

## Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 系统相图的研究\*

费一汀 范世骅 孙仁英 M. Ishii<sup>†</sup>

(中国科学院上海硅酸盐研究所 上海 200050)

<sup>†</sup>(SIT, Shonan Institute of Technology, Fujisawa 251, Japan)

### 摘 要

本文通过 DTA 和 XRD 研究了 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 二元系稳定相平衡和亚稳定相平衡, 并绘制了该系统完整的相图, 发现在稳定相图富 SiO<sub>2</sub> 一侧存在包晶反应  $L + \text{SiO}_2 \leftrightarrow \text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ , 包晶等温线大约在 1030°C, Bi<sub>4</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>12</sub> 确定为近一致熔融化合物, 并且用淬火微结构的方法确定了包晶反应的液相线. 在 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 系统的亚稳定相平衡中研究了它的析晶行为, 亚稳定相 Bi<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> 冷却时在 845°C 左右析晶.

关 键 词 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 系统, 相关系, 稳定相平衡, 亚稳定相平衡

分 类 号 TM 201

## 1 引言

Bi<sub>12</sub>SiO<sub>20</sub> (6:1 相) 作为一种重要的光折变材料, 由于响应速度快、灵敏度高<sup>[1,2]</sup>, 已引起各国科学家的极大重视. 此外, 它还具有电光、光电导、压电、声光、旋光及法拉第等效应<sup>[3]</sup>, 是一种有前途的多功能光信息材料, 因此对 Bi<sub>12</sub>SiO<sub>20</sub> 组成附近 (0~25mol% SiO<sub>2</sub>) 的相关系有细致而深入的研究<sup>[4]</sup>. 近年来 Bi<sub>4</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>12</sub> 作为闪烁晶体 Bi<sub>4</sub>Ge<sub>3</sub>O<sub>12</sub> 的最佳替代品已引起了广泛的兴趣, 这不仅是由于用价格便宜的 SiO<sub>2</sub> 替代昂贵的 GeO<sub>2</sub> 可以大大降低原料的成本, 而且 Bi<sub>4</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>12</sub> 具有优良的闪烁特性, 它的衰减常数为 100ns, 仅为 Bi<sub>4</sub>Ge<sub>3</sub>O<sub>12</sub> 的 1/3, 光产额为 Bi<sub>4</sub>Ge<sub>3</sub>O<sub>12</sub> 的 20%<sup>[5]</sup>, 高度的机械和化学稳定性以及优良的发光特性使得 Bi<sub>4</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>12</sub> 晶体成为有发展前途的闪烁体之一. 除此之外, Bi<sub>4</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>12</sub> 晶体还具有电光、热释光等性能<sup>[6]</sup>. 另一种晶体 Bi<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> 具有介电、热电以及非线性光学等性质, 它的非中心对称的晶体结构使其有可能具有铁电性质<sup>[7]</sup>. 但是对 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 系统中 Bi<sub>4</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>12</sub> (2:3 相) 和 Bi<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> (1:1 相) 组成附近的区域基本上还缺乏详细的研究, 有关 Bi<sub>4</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>12</sub> 和 Bi<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> 的晶体生长和性质的报道也不多见. 这样, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 系统完整相关系的建立和析晶行为的研究对发展该系统中的新功能晶体材料具有迫切而现实的科学意义. 本文研究了 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 系统大部分区域 (14~100mol% SiO<sub>2</sub>) 相关系和析晶行为, 并结合前人的结果<sup>[4]</sup> 给出该系统完整的相图.

\* 1997-11-12 收到初稿, 1998-01-19 收到修改稿

国家自然科学基金资助项目 (59472001)

## 2 实验方法

### 2.1 样品制备

用  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (5N) 和  $\text{SiO}_2$  (4N) 为原料, X 射线物相分析表明  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  粉末为多晶态 (主要是  $\alpha$  相),  $\text{SiO}_2$  粉末为无定形态, 在 14.3~100mol%  $\text{SiO}_2$  范围内按  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{:SiO}_2$  的摩尔比, 组成间隔约为 5mol%  $\text{SiO}_2$  称量配置了 25 个重约 20g 的样品. 每个样品先倒入乙醇湿混 1.5h, 红外灯下烘干后再干混 0.5h 以确保研磨充分.

### 2.2 相变温度测定

用 STA-429 型综合热分析仪进行差热分析, 铂金坩埚盛样品,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  为参比物, 空气气氛下升温 and 冷却速率均为  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ , 测温精度为  $\pm 3^\circ\text{C}$ , 相变温度取发生热效应的峰值所对应的温度.

选择部分样品加热熔化后淬火、随炉自然冷却或进行固相反应, 然后做差热分析以便和上述样品的差热结果对比.

### 2.3 相组成测定

用 RAX-10 型 ( $\text{CuK}\alpha$ )X 射线粉末衍射分析仪进行物相分析.

根据差热分析的结果, 将样品加热到拟定的温度保温 5~7h, 淬火后用 XRD 进行物相分析.

## 3 实验结果和讨论

### 3.1 相关系

图 1 是部分典型组成样品的 DTA 曲线, 包括加热曲线和冷却曲线.

图 1 中的曲线 (a) 是  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  晶体样品 (含 14.3mol%  $\text{SiO}_2$ ) 的 DTA 曲线. 由于  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  是一致熔化合物, 因此在它的加热曲线上只有一个位于  $900^\circ\text{C}$  的熔化峰. 但它的冷却曲线在  $740^\circ\text{C}$  和  $720^\circ\text{C}$  附近出现两个析晶峰, 这表明在实验温度下, 熔体冷却时  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  相不能自发成核析晶而析出了亚稳相.

曲线 (b) 是含 50mol%  $\text{SiO}_2$  样品 (加热到  $1130^\circ\text{C}$ , 熔化后淬火形成玻璃态) 的 DTA 曲线. 加热时在  $882^\circ\text{C}$  主要形成  $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ , 然后于  $1013^\circ\text{C}$  熔化. 冷却时于  $850^\circ\text{C}$  附近析出单一的亚稳相  $\text{Bi}_2\text{SiO}_5$ .

曲线 (c) 是含 60mol%  $\text{SiO}_2$  样品 (未经热处理的原始氧化物的机械混合物) 的 DTA 曲线. 升温曲线上  $740^\circ\text{C}$  出现的吸热峰对应于原始氧化物合成  $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$  和  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ , 随后经过  $881^\circ\text{C}$  的吸热峰, 样品主要为  $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$  相, 最后在  $1032^\circ\text{C}$  出现一个很大的熔化峰. 若将该样品预先在  $880^\circ\text{C}$  附近进行固相反应, 它的 DTA 升温曲线上只在  $1032^\circ\text{C}$  出现一个熔化峰, 这表明  $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$  是一致熔融或近一致熔化合物. 然而熔体冷却时  $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$  相和  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  一样不能自发成核析晶, 经很大的过冷度后于  $850^\circ\text{C}$  左右析出亚稳相  $\text{Bi}_2\text{SiO}_5$ .

曲线 (d) 是含 75mol%  $\text{SiO}_2$  样品 (未经热处理的原始氧化物的机械混合物) 的 DTA 曲线. 它除了在  $881^\circ\text{C}$  无吸热峰以外, 其余的与曲线 (c) 相同. 需要说明的是, 曲线 (d) 在  $1032^\circ\text{C}$  的吸热峰并不代表液相线的温度, 由于  $\text{SiO}_2$  含量高, 体系冷却时容易形成过冷液体

— 玻璃体，因此用差热分析无法测出液相线。在这种情况下，只能通过观察淬火结构来确定液相线的位置。

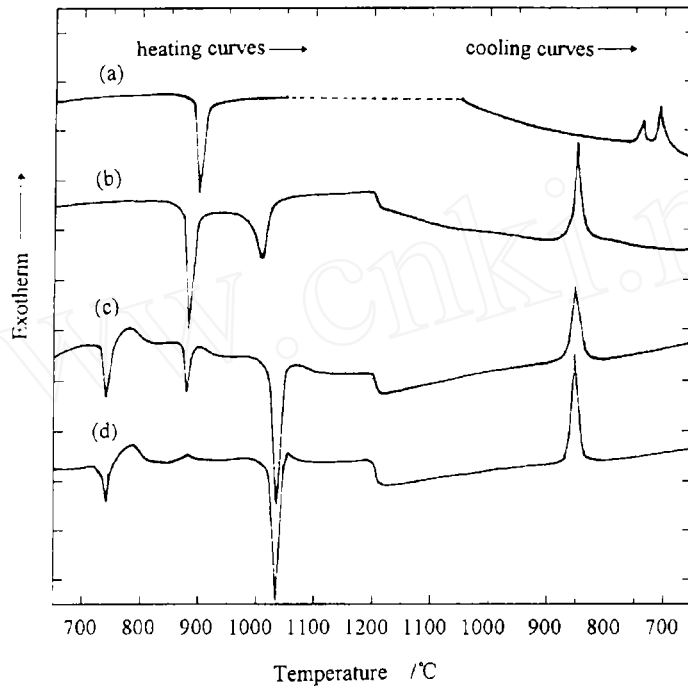


图 1 不同组成样品的 DTA 曲线

Fig. 1 DTA thermograms of the samples with different compositions

(a) 14.3mol%SiO<sub>2</sub>; (b) 50mol%SiO<sub>2</sub>; (c) 60mol%SiO<sub>2</sub>; (d) 75mol%SiO<sub>2</sub>

### 3.2 稳定相平衡

由于硅酸盐体系强烈的过冷现象，绘制稳定相图只采用 DTA 升温曲线的数据，而亚稳定相图采用冷却曲线的数据。综合样品的 DTA 和 XRD 的结果，可以得到 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> (14.3~100mol% SiO<sub>2</sub>) 二元系稳定和亚稳定相平衡图，再结合文献 [4] 的结果，就得到了 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 系统完整的相图，如图 2 所示 (图中实线代表稳定相平衡，虚线代表亚稳定相平衡，其中的点划线表示未确定的边界线)。

从图 2 可以看到 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 系统在稳定相平衡中存在两个低共熔反应和一个包晶反应。一个低共熔反应位于 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Bi<sub>12</sub>SiO<sub>20</sub> 之间，反应为  $L \leftrightarrow \text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ ，其中低共熔点在 1mol% SiO<sub>2</sub> 附近，低共熔温度为 825°C。另一个低共熔反应位于 Bi<sub>12</sub>SiO<sub>20</sub> 和 Bi<sub>4</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>12</sub> 之间，反应为  $L \leftrightarrow \text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20} + \text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ ，其中低共熔点在 25mol% SiO<sub>2</sub> 附近，低共熔温度大约在 885°C。包晶反应位于组份 Bi<sub>4</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>12</sub> 的右侧，介于 Bi<sub>4</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>12</sub> 和 SiO<sub>2</sub> 之间，反应为  $L + \text{SiO}_2 \leftrightarrow \text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ ，其中包晶等温线大约在 1030°C，而包晶点处在近包晶等温线的一端。由于该系统熔体强烈的过冷现象，包晶反应液相线的实际位置无法通过 DTA 来确定。采用淬火微结构法测定了至 70mol% SiO<sub>2</sub> 区域的包晶反应液相线的位置，而 70mol% SiO<sub>2</sub> 以

上区域的液相线可以类推得出。

从图 2 还可以看出  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  和  $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$  均为稳定化合物,  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  在  $900^\circ\text{C}$  一致熔融, 而通过淬火微结构法可以确定  $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$  在  $1025^\circ\text{C}$  近一致熔融。  $\text{Bi}_2\text{SiO}_5$  是亚稳定化合物, 仅存在于亚稳定相平衡图中。

若将  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$  系统相图和  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $\text{GeO}_2$  系统相图<sup>[8]</sup> 作比较, 可以看到两者在富  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  一侧很类似, 但在富  $\text{SiO}_2$  ( $\text{GeO}_2$ ) 一侧差异很大。在两个系统中均存在  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  ( $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ ),  $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$  ( $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ ) 和  $\text{Bi}_2\text{SiO}_5$  ( $\text{Bi}_2\text{GeO}_5$ ) 化合物, 而且两者互为同形体。在  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $\text{GeO}_2$  系统中还存在  $\text{Bi}_2\text{Ge}_3\text{O}_9$  (1:3 相) 化合物, 但  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$  系统中却没有发现  $\text{Bi}_2\text{Si}_3\text{O}_9$  (1:3 相)。这种现象归因于  $\text{SiO}_2$  和  $\text{GeO}_2$  在熔点、密度等性质上的巨大差异所造成的系统不同的结构与特性, 这在富  $\text{SiO}_2$  ( $\text{GeO}_2$ ) 一侧表现得尤为突出。

### 3.3 亚稳定相平衡

在  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$  系统的亚稳定相平衡中 (见图 2),  $0\sim 22\text{mol}\%$   $\text{SiO}_2$  区域形成具有极小值 ( $710^\circ\text{C}$ ,  $22\text{mol}\%\text{SiO}_2$ ) 的互溶体系,  $\delta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  和少量的  $\text{SiO}_2$  形成了  $\delta$  相固溶体。此后在  $\delta$  相 (含  $22\text{mol}\%\text{SiO}_2$ ) 与  $\text{Bi}_2\text{SiO}_5$  之间存在一个包晶反应  $\text{L} + \text{Bi}_2\text{SiO}_5 \leftrightarrow \delta$  相, 包晶等温线大约在  $720^\circ\text{C}$ 。超过  $50\text{mol}\%\text{SiO}_2$  的区域可能存在一个低共熔反应, 这有待于实验的进一步验证。从该亚稳定相图中可以探知  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$  系统的析晶行为。

当系统从熔体开始冷却时, 含有少于  $30\text{mol}\%\text{SiO}_2$  的样品主要析出  $\delta$  相固溶体。含  $30\sim 45\text{mol}\%\text{SiO}_2$  的样品首先析出  $\text{Bi}_2\text{SiO}_5$  相, 若继续冷却, 在  $720^\circ\text{C}$  附近还会析出  $\delta$  相, 形成  $\delta$  相和  $\text{Bi}_2\text{SiO}_5$  相的混合物。  $\text{SiO}_2$  含量在  $50\text{mol}\%$  附近的样品则在  $845^\circ\text{C}$  析出单一的亚稳定相  $\text{Bi}_2\text{SiO}_5$ 。进一步提高  $\text{SiO}_2$  的含量 (超过  $50\text{mol}\%\text{SiO}_2$ ), 则析晶样品中除了  $\text{Bi}_2\text{SiO}_5$  以外还出现了  $\text{SiO}_2$ 。从上述的实验结果可以看出, 尽管  $\text{Bi}_2\text{SiO}_5$  是亚稳定相, 但在  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$  系统广泛区域内的熔体冷却时均析出该相, 并且在室温下也可稳定存在。这是由于在我们的实验温度区域, 熔体中含有  $[\text{SiO}_4]$  四面体的聚合物链和  $[\text{Bi}_2\text{O}_2]$  基元层

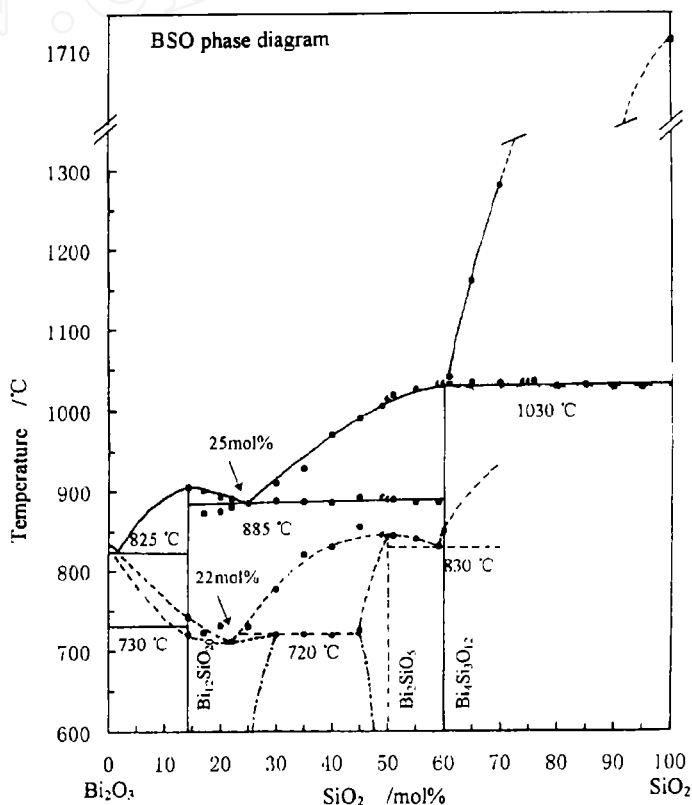


图 2  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$  系统的相图

Fig. 2 Phase diagram of the system  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$

The solid lines indicate the stable phase diagram and the dashed lines indicate the metastable phase diagram. The dash-dotted lines correspond to the unidentified boundaries

[9], 这种结构与亚稳相  $\text{Bi}_2\text{SiO}_5$  的  $\text{Bi}_4[\text{O}_4][\text{Si}_2\text{O}_6]$  的结构<sup>[10]</sup> 非常类似, 因此析晶时容易析出  $\text{Bi}_2\text{SiO}_5$ .

#### 4 结论

1.  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$  系统中存在三个化合物. 稳定化合物  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  在  $900^\circ\text{C}$  一致熔融, 稳定化合物  $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$  在  $1025^\circ\text{C}$  近一致熔融, 亚稳定化合物  $\text{Bi}_2\text{SiO}_5$  大约在  $845^\circ\text{C}$  析晶.

2. 在  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$  系统相图富  $\text{SiO}_2$  一侧有一个包晶反应:  $\text{L} + \text{SiO}_2 \leftrightarrow \text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ , 包晶等温线大约在  $1030^\circ\text{C}$ , 包晶点处在近包晶等温线的一端.

3.  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$  系统的析晶行为随着  $\text{SiO}_2$  含量的增加, 其熔体冷却时依次析出  $\delta$  相  $\rightarrow \delta$  相 +  $\text{Bi}_2\text{SiO}_5 \rightarrow \text{Bi}_2\text{SiO}_5 \rightarrow \text{Bi}_2\text{SiO}_5 + \text{SiO}_2$ .

#### 参 考 文 献

- 1 Aggarwal M D, et al. *J. Crystal Growth*, 1994, **137**: 132-135
- 2 Xu Xuewu, et al. *J. Crystal Growth*, 1993, **134**: 337-341
- 3 徐学武等 (XU Xue-Wu, et al). 无机材料学报 (*Journal of Inorganic Materials*), 1994, **9** (2): 129-138
- 4 Takamori T. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1990, **73** (1): 158-160
- 5 Ishii M, et al. *Prog. Crystal Growth and Charact.*, 1991, **23**: 245-311
- 6 Bortfeld D P, et al. *J. Appl. Phys.*, 1972, **43** (12): 5110-5111
- 7 Firsov A V, et al. *Kristallografiya*, 1984, **29** (3): 509-512
- 8 Corsmit G, et al. *J. Crystal Growth*, 1986, **75**: 551-560
- 9 Zhreb V P, et al. *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.*, 1978, **14**: 2029-2031
- 10 Ketterer J, et al. *Neues Jahrb. Mineral., Monatsh.*, 1986, **1**: 13-18

#### Study on Phase Diagram of $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ System

FEI Yi-Ting FAN Shi-Ji SUN Ren-Ying M. Ishii<sup>†</sup>

(Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences Shanghai 200050 China)

<sup>†</sup>(SIT, Shonan Institute of Technology, Fujisawa 251, Japan)

#### Abstract

Stable and metastable phase equilibria in a binary  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$  system were studied and a complete phase diagram of the system was proposed with DTA and XRD. A peritectic reaction  $\text{L} + \text{SiO}_2 \leftrightarrow \text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$  at the  $\text{SiO}_2$ -rich side of stable phase diagram was identified to have peritectic temperature at about  $1030^\circ\text{C}$  and peritectic point close to the end of the peritectic isotherm.  $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$  was observed to be a nearly congruently melting compound and liquidus of the peritectic reaction was identified by quenching microstructure method. Crystallization behavior of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$  system was also investigated. The results show that metastable  $\text{Bi}_2\text{SiO}_5$  crystallizes out at  $845^\circ\text{C}$ .

**Key words**  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$  system, phase relation, stable phase equilibrium, metastable phase equilibrium