

云母微晶玻璃等温转变动力学的研究*

程慷果 万菊林 梁开明
(清华大学材料科学与工程系 北京 100084)

摘 要

本文对以 TiO_2 为晶核剂的云母微晶玻璃等温析晶转变进行了研究,发现玻璃的差热分析(DTA)曲线上出现了两个析晶放热峰. X光衍射分析(XRD)表明,在这两个析晶峰温度下从玻璃中分别析出了钛酸镁(MgTi_2O_5)和云母($\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}\text{F}_2$)晶体. 用差热分析测定了玻璃等温析晶活化能和晶体的生长指数. 玻璃析出钛酸镁和云母的活化能分别为 242kJ/mol 和 265kJ/mol . 云母晶体以二维方式生长,生长过程受界面过程控制.

关键词 云母, 玻璃, 析晶, 动力学, 分相, 生长机制

1 引言

具有可切削性的云母微晶玻璃自二十多年前被美国 Corning 公司首次研制成功以来,一直是材料研究的热点之一^[1~15]. 这类材料可以用传统的方法进行机械加工,在工程和医学方面具有广阔的应用前景. 其可切削性是因为云母晶体的片层状结构和它的高解理性^[2,3,16]. 玻璃的控制晶化过程决定了玻璃中析出云母晶体的显微结构^[16],从而影响云母微晶玻璃的可切削等性能. 因此,为了制备高性能的云母微晶玻璃,首先要对玻璃的析晶转变动力学进行详细的研究.

差热分析(DTA)所需的样品量少,实验过程简单,结果准确,因此被广泛用于玻璃析晶转变的研究中^[17~22]. 目前用 DTA 法研究玻璃析晶转变主要有变温法和等温法^[17]. 变温法是以恒定的 DTA 升温速率来研究玻璃的析晶转变;而等温法是以 Johnson-Mehl-Avrami 等温转变方程为依据,在恒定温度下对玻璃的析晶转变进行研究. 在微晶玻璃的实际生产中,玻璃的受控结晶通常是在等温条件下进行的,因此用等温 DTA 方法研究玻璃的析晶转变所得的结果更符合实际情况. 本文用 DTA、SEM 和 XRD 等方法对以 TiO_2 作为晶核剂的云母微晶玻璃的等温转变过程进行研究,讨论 TiO_2 对云母微晶玻璃析晶的影响以及云母晶体的生长机制.

2 理论分析

用等温 DTA 法研究玻璃析晶转变的理论依据是 Johnson-Mehl-Avrami 动力学方程^[23~27]:

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

其中, x 是在时间 t 内已晶化玻璃所占能够晶化的玻璃的体积百分比; n 为晶体生长指数,与晶体生长机制有关; k 为玻璃析晶转变速率,通常可表示为

$$k = k_0 \exp(-E/RT) \quad (2)$$

* 1996年2月14日收到初稿, 3月26日收到修改稿

其中, E 为玻璃析晶活化能; R 为气体常数; T 为转变温度; k_0 为频率因子, 正比于玻璃单位体积内的晶核数 N . N 可用下式表示^[22]:

$$N = N_b + N_s + N_h \quad (3)$$

其中, N_b 为玻璃核化时单位体积内形成的晶核数; N_s 为玻璃发生表面形核而在单位体积内形成的晶核数; N_h 为 DTA 升温过程中单位体积内形成的晶核数, 反比于升温速率. 玻璃中加入晶核剂, 玻璃形核以体积形核为主. 在较高的升温速率下, $N_b \gg N_s + N_h$, 因此有 $N \approx N_b$. 玻璃在一定温度下经过一定时间核化处理后, N_b 保持不变, 所以频率因子 k_0 为一常数.

在玻璃的等温转变过程中, 玻璃晶化的百分数 x 可用下式计算^[18,19]

$$x = A_t/A \quad (4)$$

其中, A_t 为 DTA 曲线上玻璃起始析晶时刻到 t 时刻析晶放热峰下的面积; A 为析晶放热峰下的总面积.

方程 (1) 和 (2) 两边取对数可得

$$\ln[-\ln(1-x)] = n \ln(t) + n \ln(k) \quad (5)$$

$$\ln(k) = -E/RT + \ln(k_0) \quad (6)$$

由方程 (5), $\ln[-\ln(1-x)]$ 对 $\ln(t)$ 作图为直线, 斜率为 n ; 由方程 (6), $\ln(k)$ 对 $1/T$ 作图也为直线, 由此可求出 E 和 k_0 的值.

方程 (1) 中令 $x=1/2$, 两边取对数得

$$x=1/2=1-\exp(-kt_{1/2})^n \quad (7)$$

$$\ln(t_{1/2}) = E/RT - \ln(k_0) + (\ln \ln 2)/n \quad (8)$$

$\ln(t_{1/2})$ 对 $1/T$ 作图为直线, 由斜率可求出 E .

3 试验过程

玻璃组成为 8.2K₂O, 19.2MgO, 12.8Al₂O₃, 43.8SiO₂, 3.3B₂O₃, 7.7KF, 5.0TiO₂ (wt%), 其中 TiO₂ 作为晶核剂. 各种组份在铂坩埚中于 1460°C 熔化 2h, 浇铸在钢模中冷却至室温, 重新加热到 600°C 核化处理 1h. 玻璃磨细, 过 200 目筛, 在 Dupont 2100 型差热分析仪上进行差热分析, 参比物为 Al₂O₃. 析晶峰面积用仪器上的计算程序计算. 用 D/max-rB II 型 X 光衍射仪进行物相分析, CuK α_1 靶, $\lambda=0.1504\text{nm}$. 用 CMS-950 扫描电镜和 PN-5402 型能谱仪进行显微形貌观察和成分分析.

4 结果与讨论

4.1 云母微晶玻璃的晶化

以 10°C/min 的速率升温时玻璃的 DTA 曲线如图 1 所示. 图中出现两个析晶放热峰, $T_{p1}=704^\circ\text{C}$, $T_{p2}=846^\circ\text{C}$. 玻璃转化温度 T_g 为 562°C.

玻璃在不同温度下热处理后的 XRD 谱和显微形貌如图 2、3 所示. 显然, 玻璃经 580°C 核化处理后仍为非晶态 (图 2(a)), 但核化处理使玻璃产生了分相 (图 3(a)), EDX 分析表明, 球状小颗粒中富集钛, 而玻璃基体富集硅. TiO₂ 促进玻璃形核的方式有两种^[16], 一是核化处理时直接从母体玻璃中析出金红石晶体来促进玻璃异相形核; 另一种方式是促进玻璃分相而间接促进玻璃的晶化. 核化处理后的玻璃的 XRD 谱只有玻璃相的散射峰, 并无晶体衍

射峰, 即使在晶化后的样品的 XRD 谱中也并无金红石晶体衍射峰, 这表明 TiO_2 作为晶核剂是通过分相作用而促进云母微晶玻璃晶化的. 玻璃在 T_{p1} 温度下晶化时, 玻璃中析出粒径为 200~500nm 的钛酸镁 (MgTi_2O_6) 晶体 (图 3(b)), 并且由于晶粒尺寸效应引起衍射峰宽化 (图 2(b)); 玻璃在 T_{p2} 温度下晶化时析出了钛酸镁和云母晶体 ($\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}\text{F}_2$) (图 2(c)), 其中云母为主晶相 (图 3(c)). T_{p1} 和 T_{p2} 温度下玻璃中都析出钛酸镁晶体, 而且呈细小的颗粒状分布, 表明钛酸镁晶体很可能是在玻璃分相产生的富钛的小颗粒处形成, 云母相以先析钛酸镁作为异质形核的基底, 形核长大.

4.2 云母微晶玻璃等温转变动力学

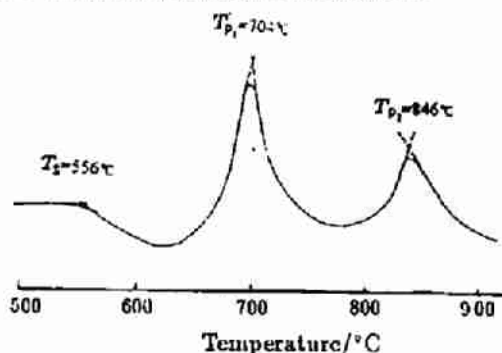


图 1 云母微晶玻璃的差热分析图 (升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$)

Fig.1 A typical DTA trace of the glass at a heating rate of $10^\circ\text{C}/\text{min}$

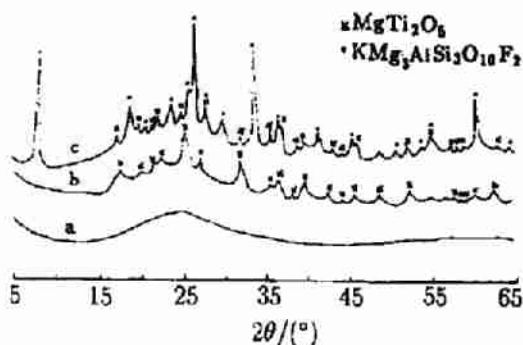


图 2 不同热处理下玻璃样品的 XRD 谱

Fig.2 XRD spectra of samples at different heat treatment conditions

(a) $600^\circ\text{C}/1\text{h}$; (b) $600^\circ\text{C}/1\text{h}+704^\circ\text{C}/1\text{h}$; (c) $600^\circ\text{C}/1\text{h}+846^\circ\text{C}/1\text{h}$

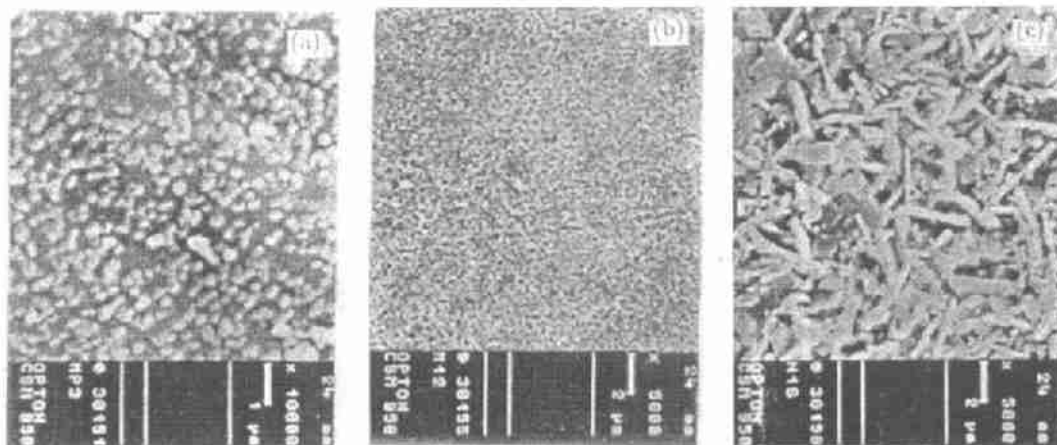


图 3 不同热处理下玻璃样品的显微形貌

Fig.3 SEM micrographs of samples at different heat treatment conditions

(a) $600^\circ\text{C}/1\text{h}$; (b) $600^\circ\text{C}/1\text{h}+704^\circ\text{C}/1\text{h}$; (c) $600^\circ\text{C}/1\text{h}+846^\circ\text{C}/1\text{h}$

不同等温温度下玻璃析晶转变的百分数 x 与等温时间 t 的关系如图 4、5 所示. 从图中可以看出, 从玻璃中析出钛酸镁和云母晶体的速率都随着等温温度的提高而增大. 图 6、7 给出了 $\ln[-\ln(1-x)]$ 与 $\ln(t)$ 的线性关系. 但在图 7 中, 当 t 值较大, 即玻璃向云母晶体转变

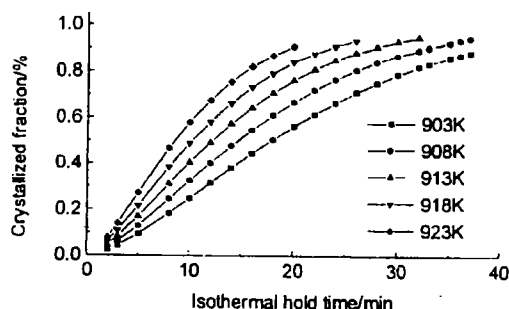


图 4 不同等温温度下玻璃析出钛酸镁的体积百分数与等温时间的关系

Fig.4 Plot of fraction of MgTi_2O_5 precipitating from the glass against isothermal hold time at different temperatures

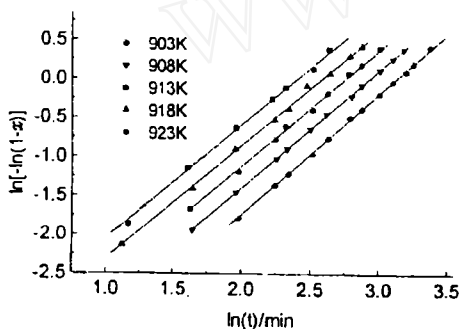


图 6 玻璃析出钛酸镁的 $\ln[-\ln(1-x)]$ 和 $\ln(t)$ 的关系

Fig.6 Plot of $\ln[-\ln(1-x)]$ versus $\ln(t)$ for determining the values of n and k for MgTi_2O_5

后期, $\ln[-\ln(1-x)]$ 随与 $\ln(t)$ 的变化偏离直线关系, 在其它系统的玻璃的析晶转变后期也存在类似现象^[17,20,28,32]. 偏离的原因是由于玻璃析晶转变后期, 云母晶粒生长至相互接触后会彼此制约生长, 使转变速率下降所致^[17,20]. 从玻璃中析出钛酸镁晶体时, 由于原始玻璃中 TiO_2 含量低, 钛酸镁晶体还未生长至彼此接触时已经从玻璃中全部析出, 生长结束, 因此图 6 中 $\ln[-\ln(1-x)]$ 与 $\ln(t)$ 始终呈直线关系. 在玻璃转变的起始阶段 ($0 < x < 0.1$), x 的微小变化会引起 $\ln[-\ln(1-x)]$ 的很大变化, 而精确测量 x 的值 (即析晶峰下面积的测量) 是很困难的, 所以为了避免玻璃析晶转变初期和末期上述因素对试验结果的影响, 实际计算时, 玻璃向钛酸镁和云母转变的体积百分数 x 分别取 0.1~0.8 和 0.1~0.5. 由图 6、7 得到的钛酸镁和云母晶体的生长指数列于表 1.

由表 1 数据, 析出钛酸镁和云母时的 $\ln(k)$ 和 $1/T$ 的关系如图 8 所示. 由直线斜率和截距得到玻璃析出钛酸镁和云母的析晶活化能分别为 242 kJ/mol 和 265 kJ/mol, 频率因子 k_0 分别为 $3.7 \times 10^{12} \text{ min}^{-1}$ 和 $9.0 \times 10^{11} \text{ min}^{-1}$. 由 (8) 式, $\ln(t_{1/2})$ 和 $1/T$ 的关系如图 9 所示, 由此得出的钛酸镁和云母的析晶活化能为 267 kJ/mol 和 281 kJ/mol. 所以钛酸镁和云母析晶转变速率系数 k_{MT} 和 k_{mica} 分别为:

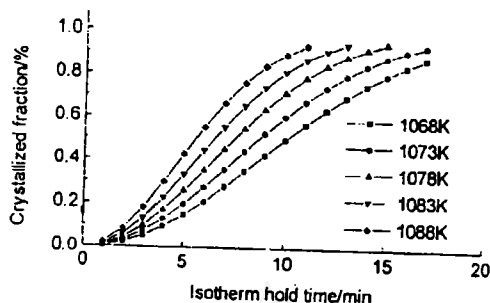


图 5 不同等温温度下玻璃析出云母晶体的体积百分数与等温时间的关系

Fig.5 Plot of the fraction of mica precipitating from the glass against isothermal hold at different temperatures

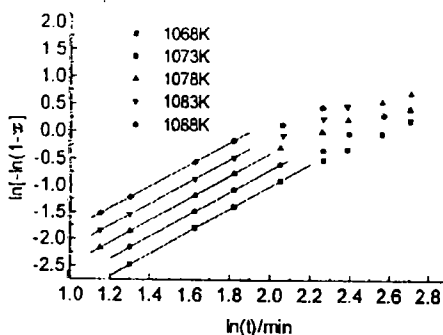


图 7 玻璃析出云母晶体的 $\ln[-\ln(1-x)]$ 和 $\ln(t)$ 的关系

Fig.7 Plot of $\ln[-\ln(1-x)]$ versus $\ln(t)$ for determining the values of n and k for mica

$$k_{MT}=3.7 \times 10^{12} \exp(-242000/RT) \text{min}^{-1} \quad (9)$$

$$k_{mica}=9.0 \times 10^{11} \exp(-265000/RT) \text{min}^{-1} \quad (10)$$

表 1 云母微晶玻璃等温转变析出钛酸镁和云母晶体的生长指数

Table 1 Data employed in the determination of activation energies for precipitation of MgTi_2O_5 and mica by isothermal methods

Crystallinity	Isothermal hold temperature/K	$\ln(k)$ / min^{-1}	$t_{1/2}/\text{min}$	n
MgTi_2O_5	903	-3.12	18.0	1.54
	908	-2.93	15.2	1.50
	913	-2.75	12.1	1.48
	918	-2.58	10.2	1.46
	923	-2.40	8.4	1.46
Mica	1068	-2.48	10.1	2.10
	1073	-2.34	8.6	2.07
	1078	-2.19	7.4	2.08
	1083	-2.05	6.4	2.05
	1088	-1.90	5.6	2.02

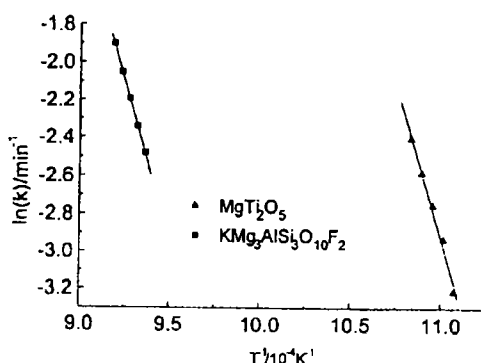
图 8 玻璃析出钛酸镁和云母的 $\ln(k) \sim 1/T$ 的关系

Fig.8 Plot of $\ln(k)$ against $1/T$ for determining the values of crystallization activation energy for the crystals precipitating from glass

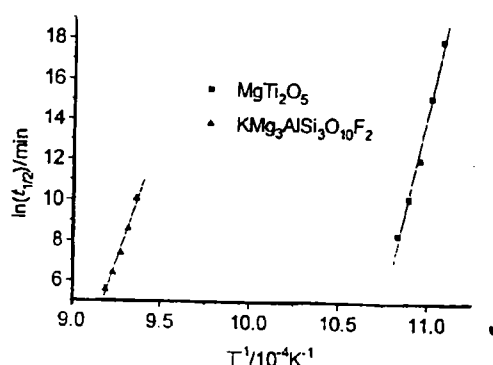
图 9 玻璃析出钛酸镁和云母的 $\ln(t_{1/2}) \sim 1/T$ 的关系

Fig.9 Plot of $\ln(t_{1/2})$ against $1/T$ for determining the values of crystallization activation energy for the crystals precipitating from glass

k 值的大小反映了玻璃中晶体析出的难易程度^[33]。 k 越大, 晶体越易析出。显然, 在任意温度下, $k_{MT} \gg k_{mica}$, 表明钛酸镁相从玻璃中析出要比云母相容易得多。这与 4.1 中图 2 和图 3 所观察到的现象是一致的。W. Holand 等人^[34] 测得不含有 TiO_2 的玻璃析出云母晶体的活化能为 314 kJ/mol , 大于我们的实验得到的结果, 这表明 TiO_2 作为晶核剂, 促进玻璃分相, 在玻璃中优先析出钛酸镁晶体, 为云母相异质形核提供了基底, 降低了云母晶体的析出活化能。这和 4.1 中的讨论是一致的。

晶体从玻璃中析出时, 根据原子扩散情况的不同, 可分为受相界面处原子迁移控制的生长和受原子长程扩散控制的生长两种生长方式^[35], 简称界面过程控制和扩散过程控制。

界面过程控制的晶体的生长线速率

$$U = \lambda V_0 \exp(-\Delta G_a/KT) [1 - \exp(-\Delta G/RT)] \quad (11)$$

式中 λ 为相界迁移距离, 约等于原子间距 V_0 为原子热振动频率, ΔG_a 为原子从母相越过相界转入新相所需的激活能, ΔG 为原子迁移导致体系自由能的下降值, T 为热力学温度, R 为气体常数.

取原子跨越相界的扩散系数

$$D = \lambda^2 V_0 \exp(-\Delta G_a / KT) \quad (12)$$

$$U = (D/\lambda)[1 - \exp(-\Delta G/RT)] \quad (13)$$

上式方括号中热力学项随温度 T 的增加而减小, 动力学项随温度 T 的增加而增加, 所以在某一温度时, 新相生长速率达到极大值, 反映在玻璃的 DTA 曲线上出现析晶峰. 当整个转变过程在恒温下进行, D 和 λ 均为常数, 因此新相将恒速生长, 生长线度正比于长大时间.

用 DTA 方法测定的不同等温温度下的云母晶体生长指数近似为 2(表 1), 表明云母相的析晶速率与时间的二次方成正比. 图 3(c) 中云母晶体呈片状(二维). TiO_2 诱导玻璃分相后, 富硅的玻璃基体成分接近于云母成分, 因此只需进行结构的调整转化为晶态, 无需原子的长程扩散, 晶体生长只取决于晶体与玻璃相界面处原子的跃迁, 即云母晶体以二维方式生长成片层状(图 3(c)), 生长过程受界面过程控制.

5 结论

1. 用等温 DTA 法测得钛酸镁和云母的析晶活化能分别为 242kJ/mol 和 265kJ/mol.
2. 作为晶核剂的 TiO_2 使玻璃发生分相, 热处理过程中析出钛酸镁晶体, 为云母相提供了异质形核的基底, 从而降低了云母晶体的析出活化能, 促进了云母微晶玻璃的形成.
3. 云母晶体以二维片层状方式生长, 生长过程受界面过程控制.

参 考 文 献

- 1 Unuma H, Mlura K, Nakajima K. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1992, 75: 2300.
- 2 Grossman D G. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1972, 559, 446.
- 3 Uno T, Kasuga T, Nakajima K. 1991, 74: 3139.
- 4 Daniels W H, Moor R E. *J. Am. Cera. Soc.*, 1975, 58: 217.
- 5 Cai H, Kalceff M A, Lawn B R. *J. Mater. Res.*, 1994, 9: 762.
- 6 Bednarik J F, Richter O W. *Glass Technol.*, 1986, 27: 60.
- 7 Lawn B R, Padure N P, Cai H, et al. *Science*, 1994, 263, 1114.
- 8 Uno T, Kasuga T, Nakayama S, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1995, 76: 539.
- 9 Hattori T, Yahata A, Mohri J, et al. *J. Mater. Sci. Lett.*, 1984, 3: 57.
- 10 Lihua L, Haihu Yu. *J. Non-Crystal. Solids*, 1989, 112: 156.
- 11 Baik D S, No K S, Chun J S. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1995, 78: 1217.
- 12 Hockin H, Xu K, Jahanmir S. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1995, 78: 497.
- 13 Hamasaki T, Eguchi K, Koyanati Y, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1988, 71: 1120.
- 14 Holand W, Naumann K, Seiferth H-G, et al. *Z. Chem.*, 1981, 21: 108.
- 15 Elasen J, King G S D, Holand W, et al. *J. Chem. Res. (S)*, 1989, 160.
- 16 McMillan P W. *Glass Ceramics*, 2nd ed. (Academic Press, London, 1979).
- 17 Donald I W. *J. Mater. Sci.*, 1995, 39: 904.
- 18 Matusita K, Komatsu T, Yokota R. *J. Mater. Sci.*, 1984, 19: 291.

- 19 Marotta A, Saiello S, Buri A. *J. Non-Cryst. Solids*, 1983, 57: 473.
- 20 Abdel-Rahim M A, Ibrahim M M, Dongol M, et al. *J. Mater. Sci.*, 1992, 27: 4685.
- 21 Rysava N, Spasov T, Tichy L. *J. Thermal Anal.*, 1987, 32: 1015.
- 22 Branda F, Marotta A, Buri A. *J. Non-Cryst. Solids*, 1991, 134: 123.
- 23 Johnson W A, Mehl R F. *Trans. Am. Inst. Min. Metall. Pet. Eng.*, 1939, 135: 416.
- 24 Avrami M. *J. Chem. Phys.*, 1940, 8: 212.
- 25 Avrami M. *J. Chem. Phys.*, 1941, 9: 177.
- 26 Yinnon H, Uhlmann D R. *J. Non-Cryst. Solids*, 1983, 54: 253.
- 27 Bansal N P, Doremus R H. *J. thermal. Anal.*, 1984, 29: 115.
- 28 Mashadevan S, Giridhar A, Singh AK. *J. Non-Cryst. Solids*, 1986, 88: 11.
- 29 Colenenero J, Barandiaran J M. *J. Non-Cryst. Solids*, 1978, 30: 262.
- 30 Shelestak L J, Charez R A, Machenaie J D. *ibid.*, 1978, 27: 263.
- 31 Duhai P, Barancok D, Ondreika A. *ibid.*, 1976, 21: 411.
- 32 Burton J J, Ray R P. *ibid.*, 1971, 6: 393.
- 33 胡丽丽, 姜中宏. 硅酸盐学报, 1990, 4: 315.
- 34 Holand W, Alateva K, Vogel W, et al. *Z. Chem.*, 1982, 22: 197.
- 35 包永千. 金属学基础. 北京: 冶金工业出版社, 1986.

Study on Isothermal Crystallization Kinetics of Mica Glass Ceramics

CHENG Kangguo WAN Julin LIANG Kaiming

(Department of Materials Science & Engineering, Tsinghua University Beijing 100084 China)

Abstract

The isothermal crystallization kinetics of mica-containing glass ceramics with addition of TiO_2 as nucleation agent was investigated by XRD, SEM and DTA. Two distinct crystallization exotherm peaks in the DTA curve were observed and resolved corresponding to the initial formation of MgTi_2O_5 , followed by the formation of $\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}\text{F}_2$, confirmed by X-ray diffraction analysis (XRD). By using Johnson-Mehl-Avrami equation, the activation energies for precipitation of MgTi_2O_5 and mica crystals were evaluated and the crystallization mechanism of mica was analyzed. The results indicated that the growth of $\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}\text{F}_2$ is a two-dimensional process, controlled by the crystal-glass interface reaction. The average values of activation energies are 242kJ/mol and 265kJ/mol corresponding to that of MgTi_2O_5 and mica crystallized out of the glass, respectively.

Key words mica, glass, crystallization, kinetics, phase separation, growth mechanism