

# 3BaO·3B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2GeO<sub>2</sub> 非晶体 晶化过程的研究

柴 璋                      张 金 平                      梁 敬 魁

(中国科学技术大学研究生院) (南京师范大学) (中国科学院物理研究所)

1986年5月27日收到

## 提 要

3BaO·3B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2GeO<sub>2</sub> 是 BaO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-GeO<sub>2</sub> 三元系中的一个三元化合物。本文用差热分析法对 3BaO·3B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2GeO<sub>2</sub> 非晶态晶化过程进行了研究,非晶的晶化温度随颗粒度减小而下降。用等温晶化法和峰值位移法测定了不同颗粒度的晶化激活能,非晶颗粒度越小,晶化激活能越大。

## 一、引 言

根据氧化物非晶态的无规网络结构理论<sup>[1]</sup>,由于 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 GeO<sub>2</sub> 都容易缔合成网络结构,在 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 GeO<sub>2</sub> 体系,从熔体降温容易形成非晶态。从热力学考虑非晶态具有较高的自由能,在一定条件下将转变为稳定的晶态。

我们在研究 BaO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-GeO<sub>2</sub> 三元系中,发现一个三元化合物 3BaO·3B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2GeO<sub>2</sub><sup>[2]</sup>。对此化合物的热学性质研究表明,它从熔体降温得到的是非晶态。同时发现颗粒度是影响晶化过程的一个重要因素。本文用差热分析法研究了不同颗粒度非晶试样的晶化温度;用等温晶化法<sup>[3,4]</sup>和峰值位移法<sup>[5,6]</sup>研究了不同颗粒度的非晶试样的晶化激活能,并探讨了颗粒度对晶化过程的影响。

## 二、实 验

1. 样品制备 所用试剂为分析纯 BaCO<sub>3</sub> 和 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 以及光谱纯 GeO<sub>2</sub>。先合成 BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>[2]</sup>, 然后用 BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 和 GeO<sub>2</sub> 按摩尔比 60:40 合成 3BaO·3B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2GeO<sub>2</sub> 化合物。经精确称量,充分研磨混匀,缓慢升温至 1000°C,恒温 5 h,降温得透明的非晶态,再研磨成粉,升温至 800°C,恒温 24 h,转变为晶体。经 X 射线物相分析和差热分析确定为 3BaO·3B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2GeO<sub>2</sub> 化合物

2. 差热分析 用国产 CR-G 型高温微差热分析仪(μ-DTA),Pt 坩埚,α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为中性体,控温测温均用 Pt-Pt Rh 热电偶,温度经 SiO<sub>2</sub> 晶体的相变点校正,准确度为 ±2°C。在没有说明的情况下升降温速度均为 10°C/min。

### 三、不同状态 $3\text{BaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{GeO}_2$ 的晶化

不同状态  $3\text{BaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{GeO}_2$  的 DTA 曲线如图 1 所示. 多晶试样在  $954^\circ\text{C}$  出现熔化峰, 见图 1 曲线 1. 冷却至室温得非晶态, 若坩埚不动, 再升温至熔点以上, 除在玻璃转化温度  $612^\circ\text{C}$  出现一吸热峰外, 未见其他热效应, 见图 1 曲线 2. 若将坩埚在桌上颠几下, 使非晶态受到轻微的外力作用后再升温, 其 DTA 曲线除玻璃化峰外, 在熔点出现一个小的熔化峰, 见图 1 曲线 3, 说明升温过程中有少量的非晶晶化了. 由于晶化量小, 所出现的晶化峰很小, 若用工具对坩埚内非晶体用力敲击, 透明非晶未完全裂开, DTA 曲线在熔点前可以看到一个不大的拉得很宽的晶化峰, 在熔化温度有一较大的熔化峰, 见图 1 曲线 4. 图 1 曲线 5 是 320 目非晶态的 DTA 曲线, 获得明显的晶化放热峰, 其熔化峰与多晶试样一样显著. 以上结果表明:  $3\text{BaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{GeO}_2$  非晶态受到外力敲击或研细作用以后, 在玻璃化温度与熔点之间进行热处理可以晶化得到晶态, 受外力作用程度越大, 非晶态越容易晶化.

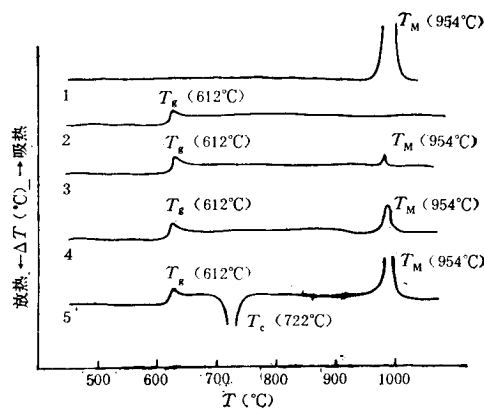


图 1 不同状态  $3\text{BaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{GeO}_2$  的 DTA 曲线

### 四、晶化动力学

为了研究颗粒度对  $3\text{BaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{GeO}_2$  非晶态晶化温度和晶化速率的影响, 我们用差热分析仪测定了不同颗粒度的晶化动力学参数. 晶化温度取晶化放热峰的峰顶温度. 对于等温晶化注意选择尽量相同的 Pt 坩埚进行不同晶化时间的实验. 试验精确称量  $60\text{ mg}$ , 以  $20^\circ\text{C}/\text{min}$  速度升温到预定的恒温温度进行等温晶化, 在恒温过程保持控温精度为  $\pm 1^\circ\text{C}$ , 晶化一定时间后再以  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  的速度升温, 得到尚未晶化的非晶态晶化峰. 等温晶化的晶化量以未经恒温晶化处理的晶化峰面积, 减去等温晶化后的晶体峰面积来表示.

1. 颗粒度与晶化温度 将  $3\text{BaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{GeO}_2$  非晶样品研成粉末过筛后, 分别测定四种不同颗粒度非晶体的晶化温度. 测定条件尽量保持相同, 结果示于图 2.

从图 2 可见, 颗粒度越大晶化温度越高, 但不同颗粒度的玻璃化温度均为  $612^\circ\text{C}$ .

2. 颗粒度与晶化速率 我们用等温晶化法测定了不同颗粒度非晶  $3\text{BaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{GeO}_2$  的晶化量和晶化时间的关系, 图 3 示出了 320 目和 100 目在  $690^\circ\text{C}$  时的等温晶化曲线. 结果表明: 在相同的温度下为达到同一晶化量, 粗颗粒所需要的时间比细颗粒所需的时间长, 即在同一温度下颗粒度越大晶化速率越小. 这表明晶化过程成核起着主要的作用.

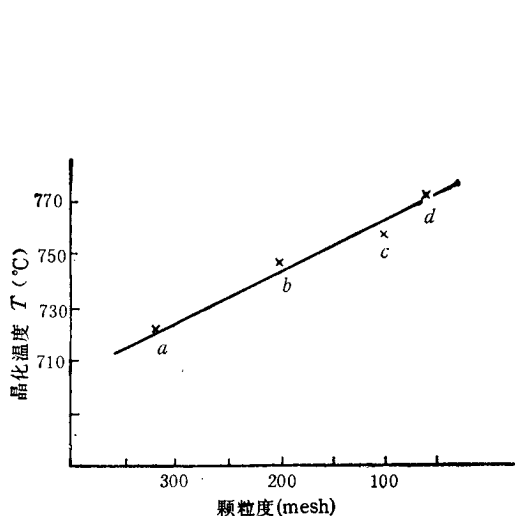
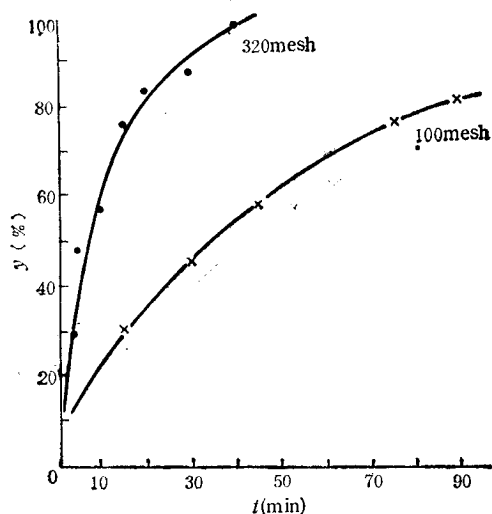


图2 颗粒度与晶化温度的关系

a 为 <320 目(722°C); b 为 200—320 目(747°C);  
c 为 100—200 目(756°C); d 为 60—100 目(772°C)

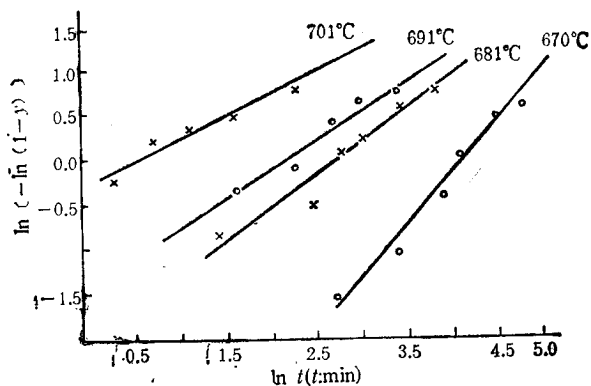
图3 320目,100目非晶  $3\text{BaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{GeO}_2$  在  $690^\circ\text{C}$  等温晶化曲线

3. 晶化速率与温度关系 320目和60目  $3\text{BaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{GeO}_2$  非晶试样的等温晶化曲线符合 Johnson Mehl Avrami 方程<sup>[3,4]</sup>,

$$y(t) = 1 - \exp(-k_T t^n),$$

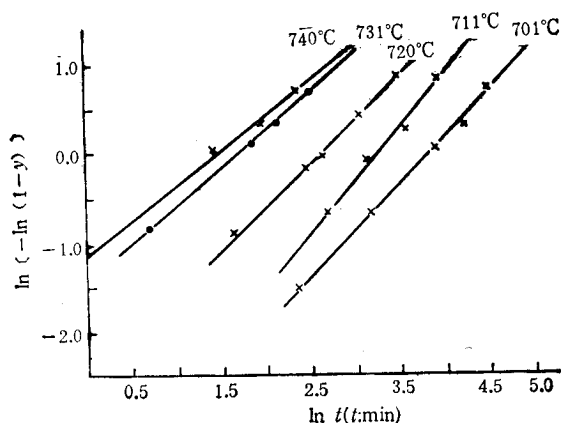
$$\ln[-\ln(1 - y(t))] = \ln k_T + n \ln t,$$

式中  $y(t)$  是恒温热处理时间为  $t$  的晶化百分数,  $n$  是 Avrami 指数,  $k_T$  是与温度有关的晶化速率常数. 以  $\ln[-\ln(1 - y)]$  对  $\ln t$  作图, 如图4和图5所示. 可从各直线截距求出速率常数  $k_T$  和从斜率求出 Avrami 指数  $n$ , 结果列于表1.

图4 320目非晶晶化  $\ln[-\ln(1 - y)]$  与  $\ln t$  的关系

从表1可见  $k_T$  随温度升高而增加,  $n$  随温度升高而下降. 表明在较高温度下晶化孕育期不明显, 而在较低温度下晶化孕育期增长.

4. 颗粒度与晶化激活能 (a)等温晶化法: 根据不同温度的等温晶化曲线, 可求出

图5 60目非晶晶化  $\ln[-\ln(1-y)]$  与  $\ln t$  的关系表1  $3\text{BaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{GeO}_2$  非晶晶化的  $k_T$  和  $n$  值

颗粒度	320 (mesh)				60(mesh)				
	$T(^{\circ}\text{C})$	$n$	$k_T(1/\text{min})^*$	$T(^{\circ}\text{C})$	$n$	$k_T(1/\text{min})^*$	$T(^{\circ}\text{C})$	$n$	$k_T(1/\text{min})^*$
	670	0.73	$1.28 \times 10^{-1}$	701	701	1.02	701	1.27	$1.54 \times 10^{-2}$
	691	0.65	$2.38 \times 10^{-1}$	711	1.27	$1.54 \times 10^{-2}$	720	0.91	$8.97 \times 10^{-2}$
	701	0.51	$6.96 \times 10^{-1}$	731	0.84	$2.40 \times 10^{-1}$	740	0.76	$3.32 \times 10^{-1}$
	740	1.14	$8.15 \times 10^{-3}$	740	0.76	$3.32 \times 10^{-1}$			

320目和60目不同温度下全部晶化和一半晶化所需的时间,其中晶化一半所需的时间是根据不同温度下  $k_T$  和  $n$  值,按 Johnson Mehl Avrami 方程计算获得的。全部晶化的时间是由实验确定的。

由于速率常数  $k_T$  一般符合 Avrami 方程,如此可以导出

$$\ln t(y) = \ln t_0 + \frac{\Delta E}{RT}$$

式中  $t(y)$  是在  $T$  温度下为达到一定的晶化量  $y$  所需的恒温时间,  $\Delta E$  是晶化激活能,  $R$  是气体常数,  $t_0$  是和晶化量有关的常数。图6和图7分别是320目和60目非晶  $3\text{BaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{GeO}_2$  晶化一半和全部晶化的  $\ln t$  和  $1/T$  关系图。

从图可见所取得的数据均较好地符合线性关系。用最小二乘法计算  $3\text{BaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{GeO}_2$  非晶晶化动力学参数列于表2。

从表2结果可见,对于同一颗粒度的试样,由于在不同晶化阶段晶化的机制略有不同,因而从不同晶化量所求得的晶化激活能也就不同,全部晶化 ( $y = 1$ ) 的晶化激活能比晶化一半的约低14%。在相同晶化量的情况下颗粒度大晶化激活能低,这是由于60目非晶晶化激活能是在较高的晶化温度区间(700—740 $^{\circ}\text{C}$ )晶化得到的数据。320目非晶晶化激活能是在较低的晶化温度区间(670—700 $^{\circ}\text{C}$ )晶化得到的数据。而对同样颗粒度在相同时间内完全晶化 ( $y = 1.0$ ) 所需的温度比晶化一半 ( $y = 0.5$ ) 所需的温度要高,因而完全晶化的激活能要比晶化一半的低。 $3\text{BaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{GeO}_2$  非晶颗粒度越小,晶化温度

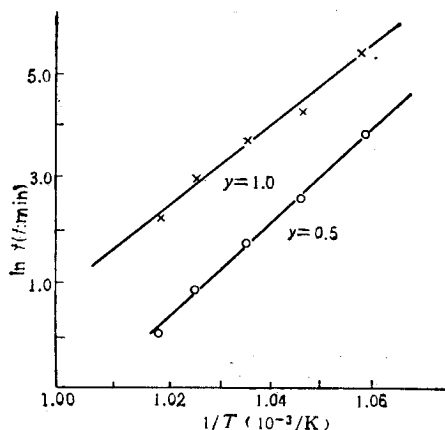


图6 320目非晶化的  $\ln z$  与  $1/T$  关系

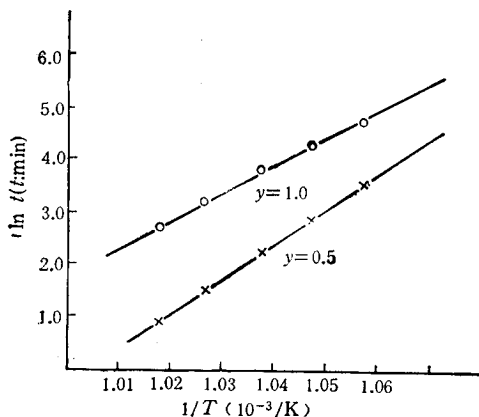


图7 60目非晶化的  $\ln z$  与  $1/T$  关系

表2  $3BaO \cdot 3B_2O_3 \cdot 2GeO_2$  非晶化动力学参数

颗粒度	$y(\%)$	$\Delta E/R(K)$	$\Delta E(KJ/mol)$	$\Delta E_{average}(KJ/mol)$
320(mesh)	0.5	$89.99 \times 10^3$	748.29	699.61
	1.0	$76.48 \times 10^3$	650.92	
60(mesh)	0.5	$63.74 \times 10^3$	532.58	480.22
	1.0	$51.45 \times 10^3$	427.85	

越低,晶化激活能越大。(b)峰值位移法(变温晶化法): 在变化温度条件下,从 Johnson Mehl Avrami 方程可导出另一晶化方程<sup>[5,6]</sup>

$$\ln \phi / T^2 = -\frac{\Delta E}{RT} + \text{常数}$$

式中  $T$  是在升温速度为  $\phi$  时达到一特定点时的晶化分数  $y_0$  的温度,一般具有特征性的温度值。如晶化峰峰值温度  $T_m$ , 可以从  $\ln(\phi/T_m^2)$  和  $1/T_m$  的线性关系求出非晶化激活能  $\Delta E$ 。

我们用差热分析法对 320 目  $3BaO \cdot 3B_2O_3 \cdot 2GeO_2$  非晶测定了升温速度为 2, 5,

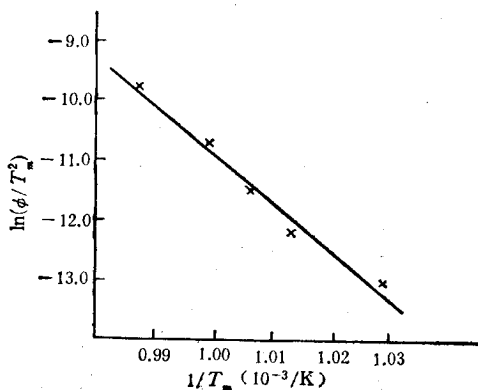


图8 320目晶化  $\ln(\phi/T_m^2)$  与  $1/T_m$  关系

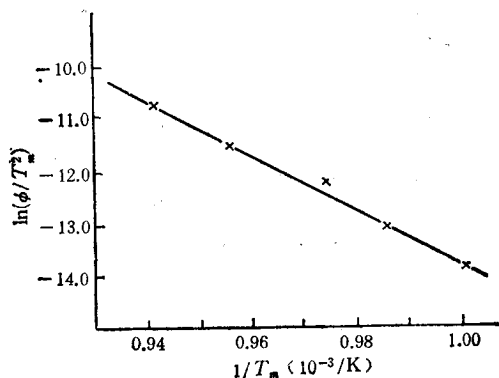


图9 60目晶化  $\ln(\phi/T_m^2)$  与  $1/T_m$  关系

10, 20, 60°C/min 晶化峰的峰值温度分别为 972, 987, 994, 1001, 1013 K. 对 60 目非晶测定了升温速度为 1, 2, 5, 10, 20°C/min 晶化峰的峰值温度分别为 998, 1015, 1027, 1047, 1063 K. 图 8 和图 9 分别给出它们  $\ln(\phi/T_m^2)$  与  $1/T_m$  的关系. 用最小二乘法分别求得 320 目非晶晶化激活能为 648.4 kJ/mol, 60 目非晶晶化激活能为 422.5 kJ/mol. 它们与完全晶化时等温晶化法所求得的晶化激活能相同.

我们还用峰值位移法测定了非晶  $3\text{BaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{GeO}_2$  玻璃化激活能. 用 60 目的非晶试样, 按升温速度 2, 5, 10, 20°C/min, 测得玻璃化吸热峰的峰值温度(即玻璃化温度)分别为 878, 883, 888, 892 K. 图 10 给出它的  $\ln(\phi/T_m^2)$  与  $1/T_m$  关系. 用最小二乘法求得玻璃化激活能为 1300 kJ/mol. 对于非晶  $3\text{BaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{GeO}_2$  的玻璃化温度不随颗粒度而改变, 可以认为它的玻璃化激活能也不随颗粒度而改变.

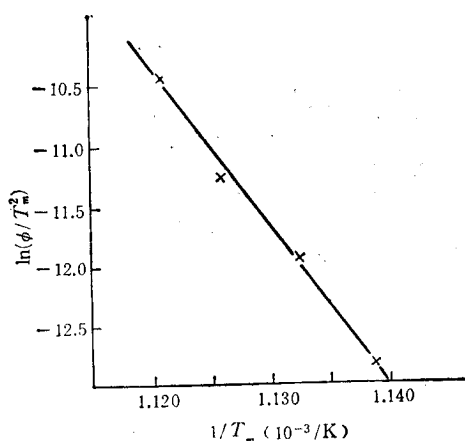


图 10 60 目非晶软化  $\ln(\phi/T_m^2)$  与  $1/T_m$  关系

## 五、讨 论

氧化物非晶态呈无规网络结构. 它从熔体降温, 由于粘度过大, 原子和分子迁移困难, 因而降温至熔点而不结晶, 过冷熔体至玻璃化温度而呈非晶固体. 非晶态的晶化在玻璃化温度以上进行晶核形成和晶体长大, 都涉及原子和分子的迁移.

从  $3\text{BaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{GeO}_2$  非晶的晶化实验表明: 非晶态受外力敲击或研磨作用, 接受能量使非晶的无规网络结构受到不同程度的破坏. 当升温至玻璃化温度以上时, 出现晶化过程. 受外力作用越大, 网络结构破坏越深, 越有利于原子和分子的迁移, 相对容易进行晶化, 因而 320 目晶化温度较低, 而 60 目须在较高温度下才能晶化.

粘度是非晶晶化速率的控制因子<sup>[7]</sup>. 由于细颗粒非晶网络结构破坏较深, 因而在玻璃化温度以上, 粘度相对较小, 而粗颗粒非晶在同一温度下, 粘度相对较大. 320 目非晶达一定粘度时, 便出现晶化峰最大晶化速率, 而在该温度时 60 目非晶的粘度较大, 因而晶化速率还很慢, 随温度升高粘度降低, 达到较高温度时才能出现晶化峰的最大晶化速率.

从能态和界面因素分析, 非晶晶化过程取决于成核和晶核生长, 在成核过程表面较体内容易提供核位<sup>[4]</sup>. 在研磨过程 320 目较 60 目具有更多的表面, 因此对晶化过程创造了有利的条件. 成核必须消耗能量形成新的界面, 非晶态在研磨或敲击时接受能量, 为成核过程提供界面能, 以利于晶化过程的成核. 320 目细颗粒接受能量较多, 其能态较高有利于成核, 而 60 目粗颗粒接受能量较少, 能态相对较低, 因而成核较 320 目难些. 经过敲击的试样较研磨接受能量更少, 但也提供了部分晶化的能量因素, 也进行了少量的晶化.

320 目细颗粒晶化较易但激活能较大, 而 60 目粗颗粒的晶化较难但激活能较小, 这是因为两者是在晶化温度不同的条件下测定的激活能. 这说明激活能随温度升高而减小.

Chen 等人<sup>[7]</sup>曾报道过: 同一非晶态的晶化激活能随温度升高而降低, 这和我们的结果是一致的。

综上所述:  $3\text{BaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{GeO}_2$  非晶晶化过程, 非晶颗粒越小, 能态越高, 无规网络结构破坏越深, 晶化温度越低, 晶化激活能较大。在玻璃化温度以上的相同温度下, 细颗粒非晶晶化速率大于粗颗粒非晶晶化速率。

### 参 考 文 献

- [1] 郭贻诚、王震西, 非晶态物理学, 科学出版社, (1984).
- [2] 梁敬魁、柴璋、张金平, 物理化学学报, 待发表.
- [3] J. W. Christian, *The Theory of Transformation in Metals and Alloys*, Pergamon Press, Oxford, 1st edition, (1965), 2nd edition, (1975).
- [4] E. Coleman, *Materials Science and Engineering*, **23**(1976), 161.
- [5] D. W. Henderson, *J. Non-Crystal Solids*, **30**(1979), 301.
- [6] F. E. Luborsky, H. H. Liebermann, *Appl. Phys. Lett.*, **33**(1978), 233.
- [7] H. S. Chen, *J. Non-cryst. Solids*, **27**(1978), 257.

## STUDIES ON THE CRYSTALLIZATION OF AMORPHOUS $3\text{BaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{GeO}_2$

CHAI ZHANG

(Graduate School, University of Science and Technology of China)

ZHANG JIN-PING

(Nanjing Normal University)

LIANG JING-KUI

(Institute of Physics, Academia Sinica)

### ABSTRACT

$3\text{BaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{GeO}_2$  is a new compound in the ternary system  $\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2$ . Its crystallization process has been studied by means of thermoanalysis method. The temperature of crystallization decreases distinctly with decrease of the grain size. The activation energy of crystallization of the amorphous material with different grain size have been determined by means of the isothermal crystallization method or thermal peak shift method. The smaller the grain size is, the greater the activation energy of crystallization.