

# CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-F系统玻璃的 结构、分相和晶化\*

罗 澜 李家治

(中国科学院上海硅酸盐研究所)

## 摘 要

本文应用IR光谱、Raman光谱、TEM、DTA、XRD和EDAX等技术,系统研究了P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>对CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-F系统玻璃的结构、分相和晶化的影响,并对它们之间的关系作了详细阐述。实验表明,该系统中的玻璃具有二相分离结构,液滴相富含P<sup>5+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>等离子,基底相富含Si<sup>4+</sup>、Al<sup>3+</sup>等离子,引入不同量的P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>,玻璃分相的程度也不同,这对玻璃结构的聚合程度以及玻璃的晶化有显著影响。

关键词:玻璃;结构;分相;晶化

## 一、引 言

玻璃的结构与分相和核化晶化之间的关系,是现代玻璃学科中的一个相当活跃和重要的课题。过去已对许多简单系统进行了大量的深入研究,并取得了有价值的结果<sup>[1,2]</sup>。相比之下,对多元系统的研究远远不够。至今尚未见对有关CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-F多元系统的研究报道。本文深入研究了P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>对玻璃结构、分相和晶化行为的影响,讨论了它们的互相关系。由于以该系统为基础,可以得到一种新的性能优良的无碱可切削生物微晶玻璃<sup>[3]</sup>,因此,该项研究不仅为人们了解多元系统玻璃的结构、分相和晶化行为以及它们的互相关系提供了新的实验根据,也有效地指导了新材料的开发工作。

## 二、实 验 过 程

为了探讨P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>对玻璃结构、分相和晶化行为的影响,在CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-F系统的基础玻璃中(含3wt%TiO<sub>2</sub>),分别加入0、5、10、15、20wt%的P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>,记为P-0、P-1、P-2、P-3、P-4。玻璃在铂铑坩埚中熔制,在不锈钢板上成型后,放入560°C退火炉中保温1h,再随炉冷却至室温。将玻璃制成各种试样后,用IR和Raman光谱、TEM、EDAX、DTA、XRD等手段,对玻璃的结构基团、分相形貌、微区成份和晶化行为进行了分析、测试。

\* 在1988年上海国际玻璃讨论会上宣读。

### 三、结果与讨论

#### 1. 玻璃中存在的结构基团

原始玻璃的IR和Raman光谱如图1所示。随着 $P_2O_5$ 含量的提高,从P-0到P-4,IR光谱中属于 $[SiO_4]$ 弯曲振动的 $480cm^{-1}$ 峰<sup>[4]</sup>下降到 $450cm^{-1}$ ,而属于 $[SiO_4]$ 伸缩振动的 $1010cm^{-1}$ 峰<sup>[4]</sup>则上升到 $1040cm^{-1}$ 。在Raman光谱上,P-0中出现的主要是 $900cm^{-1}$ 和 $940cm^{-1}$ 两峰及 $985cm^{-1}$ 肩峰。它们分别与带有一个桥氧和两个桥氧的 $[SiO_4]$ 特征振动有关<sup>[5]</sup>。逐渐加入 $P_2O_5$ 后, $900cm^{-1}$ 和 $940cm^{-1}$ 两峰随之减弱消失,同时出现了 $1055cm^{-1}$ 、 $1105cm^{-1}$ 和 $1200cm^{-1}$ 几个弱峰,它们属于带有三个桥氧和四个桥氧的 $[SiO_4]$ 的特征振动<sup>[5]</sup>。图1中还出现了由 $[AlO_4]$ 伸缩振动引起的 $700cm^{-1}$ IR峰<sup>[6,7]</sup>和 $760cm^{-1}$ Raman峰<sup>[8,9]</sup>,它们随 $P_2O_5$ 的增加而逐渐减弱、消失。

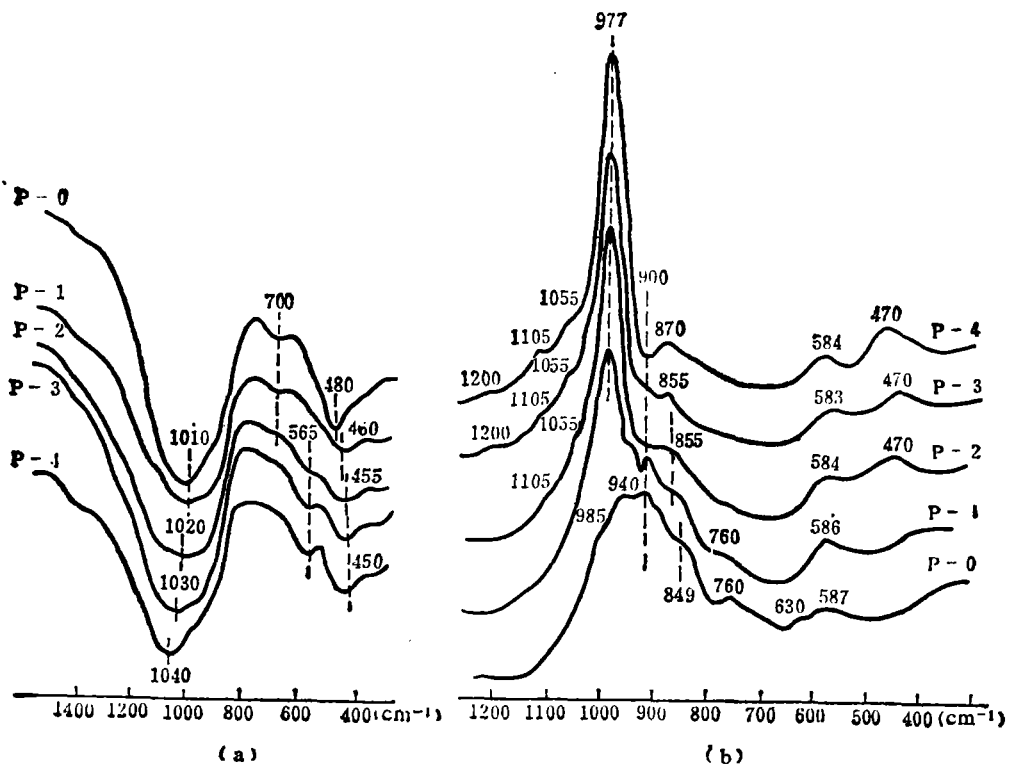


图1 玻璃的IR光谱(a)和Raman光谱(b)  
Fig.1 IR(a) and Raman(b) spectra of glasses

为了确定随 $P_2O_5$ 增加而出现的 $565cm^{-1}$ IR峰和 $977cm^{-1}$ Raman峰,图2比较了P-2原始玻璃、P-2微晶玻璃(700°C、1h—950°C、3h)和氟磷灰石晶体的IR和Raman谱。根据图中玻璃的 $565cm^{-1}$ IR峰和 $977cm^{-1}$ Raman峰与氟磷灰石晶体有关峰的对应关系,有理由认为,这两个峰分别由 $[PO_4]$ 的弯曲振动和伸缩振动引起。图2还说明,玻璃中存在的 $[PO_4]$ 与氟磷灰石中的结构类型相似,聚合程度很低。

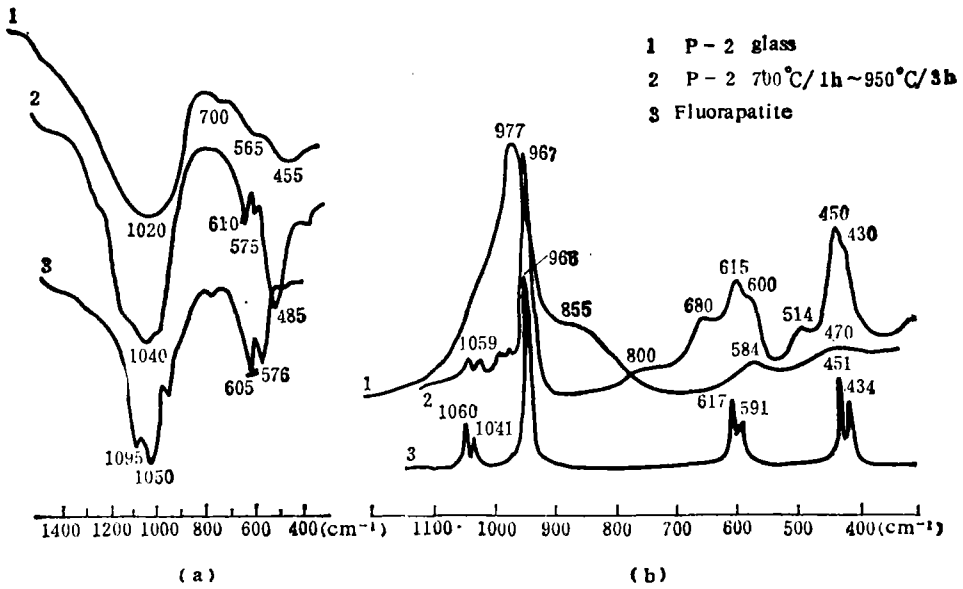


图 2 P-2原始玻璃、P-2微晶玻璃和氟磷灰石晶体的IR光谱(a)和Raman光谱(b)  
 Fig.2 IR(a) and Raman(b) spectra of P-2 glass, P-2 glass-ceramic and fluorapatite

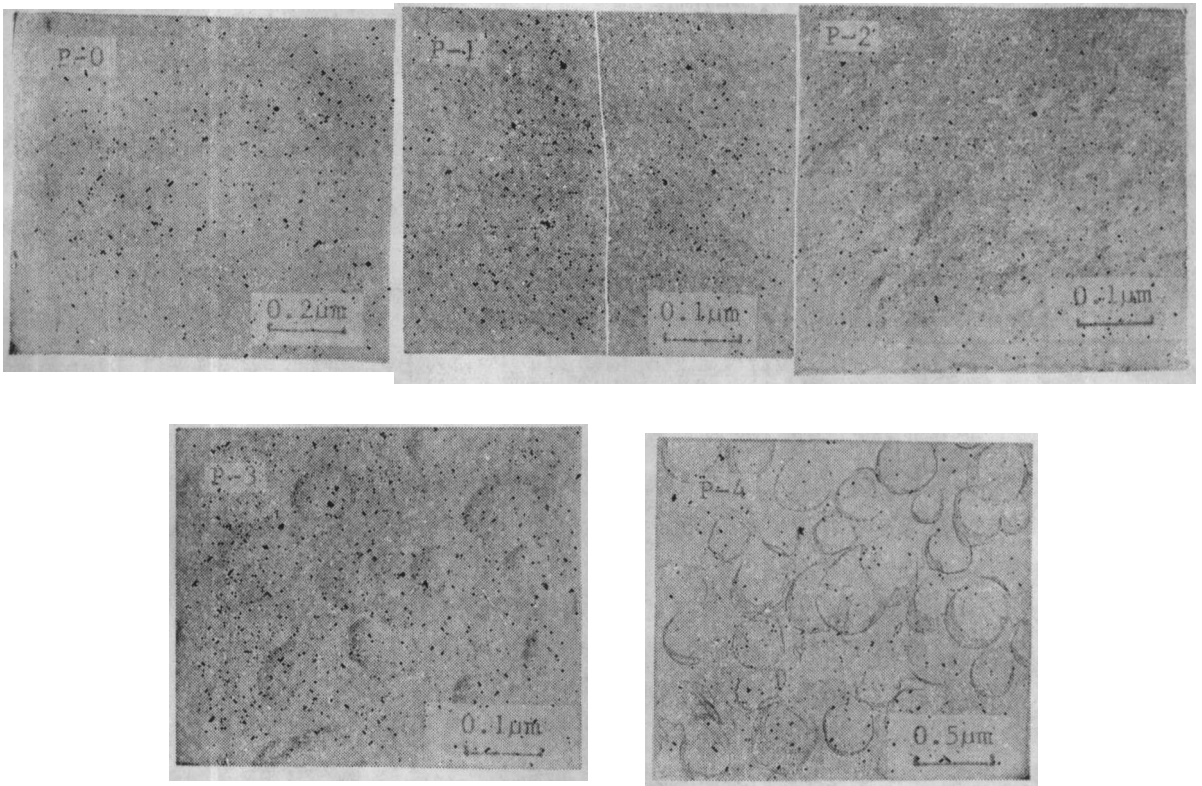


图 3 玻璃的TEM显微照片  
 Fig.3 TEM micrographs of glasses

上述实验结果表明,玻璃中存在的主要结构基团包括 $[\text{SiO}_4]$ 、 $[\text{PO}_4]$ 和 $[\text{AlO}_4]$ 等。随着 $\text{P}_2\text{O}_5$ 含量的增加,  $[\text{SiO}_4]$ 的聚合程度提高,  $[\text{PO}_4]$ 则显出正磷酸盐的低聚合结构特点, 而 $[\text{AlO}_4]$ 的数量有下降的趋势。

## 2. 玻璃结构与分相的关系

从玻璃的电镜照片中(图3)可见, P-0是均匀玻璃, 引入 $\text{P}_2\text{O}_5$ 后, 玻璃产生二相分离。新出现的液滴相半径和体积分数随 $\text{P}_2\text{O}_5$ 增加而明显变大。能谱分析(图4)证实, 分相形成的液滴相富含 $\text{P}^{5+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ti}^{4+}$ , 而基底相富含 $\text{Si}^{4+}$ 和 $\text{Al}^{3+}$ 。在玻璃的DTA曲线上(图5), 随 $\text{P}_2\text{O}_5$ 的引入, 从P-1开始, 出现了两个 $T_g$ 点, 新出现的低温转变温度的吸热效应发生了从弱到强的变化。这些实验结果说明, 玻璃分相与引入 $\text{P}_2\text{O}_5$ 直接有关。根据McMillan的观点<sup>[10]</sup>, 这是由 $[\text{SiO}_4]$ 与 $[\text{PO}_4]$ 结构差异引起的互不相容性决定的。

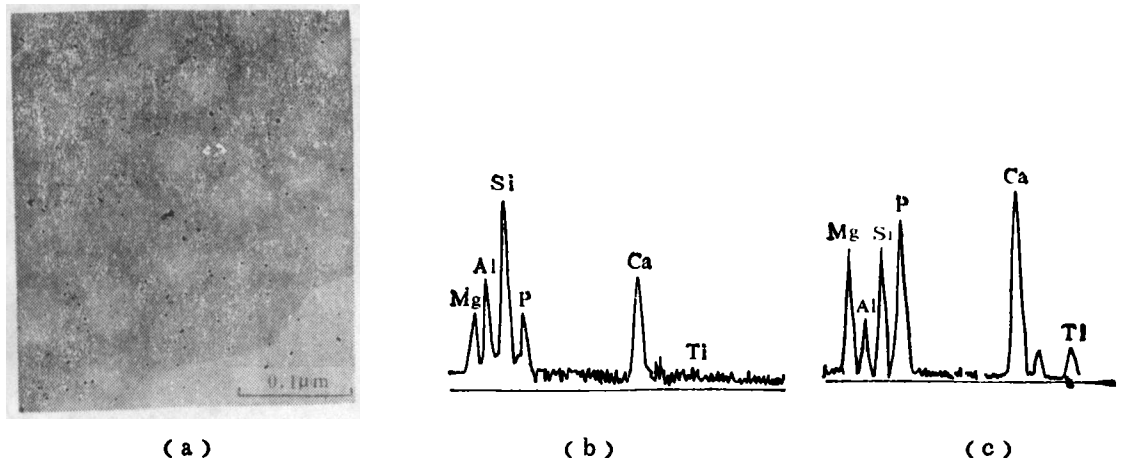


图4 P-2的TEM照片(a)及其基底相(b)和液滴相(c)的能谱分析  
Fig.4 TEM micrograph of P-2 (a) and EDAX spectra of the matrix phase (b) and the droplet phase(c)

从前面的实验结果和讨论可知, 由于分相, 玻璃中的各种组份和结构基团非统计性分布, 形成了以 $[\text{PO}_4]$ 为主构成的磷酸盐玻璃液滴相和以 $[\text{SiO}_4]$ 为主构成的硅酸盐玻璃基底相, 这是两种不同的结构区域。从图1和图3可以较清楚地看到: 随着 $\text{P}_2\text{O}_5$ 含量的增加, 玻璃分相的程度不断发展, 同时, 构成连续基底相的硅酸盐玻璃的聚合度不断提高, 而构成孤立液滴相的磷酸盐玻璃则逐步显示出正磷酸盐的结构特点。如图5所示, 随 $\text{P}_2\text{O}_5$ 的增加, 硅酸盐基底相的转变温度从 $640^\circ\text{C}$ 上升到 $675^\circ\text{C}$ , 而磷酸盐液滴相的转变温度则变化不大。这个结果与玻璃结构的变化是一致的。

由于 $\text{P}^{5+}$ 比 $\text{Si}^{4+}$ 具有更大的场强, 有更高的争夺非桥氧的能力, 因此, 引入 $\text{P}_2\text{O}_5$ 后形成的磷酸盐液滴相能够使玻璃中的 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 等离子在其中富集, 形成具有正磷酸盐特点的低聚合度玻璃结构。随着 $\text{P}_2\text{O}_5$ 含量的提高, 分相程度不断发展, 磷酸盐相的体积分数增大, 更多的网络外体阳离子 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 等从基底相向液滴相富集。硅酸盐基底相中的非桥氧则因此减少, 网络的聚合程度不断提高。由于非桥氧的减少, 富集在硅酸盐相中的 $\text{Al}^{3+}$ 进入四配位的条件被削弱, 因而一部分 $\text{Al}^{3+}$ 由四配位转向六配位, 从而造成了图1中属于 $[\text{AlO}_4]$ 特征振动的 $700\text{cm}^{-1}$  IR峰和 $760\text{cm}^{-1}$  Raman的减弱和消失。

### 3. 玻璃分相与晶化的关系

玻璃的析晶热处理表明, 除P-0是完全从表面开始析晶外, 其余玻璃都为整体析晶。根据图3, P-0是一种不分相的玻璃, 而其它组份都因引入 $P_2O_5$ 而在玻璃中形成了分布均匀的磷酸盐液滴相。图6表明, 热处理后玻璃析晶的初晶相氟磷灰石是从孤立磷酸盐液滴相中析出的, 是均匀分布在玻璃态基底相中的微小球形晶体。根据这些实验结果, 作者认为, 分相作为析晶的先导促进了玻璃的整体晶化, 而不具备这种分相结构的P-0, 则倾向于表面析晶。分相促进整体析晶的作用, 是通过大量细小液滴相的晶化, 从而造成分布于玻璃整体中大量细小氟磷灰石球形晶体实现的。

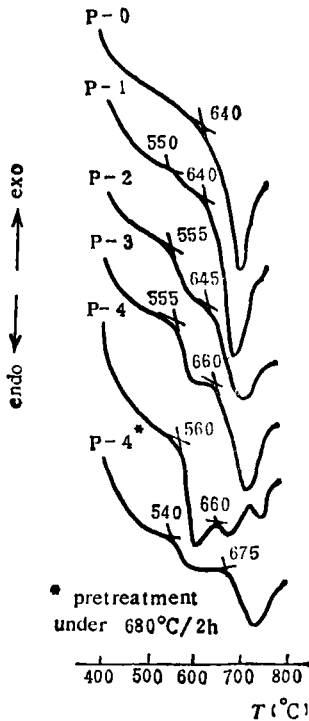


图5 玻璃DTA曲线  
Fig.5 DTA curves of glasses

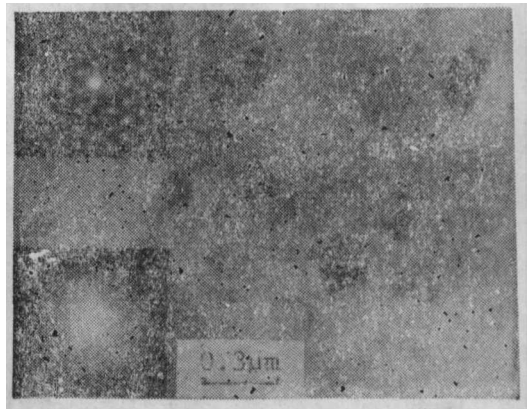


图6 P-2经775°C、3h处理后的TEM照片及球形磷灰石和基底玻璃相的电子衍射谱  
Fig.6 TEM micrograph of P-2 heated at 775°C for 3h and the electron diffraction patterns of matrix glass and spherical apatite

由前面的讨论可知, 随着玻璃中 $P_2O_5$ 含量的提高和分相程度的发展, 磷酸盐液滴相逐渐表现出正磷酸盐的结构特点, 硅酸盐基底相则从低聚合度向高聚合度的结构状态转变。这种由分相程度不同而引起的结构变化, 直接影响和决定了晶体的析出种类。图7是玻璃析晶的DTA曲线, 下页表中列出了对应于每一析晶放热峰的XRD物相分析结果。结果表明, P-0的析晶产物是 $Ca_2SiO_4$ 和 $Ca_2Mg_3(Si_4O_{11})_2F_2$ , P-1是 $Mg_3F_2SiO_4$ 和钙长石, P-2是氟磷灰石、云母和钙长石, P-3是氟磷灰石、少量云母和钙长石, P-4是氟磷灰石和钙长石。可以看出, 从P-0到P-4, 析出的硅酸盐晶体在结构上的变化趋势为: 岛状、链状 $\Rightarrow$ 岛状、架状 $\Rightarrow$ 层状、架状 $\Rightarrow$ 架状。不难看出, 这个析晶产物的结构变化序列与分相引起的玻璃结构的变化趋势是一致的, 是由分相程度的不同决定的。

玻璃分相后, 液滴相富集了 $P^{5+}$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$ 等离子, 是一种具有正磷酸盐结构特征的玻璃。同不分相的情况相比, 液滴相的形成成为氟磷灰石晶体的析出创造了有利的化学条件。同样, 基底相中富集了 $Si^{4+}$ 和 $Al^{3+}$ , 从而使之成为有利于云母和其它铝硅酸盐析晶的母相。因此, 分相后组成重新组合的结果, 使生成的液滴相和基底相更加接近析出晶体的组

成，从而增加了晶体析晶的驱动力，改变了晶化的热力学过程。

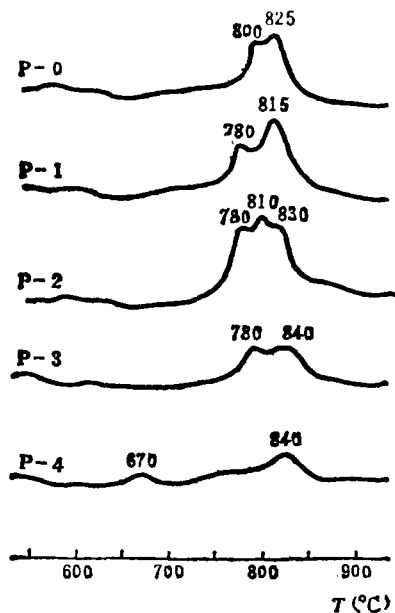


图7 玻璃的DTA曲线  
Fig.7 DTA curves of glasses

DTA析晶峰的XRD分析结果  
Results of XRD analyses  
for DTA crystallization peaks

Sample	Crystal phase*
P-0	Ca <sub>2</sub> Mg <sub>2</sub> (Si <sub>4</sub> O <sub>11</sub> ) <sub>2</sub> F <sub>2</sub> , 800°C, Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> , 825°C
P-1	Mg <sub>3</sub> F <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> , 780°C, An, 815°C
P-2	FAP, 780°C, Ph, 810°C, An, 830°C
P-3	FAP, 780°C, Ph, 810°C, An, 840°C
P-4	FAP, 670°C, An, 840°C

\* An—Anorthite,  
Ph—Phlogopite,  
FAP—Fluorapatite.

#### 四、结 论

1. 玻璃中存在的主要结构基团包括[SiO<sub>4</sub>]、[PO<sub>4</sub>]和[AlO<sub>4</sub>]。随着P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>含量的增加，[SiO<sub>4</sub>]的聚合程度不断提高，[PO<sub>4</sub>]表现出正磷酸盐的结构特点、而[AlO<sub>4</sub>]的数量有下降的趋势。

2. 引入P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>后，玻璃形成富P<sup>5+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>的液滴相和富Si<sup>4+</sup>、Al<sup>3+</sup>的基底相。以[SiO<sub>4</sub>]为主构成的基底相和以[PO<sub>4</sub>]为主构成的液滴相的聚合程度依赖于玻璃中P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>的含量和分相程度的变化。这种分相与结构的依赖关系，是由引入P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>使玻璃分相后，Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>等离子从硅酸盐相向磷酸盐相富集决定的。

3. 分相促进了该系统的整体析晶，这种作用是通过大量细小液滴相在玻璃中整体晶化成磷灰石微小球形晶体实现的；分相使玻璃组份重新组合，提高了每一相中晶体的析晶驱动力，分相程度不同，不仅决定了玻璃结构的聚合程度，同时也决定了晶化后晶体析出的种类。

#### 参 考 文 献

- [1] 李家治, 硅酸盐学报, 6[4](1978)279.
- [2] J.H.Simmons, D.R.Uhlmann, and G.H.Beall, Nucleation and Crystallization in Glasses, the American Ceramic Society, Inc, Columbus Ohio(1982)18-22.
- [3] 罗澜, "CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-F系统可切削生物微晶玻璃及其晶化机理", 中国科学院上海硅酸盐研究所博士论文(1988).

- [4] J.Wong and C.A.Angell, *Glass Structure by Spectroscopy*, Marcel Dekker, Inc. (1976)410—496.
- [5] P.W.McMillan, *Amer.Mineralogist*, 69(1984)622.
- [6] D.E.Day and H.A.Mekinsty, *J.Amer.Ceram.Soc.*, 44(1961)506.
- [7] 程一兵, 许超, 潘素瑛等, 1984北京国际学术讨论会论文集, 中国建筑出版社, 北京(1986)135—140.
- [8] N.Iwamoto, Y.Tsunawaki, T.Hattoti, et al., *Phys.Chem.Glasses*, 19(1978)141.
- [9] 金宜芬, 江德华, 陈祥生等, *光学学报*, 6[2](1986)185.
- [10] P.W.McMillan, *Glass Ceramics*, Academic Press, London(1979).

## STRUCTURE. PHASE SEPARATION AND CRYSTALLIZATION OF $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-F}$ GLASSES

Luo Lan    Li Jiazhi

(Shanghai Institute of Ceramics, Academia Sinica)

### Abstract

By means of IR and Raman spectra, TEM, DTA, XRD and EDAX techniques, the influence of  $\text{P}_2\text{O}_5$  on structure, phase separation and crystallization of  $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-F}$  glasses was investigated and the relationship among them is described in detail. The results show that glasses in the system have low-phase separation structure, the droplet phase is rich in  $\text{P}^{5+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  and the matrix phase is rich in  $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ . Adding different amount of  $\text{P}_2\text{O}_5$ , the extent of glass phase separation is different, and it has marked influence on glass polymerization degree and crystallization process.

**Key words,** glass, structure, phase separation, crystallization