

铝氟磷酸盐系统玻璃的研究

官 峰 飞

摘要: 本工作首次由实验获得了 $R_1(\text{PO}_3)_2-\text{AlF}_3-\text{R}_2\text{F}_2$ ($R_1, \text{Mg}, \text{Sr}, \text{R}_2, \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Pb}$) 和 $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2-\text{AlF}_3-\text{ZnF}_2$ 等7个新的相图。利用FT-IR、Raman、XRD、DTA、ESCA等技术首次研究了其中的 $\text{Mg}(\text{PO}_3)_2-\text{AlF}_3-\text{PbF}_2$ 系统的性质与结构及晶化机理。建立了本系统玻璃的结构模型。推导出了新的计算活化能和Avrami指数的公式。

一、引 言

氟磷光学玻璃具有一系列独特的光学性质, 由于特殊色散性质优越又兼具低的热光特性、给高精度光学镜头、激光新技术应用及光学设计工作, 提供非常重要的光学材料。

有关氟磷光学玻璃的科研工作, 国内外文献资料中已有较多报导。在玻璃形成区及系统性质的研究方面, 日本S. Shibata 美国C. M. Baldwin 及苏联V. G. Chekhovshii 等人^[1, 2, 3]先后分别研究了含铅、氟、铝、磷的二元或三元系统玻璃。我国米庆洲、张立鹏等人也分别对 $\text{Sr}(\text{PO}_3)_2-\text{AlF}_3-\text{RF}_2$ 及 $\text{P}_2\text{O}_5-\text{AlF}_3-\text{PbF}_2$ 系统玻璃进行了研究^[4, 5]。但随着新技术的开发, 新玻璃相图的数量及基本性质的研究, 已远不能满足开发新材料的要求。

为了给新品种玻璃的研制开辟新的途径, 本工作首次研究了 $\text{Mg}(\text{PO}_3)_2-\text{AlF}_3-\text{RF}_2$, $\text{Sr}(\text{PO}_3)_2-\text{AlF}_3-\text{RF}_2$ ($R: \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Pb}$) 及 $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2-\text{AlF}_3-\text{ZnF}_2$ 等7个新系统的玻璃生成范围, 研究了玻璃的基本性质及结构特征。

二、实验工作

熔制玻璃在硅碳棒电炉中进行, 根据玻璃组成情况, 分别采用铂坩埚或瓷坩埚熔炼, 以减少侵蚀影响。玻璃熔化温度为 $1100\sim 1470^\circ\text{C}$, 生成范围的确定用一般常规方法。测试样品的组成见下表1。

表1 测试样品玻璃的组成 (mol%)

目标成分 x	$\text{Mg}(\text{PO}_3)_2$	$(90-x)\text{Mg}(\text{PO}_3)_2 \cdot 10\text{AlF}_3 \cdot x\text{PbF}_2$					$10\text{Mg}(\text{PO}_3)_2 \cdot (90-x)\text{AlF}_3 \cdot x\text{PbF}_2$			
		0	10	20	40	50	50	55	60	65
编号 组成	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$\text{Mg}(\text{PO}_3)_2$	100	90	80	70	50	40	10	10	10	10
AlF_3	0	10	10	10	10	10	40	35	30	25
PbF_2	0	0	10	20	40	50	50	55	60	65

注: 本文作者的导师为王世焯, 辅助导师为米庆洲

用5DXFT-IR型红外光谱仪, HG-IS型激光Raman光谱仪测定玻璃结构。晶相鉴定用“Geigerflex”D/max-III B X-Ray衍射仪。研究晶相机理用“Thermoflex”DTA-DTG热差热重分析仪。

三、结果与讨论

1. 获得了 $R_1(\text{PO}_3)_2 - \text{AlF}_3 - R_2\text{F}_2$ (R_1 : Mg, Sr; R_2 : Zn, Cd, Pb)及 $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 - \text{AlF}_3 - \text{ZnF}_2$ 等7个相图的玻璃形成区域。

2. $\text{Mg}(\text{PO}_3)_2 - \text{AlF}_3 - \text{PbF}_2$ 系统的振动光谱指出: 该系统在高磷区基本保持偏磷酸盐基团的链状及少许环状结构。中磷区则过渡到以 $[\text{Al}(\text{O}, \text{F})_4]$ 、 $[\text{P}(\text{O}, \text{F})_4]$ 及 $[\text{P}_2\text{O}_7]$ 为主体结构。当 $[\text{Al}(\text{O}, \text{F})_4]/[\text{P}(\text{O}, \text{F})_4] = 1:1$ 时, 形成 $[\text{AlPO}_4]$ 结构。由于 $[\text{AlPO}_4]$ 及 $[\text{P}_2\text{O}_7]$ 有序性很强, 故中磷区很难形成玻璃。在低磷区则以氟正磷酸盐为主。一部分 Pb^{2+} 进入网络, 将断裂的网络重新联结起来, 从而扩大了玻璃生成范围。玻璃中大量的 $[\text{AlF}_6]$ 还连接着少许 $[\text{AlF}_4]$ 。

3. 以JMA公式^[6,7,8]为基础, 推导出了新的计算活化能和Avrami指数的公式。利用该公式对DTA曲线的计算, 表明了随着 PbF_2 含量的增加, 高磷区具有恒定成核速率的表面控制的晶化机理会过渡到中磷区具有固定数量核的扩散控制的晶化机理。到了低磷区, 则由具有恒定成核速率的表面控制的晶化机理过渡到具有恒定成核速率的扩散控制的晶化机理, 直到具有固定数量核的扩散控制的晶化机理。由于材料的复杂性及结构上的微不均匀性, 导致析晶机理不可能严格地属于其中的某一种机理。

四、结 论

1. 获得了7个新相图。探讨了玻璃形成区域与结构的关系, 得出了普遍性的结论。
2. 随着 PbF_2 含量的增加, 玻璃结构由偏磷酸盐基团的链状结构过渡到焦磷酸盐结构, 最终成为氟正磷酸盐结构。当 $[\text{Al}(\text{O}, \text{F})_4]/[\text{P}(\text{O}, \text{F})_4] = 1:1$ 时, 难以形成玻璃。
3. 推导出了新的计算活化能和Avrami指数的公式, 并由此计算得出本系统的析晶机理。
4. 铅在结构中以两种状态存在。一是构成网络, 一是修饰网络。

参 考 文 献

- [1] S. Shibata, et al., Mat. Res. Bull., 15, No1, 129 (1980)
- [2] C. M. Baldwin, et al., J. Non-Cryst. Solids., 43, 329(1981)
- [3] V. G. Chekhovskii, et al., Fiz. Khim. Stekla, 8 No2.371(1982)(English)
- [4] Mi Qingzhou et al., XIV International Congress on Glass (1986 New Delhi India). Collected Paper. Vol. I. P96-103.
- [5] 张立鹏等, 硅酸盐学报, 14(2) 241-6 (1986)
- [6] W. A. Johnson, R.F. Mehl, Trans. Amer. Inst. Metal. Eng., 135, 416-22 (1939)
- [7] M. Avrami, J. Chem. Phys., 7, 1103-12(1939)
- [8] A. H. Колмогров, Изв. Ан. СССР, 3, 355-9 (1937)

Study of the Aluminofluorophosphate Glass Systems

Gong Fengfei

Abstract

The glass formation regions of the seven Aluminofluorophosphate ternary systems $[R_1(PO_3)_2 - AlF_3 - R_2F_2$ ($R_1: Mg, Sr, R_2: Zn, Cd, Pb$) and $Mg(H_2PO_4)_2 - AlF_3 - ZnF_2$ etc.] have been studied. FT-IR, Raman, XRD, DTA and ESCA techniques are used to investigate the fundamental properties, structure and crystallisation mechanism of $Mg(PO_3)_2 - AlF_3 - PbF_2$ systems. A new formula used to calculate the activation energy and the Avrami exponent is derived.