

$\text{Al}(\text{PO}_3)_3-\text{NaBF}_4-\text{AlF}_3$ 氟磷系统玻璃的研究

王翠霞

摘要: 本工作利用 *IR*、*Raman*、*X-ray*、*RTEM* 及 *DTA* 技术首次研究了 $\text{Al}(\text{PO}_3)_3-\text{NaBF}_4-\text{AlF}_3$ 系统玻璃的基本性质与结构特点。得出了分相机理及分相与晶化之间关系。

实验结果指出: 该系统在高磷区基本保持偏磷酸盐结构。随着 $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ 含量降低, 结构逐渐由偏磷酸盐向焦磷酸盐变化。该系统的分相属成核生长机理, 粒子长大服从扩散机制。分相导致整体析晶。

一、引言

氟磷玻璃具有许多优良光学特性。折射率低、阿贝数大, 是一种色散特低的光学玻璃。因而引起了人们很大兴趣^[1-3]。由于研制难度大, 直到七十年代才有商品出售^[4]。它的问世对高精度、高质量光学镜头设计起了重要作用。并有第三代光学玻璃之称。

关于氟磷酸盐系统的研究工作, 文献报导的不多。尤其是分相的研究尚未见报导。本工作首次研究了该系统玻璃的性质、结构及亚稳分相。

二、实验工作

在 $\text{Al}(\text{PO}_3)_3-\text{NaBF}_4-\text{AlF}_3$ 三元系统相图玻璃形成区域内, 选择一定组份配成 100g 配料。用铂金锅(高磷区用瓷坩锅)在硅碳棒电炉中熔化。熔化温度 $1000^\circ\text{C}\sim 1500^\circ\text{C}$ 。均化降温后, 出炉浇注成块状玻璃。送入退火炉中退火降温。冷却后加工成测试样品。

用阿基米德原理及 *V* 棱镜分别测定玻璃密度、折射率。用 *GR-G* 型高温差热仪, 测定玻璃差热曲线。晶相鉴定用 *X-ray* 衍射仪。用 *5DX-FTIR* 型红外光谱仪、*JY-T800* 激光拉曼光谱仪测定玻璃结构。观察分相粒子形貌、第二相粒子大小、分布用 *BS-540* 型透射电镜。

三、实验结果和讨论

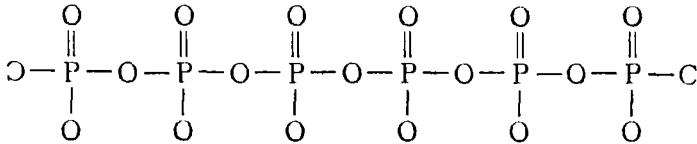
1. 该系统玻璃结构与性质

高磷区 $x\text{Al}(\text{PO}_3)_3 \cdot (100-x)\text{NaBF}_4$ 系统玻璃随 x 增加, 密度与折射率都增加。即随 x 增加玻璃中氧化物含量增多, 氧离子极化率对折射率影响大。增加 $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ 会使结构的紧密性也增强。因为随 $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ 增加, 网络破坏程度也减少等多种原因造成的。在低磷区

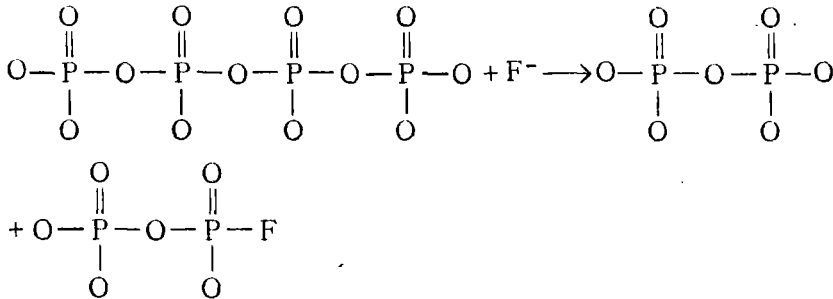
注: 本文作者的导师为王世焯, 辅助导师为米庆洲。

20Al(PO₃)₃·xAlF₃·(80-x)NaBF₄系统随x增加,密度与折射率也增加。原因是Al³⁺能联接破坏了的网络,加强玻璃结构^[5]。从而导致密度与折射率都上升。从实验数据还发现,该系统高磷区的折射率虽高于低磷区折射率,但密度却相反。这可以根据 $(n^2-1)/(n^2+2) \times m/D = \frac{4}{3}N_1a$ 劳伦兹-劳伦士公式加以解释。由于氟化物与氧化物相比,密度的增加,远远抵消不掉自己极化率的明显下降^[4](O²⁻和F⁻极化率有三倍之差)而本系统高磷区以O²⁻阴离子为主,低磷区以F⁻为主,因此导致上述结果。

由IR和Raman结果指出了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。其结构式为^[5]:



随着Al(PO₃)₃含量降低,玻璃结构逐渐向焦磷酸盐及氟正磷酸盐变化。由于F⁻取代了[PO₄]四面体中的O²⁻,形成[PO₃F]四面体,使结构链的长度不断缩短。其变化过程如下^[5]。



在此区域中,Al³⁺与B³⁺离子起到了一个聚集作用,使已断裂的链重新连接起来,形成[BF₄]及[AlF₄]结构,从而加强了玻璃稳定性。这已从折射率与密度上得到了反应。

2. 该系统分相及晶化机理

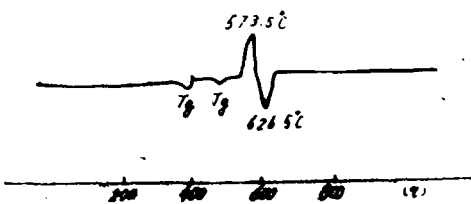


图1 分相玻璃的DTA曲线



图2 分相玻璃的RT-EM照片82000×

从DTA曲线(图1)可以看出:该系统玻璃高温析晶,低温分相。分相玻璃的DTA曲线上存在有两个明显的T_g温度,一相为高T_g相,一相为低T_g相。高T_g相为富磷氧相,低T_g相为富氟硼相。从复型电子显微镜照片(图2)上可以看出分离的两相具有明显界面。第二相呈粒子状富集在基底上。其形成为成核生长机理。成核时间大约为10分钟。粒子长大的早期阶段由扩散机制控制,粒子半径正比于时间的平方根^[6]。长大的后期阶段(即粗化阶段),粒子半径正比于时间立方根^[6]。从RTEM照片上可明显地看出,该系统玻璃分相

随着时间增加, 愈趋严重。当热处理时间达 3.5hr 时, 导致了整体晶化。玻璃的分相与晶化间关系是长期以来人们一直探索的问题^[7-9]。一种观点认为分相能够推动晶化。这是由于分相导致相界面形成, 降低了成核功, 推动了核化, 使晶核剂富集于多相系统的一相中。加速了晶核的形成。但并不是所有的分相都能导致整体晶化。

四、结 论

1. 该系统高磷区折射率与密度都随 $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ 增加而增加。低磷区随 AlF_3 增加而增加。
2. 高磷区折射率大于低磷区折射率, 而密度值却相反。
3. 该系统随着 $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ 含量降低, 玻璃结构逐渐由偏磷酸盐基团的链状结构向焦磷酸盐及氟正磷酸盐变化, 最后形成离子性较强的以 $[\text{BF}_4]$ 、 $[\text{AlF}_4]$ 、 $[\text{PO}_2\text{F}_2]$ 、基团为主的结构。
4. 首次得出了该系统玻璃分相机理及晶化特征, 分相属成核生长机理。粒子长大由扩散机制控制。第二相粒度大约大 30~100nm。

参 考 文 献

- [1] L. N. Urusovskaya and V. E. Glant, *Fiz. khim. stek*, 9, No 6, 670~674 (1983)
- [2] M. Sammet and R. Brückner, XIV Intl. Congr. on Glass (1986)
- [3] Jean-Jacques Videau and Josik Portier, *J. Non-cryst. Solids*, 48 (1982) 385-392.
- [4] 米庆洲, *光学机械*, 2, (1982)
- [5] 干福喜、蒋亚丝、姜复松, *硅酸盐学报*, 9 No 4. (Dec) 365 (1981)
- [6] R. H. Doremus, *Glass Science*, 57-67 Printed in the United States of America
- [7] W. Vogel, *J. Non-cryst Solids* 25, 170 (1977)
- [8] W. Hinz, *J. Non-cryst. Solids*, 25, 216 (1977)

Investigation on the $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ - NaBF_4 - AlF_3 Fluophosphate Glass System

Wang Chuixia

Abstract

By means of IR, Raman, x-ray, RTE M and DTA, the fundamental properties and structure of glass in the $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ - NaBF_4 - AlF_3 system have been investigated. The phase separation mechanism and relations between the phase separation and crystallization have been obtained.

The experimental results indicate that glass of this system shows metaphosphate glass structure in high phosphate content region. The structure will gradually change from meta phosphate to pyrophosphate as the aluminium metaphosphate content decreases. The phase separation mechanism of the system is nucleation and growth mechanism. The growth rule of phase dispersed particles obeys to the diffusion-controlled mechanism. The phase separation results in complet crystallization