

УДК 621. 348.8

В.А. Ашуйко, Л.Я. Крисько,
Л.Н. Урусовская, И.А. Ратьковский

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
МНОГОКОМПОНЕНТНОЙ ФТОРФОСФАТНОЙ СИСТЕМЫ

Исследование состава пара стеклообразующих фторфосфатных систем представляет интерес как с практической, так и с теоретической точки зрения. Это вызвано тем, что в процессе варки состав стекла непрерывно изменяется: вначале, при

засыпке (вследствие механического уноса компонентов шихты) и после провара (из-за избирательного улетучивания компонентов расплава). В результате изменяются оптические постоянные и образуется поверхностная пленка, состав которой обеднен летучими компонентами. При размешивании пленка за-тягивается в стекломассу и образует свили. Летучесть опти-ческого стекла зависит от его химического состава. Известно, что такие компоненты стекла, как борный ангидрид, окислы щелочных металлов, окись свинца, фтор, повышают летучесть расплава; к снижению летучести приводит увеличение в сос-таве стекла окиси алюминия. Наивысшей летучестью обладают фторфосфатные кроны, сочетающие в своем составе метафосфа-ты и фториды элементов I—III групп периодической системы. Решение вопроса, в виде каких соединений улетучиваются фтор и фосфор, чрезвычайно важно для выбора правильного техноло-гического режима варки, а также для регулирования улетучи-вания компонентов стекла путем создания над расплавом соот-ветствующей газовой фазы.

Большие возможности для изучения состава летучей фазы фторфосфатных стекол открываются при использовании масс-спектрометрического анализа.

Масс-спектрометрическое исследование состава пара двух-компонентной фторфосфатной системы, полученной на основе NaF и $Al(PO_3)_3$, проводилось на масс-спектрометре МИ-1305, переоборудованном для высокотемпературных ис-следований [1]. Используемые нами эффузионные ячейки были выполнены из молибдена и имели платиновые вкладыши. Нагрев ячеек осуществлялся электронной бомбардировкой, температура измерялась Pt - Pt/Rh — термопарой.

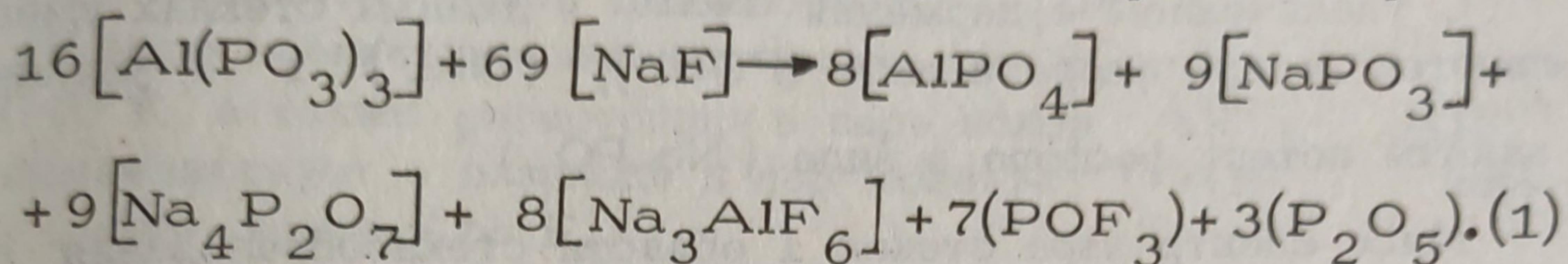
Объектами нашего исследования были стекла системы $Al(PO_3)_3 - NaF$ (табл. 1). По данным [2], в этой системе имеются две области стеклообразования: первая расположена

Т а б л. 1. Система $Al(PO_3)_3 - NaF$

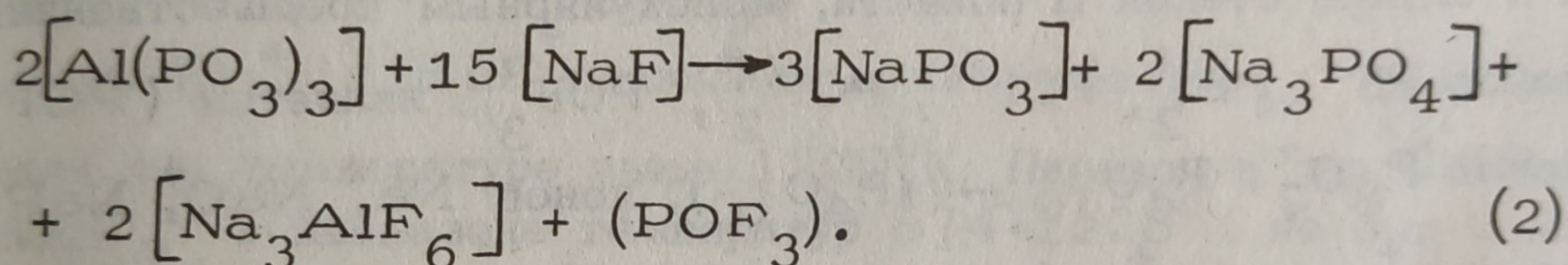
Вес. %		Мол. %		Область стекло-образования
$Al(PO_3)_3$	NaF	$Al(PO_3)_3$	NaF	
71,00	29,00	28,04	71,96	II
70,00	30,00	27,07	72,93	II
61,00	39,00	19,93	80,07	II
95,00	5,00	75,14	24,86	I
92,50	7,50	66,24	33,76	I

в пределах от 0 до 50 мол% NaF, а вторая - от 65 до 85 мол% NaF. Стекла первой области интересны лишь с точки зрения стеклообразования, стекла второй являются основной практических стекол.

Термодинамический анализ процессов, протекающих в системе $Al(PO_3)_3 - NaF$ [2], показал, что для стекол I области стеклообразования наиболее вероятно протекание реакции



Для стекол II области наиболее вероятной оказалась реакция



Исходя из этого, можно предположить, что паровая фаза стекол I области парообразования будет соответствовать $(NaPO_3)$, (POF_3) , (P_2O_5) , а стекла II - $(NaPO_3)$, (POF_3) и, возможно, (NaF) и (Na_2F_2) .

Проведенное нами масс-спектрометрическое исследование состава пара анализируемых образцов показало, что в масс-спектре пара стекол II области стеклообразования фиксируются ионы PF^+ , PF_2^+ , POF^+ , POF_2^+ , POF_3^+ , Na^+ , NaF^+ , Na_2F^+ , NaO^+ , PO^+ , PO_2^+ , $NaPO^+$, $NaPO_2^+$, $NaPO_3^+$, $P_3O_7^+$, $P_4O_{10}^+$. Анализ масс-спектра позволил установить, что ионы PF^+ , PF_2^+ , POF^+ , POF_2^+ , POF_3^+ образованы при ионизации молекул (POF_3) . Ионы NaF^+ , Na_2F^+ являются продуктами ионизации молекул (NaF) и (Na_2F_2) . Молекулярным предшественником ионов NaO^+ , PO^+ , PO_2^+ , $NaPO^+$, $NaPO_2^+$, $NaPO_3^+$ является $(NaPO_3)$. Ион Na^+ может быть образован как за счет диссоциативной ионизации молекул (NaF) , так и молекул $(NaPO_3)$. Ионы $P_3O_7^+$ и $P_4O_{10}^+$ появились в масс-

спектре пара анализируемых образцов только при температуре 1400°K . Источником этих ионов является $(\text{P}_4\text{O}_{10})$. Следовательно, паровая фаза стекол II области соответствует (POF_3) , (NaF) , (Na_2F_2) и (NaPO_3) . Количество $(\text{P}_4\text{O}_{10})$, переходящее в пар, невелико.

С увеличением содержания NaF в данных стеклах уменьшаются потери фтора в виде (POF_3) , (NaF) и увеличиваются потери фосфора в виде (NaPO_3) .

Масс-спектр пара стекол I области стеклообразования содержит ионы PF^+ , PF_2^+ , POF^+ , POF_2^+ , POF_3^+ , PO^+ , PO_2^+ , P_3O_7^+ , $\text{P}_4\text{O}_{10}^+$, Na^+ , NaO^+ , NaPO^+ , NaPO_2^+ , NaPO_3 . Как и в случае стекол II области, молекулярным предшественником ионов PF^+ , PF_2^+ , POF^+ , POF_2^+ , POF_3^+ является (POF_3) , ионов P_3O_7^+ , $\text{P}_4\text{O}_{10}^+$ — $(\text{P}_4\text{O}_{10})$, ионов Na^+ , NaO^+ , NaPO^+ , NaPO_2^+ , NaPO_3^+ — (NaPO_3) .

Установлено, что с увеличением содержания NaF в стеклах I области стеклообразования уменьшаются потери фтора в виде (POF_3) , (NaF) и увеличиваются потери фосфора в виде (NaPO_3) .

Данные по составу пара стекол системы $\text{NaF}-\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ обеих областей стеклообразования, полученные масс-спектрометрическим методом, хорошо согласуются с результатами термодинамического анализа.

Кроме вышеописанной двухкомпонентной системы, была исследована многокомпонентная система $\text{Al}(\text{PO}_3)_3-\text{NaPO}_3-\text{BaF}_2-\text{CaF}_2-\text{MgF}_2-\text{AlF}_3$. В масс-спектре анализируемого стекла при температуре 785°K регистрировались ионы PO^+ , PF^+ , POF^+ , PF_2^+ , POF_2^+ , PF_3^+ и POF_3^+ , являющиеся продуктами диссоциативной ионизации молекул (POF_3) . При повышении температуры до 900°K фиксировались ионы с $m/e = 23, 65, 107$ и 149 , идентифицированные как Na^+ .

Na_2F^+ , AlF_2^+ , NaAlF_3^+ и $\text{Na}_2\text{AlF}_4^+$. Наличие в масс-спектре анализируемого стекла ионов NaAlF_3^+ и $\text{Na}_2\text{AlF}_4^+$ указывает на существование в паровой фазе молекул NaAlF_4 и $(\text{NaAlF}_4)_2$. Переход в пар комплексных молекул осуществлялся в температурном диапазоне 870–1040°K.

Резкое увеличение интенсивности иона с $m/e = 65$ при 1040°K, а также регистрация в паре ионов Al^+ и AlF^+ свидетельствует о переходе в пар молекул (AlF_3) наряду с молекулами (NaF) .

Следовательно, при температуре выше 1040°K имеет место термическая диссоциация (NaAlF_4) на соответствующие компоненты (NaF) и (AlF_3) .

Ионы Ba^+ и BaF^+ появились в масс-спектре данного стекла при температуре выше 1200°K. Переход в пар CaF_2 и MgF_2 в диапазоне температур 874–1228°K не был нами зарегистрирован.

Паровая фаза анализируемой многокомпонентной стеклообразующей системы соответствует (POF_3) , (NaAlF_4) , $(\text{NaAlF}_4)_2$, (NaF) , (Na_2F_2) , (AlF_3) . При $T > 1370^\circ\text{K}$ в пар переходят (BaF_2) , (MgF_2) , (CaF_2) , (PO_2) и (PO) .

Выводы. Таким образом, результаты проведенного исследования показали широкие возможности масс-спектральной методики для изучения состава пара многокомпонентных стеклообразующих систем. Это создает в свою очередь возможность (варьируя состав конденсированной фазы) значительно уменьшить, а в некоторых случаях и избежать потерь ценных компонентов, составляющих подобного рода системы.

Л и т е р а т у р а

1. Ратьковский И.А. и др. Модернизация масс-спектрометра МИ-1305 для проведения высокотемпературных термодинамических исследований. — В сб.: Химия и химическая технология, 1976, 11, с. 105.
2. Урусовская Л.Н. Исследование оптических и некоторых физико-химических свойств фторфосфатных стекол. Канд. дис. Л., 1968.