第 13 卷 第 3 期 无 机 材 料 学 报 Vol. 13, No. 3
1998 年 6 月 Journal of Inorganic Materials Jun., 1998

TiO_2 对 CaO-Al_2O_3-SiO_2 系玻璃晶化机理的影响*

梁开明 段仁官 顾守仁
(清华大学材料科学与工程系 北京 100084)

摘 要

使用差热分析 (DTA) 方法研究了 TiO_2 对 CaO-Al_2O_3-SiO_2 系玻璃晶化机理的影响，发现在 CaO-Al_2O_3-SiO_2 系玻璃中，引入 TiO_2 有助于玻璃网络聚合程度的降低，从而导致玻璃的粘度减小，转变温度 T_g 和析晶峰温度 T_p 的降低. 玻璃的析晶难易程度和析晶峰温度的高低不存在相互对应关系. CaO-Al_2O_3-SiO_2 系玻璃中，不管是否加入 TiO_2, 均以表面晶化为主，TiO_2 的晶核剂效果不显著. 充分的核化热处理也不能促使含 TiO_2 的 CaO-Al_2O_3-SiO_2 系玻璃发生体积晶化， TiO_2 的含量越高，核化热处理后玻璃的表面晶化效果越显著.

关 键 词 差热分析， CaO-Al_2O_3-SiO_2 系玻璃，晶化，晶核剂，热处理
分 类 号 TQ 171

1 引言

TiO_2 是玻璃晶化时经常使用的一种晶核剂，但对其机理却有不同的认识，一种观点认为 TiO_2 促进玻璃晶化 [1~4], 即 TiO_2 通过促进玻璃分相，从而促进晶化，或是通过析出金红石晶体来促进异相核化，或是通过起表面活性剂的作用，从而降低表面张力提高形核速度；另一种观点认为， TiO_2 对玻璃晶化没有明显的影响，宝志琴和李家治 [5] 在研究用 TiO_2 作晶核剂的堇青石基的微晶玻璃时，发现金红石晶体的析出是在主晶相的终结相 α- 堇青石晶体析出之后；还有一种观点认为， TiO_2 降低了玻璃晶化时的形核速率， Isard[6] 的研究结果表明，少量的 TiO_2 加入到 $BaO{\cdot}2SiO_2$ 玻璃中，体积形核速率明显降低.

研究 CaO-Al_2O_3-SiO_2(CAS) 系玻璃和晶化具有重要的现实和理论意义，许多以工业废料为基础原料制成的微晶玻璃都属于 CAS 系统， CAS 系统是硅酸盐工业的基础系统之一，对它的理论研究是对硅酸盐工业的最直接、最基本的贡献. 本文研究了 TiO_2 对 CAS 系玻璃晶化动力学的影响.

2 实验

2.1 样品制备

在 CAS 系三元相图的成玻璃区内，选取一点作为基础玻璃的配方组成，其 $CaCO_3$ 、 Al_2O_3 、 SiO_2 的重量百分数分别为 40%~45% 、 18%~22% 、 55%~59%, 记为 No1 试样，在基础玻璃配方中加入 TiO_2 分别为 5 、 10 、 20wt%, 记为 No2 、 No3 、 No4 试样，原料为分

* 1997-04-14 收到初稿， 1997-05-26 收到修改稿

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

析纯的 $CaCO_3$ 、Al_2O_3 、SiO_2 和 TiO_2. 按各样品配方称料，在玛瑙研钵中充分研磨混匀，放于氧化铝坩埚内，于 1450~1500°C 的硅钼棒电炉内熔融 3h, 将熔融好的玻璃液倒在钢板上.

2.2 差热分析

No.1 、No.2 样品进行 DTA 分析时，升温速率分别为 α=5 、8 、10 、15°C/min, No.3 、No.4 的升温速率分别为 α=5 、8 、10 、15 、20°C/min. 将急冷的 No4 样品直接放入温度分别为 770 、800 、830 、860°C 的硅碳棒电炉内热处理 8h, 冷却后进行 DTA 分析，升温速率为 α=10°C/min. 所用仪器为美国产 Dupont 2100, 以 Al_2O_3 为参比材料.

3 理论分析

3.1 晶化动力学方程

用 DTA 方法研究玻璃中晶体的成核和生长过程，大多采用 Johnson-Mehl-Avrami 方程来描述，该方程为 [7,8]:

$$-\ln(1-x)=(kt)^n \tag{1}$$

其中 x 是时刻 t 时的析晶体积分数， n 是与晶化机理相联系的参数 (n=1 表明表面晶化，n=3 表明体积晶化), k 为析晶动力学参数，它与绝对温度的关系可表示为下述的 Arrhenius 类型的方程：

$$k=AN\exp(-\frac{E}{RT}) \tag{2}$$

其中 E 是析晶活化能， R 为普适气体恒量， T 为绝对温度， N 是晶核数量， A 是常数.

差热曲线的析晶峰的形状与参数 n 有一定的联系， n 值越大，析晶峰越窄. Borchardt 和 Daniels[9] 认为，在每一温度 T, 从 DTA 曲线的析晶峰的基线到析晶峰线的位移 ΔT, 与即时晶化速率 $\mathrm{d}x/\mathrm{d}t$ 成正比，有：

$$\Delta T=k^n t^{n-1}(1-x) \tag{3}$$

晶化峰温度 T_p

$$\frac{\mathrm{d}\Delta T}{\mathrm{d}T}=\frac{\mathrm{d}(\mathrm{d}x/\mathrm{d}t)}{\mathrm{d}T}=0 \tag{4}$$

可得到： $kt=1$[10,11]

假定 DTA 加热时间 t 与加热速度 α 成反比，即 $\alpha=B/t$(B 是常数), 如果加热速率 α 是常数 [12], 考察等式 (2) 和 (5), 可得：

$$\ln N-\ln\alpha=\frac{E}{RT_\mathrm{p}}+\mathrm{const} \tag{6}$$

一般来说，每单位体积的晶核数量 N 由表面晶核 (N_s) 、DTA 过程中形成的体积晶核 (N_h) 、预核化热处理过程中形成的体积晶核 (N_n) 及非均匀体积晶核 (N_c) 四部分组成，即：

$$N=N_\mathrm{s}+N_\mathrm{h}+N_\mathrm{n}+N_\mathrm{c} \tag{7}$$

N_s 、N_h 、N_n 和 N_c 的数量分别与样品的特殊表面积 s 、DTA 加热速率 α 、预核化热处理的时间 t_n 及形核剂的数量有关，在最高形核速率所对应的温度之上，玻璃晶化时，其

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

内部的晶核数量已经保持恒定，所以晶体是从固定数量的晶核开始生长.

3.2 最佳核化温度

在进行 DTA 实验时，全部样品均采用同样的粉碎方法，所以可认为它们具有相同的表面积 s, 表面晶核也可认为是相同的，同时，在同样的加热速率 α 下，可认为在 DTA 实验过程中形成的体积晶核 N_h 也是相同的，设 $N_0 = N_s + N_h$, 则 N_0 是常数，由 (7) 式可得 (非均匀体积晶核 N_c=0):

$$\ln(N_0 + N_n) = \frac{E}{RT_p} + \text{const} \tag{8}$$

对于急冷样品 (N_n=0)

$$\ln N_0 = \frac{E}{RT_p^0} + \text{const} \tag{9}$$

从等式 (8) 和 (9) 可得：

$$\ln(\frac{N_0 + N_n}{N_0}) = \frac{E}{R} \cdot (\frac{1}{T_p} - \frac{1}{T_p^0}) \tag{10}$$

如果样品在每一个预核化热处理温度 T_n 保留相同的时间 t_n(本实验均为 8h), 且假设 $N_n >> N_0$, 又 $I = N_n/t_n$(I 是均匀形核速率), 则由 (10) 可得：

$$\ln I = \frac{E}{R} \cdot (\frac{1}{T_p} - \frac{1}{T_p^0}) + \text{const} \tag{11}$$

作 $[1/T_p - 1/T_p^0] \sim T_n$ 曲线，可得最佳形核温度，因为如果 $1/T_p - 1/T_p^0$ 最大，则 I 最大，所以对应的预核化热处理温度 T_n 便是最佳的形核温度.

3.3 析晶活化能和晶化机理

假设在 DTA 过程中形成的晶核数量 N_h 可以忽略，这样可以认为对应于每个加热速率 α 的晶体从同样数量的晶核开始生长，同时假设在 DTA 晶化峰的开始部分，温度对 ΔT 的影响要大于对析晶体积分数的影响 [12], 从方程 (3) 和 (6) 可得：

$$\ln\alpha = -\frac{E}{RT_p} + \text{const} \tag{12}$$

$$\ln\Delta T = -\frac{nE}{RT} + \text{const} \tag{13}$$

4 结果

各样品在不同的升温速率 α 下所作的 DTA 实验的析晶峰温度 T_p 值如表 1 所示，作 $\ln\alpha \sim 1/T_p$ 图 (图 1), 求得各样品的析晶活化能 E 列于表 2.

经过不同温度的热处理之后的样品 No4 的析晶峰温度 T_p 值分别为 (α=10°C/min): 热处理温度为 770°C 时， T_p=1182.97K; 800°C 时， T_p=1209.76K; 830°C 时， T_p=1216.45K; 860°C 时， T_p=1316.90K. 作 $[1/T_p - 1/T_p^0] \sim T_n$ 曲线 (图 2), 求得 No4 的最佳形核温度为 780°C.

各样品在 α=10°C/min 时的 DTA 曲线如图 3 所示，在 DTA 曲线的析晶峰的温度轴上，选取不同的温度 T, 测得不同的、从基线到析晶峰线的位移 ΔT(图 4) 列于表 3, 以 $\ln\Delta T$ 为纵坐标， $1/T$ 为横坐标作图 5, 求得各样品的晶化指数 n 列于表 2.

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

表 1 在不同的升温速率 α 下各样品的 DTA 实验的析晶峰温度 T_p 值

Table 1 The values of T_p at different heating rate α of DTA (T_{p1}, T_{p2}, T_{p3}, and T_{p4} correspond to No.1, No.2, No.3 and No.4, respectively)

T/K	α=5°C/min	α=8°C/min	α=10°C/min	α=15°C/min	α=20°C/min
T_{p1}	1324	1349	1358	1369	
T_{p2}	1283	1288	1287	1303	
T_{p3}	1226	1241	1245	1265	1281
T_{p4}	1196	1211	1219	1228	1234

表 2 各样品的析晶活化能 E 和晶化指数 n 值

Table 2 The values of crystallization activation energy E and crystallization parameter n

	No 1	No 2	No 3	No 4	No 3 (800°C, 8h)	No 4 (800°C, 8h)
$E/10^5 J\cdot mol^{-1}$	3.489	6.488	3.267	4.431	3.267	4.431
n	1.88	0.70	1.33	1.29	1.32	1.02

表 3 在不同的温度时从 DTA 曲线的析晶峰的基线到析晶峰线的位移 ΔT 值

Table 3 The values of ΔT at different temperatures

No 1		No 2		No 3		No 4		No 3(800°C,8h)		No 4(800°C,8h)	
T/K	ΔT/K	T/K	ΔT/K	T/K	ΔT/K	T/K	ΔT/K	T/K	ΔT/K	T/K	ΔT/K
1334.58	0.660	1255.05	0.500	1205.84	1.232	1183.63	2.000	1215.05	1.068	1177.91	2.480
1339.82	1.000	1261.25	0.900	1213.53	2.054	1192.67	3.386	1220.77	1.879	1185.05	4.040
1344.58	1.420	1267.91	1.316	1218.82	2.955	1197.44	4.977	1227.44	2.510	1189.82	5.312
1350.77	1.660	1275.05	1.566	1227.96	3.904	1202.67	6.456	1236.48	3.263	1196.96	6.832
1357.91	1.880	1288.39	1.733	1242.86	4.864	1213.63	8.363	1249.82	3.942	1207.91	8.480

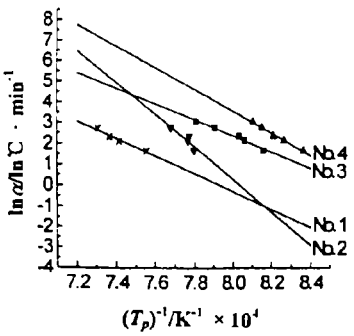

图 1 $\ln\alpha \sim 1/T_p$ 图

Fig.1 The plots of $\ln\alpha \sim 1/T_p$

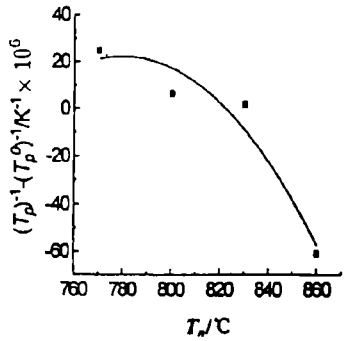

图 2 $[1/T_p-1/T_p^0] \sim T_n$ 图

Fig.2 The plots of $[1/T_p-1/T_p^0] \sim T_n$

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

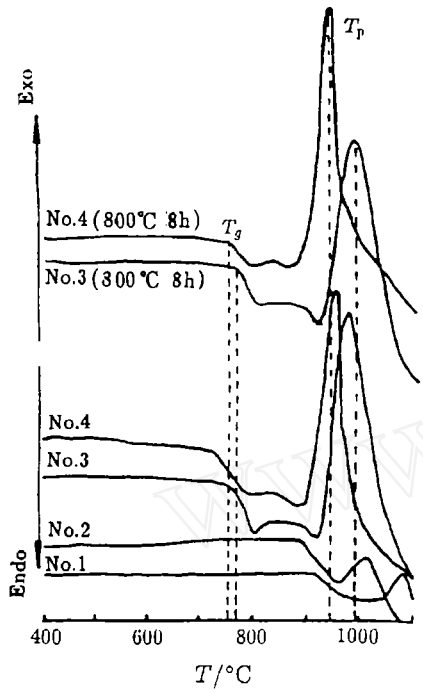

图 3 各样品在 α=10°C/min 时的 DTA 曲线

Fig.3 The curves of DTA of the samples at α=10°C/min

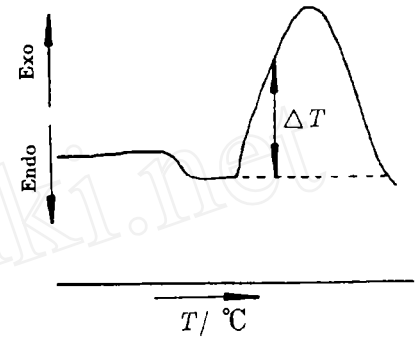

图 4 从基线到析晶峰线的位移 ΔT 示意图

Fig.4 Dislocation ΔT from base line to crystallization peak line

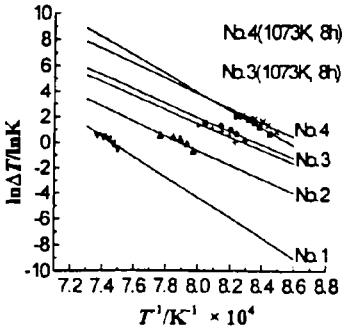

图 5 $\ln\Delta T \sim 1/T$ 图

Fig.5 The plots of $\ln\Delta T \sim 1/T$

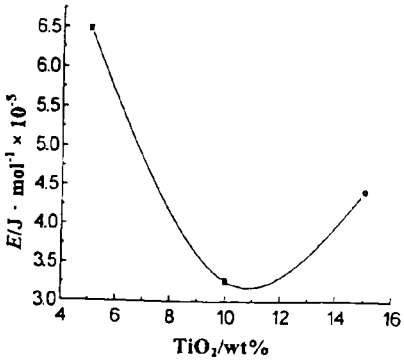

图 6 析晶活化能 E 和 TiO_2 加入量的关系图

Fig.6 The plot of crystallization activation energy E versus TiO_2

5 讨论

随着 CAS 系玻璃中 TiO_2 含量的增多，玻璃的转变温度 T_g 和析晶峰温度 T_p(图 3, 表 1) 逐渐降低，这是因为 TiO_2 在低温时，以 $[TiO_4]$ 的形式进入 CAS 系玻璃的网络结构，但在高温时，Ti^{4+} 从玻璃网络中分离出来，以 $[TiO_6]$ 的形式处于玻璃的网络间隙位置，即随着

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

温度升高，Ti^{4+} 逐渐从网络结构位置转变为网络间隙位置，使玻璃的网络聚合程度降低，粘度减小，Ti^{4+} 越多，这种效应越显著[13]. 但玻璃析晶峰温度 T_p 的高低和晶化的难易程度不存在相互的对应关系，从表 2 可见，在纯 CAS 系玻璃中，加入少许 TiO_2, 其析晶活化能反而增大，继续增加 TiO_2 的含量，析晶活化能逐渐降低，之后又开始增大，即 TiO_2 有一个最佳加入量. 作析晶活化能 E 和 TiO_2 加入量的关系图 (图 6), 求得最佳的 TiO_2 加入量为 10.8wt%. 这是因为玻璃的晶化难易由两方面的因素决定，一方面是动力学因素，另一方面是热力学因素，随着 CAS 系玻璃中 TiO_2 引入量的增大，玻璃析晶的动力学障碍逐渐减小，但热力学障碍却并不是单纯的减小，热力学障碍与晶核及周围基质相的组成和性能有关. 最佳的 TiO_2 加入量所对应的玻璃析晶活化能为 3.167×10^5J/mol, 与纯 CAS 系玻璃的析晶活化能 3.489×10^5J/mol 相比，差别不大，说明 TiO_2 促进 CAS 系玻璃晶化的效果不显著，即 TiO_2 的晶核剂效果不显著. 表 2 各试样的晶化指数 n 均 <2, 说明各试样均是以表面晶化为主，TiO_2 的加入，并不能使 CAS 系玻璃从表面晶化转变为体积晶化，进一步说明对于 CAS 系玻璃，TiO_2 的晶核剂效果不显著.

No 4 的最佳核化温度是 780°C, 在最佳核化温度附近 (800°C), 长时间 (8h) 热处理 No3 和 No4 试样，发现这两个试样的玻璃转变温度 T_g 略微提高 (图 3), 而晶化指数 n 却有所降低 (表 2), No3 试样的玻璃析晶峰温度 T_p 稍微增大，而 No4 试样的析晶峰温度却有所下降 (图 3). 这是因为热处理之后玻璃内部形成一些晶核，使得基质玻璃的组成和结构发生了微小的变化，导致玻璃的转变温度 T_g 改变，析晶峰温度 T_p 也有所改变，样品均是以表面晶化为主，虽然 No4 的 TiO_2 含量是 No3 的一倍多，但它们的晶化指数却非常接近 (n_{No3}=1.33, n_{No4}=1.29), 热处理后，No3 的晶化指数几乎未变，只是从 1.33 变为 1.32, No4 的晶化指数也是略微有所降低，从 1.29 变为 1.02, 可见，即使经过充分的核化处理，加入 TiO_2 也不能促使玻璃发生体积晶化，相反，核化热处理后，TiO_2 的含量越高，其表面晶化效果越显著.

6 结论

1. 在 CAS 系玻璃中引入 TiO_2, 有助于玻璃转变温度 T_g 和析晶峰温度 T_p 向低温方向移动，但玻璃的析晶峰温度 T_p 的高低和析晶难易程度不存在相互对应关系.

2. 不管在 CAS 系玻璃中是否加入 TiO_2, 或是 TiO_2 的加入量如何，本实验中的玻璃均以表面晶化为主，TiO_2 的晶核剂效果不显著.

3. 将 TiO_2 加入 CAS 系玻璃中，即使经过充分的核化热处理，也不能促使玻璃发生体积晶化，相反，TiO_2 的含量越高，核化热处理后其表面晶化效果越显著.

参　考　文　献

1 Mcmillan P W. *Glass-ceramics. Second edition. Academic Press. London,* 1979. 74–85

2 Barry T I, Clinton D, Lay L A, *et al. J. Mater. Sci.*, 1970, **5 (2):** 117–123

3 Dohety P E, Lee D W, Davis R S. *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1967, **50:** 77–81

4 Lembke U, Hoell A, Kranold R, *et al. J. de Physique 4*, 1993, **3:** 329–336

5 宝志琴，李家治，沈崇德. 硅酸盐学报，1981, **9:** 1–9

6 Isard J D, James P E, Ramsden A H. *Phys. Chem. Glasses,* 1978, **19 (1):** 9–13

7 Johnson W A, Mehl R F. *Trans. AIME,* 1939, **135:** 416–418

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

8 Avrami M. *J. Chem. Phys.*, 1939, **7**: 1101–1103
9 Borchardt H J, Daniels F. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1957, **79**: 41–45
10 Ozawa T. *Polymer*, 1971, **12**: 150–158
11 Augis J A, Bennett J E. *J. Therm. Anal.*, 1978, **13**: 283–289
12 Piloyan G O, Ryabchikov I D, Novikova O S. *Nature(London)*, 1966, **212**: 1229
13 段仁官，梁开明，顾守仁等，硅酸盐学报， 1997, **25 (3)**: 305–311

Effect of TiO_2 on the Crystallization of CaO-Al_2O_3-SiO_2 System Glass

LIANG Kai-Ming DUAN Ren-Guan GU Shou-Ren
(*Department of Materials Science and Engineering, Tsinghua University Beijing 100084 China*)

Abstract

The method of differential thermal analysis (DTA) was used to investigate the effect of TiO_2 on the crystallization of CaO-Al_2O_3-SiO_2 system glass. When TiO_2 is added to the CaO-Al_2O_3-SiO_2 system glass, the glass network becomes more loose, that leads to the viscosity of glass, transition temperature T_g and crystallization peak temperature T_p decreasing. That the glass is difficult or easy to crystallize does not mean that the crystallization peak temperature T_p is high or low. Whether the CaO-Al_2O_3-SiO_2 system glass contains TiO_2 or not, the glass mainly begins to crystallize from the surface. When TiO_2 is used as a nucleation agent, its effect on promoting crystallization is not obvious. After heat-treatment at the nucleation temperature for a long time, CaO-Al_2O_3-SiO_2 system glass containing TiO_2 still begins to crystallize from the surface, and the more TiO_2 the glass contains, the more obvious the surface crystallization is.

Key words differential thermal analysis, CaO-Al_2O_3-SiO_2 system glass, crystallization, nucleation agent, heat-treatment

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net