

文章编号: CN31-1363(2000)02-0243-06

## PbBr<sub>2</sub>-PbCl<sub>2</sub>-PbF<sub>2</sub>-PbO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 系统玻璃的热性质 和化学稳定性

朱冬梅, 周万城, 赵宏生, 吴静波

(西北工业大学凝固技术国家重点实验室, 西安 710072)

**摘 要:** 重点研究了 PbBr<sub>2</sub>-PbCl<sub>2</sub>-PbF<sub>2</sub>-PbO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 系统玻璃的热性质、耐水性和抗潮解性。结果表明: 该系统玻璃的热膨胀系数较大, 一般在  $25 \times 10^{-6} \text{C}^{-1}$  左右。PbBr<sub>2</sub>-PbCl<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 系统的玻璃具有较低的玻璃转变温度, 可低至 146°C。加入 PbF<sub>2</sub> 和 / 或 PbO 可显著提高玻璃的转变温度和密度, 其中 PbO 对试样的影响更为显著。PbBr<sub>2</sub>-PbCl<sub>2</sub>-PbF<sub>2</sub>-PbO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 系统玻璃的抗潮解性一般较好。多数玻璃在水中的溶解速率可达  $10^{-5} \text{mm/day}$ , 具有较好的耐水性。

**关 键 词:** 磷酸盐玻璃; 热性质; 化学稳定性

**中图分类号:** TQ 171 **文献标识码:** A

### 1 引言

磷酸盐玻璃不仅在科学研究中, 而且在工业应用方面都具有一定的价值。一般来说, 它们的玻璃转变温度和软化温度较低, 热膨胀系数较高。但是, 磷酸盐玻璃的化学稳定性普遍较差, 这使得它们的应用受到很大限制。

然而, 近年来发现有些磷酸盐玻璃在保持原有特点的同时, 还具有较好的化学稳定性。1984年, Tick P.A 首先研制出低熔融温度的铅-锡-氟磷酸盐玻璃(PTFP 玻璃)<sup>[1]</sup>。它在近红外区和可见光区透明, 能在 500°C 以下熔化, 并能在 300°C 左右掺入各种有机物而不分解。并且具有很好的化学稳定性。郭公毅等<sup>[2]</sup>研究了铅钡铝磷酸盐玻璃, 发现此玻璃是良好化学稳定性和高热膨胀系数的结合。

最近, 我们探索了铅卤磷酸盐玻璃(PbBr<sub>2</sub>-PbCl<sub>2</sub>-PbF<sub>2</sub>-PbO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 等系统)<sup>[3]</sup>, 发现它们具有较强的玻璃形成能力和较宽的玻璃形成区, 而且具有较高的密度。

本工作重点探索了 PbBr<sub>2</sub>-PbCl<sub>2</sub>-PbF<sub>2</sub>-PbO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 系统玻璃的热性质、耐水性和抗潮解性, 探索了玻璃性能与成分的关系, 以对此类玻璃进行较为深入的了解。

### 2 实验

#### 2.1 原料

收稿日期: 1999-04-19, 收到修改稿日期: 1999-06-08

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(59772005)

作者简介: 朱冬梅, 女, 1971年生, 博士研究生

熔制玻璃所需的原料有分析纯 ( $\geq 99\%$ ) 的  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、 $\text{PbO}$ 、 $\text{PbF}_2$  和自制的  $\text{PbCl}_2$ 、 $\text{PbBr}_2$ 。其中  $\text{PbCl}_2$  采用分析纯 ( $\geq 99\%$ ) 的  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  和  $\text{KCl}$  合成,  $\text{PbBr}_2$  采用分析纯 ( $\geq 99\%$ ) 的  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  和  $\text{KBr}$  合成, 反应方程式如下:



## 2.2 试样的制备

玻璃的熔制采用二步熔融法。首先, 把一定比例的  $\text{PbCl}_2$ 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、 $\text{PbF}_2$  和  $\text{PbO}$  等混合均匀, 置于瓷坩埚中, 然后将坩埚放入  $500^\circ\text{C}$  的电炉内保温 30min, 将熔体浇注于碳钢模具中, 冷却后粉碎, 与一定量的  $\text{PbBr}_2$  混合均匀, 重新置于瓷坩埚中, 在  $500^\circ\text{C}$  以下保温 15min, 然后取出浇注, 在玻璃转变温度以上  $10^\circ\text{C}$  左右退火。试样尺寸为  $\phi 20\text{mm} \times 5\text{mm}$ , 片状。

## 2.3 性能测试

玻璃的特征温度采用 DSC 法进行测量。所用设备为美国 Dupont 公司产 Thermal Analyst 2000 型热分析仪, 升温速率为  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ , 用  $\text{Al}_2\text{O}_3$  作为参照物。玻璃的热膨胀系数采用热机械分析法 (TMA) 进行测试。所用设备为 943 型热机械分析仪, 升温速率为  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 。TMA 用的样品是直径为 6mm, 厚度为 5mm 的圆片, 其上下表面被抛光成互相平行的平面。所测量的热膨胀系数是室温到玻璃转变温度附近的平均值。通过热机械分析, 还可得到试样的玻璃转变温度和软化温度。

玻璃的抗潮解性采用目测法来比较。把试样置于空气中, 在室温下保持 5h, 观察玻璃外观的变化, 然后比较试样的抗潮解性。

玻璃的耐水性, 用玻璃在水中的溶解速率来衡量。把试样打磨、抛光成直径 20mm、厚 3mm 的圆片, 算出圆片的表面积。首先在分析天平上称出试样的重量, 然后把试样放入去离子水中在室温 (约  $25^\circ\text{C}$ ) 下保持 72h。将试样取出烘干后, 再次称量, 计算两次质量差。然后结合试样的密度, 换算为单位时间内试样的损失长度, 用来比较不同试样的耐水性。

## 3 结果和讨论

### 3.1 玻璃转变温度和密度

表 1 列出了一些玻璃的设计成分与分析成分的对比。从表中可以看出, 玻璃中元素的实际含量与设计含量有很大差别, 其中 P、Pb 和 Br 的含量变化相对较大。通过分析<sup>[4]</sup>, 认为它们主要是以  $\text{PbBr}_2$ 、 $\text{PbCl}_2$  和  $\text{P}_2\text{O}_5$  的形式挥发的。

图 1 为试样 2 的示差扫描量热分析结果。DSC 曲线上的吸热峰的开始温度即为玻璃转变温度  $T_g$ , 放热峰的开始温度和峰值温度分别为开始析晶温度  $T_x$  和析晶峰值温度  $T_p$ 。

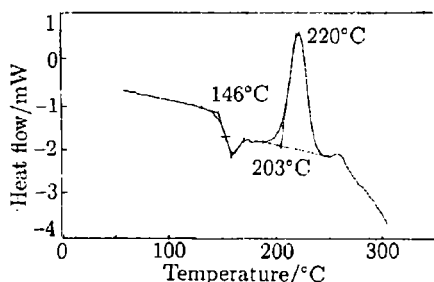


图 1 试样 2 的示差扫描量热分析曲线

Fig. 1 DSC curve of sample 2

表 1 一些玻璃由配料成分换算得的组元成分和化学分析成分

Table 1 Calculated elemental batch composition and chemical analysis of glasses

Glass		Composition/mol%					
		Pb	P	F	Cl	Br	O
1	a	16.67	14.29		23.81	9.52	35.71
	b	16.1	8.29		19.80	8.12	47.69
2	a	16.67	14.28		19.06	14.29	35.70
	b	15.41	7.99		21.6	10.04	44.96
3	a	17.48	13.94		18.59	13.93	36.06
	b	16.02	6.23		18.95	9.53	49.27
4	a	17.27	13.77	2.41	18.35	13.77	34.43
	b	16.09	6.3	3.24	19.18	8.6	46.59
5	a	17.37	13.84	1.21	18.48	13.86	35.24
	b	15.66	6.61	2.98	18.72	10.99	45.04
6	a	14.58	16.41	2.27	8.2	16.40	42.14
	b	14.5	7.29	3.29	12.42	10.87	51.63

Note: a, batch compositions; b, analyzed compositions

表 2 给出了 PbBr<sub>2</sub>-PbCl<sub>2</sub>-PbF<sub>2</sub>-PbO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 系统中一些典型成分的特征温度. 可以看出, 在 PbBr<sub>2</sub>-PbCl<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 系统中, 玻璃具有较低的玻璃转变温度, 试样 2 的  $T_g$  低达 146°C. 保持 PbBr<sub>2</sub>: PbCl<sub>2</sub>: P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 的比率不变, 加入 5%(摩尔百分数, 下同) PbO 或 5% PbF<sub>2</sub> 后, 试样的玻璃转变温度有不同程度的提高. 其中 PbO 的影响远大于 PbF<sub>2</sub> 的影响. 往三元系统中同时加入 2.5% PbO 和 2.5% PbF<sub>2</sub> 也提高了试样的玻璃转变温度, 它的影响介于 PbO 和 PbF<sub>2</sub> 之间.

表 2 一些玻璃的特征温度和热膨胀系数

Table 2 Characteristic temperature and thermal expansion coefficient of some glasses

Sample	Composition/mol%					$T_g/^{\circ}\text{C}$	$T_x/^{\circ}\text{C}$	$T_p/^{\circ}\text{C}$	$\alpha/10^{-6}^{\circ}\text{C}^{-1}$
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	PbBr <sub>2</sub>	PbCl <sub>2</sub>	PbO	PbF <sub>2</sub>				
1	30	20	50			173	233	252	26.6
2	30	30	40			146	203	220	25.8
3	28.5	28.5	38	5		190	240	—	—
4	28.5	28.5	38		5	156	230	250	—
5	28.5	28.5	38	2.5	2.5	186	244	—	—
6	36	36	18	5	5	175	260	276	—

Note :  $T_g$ —Glass transition temperature;  $T_x$ — Temperature of onset of crystallization;  $T_p$ —Maximum of exotherm;  $\alpha$ —Thermal expansion coefficient (the average in range from room temperature to  $T_g$ )

图 2 表示用热机械分析 (TMA) 测量的试样 6 的玻璃热膨胀尺寸变化与温度的关系. 从图中的 TMA 曲线可得到试样 6 的玻璃转化温度为 149°C, 接近于上述用 DSC 法测得的  $T_g$ .

试样 6 的软化温度为  $180^{\circ}\text{C}$  左右, 平均热膨胀系数为  $25.8\mu\text{m}/\text{m}^{\circ}\text{C}$  ( $20^{\circ}\text{C} < T < 150^{\circ}\text{C}$ ).

图 3 为玻璃的热膨胀系数与温度的关系. 从图 3 中可以看出, 玻璃的热膨胀系数在低温阶段随温度有较大升高, 然后升势趋于平缓, 在邻近玻璃转变温度时又有大幅升高.

通过对试样红外光谱的分析<sup>[5]</sup>, 可知在  $\text{PbBr}_2\text{-PbCl}_2\text{-P}_2\text{O}_5$  系统中, 玻璃的基本结构单元是磷氧四面体  $\text{PO}_4$ , 每一个磷氧四面体中有一个带双键的氧. 而带双键的磷氧四面体, 是该磷酸盐玻璃结构中的不对称中心, 它是导致玻璃热膨胀系数大的主要原因. 另外, 玻璃的热膨胀系数与原子间作用力的大小也有一定关系<sup>[6]</sup>. 当温度上升时, 玻璃中质点的热振动振幅增加, 因而玻璃出现膨胀. 而质点间距的增大, 是对抗着质点间的作用力  $f$  来进行的. 一般来说,  $f$  大, 玻璃膨胀的阻力大, 热膨胀系数小;  $f$  小, 则玻璃膨胀的阻力小, 热膨胀系数大. 在  $\text{PbBr}_2\text{-PbCl}_2\text{-P}_2\text{O}_5$  系统中, 阳离子  $\text{Pb}^{2+}$  的离子半径相当大, 并且  $\text{Pb}^{2+}$  只具有两个电荷, 与  $\text{O}^{2-}$  间的作用力  $f$  较小. 因此, 这也可能是玻璃热膨胀系数较大的一个原因.

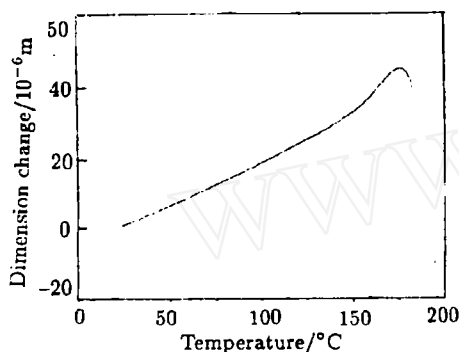


图 2 试样 2 的热机械分析 (TMA) 曲线  
Fig. 2 TMA curve of sample 2

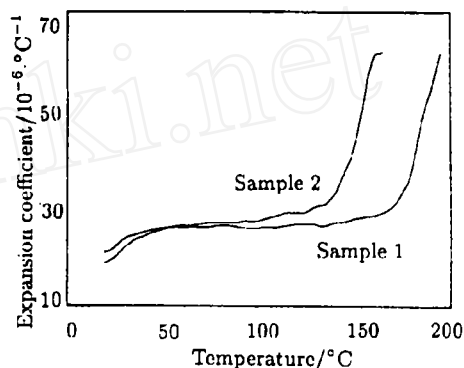


图 3 试样 1 和 2 的热膨胀系数与温度的关系  
Fig. 3 Expansion coefficient of sample 1 and 2 in different temperatures

### 3.2 玻璃的耐水性和抗潮解性

表 3 列出了一些玻璃试样抗潮解性的比较. 由表中可以看出, 该系统的大部分玻璃具有很好的抗潮解性, 在空气中放置 150 天也无明显变化. 随着  $\text{P}_2\text{O}_5$  含量的升高, 玻璃的抗潮解性有明显下降. 当  $\text{P}_2\text{O}_5$  含量超过 50% 时, 玻璃的抗潮解性较差, 在空气中放置几个小时就会有明显的潮解, 150 天后变成乳白色粉状颗粒. 这主要是由于随着  $\text{P}_2\text{O}_5$  的含量升高, 玻璃中的  $\text{P}=\text{O}$  键增多<sup>[5]</sup>, 而  $\text{P}=\text{O}$  键是玻璃网络中的弱点, 很容易受水侵蚀, 这是玻璃抗潮解性下降的主要原因. 从表中还可看出, 当  $\text{P}_2\text{O}_5$  含量为 40% 时, 试样 9 的抗潮解性明显比试样 7 差, 当  $\text{P}_2\text{O}_5$  含量为 50% 时, 试样 10 的抗潮解性明显好于试样 11, 这说明用  $\text{PbBr}_2$  部分代替  $\text{PbCl}_2$  使玻璃的抗潮解性变差.

表 3 还列出了玻璃在水中的溶解速率. 可以看出, 多数玻璃的耐水性都较好, 在水中的溶解速率在  $10^{-4} \sim 10^{-5} \text{mm/day}$  数量级, 与 Tick 报道的铅锡氟磷酸盐玻璃相当. 当  $\text{P}_2\text{O}_5$  含量达到或超过 50% 时, 玻璃在水中的溶解速率明显增大, 玻璃的耐水性明显下降. 这与玻璃抗潮解性的变化规律是一致的, 其原因也可能是随着  $\text{P}_2\text{O}_5$  的含量升高, 玻璃中的  $\text{P}=\text{O}$  键增多, 从而导致了玻璃的耐水性变差.

表 3 一些玻璃的抗潮解性和它们在水中的溶解速率  
Table 3 Deliquescence resistance and dissolution rate of some glasses

Sample	Composition <i>x</i> /%					<i>L</i> / mm·day <sup>-1</sup>	Deliquescence resistance	Appearance after putting in air for 150 days
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	PbBr <sub>2</sub>	PbCl <sub>2</sub>	PbO	PbF <sub>2</sub>			
1	30	20	50			7.9×10 <sup>-5</sup>	A	Transparent,no visible change
2	30	30	40			9×10 <sup>-5</sup>	A	Transparent,no visible change
7	40		60			1.0×10 <sup>-4</sup>	A	Transparent,no visible change
8	40	20	40			8.1×10 <sup>-5</sup>	B	Translucent
9	40	30	30			1.9×10 <sup>-4</sup>	B	Translucent
10	50		50			3.0×10 <sup>-3</sup>	C	Translucent
11	50	30	20			1.0×10 <sup>-2</sup>	D	Powder,opaque
12	60	30	10			2.2×10 <sup>-2</sup>	D	Powder,opaque
13	70	30				5.6×10 <sup>-2</sup>	D	Powder,opaque
3	28.5	28.5	38	5		5×10 <sup>-5</sup>	A	Transparent,no visible change
4	28.5	28.5	38		5	9.8×10 <sup>-5</sup>	A	Transparent,no visible change
5	28.5	28.5	38	2.5	2.5	1.1×10 <sup>-4</sup>	A	Transparent,no visible change

Note: L-dissolution rate; A-very good; B-good; C-poor; D-very poor

从表中可以看出，保持 PbBr<sub>2</sub>:PbCl<sub>2</sub>: P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 的比率 (3:4:3) 不变，加入 5%PbO 、 5%PbF<sub>2</sub> 或 2.5%PbO+2.5%PbF<sub>2</sub> 后，试样的抗潮解性和耐水性变化都不大。

4 结论

PbBr<sub>2</sub>-PbCl<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 三元系统中玻璃的热膨胀系数较大，一般在 25×10<sup>-6</sup>/°C 左右。玻璃转变温度可低达 146°C。加入 PbF<sub>2</sub> 和 / 或 PbO 都使玻璃的转变温度升高，其中 PbO 对试样的影响更为显著。 PbBr<sub>2</sub>-PbCl<sub>2</sub>-PbF<sub>2</sub>-PbO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 系统的多数玻璃都具有较好的抗潮解性，在空气中放置 150 天，外观也无明显变化。多数玻璃的耐水性较好，在水中的溶解速率可达 10<sup>-5</sup>mm/day。随着 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 含量的增高，玻璃的抗潮解性和耐水性都变差。

参考文献：

[1] Tick P A. *Physics and Chemistry of Glasses*, 1984, **25** (6): 149-154.  
[2] 郭公毅, 陈玉莉 (GUO Gong-Yi, et al). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 1997, **12** (5): 223-227.  
[3] 朱冬梅, 周万城, 赵宏生. 硅酸盐学报, 1999, **27** (3): 324-329.  
[4] 朱冬梅, 周万城, 赵宏生. PbBr<sub>2</sub>-PbCl<sub>2</sub>-PbF<sub>2</sub>-PbO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 系统玻璃成分的分析. 功能材料. 已录用.  
[5] 朱冬梅, 周万城, 赵宏生. PbBr<sub>2</sub>-PbCl<sub>2</sub>-PbF<sub>2</sub>-PbO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 系统玻璃的光学性能和结构分析待发表  
[6] 西北轻工学院主编. 玻璃工艺学, 北京: 中国轻工业出版社, 1982. 151-152.

## Thermal Properties and Water Durability of Glasses in the PbBr<sub>2</sub>-PbCl<sub>2</sub>-PbF<sub>2</sub>-PbO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> System

ZHU Dong-Mei, ZHOU Wan-Cheng, ZHAO Hong-Sheng, WU Jing-Bo

(State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

**Abstract:** A series of new glasses in the PbBr<sub>2</sub>-PbCl<sub>2</sub>-PbF<sub>2</sub>-PbO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> system were prepared and some properties of the glasses in the PbBr<sub>2</sub>-PbCl<sub>2</sub>-PbF<sub>2</sub>-PbO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> system were studied. Their composition dependence of glass transition temperature( $T_g$ ), thermal expansion coefficient and water durability was reported. Glasses in the PbBr<sub>2</sub>-PbCl<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ternary system have relative low glass transition temperature(>146°C). When PbO and/or PbF<sub>2</sub> are introduced into the ternary system, the glass transition temperature increases considerably. Glasses containing PbO have higher transition temperature than those containing PbF<sub>2</sub>. The glasses in this system have relative high thermal expansion coefficient( $25 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ). Most of the glasses exhibit good water durability, and the dissolution rate in deionised water at 25°C is in the order of  $10^{-4} \sim 10^{-5}$  mm/day. The introduction of PbO and/or PbF<sub>2</sub> into the glasses does not change their water durability much. With the increase of P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, the water durability of the glass becomes bad obviously.

**Key words** phosphate glasses; thermal properties; water durability