

文章编号: 1000-324X(2002)03-0465-05

Na₂O-TeO₂ 系统中的一个新晶相

朱冬梅¹, 周万城¹, Ray C. S.², Day D. E.²

(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: 在 Na₂O-TeO₂ 系统中发现了一个未知的新晶相, 探索了该晶相的确切成分和形成条件, 并根据实验结果, 对现有的相图作了相应的修改. 该晶相的具体成分为 Na₂O·8TeO₂. 此晶相在 330°C 下能稳定存在, 当温度达到或高于 340°C 时则分解成 Na₂O·4TeO₂ 和 TeO₂ 两个晶相.

关 键 词: 亚碲酸钠; 相图; 新晶相

中图分类号: TQ 171 **文献标识码:** A

1 引言

亚碲酸钠玻璃以氧化碲为玻璃形成体, 具有较高的研究价值. 它们一般具有较高的密度 (可达 4~5g/cm³)、较高的折射率 (达 1.98)、较宽的红外透过性能 (可延伸到 6μm), 较低的熔融温度和很好的化学稳定性, 有可能被用作非线性光学材料^[1~3]. 另外, 它们的高介电性能也使得它们有可能在电容器等领域得到应用^[4]. 这类玻璃还常被用来进行诸如玻璃结构等方面的理论研究^[5,6].

根据现有的 Na₂O-TeO₂ 相图^[7], 在该系统中只存在三种二元化合物: Na₂O·TeO₂, Na₂O·2TeO₂ 和 Na₂O·4TeO₂, 如图 1 所示. 然而, 在我们对该系统玻璃进行热处理时, 发现了一个不同于以上化合物的新晶相. 本文着重探索了该晶相的确切成分、形成条件和分解条件, 并根据实验结果, 对现有的相图作了相应的修改.

2 实验

2.1 玻璃的制备

实验所用玻璃的成分为 $x\text{Na}_2\text{O} \cdot (100-x)\text{TeO}_2$ ($x=7.50, 10.00, 11.11, 12.50, 15.00, 20.00$), 其中组元的比例为摩尔比. 把分析纯的 Na₂CO₃(99.95%) 和 TeO₂(99.99%) 按所需比例混合均匀, 置于白金坩锅中, 再把坩锅放入 800°C 的马弗炉内, 保温 60min 后, 取出坩锅, 把熔体浇铸于两块未经预热的钢板内冷却.

2.2 性能测试

收稿日期: 2001-05-07, 收到修改稿日期: 2001-07-17

作者简介: 朱冬梅 (1971-), 女, 博士.

为了了解玻璃熔化过程中玻璃成分可能发生的变化, 本实验测得了原料氧化碲在该熔化条件下的重量损失速率, 即氧化碲的挥发速率. 把一定量的氧化碲 (约 15g) 放入白金坩埚, 在 800°C 的炉子内保温不同时间, 称量不同时间后所余氧化碲的重量, 即可计算得氧化碲在该熔化温度下的挥发速率.

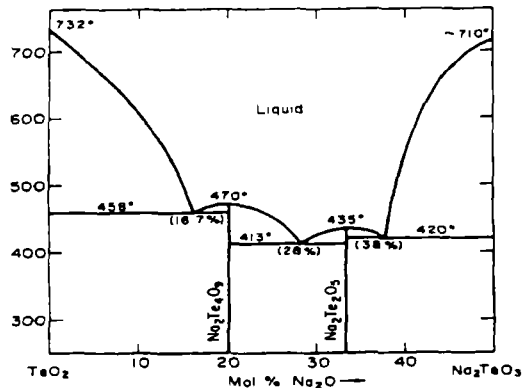


图 1 现有的 $\text{Na}_2\text{O}-\text{TeO}_2$ 相图 [7]

Fig. 1 Existing phase diagram for the $\text{Na}_2\text{O}-\text{TeO}_2$ system [7]

我们以前的研究 [8] 表明 $\text{Na}_2\text{O}-\text{TeO}_2$ 系统中的玻璃在熔化过程中, 氧化碲的挥发可能会改变玻璃的实际成分. 为了了解玻璃熔化过程中玻璃成分可能发生的变化, 本实验测得了原料氧化碲在熔化条件下的重量损失速率, 列于表 1. 可以看出, 氧化碲在 800°C 下的重量损失速率仅为 0.17%/h, 这说明氧化碲在该条件下的挥发对玻璃实际成分的影响很小, 可以忽略不计. 因此可以认为, 实验中所用玻璃的实际成分与设计成分基本一致.

表 1 TeO_2 在 800°C 的重量损失速率
Table 1 Loss rate of TeO_2 at 800°C

Melting time/h	Weight of TeO_2 /g	Weight loss/g	Loss percentage/%	Loss rate/%·h ⁻¹
1	15.2984	0.0213	0.14	0.17
2	15.2805	0.0391	0.25	
3	15.2421	0.0775	0.50	

Original weight of TeO_2 : 15.3197g

玻璃的热分析结果表明所选成分的玻璃在 330°C 左右都有一个析晶峰, 因此所有的玻璃都在 330°C 进行热处理, 时间为 10h. 图 2 为热处理试样的 X 射线衍射图谱, 为了便于比较, 图中同时也给出了衍射数据库中 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{TeO}_2$ 和 TeO_2 晶体的衍射谱 [9]. 可以看出, 成分为 $20\text{Na}_2\text{O} \cdot 80\text{TeO}_2$ 的玻璃 (NT_4 玻璃) 经热处理后, 它的 X 射线衍射谱和数据库中 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{TeO}_2$ 晶体 (NT_4 晶体) 的衍射谱对应得相当好, 这说明该玻璃在热处理后形成了一个晶相, 即 NT_4 晶体. 除 NT_4 玻璃以外, 在其他玻璃热处理后试样的衍射谱中都存在一些未知的衍射峰. 随着试样中 Na_2O 的摩尔含量从 $x=20.00(\text{NT}_4)$ 逐渐降低, 试样中 NT_4 晶体衍射峰的强度逐渐降低, 未知衍射峰开始出现且其强度逐渐增加, 当 $x=11.11(\text{NT}_8)$ 时, NT_4 晶相的衍射峰完全消失, 试样的衍射谱中只有五个未知衍射峰. 随着试样中 Na_2O 摩尔含量的继续降低, 试样的衍射谱中未知衍射峰开始减弱, TeO_2 晶相的衍射峰开始出现并逐渐增强.

3 结果和讨论

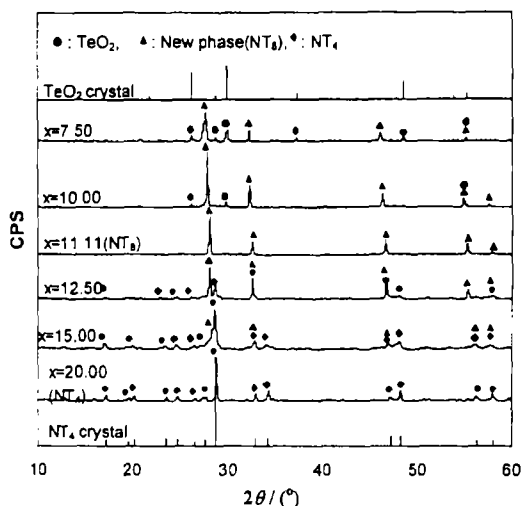


图 2 玻璃 $x\text{Na}_2\text{O}(100-x)\text{TeO}_2$ 在 330°C 热处理 10h 后试样的 X 射线衍射谱

Fig. 2 XRD patterns of $x\text{Na}_2\text{O}(100-x)\text{TeO}_2$ (in mol%) glasses heat-treated at 330°C for 10h

从这些衍射谱看, 当 $x=11.11(\text{NT}_8)$ 时, 衍射谱中既没有 NT_4 的衍射峰, 也没有 TeO_2 的衍射峰, 只有五个未知的衍射峰, 这些未知衍射峰应该属于一个新晶相. 由于研究中试样的实际成分与设计成分基本一致, 因此可以认为该未知晶相的成分为 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 8\text{TeO}_2$, 能谱分析也表明该晶体的成分等同于原始玻璃 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 8\text{TeO}_2$ 的成分.

这种新晶相的衍射谱不同于 $\text{Na}_2\text{O}-\text{TeO}_2$ 系统中已知的任何晶体^[9], 在现有的 $\text{Na}_2\text{O}-\text{TeO}_2$ 相图(图 1)中也没有此种化合物, 目前还未发现关于该晶相的任何报道, 我们称之为 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 8\text{TeO}_2$ 晶体, 简称 NT_8 晶体. 表 2 总结了不同成分的玻璃在 330°C 热处理 10h 后所得的晶相.

为了探索该晶相的稳定性, 对 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 8\text{TeO}_2$ 玻璃在不同的条件下进行热处理, 然后进行 X 射线衍射分析. 表 3 列出了不同条件下热处理后试样中的相组成. 可以看出, 经 330°C 热处理 60h 后, $\text{Na}_2\text{O} \cdot 8\text{TeO}_2$ 晶相未发生任何变化, 这说明该晶相在 330°C 是稳定的, 但该晶相在该温度下是否为热力学稳定相, 还需要更深入的工作来确定. 图 3 给出了一些试样的 X 射线衍射谱. 结合表 3 和图 3 可以发现, NT_8 晶相在 340°C 下热处理 2h 后, NT_8 晶相部分转变为 NT_4 晶体和 TeO_2 晶体, X 射线衍射谱中出现了 NT_8 , NT_4 和 TeO_2 三相共存. 当在 340°C 下热处理的时间延长到 20h 后, NT_8 晶相全部转变成了 NT_4 晶体和 TeO_2 晶体.

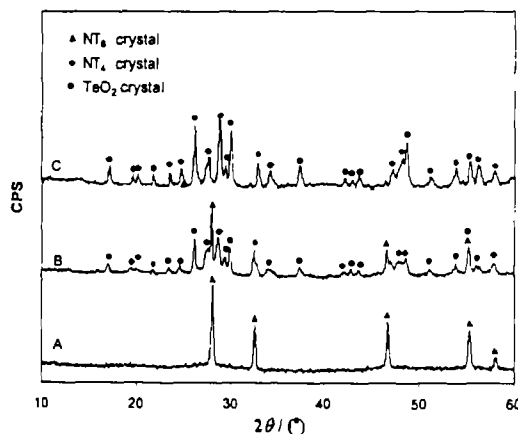


图 3 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 8\text{TeO}_2(\text{NT}_8)$ 玻璃在不同条件下热处理后所得试样的 X 射线衍射谱

Fig. 3 XRD patterns of $\text{Na}_2\text{O} \cdot 8\text{TeO}_2(\text{NT}_8)$ glass heat-treated under different conditions

(A) 330°C for 10h; (B) 330°C for 10h and then at 340°C for 2h; (C) 330°C for 10h and then at 340°C for 20h

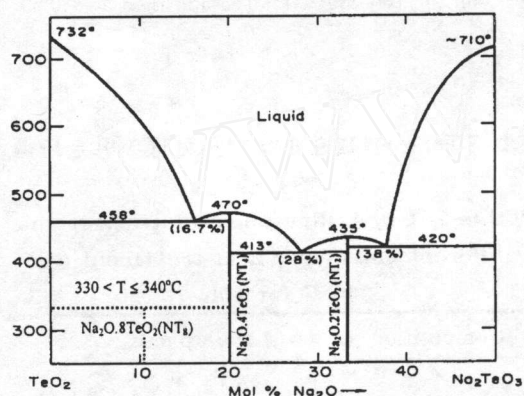
表 2 不同成分玻璃在 330°C 热处理 10h 后所得的晶相

Table 2 Crystalline phases formed from different glass after heat-treatment at 330°C for 10h

Composition	Main phases
$x=7.50$	NT_8 , TeO_2
$x=10.00$	NT_8 (major), TeO_2 (minor)
$x=11.11(\text{NT}_8)$	NT_8
$x=12.50$	NT_8 (major), NT_4 (minor)
$x=15.00$	NT_8 (major), NT_4 (minor)
$x=20.00(\text{NT}_4)$	NT_4

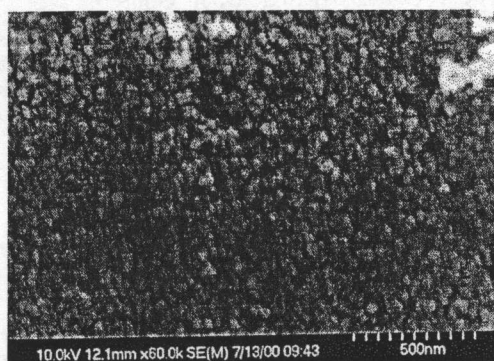
表 3 玻璃 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 8\text{TeO}_2$ 在不同条件下热处理后所得试样中的晶相Table 3 XRD results of $\text{Na}_2\text{O} \cdot 8\text{TeO}_2$ glass after heating at different temperatures for different times

Initial heat treatment		Main phases after initial heat treatment	Final heat treatment		Main phases after final heat treatment
Temp./°C	Time/h		Temp./°C	Time/h	
none	none	none	330	10	NT_8
330	10	NT_8	330	60	NT_8
330	10	NT_8	340	2	NT_8 , NT_4 and TeO_2
			340	20	NT_4 and TeO_2
			370	10	NT_4 and TeO_2
370	10	NT_4 and TeO_2	330	60	NT_4 and TeO_2
none	none	none	340	20	NT_4 and TeO_2
none	none	none	370	10	NT_4 and TeO_2

图 4 建议修改后的 $\text{Na}_2\text{O}-\text{TeO}_2$ 系统的相图Fig. 4 Suggested phase diagram of $\text{Na}_2\text{O}-\text{TeO}_2$ system after including the $\text{Na}_2\text{O} \cdot 8\text{TeO}_2(\text{NT}_8)$ phase

把 NT_8 晶相在 370°C 下处理 10h, NT_8 晶相也全部转变成了 NT_4 晶体和 TeO_2 晶体. 这说明 NT_8 晶相在温度为 340 或 340°C 以上时不稳定, 会分解成 NT_4 晶相和 TeO_2 晶相. 反之, 从 NT_4 和 TeO_2 晶相向 NT_8 晶相的转变却十分困难, 由 NT_8 晶相分解得到的 NT_4 晶相和 TeO_2 晶相, 在 330°C 进行长时间 (60h) 的热处理后, XRD 分析没有发现 NT_8 晶相的衍射峰.

把 NT_8 玻璃分别直接在 340°C 处理 20h 和 370°C 处理 10h, 试样的 X 射线衍射结果表明只有 NT_4 和 TeO_2 晶相, 而没有 NT_8 晶相存在. 一种可能是玻璃中直接生成了 NT_4 和 TeO_2 晶相, 另一种可能是玻璃中首先生成 NT_8 晶相, 但由于 NT_8 晶相在温度大于或等于 340°C 时不稳定, 生成的 NT_8 晶相在热处理过程中分解成了 NT_4 和 TeO_2 晶相. 根据现有结果还无法确定其转变过程.

图 5 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 8\text{TeO}_2(\text{NT}_8)$ 玻璃在 330°C 热处理 20h 后所得试样的显微结构Fig. 5 Micrograph of $\text{Na}_2\text{O} \cdot 8\text{TeO}_2(\text{NT}_8)$ after heat-treatment at 330°C for 20h

根据这些结果, 我们建议对现有的 $\text{Na}_2\text{O}-\text{TeO}_2$ 相图进行如图 4 所示的修改. 在该系统中, 存在一个成分为 $\text{Na}_2\text{O}\cdot 8\text{TeO}_2$ 的化合物, 它在 330°C 下稳定存在, 在 $330\sim 340^\circ\text{C}$ 之间会分解成 $\text{Na}_2\text{O}\cdot 4\text{TeO}_2(\text{NT}_4)$ 和 TeO_2 .

对 NT_8 玻璃在 330°C 热处理 20h, XRD 分析表明所得试样已经全部转变为 NT_8 晶相, 用扫描电子显微镜对该试样进行观察, 其微观照片如图 5 所示. 可以看出试样中的 NT_8 晶体均为等轴晶粒, 晶粒尺寸约为 50nm 左右.

4 结论

在 $\text{Na}_2\text{O}-\text{TeO}_2$ 系统中发现了一个新晶相, 其成分为 $\text{Na}_2\text{O}\cdot 8\text{TeO}_2$. 该晶相由 $\text{Na}_2\text{O}\cdot 8\text{TeO}_2$ 成分的玻璃在一定条件下进行热处理而获得, 它在 330°C 下稳定存在, 当温度达到或高于 340°C 时分解成 $\text{Na}_2\text{O}\cdot 4\text{TeO}_2$ 和 TeO_2 两个晶相. 根据实验结果, 对现有 $\text{Na}_2\text{O}-\text{TeO}_2$ 相图提出了修改意见.

参考文献

- [1] Stanworth J E. *J. Soc. Glass Technol.*, 1952, **36**: 217-241.
- [2] Burger H, Vogel W, Kozhukharov V. *Infrared Phys.*, 1985, **25**: 395-409.
- [3] Kim S H, Yoko T, Sakka S. *J. Am. Ceramic. Soc.*, 1993, **76**(10): 2486-2490.
- [4] Park J-H, Parise J B, Woodward P M, et al. *J. Mater. Res.*, 1999, **14**(8): 3192-3195.
- [5] Heo J, Lam D, Sigel, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1992, **75**(2): 277-281.
- [6] Komatsu T, Noguchi T, Benino Y. *J. Non-cry. Solides*, 1997, **222**: 206-211.
- [7] Troitskii B P, Yakhkind A K, Martyshchenko N S. *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.*, 1967, **3**(4): 741-743.
- [8] Ray C S, Day D E, Makiyara M, et al. *Proceedings of 19th ISTS Yokohama, Japan*, 1994, 651-656.
- [9] International Center for Diffraction Data, PCPDFWIN VERSION 2.01, 1998.

New Crystalline Phase ($\text{Na}_2\text{O}\cdot 8\text{TeO}_2$) Formed During Heat-Treatment of $\text{Na}_2\text{O}-\text{TeO}_2$ System

ZHU Dong-Mei¹, ZHOU Wan-Cheng¹, Ray C.S.², Day D.E.²

(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, MO65401, USA)

Abstract: A new crystalline phase with the composition of $\text{Na}_2\text{O}\cdot 8\text{TeO}_2(\text{NT}_8)$ was found in the $\text{Na}_2\text{O}-\text{TeO}_2$ system and the formation and decomposition of this new crystalline phase was explored. The NT_8 crystalline phase is stable at 330°C or below, and decomposes to $\text{Na}_2\text{O}\cdot 4\text{TeO}_2$ and TeO_2 at temperatures higher than $330\sim 340^\circ\text{C}$. A modification to the phase diagram of the $\text{Na}_2\text{O}-\text{TeO}_2$ system was proposed according to this research.

Key words sodium tellurite; phase diagram; new crystalline phase