

文章编号: 1000-324X(2006)04-0855-06

不同重力条件对 PbO-B₂O₃ 玻璃分相的影响

朱冬梅¹, 罗发¹, 周万城¹, RAY C S², DAY D E²

(1. 西北工业大学凝固技术国家重点实验室, 西安 710072; 2. Ceramic Engineering Department and Graduate Center for Materials Research, University of Missouri-Rolla, Rolla, MO65401, USA)

摘要: 研究了 PbO-B₂O₃ 在不同重力条件下的分相现象, 并分析了不同实验条件下试样的成分均匀性以及试样不同部位的显微结构. 结果发现, 玻璃发生分相后形成连续的富硼相和分散的富铅相. 对于分相在高重力阶段发生的试样, 顶部富铅相的尺寸远远小于试样的底部, 试样顶部的含铅量远远低于试样的底部, 因此该试样的成分均匀性最差, 其次是在正常重力下发生分相的试样.

关键词: 硼铅玻璃; 分相; 重力

中图分类号: TQ171 **文献标识码:** A

1 引言

微重力环境是指一种重力的作用被大幅度减弱的一种条件, 有时也被称为失重. 在微重力下, 由于重力导致的对流消失或接近消失, 物质的传递速率和沉积速率会因之降低, 流体的静水压会减小, 由浮力导致的流动等也会减弱.

微重力环境可以采用落塔、飞机、火箭、航天飞行器以及空间站等模拟手法得到^[1,2]. 微重力环境下材料科学的研究工作主要集中在研究材料凝固和晶体生长的基本问题^[3,4], 微重力环境下静水压、沉积、浮力和重力导致的对流的减少会对熔体的固化过程产生重要的影响.

微重力下玻璃的分相问题, 目前是玻璃工作者十分感兴趣的一个研究方向. Weinberg^[5]等选择 PbO-B₂O₃ 系统作为研究对象, 提出了一个在微重力环境下无容器熔化状态时测量液液表面张力的方法. Inoue 和 Konishi 等^[6~8]选择 BaO-B₂O₃ 玻璃系统, 在微重力条件下把玻璃试样从熔化时的均匀状态冷却, 用录像机同步观察了玻璃在冷却过程中的分相现象.

PbO-B₂O₃ 玻璃系统中的两个组元的密度相差很大, 在熔融过程中, 重力的作用对试样成分的均匀性影响很大, 因此本文选择 PbO-B₂O₃ 玻璃系统, 通过落塔实验, 主要探索非正常重力(微重力和高重力)对玻璃分相的影响.

收稿日期: 2005-07-11, 收到修改稿日期: 2005-09-16

作者简介: 朱冬梅 (1971-), 女, 博士, 副教授. E-mail: dzhunwpu@nwpu.edu.cn

2 实验

实验选择成分为 $3.5\text{PbO}\cdot 96.5\text{B}_2\text{O}_3(\text{mol}\%)$ 的玻璃作为研究对象.

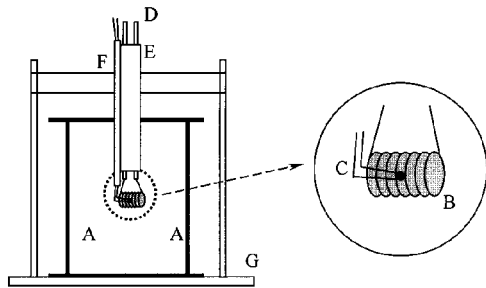


图 1 落塔实验中所用设备的示意图

Fig. 1 Schematic of the apparatus used for low-gravity experiments in the JAMIC drop shaft

A: Glass box; B: Platinum heating coil holding the glass sample; C: Pt-Pt/13%Rh thermocouple; D: Copper wire leads; E: Refractory tube holding heating coil; F: Refractory tube holding thermocouple; G: Main frame

试样表面用高倍率的扫描电子显微镜 (SEM) 观察其结构特征, 并用扫描电镜自带的能谱分析仪 (EDXA) 进行微区成分分析, 所用设备为 S-4700 型扫描电子显微镜.

3 结果和讨论

3.1 试样的相组成

两个落塔实验分别采用了不同的加热程序. 根据落塔试验过程中线圈的电压、电流、线圈中熔体的温度等数据确定了不同试样熔化和分相发生的阶段. 表 1 列出了不同试样熔化和分相过程的重力条件. PB-1 和 PB-2 是两个落塔实验, PB-G 是地面实验.

表 1 不同试样熔化和分相过程的重力条件

Table 1 Gravity level for the melting and phase-separation of different samples

Sample	Melting	Phase-separation
PB-1	1-g, low-g	high-g
PB-2	low-g and high-g	1-g
PB-G	1-g	1-g

不管是地面模拟实验还是落塔实验, 所得的试样都不透明. 为了解玻璃失透是因为分

落塔实验在日本微重力中心 (JAMIC) 的落塔上进行. 落塔全长 710m, 落舱自由下落的距离有 490m, 因此试样在微重力下的时间大约为 10s. 用于落舱刹车的距离有 200m, 最后的 20m 为紧急刹车距离, 为高重力阶段.

图 1 为实验所用装置的示意图. 它包括一个玻璃盒 (A), 一个白金加热线圈 (B), 线圈内装着玻璃试样和热电偶 (Pt-13%Ru)(C). 该玻璃盒的尺寸为 $5.0\text{cm}\times 5.0\text{cm}\times 7.6\text{cm}$, 用于加热玻璃试样的线圈长约 5mm (~15 圈), 内径 ~3mm, 用直径 ~0.3mm 的白金丝所制.

试样的相组成采用 X 射线衍射法 (XRD) 分析, 所用设备为 XPS-2000TM 型 X 射线衍射仪.

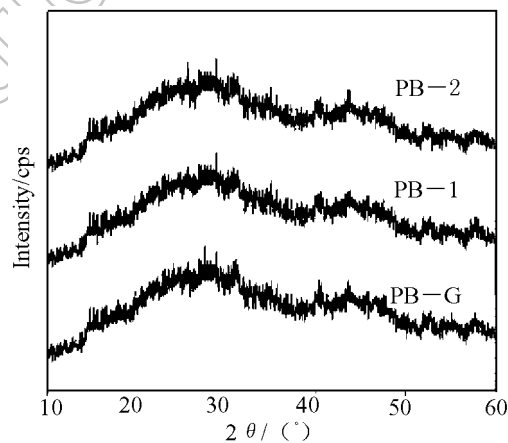


图 2 PB-G 试样的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD pattern of PB-G sample

相还是析晶, 对所得试样进行了 XRD 分析, 其结果如图 2 所示. 可以看出, 试样的衍射谱中没有晶相的衍射峰存在, 为玻璃态. 组成为 3.5PbO·96.5B₂O₃(mol%) 的玻璃处于 PbO-B₂O₃ 玻璃系统相图中的液-液不混溶区^[9], 当熔体的温度低于 740°C 时, 熔体会分成两个不互溶的液相, 一个为富铅相, 一个为富硼相. 因此, 试样的失透主要是由于分相造成的.

3.2 试样的成分均匀性

对于不同试样, 从试样截面中心出发, 分别沿截面的水平和垂直方向选择几个点, 用扫描电镜所附带的能谱仪进行成分分析, 由于能谱仪不能分析硼元素, 实验中以所测铅元素的相对含量来比较试样不同位置成分的差别.

图 3 为不同试样在水平方向和垂直方向的成分对比, (a) 为水平方向, (b) 为垂直方向. 图中纵坐标为试样各点的相对成分, 以试样中心点作为基准, 其他点的铅含量均为相对试样中心的相对值, 即该点分析成分与中心点分析成分的比值. 横坐标为试样各点的相对位置, 试样半径为单位长度, 以试样中心为基准, 各点均为相对中心的距离.

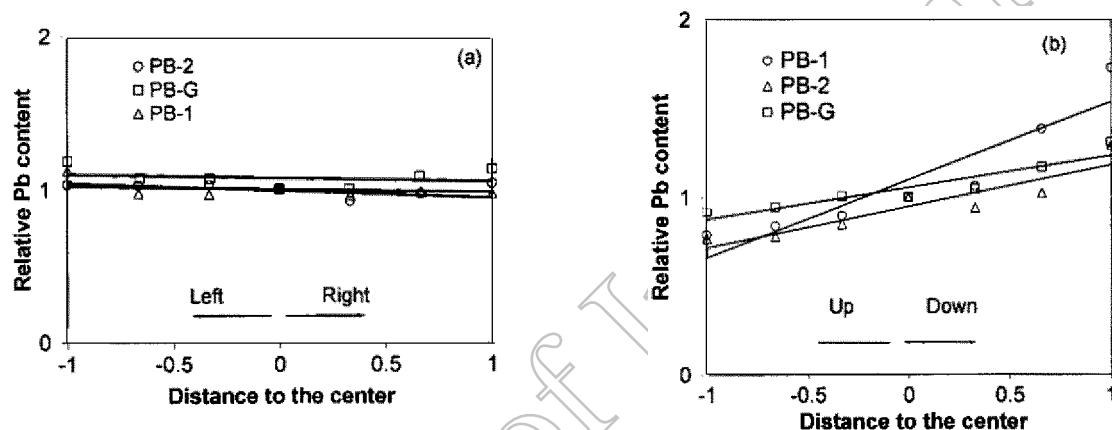


图 3 不同试样横截面上横向和纵向成分的比较

Fig. 3 Comparison of composition in the cross-section of different samples

(a) Horizontal; (b) Vertical

由图 3 可以看出, 试样横向上各点的成分变化都不大, 其变化趋势线基本为水平直线. 说明在不同条件下发生分相的试样其水平方向并没有发生成分偏聚.

比较不同试样纵向各点成分的变化趋势, 则发现试样从上到下, 铅含量都逐渐增加, 说明不同试样在纵向都发生了成分偏聚. 一般情况下, 试样在熔化状态, 成分基本均匀的, 分相发生后会形成两个不混溶的液相, 富硼相和富铅相, 其中富硼相的密度较低, 富铅相的密度较高, 在液相粘度不太大时, 由于重力的作用, 会使得富铅相向下迁移, 而富硼相向上迁移, 从而导致了试样在纵向上成分的不均匀性.

同时还可以发现, 实验 PB-1 所得试样的纵向成分偏离最为显著, 实验 PB-2 所得试样次之, 而地面模拟实验 PB-G 所得试样的纵向成分偏离最小. 这主要与各试样熔化和分相的条件有关. 实验 PB-1 所得试样的分相主要发生在高重力阶段, 高重力的作用必然使得高密度的富铅相更容易向下迁移, 低密度的富硼相更容易向上迁移, 从而导致了更大的成分偏析. 实验 PB-2 与地面模拟实验所得试样都是在正常重力下发生分相的, 由于正常重力也导致较重的富铅相向下迁移, 较轻的富硼相向上迁移, 从而这两个试样下面部位的铅含量也

高于上面部位的铅含量. 但这两个试样所不同的是实验 PB-2 的熔化经历了微重力阶段和高重力阶段, 根据目前比较成熟的理论, 微重力使得熔体的成分更趋均匀, 而高重力则会导致熔体成分的不均匀, 实验 PB-2 所得试样比地面模拟实验试样的纵向成分偏析稍严重, 可能是由于实验 PB-2 在熔化过程中高重力阶段起了主要作用, 高重力使得线圈内熔体下半部分的铅含量高于熔体的上半部分, 这就导致了实验 PB-2 所得试样的成分偏析较地面试验更为严重.

3.3 试样的显微结构

图 4 为实验 PB-1 所得试样的不同位置的 SEM 照片, 所有照片都具有相同的放大倍率. 可以看出, 分相后的试样中存在两个相, 一个是连续相, 另一个是近乎球状的分散相. 对于 $3.5\text{PbO}\cdot 96.5\text{B}_2\text{O}_3$ 的玻璃熔体, 系统的分相过程应该是富铅相的生核和长大过程, 分相后试样的显微结构应该是球状的富铅相分布于富硼的连续相中. 因此, 图 4 中的连续相应是相分后形成的富硼相, 而其中的球状分散相应是相分后形成的富铅相.

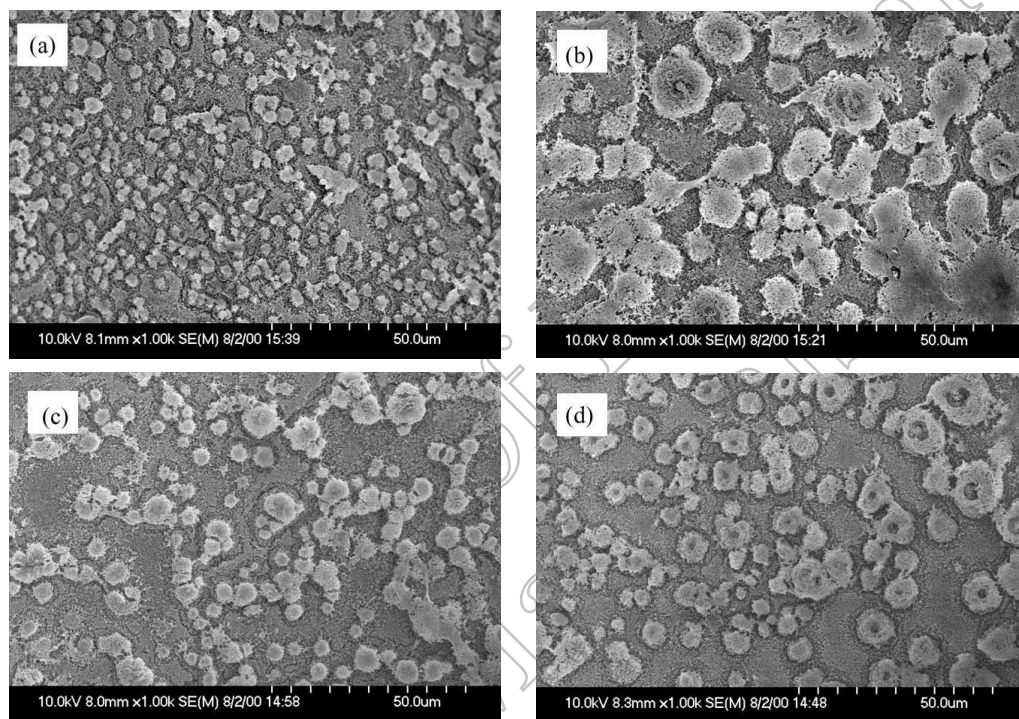


图 4 实验 PB-1 所得试样不同位置的 SEM 照片

Fig. 4 SEM pictures at different locations of the sample from drop shaft experiment PB-1

(a) Top; (b) Bottom; (c) Left; (d) Right

另外还可以看出, 试样不同位置的显微结构也有很大不同. 对于水平方向, 试样从左到右的显微结构近乎一致, 分散相尺寸几乎没有区别. 对于垂直方向, 试样的底部分散相尺寸最大, 顶部的尺寸则最小, 而试样水平方向的不同部位的分散相尺寸则介于试样顶部和底部分散相尺寸之间.

试样不同位置显微结构的区别, 主要是由于成分的不同所决定的. 我们知道, 分相发生时, 富铅相 (少量相) 先在主液相里生核形成液滴, 然后这些通过扩散和碰撞逐渐长大, 直

到液相粘度足够大而停止生长. 如前所述, 实验 PB-1 试样的分相主要在高重力阶段进行, 高重力的作用使得液滴相迅速向下移动, 使得熔体液滴相密度从上到下逐渐增大, 从而使得小液滴的碰撞机会从上到下逐渐增多, 因此, 使得液滴相的尺寸从上到下逐渐增大. 对于水平方向, 由于各点都是该处纵向上的中心点, 液滴相的密度是基本一致的, 从而小液滴的生长机会也基本一致, 因此液滴相的尺寸基本一致.

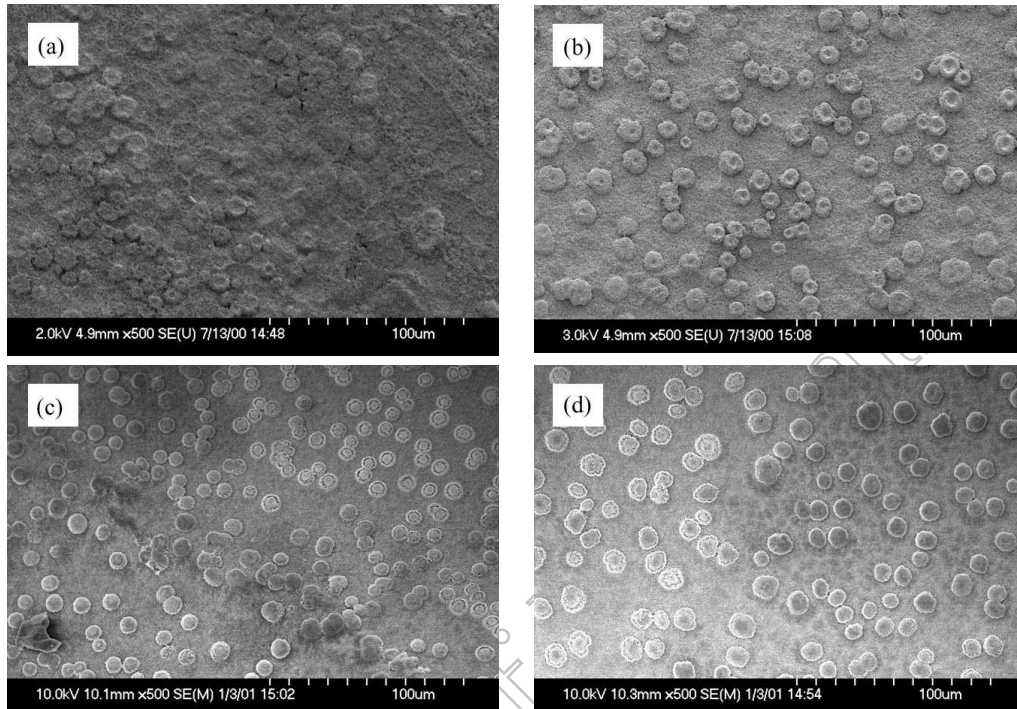


图 5 落塔实验 PB-2 和地面模拟实验 PB-G 所得试样的上下部分的 SEM 照片

Fig. 5 SEM pictures at the top and bottom parts of glass from experiment PB-2 and PB-G

(a) Top part of sample PB-2; (b) Bottom part of sample PB-2; (c) Top part of sample PB-G;

(d) Bottom part of sample PB-G

图 5 为 PB-2 和 PB-G 所得试样中不同位置的显微结构照片. 由此图可以看出, 与 PB-1 相同, 试样分相后仍然形成一个连续相和一个近似球形的分散相. 不同的是, 对于实验 PB-2 和 PB-G 所得试样, 上下部分球形分散相的尺寸和分布几乎相同, 没有发现明显的区别. 因为两个试样是在正常重力下分相的, 它们的成分相对均匀, 因此不同部位分相后所得的分散相没有太多变化. 这与前边关于不同部位的成分分析结果是一致的.

4 结论

PbO-B₂O₃ 玻璃发生分相后形成一个富硼相, 一个富铅相, 这两个相都是玻璃相. 分相后所得两相间存在密度差, 在重力的作用下会产生对流, 造成试样的成分不均匀. 高重力下分相所得的试样沿纵向不同部位分散相的尺寸有很大不同, 不同部位的成分区别很大, 试验的成分均匀性最差.

参考文献

- [1] Noel C, Lyndon B, Houston T. KC-135 and Other Microgravity Simulations. Houston: National Aeronautics and Space Administration, 1999. 36–169.
- [2] Thompson D M. Zero Gravity Research Facility User's Guide. Cleveland: National Aeronautics and Space Administration, Glenn Research Center, 1999. 6–80.
- [3] Xie M J, Zhang L F, Ma J, *et al.* *American Journal of Physiology-Heart and Circulatory Physiology*, 2005, **289 (3)**: H1265–H1276.
- [4] Thi H N, Dabo Y, Drevet B, *et al.* *Journal of Crystal Growth*, 2005, **281(2–4)**: 654–668.
- [5] Weinberg M C, Subramanian R S. *J. Non-Crystal. Solids*, 1991, **129(1–3)**: 206–212.
- [6] Inoue S, Makishima A, Inoue H, *et al.* *J. Non-Crystal. Solids*, 1999, **247**: 1–8.
- [7] Inoue S, Makishima A, Inoue H, *et al.* *J. Am. Ceram. Soc.*, 1997, **80(9)**: 2413–2417.
- [8] Konishi T, Asano T, Ishii Y, *et al.* *J. Non-Crystal. Solids*, 2000, **265(1,2)**: 19–28.
- [9] Simmons J H. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1973, **56(5)**: 284–285.

Effects of Gravity Level on Phase Separation of PbO-B₂O₃ GlassesZHU Dong-Mei¹, LUO Fa¹, ZHOU Wan-Cheng¹, RAY C S², DAY D E²

(1. State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China; 2. Ceramic Engineering Department and Graduate Center for Materials Research, University of Missouri-Rolla, Rolla, MO 65409, USA.)

Abstract: PbO-B₂O₃ glasses were melted and solidified through drop shaft experiment to explore the phase-separation of the glasses under different gravity conditions. XRD was conducted to determine the phase of samples after phase-separation. The distribution of elements in different samples was compared through EDS analysis and the microstructures were observed by SEM. Results show that both Pb-rich phase and B-rich phase consistently exist in all the glasses no matter how different the gravity level is. For the sample of phase-separation happened under high gravity, the size of separated Pb-rich phase in the top of the sample is much smaller than that in the bottom of the sample, and the homogenization of elements is the worst due to the difference in density between Pb-rich phase and B-rich phase.

Key words lead-borate glass; phase-separation; gravity