

$\text{NaBO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ 体系玻璃的形成和晶化机制*

梁 敬 魁

中国科学院物理研究所,北京,100080 中国科学院福建物质结构研究所,福州,350002;

房长明 黄清镇

中国科学院福建物质结构研究所,福州,350002

1989 年 1 月 28 日收到

本文用热学分析、高温和室温 X 射线衍射分析、红外吸收光谱等方法研究了 $\text{NaBO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ 体系玻璃的形成、热稳定性和晶化机制。这一体系十分容易形成稳定的非晶玻璃,晶化过程与非晶的宏观状态有关。块状玻璃的晶化温度比非晶粉末高,部分成份晶化后形成不同的物相,熔点也不同。晶化产物的晶体结构类似于玻璃的结构。

$\text{NaBO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ 体系的电导率用交流阻抗直接测量法测定。玻璃态的电导率比晶态试样高 2 至 3 个数量级,其导电激活能低于同一成份的晶态试样。

PACC: 6470P; 6110F; 6630H; 7830

一、引 言

硼酸盐与硅酸盐类似,但其结构比硅酸盐更为复杂多样。因为硼酸盐中的硼可以按平面三角形的 sp^2 杂化轨道与 3 个氧原子结合,也可以按四面体的 sp^3 杂化轨道和 4 个氧原子成键,并可以形成水化物。这为新材料提供了丰富的可供选择的结构条件。另一方面,大部分硼酸盐容易形成非晶玻璃。非晶玻璃比之晶态更具有优越的物理化学性能,如磁性、离子电导等,是当前材料研究的重要方面。本文是对碱和碱土金属硼酸盐探索其实际应用而进行的基础性系统研究的一部分。

$\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ 体系的相关系,一些作者曾作过研究^[1,2],存在着一系列化合物。在 $\text{NaBO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ 成份范围内,曾报道存在 8 个化合物,其中 4 个化合物比较肯定。它们的 $\text{Na}_2\text{O:B}_2\text{O}_3$ 分别为 1:1, 1:2, 1:3 和 1:4。此外尚报道有 1:5, 1:9 以及包晶形成和分解的 2:3 和 2:5 两种化合物,只存在某一温度范围。这一部分的相关系有待进一步弄清楚。在 $\text{Na}_2\text{O-Na}_2\text{B}_2\text{O}_4$ 成份范围尚报道有 3:1, 5:2, 2:1 和 3:2 等化合物存在。碱金属硼酸盐体系非晶态是人们研究较多的玻璃体系^[3-6]。过去比较多的工作是集中在非晶结构及其与组分和晶态结构的关系以及非晶玻璃的物理、化学性能。本文用 X 射线衍射、热学分析、红外吸收光谱分析和离子电导率的测定等方法,对 $\text{NaBO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ 体系有关化合物非晶态

* 国家自然科学基金资助的课题。

的形成、晶化机制、热稳定性以及其玻璃态在快离子电导材料方面的应用可能性进行了研究。

二、实 验

1. 样品制备 制备 $\text{NaBO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ 体系所用的原料为分析纯的 $\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_7 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 和 H_3BO_3 . $\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_7 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 在 300°C 恒温两天以确保脱水完全,并经 X 射线物相分析和差热分析确定试样为 $\alpha\text{-Na}_2\text{B}_2\text{O}_7$ 和 $\alpha\text{-Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 单相,尔后与经烘干的 H_3BO_3 一起,按一定的化学配比称量,共制备了 19 个试样,其成份见表 1. 在合成过程中先将样品充分研磨混匀后压片,缓慢升温至 300°C 恒温一天.除了部分含 B_2O_3 量超过 88mol% 的试样继续在 300°C 恒温烧结合成两周外,其余的试样升温至 650°C 烧结两周,获得晶态试样.将不同成份的晶态试样在 1000°C 充分熔化后,将铂坩埚骤冷于冰水中或在空气中冷却均可获得非晶玻璃.

表 1 $\text{NaBO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ 体系晶态和非晶样品的 DTA 结果

mol% Na_2O	R	非晶样品(完整玻璃)				晶体样品		$T_g/T_m(\text{K/K})$
		$T_g(^\circ\text{C})$	$T_c(^\circ\text{C})$	$T_{sp}(^\circ\text{C})$	$T_{gm}(^\circ\text{C})$	$T_p(^\circ\text{C})$	$T_m(^\circ\text{C})$	
41.7	0.72	410	520, 558	730	909	730	909	0.58
40.2	0.67	447	518, 560	729	877	730	877	0.63
38.4	0.62	453	530, 570	728	840	731	840	0.65
36.7	0.60	461	580	730	799	727	801	0.68
34.5	0.53	472				729		0.72
33.3	0.50	475					742	0.74
32.7	0.46	480				725	736	0.75
29.8	0.42	482	587	663	675	724	727	0.76
28.6	0.39	486	574	660	683	728	750	0.74
26.1	0.35	487	590	660	714	723	764	0.74
25.0	0.33	490	600		725	765	775	0.73
23.3	0.30	486	610	708	765	765	799	0.71
20.0	0.25	480	635		815		815	0.69
17.8	0.22	474	685	774,785	809	782	809	0.69
16.7	0.20	461	637	774,785	804	775,785	804	0.68
14.3	0.17	445	666		788	570	788	0.68
11.8	0.14	408			728	566	728	0.69
10.1	0.11	384				565	693	0.68
5.0	0.05	320				566	610	0.67

T_g ——玻璃转变温度; T_c ——玻璃晶化温度; T_{sp} ——非晶样品相变温度; T_{gm} ——非晶样品熔点; T_p ——晶态样品相变温度; T_m ——晶态样品熔点.

在上述实验中,烧结和熔化前后试样的重量损失不超过 1%. 试样未经化学分析,所用的均为配料成份.

2. X 射线衍射分析 用 Guinier-de Wolff 四重单色聚焦粉末照相机, $\text{CuK}\alpha$ 辐射进行物相分析. 高温衍射用 Guinier-Lenne 单色聚焦照相机, 粉末试样压在样品架的铂

网上。对于完整块状玻璃的研究,试样先在铂网上熔化,骤冷而得。试样温度连续变化,记录衍射结果的照片位置作相应变化,即衍射照片的不同位置相应于不同的温度。需要准确测定衍射位置的试样,用纯 Si 作内标,高温衍射则以 Pt 网为内标。

3. 热学分析 样品的相变温度用北京光学仪器厂生产的 PCR-2 型高温差热分析仪测定。以铂坩埚为容器, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为参比物, Pt-PtRh 电偶测温、控温和示差。试样用量为 20—30mg, 升温速率一般为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$, 相变温度经 KNO_3 (128°C), SiO_2 (573°C), BaCO_3 (810°C) 的固态相转变温度, Au (1064°C) 的熔点校正。实验在空气中进行。转变温度取 DTA 升温曲线的始偏温度,测试准确度为 $\pm 3^\circ\text{C}$ 。

4. 红外吸收光谱 试样与 KBr 固态混合压片,在 Perkin Elmer 577 型红外分光光度计上采用自动控制时间扫描方式,记录试样的红外吸收光谱。

5. 电导率 测定电导率的样品,用固态化合物经充分熔化 5min 后,倒入模具中,凝固成直径为 10mm,厚为 7mm 的圆柱状透明玻璃体。将柱状样品的两端磨平,涂上石墨细粉,而后安装上 Pt 电极。样品的电导率测定用交流阻抗直接法,锁相放大器使用美国 EG&G Brockdeal 电子公司生产的 5206 型二相锁相放大器,信号源电压小于 100mV。样品加热炉的控温和测温用 Pt-PtRh 电偶,温度控制利用国产 DWT-702 精密温度控制仪,测温用美国 Keithley 公司的 192 型数字电压表,精度为 $\pm 1\mu\text{V}$,在 N_2 气氛中进行测试。

三、实验结果与讨论

1. $\text{NaBO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ 体系非晶玻璃的形成和稳定性

不同成份的完整非晶玻璃的转变温度 T_g 和晶化温度 T_c 见表 1。表 1 中数据是试样在 Pt 坩埚中充分熔化后骤冷形成完整玻璃态,然后以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 速率进行 DTA 分析所得结果。

(1) 玻璃转变温度 T_g 从表 1 可见,当 Na_2O 含量 $< 25\text{mol}\%$ 时, T_g 随着 Na_2O 含量的增加而升高;当 Na_2O 含量大于 $25\text{mol}\%$ 时, T_g 则随 Na_2O 含量增加而下降。在 T_g 最大值附近, T_g 随成份变化很缓慢。

玻璃转变温度实际上是表示由非晶固态向过冷液态的转变,玻璃网络结构的键合发生断裂,是玻璃态相对稳定性的量度。纯 B_2O_3 玻璃结构中所有的 B 原子都与 3 个氧原子配位, Na_2O 的加入使部分三配位的 B 转变为四配位。Krogh-Moe^[7] 推得,当碱金属氧化物的含量少于 $34\text{mol}\%$ 时,规则四配位 B 原子所占的百分数 $p_{\text{BO}_4} = x/(1-x)$ (x 为碱金属氧化物的摩尔百分数)。Jellison^[3] 等人用核磁共振谱测得 BO_4 基团的含量,当 $x < 25\text{mol}\%$ Na_2O 时,四配位 B 原子含量满足 $p_{\text{BO}_4} = x/(1-x)$ 。令 $R = x/(1-x)$, $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ 体系玻璃转变温度 T_g 与 R 的关系见图 1。当 $R < 0.22$ 时,随着 Na_2O 的加入,平面结构三配位的 BO_3 转变为四配位的 BO_4 三维网络结构,键合加强,玻璃稳定性增加,玻璃转变温度随着 p_{BO_4} 线性增加。在 $R = 0.22\text{—}0.33$ 范围,虽然 $p_{\text{BO}_4} = x/(1-x)$ ^[3],但 T_g 增高速率减缓,可能由于粘度稍略下降所致。随后当 $R > 0.33$ 时,继续增加 Na_2O ,除三配位 B 向四配位 B 转变外,还转变为非桥氧三配位 B。非桥氧的形成,使非晶固体的结构变

得松散,键合力减弱, T_g 下降。当 $R > 0.5$ 时, p_{BO_4} 随 R 增加而减少, T_g 迅速下降。以上分析可见,玻璃转变温度随成份的变化是和玻璃结构中 B 原子配位数的变化相联系的。

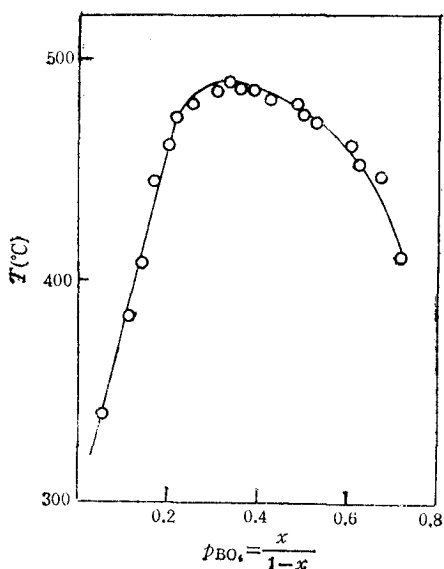


图1 $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 体系玻璃转变温度 T_g 与 R 的关系

(2) 玻璃的形成倾向可用熔化温度 T_m 与玻璃转变温度 T_g 的差值 ΔT 来表征。当熔体急速降温,如来不及结晶就降到 T_g 温度以下,即可获得非晶玻璃,因此 T_g/T_m 比值大,制得非晶的可能性大。

从表 1 可见,当 Na_2O 含量小于 38mol% 时,玻璃转变温度与熔点(绝对温标)比 T_g/T_m 都大于 $2/3$,容易制成非晶玻璃。当 Na_2O 含量超过 42mol% 时, $T_g/T_m < 0.58$,在我们通常制备条件下,非晶玻璃难以形成。

在富 B_2O_3 部分(特别是 Na_2O 小于 20 mol% 部分) T_g 随成份的变化趋势与 T_m 相同, T_g/T_m 接近常数。而在 Na_2O 较多的部分

($> 33.3\text{mol}\%$ Na_2O), T_g 随 Na_2O 含量增加而下降, T_m 则上升。这可能由于在玻璃态和晶态中 Na^+ 与 B—O 基团键合作用不同有关。

(3) 完整非晶玻璃的晶化温度 玻璃的晶化是在玻璃转变温度以上进行。玻璃的晶化温度 T_c 与转变温度 T_g 越高,玻璃也就越稳定。从表 1 可见,当 Na_2O 含量少于 12 mol% 时,玻璃是难以晶化的。在 12—30mol% Na_2O 成份范围, Na_2O 增加,粘度下降,提高原子的扩散速度, T_c 随之下降。在成分为 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ 附近,玻璃态中的 B 全为四配位的 BO_4 ,玻璃网络结构坚固,升温过程一直保持过冷熔液状态不晶化。当 Na_2O 含量大于 38mol% 时,玻璃态分两阶段晶化。

2. 晶化机制

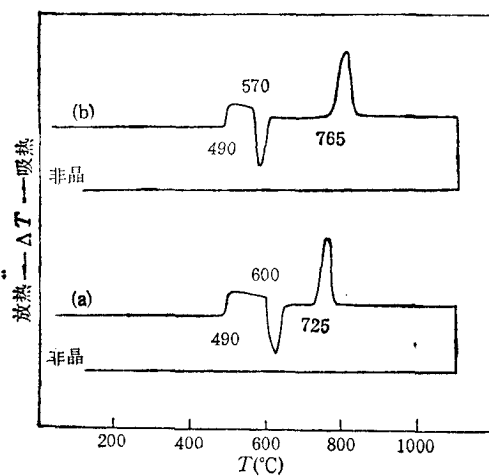
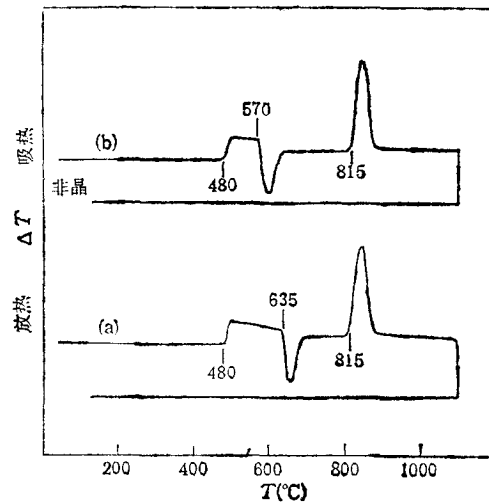
(1) 晶化过程与非晶试样的宏观状态 用 DTA 比较了 $\text{Na}_2\text{O}:\text{B}_2\text{O}_3$ 为 1:9, 1:5, 1:4, 1:3, 2:5, 1:2 和 2:3 完整玻璃试样和玻璃试样经研磨的粉末非晶试样的 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 速率升温晶化过程,所得结果见表 2。

从表 2 可见:非晶的转变温度与非晶体的宏观状态无关,完整玻璃与非晶粉末相同。但完整玻璃的晶化温度高于非晶粉末 $30-50^\circ\text{C}$ 。图 2 和图 3 分别为 NaB_3O_5 (1:3) 和 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (1:4) 的完整玻璃和非晶粉末试样的 μDTA 曲线。成份为 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 的完整玻璃升温过程不晶化,但非晶粉末约在 539°C 晶化。其原因可能是非晶内部均匀成核的势垒较大。当玻璃被研碎为粉末后,非晶网络中的 B—O 键合发生断裂产生缺陷,这为非均匀成核提供了成核位。降低成核势垒,或是吸收空气中的水份或 CO_2 , 形成异质提供界面而成核,因而使晶化温度降低。 $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 玻璃晶化以非均匀成核为主。

由于非晶态宏观状态不同,同一成份的试样,例如 NaB_3O_5 , 熔化温度不同,可能是由

表 2 $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ 体系部分化合物组分的完整和粉末非晶晶化过程的升温 DTA 结果

成份 $\text{Na}_2\text{O}:\text{B}_2\text{O}_3$	玻璃转变温度($^{\circ}\text{C}$)		晶化温度($^{\circ}\text{C}$)		熔化温度($^{\circ}\text{C}$)	
	完整玻璃	非晶粉末	完整玻璃	非晶粉末	完整玻璃	非晶粉末
1:9	384	384				
1:5	461	461	637	590	804	804
1:4	480	480	635	570	815	815
1:3	490	490	600	570	725	765
2:5	485	485	580	540	660, 689	689, 720, 748
1:2	475	476		539		742
2:3	447	449	556, 659	535	877	877

图 2 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$ 非晶态升降温过程的 μDTA 曲线
(a) 为完整玻璃试样; (b) 非晶粉末试样图 3 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$ 非晶态升降温过程的 μDTA 曲线
(a) 为完整玻璃试样; (b) 非晶粉末试样

于晶化的产物不同所致。2:5 和 2:3 出现两个熔化温度和两个晶化温度系由于熔化前分解为两相或晶化分两个阶段进行。部分试样晶化后的熔化温度与平衡态的晶体熔化温度不同,这是由于晶化过程形成的亚稳相直接熔化。

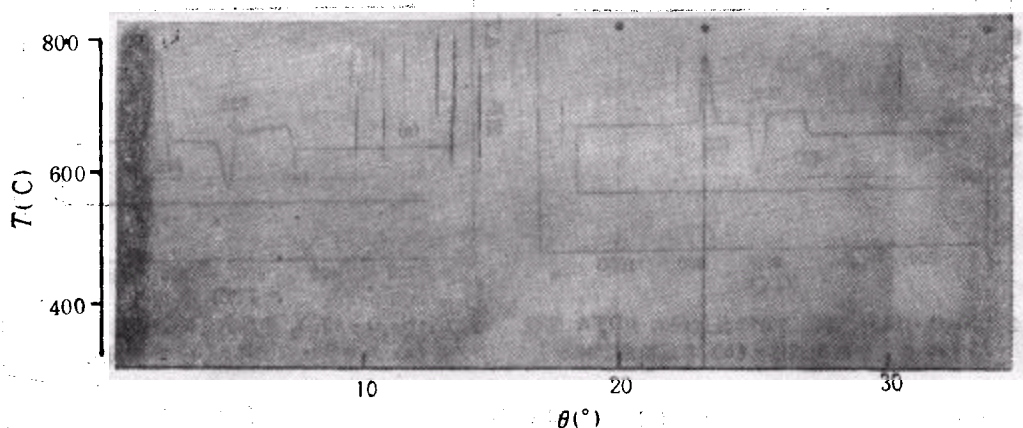
(2) 晶化产物 用 Guinier-Lenne 照相机高温衍射或试样晶化后骤冷至室温,用 Guinier-de Wolff 照相机进行物相分析,非晶粉末和完整玻璃晶化后晶化产物列于表 3。表 3 中的晶化温度相当于 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温速率所得结果,晶化产物的物相鉴定主要依据文献[3]的衍射数据。由于在高温衍射实验中升温速率慢,以 $80\text{--}100^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 速率升温与 DTA 分析 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温速率相比,晶化温度约降低 50°C 。

几点说明:

1) 1:5 成份的非晶粉末与完整玻璃晶化过程的状态相同,只是相变温度稍有差别。结合 DTA 分析和示于图 4 的 Guinier-Lenne 照相机升温过程物相变化,其晶化过程为:在 600°C (比 DTA 低约 40°C) 放热晶化为 $\gamma\text{-}1:5$;然后在 770°C 吸热转变为 $\alpha\text{-}1:5$,同时在相变过程中有时还伴随有 1:4 相的生成。并在 785°C 吸热包晶分解为 1:4+液相;最后在 804°C 吸热熔化。必须指出,在相图的任何阶段 (γ , β 或 α 相形成后)骤冷至

表3 完整玻璃和非晶粉末的晶化温度和晶化产物

成 份 $\text{Na}_2\text{O}:\text{B}_2\text{O}_3$	完 整 玻 璃		非 晶 粉 末		说 明
	晶化温度(°C)	晶化产物	晶化温度(°C)	晶化产物	
1:9					
1:5	637	γ -1:5	590	γ -1:5	1
1:4	635	1:4	570	1:4	2
1:3	600	α -1:3	570	β -1:3	3
2:5	580	α -2:5	540	α -2:5	4
1:2	<720/72h	β -1:2	539	α -1:2	5
	530—650 48—4h	γ -1:2			
	650—740 >72h	α -1:2			
2:3	556	1:1	595	1:1 + α -1:2	6
	659	1:1 + α -1:2			

图4 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3$ 玻璃态 Guinier-Lenne 照相机连续升温照相 CuK_α 辐射；带黑点的属 Pt 网的衍射线

室温时均分解为 1:4 和 B_2O_3 非晶态。

2) 1:4 成份的非晶样品只是晶化温度有差别。晶态 1:4 不存在固态相变, 晶化所得即为稳定相。

3) $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$ 化合物据文献 [3] 报道存在三种同份异构体: 其中 α 为亚稳相, 725°C 熔化; γ 相在 686°C 转化为 β 稳相, 在 765°C 包晶熔化。非晶粉末样品晶化后形成 β 稳相, 完整玻璃晶化后转变为 α 亚稳相, 它们分别在 765°C 和 725°C 直接熔化。从 α , β 和完整玻璃的红外吸收光谱来看, 玻璃的吸收光谱与 α 相的吸收光谱更为相近。在完整玻璃均匀成核情况下, 玻璃晶化更为接近于它的 α 相。当非晶玻璃在研磨过程中, 网络结构中部分键合断裂, 产生缺陷, 或由于颗粒细, 表面积大, 易于吸收空气中的水蒸气和 CO_2 , 成为异质核, 为非均匀成核提供机会。 β 相是该组分的稳定相, 其能量状态更低, 在非均匀成核过程中更容易晶化为 β 相。在我们的实验中没观察到 γ -1:3 相的存在, 文献 [3] 所

报道的粉末衍射数据与我们观察的 α -2:5 过渡相的衍射线相似。

4) α -2:5 为过渡相, 可被骤冷存在于室温, 它只能在一定的温度范围内存在一定的时间, 是晶化过程的中间相。经长时间恒温热处理分解为 α -1:2 和 β -1:3。

5) 完整 1:2 成份的玻璃十分稳定, 以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 速率升温不被晶化, 在低于 520°C 恒温处理 72h 以上, 形成 β 相 (m.p. 714°C); 在 $530\text{--}650^\circ\text{C}$ 恒温处理 48—4h, 形成 γ 相 (m.p. 660°C); 在 $650\text{--}740^\circ\text{C}$ 处理 72h 以上形成 α 相, 在 743°C 熔化。而非晶粉末则直接晶化为 α 相。

6) 2:3 完整玻璃分两步晶化, 先晶化为 1:1, 和成份为 1:2 的非晶态, 而后再晶化出 α -1:2, 非晶粉末则直接晶化为 1:1 和 α -1:2。这与 1:2 成份的块状和粉末晶化情况相同。

(3) 玻璃与晶体结构 对 1:2, 1:3, 1:4 等化合物的非晶玻璃和晶化后晶态化合物进行红外吸收光谱分析, 非晶态与晶态的红外吸收光谱十分相似, 只是非晶玻璃的吸收峰比晶态平滑、展宽。这说明非晶玻璃中的 B—O 基团键合的情况与晶态基本相同。非晶态红外吸收峰展宽是由于玻璃结构中 B—O 基团无序分布和一些键能重叠所致。图 5 表示成份为 1:4 试样非晶玻璃和晶态红外吸收光谱比较。两者的趋势是相同的, 但晶态吸收峰敏锐, 分辨率高。图 5 中 $800\text{--}1100\text{cm}^{-1}$ 范围的吸收峰主要是四配位 BO_4 基团, $1100\text{--}1400\text{cm}^{-1}$ 范围则主要是三配位 BO_3 的吸收带。

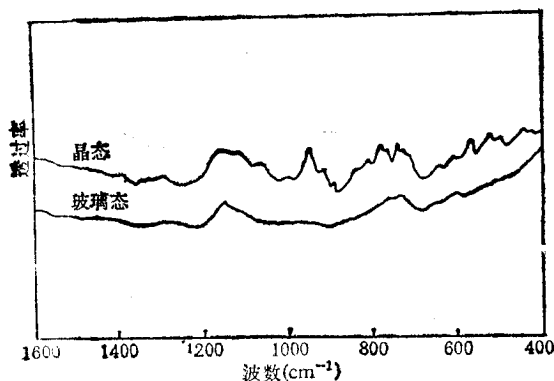


图 5 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$ 玻璃态和晶态的红外吸收光谱

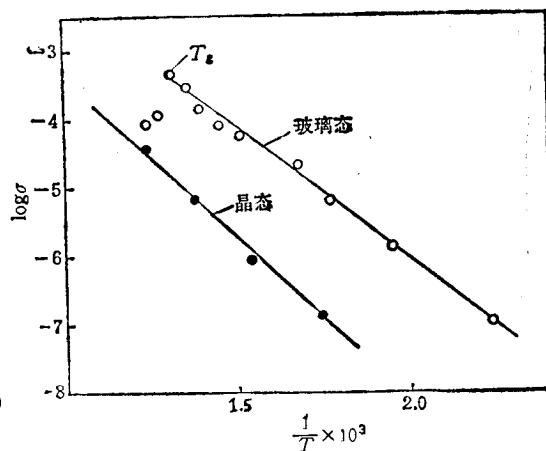


图 6 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$ 晶态和非晶 Na^+ 电导率随温度的变化

○为玻璃态; ●为晶态

$\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$ 化合物的晶体结构已用单晶衍射测定^[8], 属单斜晶系, 空间群为 $P2_1/a$, $a = 6.507 \text{ \AA}$, $b = 17.796 \text{ \AA}$, $c = 8.377 \text{ \AA}$, $\beta = 96^\circ 34'$, $Z = 4$ 。结构中三配位 BO_3 的数目和四配位 BO_4 的数目之比为 3:1。这与用核磁共振法测得的四配位 BO_4 所占的百分数 $p_{\text{BO}_4} = x/1 - x = 0.25$ 的结果是一致的。碱金属硼酸盐在熔化过程 B—O 键合状态被保留, 玻璃态与晶态的熵差别也很小^[9], 也说明了它们之间结构很相似。

(4) $\text{NaBO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ 体系的电导率 利用中频 10^2Hz 信号源交流阻抗直接测量法, 对 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$ 晶态和非晶态 Na^+ 的电导率随温度的变化进行了研究。电导率 σ —

$\frac{l}{S} \frac{z_1}{z_1^2 + z_2^2}$ (式中 l 为样品的厚度, S 为样品的截面积, z_1 为阻抗实部, z_2 为阻抗虚部).

图 6 为 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$ 晶态与非晶玻璃电导率 σ 与 $1/T$ 的关系. 从图 6 可见, 无论晶态或非晶态 $\log \sigma$ 与 $1/T$ 均成直线关系, 这说明硼酸钠玻璃或晶态均属离子电导, 非晶态的离子电导率比晶态约高两个数量级. 温度下降两者的差值增大. 当温度稍超过 T_g 时, 非晶玻璃的 σ 突降并逐渐接近于晶态的电导率. 这是由于在缓慢升温速率测试电导实验过程中, T 超过 T_g 时玻璃开始晶化, σ 下降. 由于非晶玻璃内部网络结构处于无序状态, Na^+ 易于运动; 而对于晶态, 网络规则排列, Na^+ 处于较稳定的低能量状态. 因而玻璃样品不但电导率比晶态高, 而且激活能 (0.76eV) 也远低于晶态样品的电导激活能 (0.98eV). (Na^+ 离子电导激活能 E 按 Arrhenius 方程 $\sigma = \sigma_0 \exp(-E/RT)$ 计算, R 为热力学常数.) 因此作为离子电导材料, 非晶态是十分有价值的研究对象.

- [1] G. W. Morey and H. E. Merwin, *J. Amer. Chem. Soc.*, **58**(1936), 2248.
- [2] T. Milman and R. Bouaziz, *Ann. Chim.*, **3**(1968), 311.
- [3] G. E. Jellison and P. J. Bray, *J. Non-Cryst. Solids*, **29**(1978), 187.
- [4] W. L. Konijnendijk and J. M. Stevels, *J. Non-Cryst. Solids*, **18**(1975), 307.
- [5] W. H. Zachariaseu, *J. Amer. Chem. Soc.*, **54**(1932), 3841.
- [6] J. Krogh-Moe, *Phys. Chem. Glasses*, **3**(1962), 101.
- [7] J. Krogh-Moe, *Phys. Chem. Glasses*, **3**(1962), 1.
- [8] A. Hyman, A. Perloff, F. Mauer and S. Block, *Acta Cryst.*, **22**(1967), 815.
- [9] G. S. Smith and G. Rindone, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **44**(1961), 72.

FORMATION AND CRYSTALLIZATION MECHANISM OF GLASSES IN $\text{NaBO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ SYSTEM

LIANG JING-KUI

Institute of Physics, Academia Sinica, Beijing, 100080;

Fujian Institute of Research on the Structure of Matter, Academia Sinica, Fuzhou, 350002;

FANG CHANG-MING

HUANG QING-ZHEN

Fujian Institute of Research on the Structure of Matter, Academia Sinica, Fuzhou, 350002

(Received 28 January 1989)

Abstract

The formation, thermal stability and crystallization mechanism of glasses in $\text{NaBO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ system have been studied by means of thermal analysis, X-ray powder diffraction at high and room temperatures, and IR absorption spectra. The stable glasses are formed easily in this system. The crystallization processes are related to macroscopic state of samples. The crystallization temperature of bulk glasses is higher than that of amorphous powders. A part of components crystallizes as different phases. They melt directly at different temperatures. The crystal structure of crystallization products is close to glass structure.

The ionic conductivity in $\text{NaBO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ system was determined by ac impedance method. The conductivity of glasses are 2—3 orders higher than that of crystals with the same composition, while the activation energy of glasses lower than that of crystalline state for the same composition.

PACC: 6470P; 6110F; 6630H; 7830