

玻璃的结构、相变及其相互关系的研究*

李家治

(中国科学院上海硅酸盐研究所)

摘要

从玻璃结构的新概念出发,讨论了“变形混合基团”对均匀玻璃以及玻璃的分相和析晶的作用。

根据最近实验结果,论证了玻璃相变和玻璃组成及结构的关系以及相变的两个主要内容(分相和析晶)之间的关系。研究结果指出,玻璃的组成和结构决定着随后的分相。玻璃分相后,其中各相的组成和结构又决定着随后的晶化。

关键词: 玻璃结构; 玻璃相变; 玻璃分相; 玻璃析晶

自从20年代发现玻璃中存在液相分离现象以及随后深入的研究,50年代发明新材料微晶玻璃以及随后广泛的应用,60年代电镜和X射线小角衍射等技术得到较大发展和近代玻璃结构研究取得进展以来,玻璃相变已成为一门有众多研究者感兴趣的新课题。它牵涉到玻璃的结构、玻璃的形成、玻璃的分相、玻璃的晶化、有关新材料的开发和应用以及它们之间的相互关系。

一、玻璃相变的理论基础

近年来,Goodman^[1]在已有结构模型的基础上,从玻璃中存在的结构基团与相应的晶体结构相类似出发,提出“变形混合基团”结构模型(Strained Mixed Cluster Model)。他认为在玻璃中存在有各种化合物以及它们的多形体的类晶结构基团。由于各多形体基团的结构或取向不同,遂使基团经布朗运动碰撞结合后,在其间产生了应力。这些应力又使基团之间产生了变形。基团的尺寸约为 $8\sim 10\text{\AA}$ 。一般晶核的尺寸约为 $60\sim 80\text{\AA}$ 。图1给出这种结构模型的示意图。图中只标出一对基团的变形界面。其中+号和-号分别表示界面间的受压变形和受张变形。

如果一种正规液体在认真避免非均匀成核的情况下,通常可在相当大的过冷度下均匀成核析晶。图2显示了这一过程。图中粗线升高是由于液体中生成基团,增加界面所需增加的自由能。曲线中的最大值意味着基团在能够开始成核和生长之前必须具备的临界尺寸和相应的临界自由能。过冷的正规液体并没有显示其粘度有很大的变化,说明大多数原子的局部结

本文1988年7月14日收到。

* 国家自然科学基金资助项目,5860355。

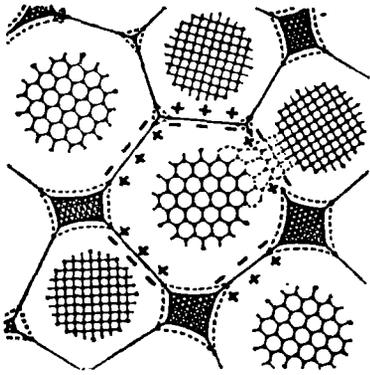


图1 低温的剩余液相凝固的二种多形体组成的变形混合基团玻璃网络结构示意图^[1]

Fig.1 A two-polymorph strained mixed cluster random network glass at low temperature when residual liquid has frozen out^[1]

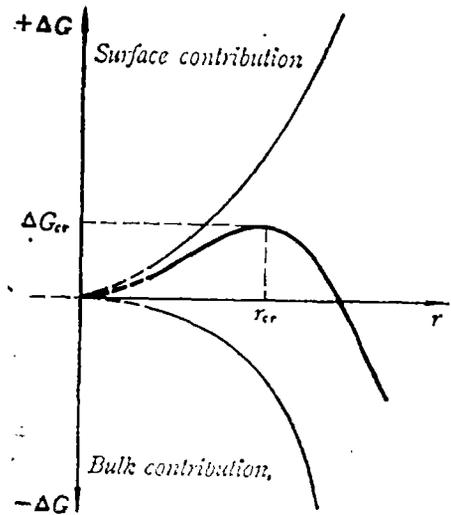


图2 临界成核。粗曲线为界面和整体共同对基团自由能的贡献

Fig.2 Critical nucleation. The heavy curve sums surface and bulk contributions to cluster free energy

构并无多大变化。这些小于临界尺寸的基团经碰撞结合而增大，就会使自由能也随之增大，不利于基团长大。但如果碰撞后采取有利的取向粘合，使界面变形很小，就会减小自由能增大而使基团成长以致析晶。

能形成玻璃的熔体则与上述正规液体不同，它们都具有多形性^[1]。这种多形体在结构方面的自由能相差很小。当熔体过冷就会在其中形成不同类型的基团。这里不仅发生同类型基团的碰撞结合，而且也会有不同类型和不利的取向的碰撞结合。由于结构上不匹配、取向上不一致，就会导致界面变形而使系统自由能增加。如果熔体继续冷却，这种变形的聚合结构将变得更加稳定。随着过冷度的增加，变形混合基团聚合的浓度增加，就会使熔体粘度增加而阻止晶化，这样就形成了玻璃。

一个系统能自发地分成两液相就意味着系统自由能的降低。据经典热力学在系统的体积变化可以忽略不计的一个大气压情况下，其自由能函数可以表示为

$$G = H - TS$$

式中：H表示系统中不同结构基团之间相互作用能的大小的焓。S表示系统中不同结构基团在空间排布运动的混乱程度的熵。T是绝对温度。

在均匀玻璃中，各种不同的结构基团在空间的分布运动达到了较高的混乱度。系统熵值较高，因而具有较低的自由能。但在较高熵值下，系统中不同结构基团之间互相作用能增加，即系统焓H增加，又使系统自由能升高。由此可见，为使系统取得较低的G值，S的作用是增加系统的混乱，保持玻璃的均匀度以增加混乱度而达到增大熵值的目的。而H的作用则是降低系统的混乱，使结构相同的基团相互靠近，结构不同的基团相互隔开，以降低不同结构

基团之间的相互作用能。玻璃的液相分离即是系统中H的作用超过了S的作用。

在上述讨论中,首先说明了变形混合基团的形成过程,同时也解释了能够形成玻璃的熔体和通常能够析晶的正规液体在结构上的差别。其次注意到系统的混溶或不混溶,主要取决于系统中不同结构基团之间相互作用以及分布状态。如果不同结构基团统计均匀分布而形成整个玻璃体,显然这就是不分相的均匀玻璃。如果各不同结构基团相互隔开,相同结构基团相互聚合即是分相玻璃。如果某一类结构基团在相互聚合的环境下,更有利于各自长大到临界值以上即是析晶。这样就可以把热力学上的结论与图1的变形混合基团结构模型相联系。从而进一步从结构上说明玻璃相变及其相互关系。

二、玻璃相变的实验依据

玻璃分相与其晶化的关系一直非常引人注目。但多年来的研究工作一直未能得出大家都接受的一致看法。近年来的研究结果,似乎比较集中而且更能说明某一种关系,特别是把这些关系与玻璃结构联系起来。

Uhlmann^[2]总结并讨论了分相影响成核动力学的各种因素。指出:(1)分相可以为晶核形成提供热力学驱动力,而在均匀玻璃中并不存在这一附加的热力学驱动力。(2)分相所产生的某一相具有较高的迁移能力,它可以在均匀的母相只能非均匀成核条件下均匀成核晶化。(3)分相所产生的界面作为晶体的有效成核位。(4)分相使晶核剂富集在一相中。

综合分析以上四种可能关系,James^[3]把它们归纳为两个主要范畴:其一,液相分离后的各个相与均匀的母相在成分上有所不同。由于成分的变化,将会通过改变成核的热力学位垒和动力学位垒而影响成核速率。其二,液相分离后各相间产生了界面。由于存在界面可直接使晶体非均匀成核或某些少量组成在界面上富集,使得局部晶核的形成具有较低的活化能等都会使成核速率增加。

近年来, Tomozawa^[4]提出在属于成核生长机理的分相过程初期阶段,环绕在生长着的液滴相周围形成扩散耗尽层,晶体可优先成核。

近代多数工作^[5-7]都已说明分相对晶化成核的影响主要是由于分相后组成的变化,而不是由于所产生界面的影响,亦即是分离的两相之一的组成和结构更接近于析出的晶相的组成和结构,而且由于在热处理过程中分相和晶化成核同时进行,它们之间也会互相影响。Tomozawa所提出的新观点在解释分相(属成核生长机理)对晶化成核(起始阶段)的影响也是比较有说服力的。

徐晓杰^[8]在研究 $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系玻璃分相和晶化的关系时,选用了分相机理为成核生长的 $31\text{Li}_2\text{O} \cdot 69\text{SiO}_2$ (010) 和分相机理为不稳分解的 $24\text{Li}_2\text{O} \cdot 76\text{SiO}_2$ (040) 的玻璃组成。研究了未经退火和 $600^\circ\text{C}/15\text{min}$ 预处理后玻璃的不同分相程度对晶化成核的影响。

$x\text{Li}_2\text{O} \cdot (100-x)\text{SiO}_2$ 的拉曼光谱(图3)显示随着 Li_2O 的增加,表征着一个 $[\text{SiO}_4]$ 四面体分别具有一个和两个非桥氧的定域振动模式的 1100cm^{-1} 和 950cm^{-1} 的峰高也随之增高。同时在 570cm^{-1} 新出现的与桥氧及非桥氧振动有关的峰高,亦随 Li_2O 含量的增加而增加。另外出现在图3曲线1的 SiO_2 玻璃的 Raman 光谱中的 440cm^{-1} 和 800cm^{-1} 的峰高,随着 Li_2O 含量的增加,虽有所减弱,但却始终存在。据以上结果可以认为所研究的 $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 玻璃由局部聚集的,带有一个或两个非桥氧链状和片状结构基团与类 SiO_2 高聚结构基团所

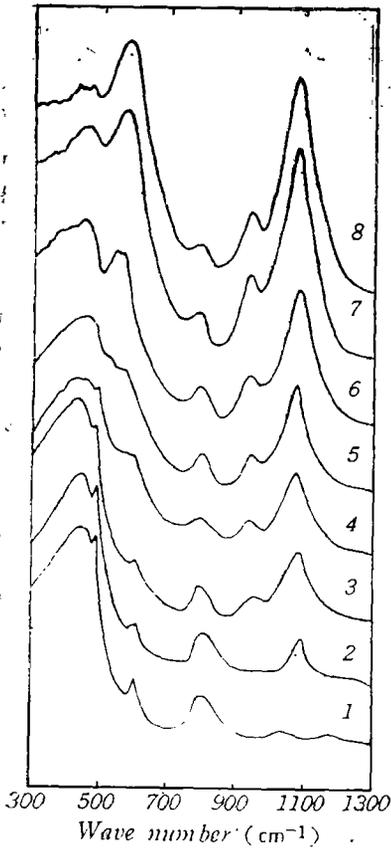


图 3 $x\text{Li}_2\text{O} \cdot (100-x)\text{SiO}_2$ 玻璃的 Raman 光谱
Fig.3 Raman spectra of $x\text{Li}_2\text{O} \cdot (100-x)\text{SiO}_2$ glasses

- 1— $x=0$; 2— $x=5$;
3— $x=10$; 4— $x=15$;
5— $x=20$; 6— $x=24$;
7— $x=29$; 8— $x=31$
2 to 5 from reference [9]

在经较长时间处理后($\geq 4\text{h}$),分相趋于完成,扩散层也逐渐消失,成核速率也趋于稳定。而040玻璃的分相属于不稳定分解机理,没有Tomozawa效应,因此 dN_V/dt_n 一直是稳定的。值得注意的是当010玻璃的成核速率趋于稳定后,它竟和040玻璃的成核速率相等。这就是由于010和040玻璃在分相完全后所产生的富锂相的组成是相同的。

图5为经 $600^\circ\text{C}/15\text{min}$ 预处理的010和040玻璃在 475°C 成核时的 N_V 和 t_n 的关系曲线。在4h内的早期成核处理阶段,两种玻璃中的晶体成核速率都很低,这是由于在 475°C 成核处理时,玻璃的分相状态将按这一温度进行调整并重新达到新的平衡。在大于4h的成核处理,两种玻璃的成核情况基本上与他们未经退火处理后,在 475°C 作成核处理的情况相似。可用To-

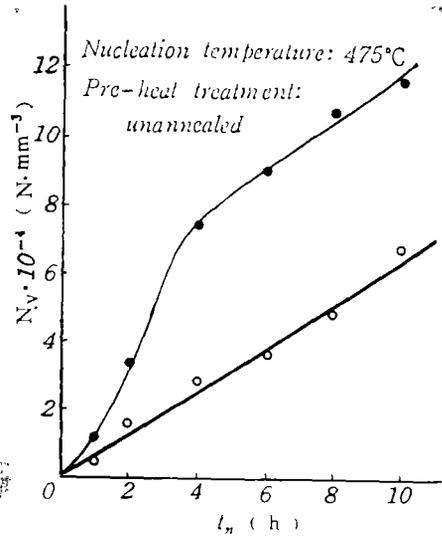


图 4 未退火的010(•)和040(○)玻璃在 475°C 成核的 N_V 和 t_n 的关系
Fig.4 N_V versus t_n for unannealed glasses 010 (•) and 040(○) nucleated at 475°C

组成。正是这样的结构决定着随后的分相行为。

根据010玻璃和040玻璃的Raman光谱以及 $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 二元相图,可以认为分相后玻璃的富硅组成接近 SiO_2 ,而富锂相组成接近 $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ 。这种分相后的两相组成又决定着随后晶化成核动力学过程。

图4~5分别给出经不同预处理的010和040玻璃在 475°C 成核热处理时,玻璃体内的晶粒密度 N_V 与成核处理时间 t_n 的关系。从图可见,不同的预处理所得到的不同分相程度和形貌对成核动力学的影响是显著的。

从图4可见,未退火的010玻璃在 475°C 成核处理0~4h时,它的 dN_V/dt_n 出现一较大的增加。这是由于前面所说的Tomozawa效应所引起的成核速率的增大。

mozawa 效应解释 010 玻璃成核速率的异常增加以及用两种玻璃分相后所产生的富锂相的组成相同解释两种玻璃成核速率相等。

根据以上情况，可以认为玻璃分相对成核速率的影响主要是由于玻璃在分相后，一相的组成和结构更接近于随后析出的晶相的组成和结构。其次，Tomozawa效应对分相机理为成核生长的玻璃的成核速率在早期也有促进作用。两种玻璃分相形貌差别很大，但却有相同的成核速率，可见玻璃分相后的界面不是影响成核的主要因素。

罗澜^[10]在研究 $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-F}$ 系玻璃时，发现随着 P_2O_5 含量的增加，玻璃结构发生着显著的变化，从图6和图7的红外光谱和拉曼光谱可见随着 P_2O_5 含量的增加，分别出现了 565cm^{-1} 的红外吸收和 977cm^{-1} 拉曼峰。经过与热处理玻璃和氟磷灰石晶体的红外和拉曼光谱对比，可以认为玻璃中逐渐形成正磷酸盐结构。同时随着 P_2O_5 的增加，出现在红外光谱上的分别属于 $[\text{SiO}_4]$ 伸缩振动和弯曲振动的 1010cm^{-1} 和 480cm^{-1} 的红外吸收逐步向高波数移动。出现在拉曼光谱上的属于带有非桥氧的 $940\sim 900\text{cm}^{-1}$ 的拉曼峰逐渐减弱，直到最后消失。而表征 $[\text{SiO}_4]$ 高聚结构的 $1055\sim 1200\text{cm}^{-1}$ 的峰逐渐明显。这就说明硅酸盐集团随着 P_2O_5 的逐步增加而逐渐从链状向架状转变。红外光谱的 700cm^{-1} 和拉曼光谱的 760cm^{-1} 都是属于 $[\text{AlO}_4]$ 的振动峰。它们随着玻璃中 P_2O_5 含量的增加而逐渐减弱和消失，说明 $[\text{AlO}_4]$ 退出硅酸盐网络而向 $[\text{AlO}_6]$ 转变。这和 $[\text{SiO}_4]$ 的变化也是一致的。

这种玻璃的结构决定着它随后的分相。因此它分成富磷酸盐的液滴相和富硅酸盐的基底

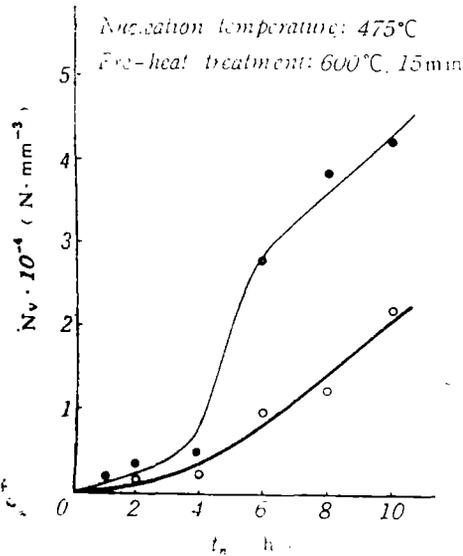


图 5 经 $600\text{C}/15\text{min}$ 预热处理后的 010(\bullet)和 040(\circ)玻璃在 475C 成核的 N_r 和 t_n 的关系

Fig.5 N_r versus t_n for preheated ($600\text{C}/15\text{min}$) glasses 010(\bullet) and 040(\circ) nucleated at 475C

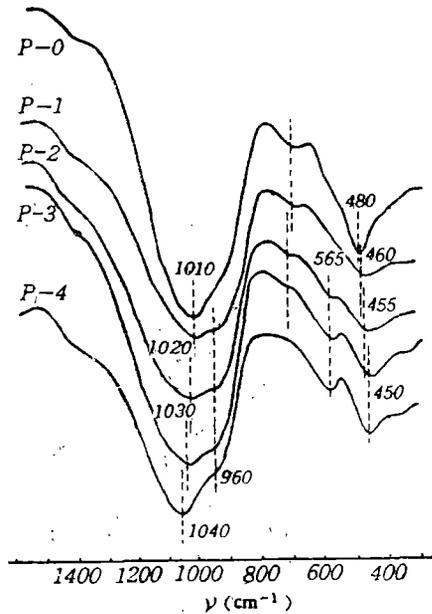


图 6 $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-xP}_2\text{O}_5\text{-F}$ 玻璃(P-0到P-4)的IR光谱

Fig. 6 IR spectra of $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-xP}_2\text{O}_5\text{-F}$ glasses(P-0 to P-4) (P-0) $x=0$; (P-2) $x=10$; (P-3) $x=15$; (P-4) $x=20\text{wt}\%$

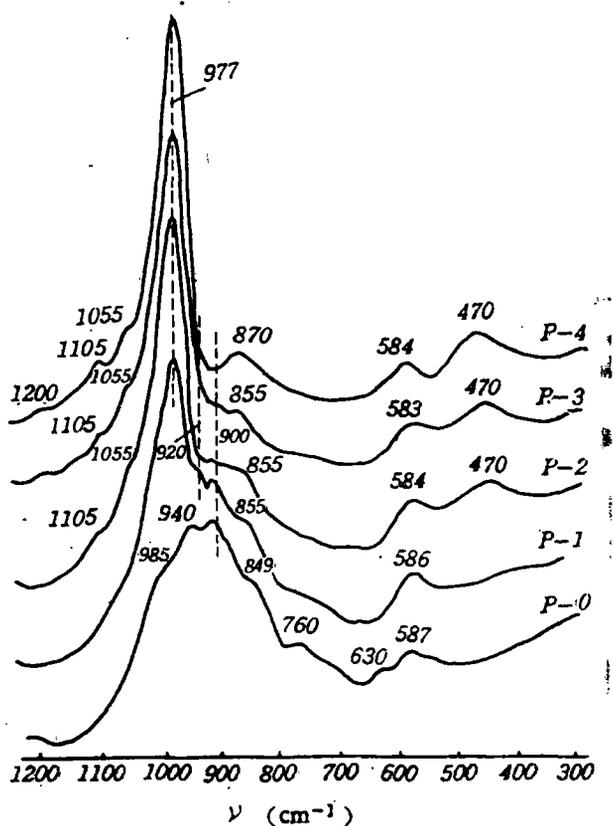


图 7 图 6 相同玻璃的 Raman 光谱
 Fig. 7 Raman spectra of the same glasses as in Fig.6

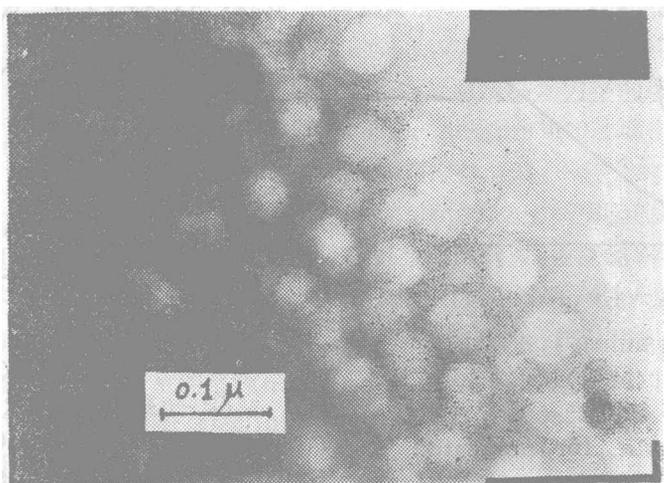


图 8 空气冷却P-2玻璃的 DTEM 照片
 Fig. 8 DTEM photograph of air cooled glass P-2

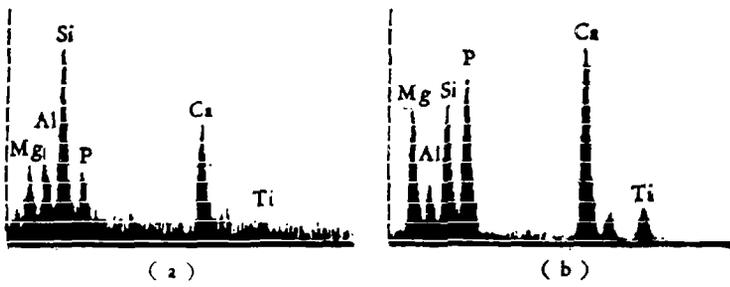


图 9 空气冷却 P-2 玻璃的 EDX
 Fig. 9 EDX of air cooled glass P-2
 (a)——Matrix phase; (b)——Droplet phase

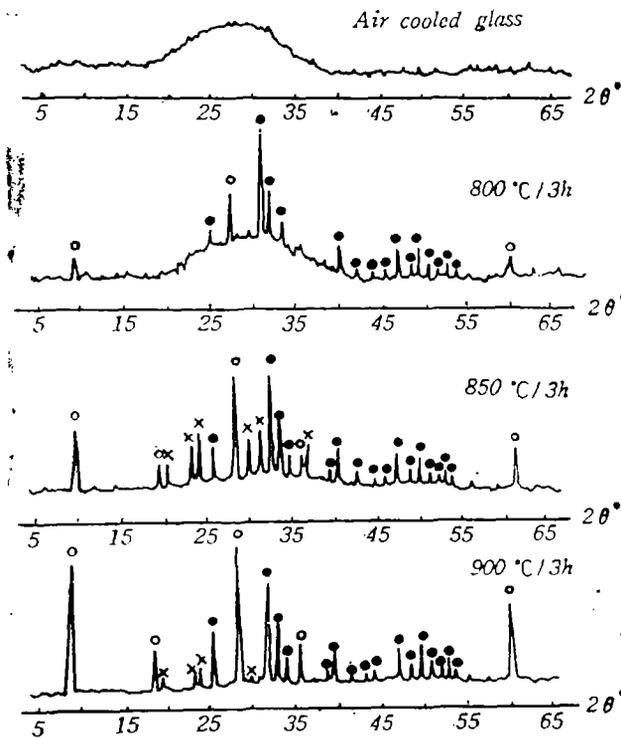


图 10 经不同热处理后, P-2 玻璃的 XRD 谱
 Fig. 10 XRD patterns of glass P-2 after different heat treatments

• ——Fluorapatite; ○ ——Calcium Magnesium Fluorid Silicate; × ——Anorthite

相。图 8 和图 9 为分相后玻璃的透射电镜照片和能谱分析。经晶化处理, 它首先从液滴相中析出氟磷灰石(图10), 然后析出氟金云母和少量钙长石。

从以上结果也可以看出, 玻璃的组成和结构决定着随后的晶化。这就是影响玻璃相变及其相互之间关系的主要根源。

参 考 文 献

- [1] C.H.L. Goodman, *Nature, Lond.*,257(1975)370; *Phys. Chem. Glasses*, 26(1985)1.
- [2] D.R.Uhlmann, *Dis. Faraday Soc.*, 50(1970)233.
- [3] P.F.James, *Nucleation and Crystallization in Glasses*,(1982)1.
- [4] M.Tomozawa, *Phys. Chem. Glasses*, 13(1972)161.
- [5] Li Jiazhi, Fang Zhiyao, *J. Non-Cryst. Solids*, 87(1986)387.
- [6] A.H. Ramsden, "Crystal Nucleation and Growth in Baria-Silica Glasses", Ph. D.Thesis, University of Sheffield,(1976).
- [7] E.D.Zanotto, P.F.James, *Glastechn. Ber.*, XIII Internationaler Glaskongress, Hamburg, 56(1983)794.
- [8] 徐晓杰, "Li₂O-SiO₂, Li₂O-Al₂O₃-SiO₂和 Li-Al-Si-O-N 系统玻璃的结构、分相和晶化", 博士论文, 中国科学院上海硅酸盐研究所(1988).
- [9] D.W.Matson, S.K. Sharma, and J.A. Philpotts, *J. Non-Cryst. Solids*, 58 (1983)323.
- [10] 罗澜, "CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂-P₂O₅-F 系统可切削生物微晶玻璃及其晶化机理", 博士论文, 中国科学院上海硅酸盐研究所(1988).

A STUDY ON GLASS STRUCTURE, PHASE TRANSFORMATION AND THE RELATION BETWEEN THEM

Li Jiazhi

(Shanghai Institute of Ceramics, Academia Sinica)

Abstract

The effect of "Strained Mixed Cluster" on the homogeneous glass and the phase separation and crystallization of a glass are discussed on the basis of the new concept of glass structure.

According to recent experimental results, the relation between glass phase transformation and the composition and structure of glass, and the relation between two main contents of glass phase transformation (phase separation and crystallization) are demonstrated. It is indicated that the occurrence of phase separation of a glass depends on the composition and structure of the original glass. And then the followed crystallization in a phase separated glass depends again on the composition and structure of the phases which separate out from that glass.

Key Words: glass structure; glass phase transformation; glass phase separation; glass crystallization