

综合评述

玻璃中的液-液分相及其对性能
和晶化行为的影响*

李家治

(中国科学院上海硅酸盐研究所)

一、引言

五十年前 Greig^[1]曾指出在 BaO-BaO·SiO₂ 系统中存在有 S 形的液相线,可能是由于在液相线下存在有亚稳的不混溶区,并且设想了它的形状和位置。当时谁也没有预料到这一现象竟发展成为五十年来在非晶态物理和化学方面有重要意义的成就之一。

Greig 当时的工作以及稍后的许多工作所研究的还是以液相线上的稳定液相分离为对象。对玻璃工作者来说,这时的兴趣仍是在研究玻璃形成区。因为这种稳定的液相分离使得玻璃熔体在冷却后分层或变成乳浊,这是人们用肉眼或光学显微镜即可以观察到的现象。只是到后来人们才把注意力集中到研究液相线下的亚稳的或不稳的液相分离现象。虽然,在有些情况下,这些玻璃系统在冷却后并没有乳浊现象,但极小的微相分离区已保存在玻璃中。这种微相区只有在电子显微镜下,用高倍放大才能观察到。有时甚至要在玻璃转化温度附近通过适当的热处理才能用电子显微镜看到。如果说在三十年代提出的而又一直颇为流行的两种玻璃结构理论——均匀的不规则网状结构和不均匀的晶子结构是由于 X 射线在非晶态物质研究中的应用;那末在五十年代出现的动摇了旧的玻璃结构学说的新概念——液相分离在玻璃形成系统中普遍存在的现象,则是由于现代电子显微镜技术的发展及其在非晶态物质研究中的应用。

六十年代初 Cahn^[2]发展了亚稳分解 (Spinodal decomposition) 机理,作为玻璃中液相分离的相变理论之一。他利用适合于这种相变早期情况的包括与浓度梯度有关项的扩散方程,经过付里叶转换而计算出混溶区间中部的液相分离的结构为两相都是连接的。遂使许多实验数据得到理论验证,因而进一步推动了液相分离的理论和实验的研究。

在五十年代中期我所殷之文等在研究高硅氧玻璃时,已开始研究 Na₂O-B₂O₃-SiO₂ 系统玻璃的分相区及其与性能的关系。六十年代初秦晨、闵嗣桂^[3]在研究不加任何晶核剂的 ZnO-Al₂O₃-SiO₂ 系统微晶玻璃时已开始用液相分离来解释析晶过程。李家治等^[4]在研究 MgO-Al₂O₃-SiO₂-TiO₂ 系统微晶玻璃时,也已发现 TiO₂ 的引入不是单纯起晶核剂的作用,并且讨论了这种玻璃分相和成核的关系。这些工作的开展都已说明我们对玻璃分相的重视,而且起步也不慢。

* 1978年9月1日收到。

本文不准备对玻璃的分相与结构的关系多加讨论, 因为这方面已有较多的综述^[5~7]。因此只打算在对玻璃中的液-液分相的热力学考虑, 动力学讨论及其形貌略加叙述后, 即着重讨论其对物理-化学性能和晶化行为的影响, 特别是对成核的影响。

二、分相的热力学考虑

要讨论玻璃分相的热力学, 首先当然要讨论关于 Gibbs 在这个问题上的理论和实践的贡献。Gibbs^[8]在研究流体相稳定性时就同时提出一个新的和稳定相的微小起伏和组分或密度的微小起伏对液相稳定性的影响。

对前一种起伏来说, 如果界面能是正的, 原始相总是亚稳的, 需要一定的起伏, 克服一定的位垒才能使原始相成为不稳定。这种起伏即叫做核。这就是我们以后要讨论的成核生长机理。对后一种起伏来说, 液相稳定或亚稳的必要条件是某一组元的化学势随着该组元的密度(浓度)的增加而增加。对两组元来讲即是 $(\partial^2 G/\partial C^2)_{T,P} > 0$ 。在很多系统中都有一以组分为函数的温度 T_c , 通常称之为临界温度或混溶温度(consolute temperature)。在这一温度下原始液相的稳定条件被破坏。也就是说 $(\partial^2 G/\partial C^2)_{T,P} > 0$ 的条件不能满足, 只要微小的组分(密度)的起伏就导致分相, 而不需克服任何位垒。这个亚稳的条件极限, 即是 $(\partial^2 G/\partial C^2)_{T,P} = 0$ 被称之为 spinode, 它的轨迹被称之为 Spinodal, 这种分相机理被称之为 spinodal decomposition。在没有统一和合适的译名之前我们暂把它们分别译为亚稳极点, 亚稳极线, 亚稳分解^[9]。

为了简化讨论, 仅以二元系统为例, 在恒温恒压下形成两组元的克分子自由能只是浓度的函数, 因此可以图 1 表示其变化关系。根据从 Gibbs 自由能曲线建立相图的两条基本原理, 就可以解释图 1 所示的相图和自由能组分图。这两条基本原理即是: (1) 在温度、压力和组分不变条件下, 某一系统

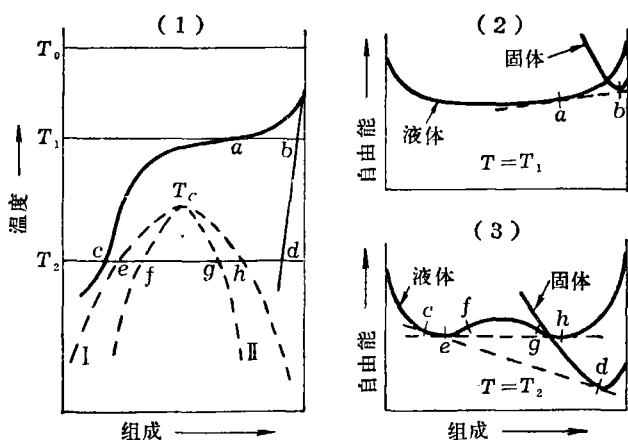


图 1 二元相图及自由能组成图

最稳定的组态是具有最小 Gibbs 自由能的组态。(2) 与固相成平衡的液相组成可用连接固相的自由能值而切于液相曲线的那根直线的切点来确定。

图 1 (1) 表示一个在液相线下方存在有亚稳不混溶区间的相图。图 1 (2)、(3) 分别是不同温度的自由能组分图。在温度 T_1 , 液体的自由能曲线低于混合组元的曲线, 而是凸向组成轴。根据第一条基本原理, 由于液体的自由能低于未混合组元的自由能, 因而对任何组成的单相液体比该组成不混合组元的液体更稳定。换句话说, 也就是不会分相。随着温度的降低(T_2), 液体的自由能快速上升。由于固体具有较小的熵, 其自由能上升较慢。当温度降低到临界温度以下, 为了表明两组元之间的有限不混溶性, 也

就是彼此之间有部分互溶。根据第一条基本原理,自由能组分曲线必须既有凹向组成轴又有凸向组成轴的部分,如图1(3)所示。根据第二条基本原理,切于液相和固相自由能曲线的切点分别确定了成平衡的液体和固体的组分。切于液相自由能曲线的双切点确定了成平衡的液体的组分。

Cahn 和 Charles^[10] 首先把 Gibbs 关于二元系统液相稳定性的必要条件的规范应用到非晶态系统中。显然, $(\partial^2 G/\partial C^2)_{T,P}$ 即成为一个控制表示式,它可以有以下三种情况:若此值为正,即 $(\partial^2 G/\partial C^2)_{T,P} > 0$,液相是稳定的或亚稳的;若此值为负,即 $(\partial^2 G/\partial C^2)_{T,P} < 0$,是不稳的;若此值为零,即 $(\partial^2 G/\partial C^2)_{T,P} = 0$,则表示上述两种情况的边界。在图1(3)中,液相的 $(\partial^2 G/\partial C^2)_{T,P}$ 在 ef 之间是正的,而在 f 时则等于零,从 f 到 g 是负的,而在 g 又等于零,同时从 g 到 h 则是正的。因此这一系统从 e 到 f 是亚稳的,从 f 到 g 是不稳的,而从 g 到 h 又是亚稳的。曲线在 e 和 h 以远两端具有 $(\partial^2 G/\partial C^2)_{T,P} > 0$,其液相对于相变是稳定的。

三、分相的动力学讨论及其形貌

根据目前所掌握的分相的动力学知识,非晶态物质中的分相机理大致可以分为早期阶段的成核生长和亚稳分解以及后期阶段的成核生长聚结和粗化。从热力学观点出发,可以从两个分相区来讨论它们的动力学问题。其一,即是 $(\partial^2 G/\partial C^2)_{T,P} > 0$ 的区域,对于无限小的成分起伏单相液体是亚稳的,第二相的生成要靠核的生成。其二,即是 $(\partial^2 G/\partial C^2)_{T,P} < 0$ 的区域,对于任何无限小的成分起伏单相液体是不稳的,分相是瞬时的、自发的。

1. 亚稳区

一般说来亚稳区的分相是靠成核生长机理来完成。如果在单相液体中不存在界面,一个核的形成必须消耗功以生成新的界面。在相界和亚稳极线区之间的过冷使得核达到一定的稳定的大小。形成功 W 可以从两相的性质和界面能的测量的计算得出。Hillig^[11] 指出形成功 W 是温度的灵敏函数。根据均匀成核形成功的公式,可以近似地认为 $W = K/\Delta T^2$, 式中 ΔT 为相界下的温度。因此,在相界上, W 将为无穷大,也就是说不会形成新相。随着温度的降低也就是过冷度的增加,形成功 W 快速下降有利于新相核的形成。

如果在单相液体中存在界面,只要这种界面为液相所润湿,而具有一定的接触角。核的形成功 W 仍以 $K_1/\Delta T^2$ 表示,只是 $K_1 < K$ 。

当冷却到接近亚稳极线区时,使亚稳液体变为不稳液体所需的一定起伏的性质发生了变化,第二相的核的形成不是液滴状而是一种成分的起伏。这种核的形成功在亚稳极线上降为零。因此在邻近相界线和亚稳极线之间即是简单成核理论的两种极限情况。

只要在亚稳极线区以上,当液体冷却到亚稳区即开始形成核,随后由扩散控制生长。新相生长速率也就是分相速率将取决于所形成核的数目和分布的方式。可以设想均匀分布的核和聚结成团的核对分相的速率是不会相同的。

2. 不稳区

当单相液体冷却得足够快,致使它通过亚稳区而没有明显的分相即进入亚稳极线区。它的分相特性发生了根本的变化,已经成核和正在生长的质点,现在停止生长而成为向外伸展

的正弦波成分变化的中心。在开始阶段只有振幅的增加，所形成的两相具有相互渗透的特征。它与成核生长所形成的新相不同。图 2 列举这两种机理所形成的分相的特征。

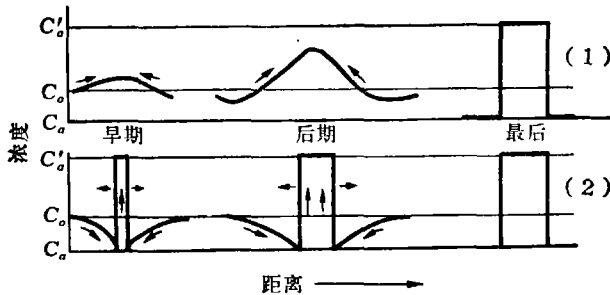


图 2 亚稳分解 (1) 和成核生长 (2) 机理之间浓度剖面演变示意图
(根据 Cahn)

由图 2 可见，某一系统在成核生长时，由于核的形成，使周围某一组元的浓度降低，因而这一组元即从邻近的高浓度区向这一低浓度区扩散，从而使大于临界尺寸的核长大。在亚稳分解时，由于浓度起伏，某一组元在高浓度区的浓度在第二相达到平衡成分之前一直不断增高，而周围浓度一直降低到分相完成后的平衡成分。其扩散方向均如图中箭头所示。如果把某一组元

由高浓度区向低浓度区的扩散叫正扩散，那末亚稳分解发生的扩散即叫做负扩散或者叫“爬坡”扩散。由于这两种分相机理不同，因而它们的形貌也不同。在恒温下成核生长随着时间的变化第二相的成分保持不变，在生长时两相具有明显的界面，而且在早期阶段，第二相呈低连接度的小球状。亚稳分解则不然，在平衡未达到之前，随着时间的变化，两相向两个极端成分持续变化，在早期阶段两相界面不明显，最后趋向明显，两相互成高度连接的“蠕虫”状。

Cahn 和 Charles^[10]曾讨论了玻璃中液相分离的亚稳分解的动力学。一种描述即是自单相区进行急冷，然后在亚稳极线区进行保温。在低于亚稳极线温度 10% 的过冷温度 ΔT ，起伏振幅会快速增加（典型的波长为 30 到 100 埃）。在这种条件下分解进行得非常快，即使在粘度相当大的情况下也会大大小于 1 秒。然而在更低的温度保温，由于扩散变慢以致不会出现分相。另一动力学描述即是从单相区连续急冷而没有保温。为了避免完全分相，如果熔体的扩散系数 D 为 10^{-19} 米²秒⁻¹，则冷却速率必须是 1°C 秒⁻¹；如果 D 为 10^{-16} 米²秒⁻¹，则需 1000°C 秒⁻¹。不同的冷却速率可以得到不同的分相结构。

必须指出单凭分相的形貌是不能作为分相机理的判据。Haller^[12]在研究碱金属硼硅酸盐熔体液-液不混溶微相重排动力学时，曾指出相互连接的分相结构也可能来自经典的成核生长机理。由于在分散液滴的液相分离系统中，它的表面自由能不是最小。它在热力学上是不稳定的，并且趋向于减小两不混溶相的界面。因此在低粘度熔体中即可能发生聚结。Haller 称之为分相的成核生长聚结机理。Hopper 和 Uhlmann^[13]支持 Haller 的见解，他们列举了四种聚结模型说明由成核生长的分散液滴在不太长的时间内可以相互聚结而没有 Goldstein^[14]所提出的质点间的干扰效应。

当基体相具有高度饱和时，在恒温下呈液滴状的第二相的生长是靠长距离的扩散进行的。液滴平均半径 \bar{r} 和时间的关系为 $\bar{r}^2 \propto t$ 。但当基体相的成分和液滴状第二相的成分接近平衡时，液滴的长大则是靠粗化来完成。这时大液滴的生长则是靠较小液滴的溶解。液滴平均半径随着时间的增加有如下的关系式

$$\bar{r}^3 - \bar{r}_0^3 = \left(\frac{8}{9}\right) \left(\frac{\sigma}{RT}\right) DC_m V_m^2 t$$

式中 \bar{r}_0 为粗化开始时液滴的平均半径, σ 为界面自由能, D 为扩散系数, C_m 为基体中溶质的平均浓度 (克分子米⁻³), V_m 为液滴相的克分子体积。单位体积内液滴的数目随着时间的增加而减少, 其关系式为 $N_V \propto t^{-1}$ 。

值得指出的是系统的成分是决定分相结构的一个重要因素。Seward III 等^[14]在研究 BaO-SiO₂ 系统分相时, 发现随着成分的变化可以得到不同的分相结构。当成分为 0.04BaO-0.96SiO₂ 时, 它处于混溶区间的高 SiO₂ 区, 其中一相具有小的体积分数, 则呈液滴状; 当成分为 0.1BaO-0.9SiO₂ 时, 它处于混溶区间的中部, 则两相都具有高的体积分数, 互成高度连接的结构, 当成分移向混溶区间的另一边, 即富 BaO 的一边 (0.24BaO-0.76SiO₂) 其中一相又具有小的体积分数, 结构又变成液滴状。

其结果表示在图 3 中并给出分相形貌的示意图。

在一般情况下, 我们观察到的是一种液滴相分布在另一均匀的基体中。但在有些系统中可以观察到三种以上微相的存在, 如在 BaO-B₂O₃-SiO₂ 系统中竟存有 6 种微相结构。

众所周知, 液相线下的不混溶区间照例出现在相图中两个稳定化合物之间。如果冷却速率足够慢, 分离的两相组分可以非常近似于两个固定化合物的组分。如果速度非常快, 这种相似程度就要差一些。但不管怎样, 分离的两相组分总是分别趋向于两个稳定化合物的组分。趋向的程度决定于熔体的过冷速率。

试验表明硼酸钙玻璃中的 Ca 总是富集在液滴中, 而且组分的分布接近平衡状态。这就说明含两组分的分相玻璃则各自在微相中富集。这种事实使我们考虑到第三元素 (Co, Ni, Cu 以及其它着色离子) 加入后的分配问题。这个问题与发展滤色玻璃、激光玻璃、光敏玻璃、光色玻璃、微晶玻璃都有极重要的关系。电子显微镜和微区分析实验证明所有第三元素的加入都差不多 100% 富集在微相液滴中, 而不是在基体玻璃中。最熟知的例子就是高硅氧玻璃的铁含量总是富集在钠硼相中, 所以才有可能将铁和钠硼一起沥滤掉而使最后产品中的含铁量极微。

Vogel^[6] 近来根据时至今日对玻璃分相所得到的大量实验结果, 得出如下的结论性意见:

1. 包含简单组成 (SiO₂, P₂O₅, B₂O₃, GeO₂, BeF₂), 也就是只含有玻璃形成体的玻璃熔体照例形成均匀的玻璃。它们的结构可用不规则网状结构描述。
2. 对应于一定的稳定的化合物, 也就是只含一种简单的结构单元的组分的玻璃熔体也形成均匀的玻璃。
3. 所有在两个稳定化合物之间的成分的玻璃熔体都或多或少地趋向于分相。这种趋势主要取决于熔体中阳离子场强之差, 不同组分的微相间的界面能以及由不同结构单元所占有的容积。

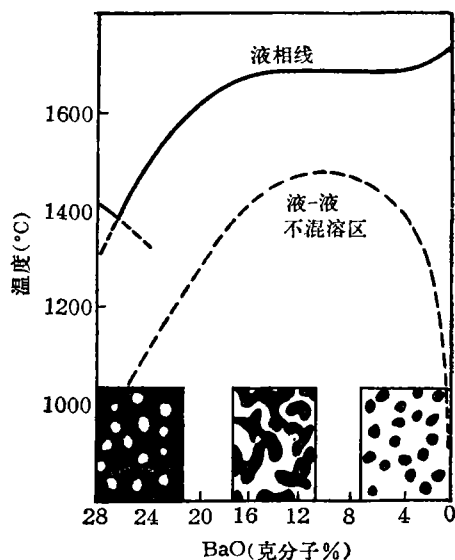


图 3 钡硅酸盐相图及其不混溶区间

4. 根据它们在总体积中所占有的分数, 两个初相的任一个都可以是液滴相或基体相。只要熔体具有相等的过冷程度, 在达到最大分相时都可以形成连接结构。

5. 二元系统的微相的化学成分趋向于稳定的化合物, 趋向的程度取决于过冷度或者是结构单元的稳定性, 因此分别取决于化学键。

6. 在能分相的玻璃系统中所加低浓度的组分(即第三元素)对所存在的微相中的分布不是统计的。根据过冷度, 所加组分差不多 100% 富集在微相中, 贡献着最好的配位几率, 就是说高电荷的阳离子常常富集在富阴离子相中。在均匀的基体玻璃中所加组分的分布则是统计的。

四、分相对非晶态物质性能的影响

研究非晶态物质的分相和性能之间的关系不仅可以帮助我们更好地理解玻璃的性能, 而且可以使我们进一步认识分相过程的规律性。由于分相和它的形貌差不多对所有的性能都发生或大或小的影响, 所以吸引了人们的极大重视进行了大量的工作。根据现有资料可以把分相对性能的影响分成三类:

1. 分相对具有迁移特性的性能的影响 凡是与迁移特性有关的性能如粘度、电阻、化学稳定性、 T_{13} (粘度为 10^{13} 泊的温度)等都与玻璃的分相及其形貌有很大的关系。Мазурин 和 Порай-Кожич^[15] 曾用图解表示粘度、电阻、化学稳定性以及 T_{13} 随着分相形貌的变化而变化。图 4 横座标表示分相形貌变化的情况, 图中黑色部分表示高粘度相、高电阻相或化学稳定相的部分。当这些相成为液滴状, 则整个玻璃呈现较低的粘度, 低的电阻或化学不稳定的性能。当这种分散相逐渐过渡为连接相, 玻璃的性能则由低粘度、低电阻, 或化学不稳定的转变为高粘度、高电阻或化学稳定的。换句话说, 也就是这些性能是取决于分相玻璃的连接相。Li 和 Uhlmann^[16] 在研究 $0.14\text{Na}_2\text{O} \cdot 0.86\text{SiO}_2$ 的流动行为时, 结合电子显微镜的观察也得出同样结果。玻璃的粘度和电阻主要取决于连接相是富硅相还是富碱相。

具有两相相互连接形貌的粘度与在测量时的时间有着极大的关系。Simmons^[17] 在研究钠硼硅酸盐玻璃和测量时间的关系时获得如下的结果。图 5 表示在 600°C 用玻璃丝伸长法测

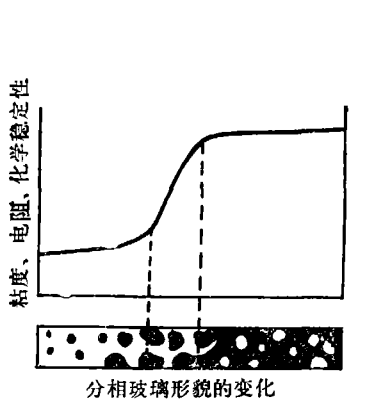


图 4 分相及其形貌对性能影响的示意图

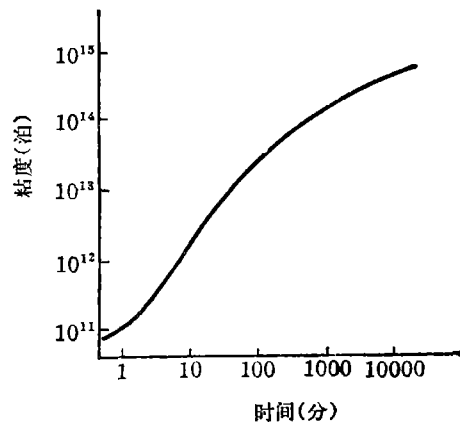


图 5 在 600°C 测量时的粘度-时间关系

量粘度所得的结果。随着时间的增长,粘度要增加4个数量级之多。作者指出这些结果是由于在测量过程中发生了粗化过程而使两相成为相互连接相。在长时间测量后出现的平衡阶段是由于分相过程最后达到平衡。

2. 分相对具有加和特性的性能影响 这些性能包括密度、折射指数、膨胀系数、弹性模量及强度等。玻璃的分相及其形貌对这些性能有影响,但不象第一类性能那样大和有一个简单的规律。Shaw和Uhlmann^[18]指出在一个系统的分相区,以密度对成分(重量%)作图可以得到一正曲率的曲线,他们即用这一规律,预言某些玻璃系统可能存在的分相范围。后来Topping等在研究PbO-GeO₂-SiO₂及PbO-GeO₂系统玻璃时也发现在分相区的密度和折射指数对组分作图具有同样的情况。这就证实Shaw等的推断。

分相玻璃的膨胀系数主要取决于整个玻璃的成分,同样也取决于相的体积分数,而与分相玻璃的形貌则关系较小。如Redwine和Field^[19]在研究钠硅酸盐玻璃的显微结构对其物理性能影响的工作中曾得出了上述的结果。图6所示四条膨胀曲线,代表着不同成分和不同热处理情况的四个样品:曲线1为含Na₂O 17.6(克分子%)的退火玻璃的热膨胀曲线,它表征着不分相的均匀玻璃和具有液滴相的分相玻璃的热膨胀行为。曲线2为含有Na₂O 14.6,曲线3为含有12.6,曲线4为含有7.2的钠硅酸盐玻璃的热膨胀曲线。这些玻璃都曾在600°C经过8小时保温的热处理,都是具有发展得很好的连接相的分相玻璃。图中所示曲线的热膨胀逐渐减小是由于Na₂O的含量逐渐降低。曲线2~4表征着具有连接相的分相玻璃热膨胀行为。它们在转化温度以上的膨胀行为和曲线1

有明显的差别。如果对同一组分的玻璃来讲,它的分相形貌对热膨胀影响很小或几乎没有影响,而对软化温度则影响很大。以Na₂O为14.8(克分子%)玻璃为例:具有均匀单相结构的退火玻璃在室温到350°C这段范围的膨胀系数为83.2,其软化温度为530°C,而在680°C热处理4小时并具有呈液滴状分相的形貌以及在600°C处理8小时具有连接相形貌的膨胀系数分别为83.6和83.2,软化温度分别为510°C和665°C。可见同一成分不同形貌的三个样品在膨胀系数上几乎看不到差别,而在软化温度上则相差达130°C之多。

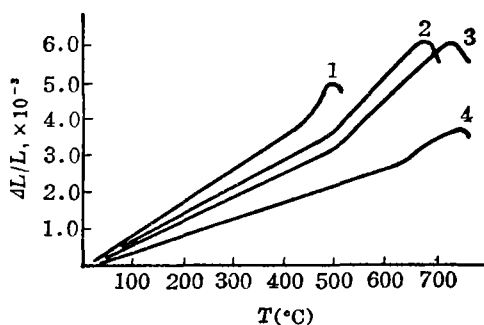


图6 成分和热处理对膨胀的影响

3. 分相及其形貌对转化温度的影响 在冷却速率恒定时,可以把转化温度 T_g 看作一种物质从过冷液体状态转变到玻璃态的这段温度范围的中部,前者的特征是原子或离子的排列随着温度的变化而变化,后者则无这种变化。而玻璃的转化温度和玻璃的粘度都是反应玻璃在一定温度下原子或离子排列的速率的度量。一般情况下,玻璃在转化温度时的粘度变化不是很大,而且和玻璃的组成关系也不是很大的。对大多数玻璃来讲对应于转化温度的粘度 η_{T_g} 约在 $10^{12.9}$ 到 $10^{13.6}$ 泊之间变化。根据前面的讨论,分相玻璃的形貌对粘度的影响是非常大的,粘度是随着分相玻璃中高粘度相是连接相还是分散相而发生变化。其情况已如图4所示。但对 T_g 来讲既与低粘度相有关,又与高粘度相有关,特别是当高粘度相是连接相时。Мазурин等^[20]在研究分相的铅硼酸盐玻璃时曾找到两个转化温度,其结果见图7。曲线1

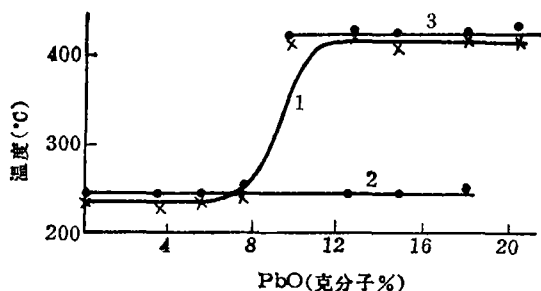


图 7 分相的铅硼酸盐玻璃的组成与性能的关系
1— T_{13} ; 2— T_g (低粘度相); 3— T_g (高粘度相)

量的增加可以明显地看到双转化温度(图9)。他们并用透视电子显微镜观察到这种玻璃的分相。可见,玻璃的转化温度可以用许多物理性能的温度系数来测定。双转化温度或三转化温度又标志着玻璃的分相。用膨胀法测量双转化温度往往是很方便的,但对有些玻璃系统因受软化温度的干扰往往测不出它在高温出现的转化温度。

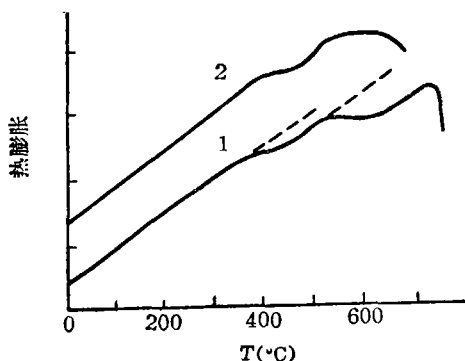


图 8 表示分相的铅硅酸盐玻璃的两个转化温度(10PbO·20GeO₂·70SiO₂)

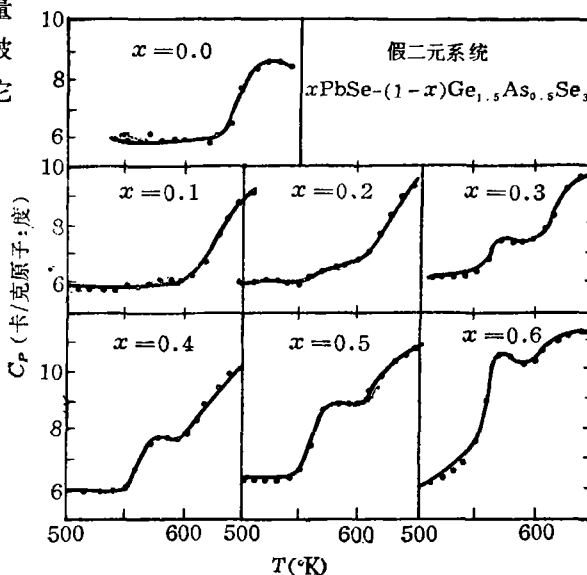


图 9 PbSe-Ge_{1.5}As_{0.5}Se₃玻璃在转化区的热容温度曲线

五、非晶态物质的分相与晶化的关系

尽管近年来有很多人在进行非晶态物质的分相与晶化之间的关系的研究,但他们之间的关系还不是很清楚。很多人发现在某些玻璃系统中分相总是发生在晶化的成核之前,因而认为分相促进玻璃的晶化并且提出很多设想以解释它们之间的关系^[23]。综合起来有如下几种可能的作用:

1. 分相为玻璃晶化的成核提供一种驱动力,而这是单相液体所不具备的。这种可能性对于某些系统在一定的热处理条件下是存在的。Zarzycki^[24]在引用 Cahn^[25]的结果讨论了分相

为 T_{13} , 曲线 2 和 3 分别为低粘度相和高粘度相的 T_g 。

Topping^[21]等在PbO-GeO₂-SiO₂系统中也发现两个转化温度,他们是从膨胀曲线上观察到的。图8所示两根膨胀曲线已明显看到双转化温度的现象,他们并指出在软化温度区出现的平台段也是玻璃分相的一个特征。Moynihan^[22]等在测定 $x\text{PbSe}-(1-x)\text{Ge}_{1.5}\text{As}_{0.5}\text{Se}_3$ 系统玻璃的热容和温度的关系时,也发现随着 PbSe 含

与晶化成核的关系。图10表示由于分相给予稳定相析晶的热力学解释。从图中可看出组分 C_0 要从亚稳液相 C 中析出固相 C_s 是不可能的,因为它要增加自由能 A_1B 。如果亚稳相 L 分离成平衡的两液相,由于降低自由能 A_2B 则使 C_s 的析出成为可能。这种机理特别适用于析出的固相的成分与分离相的成分有很大差别的情况。

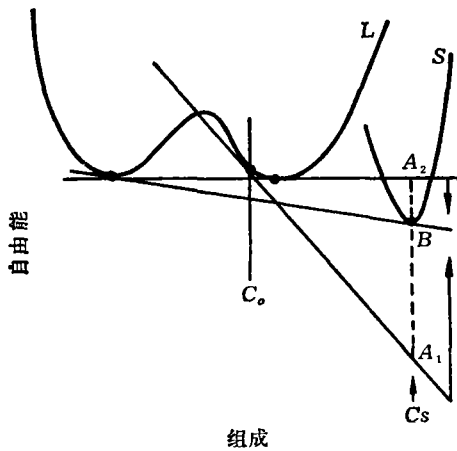


图 10 固相热力学位垒的变化

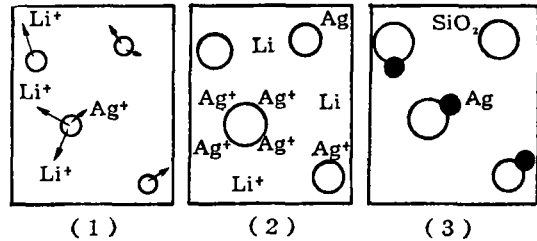


图 11 分相促进Ag晶核生成的过程

2. 由于分相所产生的界面为晶相的成核提供有利的成核位。在一般情况下没有观察到这种晶相成核机理。这可能是由于两液相之间的界面能是很小的。Hammel^[26]测量了 $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 系统两液相界面能小于5尔格/厘米²,而通常晶相和液相之间的界面能则为50~200尔格/厘米²,因此似乎很难指望两液相的界面可作为晶相成核的有利的成核位。

但在有些情况下,也确实可以看到分相促进成核,而且可以观察到新生相是发生在一相的表面。Bando^[27]等指出在含0.1% (重量)的 Ag_2O 的 $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2.6\text{SiO}_2$ (克分子)系统中,Ag的成核就是发生在富硅相的界面上。他们认为 Ag^+ 离子在玻璃结构中具有和 Li^+ 相似的改良剂行为。当这种玻璃在转化温度以上加热,则分成富硅相和富锂相。因此所有改良剂离子都将从富硅相中分出来,如图11(1)。因为 Ag^+ 离子较之 Li^+ 离子具有较大的质量和较高的极化力以及有更强的共价性,它将和 SiO_4 四面体的氧离子结合更紧。因此 Ag^+ 离子从富硅液滴相中扩散到基体相中的速率较之 Li^+ 离子要小。当玻璃分相时,富硅液滴表面的 Ag^+ 离子较 Li^+ 离子则有较高的浓度,如图11(2)。根据Nakagawa^[28]等的结果,即是在含有大量 TiO_2 的 $\text{LiO}_2-\text{SiO}_2$ 玻璃中,钛酸锂的晶体的形成往往发生在富 SiO_2 液滴相的周围。液滴相的表面即作为非均匀成核位。因此Bando等认为,与上述情况相同也可在富 SiO_2 液滴相的表面上, Ag^+ 离子经过还原(Ag^0)逐渐聚合而形成晶核,如图11(3)所示。

3. 由于分相导致两液相之一相具有较母相(均匀相)明显大的原子迁移率,即使在很大的过冷区域内。这种高的迁移率能够促使系统均匀成核,而在母相中在这种温度下只可能有非均质成核。根据这些考虑,在某些系统中,分相对促进晶相成核所起的主要作用可能就是形成具有高的原子迁移率的分散相。这种分散相可能是低粘度相,也可能是高粘度相^[29]。如果大小为3纳米直径的高粘度分散相悬浮在低粘度相基体中,(在很多微晶玻璃系统中 β 石英固溶体往往是初晶相)于是这种分散的液滴相的1/5的分子将处在液滴的表面层,而较易于改变它的结构。当外层结构改变后又促使下一层较易地改变结构,因此将大大

加速改变为晶相结构的整个速率。虽然在分离相内部的晶体成核也可能是非均质成核,但在有相当高的分子迁移率的区域仍然是重要的。

4. 由于分相使作为晶核剂加入的成分富集在两相中的一相中,然后由它从液相转变为晶相,而起晶核的作用。从下面所说的一些工作中可看出这种情况的一般作用。

关于某些氧化物如 TiO_2 、 ZrO_2 和 P_2O_5 对玻璃晶化成核的作用也还不是很清楚的。就拿含 TiO_2 的铝硅酸盐来说, TiO_2 究竟是起促进分相的作用,还是起形成一种特殊含钛的相的作用,也还是值得研究的问题。Dohesty^[30]等在研究9608微晶玻璃时,发现含 TiO_2 和不含 TiO_2 的相同成分的玻璃在熔制后的冷却过程中都分相,其大小约为50埃。但含 TiO_2 (4.75%)玻璃经热处理后最初出现 $\text{Al}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 的晶核,其大小约为50埃,继续热处理即可制得含 β 锂霞石的微晶玻璃,最后转变为含 β 锂辉石和少量金红石的微晶玻璃。而不含 TiO_2 的同成分玻璃在冷却过程中虽然也分相,但继续加热,这种玻璃只能表面析晶,一直到 TiO_2 的含量增加到2.5%时,才开始整体析晶。也只有在这时才发现有钛酸铝的形成。而这些晶核形成总是正好在锂霞石晶体出现之前。因此,可以认为 $\text{Al}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 晶核的形成无疑受到玻璃分相的影响,而且分相玻璃中的一相应是富钛相,在热处理过程中即形成晶核。这从透视电子显微镜的观察中也得到支持。

Neilson^[31]在研究 SiO_2 - Al_2O_3 - MgO - ZrO_2 系统的成核和晶化行为时,根据小角X衍射(SAXS)分析说明在有些玻璃中形成富 ZrO_2 的范围约为50埃的微区。在850°C不同时间的热处理过程中,范围虽未增大,但 ZrO_2 的浓度增加。可以认为含有足够量的 ZrO_2 的微区可能就是高温石英析出的晶核。在有些玻璃中也析出 ZrO_2 晶体,但可以认为它对高温石英的析出不起主要作用,不是这种玻璃晶化起决定性的成核步骤。

从上面这些事例来看,作为晶核剂引入到玻璃中的组分往往富集在分相玻璃的一相中。这些组分富集到一定的程度,促使这些微区(50埃)由非晶态转化到晶态,而起晶核的作用似乎是十分明显的。但是也还有些问题没有说清楚,如 TiO_2 和 ZrO_2 的联合作用以及在玻璃晶化成核之前玻璃分相的精细结构也缺少明显的论证。

对于不含晶核剂的 Li_2O - SiO_2 系统曾进行了大量的研究,但对分相与晶体成核之间的关系也没有得出多少肯定的意见。有些工作^[32,27]认为分相对晶体成核起非常明显的作用。但有些工作^[28,33]又没有得出明显的结论。一些含有各种晶核剂的 Li_2O - SiO_2 玻璃的晶化行为的研究同样没有给出关于这些晶核剂所起的明确作用。

关于分相对晶体生长的许多研究工作同样给出相互矛盾的结果。Harper^[33]的结果认为玻璃分相改变了晶体生长速率。Tomozawa^[34]指出玻璃的分相改变了晶体生长活化能。没有分相的玻璃具有较高的晶体生长活化能(82.5千卡/克分子),而分相玻璃的晶体生长活化能则较低(54千卡/克分子)。但另外一些工作又认为分相对晶体生长动力学没有影响。

总之,分相和晶体成核生长之间的关系是十分复杂的问题,而且又是十分不清楚的问题。把分相看作是促进非晶态向晶态转化的一个过程。看来,对它的深入研究就显得特别重要。

参 考 文 献

- [1] J.W.Greig, *Amer.J.Sci.*, **13** [74]133(1927).
- [2] J.W.Cahn, *Acta Metall.*, **9** [9]795(1961), **10** [3]179(1962).
J.Chem.Phys., **42** [1]93(1965).
- [3] 秦晨、闵嗣桂, 硅酸盐学报, **5** [1]26(1966).
- [4] 李家治, 科学通报[11]986(1965).
- [5] D.R.Uhlmann, A.G.Kolbeck, *Phys.Chem.Glasses*, **17** [5]146(1976).
- ✓ [6] W.Vogel, *J.Non-Cryst.Solids*, **25** [1~3]172(1977).
- [7] R.Roy, «Advances in Nucleation and Crystallization in Glasses», 51(1971).
- [8] J.W.Gibbs, *Collected Works*, Vol.2, 105(1948).
- [9] 孙天铎, 新金属材料[5、6]114(1975).
唐与湛、齐凤春、康振川, 金属材料研究, **3** [1]98(1975).
王竹溪, 金属材料研究, **3** [4]533(1975).
- [10] J.W.Cahn, R.J.Charles, *Phys.Chem.Glasses*, **6** [5]181(1965).
- [11] W.B.Hillig, «Symposium on Nucleation and Crystallization in Glasses and Melts», 78(1962).
- [12] W.K.Haller, *J.Chem.Phys.*, **42** [2]686(1965).
- [13] R.W.Hopper, D.R.Uhlmann, *Discuss.Faraday Soc.*[50]206(1970).
- [14] T.P.Seward III, D.R.Uhlmann, D.Turbull, *J.Amer.Ceram.Soc.*, **51** [5]278(1968).
- [15] O.B.Мазурин, Е.А.Порай-Кюшиц, *Изв.АН СССР, Неорг.мат.*, **10** [4]770(1974).
- [16] J.H.Li and D.R.Uhlmann, *J.Non-Cryst.Solids*, **3** [2]205(1970).
- [17] J.H.Simmons, P.B.Macedo, A.Napolitano and W.K.Haller, *Discuss.Faraday Soc.*[50] 155(1970).
- [18] R.R.Shaw, D.R.Uhlmann, *J.Non-Cryst.Solids*, **1** [6]474(1969).
- [19] R.H.Redwine, M.B.Field, *J.Mater.Sci.*, **3** [4]380(1968).
- [20] O.B.Мазурин, Ч.П.Роскова, В.П.Клюнов, *Discuss.Faraday Soc.*[50]191(1970).
- [21] J.A.Topping, P.Fuchs, M.K.Murthy, *J.Amer.Ceram.Soc.*, **57** [5]205(1974).
- [22] C.T.Moynihan, P.B.Macedo, I.D.Aggarwal and U.E.Schnaus, *J.Non-Cryst. Solids*, **6** [4]322(1971).
- [23] D.R.Uhlmann, *Discuss.Faraday Soc.*[50]233(1970).
- [24] J.Zarzycki, *Discuss.Faraday Soc.*[50]122(1970).
- [25] J.W.Cahn, *J.Amer.Ceram.Soc.*, **52**, 118(1969).
- [26] J.J.Hammel, *J.Chem.Phys.*, **46** [6]2234(1967).
- [27] Y.Bando, R.Kiriyama, *J.Non-Cryst.Solids*, **18** [1]119(1975).
- [28] K.Nakagawa, T.Izumitani, *Phys.Chem.Glasses*, **10**,179(1969).
- [29] T.I.Barry, *Discuss.Faraday Soc.*[50]234(1970).
- [30] P.E.Doherty, D.W.Lee, R.S.Davis, *J.Amer.Ceram.Soc.*, **54** [1]77(1971).
- [31] G.F.Neilson, «Advances in Nucleation and Crystallization in Glasses», 83(1971).
- [32] M.Tomozawa, *Phys.Chem.Glasses*, **13** [6]161(1972).
- [33] H.Harper, P.F.James, P.W.Mcmillan, *Discuss.Faraday Soc.*[50]206(1970).
- [34] M.Tomozawa, *Phys.Chem.Glasses*, **14** [6]112(1973).