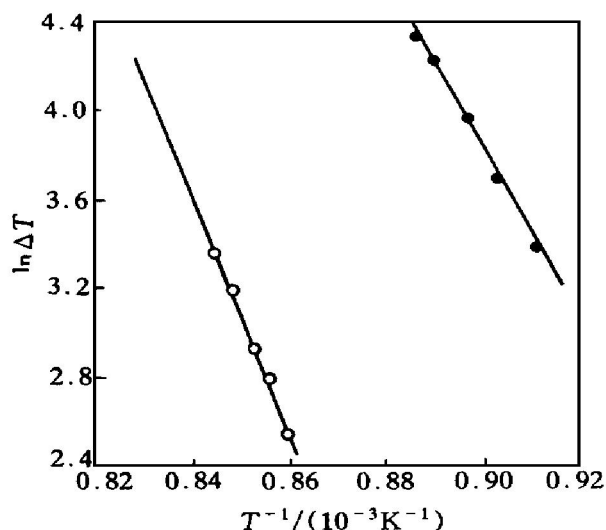


图 4 2# 和 6# 样品的 $\ln \Delta T - 1/T$ 图

Fig. 4 Plots of $\ln \Delta T$ vs $1/T$ for sample No. 2 and No. 6

●—Sample No. 2; ○—Sample No. 6

量较小, 易于晶化, 当晶核形成后即可在其界面处迅速生长, 从而发生整体晶化。

3 结论

1) 以钛渣形式引入 TiO_2 作晶核剂, 在 $\text{CaO-MgO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 体系中, 当 TiO_2 的含量为

10% 时可发生整体晶化, 而不加 TiO_2 或含量小时只发生表面晶化。

2) 析出的主晶相为钙铁辉石, 晶体从晶核界面处生长, 玻璃整体晶化活化能为 $190.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 动力学参数 $m = 3$, 晶化机理是晶体沿三维方向生长。

REFERENCES

- [1] LI Bin(李彬), SUI Zhi-tong(隋智通). 铁尾矿和钛渣为主要原料的微晶玻璃研究 [J]. China Glass(中国玻璃), 1997, 2: 22.
- [2] Branda F, Costantini A and Tomasi A. The effect of changing the TiO_2 content(0~6%) on the structure and thermal evolution of glasses obtained from porphyric sands and dolomite [J]. Thermochim Acta, 1995, 260: 187.
- [3] Mcmillan P W. Glass Ceramics [M]. London: Academic Press, 1979, 81~83.
- [4] Davies M W, Kerrison B, Gross W E, et al. Slagceram: a glass ceramic from blast-furnace slag [J]. J Iron Steel Inst, 1970, 208: 348.
- [5] Sestak J. The applicability of DTA to the study of crystallization kinetics of glass [J]. J Phys Chem Glass, 1974, 15(6): 138.
- [6] Park H C, Lee S H, Ryu B K, et al. Nucleation and crystallization kinetics of $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-2SiO}_2$ in powdered anorthite glass [J]. J Mat Sci, 1996, 31(16): 4251.

Effect of TiO_2 in slags bearing titanium on nucleation and crystallization of glass

LI Bin¹, QI Lin², SUI Zhi-tong³

1. School of Chemistry and Pharmacy, Jiamusi University, Jiamusi 154002, P. R. China;

2. Southwest Jiaotong University, Chengdu 610031, P. R. China;

3. School of Materials and Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110006, P. R. China

Abstract: The glass ceramics were prepared by using titanium slags and ferrous tailings as the raw materials, in which TiO_2 functioned as the nucleation agents. The effect of TiO_2 content on the crystallization was studied. The crystallization process was investigated by DTA, XRD and SEM. It was showed that the bulk crystallization process occurs when the content of TiO_2 is 10%. The activation energy for crystal growth, $E_c = 190.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, and the kinetic parameter $m = 3$ were evaluated by DTA and kinetic method. The main crystal phase of glass ceramic is hedenbergite and has good strength property. It was found that TiO_2 and Fe_2O_3 can efficiently induce nucleation and crystallization. When the TiO_2 content is fewer than 10%, the surface crystallization occurs.

Key words: slags bearing titanium; titania; nucleation; glass crystallization

(编辑 袁赛前)