

Al₂O₃ 对钙硅镁系微晶玻璃性能和析晶动力学的影响

代文彬, 马明生

(中国恩菲工程技术有限公司, 北京 100038)

[摘 要] 冶金渣经过改质还原并回收金属铁元素后, 利用剩余熔渣直接制备成微晶玻璃等高附加值材料, 是实现冶金渣高效低碳资源化的有效途径之一。提取金属铁后的熔渣多以 CaO-SiO₂-MgO 渣系为主, 通常还需要补充适量 Al₂O₃ 来改善微晶玻璃相关性能。本文通过向 CaO-SiO₂-MgO 三元玻璃体系中引入不同比例 Al₂O₃, 来研究其对微晶玻璃抗弯强度和析晶动力学的影响。结果显示, 微晶玻璃抗弯强度主要受烧结收缩率影响, 在 Al₂O₃ 为 15% 时, 以钙长石为主晶相的微晶玻璃抗弯强度达到最大值; 随着 Al₂O₃ 含量增加, 玻璃固相开始熔化温度 T_s 和液相开始析晶温度 T_l 逐渐降低, 析晶峰温度 T_c 和析晶活化能 E_c 逐渐升高, 而析晶速率常数 $k(T_c)$ 和晶化指数 n 没有明显变化。研究结果说明, 随着 Al₂O₃ 含量的增加, 玻璃烧结阻力降低, 析晶阻力增加。

[关键词] 冶金渣; Al₂O₃; 微晶玻璃; 抗弯强度; 烧结收缩率; 析晶动力学; 烧结阻力; 析晶阻力

[中图分类号] TF803.1; X758 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2022)01-0096-06

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2022.01.018

在火法冶金生产过程中, 产出大量冶炼熔渣, 如镍渣、钢渣、铜渣等, 这些冶炼渣不仅富含大量铁等金属元素(通常含 Fe 22% ~ 43%), 还蕴含大量余热, 如 1 400 °C 熔渣每吨余热约 50 kg 标准煤。目前除钢渣等废渣能通过热焖和磁选回收部分铁元素外, 其余冶金渣中的这些渣和余热资源均未能得到有效利用, 造成严重资源浪费。利用熔渣余热, 或在少补热条件下对熔渣进行改质还原, 经回收渣中铁、镍等金属元素后, 再将剩余熔渣直接制备成微晶玻璃等高附加值建筑材料^[2-5], 是实现冶金熔渣低碳高值化的有效途径。该技术不仅为相关行业提供生产原材料, 同时还解决了固废处理问题, 社会经济意义重大。

本文针对该技术中的微晶玻璃制备工序, 通过调整改质合成渣中不同 Al₂O₃ 含量, 考察 Al₂O₃ 对微晶玻璃性能和析晶动力学的影响, 以期为基础玻璃成分调控提供理论依据。

1 试验介绍

1.1 试验原理

鉴于经过改质还原后的熔渣多以 CaO-SiO₂-MgO 三元渣系(简记 CSMA)为主要渣型, 熔化温度也接近于 CSM 相图中最低共晶温度(约 1 350 °C, 该点化学组成见表 1 中 A₀ 成分), 故本文所研究微晶玻璃中 CaO、SiO₂、MgO 成分固定比例选择 A₀ 点所示成分^[14]。

当 A₀ 点成分熔渣达到共晶温度时, 发生共晶反应, 即: 液相 → CaO · SiO₂ (硅灰石) + CaO · MgO · 2SiO₂ (透辉石) + 2CaO · MgO · 2SiO₂ (镁黄长石)。由共晶反应产生的晶体相, 基本是在各种废渣微晶玻璃中常见的晶体种类^[15], 其中透辉石具有耐磨、耐腐蚀、抗冲击性能好等特点, 硅灰石具有优异的机械性能、化学性能和耐热稳定性等^[16]。

1.2 试验方法及步骤

为减少其他物质对试验的影响, 本文选择使用化学纯试剂, 通过配制合成渣方式来制备表 1 中各编号成分基础玻璃。试验通过向 A₀ 基础成分中添加不同比例 Al₂O₃ 而其他成分等比例减少方式, 来调整基础玻璃化学组成, 进而研究 Al₂O₃ 含量变化对微晶玻璃性能的影响。

[收稿日期] 2021-11-20 [修订日期] 2021-12-27

[录用日期] 2022-01-01 [出版日期] 2022-02-28

[作者简介] 代文彬(1986—), 男, 汉族, 安徽界首人, 博士, 工程师, 研究方向为大宗工业固废高效资源化和节能减排。

[引用格式] 代文彬, 马明生. Al₂O₃ 对钙硅镁系微晶玻璃性能和析晶动力学的影响[J]. 中国有色冶金, 2022, 51(1): 96-101.

表 1 基础玻璃的化学组成

编号	Al ₂ O ₃	CaO	SiO ₂	MgO	CaO/SiO ₂	MgO/SiO ₂	Al ₂ O ₃ /SiO ₂
A ₀	0	36.8	51.4	11.8	0.72	0.23	0.00
A ₁	3	35.7	49.9	11.5	0.72	0.23	0.06
A ₂	6	34.6	48.3	11.1	0.72	0.23	0.12
A ₃	9	33.5	46.8	10.7	0.72	0.23	0.19
A ₄	12	32.4	45.2	10.4	0.72	0.23	0.27
A ₅	15	31.3	43.7	10.0	0.72	0.23	0.34
A ₆	18	30.2	42.2	9.7	0.72	0.23	0.43

将 CaO、SiO₂、MgO 和 Al₂O₃ 各化学纯试剂按表 1 中各编号对应成分比例称量,总重 200 g,混合均匀后倒于高纯石墨坩埚(尺寸 Φ50 mm × 100 mm × 10 mm)内;再把石墨坩埚放入加热炉内,以 10 ℃/min 速率升温至 1 570 ℃保温 15 min 后,直接从炉内取出石墨坩埚,并将坩埚内熔渣直接倒入水中淬冷成玻璃颗粒;玻璃颗粒经烘干、球磨和筛分后,得到粒径小于 0.074 mm 的基础玻璃粉末;称取约 100 g 该玻璃粉末,加入约 15% 水,充分混合搅拌均匀后,装入钢质磨具中压制成尺寸为 100 × 50 × (6 ~ 8) mm³ 的坯体,压制强度约 18 MPa;坯体经烘干后再放于马弗炉(型号:KSL1400X,合肥科晶有限公司)内进行烧结和晶化热处理,得到微晶玻璃样品。

以上制备微晶玻璃的方法为烧结法工艺,热处理温度根据 DTA 数据确定。在微晶玻璃热处理试验前,称取适量基础玻璃粉末进行 DTA 测试(仪器型号:WCT-2C,北京光学仪器有限公司),空气气氛,升温速率 10 ℃/min,α-Al₂O₃ 做对比。根据 DTA 曲线,微晶玻璃坯体以低于玻璃起始析晶温度 50 ℃作为烧结温度,烧结保温 1 h,升温速率为 7 ℃/min,以析晶峰温度为晶化温度,保温 1 h,升温速率为 5 ℃/min。

此外,在试验前后,利用游标卡尺分别测量坯体和微晶玻璃长度变化,计算烧结收缩率;再将微晶玻璃样品切割成 35 × 5 × (6 ~ 8) mm³ 的长方体试样条,利用数显陶瓷砖抗折试验机(型号:TZS-6000,宁夏机械研究院制造)测试其抗弯强度;利用 M21X 超大功率 X 射线衍射仪(日本玛科科技仪器公司)分析微晶玻璃样品的晶相构成。

2 结果与讨论

2.1 液-固转变温度

冶金渣属混合物,不具有固定的熔化或凝固温

度,通常以固相开始熔化温度(简记 T_s)和液相开始析晶温度(简记 T_l)来反映此类冶金渣的熔化/凝固温度,而二者之差即 $\Delta T = T_l - T_s$ 则反映了冶金渣固液两相共存时温度区间。

利用 FactSage 热力学软件 Equilib 模块可对表 1 中各成分玻璃的 T_s 和 T_l 进行计算,结果如图 1 所示。图 1 表明,随着玻璃中 Al₂O₃ 含量逐渐增加, T_s 呈先大幅降低后小幅升高趋势,而 T_l 则始终呈近线性降低趋势。当玻璃中 Al₂O₃ 含量为 6% 时, ΔT 值最大,说明玻璃存在较宽的固液两相共存温度区间,这有利于玻璃烧结过程;当玻璃中 Al₂O₃ 含量介于 6% ~ 12% 时, T_s 最低,说明了该成分基础玻璃具有最低熔化温度,出现液相烧结的温度最低。

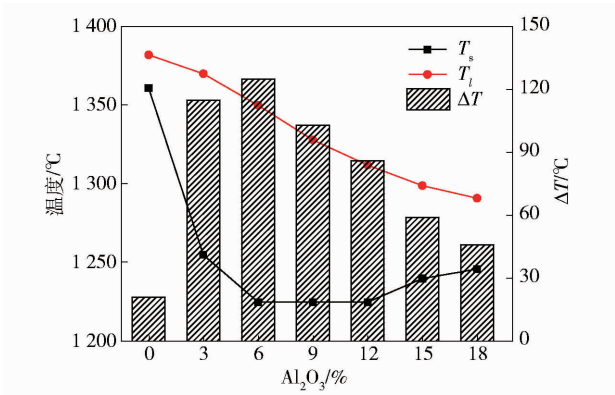


图 1 基础玻璃开始熔化温度和开始析出温度变化情况

2.2 差热和物相

图 2 为各基础玻璃差热曲线。随着玻璃中 Al₂O₃ 含量升高,玻璃起始析晶温度 (T_g) 和析晶放热峰温度 (T_c) 也逐渐升高。当玻璃中 Al₂O₃ 含量大于 12% 时, T_g 和 T_c 值基本趋于稳定,说明此时 Al₂O₃ 含量变化对玻璃析晶放热影响逐渐减小。

图 3 为经过热处理后微晶玻璃 XRD 衍射图。

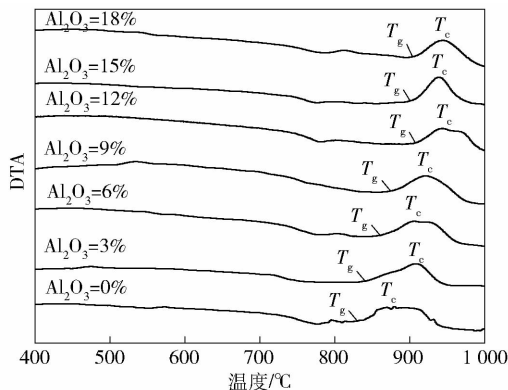


图2 基础玻璃的差热曲线

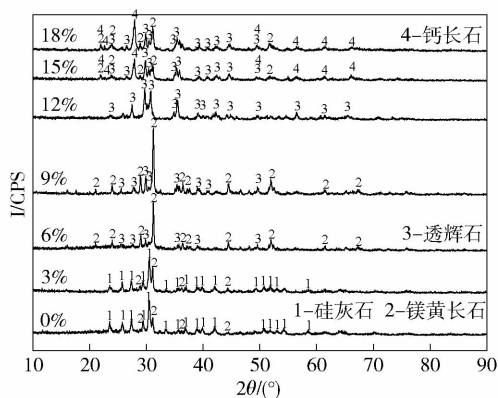


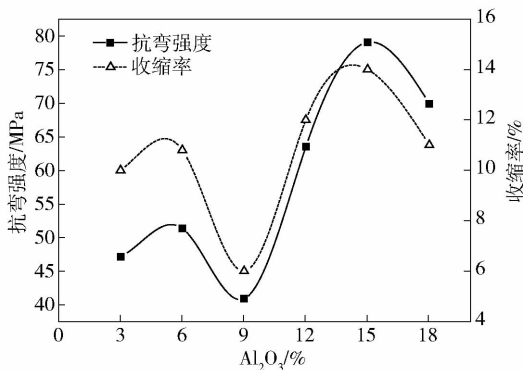
图3 微晶玻璃的XRD图谱

图3表明,随着 Al_2O_3 含量升高,微晶玻璃主晶相逐渐发生变化,依次为硅灰石→镁黄长石→透辉石→钙长石,而次晶相主要为镁黄长石和透辉石,晶体类型也基本同 $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系相图中最低共晶温度点附近的晶相组成(硅灰石、辉石和黄长石)相近^[14]。整体上随着 Al_2O_3 含量升高,微晶玻璃晶体种类逐渐增多,次晶相会逐渐转化为主晶相。

2.3 收缩率和抗弯强度

图4为微晶玻璃抗弯强度和收缩率。图4表明,随着 Al_2O_3 含量升高,微晶玻璃抗弯强度呈现升高→降低→升高→降低趋势。整体上, Al_2O_3 含量大于9%的微晶玻璃抗弯强度普遍要高于 Al_2O_3 含量小于9%的微晶玻璃。而当 Al_2O_3 含量分别为6%和15%时,抗弯强度又均达到极大值,但当 Al_2O_3 含量为9%时,抗弯强度则达到极小值。对于微晶玻璃收缩率,具有同抗弯强度相似的变化规律。微晶玻璃收缩率最大时,抗弯强度达到最大值79 MPa;收缩率最小时,抗弯强度也达到最小值41 MPa。说明了基础玻璃的烧结性能是影响表1中

微晶玻璃机械性能的主要因素,因此如要提高微晶玻璃机械性能,还需改善玻璃烧结性能。

图4 Al_2O_3 含量对抗折强度、收缩率的影响

3 析晶动力学分析

在热力学上,玻璃并不是处于最低能量状态,而是具有向低能量态转变的趋势,即析晶趋势。然而,在动力学上,由于热处理温度下玻璃黏度很大,由玻璃态向结晶态的转变过程非常缓慢^[17]。研究CSM系微晶玻璃随 Al_2O_3 含量的增加玻璃析晶动力学规律,可通过建立相应动力学方程求出玻璃结晶过程的相关动力学参数,如析晶活化能 E_c ,析晶速率常数 $k(T_p)$,晶化指数 n 等。

玻璃析晶活化能 E_c 反映了玻璃向晶体转变时需要克服的能量势垒, E_c 越小,析晶克服的能量阻力就越小,玻璃就越容易发生析晶反应。 E_c 可通过Kissinger方程求出^[18],见式(1)。

$$\ln \frac{T_c^2}{\nu} = \ln \frac{E_c}{R} - \ln A + \frac{E_c}{RT_c} \quad (1)$$

式中: ν 为升温速率; T_c 为析晶峰温度; A 为频率因子; E_c 为析晶活化能; R 为气体常数。

做 $\ln(T_c^2/\nu) - 1/T_c$ 图,见图5。利用图5中拟合直线的斜率和截距,可以计算出基础玻璃的析晶活化能 E_c 和频率因子 A ,结果见图6。图6表明,当玻璃中 Al_2O_3 含量为0%时, E_c 最小,仅为312 kJ/mol,说明玻璃析晶能量势垒较小。这是由于玻璃中 CaO 和 MgO 含量均最高(表1),而碱土氧化物能够降低 $[\text{SiO}_4]$ 网络链接程度,减小析晶传质阻力,进而降低析晶能量势垒,但析出的晶体却也容易抑制玻璃烧结过程,使微晶玻璃烧结性能变差。

当 Al_2O_3 含量为3%~12%时, E_c 在397~421 kJ/mol之间波动,说明该范围内的玻璃具有相

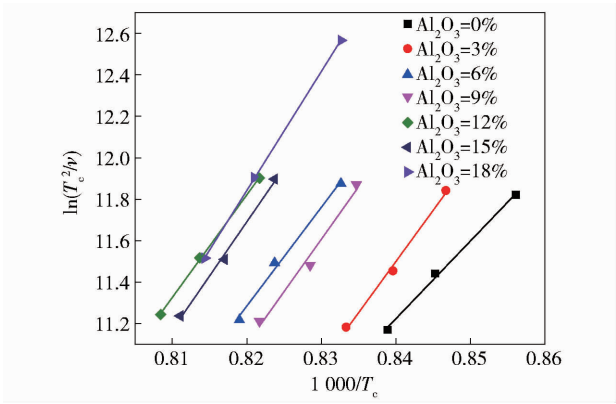


图 5 不同基础玻璃的 $\ln(T_c^2/\nu) - 1/T_c$ 图

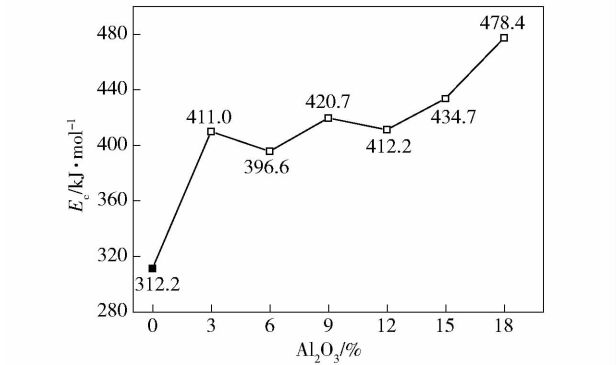


图 6 不同基础玻璃的析晶活化能 (E_c) 趋势图

近的析晶阻力。当 Al_2O_3 含量大于 12% 时, E_c 随 Al_2O_3 含量增加逐渐升高, 微晶玻璃晶相中开始出现钙长石晶体 ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), 说明 Al_2O_3 开始对原优势晶体结构产生较大影响, 使晶体种类不同于其他微晶玻璃。原因可能是由于玻璃中的网络外体氧化物 (如 CaO 、 MgO) 含量较高, Al_2O_3 形成的四配位 $[\text{AlO}_4]$ 四面体对 $[\text{SiO}_4]$ 网络起到补网的作用。随着 Al_2O_3 含量的升高, 这种作用对玻璃的影响表现愈加明显, 玻璃黏度也随之升高, 使得结晶过程中的质点扩散阻力增大, 析晶活化能增加。

玻璃析晶的动力学参数 $k(T_c)$ 表达式见式 (2)。将通过图 5 计算出的析晶频率因子 A 和析晶活化能 E_c 代入式 (2), 可计算得到各基础玻璃在不同升温速率下的 $k(T_c)$ 值, 结果如图 7 所示。 $k(T_c)$ 值反映了玻璃在 T_c 时晶体生长的快慢程度, $k(T_c)$ 值越大, 说明析晶速度越快, 玻璃晶化率可能就会越高。可见, Al_2O_3 含量为 0% 的玻璃, $k(T_c)$ 值最小, 对于 $3\% \leq \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 15\%$ 的玻璃 $k(T_c)$ 基本在某一固定值

附近变化; 但升温速率越快, $k(T_c)$ 值也越大。图 7 数据说明, 在 $3\% \leq \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 15\%$ 时, 玻璃析晶速率受 Al_2O_3 含量的影响较小, 受热处理升温速率的影响较大。

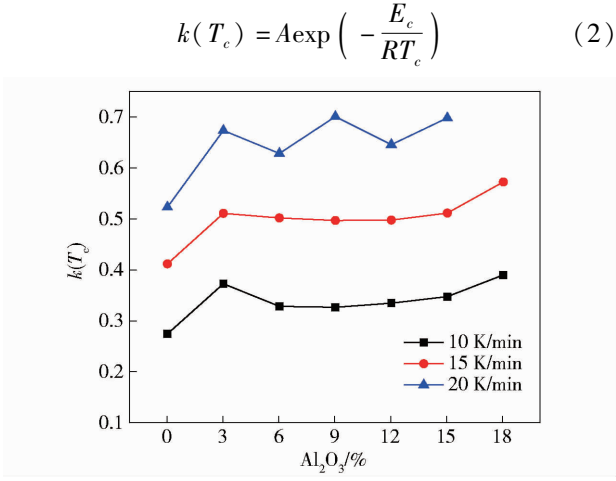


图 7 基础玻璃不同升温速率下结晶动力学参数 $k(T_c)$ 值

此外, 对于非等温结晶过程, 可通过上述 E_c 和 DTA 图线, 根据 Augis-Bennett 方程 (式 (3))^[19], 计算玻璃在不同升温速率下的晶化指数 n 。式中, ΔT_c 为 DTA 曲线上析晶放热峰半高宽, 计算得到的均值 n 及偏差如图 8 所示。

$$n = \frac{2.5R \cdot T_c^2}{\Delta T_c \cdot E_c} \quad (3)$$

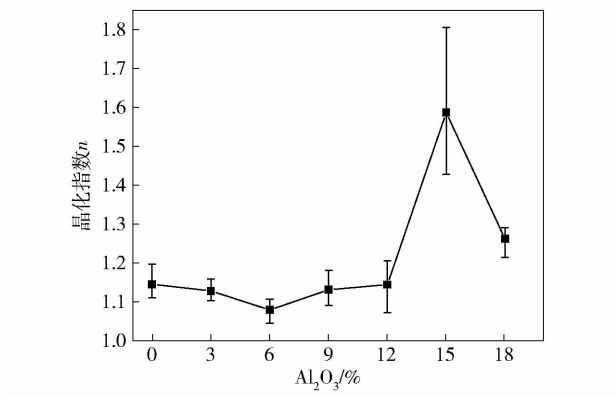


图 8 基础玻璃晶化指数 n 变化

图 8 表明, 所有基础玻璃的晶化指数 n 均小于 1.8。除 Al_2O_3 含量为 15% 时的基础玻璃 n 值较大外 (约 1.6), 其余基础玻璃 n 值基本都在 1.3 以下, 可见 Al_2O_3 的加入对玻璃晶体生长方向影响不大。其中, 当 n 值大于 3 时, 表示玻璃中的晶体以整体结

晶或三维方向结晶方式为主。故可见本试验基础玻璃析晶应是一维和二维的混合结晶方式为主,考虑试验采用玻璃颗粒烧结法工艺,基础玻璃析晶方式应是表面析晶。

4 结论

本文针对冶金熔渣制备微晶玻璃技术,通过调整改质合成渣中不同 Al_2O_3 含量,考察 Al_2O_3 对微晶玻璃性能和析晶动力学的影响,得到如下结论。

1) 对于采用烧结法工艺的 $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 四元微晶玻璃,其抗弯强度主要受玻璃烧结性能影响,其中 Al_2O_3 含量大于 9% 的微晶玻璃抗弯强度普遍要高于 Al_2O_3 含量小于 9% 的微晶玻璃。

2) 随 Al_2O_3 含量增加,微晶玻璃中主晶相依次是硅灰石→镁黄长石→透辉石→钙长石。

3) 基础玻璃开始熔化温度 T_s 和开始析晶温度 T_i 随玻璃中 Al_2O_3 含量升高而逐渐降低,且当玻璃中 Al_2O_3 介于 6~12% 时,具有较宽的固液两相共存温度区间和较低的 T_s 。

4) 随 Al_2O_3 含量增加,基础玻璃析晶活化能 E_c 整体上呈逐渐增加趋势。

5) 玻璃析晶速率常数 $k(T_c)$ 随 Al_2O_3 含量的增加变化较小,但当 $\text{Al}_2\text{O}_3 > 15\%$ 或增加升温速率时, $k(T_c)$ 才会升高。

6) 玻璃中 Al_2O_3 的加入对玻璃晶体结晶方向没有明显影响,玻璃仍以二维以下或表面析晶为主。

研究结果说明,随着玻璃中 Al_2O_3 含量增加,玻璃烧结阻力在降低,但玻璃析晶阻力却在增加。二者共同作用在微晶玻璃上,使其抗弯强度出现复杂波动现象,但整体仍受烧结性能影响,析晶过程可能不够充分,还有待深入研究。

[参考文献]

- [1] 李伟峰. 转炉钢渣的理化性质及资源化研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2008.
- [2] 杨志杰, 苍大强, 李宇, 等. 熔融钢渣制备微晶玻璃的试验研究[J]. 新型建筑材料, 2011(7): 52-53, 65.
- [3] YANG Z J, CANG D Q, GUO W B, et al. Research on effect of CaO/SiO_2 on recovery iron from converter slag under smelting condition[C] // 2011 Second International Conference on Mechanic Automation and Control Engineering, 2011: 2469-2473.
- [4] 郭文波, 苍大强, 杨志杰, 等. 钢渣熔态提铁后的二次渣制备微晶玻璃的实验研究[J]. 硅酸盐通报, 2011, 30(5): 1189-1192.
- [5] 杨志杰. 熔融态钢渣直接回收铁及制备微晶玻璃的技术基础研究[D]. 北京: 北京科技大学, 2012.
- [6] 陆雷, 张乐军, 赵莹, 等. 烧结法制备微晶玻璃过程中晶化和致密化两种典型的关系[J]. 中国陶瓷, 2007, 43(8): 38-41.
- [7] 党光耀, 韩作振, 刘金鹏. 提取粉煤灰有价成分后固体残渣制备微晶玻璃[J]. 环境工程, 2009(1): 66-69.
- [8] 陈一鹏, 王玉琴, 李秀梅. 钢渣微晶玻璃的制造和应用[J]. 硅酸盐通报, 1987(1): 62-66.
- [9] 陈惠君, 董大奎, 陈云芳, 等. 钢渣玻璃及微晶玻璃的研究[J]. 玻璃与搪瓷. 1988, 16(2): 1-7.
- [10] WANG Z, NI W, LI K, et al. Crystallization characteristics of iron-rich glass ceramics prepared from nickel slag and blast furnace slag[J]. International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials, 2011, 18(4): 455-459.
- [11] BARBIERI L, CORRADI A, LANCELLOTTI I. Bulk and sintered glass-ceramics by recycling municipal incinerator bottom ash[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2000, 20(10): 1637-1643.
- [12] BERNARDO E, CASTELLAN R, HREGLIICH S. Sintered glass-ceramics from mixtures of wastes[J]. Ceramics International, 2007, 33(1): 27-33.
- [13] 程金树, 李宏, 汤李纓, 等. 微晶玻璃[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.
- [14] 联邦德国钢铁工程师协会. 渣图集[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1989.
- [15] TULYAGANOV D U, AGATHOPOULOS S, VENTURA J M, et al. Synthesis of glass-ceramics in the $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2$ system with B_2O_3 , P_2O_5 , Na_2O and CaF_2 additives[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2006, 26(8): 1463-1471.
- [16] 张伟, 卢红霞, 杨会智, 等. 冶金炉渣制备微晶玻璃的研究与进展[J]. 材料导报. 2007, 21(S3): 422-424.
- [17] 王承遇, 陈敏, 陈建华. 玻璃制造工艺[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.
- [18] LI W, MITCHELL B S. Nucleation and crystallization in calcium aluminate glasses [J]. Non-Crystalline Solids, 1999, 255: 199-203.
- [19] AUGIS J A, BENNETT J E. Calculation of the Avrami parameters for heterogeneous solid state reactions using a modification of the Kissinger method[J]. Journal of Thermal Analysis, 1978, 13(2): 283-292.

Effect of Al_2O_3 on properties and crystallization kinetics of
calcium-silicon-magnesium glass-ceramics

DAI Wen-bin, MA Ming-sheng

(China ENFI Engineering Corporation, Beijing 100038, China)

Abstract: The metallurgical slag is modified and reduced to recover iron metal, and then directly prepared into high-value building materials like glass-ceramics, which is one of the effective ways to realize high efficiency and low carbon recycling of metallurgical slag. The slag after metal extraction is mainly the $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{MgO}$ system (CSM), and it is usually necessary to supplement an appropriate amount of Al_2O_3 to improve the related properties of glass-ceramics. In this paper, by controlling the Al_2O_3 content of the CSM ternary glass system, the effects of corresponding parent glass on the flexural strength and crystallization kinetics of glass-ceramics were studied. The results show that the flexural strength of glass-ceramics is mainly affected by the sintering shrinkage. When Al_2O_3 is 15%, the flexural strength of glass-ceramics with anorthite as the main crystal phase reaches the maximum. With the increase of Al_2O_3 content, the T_s and T_l decrease, the T_c and E_c gradually increase, while the $k(T_c)$ and n value do not change significantly. It shows that the sintering resistance of glass is decreasing, but the crystallization resistance is increasing. The original dominant crystal structure is affected while $\text{Al}_2\text{O}_3 > 12\%$, with the anorthite crystal phase appearing consequently. When the weight content of Al_2O_3 is 15%, both the flexural strength and the shrinkage rate reached the maximum, and dense microstructure as well as higher values of T_c , E_c and $k(T_c)$ were obtained. The research results show that with the increase of Al_2O_3 content, the glass sintering resistance decreases and the crystallization resistance increases.

Key words: Al_2O_3 ; metallurgical slag; glass-ceramics; flexural strength; sintering shrinkage; crystallization kinetics; sintering resistance; crystallization resistance

(上接第 82 页)

heavy metals and thallium in the effluent is all stable and in compliance with the discharge standards. This process has been stably operated for two years, saving wastewater treatment cost by 5.2 million CNY each year, the goal of resource utilization and reduced discharge has been reached; it has also reduced the environmental risks and provided technical support for bio-environmental governance, and has larger application value.

Key words: heavy metal wastewater; lime-iron salt process; biologicals; stabilizer; thallium; advanced treatment; resource utilization; reduced discharge

(上接第 95 页)

1:10 g/mL, sodium chlorate being used as oxidizing agent at a dosage of 30% and the initial acid concentration being 3 mol/L, and reaction time lasting 4 h. Under such conditions, the relatively high leaching rate of Co, Cu and Fe can be obtained, which are respectively as 95.47%, 96.62% and 96.01%. A unreacted core model is used to characterize the excellent imitative effect of the two-stage Cu-Co alloy leaching process, internal diffusion is the restriction factor of the reaction, the apparent activation energy during the leaching process is within the distribution range of 5~20 kJ/mol. In the secondary leaching, the activation energy of Co and Cu is increased by 1.721 kJ/mol and 8.888 kJ/mol respectively while that of Fe is decreased by 10.186 kJ/mol.

Key words: copper-cobalt alloy; direct acid leaching; oxidizing acid leaching; Co leaching rate; Cu leaching rate; Fe leaching rate; internal diffusion; activation energy