第 48 卷第 7 期　　硅　酸　盐　学　报　　Vol. 48，No. 7
2020 年 7 月　　JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY　　July，2020
http://www.gxyb.cbpt.cnki.net　　DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20190668

R_2O-CaO-SiO_2-Al_2O_3-F 系微晶玻璃析晶动力学

赵庆朝[1]，杨　航[1]，曹建尉[2]，李伟光[1]，申士富[1]，刘海营[1]

(1. 北京矿冶科技集团有限公司，矿物加工科学与持术国家重点实验室，北京 100160；
2. 中国科学院过程工程研究所，湿法冶金清洁生产技术国家工程实验室，北京 100190)

摘　要：以熔融法制备的 R_2O-CaO-SiO_2-Al_2O_3-F(RCSAF)系微晶玻璃为研究对象，利用热重分析、X 射线衍射等手段分析微晶玻璃的形核和晶体生长动力学。借助 Gaussian 拟合，获得了微晶玻璃的形核和晶体生长动力学函数。并绘制了非等温加热条件下 R_2O-CaO-SiO_2-Al_2O_3-F 系微晶玻璃的温度–时间–转变(*T*–*T*–*T*)曲线，获得了微晶玻璃形核和晶体生长动力学 Gaussian 拟合函数关系模型。通过无模式函数模型计算得知微晶玻璃的析晶活化能 E_a=357.74 kJ/mol，析晶指数 n=3.13，微晶玻璃以整体析晶的方式析出晶体。确立了时间、温度和析出晶相对 R_2O-CaO-SiO_2-Al_2O_3-F 系微晶玻璃析晶率曲线的影响规律。微晶玻璃析出的 CaF_2 晶体颗粒均匀弥散的分布于硅碱钙石和 α-硅碱钙石中，扫描电子显微镜照片呈现的典型晶体结构进一步验证了 RCSAF 系微晶玻璃的晶体析出过程。

关键词：微晶玻璃；温度–时间–转变曲线；析晶活化能；析晶动力学；Gaussian 拟合
中图分类号：TQ171.73　　**文献标志码：**A　　**文章编号：**0454–5648(2020)07–1114–08
网络出版时间：2020–04–14



Crystallization Kinetics of R_2O-CaO-Al_2O_3-SiO_2-F Glass-Ceramics

ZHAO Qingchao[1], *YANG Hang*[1], *CAO Jianwei*[2], *LI Weiguang*[1], *SHEN Shifu*[1], *LIU Haiying*[1]
(1. Beijing General Research Institute of Mining & Metallurgy, Beijing 100160, China;
2. National Engineering Laboratory for Hydrometallurgical Cleaner Production Technology, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

Abstract: R_2O-CaO-SiO_2-Al_2O_3-F (RCSAF) glass-ceramics were prepared *via* melting method. The nucleation and crystal growth kinetics of RCSAF glass-ceramics were analyzed by thermogravimetric analysis and X-ray diffraction. The nucleation and crystal growth kinetics of the glass-ceramics were obtained by Gaussian fitting. The temperature–time–transition (*T*–*T*–*T*) curve of R_2O-CaO-SiO_2-Al_2O_3-F glass-ceramics under non-isothermal heating conditions was obtained, and the Gaussian fitting of glass-ceramics and crystal growth kinetics were obtained. The crystallization kinetic parameters including the crystallization apparent activation energy (E_a) and the crystallization index (n) were also measured with Ozawa and JMA methods (*i.e.* E_a=357.74 kJ/mol, n=3.13). Effects of time, temperature and precipitated crystal phase on the crystallization rate curve of R_2O-CaO-SiO_2-Al_2O_3-F glass-ceramics were established. The CaF_2 crystal particles precipitated from glass-ceramics were uniformly distributed in canasite and α-canasite. The crystal precipitation process of RCSAF glass-ceramics was further verified by typical crystal structure presented in scanning electron microscopic images.

Keywords: glass-ceramics; temperature–time–transition curve; crystallization activation energy; crystallization kinetics; Gaussian fitting

微晶玻璃的析晶动力学通常与析晶活化能的概念联系在一起，析晶活化能与微晶玻璃的形核和晶体长大过程密切相关。微晶玻璃的析晶活化能 E_a 可以通过等温法和非等温法计算获得[1–3]。对微晶玻

收稿日期：2019–10–10。　修订日期：2019–12–10。
基金项目：国家自然科学基金(51604029)。
第一作者：赵庆朝(1987—)，男，硕士。
通信作者：杨　航(1988—)，男，硕士。

Received date: 2019–10–10.　**Revised date:** 2019–12–10.
First author: ZHAO Qingchao (1987–), male, Master.
E-mail: zqc0808@foxmail.com
Correspondent author: YANG Hang (1988–), male, Master.
E-mail: yanghang@bgrimm.com

璃析晶动力学分析的主要目的是确定动力学参数，即 E_a、指前因子 A 和反应模型 $g(\alpha)$或 $y(\alpha)$，通过这 3 个动力学参数在一定程度上可以判断微晶玻璃的析晶机制[4–8]。

对微晶玻璃析晶动力学的计算主要形成了 2 种理论模型：无模式函数模型和拟合函数模型。无模式函数模型被认为是计算 E_a 和热激活反应过程最可靠的理论模型[9–10]：

在等温条件下，固体状态反应速率是温度和转化率的函数，可以表示为：

$$\frac{d\alpha}{dt}=k(T)f(\alpha) \tag{1}$$

其中：α 为差热分析过程中的升温速率；t 为时间；k 为反应速率常数；T 为温度；$f(\alpha)$为反应函数。

在非等温条件下，在加热速率常数 $\beta=dT/dt$ 恒定时，固体状态反应速率可以表示为：

$$\frac{d\alpha}{dt}=\frac{A}{\beta}\exp(-\frac{E_a}{RT})f(\alpha) \tag{2}$$

其中：A 为指前因子；E_a 为析晶活化能；R 为气体常数。

通过广泛应用的 5 种计算 E_α 的方程得到 E_α 值后[11]，便可以根据 Starink[12]提出的公式得到 $g(\alpha)$ 的表达式，由此可以从理论上判断微晶玻璃的动力学转变机制，根据析晶动力学的理论模型对析晶过程进行预测。文献[13–14]所述的析晶动力学过程是指微晶玻璃的形核动力学过程。对于微晶玻璃而言，析晶动力学不仅包括形核动力学，同时包括晶体生长动力学。这 2 个过程对微晶玻璃的晶化过程都具有非常重要的作用，甚至在多数情况下，微晶玻璃的晶体生长过程对微晶玻璃的综合性能起到决定性的作用。R_2O-CaO-SiO_2-Al_2O_3-F(RCSAF)系微晶玻璃的熔制温度较低，高温熔体柔和易调控，可采用压延法进行规模连续生产，生成的主晶相为硅碱钙石($K_2Na_4Ca_5Si_{12}O_{30}F_4$)与 α-硅碱钙石($K_3Na_3Ca_5Si_{12}O_{30}F_4$)，产品具有高强度、高断裂韧性等优点，是一种新型的高级建筑装饰材料，具有广阔的应用前景。但在晶体生成和长大过程中，RCSAF 系微晶玻璃中还会析出氟化钙(CaF_2)、氟硅钙钠石($NaCa_2SiO_{10}F$)、硬硅钙石($Ca_6Si_6O_{17}(OH)_2$)等多种晶相，这些晶相的析出会严重影响微晶玻璃的综合力学性能。为解决 RCSAF 系微晶玻璃析晶过程的可控性问题，Miller 等[15]研究了不同热处理制度对系统微晶玻璃析晶过程的影响，程金树等[16]研究了 K_2O 对系统微晶玻璃析晶过程的影响。本工作拟在形核动力学的基础上，从时间、温度、晶相和析晶率的角度出发，采用非等温手段对 RCSAF 系微晶玻璃晶体生长动力学进行深入分析，进一步完善微晶玻璃析晶动力学理论，同时可在工业生产中作为调控热处理制度的理论依据。

1　实验

1.1　原料与试剂

配制微晶玻璃基础配合料时所用原料 SiO_2、CaO、Al_2O_3、CaF_2、ZnO 均为分析纯(国药集团化学试剂有限公司)，Na_2O 和 K_2O 分别由 Na_2CO_3 和 K_2CO_3 等物质的量引入(国药集团化学试剂有限公司)。

1.2　设备与仪器

ME203 型电子分析天平(托科多仪器有限公司)；SYM 型球磨机(无锡建筑器材厂)；4114 型切割机(江苏玛科塔电动工具公司)；MB-90 型磨抛机(苏州南航腾龙科技有限公司)；KSS-1700 ℃型高温箱式炉(洛阳鲁威窑炉有限公司)；TG/DTA6300 型热重差热综合热分析仪(日本精工电子纳米科技有限公司)；X'PERT-PRO MPD 型 X 射线衍射光谱仪(XRD，荷兰帕纳科公司)。

1.3　基础玻璃制备

微晶玻璃未经热处理时，称为基础玻璃，其成分配比见表 1，按照表 1 所示的配比精确称量各原料，充分混合均匀后获得微晶玻璃的基础配合料。将基础配合料放置于 300 mL 刚玉坩埚中，1 450 ℃熔化 1 h。待玻璃液均化、澄清后浇注于钢质模具内，玻璃液经冷却成型后放入 550 ℃的马弗炉内退火 2 h，断电随炉冷却，即可获得基础玻璃。

表 1　微晶玻璃成分配比

Table 1　Chemical composition of glass-ceramic　　*w*/%

SiO_2	Al_2O_3	Na_2O	K_2O	CaO	CaF_2	$NaNO_3$	ZnO	Others
60–62	1–2	4–5	7–8	8–9	8–9	1–3	1–2	1–2

w is mass fraction.

1.4　热分析

将基础玻璃研磨至约 74 μm，玻璃粉末置于综合热分析仪(美国 SⅡ公司 TG/DTA6300 型)进行测试。反应气氛为氮气，2 个坩埚内径为 3 mm，对样品分别以 5、10、15、20 ℃/min 的升温速率由室温升至 95 ℃，恒温 30 min，干燥脱水，然后以同样的升温速率升到 1 000 ℃，采集温度为 500~1 000 ℃。

1.5 析晶动力学实验

将基础玻璃切成标准尺寸，即 10 mm×10 mm×10 mm，之后放入低温炉进行晶化热处理，分步取出不同温度热处理不同时间的微晶玻璃样品，通过 XRD 分析手段考察析晶状况，利用 Jade 6.0 软件采用 Rietveld 全谱拟合结构精修方法得到晶体析晶率[17–19]。常用的 Rietveld 精修软件包括：Fullprof、GSAS、Jade、Maud、Topas 等，实验中对析晶率的计算步骤可归纳为：Jade6.0 晶相分析→Findit/数据库下载 cif 卡片→Maud 软件精修→基线、相关参数优化→获取晶体析晶率。

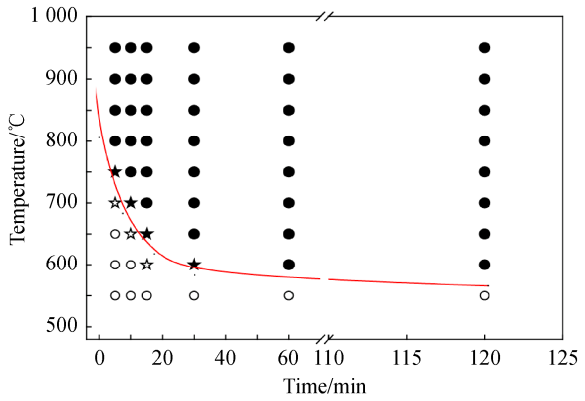
1.6 形貌特征分析

将微晶玻璃样品切割成块，表面抛光后放入体积分数为 5%的 HF 酸溶液中浸泡 30 s。用蒸馏水冲洗侵蚀表面，然后用超声清洗器清洗干净，烘干后进行喷金处理，采用日本电子株式会社 JSM-6700F 型扫描电子显微镜(SEM)观察形貌特征。

2 结果与讨论

2.1 RCSAF 系微晶玻璃时间–温度–转变(*T*–*T*–*T*)曲线

对标准尺寸基础玻璃样品采用不同的晶化制度进行热处理，得到 RCSAF 系微晶玻璃的 *T*–*T*–*T* 曲线[20]，如图 1。



○: Amorphous; ☆: Onset of crystallization; ★: Partial crystallization; ●: Total crystallization.

图 1 RCSAF 系微晶玻璃的 *T*–*T*–*T* 曲线

Fig. 1 Temperature–time–transition (*T*–*T*–*T*) diagram for crystallization of R_2O-CaO-SiO_2-Al_2O_3-F (RCSAF) glass-ceramic

图 1 中各点对应于基础玻璃在不同温度的析晶率达到 0.5%时所需的时间，即结晶孕育时间。基础玻璃样品在 575 ℃保温 60 min 后开始有晶体析出。当热处理温度低于基础玻璃的核化温度，即使保温时间足够长，仍未有晶体析出。基础玻璃于 600 ℃热处理 15 min 后开始有晶体析出，随着热处理时间的延长，基础玻璃内部晶体含量逐渐增多，热处理 240 min 后晶体含量逐渐趋于稳定。通过 *T*–*T*–*T* 曲线可见：在 550~950 ℃范围内，随着热处理温度的不断升高，RCSAF 系基础玻璃析出晶体的起始时间越来越短。650 ℃热处理 10 min 基础玻璃样品中便有晶体析出，850 ℃时，则在很短的时间内即析出大量的晶体相，使样品获得很高的析晶率。

图 2 为微晶玻璃的 *T*–*T*–*T* Gaussian 拟合曲线，通过 Gaussian 拟合可以得到基础玻璃在 550~900 ℃析晶 2 h 范围内的晶体析出与温度和时间的函数关系，拟合方程为：

$$T(t)=1.3\times10^{-2}\times\exp[-2\times(1.4\times10^{-2}t+2.06)^2)]+579.1 \quad (550\ ℃\leqslant T\leqslant 950\ ℃) \tag{3}$$

通过晶体析出 Gaussian 拟合方程可计算一定温度下 RCSAF 系基础玻璃中晶体析出所需时间，或任意时间基础玻璃析晶所需温度。

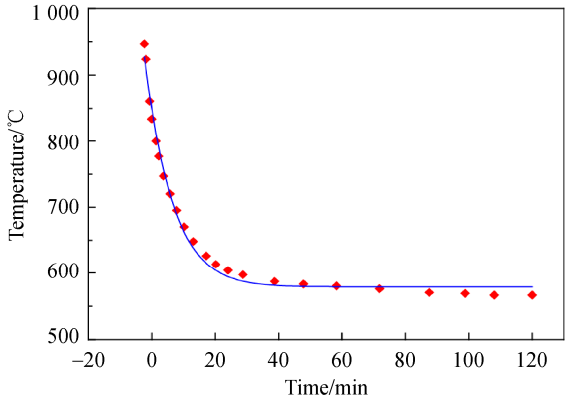


图 2 RCSAF 系微晶玻璃 *T*–*T*–*T* Gaussian 拟合曲线

Fig. 2 Gaussian curve fitting of *T*–*T*–*T* diagram of RCSAF glass-ceramic

2.2 RCSAF 系微晶玻璃形核动力学

以不同的升温速率对基础玻璃进行热分析，热重分析曲线如图 3。

由图 3 可见，基础玻璃以 20 ℃/min 的升温速率升温时析晶放热峰值温度为 866 ℃，以 5 ℃/min 的升温速率升温时析晶放热峰值温度为 827 ℃，前者比后者高出 39 ℃，即 T_p 值变化显著。对于同一化学组成的基础玻璃，随着升温速率的不断提高，基础玻璃析晶放热峰值温度 T_p 逐渐升高，并且析晶峰不断变高、变宽。这是因为当升温速率较小时，基础玻璃由最初的大量无定向的短程有序的原子状态向长程有序的原子状态转变，基础玻璃由非晶体态向晶态转变时具有充足的晶核孕育时间，基础玻璃可以较早的开始由非晶态向晶态转变，析晶放热峰

值温度 T_p 较低，瞬时转变速率较小，析晶峰表现的较为平缓。当升温速率增大时，基础玻璃未获得充足晶核孕育时间，析晶变得相对滞后，升温速率越快，产生的热滞后现象越严重，析晶峰值温度越高。

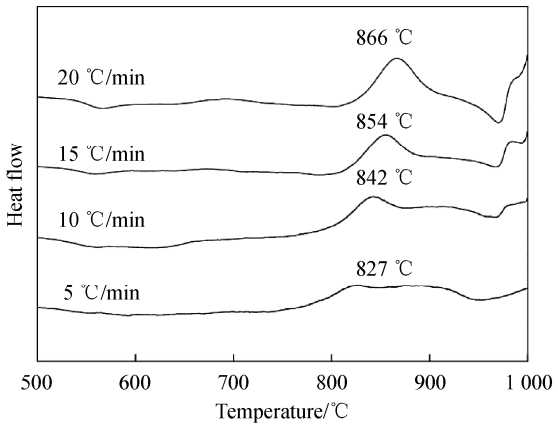


图 3　RCSAF 系基础玻璃在不同升温速率下的差热分析曲线

Fig. 3　Differential thermal analysis curves of RCSAF base glass at different heating rates

E_a 在一定程度上反映了基础玻璃析晶能力的大小[21–25]，析晶指数反映了析晶方式。基础玻璃的热稳定性和晶化速率可以通过 E_a 和晶化指数来判断，采用热分析的方法研究微晶玻璃形核动力学时，大多采用 JMA (Johnson-Mehl-Avrami)状态转变动力学方程进行分析[26]。

Ozawa 根据热分析理论以及 JMA 方程，推导出理论计算公式[27]：

$$\ln\alpha = -\frac{E_a}{R}\frac{1}{T_p} + C_1 \tag{4}$$

其中：T_p 为差热分析(DTA)曲线上析晶放热峰值温度；C_1 为常数。由式(4)可知：lnα 对 $1/T_p$ 作图，对各点进行直线拟合，斜率为 $-E_a/R$，由此可求得 E_a。

计算出 E_a 后，晶体生长指数 n 可以由 Augis-Bennett 方程[28]获得:

$$n = \frac{2.5}{\Delta T}\cdot\frac{T_p^2}{(E_a/R)} \tag{5}$$

其中：ΔT 为 DTA 析晶放热峰值的半高宽。一般来讲，n 值越大，析晶越容易，当晶体的生长指数 $0<n<3$ 时，表明基础玻璃以表面析晶的方式析出晶体；当晶体的生长指数 $n\geqslant 3$ 时，表明基础玻璃以整体析晶的方式析出晶体。

与升温速率 α 相对应的 lnα、T_p、$1/T_p$ 值见表 2，通过 Ozawa 方程可获得基础玻璃样品的 $\ln\alpha$–$1/T_p$ 计算拟合直线图(见图 4)，得其斜率为 k，又根据公式 (6) 和 (7)，即可计算各样品的 E_a，再由 Augis-Bennett 方程求得基础玻璃的析晶指数。

$$k = -E_a/R \tag{6}$$

$$E_a = -Rk \tag{7}$$

表 2　与升温速率相对应的基础玻璃的 lnα、T_p、$10\,000/T_p$ 值

Table 2　lnα, T_p and $1/T_p$ values of glass-ceramic at the different heating rates

α/(℃·min^{-1})	lnα	T_p/K	$\frac{10\,000}{T_p}$ /K^{-1}
5	1.609	1 100	9.090 9
10	2.303	1 115	8.968 6
15	2.708	1 127	8.873 1
20	2.996	1 139	8.779 6

α is heating rate; T_p is peak temperature during exothermic process.

由图 4 可知，计算机拟合的相关系数和标准偏差分别为 0.43 和 3.81，通过 Ozawa 法计算的基础玻璃样品的 E_a 为 371.91 kJ/mol，即只需提供 371.91 kJ/mol 的能量即可越过基础玻璃的析晶能垒，发生析晶行为。晶化指数 n (15 ℃/min)=3.34>3，以整体析晶的方式析出晶体，原因是基础玻璃的形核速率大于晶核生长速率，在单位时间内样品内部获得大量的晶核数目，当温度升至晶化温度时，便可获得良好的晶化效果。

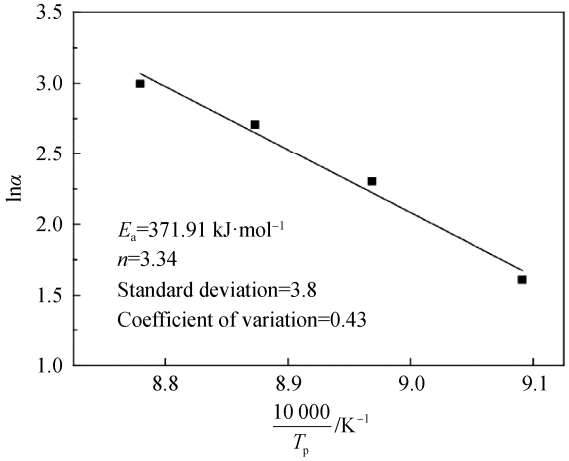


图 4　RCSAF 系基础玻璃的 lnα–$10\,000/T_p$ 图

Fig. 4　Plots of lnα–$10\,000/T_p$ of RCSAF base glass

2.3　RCSAF 系微晶玻璃晶体生长动力学

图 5 为 RCSAF 系基础玻璃于 600 ℃保温不同时间得到的 XRD 谱。从图 5 可见，基础玻璃于 600 ℃保温 30 min 便开始析出 CaF_2 晶体，随着保温时间的延长，X 射线衍射峰强度逐渐增强，CaF_2 晶体含量不断增加；当保温时间延长至 240 min，析出晶相仍只有 CaF_2，并未出现其他晶相，说明在此温度时不足以提供更高的能量而引起其他晶相晶核

的形成。

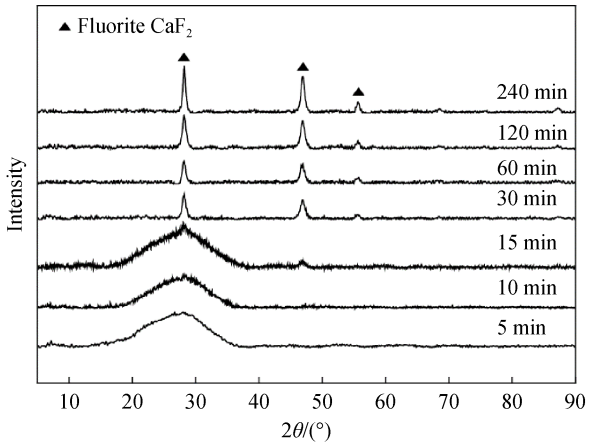


图 5 RCSAF 系基础玻璃在 600 ℃保温不同时间的 XRD 谱
Fig. 5 XRD patterns of RCSAF base glass heated at 600 ℃ for different time

图 6 为 RCSAF 系基础玻璃在 600 ℃保温不同时间的析晶率曲线，从图 6 可见，基础玻璃样品在 600 ℃保温 15 min 范围内晶体析出率几乎为零，或 CaF_2 晶体析晶率≤0.5%，因此无法确定析晶率。当保温时间不断延长，CaF_2 晶体颗粒析出量逐渐增加，120 min 范围内，析晶率以近乎恒定的速率增加，120 min 之后析晶率曲线以非常平缓的趋势升高，当保温时间超过 240 min，析晶率曲线基本趋于稳定，是因为在 600 ℃保温无限长时间时，基础玻璃样品内部析出的 CaF_2 晶核数量存在极限值，此时温度又不能满足晶核长大所需的条件，因此在基础玻璃内部形成了大量的尺寸细小的晶体颗粒，析晶率曲线逐渐趋于稳定。通过 Gaussian 拟合[29]即可得到 600 ℃时基础玻璃保温不同时间(t)的晶核析出和晶体长大的析晶率(I)方程：

$$I = 978.85 \times \exp[-2 \times (5.7 \times 10^{-4} t - 0.13)^2] - 945 \quad (8)$$

在 600 ℃保温不同时间后的析晶率并未与 Gaussian 曲线完全拟合，但从 50 min 开始，析晶率与 Gaussian 拟合曲线的标准误差值逐渐减小，这是因为在温度较低时，基础玻璃内外部受热不均，需要克服的能量壁垒在时间上存在一定的滞后，当保温时间较长时，实际析晶率与 Gaussian 拟合曲线逐渐同步[30]。

图 7 为基础玻璃在不同温度保温 10 min 后的 XRD 谱。图 7 中萤石(fluorite)、氟硅钙钠石(agrellite)和硅碱钙石(canasite) 3 种晶相对比的标准谱卡片号为 JCPDS 77-2094、41-1441、13-0553。从图 7 可见，基础玻璃优先析出 fluorite (CaF_2)晶相，当温度升高时，fluorite 晶体相对含量不断增大，

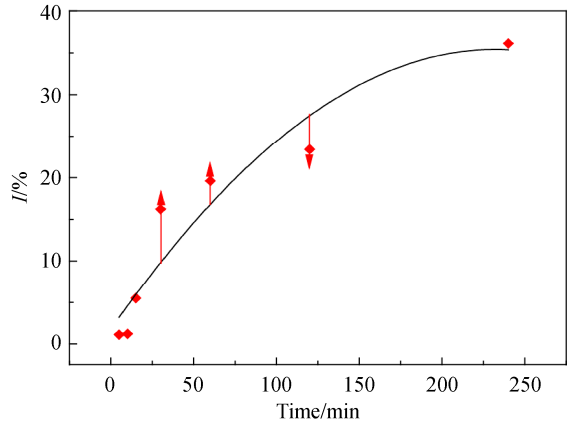


图 6 RCSAF 系基础玻璃在 600 ℃保温不同时间的析晶率
Fig. 6 Plot of crystallization rate (I) *versus* crystallization time of RCSAF base glass at 600 ℃

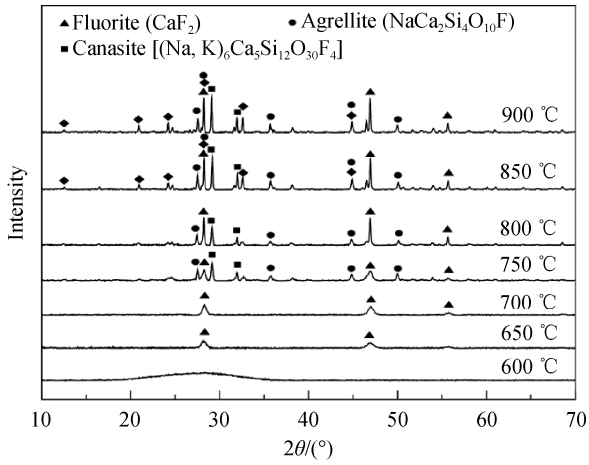


图 7 RCSAF 系基础玻璃于不同温度保温 10 min 的 XRD 谱
Fig. 7 XRD patterns of RCSAF base glass samples after 10 minutes of thermal treatment at different temperatures

当温度升至 700 ℃以上时，基础玻璃开始析出 agrellite ($NaCa_2Si_4O_{10}F$)晶相；当温度升至 750 ℃时，基础玻璃中析出了 canasite[$(Na,K)_6Ca_5Si_{12}O_{30}F_4$]晶相。在 900 ℃范围内，随着温度的升高，各晶体衍射峰逐渐增强，含量逐渐增多。

从图 8 中各析出晶相相对含量曲线可见，晶体中析出的 3 种晶相变化趋势基本一致，只是各晶相析出时所需初始温度有所差异。对析出各晶相占总晶体含量比例曲线进行 Gaussian 拟合，得到 10 min 范围内各晶相的析出率与温度的关系式：

$$I(\text{fluorite}) = 30.24 \times \exp[-2 \times (4.5 \times 10^{-3} t - 4)^2] + 0.7 \quad (9)$$

$$I(\text{agrellice}) = 31.20 \times \exp[-2 \times (4.8 \times 10^{-3} t - 4.2)^2] - 2.6 \quad (10)$$

$$I(\text{canasite}) = 34.10 \times \exp[-2 \times (4.9 \times 10^{-3} t - 4.4)^2] - 1.9 \quad (11)$$

各晶相的析出率与 Gaussian 拟合曲线并未完全拟合，三者的标准误差值分别为 3.65、5.29、4.28，但从 800 ℃开始，各晶相的析出率与 Gaussian 拟合曲线逐渐契合，这是因为从 800 ℃开始逐渐达到基础玻璃最佳析晶温度，析晶速率逐渐达到最大，实际析晶率与理论值误差进一步缩小。

对获得的各晶相析晶率 Gaussian 拟合关系式(9)~式(11)进行验证，当析晶温度为 900 ℃时，可以计算出各晶相的析出率实测值分别为 *I*(fluorite)=30.78%、*I*(agrellite)=27.71%、*I*(canasite)=32.19%，总析晶率为 *I*(total)=90.68%，对比田铁磊等[31]的研究结果，900 ℃时的析晶率约为 88.50%，与本研究析晶率 Gaussian 拟合曲线理论值的误差在可接受范围内，因此可判定，各晶相析晶率 Gaussian 拟合关系曲线具有一定的可信度。

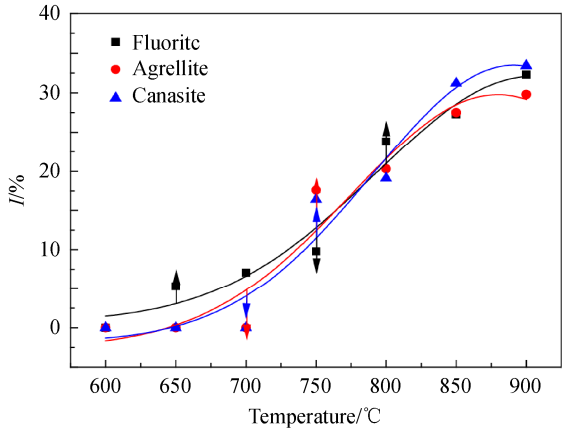


图 8　RCSAF 系基础玻璃在不同温度热处理 10 min 后析出各晶相的相对比例

Fig. 8　Plot of crystallization rate *versus* crystallization temperature of RCSAF base glass after 10 minutes of thermal treatment at different temperature

如图 9 所示，在 850 ℃，最初析出的 fluorite、agrellite 和 canasite 晶相在生长过程中对基础玻璃样品内部的自由离子存在竞争趋势，随着保温时间的延长，基础玻璃内部自由离子相对比例不断降低，已析出晶相对离子的迁移过程存在一定的限制作用，致使晶体析出速率逐渐减小；当保温时间大于 120 min 时，主晶相变为 *α*-canasite ($Na_3K_3Ca_5Si_{12}O_{30}F_4$)，虽然 *α*-canasite 较 canasite 具有更好的化学稳定性，但此时样品内部 Na^+与 K^+迁移已变得非常困难，整个微晶玻璃体系基本处于一种稳定状态，晶体含量也逐渐趋于稳定值。图 10 为 RCSAF 系基础玻璃于 850 ℃保温不同时间的析晶率变化曲线，当保温时间不断延长，样品内晶体含量逐渐增大，趋势较为平缓，说明基础玻璃在不同时间段内析晶速率不是恒定的，影响基础玻璃析晶速率的原因是各析出晶相间的相对比例不同，同时亚稳相向稳定相的转变速率对析晶速率也有影响，在一定时间范围内，基础玻璃的析晶率存在极限值，并非是处于一直增加的趋势。通过 Gaussian 拟合可得到热处理温度为 850 ℃时，时间与析晶率的数学模型为：

$$I = -1.2 \times 10^{-2} \times \exp[-2 \times (2.6 \times 10^{-3} t - 2)^2] + 74.2 \quad (12)$$

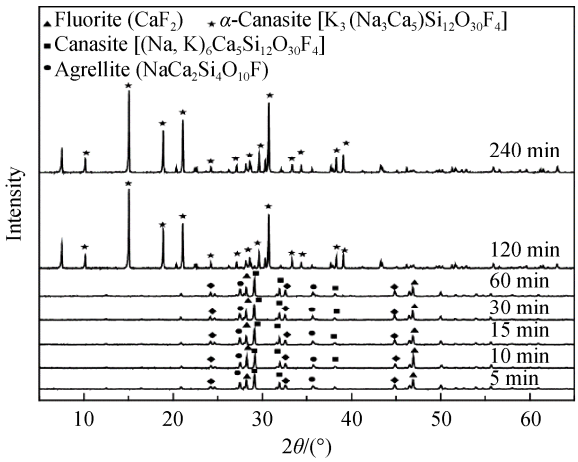


图 9　基础玻璃在 850 ℃保温不同时间时的 XRD 谱

Fig. 9　XRD patterns of base glass heated at 850 ℃ for different times

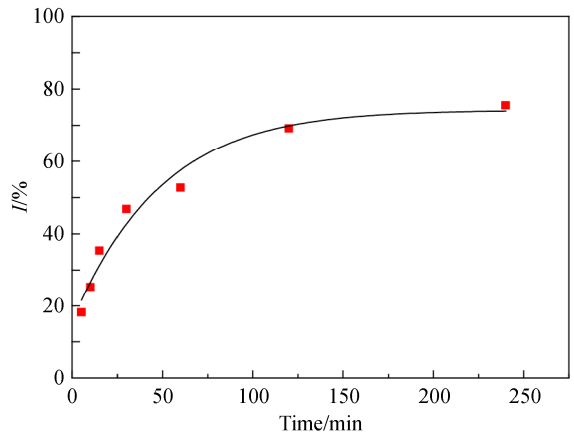
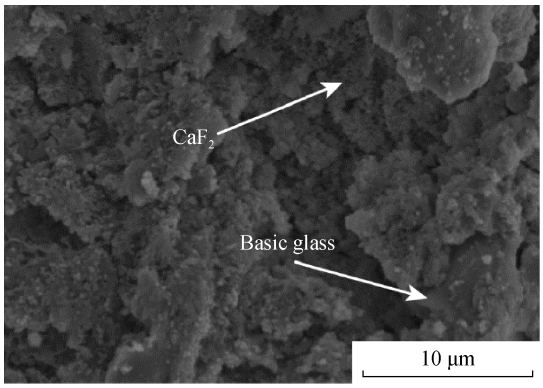


图 10　基础玻璃在 850 ℃保温不同时间时的析晶率

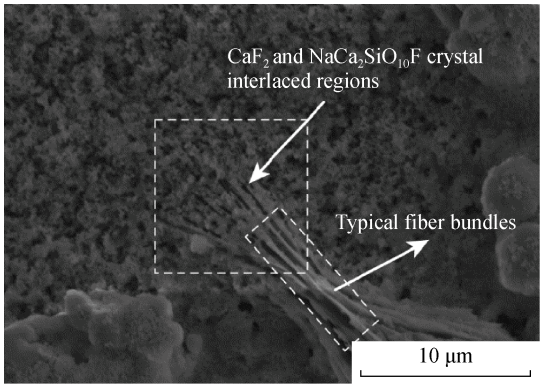
Fig. 10　Plot of crystallization rate *versus* crystallization time of base glass at 850 ℃

2.4　RCSAF 系微晶玻璃形貌特征分析

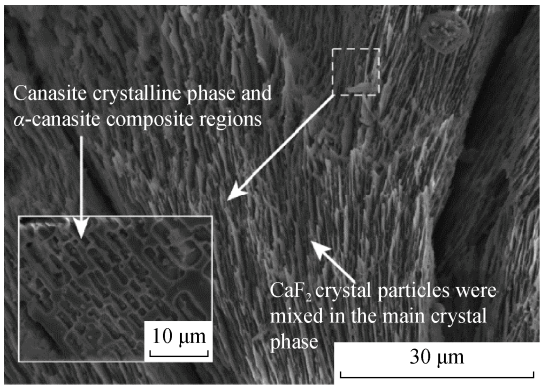
图 11 为 RCSAF 系微晶玻璃样品经热处理后的 SEM 照片。基础玻璃在 600 ℃保温 10 min 即开始析



(a) 600 ℃, 240 min



(b) 850 ℃, 60 min



(c) 850 ℃, 240 min

图 11 经热处理后 RCSAF 系微晶玻璃扫描电镜照片

Fig. 11 SEM images of RCSAF glass-ceramics after heat treatment

出 CaF_2 晶体颗粒，延长保温时间至 240 min，晶体数量不断增多增大，结合 XRD 分析，此时，玻璃相中非常均匀的分布着尺寸为 0.1~0.2 μm 的 CaF_2 晶体颗粒(如图 11a)；分析 850 ℃保温 60 min 的样品，晶相主要由 fluorite、agrellite 和 canasite 组成，从 SEM 照片(如图 11b)可见，析出的 CaF_2 晶体颗粒与随后析出的 agrellite 和 canasite 晶体相存在过渡区，agrellite 与 canasite 晶体呈纤维集束状排列，层错交叠，纤维集束状晶体经测量长度约有 20 μm。CaF_2 晶体颗粒的优先析出占据了大量的空间位置，使得随后析出的晶相受到限制，析出晶粒尺寸比较小。当进一步延长保温时间至 240 min 时，结合 XRD 分析可知，主晶相为 α-canasite 晶相，canasite 晶相与 α-canasite 晶相十分类似，都呈现板条集束状(如图 11c)，SEM 照片中无法严格区分这 2 种晶体，大量的 CaF_2 晶体颗粒均匀弥散的分布于 canasite 晶相与 α-canasite 中，结构致密，SEM 照片呈现的各晶相特有的典型晶体结构进一步验证了 RCSAF 系微晶玻璃的晶体析出过程。

3 结论

结合微晶玻璃形核动力学，通过非等温热处理手段研究了晶体生长动力学，得到以下主要论：

1) 绘制了非等温加热条件下的 RCSAF 系微晶玻璃的 *T*–*T*–*T* 曲线，获得了 RCSAF 系微晶玻璃的晶核生成动力学函数：

$$T(t)=1.3\times10^{-2}\times \exp[-2\times(1.4\times10^{-2}t+2.06)^2]+579.1$$

2) 运用 JMA 状态转变动力学方程计算得到析晶活化能 E_a=371.91 kJ/mol，析晶指数 n=3.34>3，以整体析晶的方式析出晶体。

3) 获得了 RCSAF 系微晶玻璃温度与析出晶相的相对比例的函数关系。对 600 和 850 ℃保温不同时间的析晶率曲线进行 Gaussian 拟合，确立了 RCSAF 系微晶玻璃热处理温度为 600 ℃时，时间与析晶率的函数关系以及热处理温度为 850 ℃时，时间微晶玻璃析晶率的函数关系：

$$I(600^\circ\mathrm{C})=978.85\times\exp[-2\times(5.7\times10^{-4}t-0.13)^2]-945$$

$$I(850^\circ\mathrm{C})=-1.2\times10^{-2}\times\exp[-2\times(2.6\times10^{-3}t-2)^2]+74.2$$

4) RCSAF 系微晶玻璃的主晶相为 canasite 与 α-canasite 晶相，2 种晶相十分类似，都呈现板条集束状，生成的 CaF_2 晶体颗粒均匀弥散的分布于主晶相中，结构致密，SEM 照片呈现的各晶相特有的典型晶体结构进一步验证了 RCSAF 系微晶玻璃的晶体析出过程。

参考文献:

[1] SAVAA B A, ELISAA M, BARTHAB C, et al. Non-isothermal free-models kinetic analysis on crystallization of europium-doped phosphate glasses[J]. Ceram Int, 2014, 40: 12387–12395.

[2] KARABULUT M, MELNIK E, STEFAN R, et al. Mechanical and structural properties of phosphate glasses[J]. Non-Cryst Solids, 2001,

288(1/3): 8–17.

[3] PĂCURARIU C, LAZĂU I. Non-isothermal crystallization kinetics of some glass-ceramics with pyroxene structure[J]. J Non-Cryst Solids, 2012, 358: 3332–3337.

[4] EROL M, KUCUKBAYRAK S, ERSOY-MERICBOYU A. Influence of particle size on the crystallization kinetics of glasses produced from waste materials[J]. Non-Cryst Solids, 2011, 357(1): 211–219.

[5] JORAID A A, Limitation of the Johnson-Mehl-Avrami (JMA) formula for kinetic analysis of the crystallization of a chalcogenide glass[J]. Thermochim Acta, 2005, 436: 78–82.

[6] DYAMANT I, KORIN E, HORMADALY J. Non-isothermal crystallization kinetics of $La_2CaB_{10}O_{19}$ from glass[J]. Non-Cryst Solids, 2011, 357(7): 1690–1695.

[7] MOHAGHEGH E, NEMATI A, et al. Influence of Fe_2O_3 on non-isothermal crystallization kinetics and microstructure of lithium titanium phosphate glass-ceramics[J]. J Non-Cryst Solids, 2015, 408: 130–136.

[8] MOUSA M A I. Crystallization kinetics, glass transition kinetics, and thermal stability of $Se_{70-x}Ga_{30}In_x$ (x=5, 10, 15, and 20) semiconducting glasses[J]. Physica B, 2011, 406(3): 482–487.

[9] VYAZOVKIN S, SBIRRAZZUOLI N. Isoconversional kinetic analysis ofthermally stimulated processes in polymers[J]. Macromol Rapid Comm, 2006(27): 1515.

[10] STARINK M J, Activation energy determination for linear heating experiments: Deviations due to neglecting the low temperature end of the temperature integral[J]. J Mater Sci, 2007(42): 483.

[11] EL-OYOUN M A. Determination of the crystallization kinetic parameters of $Ge_{22.5}Te_{77.5}$ glass using model-free and model-fitting methods[J]. J Alloy Compd, 2009, 486: 1–8.

[12] STARINK M J. The Determination of activation energy from linear heating rate experiments: A comparison of the accuracy of isoconversion methods[J]. Thermochim Acta, 2003(404): 163.

[13] WANG D J, LIU Y C, GAO Z M, et al. A multi-peak transformation kinetics model and its application to the isothermal crystallization of $Mg_{65}Cu_{25}Y_{10}$ amorphous alloy[J]. J Non-Cryst Solids, 2008, 354: 3990–3999.

[14] FATIH A C. The investigation of nucleation rate and Johnson-Mehl-Avrami model of Pt-Pd alloy using molecular dynamics simulation during heat treatment processes[J]. J Alloy Compd, 2015, 632: 116–121.

[15] MILLER C A, REANEY I M, HATTON P V, et al. Crystallization of canasite/frankanmenite-based glass-ceramics[J]. Chem Mater, 2004, 16: 5736–5743.

[16] 程金树, 邓炜, 郑伟宏, 等. K_2O对 R_2O-CaO-SiO_2-F 微晶玻璃析晶的影响[J]. 武汉理工大学学报, 2010, 32(8): 26–29.
CHENG Jinshu, DENG Wei, ZHENG Weihong, et al. J Wuhan Uni Technol (in Chinese), 2010, 32(8): 26–29.

[17] 陈华, 李保卫, 赵明, 等. CeO_2含量对白云鄂博西尾矿为原料制备的微晶玻璃力学性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 2015, 43(7): 1002–1007.
CHEN Hua, LI Baowei, ZHAO Ming, et al. J Chin Ceram Soc, 2015, 43(7): 1002–1007.

[18] LU A X, HU X L, LEI Y J, et al. Crystallization, structure and fluorescence emission of Nd^{3+}- and Yb^{3+}-doped NCS transparent glass-ceramics[J]. Ceram Int, 2014, 40(1): 11–16.

[19] BANJURAIZAH J, MOHAMAD H, AHMAD Z A. Effect of impurities content from minerals on phase transformation, densification and crystallization of α-cordierite glass-ceramic[J]. J Alloy Compd, 2011, 509(28): 7645–7651.

[20] 王全君, 邵丹, 王萍, 等. 氟磷灰石掺杂二硅酸锂微晶玻璃[J]. 硅酸盐学报, 2018, 46(8): 1157–1161.
WANG Quanjun, SHAO Dan, WANG Ping, et al. J Chin Ceram Soc, 2018, 46(8): 1157–1161.

[21] 兰双龙, 刘树江, 弋康峰. Al_2O_3含量对钠钙硅玻璃析晶行为的影响[J]. 硅酸盐通报, 2019, 38(6): 1850–1854.
LAN Shuanglong, LIU Shujiang, YI Kangfeng. Bull Chin Ceram Soc (in Chinese), 2019, 38(6): 1850–1854.

[22] 赵运才, 肖汉宁, 谭伟. 耐磨微晶玻璃的组成与晶化特性的研究[J]. 硅酸盐学报, 2003, 31(4): 406–409.
ZHAO Yuncai, XIAO Hanning, TAN Wei. J Chin Ceram Soc, 2003, 31(4): 406–409.

[23] 邢军, 吕荣, 宋守志. 铁尾微晶玻璃的组成与晶化研究[J]. 矿产综合利用, 2001, 12(2): 38–42.
XING Jun, LV Rong, SONG Shouzhi. Multipurpose Util Miner Resour (in Chinese), 2001, 12(2): 38–42.

[24] 康世亮, 董国平, 邱建荣. Er3+掺杂碲酸盐微晶玻璃光纤的中红外荧光特性[J]. 硅酸盐学报, 2018, 46(10): 1321–1326.
KANG Shiliang, DONG Guoping, QIU Jianrong, et al. J Chin Ceram Soc, 2018, 46(10): 1321–1326.

[25] 张培新, 林荣毅. SiO_2-Al_2O_3-CaO-Fe_2O_3系微晶玻璃的晶化过程[J]. 中国有色金属学报, 2000, 10(5): 752–756.
ZHANG Peixin, LIN Rongyi. Chin J Nonferrous Met (in Chinese), 2000, 10(5): 752–756.

[26] DONALD I W. The crystallization kinetics of a glass based on the cordierite composition studied by DTA and DSC[J]. J Mater Sic, 1995, 30: 904–915.

[27] MOHAGHEGH E, NEMATI A, EFTEKHARI Y B, et al. Influence of Fe_2O_3 on non-isothermal crystallization kinetics and microstructure of lithium titanium phosphate glass-ceramics[J]. J Non-Cryst Solids, 2015, 408: 130–136.

[28] AUGIS J A, BENNETT J E. Calculation of the Avrami parameter for heterogeneous solid-state reactions using a modification of the Kissinger methods[J]. Therm Anal, 1978, 13(2): 283–292.

[29] DENG W, GONG Y X, CHENG J S. Liquid-phase separation and crystallization of high silicon canasite-based glass ceramic[J]. J Non-Cryst Solids, 2014, 385: 47–54.

[30] KHATER G A. Influence of Cr_2O_3, LiF, CaF_2 and TiO_2 nucleants on the crystallization behaviour and microstructure of glass-ceramics based on blast-furnace slag[J]. Ceram Int, 2011, 37: 2193–2199.

[31] 田铁磊, 张玉柱, 龙跃, 等. 高炉渣纤维非等温析晶动力学分析[J]. 材料热处理学报, 2016, 37(1): 238–240.
TIAN Tielei, ZHANG Yuzhu, LONG Yue, et al. T Mater Heat Treat (in Chinese), 2016, 37(1): 238–240.