

УДК 621.384.8

В.А. Ашуйко, В.Е. Галант, И.А. Ратьковский, Л.Н. Урусовская
СОСТАВ ПРОДУКТОВ УЛЕТУЧИВАНИЯ ФТОРФОСФАТНЫХ СТЕКОЛ,
СОДЕРЖАЩИХ ФТОРИДЫ ЭЛЕМЕНТОВ III ГРУППЫ

Фторфосфатные стекла обладают аномальными оптическими свойствами и имеют значительно увеличенные по сравнению с обычными стеклами относительные дисперсии в синей части спектра. Это позволяет использовать их в апохроматах-приборах с исправленным вторичным спектром [1]. Кроме того, фторфосфатная основа является благоприятной для создания атермальных стекол, имеющих нулевые и отрицательные значения термооптических характеристик [2], что делает возможным использование их в приборах, работающих в условиях температурных перепадов. Однако наличие в составе легколетучих компонентов — фтора и фосфора — обусловли-

ваает повышенную летучесть расплава, что отрицательно сказывается на однородности стекла. Для выбора оптимальных условий варки и получения стекла с заданными значениями оптических и термооптических постоянных необходимо всестороннее изучение летучести фторфосфатных стеклообразующих систем. Объектом исследования была выбрана система $\text{Al}(\text{PO}_3)_3 - \text{BaF}_2 - \text{AlF}_3$, являющаяся основой практических стекол типа "особых кронов". В стекло-основу добавлялись фториды III группы системы. Методика синтеза опытных стекол изложена в [1].

Для определения потерь компонентов от улетучивания во время варки был использован метод расчета, основанный на сопоставлении составов стекол по синтезу и анализу [3]. Сведения о составе пара экспериментально подтверждены данными масс-спектрометрического анализа, который проводился на приборе МИ-1305 по методике, описанной в [4].

Ранее [5] было показано, что в процессе варки из фторфосфатных стекол улетучиваются: фториды металлов, POF_3 , PF_5 и P_2O_5 . Поэтому при расчете потерь мы принимали, что металлы III группы улетучиваются в виде ЭF_3 . В табл. 1 приведены значения потерь отдельных элементов, соотношение потерь и относительное содержание улетучивающихся соединений ряда стекол в системах $\text{Al}(\text{PO}_3)_3 - \text{BaF}_2 - \text{AlF}_3 - \text{ЭF}_3$ (где Э — Al, Ga, In, Sc, Y, La и Tl(I)). Отношение потерь O/P у стекол близко к 1, а отношение $\Delta F/P$ к 3. Такие соотношения соответствуют соединению POF_3 . По данным расчета, POF_3 составляет основную часть продуктов улетучивания во всех исследованных системах, а в стеклах с AlF_3 его относительное количество достигает 96%. В системе с AlF_3 и LaF_3 с увеличением содержания фторида в стекле относительное количество POF_3 в продуктах улетучивания увеличивается, а в стеклах остальных систем — снижается.

Качественно состав продуктов улетучивания в стеклах с фторидами элементов III группы по отношению к стеклу-основе отличается появлением трифторидов соответствующих металлов и в ряде систем — BaF_2 и PF_5 . Появление PF_5 в продуктах улетучивания характерно для стекол с незначительными потерями кислорода. Это относится к системам с GaF_3 , InF_3 , LaF_3 . При этом в стеклах с GaF_3 и InF_3 количество PF_5 в продуктах улетучивания по мере увеличения концентрации фторида увеличивается, а в стеклах с LaF_3 — снижается. Интересно, что в тех системах, где в продуктах улетучивания содержится PF_5 , не обнаружено расчетным методом P_2O_5 ; в системах с AlF_3 , ScF_3 , YF_3 , TlF его количество в продуктах улета незначительно. В стеклах системы $\text{Al}(\text{PO}_3)_3 - \text{BaF}_2 - \text{AlF}_3 - \text{YF}_3$ существенная часть потерь приходится на BaF_2 (до 39%). Причем относительное количество последнего растет с увеличением содержания YF_3 в стекле. Из стекол с TlF улетучивается сравнительно большое количество AlF_3 (до 21%). В продуктах улетучи-

Табл. 1. Потери отдельных элементов и относительное содержание улетучиваемых

Фторид	Содержание по синтезу, вес. %	Потери, ат. %					
		P	Al	Ba	F	O	$\Sigma^{+3} (Ti^{+})$
Основа	—	1,94	0,05	0,00	4,92	2,47	—
AlF ₃	1,65	1,85	0,29	0,00	5,26	2,41	—
	5,34	1,92	0,05	0,00	5,30	2,23	—
	6,14	1,91	0,00	0,00	5,31	2,10	—
GaF ₃	2,48	1,95	0,10	0,00	6,40	1,95	0,08
	5,08	1,88	0,09	0,00	7,89	1,14	0,16
	6,16	1,82	0,07	0,00	8,46	0,70	0,18
InF ₃	1,99	1,83	0,12	0,00	7,84	0,89	0,02
	4,71	1,68	0,17	0,00	8,35	0,42	0,11
	8,23	1,51	0,27	0,17	9,22	0,00	0,18
ScF ₃	5,75	1,86	0,08	0,00	5,49	2,21	0,13
	10, 10	1,75	0,09	0,00	5,76	2,08	0,29
	15,46	1,65	0,08	0,00	6,09	1,87	0,44
YF ₃	2,84	2,89	0,00	0,78	7,00	4,53	0,02
	5,81	3,44	0,00	1,58	9,20	5,95	0,23
	8,92	3,71	0,00	2,04	10,51	6,82	0,51
LaF ₃	1,50	2,06	0,01	0,00	8,32	1,06	0,05
	2,25	2,13	0,00	0,16	8,45	1,40	0,11
	3,78	2,42	0,00	0,54	8,98	2,37	0,17
TlF	5,95	1,92	0,44	0,00	6,03	2,56	0,24
	11,78	1,47	0,40	0,00	6,09	1,52	0,65
	17,49	1,33	0,61	0,00	6,64	1,46	1,06

вания стекол всех систем содержатся соответствующие фториды элементов III группы. Их относительное количество возрастает с увеличением содержания фторида в шихте. Лишь в системе с AlF₃ потери фторида алюминия из расплава снижаются до 0.

Выяснение состава пара масс-спектрометрическим методом потребовало предварительного изучения состава пара индивидуальных компонентов двойных и тройных систем.

Испарение индивидуальных фторидов Al, Ga, In, Sc, Y, La показало, что в парах наряду с мономерными молекулами находится незначительное количество димерных молекул. Причем в парах фторидов содержание димерных молекул с увеличением порядкового номера элемента уменьшается. BaF₂ же испаряется конгруэнтно. При этом в масс-спектре фиксируются ионные токи Ba⁺, BaF⁺. В масс-спектре TlF наблюдали ионные токи, соответствующие Tl⁺, TlF⁺, Tl₂⁺, TlF₂⁺, Tl₂Fe₂⁺, Tl₃F₂⁺, Tl₃F⁺, Tl₃F₃⁺, Tl₄F₄⁺, Tl₄F₃⁺. Прове-

соединений в стеклах системы $\text{Al}(\text{PO}_3)_3 - \text{BaF}_2 - \text{AlF}_3 - \text{ЭF}_3(\text{TlF})$

Соотношения			Относительное содержание улетучиваемых соединений					
ΔF	O/P	$\Delta F / P$	AlF_3	POF_3	P_2O_5	BaF_2	PF_5	$\text{ЭF}_3(\text{TlF})$
4,87	1,27	2,51	3	88	9	—	—	—
4,39	1,30	2,37	15	75	10	—	—	—
5,15	1,16	2,68	3	92	5	—	—	—
5,31	1,10	2,78	—	96	4	—	—	—
5,86	1,00	3,01	5	91	—	—	—	4
7,14	0,61	3,80	4	53	—	—	35	8
7,71	0,38	4,24	3	34	—	—	54	9
7,42	0,49	4,05	6	45	—	—	48	1
7,51	0,25	4,47	9	21	—	—	64	6
7,53	—	4,99	13	—	—	8	71	8
4,86	1,19	2,61	4	83	6	—	—	7
4,62	1,19	2,64	4	77	5	—	—	14
4,53	1,13	2,75	4	72	3	—	—	21
5,38	1,57	1,86	—	56	18	25	—	1
5,35	1,73	1,56	—	40	19	36	—	5
4,90	1,84	1,32	—	31	20	39	—	10
8,14	0,51	3,95	—	50	—	—	48	2
7,80	0,66	3,66	—	58	—	7	30	5
7,39	0,98	3,05	—	76	—	17	2	5
4,47	1,33	2,33	18	63	9	—	—	10
4,24	1,03	2,88	16	57	1	—	—	26
3,75	1,10	2,82	21	42	1	—	—	36

денные исследования показали наличие в парах полимерных молекул и преобладание в них димерных молекул. Метафосфат алюминия при нагревании до температур порядка 1250 К диссоциирует до ортофосфата с выделением (P_4O_{10}). В масс-спектре паров над метафосфатом алюминия зарегистрированы ионные токи, основные по интенсивности $\text{P}_4\text{O}_{10}^+$, P_3O_7^+ , PO_2^+ , PO^+ . В стеклообразующей системе $\text{Al}(\text{PO}_3)_3 - \text{BaF}_2/1:1$ мол. %/ паровая фаза содержит молекулы POF_3 , PF_3 при 800 К, AlF_3 , Al_2F_6 — выше 850 К и BaF_2 — выше 1300 К. Сравнение интенсивностей ионных токов, регистрируемых в масс-спектре паров системы, показало, что величина давления (POF_3) на несколько порядков превышает величины давлений других компонентов пара.

В масс-спектре паров системы $\text{AlF}_3 - \text{Al}(\text{PO}_3)_3/1:1$ мол. %/ выше 800 К наблюдали ионные токи PO^+ , PF^+ , POF^+ , PF_2^+ , POF_2^+ , PF_3^+ , POF_3^+ . Соотношение ионных токов AlF^+ , AlF_2^+ , AlF_3^+ , Al_2F_5^+ ($T = 930$ К) отвечало масс-спектру паров AlF_3 . После исчезновения из масс-спектра фторсодержащих ионов и дальнейшем повышении температуры до 1300 К в масс-спектре наблюдали ионные токи, соответствующие ионизации (P_4O_{10}).

Таким образом, состав паров системы $\text{AlF}_3 - \text{Al}(\text{PO}_3)_3$ отвечает $(\text{POF}_3), (\text{PF}_3), (\text{AlF}_3) (\text{Al}_2\text{F}_6)$. Молекулы P_4O_{10} появляются в парах в результате термической диссоциации $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$. В системе $\text{AlF}_3 - \text{BaF}_2$ (1:1 мол.%) при температурах выше 900 К масс-спектр паров отвечает масс-спектру AlF_3 , выше 1300 К — масс-спектру BaF_2 . Проведенные опыты по определению состава пара системы $\text{AlF}_3 - \text{GaF}_3$ показали отсутствие в парах каких-либо смешанных ассоциатов.

На основании анализа масс-спектра системы $\text{TlF} - \text{AlF}_3$ сделан вывод о наличии в парах комплексных молекул TlAlF_4 и $\text{Tl}_2\text{Al}_2\text{F}_8$. В системе $\text{Al}(\text{PO}_3)_3 - \text{ЭF}_3$ предполагался состав пара, аналогичный составу паров системы $\text{Al}(\text{PO}_3)_3 - \text{AlF}_3$. Исследование масс-спектров индивидуальных фторидов, метафосфата алюминия, а также двойных и тройных систем позволило перейти к расшифровке масс-спектров четверных систем с фторидами элементов III группы. Состав паровой фазы стекол тройной системы $\text{Al}(\text{PO}_3)_3 - \text{BaF}_2 - \text{AlF}_3$ (1:1:1 мол.%) отвечал $\text{POF}_3, \text{PF}_3, \text{AlF}_3, \text{Al}_2\text{F}_6, \text{BaF}_2$, причем $P_{\text{POF}_3} > P_{\text{AlF}_3} > P_{\text{PF}_3} > P_{\text{BaF}_2}$. Эти формы присутствовали в парах при тех же температурах, что и в системах $\text{Al}(\text{PO}_3)_3 - \text{BaF}_2$ и $\text{Al}(\text{PO}_3)_3 - \text{AlF}_3$. При нагревании образцов системы $\text{Al}(\text{PO}_3)_3 - \text{BaF}_2 - \text{AlF}_3 - \text{GaF}_3$ выше 740 К в масс-спектре наблюдались ионные токи $\text{PO}^+, \text{PF}^+, \text{POF}^+, \text{PF}_2^+, \text{POF}_2^+, \text{PF}_3^+, \text{POF}_3^+$, образовавшиеся в результате ионизации молекул $\text{POF}_3, \text{PF}_3$. При 1010 К в масс-спектре паров появлялись ионные токи $\text{Ga}^+, \text{GaF}^+$. Ионные токи GaF_2^+ и прочие галлийсодержащие — отсутствовали, что позволило сделать вывод о наличии в парах молекул GaF . Ионные токи паров $[\text{AlF}_3]$ наблюдались в масс-спектре системы выше 1080 К. Дальнейшее повышение температуры приводило к появлению в парах BaF_2 , а в спектре — ионов Ba^+ . Состав паров системы $\text{Al}(\text{PO}_3)_3 - \text{BaF}_2 - \text{AlF}_3 - \text{InF}_3$ на основании проведенного исследования определен как $(\text{POF}_3), (\text{PF}_3), (\text{InF}), (\text{AlF}_3), (\text{Al}_2\text{F}_6), (\text{BaF}_2)$. Ионные токи, соответствующие масс-спектру тех или иных молекул, наблюдались при тех же температурах, что в системе, содержащей GaF_3 .

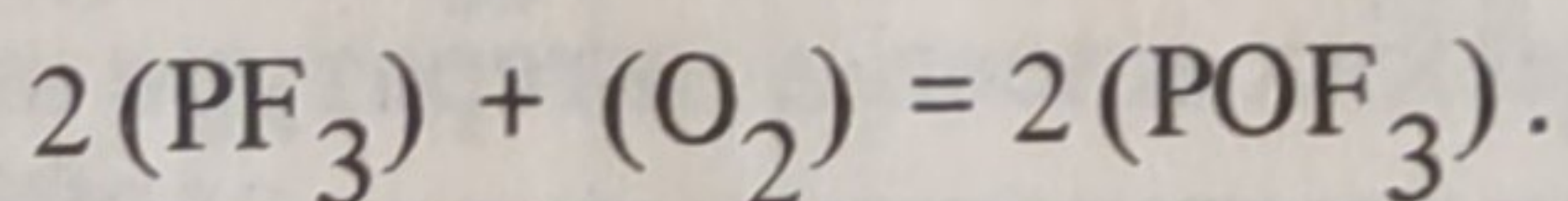
В парах систем $\text{Al}(\text{PO}_3)_3 - \text{BaF}_2 - \text{AlF}_3 - \text{ЭF}_3$ обнаружены молекулярные формы $\text{POF}_3, \text{PF}_3, \text{AlF}_3, \text{Al}_2\text{F}_6, \text{ЭF}_3$ (где Э — Sc, Y, La). Испарение системы $\text{Al}(\text{PO}_3)_3 - \text{BaF}_2 - \text{AlF}_3 - \text{TlF}$ показало наличие в паровой фазе комплексных молекул TlAlF_4 и $\text{Tl}_2\text{Al}_2\text{F}_8$. При температурах выше 800 К в масс-спектре присутствовали ионы, образующиеся при ионизации молекул $\text{POF}_3, \text{PF}_3$. Далее в парах обнаружены молекулы $\text{AlF}_3, \text{BaF}_2$.

Проведенное исследование показало, что температура появления молекул POF_3 в парах одинакова и близка к 800 К. Переход в паровую фазу AlF_3 происходит при нагревании образцов до 1000–1100 К, что соответст-

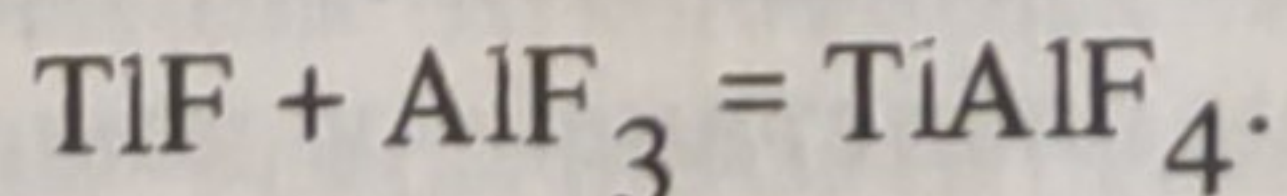
вует температуре перехода в пар индивидуального фторида алюминия. Следует отметить, что в системах, содержащих фториды р-элементов III группы, температурный интервал появления (AlF_3) в парах несколько выше, чем у систем, содержащих фториды d-элементов этой же группы. Возможно, занижение давления пара AlF_3 в первом случае связано с одновременным переходом в пар других компонентов исследуемых систем, т.е. GaF , InF , и влиянием давлений их паров. Фторид бария появляется в парах систем при температурах, близких к температурам образования индивидуального BaF_2 .

При сопоставлении результатов исследования состава пара, полученного методом расчета, с масс-спектрометрическими данными необходимо учитывать два фактора. Во-первых, метод расчета позволяет определить ориентировочный состав пара и относительные потери компонентов, происходящие за весь период процесса варки стекла, включая засыпку шихты, а метод масс-спектрометрического анализа устанавливает состав паровой фазы уже ранее синтезированного стекла. Во-вторых, масс-спектрометрическое исследование состава пара производится в вакууме, в то время как варка производилась в естественных условиях. Эти два фактора и обуславливают возможные различия в качественном составе пара стекла, определенном обоими методами.

Оба метода анализа показали наличие и преобладание в летучей фазе всех исследованных стекол соединения POF_3 , а также присутствие фторидов AlF_3 , BaF_2 , ЭF_3 (TlF). Масс-спектрометрический анализ обнаружил в парах всех систем соединений PF_3 , расчетный метод не подтвердил наличия такого и других соединений с трехвалентным фосфором. Возможно, масс-спектрометрический анализ регистрировал PF_3 как промежуточный продукт, участвующий в последующей реакции окисления:



В системе $\text{Al}(\text{PO}_3)_3 - \text{BaF}_2 - \text{AlF}_3 - \text{TlF}$ масс-спектрометрическим методом зарегистрировано комплексное соединение TlAlF_4 . Расчетный метод показал наличие фторидов TlF и AlF_3 , между которыми возможно комплексобразование:



Проведенное двустороннее исследование качественного состава продуктов улетучивания стеклообразующей системы $\text{Al}(\text{PO}_3)_3 - \text{BaF}_2 - \text{AlF}_3 - \text{ЭF}_3 \cdot (\text{TlF})$ позволяет утверждать, что основными продуктами улета являются соединения POF_3 и ЭF_3 . Кроме того, в составе летучей фазы возможно присутствие PF_3 , PF_5 , AlF_3 , BaF_2 , P_4O_{10} , а в системе с TlF — комплексного соединения TlAlF_4 .

ЛИТЕРАТУРА

1. Влияние фторидов элементов I—III групп на оптические свойства стекол в системе $\text{Al}(\text{PO}_3)_3 - \text{BaF}_2 - \text{AlF}_3$ / Г.Т. Петровский, В.Е. Галант, Л.Н. Урусов с

ка я, Р.Н. Шакирова. – ФХС, 1979, т. 5, № 1, с. 102–109. 2. Оптическое стекло. Каталог СССР–ГДР, ОС 1, 1976. 3. Урусовская Л.Н. Расчетный метод определения потерь щелочей из стекольных расплавов в результате их улетучивания. – В кн.: Методы исследования технологических свойств стекла. М., 1970, с. 143–148. 4. Модернизация масс-спектрометра МИ-1305 для проведения высокотемпературных термодинамических исследований /И.А. Ратковский В.М., Тарасенко, В.А. Ашуйко, С.Э. Яечко. – В сб.: Химия и химическая технология, 1976, вып. 11, с. 105. 5. Урусовская Л.Н. Летучесть фторфосфатных стекол. – ОМП, 1968, № 7, с. 41–46.