

# MgO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 渣晶化动力学<sup>①</sup>

张培新 隋智通<sup>†</sup> 赵建华

(广西大学化学化工学院, 南宁 530004)

(<sup>†</sup> 东北大学材料与冶金学院, 沈阳 110006)

**摘 要** 应用差热分析(DTA)技术研究了 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CeO<sub>2</sub>、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、SiC、CaF<sub>2</sub>、MO<sub>x</sub> 对 MgO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 渣中含硼组分析晶活化能的影响。结果表明, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CeO<sub>2</sub>、CaF<sub>2</sub>、SiC、MO<sub>x</sub> 作为晶核剂加入后, 可降低析晶活化能, 有利于含硼组分以结晶相析出, 是有效的晶核剂; La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 对析晶活化能没有影响; Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 则增强玻璃网络稳定性, 提高析晶活化能。所以 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 和 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 作为晶核剂是无效的。

**关键词** 硼渣 晶核剂 析晶活化能

**中图法分类号** X756

硼镁铁矿占我国硼资源的 58%, 是硼的重要来源。该矿经高炉冶炼完成铁硼分离后, 矿石中 90% 的硼富集到渣相, 因此, 如何有效地将硼从渣中提取出来是一个亟待解决的课题。研究发现向渣中添加晶核剂 TiO<sub>2</sub> 可控制含硼组分的走向, 促进析晶, 抑制玻璃相形成, 有利于提高硼提取率<sup>[1]</sup>。作者曾深入研究了 TiO<sub>2</sub> 对 MgO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 渣中含硼组分晶化动力学及晶化行为的影响, 探讨了 TiO<sub>2</sub> 的作用机理<sup>[2]</sup>。尽管晶核剂 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CeO<sub>2</sub>、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、SiC、CaF<sub>2</sub> 的作用和行为在不同玻璃体系的研究已有不少报道<sup>[3-7]</sup>, 但对 MgO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 硼渣体系尚没有报道。本文研究晶核剂 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CeO<sub>2</sub>、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、SiC、CaF<sub>2</sub>、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、MO<sub>x</sub> 对 MgO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 渣含硼组分晶化动力学的影响, 为选择和优化晶核剂, 改善硼提取率提供科学依据。

## 1 样品制备与实验方法

### 1.1 样品制备

**实验原料** MgO、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CeO<sub>2</sub>、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、SiC、CaF<sub>2</sub>、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 均为分析纯试剂, MgO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 渣系质量组成为 20% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、45% MgO、35% SiO<sub>2</sub>。在上述渣系中分别加入 2% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(1 号样)、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(2 号样)、CeO<sub>2</sub>(3 号样)、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(4 号样)、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>(5 号样)、SiC(6 号样)、CaF<sub>2</sub>(7 号样)、MO<sub>x</sub>(8 号样), 未加晶核剂为 9 号样。原料经干燥脱水, 充分研磨混匀后置于石墨坩埚, 直接放入已恒温在 1 500 °C 的二硅化钼炉内, 待试样熔化后, 立即取出置于水中冷却。样品经 XRD 鉴定为非晶(玻璃)态。

### 1.2 差热分析

使用日本岛津 DT-30B 综合热分析仪。升温速度分别为 5 °C/min, 10 °C/min, 20 °C/min。参比物为高纯 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, DTA 量程为 25 mV。通氮气保护, 流量为 20 mL/min。

## 2 结果

玻璃态转化为结晶态时需要一定的活化

① 国家自然科学基金重点资助项目 59234071 及辽宁省博士科研启动基金资助项目 026

收稿日期: 1997-04-01; 修回日期: 1997-09-09 张培新, 男, 30 岁, 副教授

能,以克服结构单元重排时的势垒,析晶活化能愈高,结构单元重排时所需克服的势垒愈大,析晶愈困难。所以,析晶活化能的大小可定量地表明玻璃晶化能力的大小。硼渣中含硼组分晶化过程实质上是一种在固相中发生相反应和相转变的过程,与玻璃晶化过程相类似,故可以采用玻璃晶化动力学理论研究硼渣中含硼组分晶化动力学。对于玻璃晶化动力学的研究有些是采用直接法,即通过高温显微镜观察测量玻璃的核化及晶体生长速度。然而,这种方法因仪器分辨率低及制样困难受到很大的限制。而 DTA 法方便,实验迅速,样品需要量少,因而被广泛用于研究玻璃晶化动力学<sup>[8-14]</sup>。

用 DTA 研究玻璃晶化动力学常应用 JMA (Johnson-Mehl-Avrami) 状态转变动力学方程<sup>[15, 16]</sup>:

$$x = 1 - \exp[-(kt)^n] \quad (1)$$

式中  $x$  — 在时间  $t$  时已相变部分的分数; $n$  — 晶体生长指数,即 Avrami 指数; $k$  — 反应速率常数,它与温度的关系可用 Arrhenius 方程来表示:

$$k = A \exp(-E/RT) \quad (2)$$

式中  $A$  — 频率因子,  $E$  — 析晶活化能,  $R$  — 气体常数,  $T$  — 绝对温度。

在 DTA 过程中,温度随给定升温速度  $\Phi$  与时间呈线性关系,即

$$T = T_0 + \Phi t \quad (3)$$

式中  $T_0$  是  $x = 0$  时的温度,  $T$  是  $t$  时的温度。这时反应速率常数  $k$  随温度而变

$$k = A \exp[-E/R(T_0 + \Phi t)] \quad (4)$$

在温度  $T_p$  时,  $x$  达到最大值,即  $d^2x/dt^2 = 0$ 。由式(1)对  $t$  作二次微分,整理可

得<sup>[17-19]</sup>:

$$\ln(T_p^2/\Phi) = E/RT_p + \text{const} \quad (5)$$

式中  $T_p$  为 DTA 曲线中的峰值温度,随着升温速度的增加,  $T_p$  值向高温方向移动。根据  $\ln(T_p^2/\Phi)$  与  $1/T_p$  线性关系的斜率可求出  $E$ 。

图 1 为  $\text{MgO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  渣的等速升温 ( $5^\circ\text{C/min}$ ) DTA 曲线。可见,整个差热分析过程只有一个放热峰,经 XRD(见图 2)鉴定主晶相为  $2\text{MgO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ ,次晶相为  $3\text{MgO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ 。

本文采用三种升温速度,即  $5^\circ\text{C/min}$ ,  $10^\circ\text{C/min}$ ,  $20^\circ\text{C/min}$ 。将各种样品在不同升温速率下得到的  $\ln(T_p^2/\Phi)$  与  $1/T_p$  作图(见图 3),得到的是直线,根据式(5),利用最小二乘法进行拟合,得到析晶活化能,列于表 1。

可见,随着  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CeO}_2$ 、 $\text{SiC}$ 、 $\text{CaF}_2$ 、 $\text{MO}_x$  的加入,析晶活化能明显下降,这说明  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CeO}_2$ 、 $\text{SiC}$ 、 $\text{CaF}_2$ 、 $\text{MO}_x$  起到了弱化玻璃网络的作用,有利于含硼组分以结晶相析出。 $\text{La}_2\text{O}_3$  和  $\text{V}_2\text{O}_5$  对析晶活化能基本上没有影响, $\text{Si}_3\text{N}_4$  则提高析晶活化能,这说明  $\text{Si}_3\text{N}_4$  的加入增加了玻璃网络的稳定性,使含硼组分不易向晶化过程迅速发展。

### 3 讨论

表 2 为  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CeO}_2$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{SiC}$ 、 $\text{CaF}_2$ 、 $\text{MO}_x$  对实际硼渣  $\text{MgO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$  的硼提取率的影响<sup>[20]</sup>。对比表 1 和表 2 可见,随着析晶活化能的降低,硼提取率提高。这是因为析晶活化能愈低,析晶愈容易,从而使硼组分易以晶相析出,有利于提高硼提取率。由此表明,采用化

表 1 晶核剂对析晶活化能的影响

Table 1 Effect of nucleation agents on activation energy of crystallization

| Nucleation agent                                                       | $\text{Cr}_2\text{O}_3$ | $\text{La}_2\text{O}_3$ | $\text{CeO}_2$ | $\text{V}_2\text{O}_5$ | $\text{Si}_3\text{N}_4$ | $\text{SiC}$ | $\text{CaF}_2$ | $\text{MO}_x$ | None |
|------------------------------------------------------------------------|-------------------------|-------------------------|----------------|------------------------|-------------------------|--------------|----------------|---------------|------|
| Activation energy of crystallization / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ | 419                     | 484                     | 460            | 480                    | 529                     | 442          | 459            | 440           | 484  |

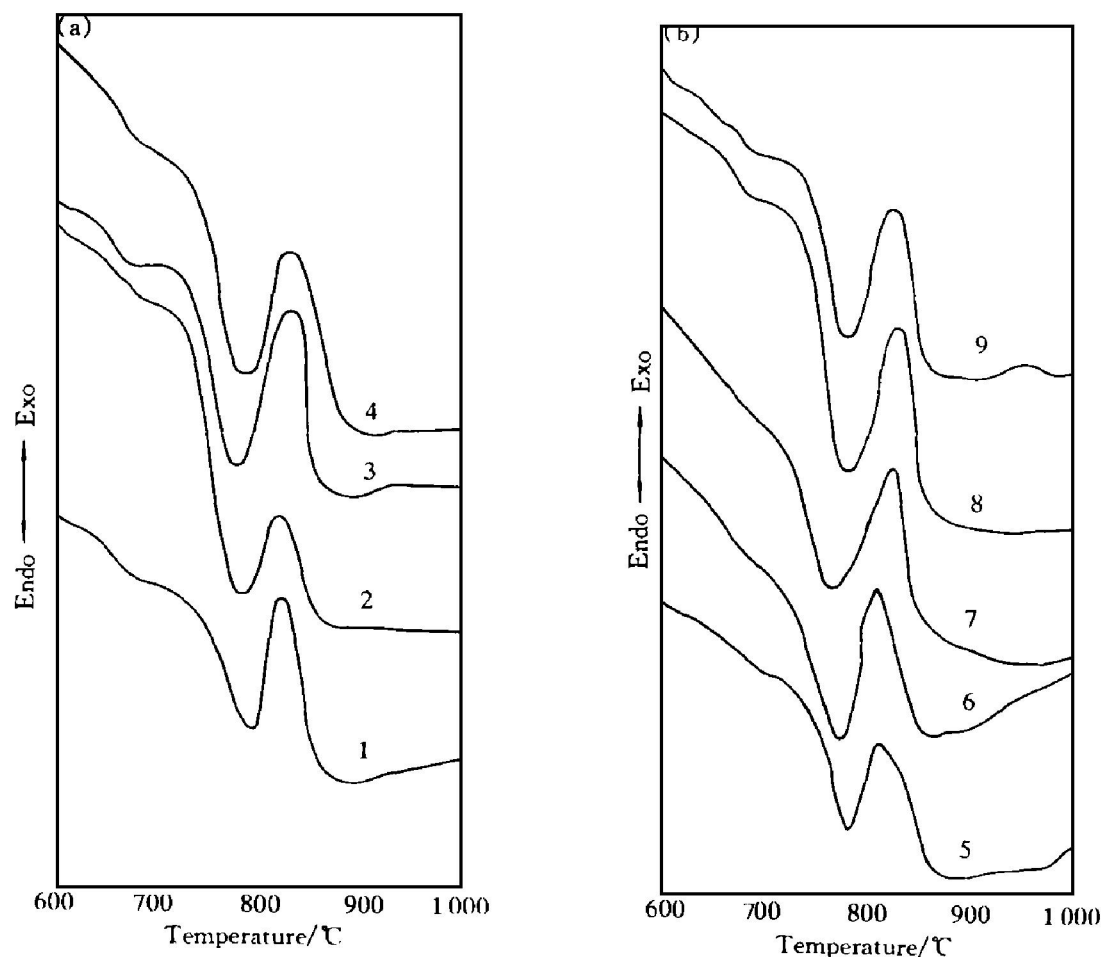


图 1 硼渣的等速升温 DTA 曲线(5 °C/min)

Fig. 1 DTA curves for the sample at heat rate of 5 °C/min

1, 2, 3, ... 9—Sample number

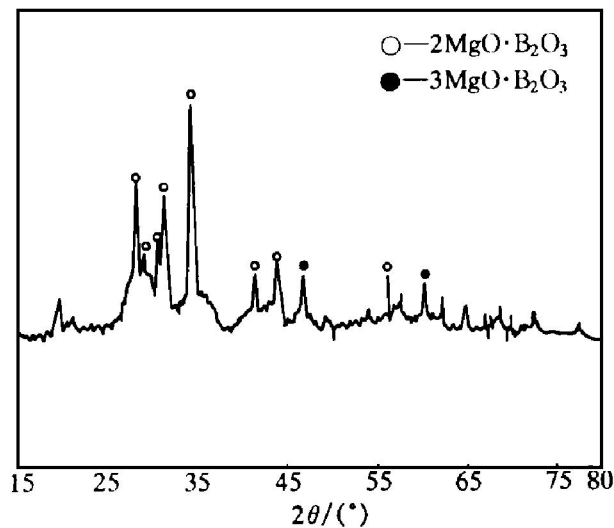


图 2 XRD 衍射图谱

Fig. 2 Pattern of XRD

学分析和 DTA 研究晶核剂作用效果是一致的, 而 DTA 具有精度高, 快速, 简便的特点。

$\text{Cr}_2\text{O}_3$  和  $\text{CeO}_2$  在玻璃中均能以两种价态存在, 易成为价电子的授受者, 使玻璃中局部能量产生变化而引起自发核化<sup>[21, 22]</sup>, 从而导致析晶活化能的降低, 提高硼提取率。

一般认为<sup>[23]</sup>, 氟的加入起减弱玻璃结构的作用, 如  $\text{F}^-$  取代  $\text{O}^{2-}$  造成硅氧网络的断裂, 这是氟化物诱导玻璃成核长大的主要原因。因此  $\text{CaF}_2$  加入后, 可降低析晶活化能。

$\text{MO}_x$  含有  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$  等氧化物, 由于  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  和  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  一样能以两种价态存在, 引起自发核化, 而  $\text{MgO}$  是电场强度大 ( $Z/r^2 = 4.7$ )<sup>[24]</sup> 的氧化物, 所以  $\text{MO}_x$  作为晶核剂加入

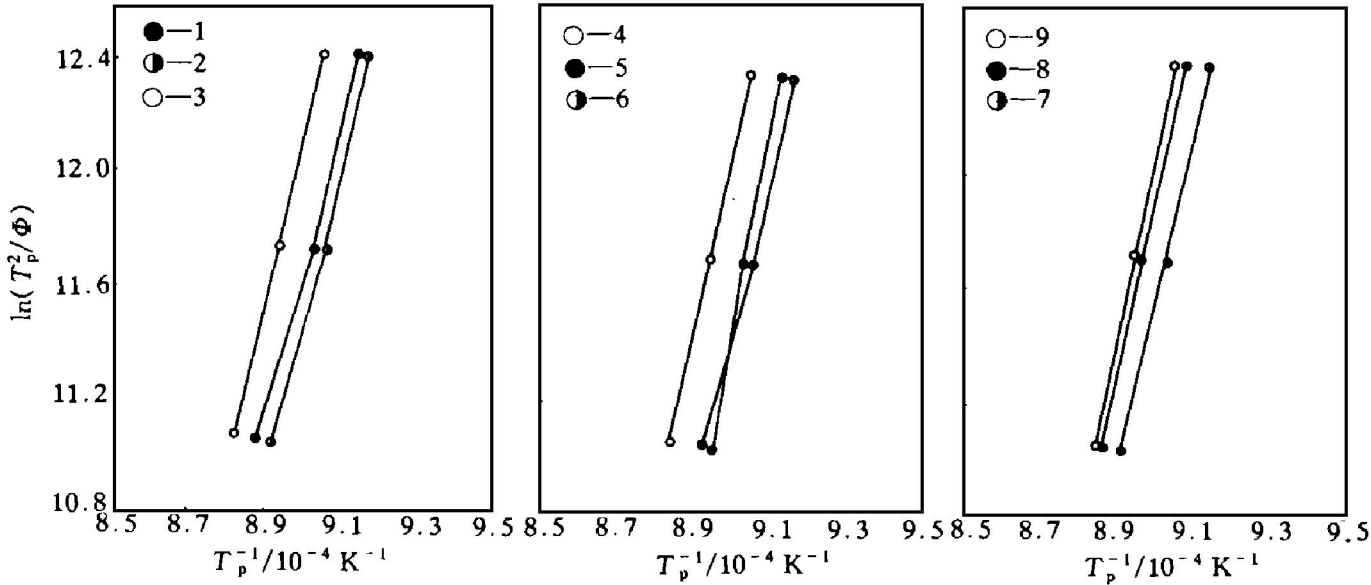


图 3  $\ln(T_p^2/\Phi) - 1/T_p$  关系曲线

Fig. 3 Plots of  $\ln(T_p^2/\Phi)$  vs  $1/T_p$  for various samples

1, 2, 3, ... 9—Sample number

表 2 各种晶核剂对硼提取率的影响

Table 2 Effect of nucleation agents on efficiency of extraction of boron

| Nucleation agents                   | Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CeO <sub>2</sub> | V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> | SiC  | CaF <sub>2</sub> | MO <sub>x</sub> | None |
|-------------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------|-------------------------------|--------------------------------|------|------------------|-----------------|------|
| Efficiency of extraction of boron/% | 80.7                           | 75.3                           | 76.6             | 75.5                          | 73.2                           | 78.0 | 76.8             | 77.8            | 75.6 |

后,在这两种氧化物的共同作用下,使含硼组分析晶活化能降低。从 DTA 曲线可看出,8 号样的放热峰的形状也较尖锐,说明晶体生长速率较快。

V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 在玻璃中也能以两种价态存在,易成为价电子的授受者,使玻璃中局部能量产生变化而引起自发核化,但 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 在硼渣中作为晶核剂加入渣后,并不能降低含硼组分的析晶活化能,这可能是由于晶核剂在不同体系中的作用不同。从 DTA 曲线可见与未加晶核剂时差不多,这说明了 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 并不能有效促进含硼组分的成核和晶体生长。

La<sup>3+</sup> 是一个电场强度较小( $Z/r^2=1.4$ )的网络改性离子,所以 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 作为晶核剂加入后,并不能有效地促进含硼组分以晶相析出。这可从 DTA 曲线较为平坦得到证实。

SiC 使含硼组分的析晶活化能降低的原因可能在于 C<sup>4-</sup> 取代 O<sup>2-</sup> 造成硅氧网络的断裂,

从而降低玻璃网络的稳定性。

由于氮与硼结合比与硅结合容易,而 B-N 键比 Si-N 更稳定<sup>[25]</sup>,所以 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 作为晶核剂加入硼渣后,氮可能与硼结合,从而导致玻璃网络稳定性增强而引起析晶活化能的提高。从 DTA 曲线也得到证实,5 号样的 DTA 曲线放热峰平坦,说明 5 号样的晶化过程受到抑制。

REFERENCES

1 Zhang P X and Sui Z T. Metall Mater Trans B, 1995, 26(2): 345.  
2 Zhang P X, Guo Z Z *et al.* Trans Nonferrous Met Soc China, 1995, 5(4): 45.  
3 Zhou Shigui(周世圭), Gu Wenjie(顾文杰) *et al.* Glasses and Enamels(玻璃与搪瓷), 1992, 20(1): 5.  
4 Coon D N. J Am Ceram Soc, 1989, 72(7): 1270.  
5 Yu Zhicu(余智初), Zhu Yonghua(朱永花) *et al.*

- Journal of the Chinese Ceramic Society (硅酸盐学报), 1988, 16(6): 501.
- 6 Zdaniewski W. J Am Ceram Soc, 1975, 58(5-6): 163.
  - 7 Vance E R and Hayward P J. Phys Chem Glasses, 1986, 27(2): 107.
  - 8 Weinberg M C. J Am Ceram Soc, 1991, 74(8): 1905.
  - 9 Ray C S, Huang W H and Day D E. J Am Ceram Soc, 1991, 74(1): 60.
  - 10 Hayward P J, Vance E R and Doern D C. Am Ceram Soc Bull, 1987, 66(11): 1620.
  - 11 Bansal N P, Doremus R H and Bruce A J. J Am Ceram Soc, 1983, 66(4): 233.
  - 12 Sestak J. Phys Chem Glasses, 1974, 15(6): 137.
  - 13 Baro M D, Clavaguers N and Bordas S. J Therm Anal, 1977, 11(2): 271.
  - 14 Dong D K, Ma F D and Yu Z X. J Non-cryst Solids, 1989, 112: 238.
  - 15 Jonhson W A and Mahl R F. Trans Amer Inst Min Eng, 1939, 135: 416.
  - 16 Avrami M. J Phys Chem, 1939, 7(12): 1103; 1940, 8(2): 212; 1941, 9(2): 177.
  - 17 Kissinger H E. J Res Nat Bur Stand, 1956, 57(4): 217.
  - 18 Kissinger H E. Anal Chem, 1957, 29(11): 1702.
  - 19 Bansal N P and Doremus R H. J Thermal Anal, 1984, 29(1): 115.
  - 20 Zhang Peixin (张培新). PhD thesis. Shenyang: Northeastern University, 1995.
  - 21 Qiu Guanming (邱关明). Special Glasses (特种玻璃), 1991, 8(1): 30.
  - 22 Qiu Guanming (邱关明), Huang Liangzhao (黄良钊) *et al.* Rare Earth Optical Glasses (稀土光学玻璃). Beijing: Weaponry Industry Press, 1989: 274.
  - 23 McMilan P W *et al.* Glass Ceramics (微晶玻璃). Beijing: Building Industry of China Press, 1988: 95.
  - 24 Qiu Guanming (邱关明) *et al.* Glass Formation (玻璃形成学). Beijing: Weaponry Industry Press, 1987: 369.
  - 25 Wakasugi T *et al.* J Am Ceram Soc, 1991, 74(7): 1650.

## CRYSTALLIZATION KINETICS OF

### $\text{MgO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ SLAG

Zhang Peixin, Sui Zhitong<sup>†</sup> and Zhao Jianhua

*College of Chemistry & Chemical Engineering,*

*Guangxi University, Nanning 530004, P. R. China*

<sup>†</sup>*Northeastern University, Shenyang 110006, P. R. China*

**ABSTRACT** The crystallization kinetics of the boron component bearing  $\text{MgO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  slag with  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{SiC}$ ,  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{MO}_x$  as nucleation agents were studied using differential thermal analysis (DTA). The results showed that  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{SiC}$ ,  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{MO}_x$  decrease the activation energy of crystallization, that make the crystalline phase precipitate easily. However, the activation energy of crystallization is increased by addition of  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , the effect of  $\text{La}_2\text{O}_3$  and  $\text{V}_2\text{O}_5$  on the activation energy of crystallization is little.

**Key words** slag containing boron nucleation agent activation energy of crystallization

(编辑 袁赛前)