

文章编号: 1000-324X(2005)01-0053-06

含 AlF_3 和 ZrF_4 氟化物玻璃的分相与析晶曹国喜^{1,2}, 胡和方¹, 干福熹¹

(1. 中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800; 2. 河南安彩集团, 安阳 455000)

摘要: 以摩尔组成为 8.7MgF_2 - 17.4CaF_2 - 8.7SrF_2 - 13.3BaF_2 - 13.0YF_3 - 31.6AlF_3 - 7.3ZrF_4 的氟化物玻璃为对象, 研究了玻璃的分相和析晶. 研究表明, 玻璃中同时含有 AlF_3 和 ZrF_4 时, 玻璃产生明显的分相, 玻璃在高温下对水比较敏感, 容易产生表面析晶. 玻璃内部的析晶主要来自稳定性较差的富 Al 相, 受空气中水分的影响, 玻璃表面的析晶首先产生于富 Zr 相. 依据玻璃的分相和析晶表现, 讨论了含 AlF_3 和 ZrF_4 氟化物玻璃的表面析晶机理.

关键词: 氟化物玻璃; 分相; 析晶; 表面析晶

中图分类号: TQ 171 **文献标识码:** A

1 引言

氟化物玻璃典型透过范围为 $0.2\sim 7.0\mu\text{m}$, 氟化物玻璃具有很高的红外透过率, 是一种很有发展前途的红外材料. 在氟化物玻璃系统中, 氟锆酸盐玻璃是除 BeF_2 玻璃外玻璃形成能力最好的一类, 如被认为最稳定的 ZBLAN 玻璃^[1]. 氟锆酸盐玻璃的缺点是玻璃转变温度低、耐水性和机械强度较差, 因此, 对氟锆酸盐玻璃研究的一个重要问题集中在化学稳定性上, 对水的敏感性与碱金属和锆的浓度有关, 低锆含量玻璃的耐水性更好^[2].

与氟锆酸盐玻璃相比, 不含 ZrF_4 的氟铝酸盐玻璃的玻璃转变温度和机械强度高, 化学稳定性好, 氟铝酸盐玻璃的抗水能力是氟锆酸盐玻璃的 10 倍^[3], 但氟铝酸盐玻璃的成玻璃能力不如氟锆酸盐玻璃, 在制备氟铝酸盐玻璃时容易产生析晶^[4]. 在氟铝酸盐玻璃中引入少量 ZrF_4 可以提高玻璃形成能力^[5], 但由于 ZrF_4 的存在, 玻璃变得对水非常敏感, 高温下容易产生表面析晶, 本文对含 ZrF_4 的 AlF_3 基氟化物玻璃的析晶进行了研究.

2 实验过程

本文研究的玻璃摩尔百分组成为 8.7MgF_2 - 17.4CaF_2 - 8.7SrF_2 - 13.3BaF_2 - 13.0YF_3 - 31.6AlF_3 - 7.3ZrF_4 (编号为 FAZ-2). 将 200g 玻璃的配合料在铂坩埚中熔制, 熔化好的玻璃用预热过的两块不锈钢板浇注成 $70\text{mm}\times 40\text{mm}\times 8\text{mm}$ 的块; 玻璃熔制温度为 950°C , 玻璃在 410°C 退火 1h.

分别将经过模压、具有新鲜断面的玻璃块在 50 和 70°C 的水中保持约 13h, 在 25°C 的水中保持约 130h, 对玻璃的耐水性进行观察. 为考察再加热过程中玻璃的析晶及水分对玻璃析晶的影响, 选取 $1\sim 3\text{mm}$ 的玻璃颗粒放于铂坩埚中, 在 580°C 处理 20min, 处理过程不采取气

收稿日期: 2003-12-19, 收到修改稿日期: 2004-02-18

基金项目: 国防科工委项目

作者简介: 曹国喜 (1966-), 男, 博士. E-mail: caoguoxi@public2.zz.ha.cn

氮保护. 对经析晶处理的玻璃样品进行 X 射线衍射测试, 测试设备为 Rigaku D/max 2550V X 射线衍射仪, 管电压 40kV, 电流 100mA, Cu 靶 ($K\alpha$ 线), 波长 1.5406Å, 测量精度 0.02°. 另外选取无析晶的块状玻璃, 在 550°C 处理 10min, 用于析晶断面观察.

玻璃熔体冷却过程中的析晶, 由于晶体量少, 难以用 X 射线衍射技术进行晶相鉴定, 采用电子探针微区成分分析 (EPMA, 即 Electron Probe X-ray Microanalysis) 技术对玻璃内部由玻璃熔体冷却过程中析出的晶体成分进行直接测定. 同时对玻璃熔体冷却过程中形成的表面析晶层进行了 EPMA 测定, 测试设备为 Shimadzu EPMA-8705QH₂ 能谱仪. 采用 PHILIPS XL30 FEG 场发射扫描电镜 (Field Emission Scanning Electron Microscope) 对 FAZ-2 玻璃的显微结构进行了观察.

3 实验现象与结果

在玻璃制备过程中发现, 在自然气氛中制备 FAZ-2 玻璃时, 未经模具急冷的玻璃表面非常容易产生表面析晶, 表面析晶的程度受空气湿度的影响. 在空气湿度较小时 (相对湿度

40% 左右), 玻璃的表面析晶由大量不连续的小析晶区域组成, 当空气湿度较大时 (相对湿度 80% 以上), 这些析晶区域变大甚至联接在一起, 如图 1 所示, 显然, 玻璃的这种表面析晶受水分的影响.

对 FAZ-2 玻璃的耐水性实验表明, 玻璃在 50°C 水中保持 13h 和在 25°C 水中保持 130h 均无肉眼可见的侵蚀, 在 70°C 水中保持约 13h 玻璃轻度腐蚀, 但腐蚀发生在新鲜玻璃断面上, 在玻璃熔体冷却时经模具淬冷而形成的表面上无可见腐蚀. 侵蚀后的玻璃断面上出现点状和片状白色析晶.

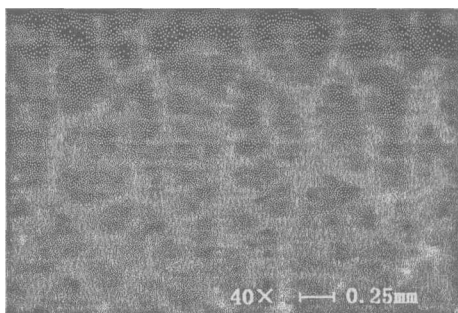


图 1 FAZ-2 玻璃的表面析晶

Fig. 1 Surface crystallization of glass FAZ-2

White region is crystal

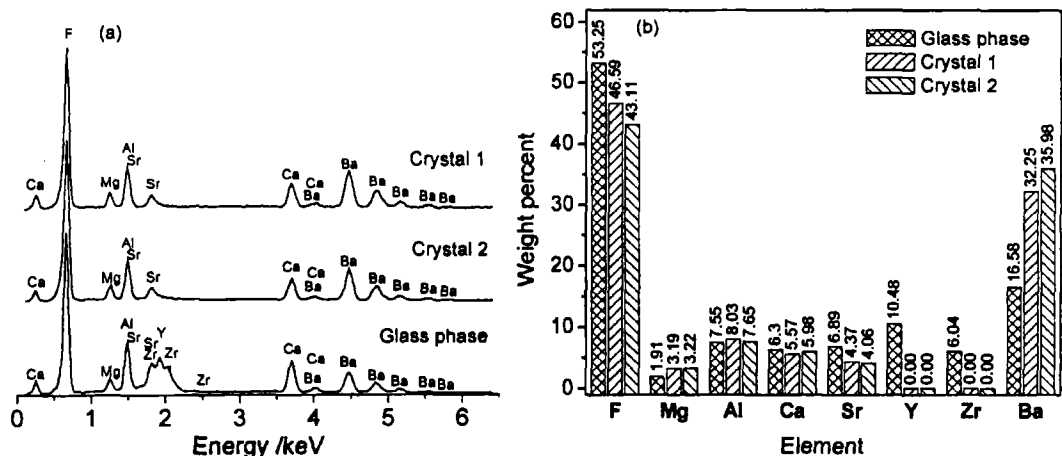


图 2 FAZ-2 玻璃内部析晶的 EPMA 结果

Fig. 2 EPMA results of crystallization inside glass FAZ-2

(a) The EPMA spectra; (b) A comparison of composition between crystal and surrounding glass phase

图 2 为 FAZ-2 玻璃自熔体冷却过程中形成的内部析晶和玻璃相的 EPMA 分析结果, 在 FAZ-2 玻璃的内部析晶中偏聚了大量的 Ba 和 Mg, 仅少量的 Al, 晶相中不含 Zr 和 Y. 图 3 为

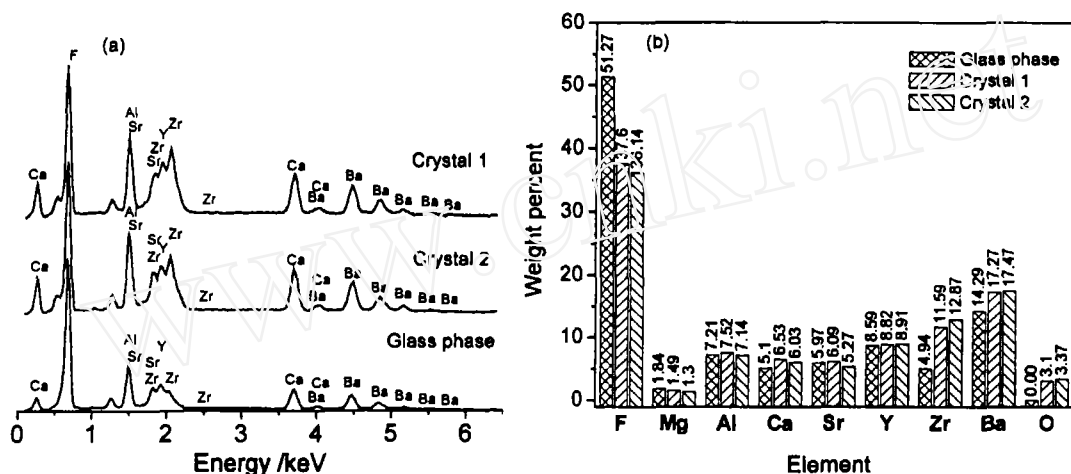


图 3 FAZ-2 玻璃表面析晶的 EPMA 结果

Fig. 3 EPMA results of surface crystallization of glass FAZ-2

(a) The EPMA spectra; (b) A comparison of composition between crystal and surrounding glass phase

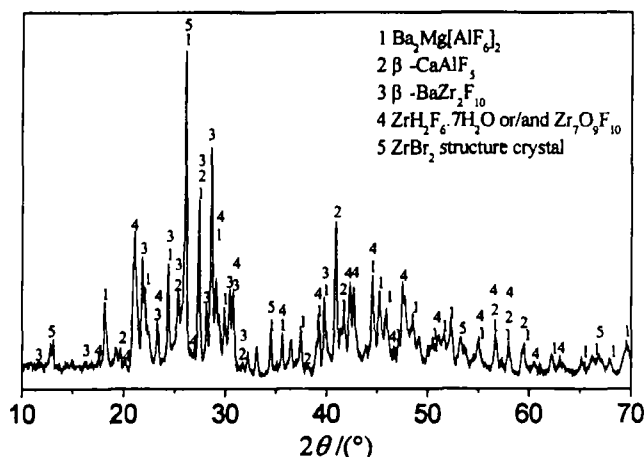


图 4 经过热处理的 FAZ-2 玻璃样品的 XRD 图谱及晶相鉴定

Fig. 4 XRD spectrum and crystal identification of glass FAZ-2 after heat treatment

FAZ-2 玻璃的表面析晶层和周围玻璃相的 EPMA 分析结果, 与玻璃相相比, 表面晶相中偏聚了大量的 Zr, Ba 和 Ca 的含量也高于玻璃相, 另一个明显的变化是表面晶相中含有约 3.0~3.5wt% 的氧, 而 F 含量比玻璃相减少约 30%. 采用 EPMA 技术无法测量晶体中的 H, 而 H 在表面析晶中是否存在的信息将有助于了解水对玻璃表面侵蚀的机理. 在玻璃冷却和再加热过程中, 水对玻璃表面的侵蚀具有相似性, 因此我们考察了 FAZ-2 玻璃再加热过程中的析晶, 为增加玻璃与空气的接触面积, 热处理过程中采用小玻璃颗粒, 然后采用 XRD 技术进行晶相分析. 图 4 为 FAZ-2 玻璃析晶处理后的 X 射线衍射图谱. 晶相鉴定结果表明, FAZ-2 玻璃再加热过程中析出的晶体比较复杂, 其中比较明显的晶相包括 $\text{Ba}_2\text{Mg}[\text{AlF}_6]_2$ 、 $\beta\text{-CaAlF}_5$ 和 $\beta\text{-BaZr}_2\text{F}_{10}$; 在 FAZ-2 玻璃中可能存在 $\text{ZrH}_2\text{F}_6 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 晶体和 $\text{Zr}_7\text{O}_9\text{F}_{10}$ 晶体, 由

于二者的衍射谱比较接近,难以根据图 4 的 XRD 图谱中有限的衍射峰精确定究竟为何种晶体,可能两种晶体都存在.在对 FAZ-2 玻璃析晶进行晶相鉴定时发现,在 FAZ-2 玻璃衍射谱中,除上述晶体对应衍射峰以外,剩余的衍射峰只有部分可以用 ZrF_4 晶体解释,而这些衍射峰却与 ZrBr_2 晶体的标准衍射谱非常吻合,由于玻璃中不含 Br 成分,这些晶体必然是 Zr 与 F 形成的一些与 ZrBr_2 同结构的晶体.

图 5 为 FAZ-2 玻璃 550°C 保温处理 10min 后的断面照片.图中白色部分为晶体.图 5 显示,暴露在空气中的 FAZ-2 玻璃在重加热过程中的表面层全部产生析晶,而玻璃内部析晶呈颗粒状,显然玻璃表面析晶严重.图 6 为 FAZ-2 玻璃内部的 SEM 照片,从照片中可以观察到明显的玻璃分相.在 FAZ-2 玻璃显微结构中,呈椭圆形的少量相均匀地分布在另一相中.

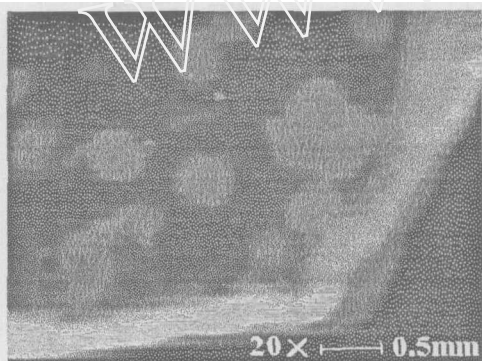


图 5 FAZ-2 玻璃在 550°C 处理 10min 后的断面形貌

Fig. 5 Cross section view of glass FAZ-2 heat treated 10min at 550°C

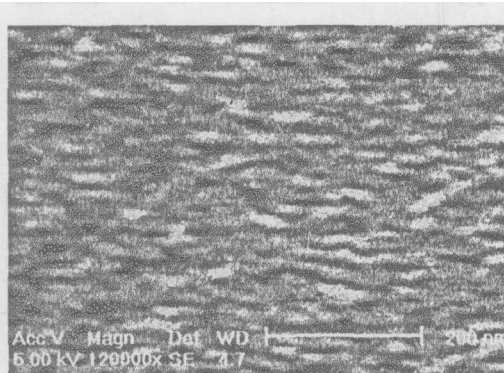


图 6 FAZ-2 玻璃内部相形貌

Fig. 6 Appearance of phase separation inside glass FAZ-2

4 讨论

ZrF_4 和 AlF_3 有相近的键强(单键键能), ZrF_4 单键键能为 $356\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, AlF_3 单键键能为 $347\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 而 Zr^{4+} 比 Al^{3+} 具有更高的极化率, 因此 ZrF_4 的玻璃形成能力比 AlF_3 好. 尽管 AlF_3 的成网能力不如 ZrF_4 , 但在氟铝酸盐玻璃中加入少量的 AlF_3 也会提高玻璃稳定性. 例如著名的 ZBLA 和 ZBLAN 玻璃中均含有少量的 AlF_3 , 其原因在于形成的 $[\text{AlF}_4]$ 和 $[\text{AlF}_6]$ 多面体间隔于 $[\text{ZrF}_8]$ 多面体中, 减少了 $[\text{ZrF}_8]$ 多面体共边和共面的机会, 同时增加了结构的扭曲程度, 使玻璃稳定性得到提高, 但 AlF_3 含量不能超过 $5\sim 8\text{mol}\%$, 否则使玻璃不稳定甚至导致失透^[6].

在制备氟铝酸盐玻璃时, 容易产生失透, 图 4 中的复杂的析晶成分也充分反映了这种事实. 我们先前的研究表明^[5], 在 AlF_3 基玻璃中, ZrF_4 的存在会使玻璃结构网络得到加强. 一方面, ZrF_4 具有更好的玻璃形成能力, 另一方面, Zr^{4+} 形成 $[\text{ZrF}_8]$ 多面体, 从而使部分 $[\text{AlF}_6]$ 转变为 $[\text{AlF}_4]$ 或 $[\text{AlF}_5]$, 间隔于 $[\text{ZrF}_8]$ 与 $[\text{AlF}_6]$ 中, 使多面体之间更多地顶点相连, 并增加网络的扭曲程度, 提高玻璃稳定性. 因此, 在氟铝酸盐玻璃中加入 ZrF_4 使玻璃的形成能力得到提高, 但过多的 ZrF_4 引入导致玻璃性能变差.

在氧化物玻璃中, 当玻璃中同时存在两种以上的玻璃形成体时, 会引起玻璃分相, 如硼硅酸盐玻璃, 这已是不争的事实, 氟化物玻璃中也观察到了玻璃的分相^[7]. ZrF_4 和 AlF_3

均为玻璃形成体, 两种具有不同玻璃形成能力的成分共存也必将对玻璃结构均匀性产生影响, 当其中一种成分含量较小时, 其存在会对玻璃结构网络变形和无序产生积极作用, 使玻璃形成能力得到提高, 当玻璃中两种成分达到一定的比例时, 便会引起玻璃分相, 使玻璃中成分偏聚. 本研究中, 在 FAZ-2 玻璃中清楚地观察到了玻璃的分相, 如图 6 所示. 在 FAZ-2 玻璃中, 由于 ZrF_4 和 AlF_3 共存导致玻璃分相, 其中一相富含 AlF_3 而另一相富含 ZrF_4 , FAZ-2 玻璃的耐水性和析晶表现均可从玻璃的分相得到合理的解释.

由于 Zr^{4+} 离子半径 (0.80\AA) 远大于 Al^{3+} 离子半径 (0.50\AA), 高电荷阳离子具有很大的水合焓, 因此氟锆酸盐玻璃极易受水的侵蚀, 耐水性远低于氟铝酸盐玻璃. 本文研究的 FAZ-2 玻璃, 由于含有大量的 AlF_3 , 玻璃具有很好的耐水性, 但由于玻璃分相, 富 Zr^{4+} 相将首先受到水的侵蚀, 其侵蚀机理类似于氟锆酸盐玻璃的侵蚀机理^[8,9]. 由于表层富 Zr^{4+} 相的 F^- 离子被 H_2O 中的 OH^- 置换, 形成氧化物或氢氧化物, 导致表层失透, 使遭受侵蚀的玻璃表面产生析晶. 玻璃熔体冷却时经模具淬冷的表面, 由于玻璃分相无法完成, 玻璃中 Zr^{4+} 离子和 Al^{3+} 离子均匀分布, 因而具有很好的抗水性, 不易受水的侵蚀. 在玻璃内部, 由于冷却速度较慢, 玻璃产生分相, 因此在玻璃的新鲜断面上首先发生侵蚀.

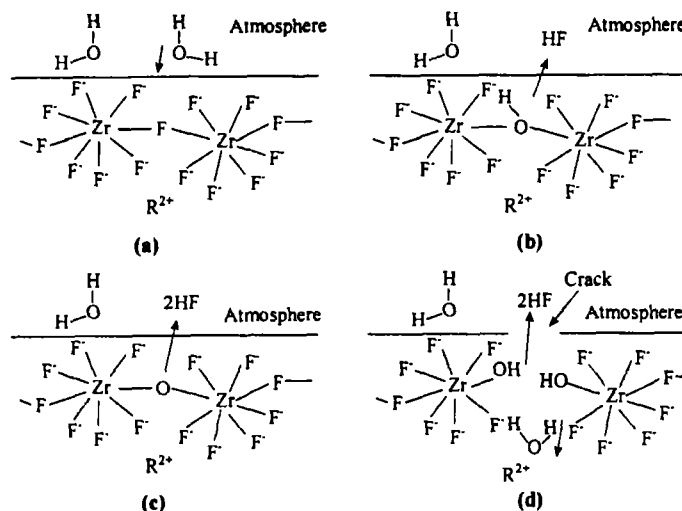


图 7 FAZ-2 玻璃表面侵蚀机理示意图

Fig. 7 Schematic diagram on the surface erosion mechanism of glass FAZ-2

玻璃熔体冷却时的析晶表现同样受玻璃分相的影响. 图 2、3 的 EPMA 分析结果显示, 玻璃熔体冷却时产生的内部析晶和表面析晶组成明显不同, FAZ-2 玻璃的表面析晶含有 O, 显然玻璃的表面析晶与 O 进入玻璃结构有关. 在空气中自然冷却的 FAZ-2 玻璃表面, 由于冷却速度慢, 表层玻璃有足够的时间完成分相. 分相后的表层玻璃中的富 Zr^{4+} 相在高温下容易受到空气中水的侵蚀, 在玻璃固化之前, 水将会侵入玻璃结构中. 假设的空气中 H_2O 对富 Zr 区玻璃表面的侵蚀机理如图 7 所示, 图 7 所示为 H_2O 分子与玻璃表面结构中桥 F 的反应机理, H_2O 分子同样也会和非桥 F 反应, F^- 离子和 H_2O 反应并以 HF 的形式离开玻璃表面. H_2O 分子和桥 F 反应可能出现三种情况, 分别如图 7 中的 (b)、(c) 和 (d) 所示. 其中图 7(d) 为 2 个 H_2O 分子分别与 2 个 F 离子交换, 造成玻璃表面 $[\text{ZrF}_8]$ 多面体链断裂, 玻璃表面产生裂缝, 空气中的 H_2O 分子通过裂缝将继续侵蚀玻璃内部结构. 无论 H_2O 分子如何与桥 F 或非桥 F 反应, H_2O 分子对玻璃表面的侵蚀结果造成 O 进入玻璃结构,

从而改变了富 Zr 区表面的成分, 使该区域的玻璃组成偏离了稳定的玻璃形成区, 玻璃冷却时这些区域形成析晶中心, 导致玻璃表面析晶. 图 4 的 XRD 分析结果显示, 玻璃再加热过程中的析晶中出现含 O 和 H 的晶体, 显然这些晶体来自于玻璃表面层的析晶, 也表明图 7 所示机理是合理的.

根据 EPMA 测试结果, FAZ-2 玻璃由熔体冷却过程中产生的内部析晶不含 Zr 而富积 Ba, 与氟铝酸盐玻璃的析晶类似, 表明玻璃熔体冷却时产生的内部析晶来自于富 Al 相. 从内部析晶组成分析, 可以断定主晶相为 $\text{Ba}_2\text{Mg}[\text{AlF}_6]_2$. 尽管 EPMA 结果显示 FAZ-2 玻璃的内部析晶不含 Y 和 Zr, 但并不能断定在富 Al 相中不含 Y 和 Zr, 造成这种结果的原因可能是由于玻璃析晶时, 玻璃粘度较小, 离子容易扩散, 晶体生长过程中没有包裹半径较大的 Y 和 Zr.

5 结论

研究含 AlF_3 和 ZrF_4 氟化物玻璃的耐水性表现和 SEM 结果表明, 玻璃在自熔体冷却过程中产生分相, 分相结果产生富 Al 相和富 Zr 相. 富 Al 相的稳定性不如富 Zr 相, 在玻璃冷却过程中导致玻璃内部析晶. 富 Zr 相则由于耐水性差, 在玻璃冷却过程中容易遭受空气中水的侵蚀, 引起玻璃的表面析晶.

参考文献

- [1] Almeida R M, MacKenzie J D. *J. Chem. Phys.*, 1981, **74**: 5954-5961.
- [2] Poulain M. *J. Non-Cryst. Solids*, 1995, **184**: 103-108.
- [3] Frischat G H, Hueber B, Ramdohr B. *J. Non-Cryst. Solids*, 2001, **284**: 105-109.
- [4] Seddon A B, Cardoso A V. *Phys. Chem. Glasses*, 1994, **35** (2): 52-58.
- [5] 曹国喜, 范有余, 胡和方, 等 (CAO Guo-Xi, et al). 无机材料学报 (Journal of Inorganic materials), 2003, **18** (3): 533-539.
- [6] Poulain M. *J. Non-Cryst. Solids*, 1983, **56**: 1-14.
- [7] Li Ruihua, Gan Fuxi. *J. Non-Cryst. Solids*, 1989, **112**: 228-231.
- [8] Hueber B, Frischat G H, Maldener A, et al. *J. Non-Cryst. Solids*, 1999, **256-257**: 130-134.
- [9] Tregoeat D, Liepmann M J, Fonteneau G, et al. *J. Non-Cryst. Solids*, 1986, **83**: 282-296.

Crystallization of Fluoride Glasses Based on AlF_3 and ZrF_4

CAO Guo-Xi^{1,2}, HU He-Fang¹, GAN Fu-Xi¹

(1. Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China; 2. Anciai Hi-Tech Co. Lt., Anyang 455000, China)

Abstract: The phase separation and crystallization of fluoride glass $8.7\text{MgF}_2\text{-}17.4\text{CaF}_2\text{-}8.7\text{SrF}_2\text{-}13.3\text{BaF}_2\text{-}13.0\text{YF}_3\text{-}31.6\text{AlF}_3\text{-}7.3\text{ZrF}_4$ in mole percent were studied. The investigation indicates that the phase separation occurs obviously when AlF_3 and ZrF_4 coexist in glass, the glass is more sensitive to water at high temperature and the surface crystallization often occurs. The crystallization in glass mainly occurs in Al-rich phase, and the crystallization on the surface of glass mostly comes from Zr-rich phase because of the water in atmosphere. According to the performance of glass phase separation and crystallization, the surface crystallization mechanism of fluoride glass containing AlF_3 and ZrF_4 was discussed.

Key words fluoride glass; phase separation; crystallization; surface crystallization