

调质高炉渣非等温析晶动力学研究

任倩倩¹, 张玉柱^{1,2}, 龙跃², 邹宗树¹
(1. 东北大学 冶金学院, 辽宁 沈阳 110819; 2. 华北理工大学 冶金与能源学院, 河北 唐山 063009)

摘 要: 采用 Factsage 热力学软件模拟了调质高炉渣矿物的析出过程. 结合高温综合热分析(DSC)、场发射扫描电镜(SEM)和 X 射线衍射仪(XRD)研究了调质高炉渣的析晶过程,并根据 DSC 曲线用 Kissinger, Ozawa 和 Augis - Bennett 方程计算出了析晶反应的活化能. 借助 Augis - Bennett 方程计算了晶体生长指数 n , 确定了晶化机理. 结果表明:随着升温速率的增加,调质高炉渣由三维体积析晶逐渐向表面析晶转变,酸度系数为 1.3 和 1.4 的调质高炉渣在高温下的主要析出相均为镁黄长石和钙铝黄长石,析晶活化能分别为 469 kJ/mol;471 kJ/mol(T_{p1}),393 kJ/mol(T_{p2}).
关 键 词: 调质高炉渣;析晶活化能;晶体生长指数;酸度系数;动力学
中图分类号: TF 09 **文献标志码:** A **文章编号:** 1005-3026(2017)07-0960-06

Study of Non-isothermal Crystallization Kinetics of Modified Blast Furnace Slag

REN Qian-qian¹, ZHANG Yu-zhu^{1,2}, LONG Yue², ZOU Zong-shu¹
(1. School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China; 2. College of Metallurgy and Energy, North China University of Science and Technology, Tangshan 063009, China. Corresponding author: ZHANG Yu-zhu, E-mail: yz@ncst.edu.cn)

Abstract: The precipitation process of minerals in modified blast furnace slag was simulated with Factsage software. The crystallization process of modified blast furnace slag was studied by using differential scanning calorimeters (DSC), field emission scanning electron microscope (SEM) and X-ray diffraction(XRD) techniques. Based on the DSC curves, the crystallization activation energy was calculated by using Kissinger equation, Ozawa equation and Augis-Bennett equation. The crystal growth index n was calculated by using Augis-Bennett equations and the crystallization mechanism was also determined. The results show that with the increasing of heating rate, the modified blast furnace slag is changed from three-dimensional volume crystallization to surface crystallization. For the modified blast furnace slag of $M_k = 1.3$ and 1.4, the main precipitations are gehlenite and akermanite, and the crystallization activation energies are 469 kJ/mol, 471 kJ/mol (T_{p1}), 393 kJ/mol (T_{p2}), respectively.
Key words: modified blast furnace slag; crystallization activation energy; crystal growth index; acidity coefficient; kinetics

高炉渣是炼铁过程中产生的主要副产品^[1], 每生产一吨铁水会产生 350 kg 左右的高炉渣^[2]. 这就导致一个刻不容缓的难题是高炉渣的高附加值利用. 目前,大多数的高炉渣用于生产水泥、混凝土骨料、路基材料、微晶玻璃等低附加值的产品^[3-5]. 高炉渣的出渣温度高于 1 450 ℃,然而所
有这些方式都不能有效地循环利用高炉渣的潜热. 因此,去发展一个既能循环利用高炉渣又能充分利用高炉渣潜热的渣处理方式是势在必行的^[3-4]. 高炉渣中主要含有 CaO, MgO, SiO₂ 和 Al₂O₃ 等氧化物,与渣纤维的成分相符^[4]. 因此,通过调质高炉渣的成分制造纤维是可行的. 在成

纤的过程中由于温度的变化会导致调质高炉渣中析出不同的晶体,从而影响调质渣的黏度和流动性,还会降低纤维的质量,导致纤维长度变短,抗拉强度减小. 迄今为止,国内外学者对高炉渣制备微晶玻璃的析晶机理及高炉渣的析晶情况进行了大量研究,但是对成纤过程中调质高炉渣的析晶动力学研究报道较少. 因此,系统地研究调质高炉渣析晶反应的动力学十分必要. 本文用动态 DSC 分析的方法,研究了调质高炉渣的非等温析晶动

力学,为调质高炉渣成纤提供理论依据.

1 实验材料和实验方法

1.1 实验原料

实验所用原料为唐山某钢厂的高炉渣和某矿区的铁尾矿调质而成,调质高炉渣的主要化学成分见表 1.

| 表 1 调质高炉渣的化学组成(质量分数) | | | | | | | | | | | |
|--|------------------|-------|------|--------------------------------|--------------------------------|------------------|------------------|-------------------|------|------|------|
| Table 1 Chemical compositions of modified blast furnace slag | | | | | | | | | | | % |
| 酸度系数 | SiO ₂ | CaO | MgO | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | TiO ₂ | K ₂ O | Na ₂ O | MnO | S | P |
| $M_k = 1.3$ | 37.30 | 32.54 | 7.97 | 15.56 | 2.12 | 1.26 | 0.91 | 0.53 | 0.16 | 0.75 | 0.02 |
| $M_k = 1.4$ | 38.84 | 31.02 | 7.70 | 15.46 | 2.34 | 1.21 | 1.06 | 0.61 | 0.16 | 0.72 | 0.02 |

1.2 实验方法

实验在直流电弧炉中进行,将电炉加热到 800 ℃左右时加入高炉渣,每隔 10 min 观察高炉渣熔化情况,当高炉渣全部熔化后加入铁尾矿进行调质,成分均匀后,取样,在空气中冷却. 用行星式球磨机(QM-1 sp)把样品磨成粒度小于 0.074 mm 的粉末待用.

在 D/MAX2500PC 型 XRD 衍射仪上进行相分析,采用 Cu K α 辐射,工作电压 40 kV,电流 40 mA,连续扫描方式采样,扫描速度 0.01 (°)/min. 样品经 X 射线衍射分析表明,酸度系数为 1.3 和 1.4 的调质渣均为玻璃体.

利用德国耐驰公司高温综合热分析(STA449F3 Germany)研究升温过程中样品的析晶行为. 10 mg 左右的样品放入 Al₂O₃ 坩埚中,通氮气,从室温升到 1 473 K,升温速率分别为 5,10,15,20 和 25 K/min. 加热速率的改变导致析晶温度的改变,从而计算出该样品的析晶活化能.

2 结果与讨论

2.1 DSC 曲线分析

调质高炉渣在不同升温速率下的 DSC 曲线如图 1 所示.

由图 1a 可知,在 1 134 ~ 1 273 K 的温度范围内,当升温速率为 5 ~ 20 K/min 时 DSC 曲线上只有一个明显的放热峰,当升温速率为 25 K/min 时 DSC 曲线上有两个明显的放热峰. 这说明在升温过程中,调质高炉渣至少析出两种矿物质. 升温速率为 5 ~ 20 K/min 时 DSC 曲线上的放热峰为两个叠加的放热峰. 由图 1b 可知,在 1 143 ~ 1 233 K

的温度范围内,不同速率的 DSC 曲线都有两个明显的放热峰,说明该调质渣主要析出两种矿物. 随着加热速率的增加两种调质高炉渣的开始析晶温度和峰值温度都逐渐增加,这主要是因为随着加热速率的增加,热量不能及时的供应. 在 DSC 曲线上一个宽泛的结晶峰表明试样是表面析晶,而一个尖锐的结晶峰则表明试样是体积析晶,可知 $M_k = 1.3$ 和 $M_k = 1.4$ 的调质渣均为体积析晶.

由图 1 可知不同速率下调质高炉渣的转变温度(T_g)、开始析晶温度(T_c)和峰值温度(T_p),其特征温度见表 2.

2.2 转变动力学

玻璃转变活化能 E_t 可以通过两种不同的方法计算出来. 玻璃转变活化能越低试样越稳定,越不容易析晶^[6].

第一种方法为 Moynihan 公式:

$$\frac{d(\ln\alpha)}{d(1/T_g)} = -\frac{E_t}{R}.$$

(1)

式中: α 为高温综合热分析中的升温速率; R 是气体常数. 由方程(1)可知; $\ln\alpha$ 对 $1\,000/T_g$ 做图,如图 2a 所示,对各点进行直线拟合,斜率为 $-E_t/R$,由此可求得玻璃转变活化能 E_t .

第二种方法为 Kissinger 关系:

$$\frac{\partial \ln(T_g^2/\alpha)}{\partial (1/T_g)} = \frac{E_t}{R}.$$

(2)

由方程(2)可知; $\ln(T_g^2/\alpha)$ 对 $1\,000/T_g$ 做图,见图 2b,对各点进行直线拟合,斜率为 $-E_t/R$,由此可求得玻璃转变活化能 E_t .

由 Moynihan 公式和 Kissinger 关系求得试样的玻璃转变活化能如表 3 所示.

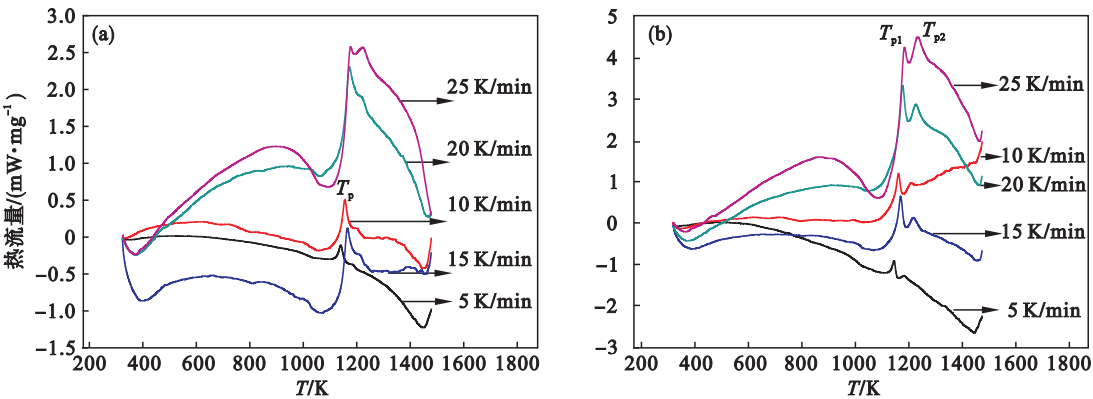


图 1 调质高炉渣 DSC 曲线
Fig. 1 DSC curves of modified blast furnace slag
(a)— $M_k = 1.3$; (b)— $M_k = 1.4$.

表 2 调质高炉渣的特征温度
Table 2 Characteristic temperatures of modified blast furnace slag

| 酸度系数 | 特征温度 | $\alpha = 5\text{ K/min}$ | $\alpha = 10\text{ K/min}$ | $\alpha = 15\text{ K/min}$ | $\alpha = 20\text{ K/min}$ | $\alpha = 25\text{ K/min}$ |
|-------------|------------------------------------|---------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|
| $M_k = 1.3$ | T_p/K | 1 134.1 | 1 149.5 | 1 158.6 | 1 165.8 | 1 171.3 |
| | T_c/K | 1 118.0 | 1 127.9 | 1 135.2 | 1 140.5 | 1 142.4 |
| | T_g/K | 899.7 | 917.4 | 946.3 | 961.9 | 970.8 |
| | $\Delta T_{\text{FWHM}}/\text{K}$ | 18.0 | 24.0 | 26.0 | 32.0 | 25.0 |
| $M_k = 1.4$ | T_{p1}/K | 1 143.6 | 1 160.1 | 1 168.4 | 1 175.6 | 1 181.5 |
| | T_{c1}/K | 1 130.5 | 1 136.8 | 1 146.2 | 1 147.8 | 1 151.1 |
| | T_{p2}/K | 1 184.0 | 1 205.7 | 1 216.0 | 1 226.0 | 1 232.7 |
| | T_{c2}/K | 1 165.9 | 1 185.2 | 1 197.1 | 1 206.0 | 1 207.2 |
| | T_g/K | 905.0 | 915.0 | 925.0 | 960.0 | 985.0 |
| | $\Delta T_{\text{FWHM1}}/\text{K}$ | 15.0 | 24.5 | 23.0 | 28.0 | 28.0 |
| | $\Delta T_{\text{FWHM2}}/\text{K}$ | 24.0 | 26.0 | 30.0 | 36.0 | 41.0 |

表 3 试样的玻璃转变活化能 E_i

| 酸度系数 | Moynihan 方法 | Kissinger 方法 | 平均 |
|-------------|-------------|--------------|-------|
| $M_k = 1.3$ | 151 | 136 | 143.5 |
| $M_k = 1.4$ | 137 | 121 | 129 |

由表 3 可知,由 Moynihan 方法计算得出的活化能高于用 Kissinger 方法计算得出的活化能。酸

度系数 1.4 的调质高炉渣的转变活化能比酸度系数 1.3 的调质高炉渣的转变活化能低,说明酸度系数越高调质高炉渣越稳定,越不容易析晶。玻璃转变活化能与弛豫能是相关的,活化能越低越不容易析晶,越有利于成纤。这可能和加入的铁尾矿有关。铁尾矿中 SiO_2 质量分数达到 70% 以上,加入的铁尾矿越多,调质高炉渣中 SiO_2 含量越高,形成的硅氧链越长,越不容易断裂。

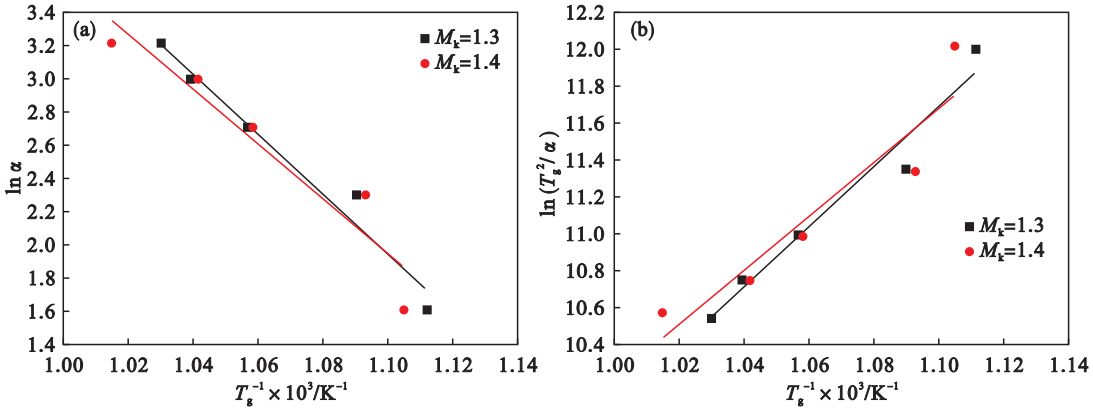


图 2 试样的玻璃转变活化能图
Fig. 2 Plots of glass transition activation energy of the samples
(a)—Moynihan 方程; (b)—Kissinger 方程.

2.3 析晶活化能分析

试样结晶时需要一定的活化能以克服结构单元重排时的势垒。势垒越高,所需析晶活化能越大,试样析晶能力越小;反之,析晶能力越大。因此,析晶活化能在一定程度上反映了试样析晶能力的大小^[7]。式(3)所示的 Johnson - Mehl - Avrami (JMA) 方程已经广泛地用于研究析晶分数、晶体的形核和长大^[6,8]。

-lnβ(1-x)=kt^n. (3)

式中:x 为给定温度下的析晶分数;n 为 Avrami 指数。

k=k_0exp(-E/RT). (4)

式中:k_0 为频率因子;R 为气体常数;E 为析晶活化能。

x=A_T/A. (5)

式中:A 为析晶开始至析晶结束放热峰面积;A_T 为析晶开始至温度 T 放热峰面积。

根据 JMA 方程,发展了 Ozawa, Kissinger 和 Augis - Bennett 理论关系去研究不同条件下非等温析晶活化能。

Kissinger 方程已经广泛地应用于计算析晶过程的析晶活化能,它的表达式如下^[8]:

ln(alpha/T_p^2)=-E/RT_p+C_1. (6)

其中:α 为高温综合热分析中的升温速率;T_p 为 DSC 曲线上析晶放热峰峰值温度;R 为气体常数;E 为析晶活化能;C_1 为常数。由方程(6)可知:ln(α/T_p^2) 对 10 000/T_p 做图,如图 3a 所示,对各点进行直线拟合,斜率为 -E/R,由此可求得析晶活化能 E。

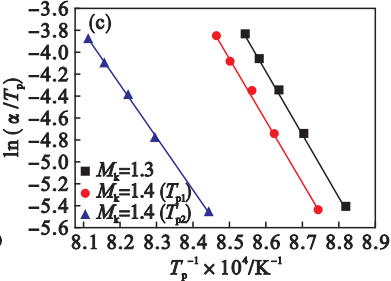
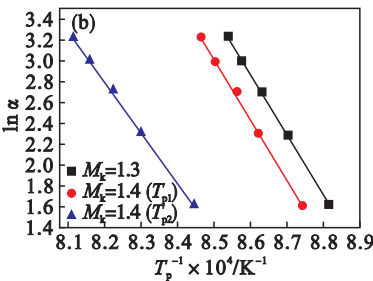
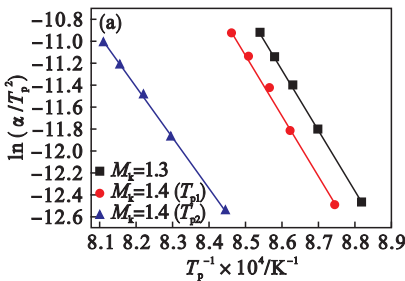


图 3 试样的析晶活化能图
Fig. 3 Plots of crystallization activation energy of the samples
(a)—Kissinger 方程; (b)—Ozawa 方程; (c)—Augis - Bennett 方程。

2.4 晶体生长指数分析

析晶机制分为表面析晶(n=1)和体积析晶,体积析晶又分为一维生长(n=2)、二维生长(n=

在非等温条件下,另一个广泛应用于计算析晶活化能的是 Ozawa 方程^[9]:

ln alpha = -E/RT_p + C_2. (7)

其中,C_2 为常数。由方程(7)可知,lnα 对 10 000/T_p 做图,如图 3b 所示,对各点进行直线拟合,斜率为 -E/R,由此可求得析晶活化能 E。

Augis - Bennett 方程^[10]为

ln(alpha/T_p) = -E/RT_p + ln K_0. (8)

由方程(8)可知:ln(α/T_p) 对 10 000/T_p 做图,如图 3c 所示,对各点进行直线拟合,斜率为 -E/R,由此可求得析晶活化能 E。

由 Kissinger 方程、Ozawa 方程和 Augis - Bennett 方程求得试样的析晶活化能如表 4 所示。

表 4 试样的析晶活化能 E
Table 4 Crystallization activation energy

| 酸度系数 | E of the samples | | | 平均 |
|---|------------------|----------|--------------------|-----|
| | Kissinger 方程 | Ozawa 方程 | Augis - Bennett 方程 | |
| M _k = 1.3 | 460 | 479 | 469 | 469 |
| M _k = 1.4 (T _{p1}) | 462 | 481 | 471 | 471 |
| M _k = 1.4 (T _{p2}) | 383 | 403 | 393 | 393 |

由表 4 可知,在同一个放热峰中 Ozawa 方程计算的析晶活化能最大, Augis - Bennett 方程次之, Kissinger 方程计算的析晶活化能最小。酸度系数 M_k = 1.3 的调质高炉渣的析晶活化能小于酸度系数 M_k = 1.4 (T_p1) 的调质高炉渣的析晶活化能,说明酸度系数越高越不容易析晶。酸度系数 M_k = 1.4 的调质高炉渣第一个放热峰的析晶活化能明显高于第二个放热峰,说明生成第一种矿物质需要克服更多的势垒。

3) 和三维生长(n=4)的体积析晶^[2]。当样品析晶能力很强时,样品的表面和内部同时发生析晶,样品发生体积析晶;反之样品则发生表面析晶。一般

n 值越大样品越容易析晶^[7].
为了研究晶体增长的形态学,晶体生长指数 n 可以由如下的 Augis – Bennett 方程^[10] 获得:

$$n = \frac{2.5RT_p^2}{\Delta T_{FWHM}E} \tag{9}$$

其中: T_p 为 DSC 曲线上析晶放热峰峰值温度;
 ΔT_{FWHM} 为 DSC 曲线上析晶放热峰的半高宽.
根据式(9) 计算得到晶体生长指数 n ,结果见表 5.

| 表 5 不同升温速率下的晶体生长指数 n | | | | | | | | | |
|--|----------------------------|-----------|-------|-----------------|-------|-----------|-------|-----------------|------|
| Table 5 Crystal growth index n of the samples at different heating rates | | | | | | | | | |
| 酸度系数 | 升温速率 $K \cdot min^{-1}$ | T_{p1} | | | | T_{p2} | | | |
| | | Kissinger | Ozawa | Augis – Bennett | 平均 | Kissinger | Ozawa | Augis – Bennett | 平均 |
| $M_k = 1.4$ | 5 | 3.92 | 3.77 | 3.85 | 3.85 | 3.17 | 3.01 | 3.09 | 3.09 |
| | 10 | 2.47 | 2.37 | 2.42 | 2.42 | 3.03 | 2.88 | 2.96 | 2.96 |
| | 15 | 2.67 | 2.56 | 2.62 | 2.62 | 2.67 | 2.54 | 2.61 | 2.61 |
| | 20 | 2.22 | 2.13 | 2.18 | 2.18 | 2.27 | 2.15 | 2.21 | 2.21 |
| | 25 | 2.24 | 2.15 | 2.20 | 2.20 | 2.01 | 1.91 | 1.96 | 1.96 |
| $M_k = 1.3$ | 5 | 3.23 | 3.10 | 3.17 | 3.17 | | | | |
| | 10 | 2.49 | 2.39 | 2.44 | 2.44 | | | | |
| | 15 | 2.33 | 2.24 | 2.29 | 2.29 | | | | |
| | 20 | 1.92 | 1.84 | 1.88 | 1.88 | | | | |
| | 25 | 2.48 | 2.38 | 2.43 | 2.534 | | | | |

由表 5 可知,Kissinger 方程计算得到的生长指数 n 最大,Augis – Bennett 方程次之,Ozawa 方程得到的生长指数 n 最小. 当 $M_k = 1.3$ 时, $\alpha = 5 \sim 20 K/min$ 时,随着升温速率的增加 n 值逐渐减小,主要是因为随着升温速率的增加,晶体来不及生长. 当 α 由 $20 K/min$ 升高到 $25 K/min$ 时 n 值又开始增大,主要是因为 DSC 曲线上有一个明显的放热峰变成两个明显的放热峰,对峰值温度和半宽高都有一定的影响,从而影响晶体生长指数 n . 晶体生长指数 n 由 3.17 变化到 1.88 说明酸度系数为 1.3 的调质高炉渣,随着升温速率的增

加由三维体积析晶逐渐变为表面析晶,析晶能力逐渐减弱. 当 $M_k = 1.4$ 时,峰 1 随着升温速率的增加,晶体生长指数 n 由 3.85 变化到 2.18 ,调质高炉渣由三维体积析晶逐渐变为一维体积析晶;峰 2 随着升温速率的增加,晶体生长指数 n 由 3.09 变化到 1.96 ,调质高炉渣由三维体积析晶逐渐变为表面析晶. 所以为了减少调质高炉渣的析晶,可以增加调质高炉渣的升温速率.

2.5 晶体种类和微观结构分析

根据试样的 DSC 曲线,对试样进行晶化处理. 试样的 XRD 衍射图谱如图 4 所示.

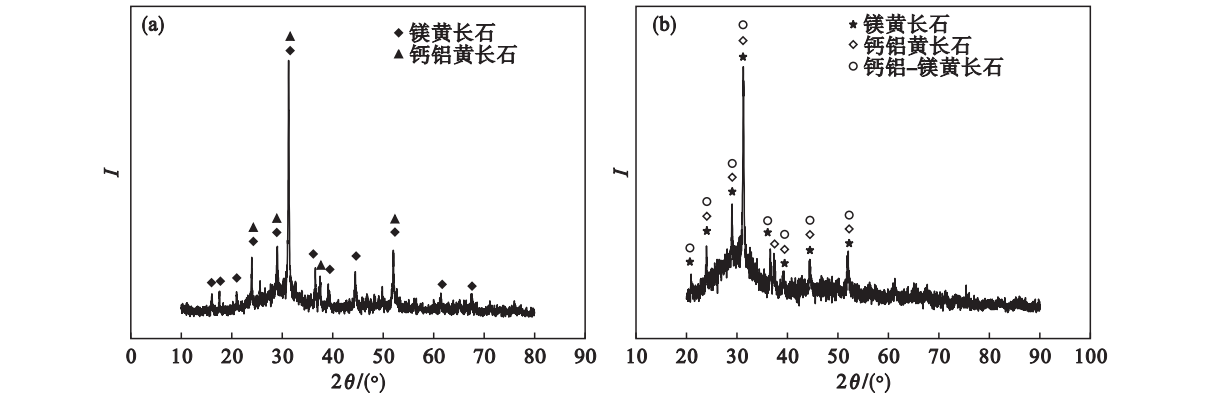


图 4 晶化后的调质高炉渣 XRD 图
Fig. 4 XRD patterns of modified blast furnace slags after crystallization
(a)— $M_k = 1.3$; (b)— $M_k = 1.4$.

由图 4a 可知调质高炉渣主要析出钙铝黄长石和镁黄长石. 说明图 1a 中,当 $\alpha = 25 K/min$ 时两个放热峰分别对应镁黄长石和钙铝黄长石. 图 1a 中当 $\alpha = 5 \sim 20 K/min$ 时的放热峰是镁黄长石和钙铝黄长石共同析出时的放热峰. 由图 4b 可知,调质高炉渣主要析出钙铝黄长石和镁黄长石,

这与图 1b 中的 DSC 曲线有两个放热峰相对应. 说明两个放热峰分别对应钙铝黄长石和镁黄长石矿物的生成. 又因为热力学上钙铝黄长石比镁黄长石更稳定, 析出应该更容易. 因此, 钙铝黄长石应该在更高的温度析出, 镁黄长石在更低的温度

析出. 说明图 1b 中的 DSC 曲线上的第一个放热峰对应镁黄长石的析出, 第二个放热峰对应钙铝黄长石的析出.

应用场发射扫描电子显微镜 (FESEM, S4800, Japan) 观察样品的表面, 如图 5 所示.

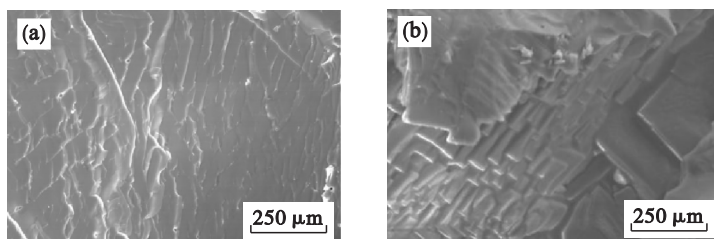


图 5 晶化后的调质高炉渣 SEM 图

Fig. 5 SEM photos of modified blast furnace slag after crystallization

(a)— $M_k = 1.3$; (b)— $M_k = 1.4$.

由图 5 可知酸度系数为 1.3 和 1.4 的调质高炉渣在晶化后均为二维体积析晶, 这与本文计算的晶体生长指数 n 相符.

3 结 论

1) 调质高炉渣升温过程中主要析出钙铝黄长石和镁黄长石两种矿物质.

2) $M_k = 1.4$ 的调质高炉渣的玻璃转变活化能 ($E_t = 129$ kJ/mol) 比 $M_k = 1.3$ 的调质高炉渣的玻璃转变活化能 ($E_t = 143.5$ kJ/mol) 更低. $M_k = 1.4$ 的调质高炉渣更稳定, 更难析晶.

3) $M_k = 1.4$ 的调质高炉渣的析晶活化能 ($E = 471$ kJ/mol) 高于 $M_k = 1.3$ 的调质高炉渣的析晶活化能 ($E = 469$ kJ/mol), 但相差不大. $M_k = 1.4$ 的调质高炉渣析晶时要克服更多的结构单元重排时的势垒, 更难析晶. $M_k = 1.4$ 调质高炉渣析出钙铝黄长石的析晶活化能较小 ($E = 393$ kJ/mol), 更容易析出.

4) 随着升温速率的提高, 晶体生长指数 n 逐渐减小, 调质高炉渣由三维体积析晶逐渐变为表面析晶.

参考文献:

[1] Li J, Liu W X, Zhang Y Z, et al. Research on modifying blast furnace slag as a raw material of slag fiber[J]. *Materials and Manufacturing Processes*, 2015, 30: 374–380.

[2] Gan L, Zhang C X, Zhou J C, et al. Continuous cooling crystallization kinetics of a molten blast furnace slag[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2012, 358: 20–24.

[3] Yoshiaki K, Toshiki N, Khanh S P. Crystallization behaviors concerned with TTT and CCT diagrams of blast furnace slag using hot thermocouple technique[J]. *ISIJ International*, 2007, 47: 44–52.

[4] Tang X L, Zhang Z T, Guo M, et al. Viscosities behavior of CaO-SiO₂-MgO-Al₂O₃ slag with low mass ratio of CaO to SiO₂, and wide range of Al₂O₃ content[J]. *Journal of Iron and Steel Research, International*, 2011, 18(2): 1–6.

[5] Wang Z J, Ni W, Jia Y, et al. Crystallization behavior of glass ceramics prepared from the mixture of nickel slag, blast furnace slag and quartz sand[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2010, 356: 1554–1558.

[6] Xu W N, Ren J, Chen G R. Glass transition kinetics and crystallization mechanism in Ge-Ga-S-CsCl chalcogenide glasses[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2014, 398/399: 42–47.

[7] 王艺慈, 于文武, 张建良, 等. 包钢高炉渣微晶玻璃的析晶动力学及显微结构分析[J]. *材料热处理学报*, 2014, 35(1): 88–93.

(Wang Yi-ci, Yu Wen-wu, Zhang Jian-liang, et al. Crystallization kinetics and microstructure of glass-ceramics prepared from Baotou steel blast furnace slag[J]. *Transactions of Materials and Heat Treatment*, 2014, 35(1): 88–93.)

[8] Song L, Wu J F, Li Z, et al. Crystallization mechanisms and properties of α -cordierite glass-ceramics from K₂O-MgO-Al₂O₃-SiO₂ glasses[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2015, 419: 16–26.

[9] Ozawa T. Kinetics analysis of derivative curves in thermal analysis[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 1970, 2(3): 301–324.

[10] Augis J A, Benett J E. Calculation of the Avrami parameters for heterogeneous solid-state reactions using a modification of the Kissinger method[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 1978, 13(2): 283–292.