

$\text{Li}_2\text{O}(\text{Na}_2\text{O})-\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 玻璃与 NaNO_3 熔盐之间的离子交换*

李金平

(大连理工大学土木工程系)

李家治 方之耀

(中国科学院上海硅酸盐研究所)

摘 要

用电子探针研究了在低于玻璃转变温度以下 NaNO_3 熔盐和 $(20-x)\text{Li}_2\text{O}\cdot x\text{Na}_2\text{O}\cdot 5\text{BaO}\cdot 15\text{B}_2\text{O}_3\cdot (10+y)\text{Al}_2\text{O}_3\cdot (50-y)\text{SiO}_2$ 玻璃之间的离子交换。当存在有大量 NaNO_3 熔盐时,玻璃表面上离子交换的动力学平衡可在极短的时间内建立,并能表达为在表面交换离子的浓度比。在玻璃应变温度以上,由Boltzmann-Matano方法得到的互扩散系数取决于玻璃中氧化钠浓度,显示类似混合碱或混合位效应,并随长时间的离子交换而降低。低于玻璃应变温度,互扩散系数几乎不依赖玻璃中的氧化钠浓度,而略随离子交换时间增加而增大。

关键词: 离子交换, 玻璃表面动力学平衡, 互扩散系数

一、引 言

玻璃与熔盐之间的离子交换会在玻璃表面交换层中形成一系列类似混合碱玻璃的组成,影响着离子的扩散系数^[1]。有人认为离子的互扩散行为在单碱与双碱玻璃中是不相同的^[2];双碱玻璃中存在明显的混合碱效应,而在单碱玻璃中是有疑问的,原因是离子交换形成的表面结构是否与混合碱玻璃的整体结构一致。另外,不只是混合碱效应使不同温度下互扩散系数随摩尔分数的分布曲线有明显区别,离子交换产生的压应力也会对互扩散系数有影响^[3]。因此,温度对互扩散系数的影响不能以 T_g 温度而应以应变温度为参考点^[4]。高于应变温度可以用Lacharme模型解释,低于应变温度压应力会抑制混合碱效应。

本文选择了含有不同 $\text{Li}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ 的硼铝硅酸盐玻璃,经不同条件的离子交换后,用电子探针分别测量了玻璃表面和内部 Na_2O 浓度和浓度分布曲线,探讨了玻璃组成、离子交换温度和时间对玻璃表面浓度和互扩散系数的影响。

二、实 验 方 法

用化学纯试剂做原料,在装有搅拌器的铂铑电炉中,于1430—1500°C熔制玻璃。为了使玻璃组成均匀,再熔一次。玻璃的化学分析组成(换算成摩尔百分量)列于下表中,退火后的玻璃制成 $15\times 10\times 1(\text{mm})$ 的小片,两平面抛光。

* 1989年5月22日收到初稿,1989年10月26日收到修改稿。

玻璃的化学分析组成
Analysed compositions of glasses (mol%)

No.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	BaO	Li ₂ O	Na ₂ O
NE1	50.1	10.0	14.8	5.0	20.1	—
NE2	50.3	10.2	14.7	5.1	15.8	3.9
NE3	51.1	9.9	14.1	5.0	10.2	9.8
NE4	51.0	9.8	14.2	5.0	8.2	11.9
NB5	51.1	9.9	14.5	5.1	4.6	15.0
NC1	45.2	15.1	14.7	5.0	20.1	—
NC2	46.0	14.8	14.6	5.0	15.7	3.9
NC3	46.7	14.5	14.5	4.9	12.1	7.4
NC4	45.7	14.5	15.0	5.1	10.2	9.6
NC5	45.5	14.5	14.7	5.0	8.3	12.0
NC6	46.4	14.4	14.9	5.0	4.4	15.0
ND1	40.0	20.0	15.0	5.0	20.1	—
ND2	41.1	19.4	14.4	5.0	16.1	3.9
ND3	41.4	19.6	14.6	5.0	11.8	7.8
ND4	41.2	19.7	14.5	5.0	7.8	11.8
ND5	41.4	19.5	14.7	5.0	4.5	15.0

将化学纯NaNO₃放入石英玻璃制成的圆桶内,于立式管炉中加热到熔融温度,保温0.5h。制备好的玻璃片用超声波清洗干净,放入盐浴中,按不同温度和时间进行离子交换处理。

用JCA-733型电子探针沿离子交换后玻璃试片的横截面,定点测量钠的特征X射线强度,测量位移的方向与离子向玻璃中扩散的方向一致,即垂直于样片表面。测量前抛光的横截面蒸碳,厚约300Å。电子探针的加速电压为20kV,电流为2×10⁻⁸A,电子束斑直径约为5μm,每一点的测量时间为3s。以相同的条件测量离子交换后玻璃样片最表面的Na₂O浓度,测量前需将样片在1%HF中蘸一下,清除玻璃表面吸附的盐。为了使分析结果准确,以已知不同含量Na₂O的系列玻璃作为参考标样,用瞬时作标定曲线的方法,定量得到离子交换后玻璃中Na₂O浓度分布曲线。测量误差<2.2mol%。

玻璃中铝的配位是以AlK_α线的化学位移和检量线法^[5],用PW-1404型X射线荧光光谱仪测定,铝在此组成范围玻璃中的配位数为4。标准参比矿物选用已知铝配位的高岭土和长石。最后,用复形法在JEM-200cx高分辨电镜上,观察了用1%HF浸蚀9s后的玻璃表面。放大到20万倍的情况下未见有分相存在。

三、结果和讨论

1. 玻璃表面的离子交换

经离子交换后,玻璃最表面层扩散离子的浓度对玻璃表面性质和内部离子浓度分布有很大影响。Моисеев^[6]认为在抛光的玻璃表面离子交换动力学平衡几乎是瞬时就建立,但他仅调查了玻璃粉末中扩散离子的浓度随离子交换时间的变化。显然,正是在抛光的玻璃表面离子浓度随时间的变化才真实反映其动力学过程。

图1中给出NB1玻璃最表面Na₂O浓度随离子交换时间的变化。图中显示,离子交换时

间在15s内Na₂O浓度几乎呈直线上升,第15s时玻璃表面Na₂O浓度约为11.4mol%;15s后玻璃表面Na₂O浓度升高速度变慢,当离子交换时间到90s时,玻璃表面Na₂O浓度达到13.4mol%;如果将离子交换40h的玻璃表面Na₂O浓度近似为平衡浓度(14.5mol%),那么离子交换到15s和90s时,玻璃表面Na₂O浓度已分别达到平衡浓度的78%和92%。正如预料的那样,玻璃表面的离子交换在很短的时间就已接近平衡。离子交换玻璃表面Na₂O浓度随时间的变化应由两个过程控制:一个是熔盐中Na⁺与玻璃表面Li⁺的交换,提高玻璃表面Na₂O的浓度;另一个是玻璃表面的Na⁺向玻璃内部扩散,使表面Na₂O浓度降低。由于前者的反应速度大大快于后者,致使玻璃表面Na₂O浓度在很短时间就接近平衡浓度。

对于只含有一种碱金属离子的熔盐,当盐浴中离子的含量大大地多于从玻璃中交换出的离子含量时,可以近似将熔盐作为纯的组分,忽略交换出的离子,则熔盐与玻璃之间的离子交换反应可由玻璃表面两种交换离子之间的转换反应表示:



A、B分别为熔盐和玻璃中的离子。平衡时,平衡常数为

$$K^* = \frac{\alpha_A}{\alpha_B}$$

α_A 和 α_B 分别是A和B离子在玻璃中的活度。由以下近似^[7]

$$\frac{\alpha_A}{\alpha_B} = \left(\frac{C_A}{C_B} \right)^n$$

C_A 和 C_B 分别是平衡时玻璃表面上A和B离子的浓度;n是热力学因子,通常认为是常数。则

$$K = (K^*)^{\frac{1}{n}} = \frac{C_A}{C_B}$$

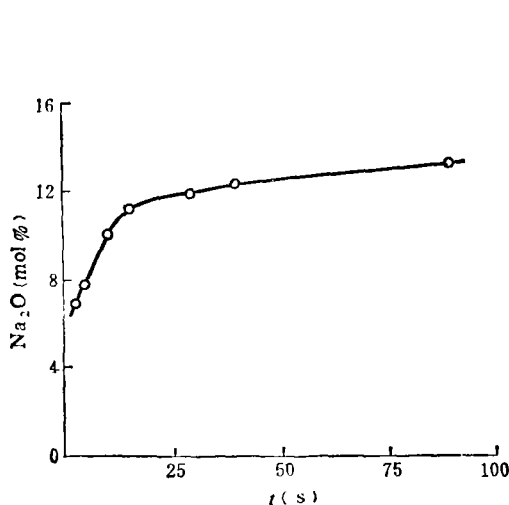


图 1 在480°C时NB1玻璃表面Na₂O浓度随离子交换时间的变化

Fig. 1 Variation of Na₂O concentration on NB1 glass surface with ion exchange time at 480°C

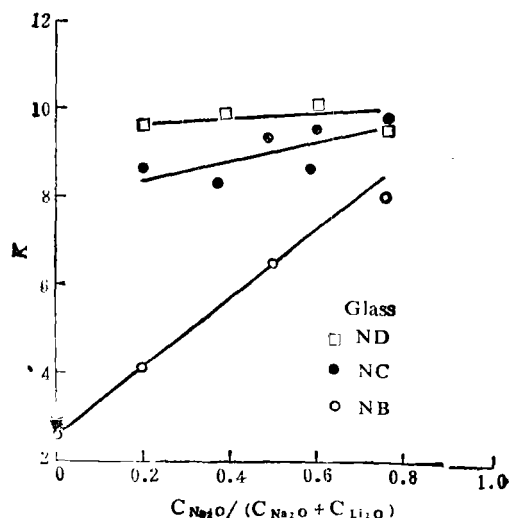


图 2 玻璃表面交换离子的浓度比K,随玻璃中钠的摩尔分数 $C_{Na_2O} / (C_{Na_2O} + C_{Li_2O})$ 的变化

Fig. 2 Variation of mole ratio of ions exchanged on glass surface, K, with $C_{Na_2O} / (C_{Na_2O} + C_{Li_2O})$ in glasses (ion exchange for 40h at 480°C)

显然, 常数 K 也能表示在玻璃表面两种离子之间的交换程度。 K 称为玻璃表面交换离子浓度的比例系数更合适。

图2是各系列玻璃的表面交换离子浓度比例系数与玻璃基体中 Na_2O 摩尔分数的关系, 摩尔分数为 $\frac{C_{\text{Na}_2\text{O}}}{C_{\text{Li}_2\text{O}}+C_{\text{Na}_2\text{O}}}$ 。图中可见, 当玻璃中不含 Na_2O 时, K 值很低, 并与玻璃中 Al_2O_3 的多少几乎无关; 当玻璃中含有一定 Na_2O 以后, K 值有明显变化, 不同 Al_2O_3 含量的玻璃 K 变化不同; 对只含10mol% Al_2O_3 的玻璃, K 一直呈线性上升; 当 Al_2O_3 含量为15mol%的时候, K 随少量 Na_2O 的加入迅速增大; 继续增加 Al_2O_3 的含量, K 值增大的幅度逐渐地减弱。从上述 K 值的变化中可以知道, 玻璃表面的离子交换不但受玻璃中碱金属氧化物浓度的影响, 还要受到玻璃中高价铝离子的影响。

2. 玻璃组成对互扩散系数(Li^+-Na^+)的影响

依据电子探针测量的离子交换后玻璃中 Na_2O 浓度分布曲线, 用 Boltzmann-Matano^[8]方法便可得到互扩散系数随玻璃交换层中 Na_2O 浓度的分布曲线。为了只考虑玻璃组成对互扩散系数的影响, 排除离子交换中产生的应力, 在接近玻璃 T_g 温度(490°C)进行离子交换处理。

图3(a)是 $\text{R}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 \approx 1$ 的玻璃中离子间互扩散系数随着 Na_2O 摩尔浓度的变化关系。从图中曲线可以看到, 随基体玻璃中 $\text{Li}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ 的减小, 互扩散系数分布曲线逐渐降低; 分布曲线的形状变化不大, 都存在明显的极大值, 极大值的位置大多数处在各自曲线的中部, 即交换离子的摩尔分数为0.5附近。这与McVay和Day^[9]在钠铷硅酸盐玻璃中得到的扩散系数随摩尔分数的变化相一致。在此系列玻璃中 Al^{3+} 基本上是以四配位存在, 碱金属离子主要处在与 $[\text{AlO}_4]^-$ 键合的一种键合位上, 离子的扩散和交换过程几乎没有受到混合位效应的影响, 所以图中互扩散系数随 Na_2O 摩尔浓度的分布曲线仅表明, 在扩散和迁移过程中不同碱金属离子之间相互作用引起的混合碱效应。同时还说明, 无论是单碱玻璃还是双碱玻璃都存在混合碱效应。互扩散系数分布曲线随玻璃中 $\text{Li}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ 的增大或减小相应地增高或降低, 也证实玻璃中迁移快的 Li^+ 含量多时互扩散过程加快。反之, 迁移较慢的 Na^+ 含量多时互扩散过程变慢。

当减少 Al_2O_3 增加 SiO_2 时, 玻璃中 $\text{R}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 增大, 非桥氧增多, 铝氧四面体减少。根据Konijnendijk^[10]对于相近组成玻璃($0.10\text{Na}_2\text{O} \cdot 0.10\text{K}_2\text{O} \cdot 0.15\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 0.65\text{SiO}_2 + y\text{Al}_2\text{O}_3$) Raman光谱的研究可以知道, 当 Al_2O_3 少于15mol%时, 玻璃中存在带有硼氧四面体的硼酸盐结构基团。这样, 在 Al_2O_3 减少的情况下, 玻璃中任一种碱金属离子就要处于与 $[\text{AlO}_4]^-$ 、 $[\text{BO}_4]^-$ 和非桥氧相键合的键合位上。在多种键合位共存的情况下, 离子在玻璃中的迁移性显然要受到混合位效应的影响。图3(b)和(c)分别是含有15和10mol% Al_2O_3 玻璃中离子的互扩散系数随着 Na_2O 摩尔浓度的分布。与前面含有20mol% Al_2O_3 玻璃的互扩散系数相比较, 可以看到, 对应于图3(b)中曲线3和2都有不同程度的降低, 曲线2形状改变; 图3(c)中的曲线1明显降低, 曲线2进一步降低, 而且曲线变得平坦。对于 $\text{Li}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} < 1.5$ 的玻璃上述变化不明显。综合前面的结果可以说明, 随着 Al_2O_3 的减少, 玻璃中存在多种键合位时, 对于 $\text{Li}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} \geq 1.5$ 的玻璃, 互扩散系数分布曲线降低, 曲线形状也有较大变化。LaCourse^[11,12]曾分别对铝硅酸盐和含有少量 B_2O_3 的硅酸盐玻璃的电导活化能升高进行了调查, 证明了混合位效应的存在。他认为, 同混合碱效应一样, 同

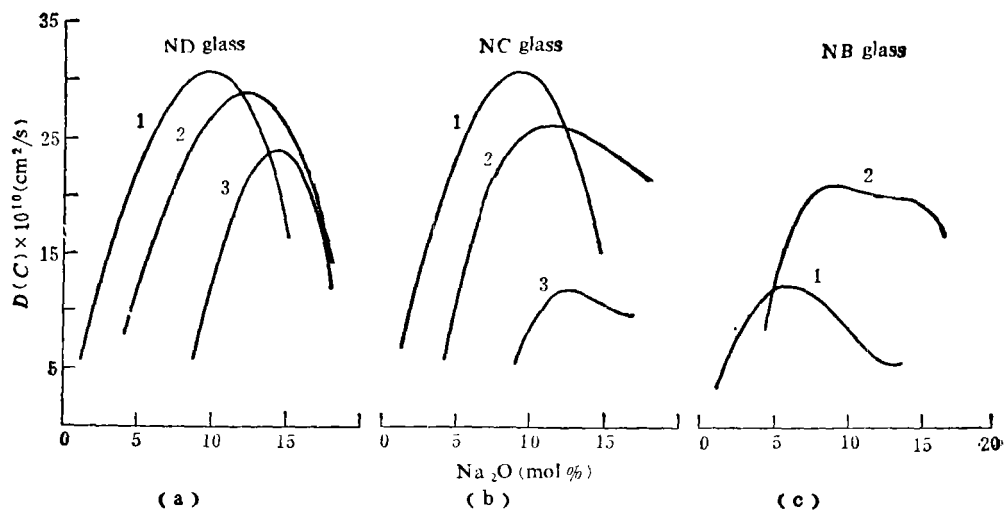


图 3 经480°C离子交换40h后,互扩散系数随ND、NC和NB玻璃中Na₂O浓度的变化

Fig.3 Interdiffusion coefficients as a function of Na₂O concentration in ND, NC and NB glasses ion-exchanged for 40 h at 480°C

Curve numbers are corresponding with the glass numbers

种碱金属离子在相邻的不同键合位上也会产生相互作用,使离子迁移的活化能增高。上述结果正是支持了他的观点。但是应该指出,这时的互扩散系数分布曲线的变化是混合碱和混合位两种效应共同作用的结果。

3. 温度对互扩散系数的影响

图4中分别给出ND₂、NC₂和NB₂玻璃在480、440和400°C时的互扩散系数随Na₂O摩尔浓度的分布。图中曲线显示,480°C时的互扩散系数较大,分布曲线有明显的极值;440和400°C

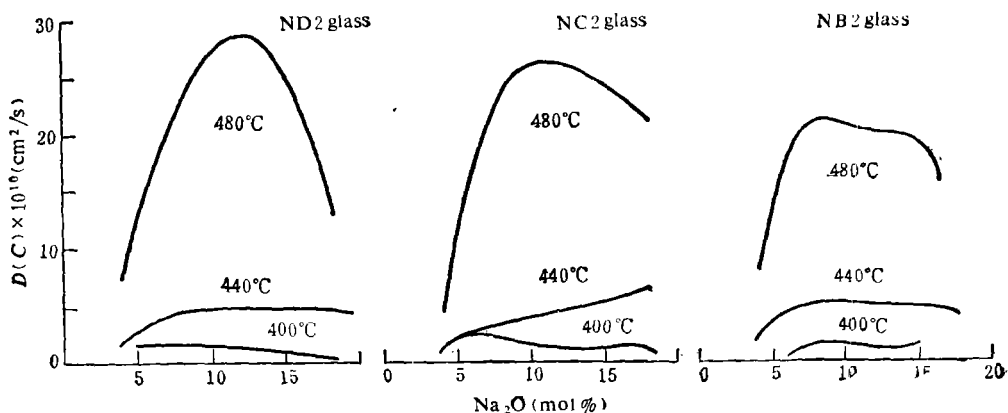


图 4 经不同温度下离子交换40h后,互扩散系数随着ND₂、NC₂和NB₂玻璃中Na₂O浓度的变化

Fig.4 Interdiffusion coefficients as a function of Na₂O concentration in ND₂, NC₂ and NB₂ glasses ion-exchanged for 40 h at various temperatures

时的互扩散系数分布曲线, 无论玻璃中 Al_2O_3 含量多少, 都变得很平坦, 几乎与 Na_2O 浓度无关。互扩散系数分布曲线随温度的变化表明, 在接近 T_g 温度时, 离子交换中混合碱和混合位效应依然存在; 温度降低到 T_g 以下 50°C 以后 (一般在应变温度以下), 离子交换中产生的压应力不但抑制了混合碱效应, 而且也抑制了混合位效应。

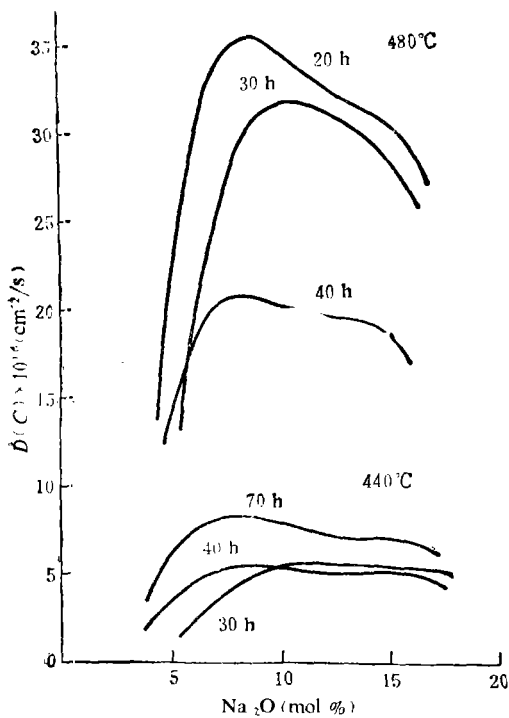


图 5 经 480°C 和 440°C 不同时间的离子交换后, 互扩散系数随NB2玻璃中 Na_2O 浓度的变化

Fig.5 Interdiffusion coefficients as a function of Na_2O concentration in NB2 glass ion-exchanged for various periods at 480°C and 440°C

(K), 可以表示离子交换的选择性; K 不但受玻璃中碱金属氧化物比例的支配, 而且受玻璃中氧化铝含量的影响。

2. 在 T_g 温度附近, 此系统玻璃中 $\text{R}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 \approx 1$ 时, 互扩散系数 (Li^+-Na^+) 随交换层中 Na_2O 浓度的分布曲线都有极值, 表现出混合碱效应, 并随基体玻璃中的 $\text{Li}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ 的增加而增大; 当 $\text{R}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 > 1$ 时, 由于混合位效应使 $\text{Li}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} \geq 1.5$ 的玻璃的互扩散系数分布曲线明显降低, 曲线形状也改变。

3. 高于应变温度 (低于 T_g), 互扩散系数依赖于交换层中碱金属氧化物浓度, 并随长时间离子交换而降低; 低于应变温度, 互扩散系数对浓度不敏感, 但随长时间离子交换略有增大; 离子交换时间短时, 互扩散系数几乎与时间无关。

4. 离子交换时间对互扩散系数的影响

某些系统玻璃在一定温度下保温时, 玻璃的内部结构会随保温时间而变化, 其变化趋势与玻璃的热历史和保温温度有关。由于离子的扩散过程对玻璃结构很敏感, 所以扩散系数会随时间改变。近年来已有关于低温 (T_g 附近) 互扩散系数与时间有关的报道^[4]。图5中分别是NB2玻璃在 480°C 和 440°C 时, 不同离子交换时间后互扩散系数随 Na_2O 浓度的分布。图中可见, 不同温度下互扩散系数大小变化不同; 480°C 时, 离子交换时间越长互扩散系数分布曲线降低就越大; 440°C 时, 长时间离子交换后互扩散系数分布曲线却略有上升。这一现象进一步显示, 不同温度下 (以应变温度为参考点) 离子的迁移过程是有差异的。

四、结 论

1. 玻璃最表面的离子交换在较短的时间就趋于平衡; 对于存在大量 NaNO_3 熔盐的条件, 此系统玻璃表面交换离子的浓度比

参 考 文 献

- [1] J.P.Lacharme, *Silicates Industriels*, 3 (1976) 169.
- [2] F.O.Orgaz and J.M.F.Navarro, *J.Non-Cryst.Solids*, 38-39 (1980) 605.
- [3] A.Kolitsch, R.Kuchler, E.Richter, et al., *Silikattechnik*, 30 (1979) 313.
- [4] A.P.Morris, T.Dosdale, P.Knott, et al., *J.Non-Cryst.Solids*, 38-39 (1980) 539.
- [5] 吉昂, 徐晓杰, 石琼等, 无机材料学报, 2 (1987) 308.
- [6] В.В.Моисеев, Т.В.Пермякова и Г.Е.Шешукова, *Физика и химия стекла*, 3(1977)19.
- [7] H.M.Garfinkel, *J.Phys.Chem.*, 72 (1968) 4175.
- [8] C.Matano, *Jap.J.Phys.*, 8 (1933) 109.
- [9] G.L.McVay and D.E.Day, *J.Amer.Ceram.Soc.*, 53 (1970) 508.
- [10] W.L.Konijnendijk, Philips Research Reports, Supp., 1, 30 (1975).
- [11] W.C.LaCourse, *J.Non-Cryst.Solids*, 21 (1976) 431.
- [12] W.C.LaCourse and H.J.Stevens, *Borate Glasses*, Plenum Press, New York (1978) 539.

ION EXCHANGE BETWEEN $\text{Li}_2\text{O}(\text{Na}_2\text{O})-\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3-$ $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ GLASSES AND NaNO_3 MOLTEN SALT

Li Jinping

(Department of Civil Engineering, Dalian University of Technology)

Li Jiazhi Fang Zhiyao

(Shanghai Institute of Ceramics, Academia Sinica)

Abstract

The ion exchange between NaNO_3 molten salt and $(20-x)\text{Li}_2\text{O}\cdot x\text{Na}_2\text{O}\cdot 5\text{BaO}\cdot 15\text{B}_2\text{O}_3\cdot (10+y)\text{Al}_2\text{O}_3\cdot (50-y)\text{SiO}_2$ glasses below the glass transition temperature was investigated by electron microprobe. The dynamic equilibrium on the surface of glasses during ion exchange can be set up simultaneously and expressed as the concentration ratio of ions exchanged on the surface when a lot of NaNO_3 molten salt exists. Above the glass strain temperature, interdiffusion coefficients obtained by Boltzmann-Matano method depending on sodium oxide concentration in the glasses, show a similar mixed alkali or mixed site effect, and decrease with long ion exchange time. Below the glass strain temperature, interdiffusion coefficients are almost independence of sodium oxide concentration in the glasses and somewhat increase with long ion exchange time.

Key words: ion exchange, interdiffusion coefficient, dynamic equilibrium on glass surface