

$\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 4\text{SiO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ 系微晶玻璃分相与析晶机理研究

李要辉¹, 梁开明², 成惠峰¹, 吴云龙¹

(1. 中国建筑材料科学研究总院, 北京 100024; 2. 清华大学 材料科学与工程系, 北京 100084)

摘 要: 采用 Ta_2O_5 为晶核剂制备 $\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 4\text{SiO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ 微晶玻璃, 并研究其分相、析晶机理, 构建晶化模型. 结果表明 Ta_2O_5 能有效促进玻璃的体积析晶, 获得了晶粒尺寸为 50nm 的精细组织. 非等温动力学计算显示随 Ta_2O_5 含量增加, 析晶活化能降低, 析晶指数增加, 析晶动力学参数 $K(T_p)$ 作为析晶判据更为合理. 研究发现, LAST 玻璃冷却时因亚稳分解导致互锁分相, 形核前期又借助成核生长机制发生微滴分相, 晶体生长则在继承亚稳分相形貌基础上发生“他形”析晶. 最终构建了 LAST 微晶玻璃的晶化模型.

关 键 词: 锂铝硅微晶玻璃; Ta_2O_5 ; 分相; 析晶机制

中图分类号: TQ171

文献标识码: A

Phase Separation and Crystallization of $\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 4\text{SiO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ Glass-ceramics

LI Yao-Hui¹, LIANG Kai-Ming², CHENG Hui-Feng¹, WU Yun-Long¹

(1. China Building Material Academy, Beijing 100024, China; 2. Department of Materials and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, china)

Abstract: $\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 4\text{SiO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ glass-ceramics were prepared with Ta_2O_5 as nucleating agent, and the phase separation and crystallization mechanism were investigated. The results show that addition of Ta_2O_5 promotes internal crystallization effectively, which result in fine-grained microstructure with dimension of 50nm. The non-isothermal crystallization kinetics indicates that the crystallization activation energy decrease and crystallization index increase apparently with increasing amount of Ta_2O_5 , the parameter of $K(T_p)$ is recommended as a better crystallization criterion. It is considered that spinodal decomposition occur primarily and result in an interlocking phase separation on cooling of glass, metastable droplet phase separate by nucleation and growth mechanism upon reheating process, then, “anhedral” crystallization takes place and inherits the morphology of the original phase separation. Consequently, the crystallization model of LAST glass-ceramics is put forward successfully.

Key words: lithium aluminosilicate glass-ceramics; Ta_2O_5 ; phase separation; crystallization mechanism

$\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ (LAS) 系微晶玻璃具有极低甚至接近于零的热膨胀系数和优异的透光性能, 广泛用于制造耐热炊具以及精密光学器件, 多年来备受关注^[1-3]. 通过添加适当的晶核剂和热处理后, LAS 微晶玻璃可生成 β -石英固溶体和 β -锂辉石固溶体两种主晶相, 得到均匀致密的组织结构^[4-5]. 研究认为, 四配位 $[\text{TiO}_4]$ 和低温稳定的六配位状态 $[\text{TiO}_6]$ 结构上的差别会引起玻璃析晶过程中发生分相, 形成大量的富钛微晶作为 β -石英固溶体的非均匀形核核心,

促进玻璃晶化^[6-9]. 尤其是采用 $\text{TiO}_2\text{+ZrO}_2$ 复合晶核剂时 ZrTiO_4 晶核密度可达 $10^{16}\sim 10^{17}/\text{mm}^3$, 更易于获得晶粒细小、结构均匀的精细组织, 制备高透明 LAS 微晶玻璃. 此外, 为改善 LAS 系微晶玻璃的熔制性能, 调节其热膨胀系数, 常加入少量的碱金属、碱土金属氧化物, 化学组成表示为 $\text{Li}_{2-2(u+v)}\text{Mg}_u\text{Zn}_v\text{O}\cdot n\text{Si}_{1-2w}\text{Al}_w\text{P}_w\text{O}_2$, 其中 n 值为 4~10, $u+v<1$, $w<1/2$.

Ta_2O_5 作为玻璃形成氧化物常应用于制备光学

玻璃^[10], 但将 Ta_2O_5 用作晶核剂来制备微晶玻璃的研究却非常少. 1989 年 Hsu 等^[11]通过对比 Ta_2O_5 和 TiO_2 在 $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ 玻璃系统中的析晶作用, 认为 Ta_2O_5 可以作为一种有效晶核剂. Donald 等^[12]对 $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{ZnO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{Ta}_2\text{O}_5$ 玻璃析晶研究也证实了 Ta_2O_5 具有改善玻璃析晶的作用. 目前, 仅有 Hsu 等^[11]的工作涉及到 $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{Ta}_2\text{O}_5$ (LAST) 系微晶玻璃, 尚未有针对以 Ta_2O_5 为晶核剂的 LAS 微晶玻璃的分相机理、析晶机制、组织结构和性能的系统研究. 作者前期研究发现^[13], Ta_2O_5 可作为一种有效晶核剂制备无色透明的 LAS 基微晶玻璃. 本工作以 Ta_2O_5 为晶核剂制备 LAS 系微晶玻璃, 研究不同 Ta_2O_5 添加量对 LAS 微晶玻璃的晶化行为、主晶相类型以及组织结构的影响, 系统分析 LAST 微晶玻璃的分相、析晶机制以及晶体生长模型, 为 Ta_2O_5 晶核剂的成功应用提供理论基础.

1 微晶玻璃的制备及表征方法

为避免其它氧化物对析晶机制的影响, 基础玻璃成分接近 β -锂辉石($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$) 整比化合物, 添加不同比例的 Ta_2O_5 作为晶核剂, 不同 LAST 玻璃的成分如表 1 所示. 玻璃原料采用化学纯粉末试剂, Li_2O 以碳酸盐形式引入, 其余均为氧化物, 经精确称量后将配合料充分研磨混匀, 放入氧化铝坩埚, 在马弗炉中 $1550 \sim 1600^\circ\text{C}$ 熔化 $3 \sim 5\text{h}$ 制得均匀澄清的玻璃熔体. 将熔融好的玻璃液倾倒在预热的铁板上, 经退火降至室温, 得到基础玻璃, 热处理后制得微晶玻璃样品.

将基础玻璃粉在 NETZSCH 公司 STA 409 PC 同步热分析仪上进行差热分析(DTA), 升温速率为 $5 \sim 20^\circ\text{C}/\text{min}$, 温度测定范围为 $30 \sim 1100^\circ\text{C}$. 利用 Rigaku D/Max-2500 衍射仪对各粉末样品作 X 射线衍射分析(XRD), 电子束加速电压和电流分别为 40kV 和 200mA , 扫描速度为 $6^\circ/\text{min}$, 步长 0.02° , 铜

表 1 LAST 系列微晶玻璃的化学组成(wt%)
Table 1 Composition of LAST glass-ceramics (wt%)

Sample	Li_2O	Al_2O_3	SiO_2	Ta_2O_5	
				mol%	wt%
LAST0	8.10	27.40	64.50	—	—
LAST2	6.99	23.96	56.35	2.0	12.70
LAST4	6.19	21.15	49.77	4.0	22.89
LAST6	5.50	18.84	44.29	6.0	31.28

靶. 微晶玻璃样品经研磨抛光后, 在 2% HF 溶液中侵蚀 60s , 喷金处理后, 采用热场发射 LEO-1530 型扫描电镜(SEM)观察微晶玻璃的组织形貌, 并测定不同微区内的元素分布情况.

2 LAST 微晶玻璃的晶化行为分析

2.1 DTA 分析

无晶核剂的 LAST0 玻璃在 1000°C 以上才出现微弱且较宽的放热峰, 图 1 为三种 LAST 基础玻璃在不同升温速率时的 DTA 曲线, 当 $2\text{mol}\%$ 的 Ta_2O_5 加入后, LAST2 玻璃晶化峰的强度和尖锐程度增加, 晶化峰值温度 T_p 降低约 100°C . 对应玻璃相向 β -石英固溶体转变, LAST4、LAST6 玻璃的 DTA 曲线均显示出显著的晶化放热峰, 且随 Ta_2O_5 含量增加, 放热峰的半高宽减小, 强度增加. 上述结果表明, Ta_2O_5 的加入显著降低了 LAS 玻璃的析晶温度, 有效地促进了玻璃相向 β -石英固溶体相的转变, 并可能使析晶速率增大. 因此, 利用 Ta_2O_5 作为晶核剂是可行的.

2.2 XRD 物相分析

图 2 为 LAST 玻璃不同温度热处理 1h 后的 XRD 物相分析结果, 由图可见随 Ta_2O_5 含量的变化, 主晶相的析出温度以及次晶相的类型均不相同. LAST2 玻璃在 $900^\circ\text{C}/1\text{h}$ 热处理后仍保持透明的玻璃态, 温度升高到 1000°C 时析出 β -石英固溶体、 β -锂辉石固溶体和 AlTaO_4 三种晶相. LAST4 玻璃在

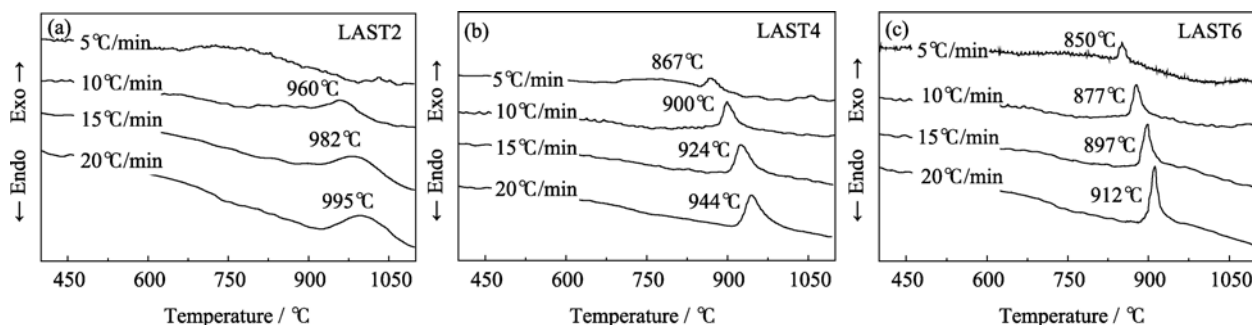


图 1 不同 Ta_2O_5 含量的 LAST 玻璃的 DTA 曲线, 升温速率 $5 \sim 20^\circ\text{C}/\text{min}$

Fig. 1 DTA curves of LAST glasses with different contents of Ta_2O_5 at heating rate of $5 \sim 20^\circ\text{C}/\text{min}$

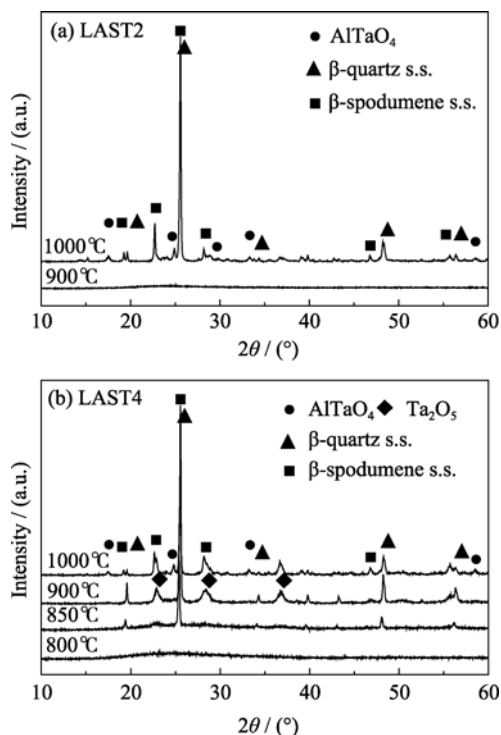


图 2 LAST 玻璃在不同温度晶化处理 1h 后的 XRD 图谱
Fig. 2 XRD patterns of the LAST glasses crystallized at different temperatures for 1h

850℃ 热处理后的主晶相为 β -石英固溶体, 22.8°, 28.3° 和 36.7° 处较宽线形的衍射峰属于 Ta_2O_5 晶相. 在 1000℃ 保温晶化 1h 后, 部分 β -石英固溶体转变为 β -锂辉石固溶体, 伴随 Ta_2O_5 相的减少, 形成 AlTaO_4 次晶相.

利用谢乐方程计算 LAST4 微晶玻璃的平均晶粒尺寸^[13], β -石英固溶体和 Ta_2O_5 晶相的晶粒尺寸随晶化温度变化介于 50~70 nm 和 7~15 nm 之间. 分析认为, XRD 检测到的 Ta_2O_5 晶粒是由富集在残余玻璃相或晶界处的钽元素形成, 随热处理温度升高或保温时间延长, β -石英固溶体晶粒长大, 更多的钽元素经扩散作用从玻璃基体中排除并在晶界富集, 导致更多 Ta_2O_5 析出和晶粒的长大.

2.3 SEM 组织结构研究

图 3 为 LAST2 玻璃经过 1000℃/1h 热处理后的 SEM 照片, 可见 LAST2 玻璃发生了表面析晶, 块状样品表层和内部的析晶特征有明显的差异. 在较高的温度下晶化时, β -石英固溶体首先从样品表面开始形核并向内部生长, 如插图所示在表层内部较大区域形成的枝状结构, β -石英固溶体晶粒为直径 50nm, 长约 1~2 μm 的纤维结构, 并沿着特定的角度呈定向分布. 综上可知, Ta_2O_5 含量较少的 LAST2 玻璃的析晶机制为表面析晶, 晶体生长呈现为二维生长模式.

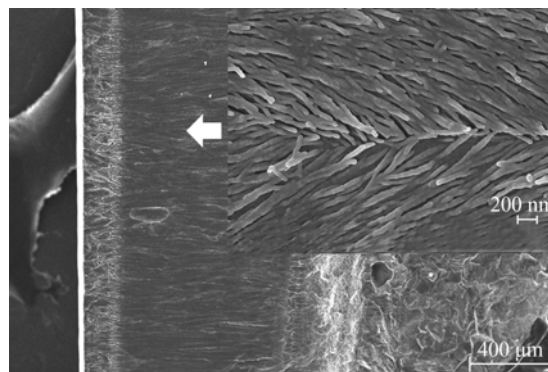


图 3 LAST2 玻璃在 1000℃ 晶化 1h 后的 SEM 照片
Fig. 3 SEM image of LAST2 glass-ceramics crystallized at 1000℃ for 1h

图 4 为 LAST4 玻璃在不同温度保温晶化 1h 后的 SEM 照片. 850℃ 晶化后(图 4(a))观察到大量细小的 β -石英固溶体晶粒, 由于残余玻璃相较多, 经 HF 酸腐蚀后晶粒界面模糊, 900℃ 晶化后得到致密等轴状晶粒, 晶粒尺寸约为 50 nm, 结晶度较高, 如图 4(b)所示. LAST6 微晶玻璃的组织形貌与 LAST4 类似, 但有较明显的第二相颗粒析出. 因此, 4mol% Ta_2O_5 加入后, LAST4 玻璃具有较高的形核效率, 晶化机制为体积析晶, 可获得晶粒细小均匀的组织结构. 但 LAST4 微晶玻璃在 1~10 μm 的亚微观

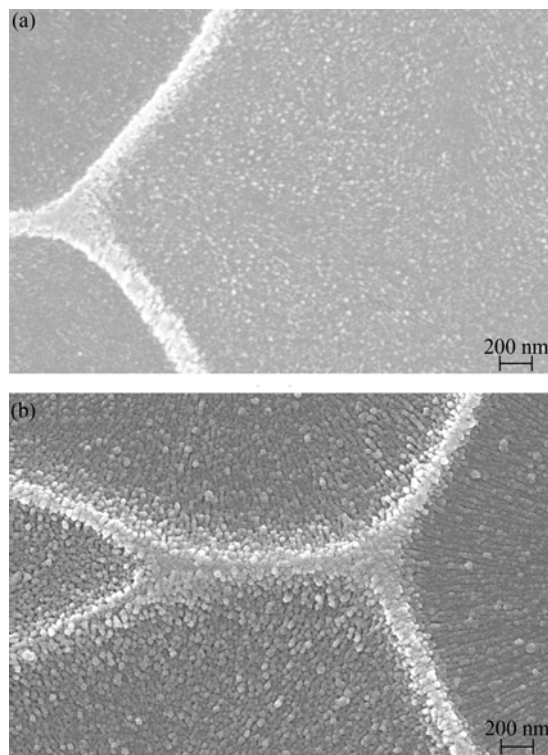


图 4 晶化 1h 后 LAST4 微晶玻璃的 SEM 照片
Fig. 4 SEM micrographs of LAST4 glass-ceramics crystallized at (a) 850℃ and (b) 900℃ for 1h

尺度上呈现交错的网状结构, 不同区域晶体生长和组织形貌有明显差异. 因此, 需要对以 Ta_2O_5 为晶核剂的 LAS 玻璃的分相、析晶机制进一步研究.

3 非等温析晶动力学研究

利用热分析结果进行非等温动力学计算, 研究 LAST 微晶玻璃的析晶动力学过程, 并提出适合该玻璃体系的有效析晶判据.

3.1 非等温析晶动力学计算

源于均相反应的动力学方程^[14], 目前玻璃析晶动力学计算主要有 Johnson-Mehl-Avrami 公式和研究非等温相变的 Kissinger 法^[15]、Ozawa 法^[16], 玻璃的等温晶化动力学方程通常表示为:

$$\frac{dx}{dt} = k(T)f(x) \quad (1)$$

式中 x 为晶化体积分数, k 为动力学参数, $f(x)$ 为反应机理函数. 非等温试验的升温速率 $\beta = dT/dt$ 是一个常数. 速率常数与温度的关系可表示为,

$$k = \nu \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (2)$$

式中 ν 为有效频率因子, E 为活化能, R 为气体常数, T 为热力学温度. 玻璃析晶的机理函数可用 $f(x) = (1-x)^n$ 表示, 对于升温速率为 β 的非等温过程, k 为时间 t 的函数, E 为有效析晶活化能, 经过时间 t 后, 玻璃中的晶相体积分数可以表示为,

$$\frac{dx}{dt} = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(x) \quad (3)$$

在析晶峰值温度 T_p 处, 认为析晶转变速率 dx/dt 达到最大值, 此时,

$$\left. \frac{d^2 x}{dt^2} \right|_{T=T_p} = 0 \quad (4)$$

直接将式(3)两边微分, 则有:

$$\left[\frac{df(x)}{dx} \right]_{x_p} \left[\frac{dx}{dt} \right]_{T_p} = \left[\frac{df(x)}{dx} \right]_{x_p} \frac{A}{\beta} e^{-E/RT_p} f(x) \quad (5)$$

对上式取对数后可得:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{E}\right) + \ln\left[\frac{-df(x)}{dx}\right]_{x_p} - \frac{E}{RT_p} \quad (6)$$

进一步简化即可得到用于描述玻璃晶化动力学过程的 Kissinger 公式,

$$\ln\left(\frac{T_p^2}{\beta}\right) = \frac{E}{RT_p} + \ln\frac{E}{R\nu} \quad (7)$$

由 DTA 曲线可知, 玻璃的析晶放热峰温度 T_p 受升温速率 β 的增大而升高, 利用不同升温速率下 LAST

玻璃样品的放热峰温度 T_p 作 $\ln(T_p^2/\beta \sim 1/T_p)$ 图, 并进行直线拟合, 如图 5 所示. 根据图中的斜率和截距可求得析晶活化能 E 和有效频率因子 ν , 进一步晶化参数 n 可以通过 Augis-Bennett 方程^[17]求得.

$$n = \frac{2.5}{\Delta T} \times \frac{RT_p^2}{E} \quad (8)$$

3.2 Ta_2O_5 析晶作用机制分析

表 2 为 LAST 玻璃的非等温晶化动力学参数, Ta_2O_5 含量由 2mol% 增加到 6mol% 时, 析晶活化能 E 从 298 kJ/mol 降低到 219 kJ/mol, 析晶指数由 1.76 升高为 2.84 和 3.39, 上述参数表明 Ta_2O_5 的加入显著降低了 LAS 玻璃的稳定性, 析晶更容易发生, 析晶机制也由表面析晶转变为体积析晶, 这与晶化温度随 Ta_2O_5 含量增加而降低是一致的.

如图 6 所示, Ta_2O_5 可以作为玻璃的网络形成氧化物, 在硅氧网络中形成不对称的 $[\text{TaO}_4]$ 多面体结构, 由于 Ta^{5+} 离子与 $[\text{SiO}_4]$ 玻璃结构的不完全相容性, 以及 Ta^{5+} 与 Si^{4+} 之间的电价差均会加速玻璃的

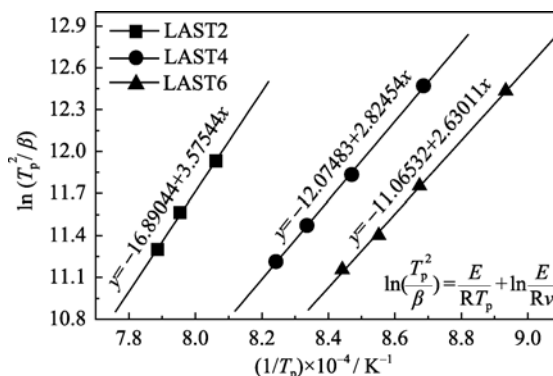


图 5 LAST 玻璃的非等温动力学计算的 $\ln(T_p^2/\beta \sim 1/T_p)$ 图
Fig. 5 Plots of $\ln(T_p^2/\beta)$ vs $1/T_p$ for LAST glasses in non-isothermal kinetics calculation

表 2 LAST 玻璃的非等温析晶动力学参数
Table 2 Non-isothermal crystallization kinetics values of E , n , ν and $k(T_p)$ for LAST glasses

Sample	$E/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	n	ν/min^{-1}	$k(T_p)$
LAST2	297.73 ± 12	1.76 ± 0.07	3.4×10^{11}	0.0843
LAST4	234.83 ± 3	2.84 ± 0.04	5.0×10^9	0.172
LAST6	218.66 ± 5	3.39 ± 0.08	1.7×10^9	0.201

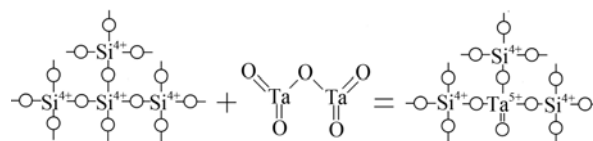


图 6 Ta_2O_5 参与玻璃网络形成的 LAST 玻璃结构
Fig. 6 Network structure of LAST glass with Ta_2O_5 as a glass former

分相, 从而促进玻璃的核化和晶化, 并使析晶活化能降低. 此外, Ta_2O_5 的加入可能增加 LAS 玻璃网络的非桥氧数量, 破坏玻璃网络结构, 同时由于 Ta^{5+} 的离子半径为 0.064 nm , 相应的离子场强(以 Z/r^2 表示)为 12.2 , 与 Ti^{4+} 离子的结构参数接近(0.0605 nm 和 10.7), 对玻璃结构有较大的积聚作用, 有利于非均匀形核核心的形成. 因此, Ta_2O_5 作为 LAS 玻璃的一种有效晶核剂是可行的.

3.3 LAST 微晶玻璃的析晶判据

Kissinger 方程中 ν 因子大小与玻璃的粘度以及析晶过程中的扩散过程有关, 间接地反映析晶的难易. 由表 2 知, 随 Ta_2O_5 含量增加, 有效频率因子 ν 值减小, 不利于析晶的趋势发展, 单纯以 ν 的大小来衡量 LAST 玻璃析晶的难易程度与实验不符. 而玻璃晶化动力学参数 k 是由热力学参数(E)和动力学参数(ν)共同决定的^[18], k 越大, 在某温度 T 时的析晶体积分数越大, 表明玻璃越易析晶. 综合考虑动力学因素和热力学因素, 动力学参数 k 作为玻璃稳定性的判据比单纯使用析晶激活能 E 更合理.

取升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 时的 DTA 数据, 利用公式(2)计算析晶动力学参数 $k(T_p)$, 三种玻璃的计算结果分别为 0.0843 、 0.172 和 0.201 , 析晶速率常数 $k(T_p)$ 和析晶活化能 E 随 Ta_2O_5 含量变化是一致的, LAST2 玻璃的 $k(T_p)$ 最小, 玻璃态稳定, LAST4 和 LAST6 样品的 $k(T_p)$ 值较大, 玻璃容易析晶. 综上所述, Ta_2O_5 晶核剂的加入使玻璃向晶体转变时所需克服的能垒 E 大幅度降低, 增加了析晶的可能性, 同时 Ta^{5+} 离子促进玻璃的分相并形成大量微晶前驱体, 为 β -石英固溶体的非均匀形核提供条件. 但多余 Ta^{5+} 离子在晶粒长大过程中在界面处发生排出和富集, 给晶体生长的扩散过程带来较大的阻力, 增加析晶的难度, 并可能限制晶粒的长大. 因此, 非等温动力学计算结果中 E 和 ν 随 Ta_2O_5 含量的增加呈现相反的变化趋势并不是矛盾的.

4 分相机制及析晶机理研究

玻璃分相是微晶玻璃形成的第一阶段, 对晶体的成核和生长以至析晶后的组织结构和性能有重要影响, 研究 LAST 玻璃的分相机制和晶体生长可进一步探索其组织结构的演变规律.

4.1 两种分相机制

图 7 为 LAST4 玻璃在 850°C 热处理后不同区域和尺度范围上的 SEM 照片, 由于结晶度较低, 一次晶体生长尚未完成, 此时观察到组织形貌能较真实的反映析晶前期玻璃分相的结构特征. 图 7(a)表明

玻璃样品在 $2 \sim 10 \mu\text{m}$ 的尺度范围内形成交错互锁的网状结构, 块状区域的高倍电镜放大照片图 7(b)显示 LAST4 玻璃中析出了约为 $30 \sim 50 \text{ nm}$ 的球形 β -石英固溶体颗粒, 这均与玻璃的前期分相有关.

图 8 为 Al_2O_3 - SiO_2 二元平衡相图和相应的亚稳分解曲线, 其中亚稳曲线(spinodal curve)围成的 A 区域为亚稳分解区, 介于亚稳曲线和不混溶区界线

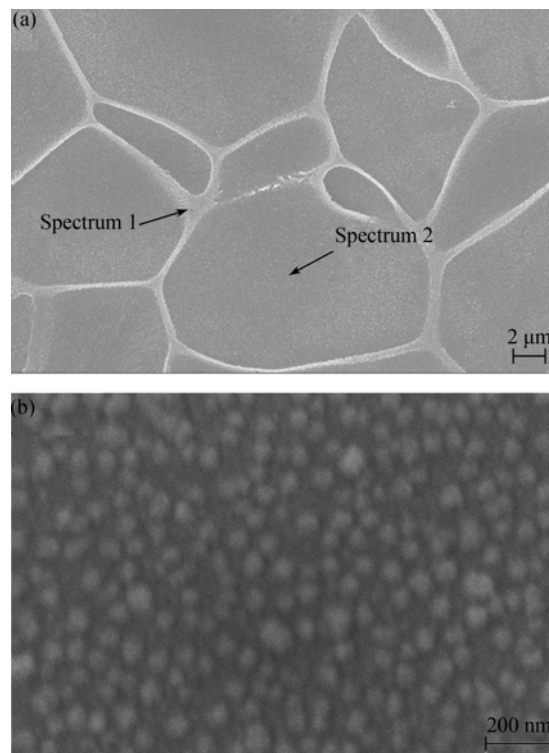


图 7 LAST4 玻璃在 850°C 热处理后的 SEM 照片

Fig. 7 SEM micrographs of LAST4 glass heat-treated at 850°C

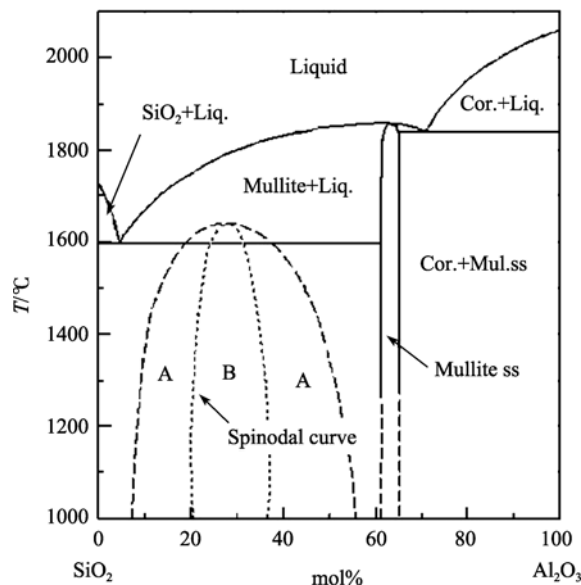


图 8 Al_2O_3 - SiO_2 二元平衡相图以及亚稳分解曲线^[19]

Fig. 8 Phase diagram of Al_2O_3 - SiO_2 binary system and the spinodal decomposition curves^[19]

之间的 B 区域为不混溶的成核生长区. LAST4 玻璃中的 Al_2O_3 、 SiO_2 比为 1:4, 玻璃成分接近相图中亚稳分解区, 因此 LAST 玻璃冷却过程中 Al_2O_3 、 SiO_2 成分的微小波动能使系统的自由能减小, 从而引起熔体自发分成两个互不溶解的相, 即发生亚稳分解机制下玻璃分相 (spinodal decomposition). 根据 Beall 等^[19-20]对 Al_2O_3 - SiO_2 系统玻璃分相机制的研究, Al_2O_3 与 SiO_2 摩尔比接近 3:7 的铝硅酸盐玻璃熔体在冷却时发生铝硅成分的亚稳互锁分相 (interlock phase separation), 形成的富硅区域和富 Zn、Al 区的交错网状结构, 这与图 7 所示的三维相互连接的网状结构是一致的. 进一步利用 EDS 能谱分析不同分相区玻璃成分如图 9 所示, LAST4 玻璃成分接近原始的氧化物配比, 在白色网状结构集中区域 Al/Si 稍高, 这与相图中的分相所形成的接近莫来石的化学计量成分的富 Al 相和较稳定的富 Si 相也是对应的.

图 7 中球状的 β -石英固溶体表明 LAST4 玻璃在 Ta_2O_5 晶核剂作用下同时存在借助成核和生长机制的玻璃分相, 大量的富钽分相微滴的形成有利于 β -石英固溶体在富钽微晶核心基础上通过异质成核长大, 最终得到具有精细组织的微晶玻璃, 这与 Hsu 等^[11]观察到 LAST 玻璃分相和微观不混溶现象是一致的. 结晶过程中 β -石英固溶体将在继承原有分相形貌的基础上出现不规则的晶体生长, 不同分相区呈现出析晶机制和组织结构的差异, 即发生分相玻璃中的“他形”析晶 (anhedral crystallization).

综上所述, LAST 玻璃在不同时间、不同尺度范围内存在两种分相机制, 即玻璃冷却时微米尺度范围内的亚稳分解引起的互锁分相和析晶前期纳米尺度上借助成核和生长机制的微滴分相.

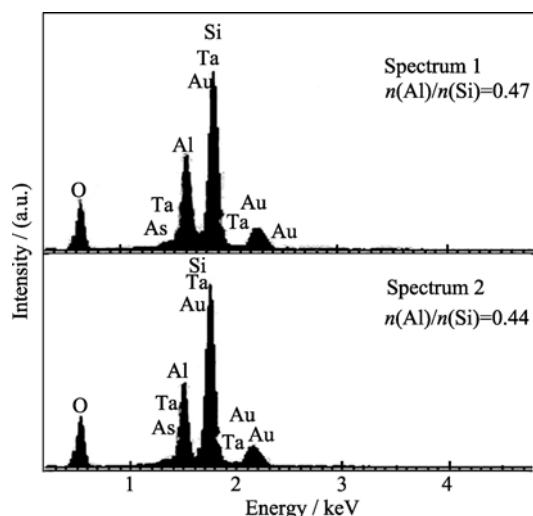


图 9 LAST 玻璃不同分相区域的 EDS 能谱分析
Fig. 9 EDS analyses of different phase region in LAST glass

4.2 二次晶体生长

二次晶体生长对微晶玻璃组织结构的演变和性能的热稳定性也有重要影响, 图 10 为 LAST4 微晶玻璃在 950°C 保温处理后的组织形貌. 由于前期分相导致的不同区域析晶机制的差异, Al 含量较高的网状区域, 玻璃形核析晶难度大, 等量 Ta_2O_5 加入时仍显得形核效率不足, 形成较大颗粒的 β -石英固溶体, 且在高温下表现为二维生长, 形成柱状晶粒, 如图 10(a)所示. 随着残余玻璃相中 Ta 元素的扩散和排出, Ta_2O_5 、 AlTaO_4 第二相颗粒析出密度较高, 经侵蚀后晶界区域衬度较为突出, 呈现晶粒定向规则排布, 也间接证实了分相造成的成分梯度分布. 此外, β -石英固溶体晶体生长前沿钽元素的扩散以及晶界处富钽颗粒的析出都不利于晶体的快速长大, 尤其是一次晶体生长完成后, 二次晶体生长受到限制, 随温度升高晶体长大缓慢, 组织形貌变化较小, 表现出优异的结构稳定性.

综合上述分析, 对 Li_2O - Al_2O_3 - SiO_2 - Ta_2O_5 微晶玻璃的分相、形核以及晶体生长机制有了全面的了解, 得到的 LAST 玻璃的析晶过程模型如图 11 所示, 该示意图显示了 LAST 微晶玻璃从前期分相到形核、析晶以及晶体长大的全过程.

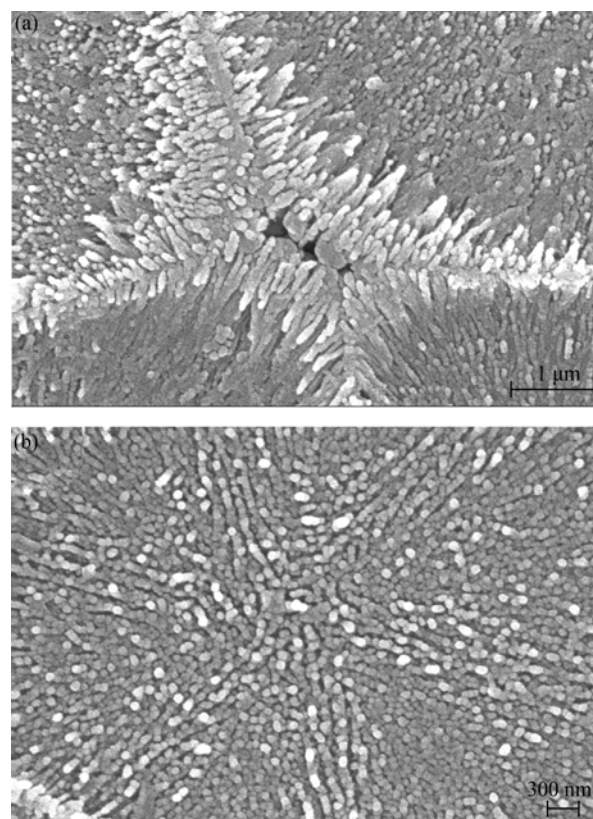


图 10 LAST4 微晶玻璃在 950°C 热处理后的晶体生长图
Fig. 10 Crystal growth of LAST4 glass-ceramics heat-treated at 950°C

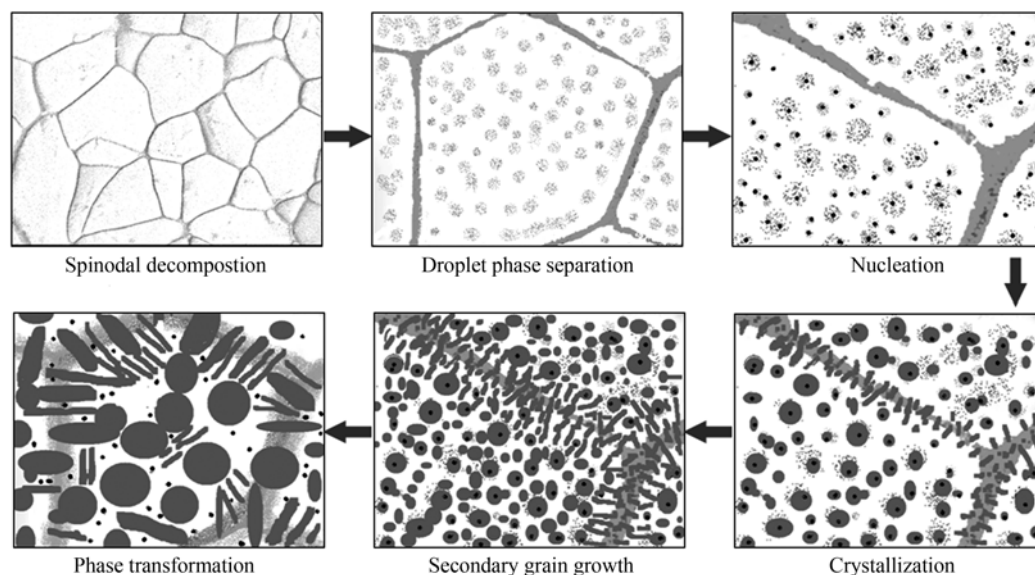


图 11 两种分相机制下的 LAST 玻璃析晶过程示意图

Fig. 11 Crystallization models of the LAST glasses under two different phase separation mechanism

5 结论

以 Ta_2O_5 为晶核剂制备了锂铝硅钽系微晶玻璃, 并系统研究了其分相、析晶机制以及组织结构特征。

1) Ta_2O_5 可以作为 LAS 玻璃的有效晶核剂, 析晶机制为体积析晶, 可获得晶粒尺寸为 50nm 的精细组织结构。

2) 随 Ta_2O_5 含量增加, LAS 玻璃的析晶活化能降低, 析晶指数升高, 析晶动力学参数 k 作为 LAST 玻璃的析晶判据更为合理。

3) 玻璃冷却时首先在微米尺度范围内发生亚稳分解引起互锁分相, 热处理时在纳米尺度上借助成核和生长机制发生微滴分相, 晶体生长在继承原有亚稳分相形貌基础上, 发生“他形”析晶。

4) 受元素扩散和晶界第二相颗粒析出的影响, β -石英固溶体晶粒二次生长缓慢, 表现出较好的结构稳定性。

参考文献:

- [1] Muller G. Low Thermal Expansion Glass Ceramics. Berlin: Springer Verlag Press, 2005.
- [2] Beall G H, Pinckney L R. Nanophase glass-ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1999, **82**(1): 5–16.
- [3] Riello P, Canton P, Comelato N, *et al.* Nucleation and crystallization behavior of glass-ceramic materials in the $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$

system of interest for their transparency properties. *J. Non-Cryst.*

Solids, 2001, **288**(1/2/3): 127–139.

- [4] 胡安民, 梁开明, 周峰, 等(HU An-Min, *et al.*). 形核剂对 $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 系微晶玻璃晶化过程的影响. 无机材料学报 (*Journal of Inorganic Materials*), 2005, **20**(2): 279–284.
- [5] 李要辉, 曹建尉, 卢金山, 等(LI Yao-Hui, *et al.*). 锂铝硅微晶玻璃结构与性能热稳定性研究. 无机材料学报 (*Journal of Inorganic Materials*), 2009, **24**(5): 1031–1035.
- [6] Apel E, van't Hoen C, Rheinberger V, *et al.* Influence of ZrO_2 on the crystallization and properties of lithium disilicate glass-ceramics derived from a multi-component system. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2007, **27**(2/3): 1571–1577.
- [7] Arvind A, Sarkar A, Shrikhande V K, *et al.* The effect of TiO_2 addition on the crystallization and phase formation in lithium aluminum silicate (LAS) glasses nucleated by P_2O_5 . *J. Phys. Chem. Solids*, 2008, **69**(11): 2622–2627.
- [8] Doherty P E, Lee D W, Davis R S. Direct observation of the crystallization of $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ glasses containing TiO_2 . *J. Am. Ceram. Soc.*, 1967, **52**(2): 77–81.
- [9] Hu A M, Liang K M, Wang G, *et al.* Effect of nucleating agents on the crystallization of $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ system glass. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2004, **78**(3): 991–997.
- [10] Safonov V V, Tsygankov V N. Glass formation in the $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot \text{TeO}_2$ system. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2007, **52**(12):

- 1991–1993.
- [11] Hsu J Y, Speyer R F. Comparison of the effects of titania and tantalum oxide nucleating-agents on the crystallization of $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-6\text{SiO}_2$ glasses. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1989, **72**(12): 2334–2341.
- [12] Donald I W, Metcalfe B L, Gerrard L A, *et al.* The influence of Ta_2O_5 additions on the thermal properties and crystallization kinetics of a lithium zinc silicate glass. *J. Non-Cryst. Solids*, 2008, **354**(2-9): 301–310.
- [13] Li Y H, Liang K M, Xu B. Crystallization mechanism and microstructure evolution of $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ glass-ceramics with Ta_2O_5 as nucleating agent. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2010, **101**(3): 941–948.
- [14] Tanaka H, Koga N. Thermal analysis and kinetics of solid-state reactions - its application to education in chemistry. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 1999, **56**(2): 855–861.
- [15] Soliman A A. Derivation of the Kissinger equation for non-isothermal glass transition peaks. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2007, **89**(2): 389–392.
- [16] Ozawa T. Kinetic analysis of derivative curves in thermal analysis. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 1970, **2**(3): 301–324.
- [17] Augis J A, Bennett J E. Calculation of Avrami parameters for heterogeneous solid-state reactions using a modification of Kissinger method. *J. Therm. Anal.*, 1978, **13**(2): 283–292.
- [18] Moricova E, Jona E, Plsko A, *et al.* Thermal stability of $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{TiO}_2$ gels evaluated by the induction period of crystallization. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2010, **100**(3): 817–820.
- [19] Pinckney L R, Beall G H. Microstructural evolution in some silicate glass-ceramics: a review. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2008, **91**(3): 773–779.
- [20] Beall G H. Anhydral crystallisation in phase separated glasses. *Glass Technol.*, 2004, **45**(2): 54–58.