第13卷 第4期 无机材料学报 Vol. 13, No. 4
1998年8月 Journal of Inorganic Materials Aug., 1998

一种组成的 CaF_2-Al_2O_3-SiO_2 系玻璃结构研究*

段仁官 梁开明 顾守仁
(清华大学材料科学与工程系 北京 100084)

摘 要

使用DTA、IR光谱、Raman光谱、光电子能谱、XRD、SEM和EDAX等分析方法研究了一种组成的 CaF_2-Al_2O_3-SiO_2 系玻璃的结构，发现玻璃的结构是由 $[SiO_4]$ 和 $[AlO_4]$ 以顶角相连的方式构成基本网络骨架，Ca^{2+} 处于网络间隙，F^- 有一部分取代 O^{2-} 进入玻璃网络，另一部分停留在网络间隙，Al^{3+} 也有一部分处于网络间隙. F^- 取代 O^{2-} 进入玻璃网络，削弱了玻璃的网络结构，使玻璃发生了分相，其中一相富含 Si^{4+} 和 Al^{3+}，另一相富含 Ca^{2+} 和 F^-，热处理时，CaF_2 晶体首先从这一相中析出.

关 键 词 玻璃结构，网络，间隙，分相
分 类 号 TQ 171

1 实验过程

№ 1 试样的配方组成为：CaO、Al_2O_3、SiO_2 的含量分别为 (mol%)27、12、61，将№ 1 试样配方中的 CaO 改为同摩尔百分数的 CaF_2，记为№ 2 试样. 按配方称取分析纯的 $CaCO_3$、CaF_2、Al_2O_3 和 SiO_2 试剂，混合均匀，放入氧化铝坩埚内，在硅钼棒炉内1450~1500°C熔融，保温3h，将熔融均匀的玻璃液倒在钢板上，留待后续试验. 将试样磨细，过200目筛，在美国产Dupont 2100型差热仪上进行DTA分析，以 α-Al_2O_3 为参比试样，升温速率为10°C/min. 将№ 2 试样直接放入850°C的硅碳棒箱式电炉内热处理0.5h，然后随炉冷却，850°C稍高于№ 2 试样的玻璃转变温度 T_g. 将经过热处理的№ 2 试样研磨抛光，作X射线衍射分析. 所用仪器为D/max-RB衍射仪，工作电压为40kV，工作电流为80mA，Cu-Kα 靶，扫描速度4°/min. 将未经热处理的各试样研磨抛光，作Raman光谱分析，所用仪器为美国Nicolet公司生产的FT-Raman 910. 将№ 2 试样磨细，过200目筛，进行IR光谱分析，所用仪器为美国Nicolet公司生产的FT-IR 750. 将未经热处理的№ 1 和№ 2 试样研磨抛光，超声波清洗、烘干，作XPS分析 (注意保持试样表面清洁)，所用仪器为PHI-5300. 将经过不同温度热处理的№ 2 试样和未经热处理的№ 2 试样研磨抛光，超声波清洗，烘干，用1%HF溶液腐蚀1min(20°C)，进行扫描电镜观察. 所用仪器为HiTachi S-4200. 同时使用仪器附件能谱分析仪进行成分分析 (EDAX).

* 1997-06-16 收到初稿，1997-08-14 收到修改稿

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

2 结果与讨论

CaF_2-Al_2O_3-SiO_2 系玻璃已经被应用到许多领域，例如作为牙齿填充材料[1]的玻璃离子水泥[2]，作为整形外科中的骨折夹板材料的骨头水泥[3]，以及其它的许多生物玻璃[4,5]等. F^- 在 CaF_2-Al_2O_3-SiO_2 系玻璃网络中究竟处于什么位置，主要观点认为 F^- 离子进入玻璃网络中替代非桥氧离子，使玻璃网络结构削弱，从而降低玻璃粘度，提高晶体的形核和生长速度[6,7]. Hill[8] 等人也认为 F^- 离子以 $[AlO_3F]$ 和 $[SiO_3F]$ 四面体的形式进入玻璃网络内部，F^- 离子取代 O^{2-}，由于 F^- 离子是非桥联形式的，所以玻璃网络聚合程度降低. № 1 和 № 2 试样的 Si2*p* 、Ca2*p* 和 O1*s* 的 XPS 分析谱图均是不可分解的光滑谱图，与相应的标准谱图[9]相对应，说明在 CaF_2-Al_2O_3-SiO_2 系玻璃中，Si^{4+} 和 Ca^{2+} 的位置和 CaO-Al_2O_3-SiO_2 系玻璃相同，分别比较这两个试样的 Si2*p* 、Ca2*p* 和 O1*s* 的 XPS 谱峰，可以看到 № 2 试样的 Si2*p* 和 Ca2*p* 的峰值位置较 № 1 低 0.5eV, O1*s* 的峰值位置较 № 1 低 0.3eV, 这可能是由于两个试样的实验环境以及其它因素的微小差别所致，因此，为了修正误差，在随后的两个试样其它元素的相互比较中，应该在 № 2 相应元素的峰值位置的基础上增加 0.5eV. Al^{3+} 是网络中间体离子，它可以以 $[AlO_4]$ 的形式处于网络结构中，也可以以 $[AlO_6]$ 的形式处于网络间隙，№ 2 试样的 Al2*p* 的 XPS 谱峰 (图 1(a)) 可分解为两个峰，其中 76.5eV 峰对应网络间隙中的 Al, 而 77.9eV 峰对应网络结构中的 Al, 可见，在 № 2 试样中，既有一部分 Al^{3+} 处于网络内部，又有一部分处于网络间隙，而 № 1 试样的 Al2*p* 的 XPS 谱峰 (图 1(b)) 却是一个不可再分的光滑谱峰，其峰值位置为 78.2eV, 减去 0.5eV 的误差，剩余 77.7eV, 对应网络结构位置，可见 № 1 试样中的 Al^{3+} 全部处于网络结构中. № 2 试样的 F1*s* 的 XPS 谱峰 (图 1(c)) 也可以分解为两个虚线峰，其中 688.5eV 峰对应网络结构中的 F, 689eV 峰对应网络间隙中的 F, 可见，在 № 2 试样中，F^- 也是一部分进入网络内部，而另一部分处于网络间隙.

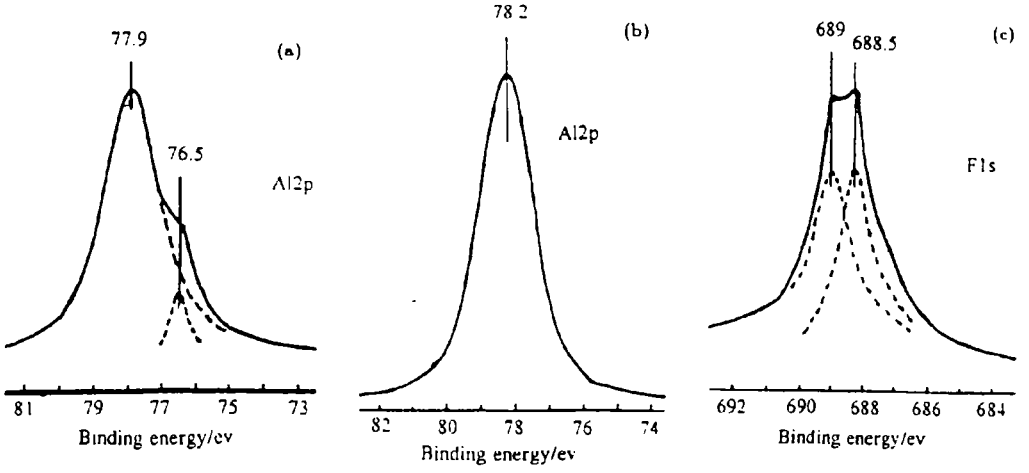

图 1 № 1 和 № 2 试样的 Al2*p* 和 F1*s* 的 XPS 分析谱图

Fig. 1 XPS figures of Al2*p* and F1*s* in № 1 and № 2 samples

综合上述分析，可知 CaF_2-Al_2O_3-SiO_2 系玻璃的结构是由 $[SiO_4]$ 和 $[AlO_4]$ 以顶角相连的

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

方式构成基本网络骨架(在玻璃结构中，结构单元不可能共棱或共面存在，只能以共顶角的方式相连[10]), Ca^{2+} 处于网络间隙，F^- 离子有一部分处于网络内部，另一部分位于网络间隙，除了网络内部中的 Al^{3+} 外，在网络间隙中也有一部分 Al^{3+}，这和№ 1 试样的 Al^{3+}

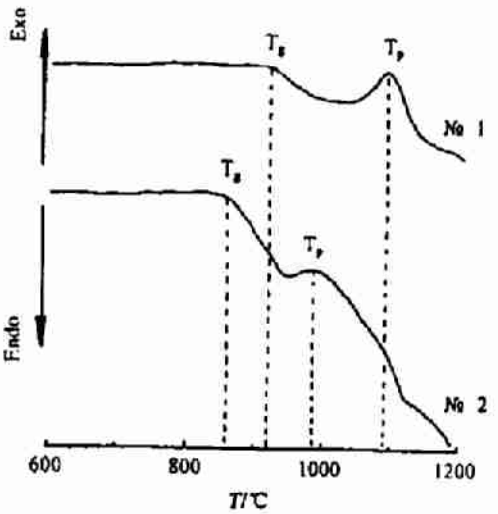

图 2　№ 1 和№ 2 试样的 DTA 分析图

Fig. 2　DTA figures of № 1 and № 2 samples

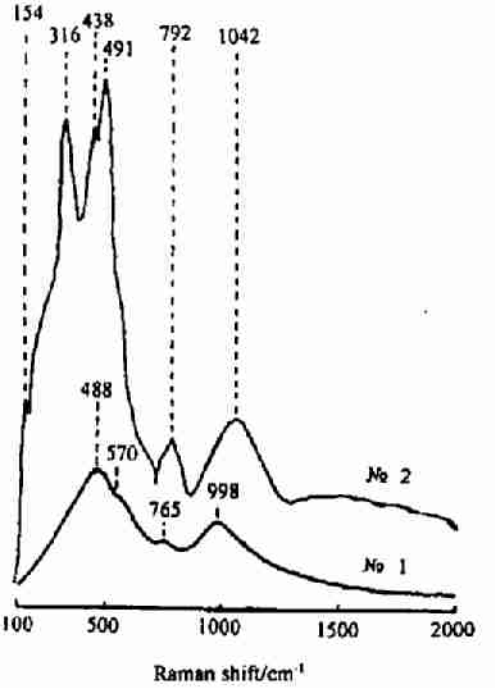

图 3　№ 1 和№ 2 试样的 Raman 光谱图

Fig. 3　Raman figures of № 1 and № 2 samples

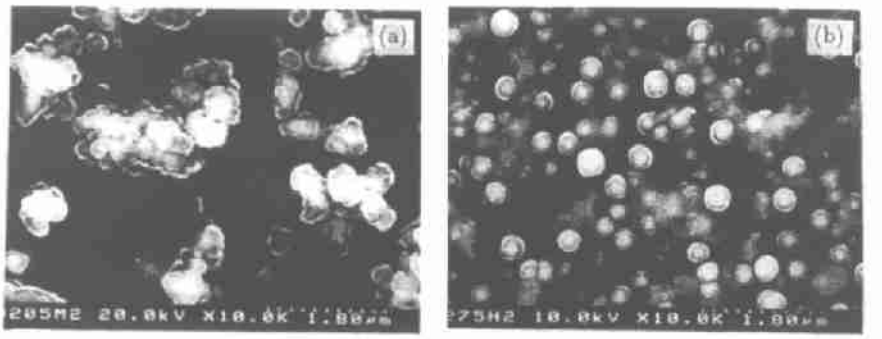

图 4　№ 2 试样的未经热处理 (a) 和 850°C 热处理后 (b) 的 SEM 照片

Fig. 4　SEM photos of № 2 sample of (a) without heat-treatment; (b) heat-treatment at 850°C

全部以 $[AlO_4]$ 的形式处于网络内部的情形不同，可见 F^- 的引入能使部分 Al^{3+} 从网络内部脱离出来，这可能是因为一方面 F^- 取代 O^{2-} 进入玻璃网络，由于 F^- 是一价阴离子，它是非桥联形式的，从而使玻璃网络的聚合程度降低，这从№ 2 试样的 DTA 曲线的 T_g 和 T_p 温

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

度明显低于№ 1 试样 (图 2) 这一实验事实可以得到证明；另一方面由于 $[AlO_4]$ 进入网络内部，为了保持电中性，在两个 $[AlO_4]$ 的附近需要一个 Ca^{2+} 存在，它的稳定性较 $[SiO_4]$ 差，处于网络间隙中的 F^- 离子的强电负性使 Ca^{2+} 远离 $[AlO_4]$，$[AlO_4]$ 的稳定性进一步降低，一部分 Al^{3+} 从网络内部脱离出来.

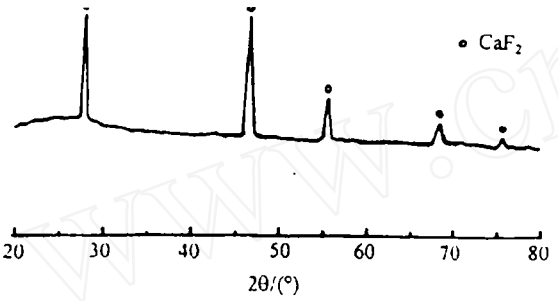

图 5 850°C 热处理后的№ 2 试样的 XRD 图

Fig. 5 XRD figures of № 2 sample heat-treated at 850°C

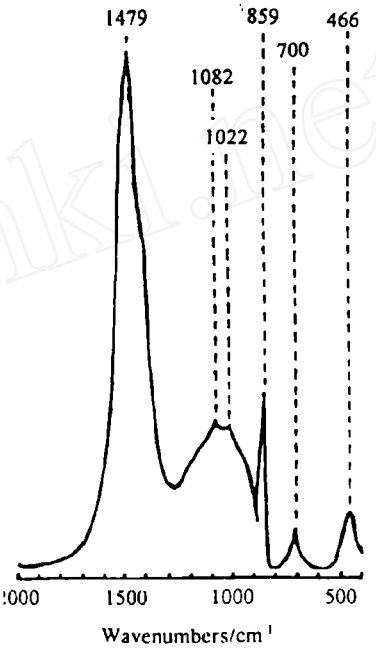

图 6 № 2 试样的 IR 光谱图

Fig. 6 IR figures of № 2 sample

上述结论可以从 Raman 和 IR 光谱分析中进一步得到证实. № 1 和№ 2 试样的 Raman 光谱图 (图 3) 有明显的区别，№ 1 试样 (纯 CAS 系玻璃) 的 Raman 光谱图有 4 个峰. 根据干福熹 [11] 的分析，由于硅酸盐玻璃的振动光谱主要取决于网络形成离子，网络外体离子的影响是次要的，所以 $499cm^{-1}$ 和 $998cm^{-1}$ 的 Raman 强峰分别对应 Si–O–Si 键的弯曲振动和伸缩振动，而 $570cm^{-1}$ 和 $765cm^{-1}$ 的 Raman 弱肩峰分别对应 Si–O 键的对称伸缩振动和 Si–O–Al 键的伸缩振动. № 2 试样 (CaF_2-Al_2O_3-SiO_2 系玻璃) 的 Raman 光谱图有 6 个峰，其中 $491cm^{-1}$ 和 $1042cm^{-1}$ 的 Raman 峰分别对应 Si–O–Si 键的弯曲振动和伸缩振动，$792cm^{-1}$ 峰对应 Si–O–Al 键的伸缩振动，三个低频峰 (438 、316 、$154cm^{-1}$) 对应 Si–F 或 Al–F 键的振动，可见在 CaF_2-Al_2O_3-SiO_2 系玻璃中，有一部分 F^- 进入玻璃网络内部取代 O^{2-} 离子，由于 F^- 离子是非桥联形式的，从而削弱了玻璃的网络结构. 在 CaF_2-Al_2O_3-SiO_2 系玻璃中，对应 Si–O 键对称伸缩振动的 $570cm^{-1}$ 肩峰消失了，这说明 F^- 离子进入玻璃网络中替代了非桥氧离子，同时，对应 Si–O–Si 键弯曲振动和伸缩振动的 $488cm^{-1}$ 和 $998cm^{-1}$ 峰，以及对应 Si–O–Al 键伸缩振动的 $765cm^{-1}$ 峰均向高频方向移动，且强度得到提高，本来 F^- 离子削弱了玻璃的网络结构，相应地 Si–O–Si 键和 Si–O–Al 键的振动频率应该减弱，但这时却出现了相反的情况，这是由于 F^- 离子使玻璃发生了分相现象 (图 4(a)), 其中一相富集 Ca^{2+} 和 F^-, 另一相富集 Si^{4+} 和 Al^{3+}, 富集 Si^{4+} 和 Al^{3+} 的这一相较母相玻璃的网络结构更加完整，

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

从而使 Si–O–Al 键的振动频率得以加强．图 4(a) 所示的分相形貌呈一部分弧立相分散在相连的基底相中，分散相是由一些直径约 200~400nm 的球形区域团聚而成，EDAX 分析表明其主要成分为 (mol%)Ca 20.4 、F 50.8 、Al 3.5 、Si 7.2 和 O 18.1, 而整个玻璃的成分设计为 (mol%) Ca 8.3 、F 16.6 、Al 7.4 、Si 18.8 和 O 48.9, 可见分散相为富 Ca 和 F 的相．1%HF 酸腐蚀后，相连基底相被腐蚀的程度较大，而弧立相被腐蚀的程度较小，由此也可推测相连基底相为富 Si 和 Al 的相，弧立相为富 Ca 和 F 的相，这是因为 HF 强烈地和 Si^{4+} 反应生成 SiF_4 气体．将№ 2 试样在 850°C 热处理 0.5h 之后，试样内部生成 CaF_2 晶体 (图 5), 形貌观察 (4(b)) 显示，CaF_2 晶体是从相应的弧立相中析出．

CaF_2-Al_2O_3-SiO_2 系玻璃的 IR 光谱分析图 (图 6) 也有 6 个峰，其中 466 、1022cm^{-1} 峰分别对应 Si–O–Si 键的弯曲振动和伸缩振动，700cm^{-1} 峰对应 Si–O–Al 键的伸缩振动，这三个峰所对应的键的振动分别和 Raman 分析谱的峰相对应，只是较相应的 Raman 峰向低频方向移动一定距离，这可能是由于 Raman 分析时是使用的整块样品，而 IR 分析时是使用的粉末样品，以及试验仪器误差等的缘故．其它三个峰不能在 Raman 图中找到相应的位置，对照文献 [11], 可知 1082cm^{-1} 峰对应 Si–O–Si 键的伸缩振动，859cm^{-1} 峰可能对应 Si–F 或 Al–F 键的振动，在文献 [11] 中找不到 1479cm^{-1} 的高强峰所对应的键的振动，它可能对应 Si–O–Si 或 Si–O–Al 键的振动，这是由于 F^- 离子使玻璃分相后形成了高硅含量的区域 (原因同上述 Raman 光谱分析).

上述 Raman 和 IR 光谱分析进一步说明了在 CaF_2-Al_2O_3-SiO_2 系玻璃中，有一部分 F^- 进入网络内部，网络主要是由 $[SiO_4]$ 和 $[AlO_4]$ 以顶角相连的方式构成的．

3 结论

1. CaF_2-Al_2O_3-SiO_2 系玻璃的 T_g 和 T_p 较 CaO-Al_2O_3-SiO_2 系玻璃有大幅度降低．

2. CaF_2-Al_2O_3-SiO_2 系玻璃的结构是 $[SiO_4]$ 和 $[AlO_4]$ 以顶角相连的方式构成基本网络骨架，Ca^{2+} 处于网络间隙，还有一部分 Al^{3+} 也处于网络间隙，F^- 有一部分取代 O^{2-} 进入网络内部，另一部分位于网络间隙．

3. CaF_2-Al_2O_3-SiO_2 系玻璃存在分相现象，一相富含 Ca^{2+} 和 F^-, 另一相富含 Si^{4+} 和 Al^{3+}, 在稍高于玻璃转变温度 T_g 热处理后，CaF_2 晶体首先从富 Ca^{2+} 和 F^- 的一相中析出．

参　考　文　献

1 Wilson A D, McLean J W. Glass-Ionomer Cement. Chicago: Quintessence Publishers, 1988

2 Wilson A D. *Br. Polym. J.*, 1974, **6:** 165–179

3 Jonck L M, Grobbelaar C J, Strating H. *Clin. Mater.*, 1989, **4:** 85–90

4 Ducheyne P. *J. Biomed. Mater. Res.*, 1985, **19:** 273–279

5 Ogino M, Hench L L. *J. Non-Cryst. Solids*, 1980, **38-39:** 673–678

6 干福熹主编．现代玻璃科学技术 (上册). 上海：上海科学技术出版社出版，1988. 169–208

7 Wilson A D, Crisp S, Prosser H J, *et al. Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 1980, **19:** 263–268

8 Hill R G, Goat C, Wood D. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1992, **75 (4):** 778–785

9 刘世宏，王当憨，潘承璜．X 射线光电子能谱分析．北京：科学出版社出版，1988. 296–315

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

10 段仁官，梁开明，顾守仁等，硅酸盐学报， 1997, **25 (3)**: 305–311
11 干福熹. 玻璃的化学和光谱性质. 上海：上海科学技术出版社出版， 1992. 39–54

The Structure of CaF_2-Al_2O_3-SiO_2 System Glass

DUAN Ren-Guan LIANG Kai-Ming GU Shou-Ren
(*Department of Materials Science and Engineering , Tsinghua University Beijing 100084 China*)

Abstract

The structure of CaF_2-Al_2O_3-SiO_2 system glass was investigated by using the methods of DTA, IR, Raman, XPS, XRD, SEM and EDAX. It was found that the structure units, $[SiO_4]$ and $[AlO_4]$, were linked to form the basic network by means of angle connection and the ions Ca^{2+} were located as the network modifiers. Some ions F^- entered as the network formers through replacing O^{2-}, and other ions F^- were located as the network modifiers. There were also some ions Al^{3+} staying as the network modifiers. Because the F^- entered as the network formers, the structure of network became more loose and phase separation of glass took place. Two kinds of different phase regions were formed in the glass, and one region contained more Ca^{2+} and F^-, whereas another region contained more Si^{4+} and Al^{3+}. When the above glass with phase separation was heat-treated, the crystals of CaF_2 firstly came out from the regions containing more Ca^{2+} and F^-.

Key words network, exterior, interior, phase separation

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net