

文章编号: CN31-1363(2000)02-0237-06

熔化过程中 $\text{PbO-PbBr}_2\text{-PbF}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ 系统玻璃成分的变化

赵宏生, 周万城, 朱冬梅

(西北工业大学凝固技术国家重点实验室, 西安 710072)

摘 要: 为了研究 $\text{PbO-PbBr}_2\text{-PbF}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ 系统玻璃在熔化过程中成分的变化, 本文应用定量化学分析法测出了玻璃在熔化后的成分. 结果表明, $\text{PbO-PbBr}_2\text{-PbF}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ 系统玻璃熔化时氟和磷的损失较大, 铅的损失相对较小; 溴的损失随配料中各元素含量的多少而变化. 氧含量的变化受 P_2O_5 的挥发以及氧、水分与玻璃熔体中卤化物的反应程度两个因素影响. 相关化学反应的热力学计算与分析结果相吻合.

关 键 词: 玻璃; 化学分析; 挥发形式; 化学热力学计算

中图分类号: TQ 171 **文献标识码:** A

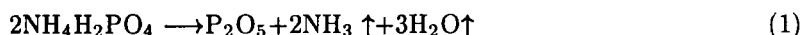
1 引言

具有较低的玻璃转变温度、较好的抗潮解性和较好的光学性能的氟磷酸盐光学玻璃有可能成为有机闪烁体的基质材料, 从而制备出高密度、快闪烁、抗辐射的优质闪烁材料. $\text{PbO-PbBr}_2\text{-PbF}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ 系统玻璃^[1], 由于其较低的玻璃转变温度(低至 210°C)、较好的抗潮解性(可达 $10^{-7}\text{g/mm}^2\cdot\text{day}$) 和较好的光学性能而引起了人们的关注. 我们已经研究了此系统玻璃的玻璃形成区、特性温度、密度和抗潮解性随配料成分的变化, 以及紫外透光率等光学性能^[2].

本文应用定量化学分析方法研究了 $\text{PbO-PbBr}_2\text{-PbF}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ 系统玻璃在熔化过程中的成分变化, 对相关的化学反应进行了讨论并作了化学热力学计算.

2 实验

熔制玻璃所用的原料为分析纯的 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、 PbO 、 PbF_2 以及合成的 PbBr_2 . 在熔制玻璃的过程中, PbBr_2 的挥发较严重, 为尽可能降低挥发量, 采用两步熔融法. 首先在 500°C 将一定量的 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 加入瓷坩埚, 在玻璃熔化炉中加热 30min, 得到所需的 P_2O_5 , 其反应如下:



取出坩埚, 冷却至室温, 然后将充分搅拌的其它原料 (PbO 、 PbF_2 和 PbBr_2) 加入, 重新回炉, 在 600°C 下经过 15min 熔化, 使熔体混合均匀, 熔体浇注于碳钢模具中, 凝固后送入退

收稿日期: 1999-04-12, 收到修改稿日期: 1999-05-30

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (59772005)

作者简介: 赵宏生, 男, 1973 年生, 博士研究生

火炉中退火. 玻璃试样在玛瑙研钵中研成粉末, 用化学分析法测定各试样的成分, 测量误差为 ±2%.

3 分析成分与配料成分的对比

表 1 列出了玻璃的配料成分与分析成分的对比. 从表中可以看出, 玻璃中各元素的实际含量与设计含量有很大差别, 其中磷和氟的变化相对较大. 同时, 由于磷和氟的损失, 使得其它元素的相对含量升高, 无法说明其它各元素是否损失以及损失量的大小.

表 1 玻璃试样的配料成分和化学分析成分 (摩尔百分比)

Table 1 Batch composition and analysis composition of samples in mol%

Sample	Lead(Pb)	Fluorine(F)	Phosphorus(P)	Bromine(Br)	Oxygen(O)
1# (a)	13.04	13.04	17.40	13.04	43.48
(b)	16.87	5.04	8.61	17.10	52.37
2# (a)	13.05	4.33	17.40	21.75	43.47
(b)	14.84	1.95	7.83	13.90	61.49
3# (a)	13.04	0.00	17.40	26.09	43.47
(b)	14.94	0.00	7.38	14.33	63.35
4# (a)	16.66	14.30	14.29	19.04	35.71
(b)	20.01	4.00	7.87	25.21	42.91
5# (a)	16.67	9.52	14.28	23.82	35.71
(b)	18.87	3.43	3.35	27.22	47.13
6# (a)	14.75	12.45	16.59	12.45	43.77
(b)	16.08	4.85	7.69	16.14	55.25
7# (a)	14.75	4.14	16.60	20.74	43.77
(b)	12.68	1.95	6.53	10.63	68.21
8# (a)	14.75	0.00	16.59	24.89	43.77
(b)	13.72	0.00	11.41	11.48	63.38

(a) Batch composition; (b) Analysis composition

4 各元素的损失百分数与元素总损失量的关系

为了进一步研究玻璃在熔化过程中的成分变化, 本文给出了试样中各元素的损失百分数与元素总损失量的关系. 设配料的原子 (离子) 总数为 100 单位, 则各元素的配料原子 (离子) 数量, 分析百分数和各元素的损失原子 (离子) 数量间存在如下关系:

$$\frac{X_i - \Delta X_i}{100 - \sum \Delta X_i} \times 100\% = X'_i \tag{2}$$

其中, X_i 为各元素的配料原子 (离子) 数量, ΔX_i 为各元素损失的原子 (离子) 数量, $\sum \Delta X_i$ 为试样损失的总的原子 (离子) 数量, X'_i 为熔化后各元素占试样数量的百分数.

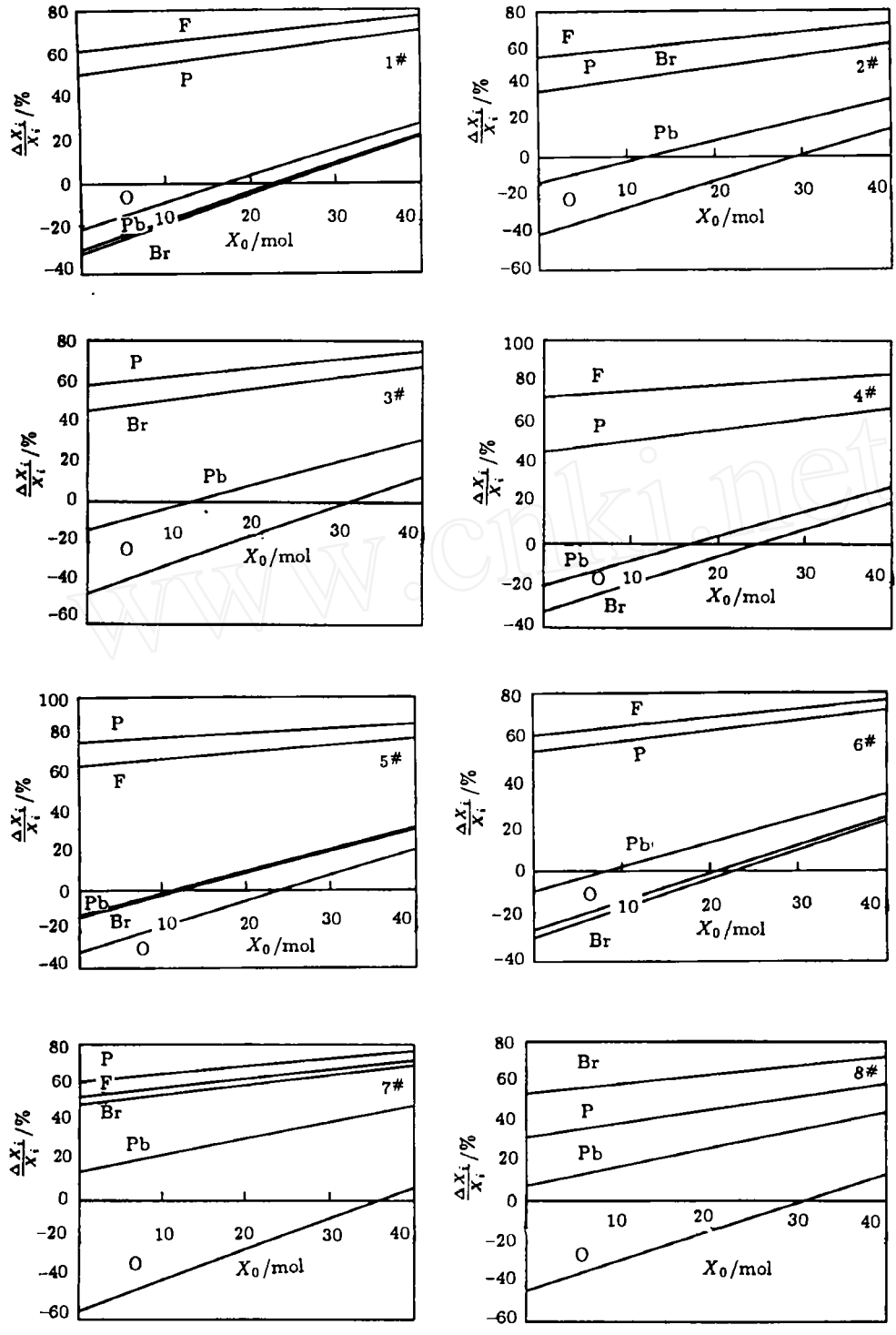


图 1 试样中各元素的损失率与总损失量的关系

Fig. 1 Curves of $(\Delta X_i/X_i) \times 100\%$ versus X_0

X_0 : Total element loss portion of a sample; $(\Delta X_i/X_i) \times 100\%$: Loss percentage of each element

将式 (2) 变形, 并用 X_0 代替 $\sum \Delta X_i$, 则:

$$\frac{\Delta X_i}{X_i} \times 100\% = 100\% - \frac{X'_i}{X_i}(100 - X_0) \quad (3)$$

或

$$\Delta X_i = X_i \times 100\% - X'_i(100 - X_0) \quad (4)$$

如果能够实际测出 X_0 , 则可以分别通过式 (3) 和式 (4) 计算出各元素损失量占该元素配料总量的百分数 $(\Delta X_i/X_i) \times 100\%$ 和元素的损失量 ΔX_i . 但由于在玻璃熔制过程中并未隔绝空气和水分, 氧、水分等不断与高温时处于活泼状态的玻璃熔体发生反应而进入玻璃, 会使玻璃中存在过量的氧, 从而给实际测试 X_0 造成困难. 为了分析各元素损失的相对多少, 本文绘制了 $(\Delta X_i/X_i) \times 100\%$ 和 X_0 的函数关系曲线, 得到图 1 所示结果, 图中曲线位置的高低表明各元素损失的相对多少. 从图 1 中可以看出, 氟和磷的损失较大, 铅的损失相对较小; 而溴的损失随配料中各元素含量的多少而变化.

5 元素损失形式的分析

为了进一步探索各元素以何种化合物形式损失, 本文研究了试样中各元素的相对损失量. PbBr_2 的熔点很低 (373°C), 在玻璃熔化过程中会有大量的挥发^[3], 但在试样 1[#]、4[#]、5[#] 和 6[#] 中, 溴的损失量相对于其它几种元素是最低的, 如果以溴的挥发量为零并作为基准, 设配料总数为 100 单位, 则可以通过式 (4) 计算出其它各元素的损失量 (即相对于溴损失为零的相对损失量), 结果列于表 2.

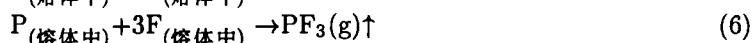
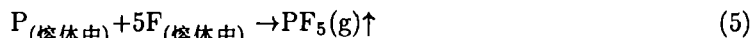
表 2 试样中各元素的相对损失量
Table 2 Relative loss quantity of each element in mol%

Sample	Pb	F	P	Br	O
1 [#]	0.18	9.2	10.83	0	3.54
4 [#]	1.55	11.28	8.35	0	3.3
5 [#]	0.16	6.52	11.35	0	-5.53
6 [#]	2.35	8.71	10.66	0	1.15
2 [#]	1.06	2.75	11.07	10.52	-6.21
3 [#]	1.06	0.00	11.48	14.60	-7.33
7 [#]	1.06	2.03	9.55	9.26	-29.87
8 [#]	1.06	0.00	5.20	13.44	-19.47

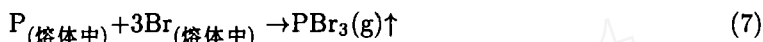
在试样 2[#]、3[#]、7[#] 和 8[#] 中溴的损失很严重, 不能作为分析基准. 虽然氧的损失较少, 但氧含量的变化受双重因素的影响: P_2O_5 的挥发导致氧损失; 空气中的氧、水分与玻璃熔体发生反应而进入玻璃, 使氧含量增加, 因此氧不能作为基准来分析, 必须找出新的分析基准. 从配料数据来看, 试样 2[#]、3[#]、7[#] 和 8[#] 中铅的含量与试样 1[#]、4[#]、5[#] 和 6[#] 中铅的含量相差不大, 因此假定在试样 2[#]、3[#]、7[#] 和 8[#] 中, 铅的损失量为试样 1[#]、4[#]、5[#] 和 6[#] 中铅损失量的平均值, 通过式 (4) 计算出各元素的损失量 (相对值), 结果也列于表 2 中.

表 2 的数据表明, 当假设溴的损失量为零时, 铅的损失量在测量误差范围内几乎为零, 因此可以认为除了 PbBr₂ 的挥发以外, 铅不以其它方式损失。

当配料中氟的含量达到 9 mol% 以上, 而溴和磷中至少有一种元素的含量低于 15 mol% 时 (试样 1[#]、4[#]、5[#] 和 6[#]), 溴的损失较少, 而磷和氟的损失较严重, 说明在此情况下, 磷与氟的反应比磷与溴的反应要容易, 氟和磷的损失可能是以 PF₅ 和 PF₃ 的形式挥发的:



当配料中氟的含量较低 (不到 5 mol%), 而溴和磷的含量都达到一定浓度 (15 mol%) 时 (试样 2[#]、3[#]、7[#] 和 8[#]), 氟的损失较少而溴和磷的损失都很严重, 说明此时磷与氟的反应比较弱, 磷主要与溴反应生成 PBr₃ 而挥发 (因为 PBr₅ 在 100°C 以下分解^[4,5], 在玻璃熔融温度下不可能发生生成 PBr₅ 的反应):



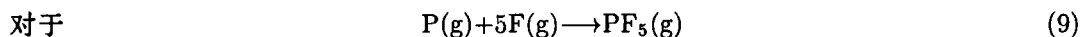
在 PBr₃ 挥发过程中, 部分 PBr₃ 还会与空气中的 O₂ 发生反应, 生成 P₂O₅ 和 Br₂^[6], 反应如下:



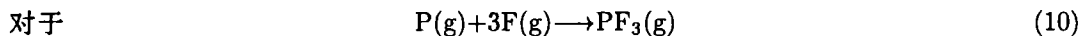
生成的溴挥发掉而 P₂O₅ 留在玻璃熔体中, 使得熔体中溴的含量明显降低, 而氧的含量明显提高. 能导致氧损失的因素只能是 P₂O₅ 的挥发. 试样 1[#]、4[#]、5[#] 和 6[#] 中氧含量有的增加, 有的减少; 而试样 2[#]、3[#]、7[#] 和 8[#] 中氧含量明显增加, 氧的损失量与磷的损失量都不符合 5:2 的关系. 这是因为玻璃熔体中氧含量的变化由两方面的因素决定: 一方面, P₂O₅ 的挥发使得氧含量降低; 另一方面, 空气中的氧和水分等不断与玻璃熔体中的卤化物发生反应而进入玻璃, 补充了一部分氧的损失^[7]. (7) 式和 (8) 式的反应也是引起氧含量增加的主要因素之一. 氧元素实际含量的升高或降低, 是这两方面共同作用的结果.

6 相关的化学热力学计算

由于在熔化过程中反应物和生成物的活度难以测定, 因此我们用文献^[4]和^[8]中有关 ΔH^0 和 S^0 的数据对气态反应物之间发生的反应进行化学热力学计算, 以推测玻璃熔体中可能发生的反应.

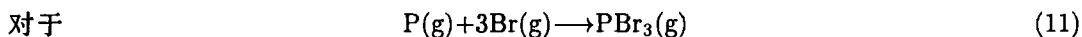


$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - TS^0 \approx -1740(\text{kJ/mol})$$



$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - TS^0 \approx -1197(\text{kJ/mol})$$

从计算结果看出, 这两个反应均能自发进行, 但磷和氟反应生成 PF₅ 的可能性更大.



$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - TS^0 \approx -503(\text{kJ/mol})$$

比较 (9)、(10) 和 (11) 式反应的自由能变化, 可知磷和氟的反应比磷和溴的反应更容易进行.

7 结论

熔化 $\text{PbO-PbBr}_2\text{-PbF}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ 系统玻璃时, 当配料中氟含量较高而溴和磷中至少有一种元素的含量较低时, 溴的损失相对较少, 磷和氟的损失较严重, 主要以 PF_5 的形式挥发; 当溴和磷的含量都达到一定浓度而氟含量较少时, 氟的损失相对较少, 磷和溴的损失较严重, 主要以 PBr_3 的形式挥发. PBr_3 与氧的反应加剧了溴的损失, 并使氧含量有明显增加. 氧含量的变化受 P_2O_5 的挥发以及氧、水分与玻璃熔体中卤化物的反应程度两个因素影响.

参考文献:

- [1] Zhao Hongsheng, Zhou Wancheng, Zhu Dongmei. *J. Non-Cryst. Solids*, 1999, **249** (1): 23-28.
- [2] 赵宏生, 周万城. 西北工业大学学报, 1999, **17** (2): 216-220.
- [3] 朱冬梅, 周万城, 赵宏生. 硅酸盐学报, 1999, **27** (3): 324-329.
- [4] 张受谦主编. 化工手册(上册), 济南: 山东科学技术出版社, 1986. 334-335.
- [5] CRC Handbook of Chemistry and Physics. 58th edition. Editor: Robert C. Weast CRC Press Inc. 1977-1978. B-139.
- [6] 陈寿椿主编. 重要无机化学反应(第三版), 上海: 上海科学技术出版社, 1994. 1569.
- [7] 卓敦水, 许文娟, 刘文辉. 发光材料, 1982, (1): 12-20.
- [8] 许志宏, 王乐珊编著. 无机化学数据库. 北京: 科学出版社, 1987. 235.

Composition Change During Melting of $\text{PbO-PbBr}_2\text{-PbF}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ System Glass

ZHAO Hong-Sheng, ZHOU Wan-Cheng, ZHU Dong-Mei

(State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xian, Shaanxi 710072, China)

Abstract: To study the composition change during melting of $\text{PbO-PbBr}_2\text{-PbF}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ system glass, the quantitative chemical analysis was complied to measure the composition of the glass after melting. The results show that the loss of lead during melting is mainly ascribed to the volatilization of PbBr_2 . When a sample contains a high content of phosphorus and a low content of fluorine, the loss of bromine and phosphorus is remarkable, mainly in the form of PBr_3 . On the other hand, if a sample contains a high content of fluorine and a low content of bromine or a low content of phosphorus, bromine will not lose much while a large amount of phosphorus and fluorine are lost during melting, mainly in the form of PF_5 . The reaction between phosphorus and fluorine is much easier than that between phosphorus and bromine. The results of thermodynamic calculation are consistent with the above results and discussions. The content of oxygen is influenced by two factors. Volatilization of P_2O_5 decreases the content of oxygen, while the reaction between oxygen or water in air and halides in melts increases the content of oxygen.

Key words glass; chemical analysis; volatilization form; chemical thermodynamic calculation