

$\text{BaB}_2\text{O}_4\text{-K}_2\text{O}$ 和 $\text{BaB}_2\text{O}_4\text{-K}_2\text{B}_2\text{O}_4$ 赓二元 系相图的研究

王 国 富 黄 清 镇

(中国科学院福建物质结构研究所)

1984年3月27日收到

提 要

用X射线衍射和差热分析方法研究了 $\text{BaB}_2\text{O}_4\text{-K}_2\text{O}$ 和 $\text{BaB}_2\text{O}_4\text{-K}_2\text{B}_2\text{O}_4$ 赓二元系的相平衡关系. $\text{BaB}_2\text{O}_4\text{-K}_2\text{B}_2\text{O}_4$ 属共晶体系, 共晶温度为 $850 \pm 3^\circ\text{C}$, 共晶点成分为 45mol% K_2O . 在 $\text{BaB}_2\text{O}_4\text{-K}_2\text{O}$ 赓二元系中, 一新化合物 $5\text{BaB}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{K}_2\text{O}$ 在 $903 \pm 3^\circ\text{C}$ 同成份熔化, 它与 BaB_2O_4 形成共晶体系, 共晶温度为 $813 \pm 3^\circ\text{C}$, 共晶点成分为 25mol% K_2O . 另一新化合物在 $860 \pm 3^\circ\text{C}$ 由包晶反应形成, 并与 K_2O 形成共晶体系, 共晶温度为 $788 \pm 3^\circ\text{C}$, 共晶点成分约为 67.5 mol% K_2O .

一、引 言

偏硼酸钡低温相是我所新材料室发现的一种新型紫外倍频材料. 但 BaB_2O_4 具有两种多型体, 即高温相和低温相^[1], 相变温度为 $920 \pm 10^\circ\text{C}$ ^[2,3]. 由于其相变温度与其熔点 $1095 \pm 3^\circ\text{C}$ 相差较大, 给低温相 BaB_2O_4 晶体生长带来了很大的困难. 因此我们已分别对 $\text{BaB}_2\text{O}_4\text{-Li}_2\text{O}$ 和 $\text{BaB}_2\text{O}_4\text{-Li}_2\text{B}_2\text{O}_4$ ^[4]; $\text{BaB}_2\text{O}_4\text{-Na}_2\text{O}$ 和 $\text{BaB}_2\text{O}_4\text{-Na}_2\text{B}_2\text{O}_4$ ^[5] 等体系的相平衡关系进行过研究. 在 $\text{BaB}_2\text{O}_4\text{-Li}_2\text{O}$ 和 $\text{BaB}_2\text{O}_4\text{-Li}_2\text{B}_2\text{O}_4$ 体系中无法得到低温相 BaB_2O_4 . 虽然以 Na_2O 或 $\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_4$ 作为助熔剂可生长出 BaB_2O_4 的低温相单晶体, 但其可供生长的温度和组分范围都不大, 这对晶体生长是很不利的. 为了寻找更好的助熔剂体系. 本文用固相反应方法合成试样, 用X射线衍射和差热分析方法研究了 $\text{BaB}_2\text{O}_4\text{-K}_2\text{O}$ 和 $\text{BaB}_2\text{O}_4\text{-K}_2\text{B}_2\text{O}_4$ 赓二元系相平衡关系.

二、实 验

1. 试样的制备 BaB_2O_4 合成方法与文献[5]所报告的相同. 根据 $\text{B}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}$ 相图^[6]合成 $\text{K}_2\text{B}_2\text{O}_4$, 用分析纯的 K_2CO_3 和 H_3BO_3 , 按克分子比称量, 经反复研磨、混合、压饼后, 缓慢加热到 900°C 恒温, 使之进行固相反应. 差热分析表明样品同成份熔化. X射线物相分析为 $\text{K}_2\text{B}_2\text{O}_4$ 单相.

按不同组分配比称量的 BaB_2O_4 和 $\text{K}_2\text{B}_2\text{O}_4$ (或 K_2CO_3), 经反复研磨、混合、压饼. 在 $\text{BaB}_2\text{O}_4\text{-K}_2\text{B}_2\text{O}_4$ 体系中, 每间隔 5mol% 配制了 21 个试样, 于 840°C 恒温, 共计恒温 14 天.

在 $\text{BaB}_2\text{O}_4\text{-K}_2\text{O}$ 体系中,以不同组分间隔共配制了 26 个试样,缓慢升温至 700°C ,恒温 17 天。在固相反应过程中,不断取出试样进行物相分析,直至 X 射线衍射图谱不变为止。

2. 实验方法 样品物相分析用日本理学电机株式会社制造的 D/max- γA 型 X 射线衍射仪, $\text{CuK}\alpha$ 辐射。差热与热重分析用国产 4.1 型示差热天平。铂坩埚为容器, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为中性物,测温、示差和控温均用 Pt-PtRh 热电偶。相图上的液相点和固相点是在升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 条件下获得,测温精度约为 $\pm 3^\circ\text{C}$ 。实验均在大气中进行。

三、相 图

1. $\text{BaB}_2\text{O}_4\text{-K}_2\text{O}$ 赧二元系相图 样品 X 射线物相分析结果列于表 1 中,所列成份均为配料成份。差热分析结果标在图 1 上。综合 X 射线物相分析和差热分析结果得到 $\text{BaB}_2\text{O}_4\text{-K}_2\text{O}$ 赧二元系相图,如图 1 所示。差热分析结果表明 $37.5\text{mol}\%$ K_2O 的试样为同成份熔化,物相分析表明其为单一的新相,而 $35\text{mol}\%$ 和 $40\text{mol}\%$ K_2O 的试样均呈二相混合(见表 1)。

表 1

组 分 K_2O mol%	相 组 成
0	$\text{BaB}_2\text{O}_4(\alpha)$
5	$\alpha + \chi_1$
10	$\alpha + \chi_1$
15	$\alpha + \chi_1$
20	$\alpha + \chi_1$
25	$\alpha + \chi_1$
30	$\alpha + \chi_1$
35	$\alpha + \chi_1$
37.5	$5\text{BaB}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{K}_2\text{O}(\chi_1)$
40	$\chi_1 + \chi_2$
42.5	$\chi_1 + \chi_2$
42.86	$\text{Ba}_4\text{K}_6\text{B}_8\text{O}_{19}(\chi_2)$
44.44	$\chi_2 + \gamma$
45	$\chi_2 + \gamma$
47.5	$\chi_2 + \gamma$
50	$\chi_2 + \gamma$
55	$\chi_2 + \gamma$
60	$\chi_2 + \gamma$
65	$\chi_2 + \gamma$
70	$\chi_2 + \gamma$
75	$\chi_2 + \gamma$
80	$\chi_2 + \gamma$
85	$\chi_2 + \gamma$
90	$\chi_2 + \gamma$
95	$\chi_2 + \gamma$
100	$\text{K}_2\text{O}(\gamma)$

因此可以确定它为一新化合物 $5\text{BaB}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{K}_2\text{O}$ 。新化合物 $5\text{BaB}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{K}_2\text{O}$ 在 $903 \pm 3^\circ\text{C}$ 同成份熔化,与 BaB_2O_4 形成共晶体系,共晶温度为 $813 \pm 3^\circ\text{C}$,共晶点成分为 $25\text{mol}\%$ K_2O 。表 2 列出的是由 D/max- γA 型衍射仪收集的 $5\text{BaB}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{K}_2\text{O}$ 的 X 射线粉末衍射数据。

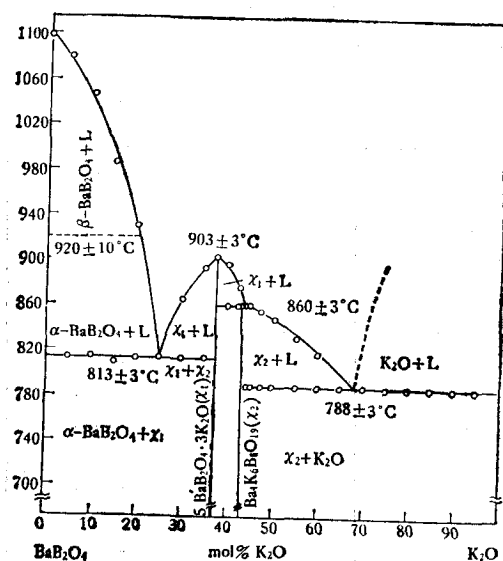


图 1

在含 $42.86\text{mol}\%$ K_2O 处形成另一个化合物。差热分析表明 $42.86\text{mol}\%$ K_2O 的试样

表 2

$d(\text{\AA})$	I/I_0	$d(\text{\AA})$	I/I_0	$d(\text{\AA})$	I/I_0
8.316	3	3.140	23	2.185	15
7.811	10	3.079	15	2.138	14
6.730	4	3.034	73	2.117	17
5.761	10	2.988	100	2.059	19
4.797	5	2.904	51	2.032	3
4.708	3	2.813	6	2.007	7
4.428	1	2.770	58	1.976	3
4.154	32	2.760	13	1.954	6
4.062	45	2.591	20	1.908	49
4.014	6	2.503	6	1.882	28
3.905	19	2.471	6	1.851	5
3.761	52	2.426	1	1.805	12
3.663	35	2.389	7	1.791	8
3.612	17	2.358	2	1.770	2
3.470	32	2.291	7	1.720	10
3.363	58	2.265	32	1.642	1
3.313	5	2.244	32	1.622	6
3.189	23	2.209	28	1.594	3

在 788℃ 左右没有任何明显的收热效应,而 44.44 mol% K_2O 的试样在 788℃ 则观察到一个明显的收热效应。且物相分析表明 42.86mol% K_2O 的试样为一单相,而 42.5mol% K_2O 和 44.44mol% K_2O 的试样均为两相混合(见表 1)。因此可以确定在 42.86mol% K_2O 处形成一个新的化合物,其成份接近于 $Ba_4K_6B_8O_{19}$ 。化合物 $Ba_4K_6B_8O_{19}$ 在 $860 \pm 3^\circ C$ 由包晶反应形成,与 K_2O 形成共晶体系,共晶温度为 $788 \pm 3^\circ C$,共晶点成分约为 67.5mol% K_2O 。表 3 列出的是由 D/max- γA 型衍射仪收集的 $Ba_4K_6B_8O_{19}$ 的 X 射线粉末衍射数据。

表 3

$d(\text{\AA})$	I/I_0	$d(\text{\AA})$	I/I_0	$d(\text{\AA})$	I/I_0
5.915	1	3.041	29	2.147	8
5.463	1	3.001	40	2.067	<1
5.210	1	2.940	21	2.026	<1
5.031	1	2.812	66	2.007	11
4.830	1	2.746	12	1.951	12
4.576	1	2.661	9	1.921	19
4.511	1	2.586	1	1.875	5
4.309	2	2.504	8	1.858	24
4.046	1	2.474	14	1.784	10
3.977	1	2.389	2	1.726	3
3.830	25	2.351	18	1.708	8
3.711	37	2.330	19	1.697	2
3.651	19	2.247	22	1.602	2
3.462	2	2.223	<1	1.580	2
3.216	100	2.165	8	1.517	2

当 BaB_2O_4 的含量少于 35mol%, 升温时试样则出现一些宽与平的收热效应,或观察

不到明显的熔化热效应。降温时只在 788°C 以下观察到很小的放热效应或观察不到。我们认为可能由于 K_2O 的挥发, 而影响了液相点的收热效应。热重分析表明这些试样从 450°C 左右开始挥发, 到 900°C 左右则开始大量挥发。因此可以证实确因试样的挥发影响了液相点收热效应。故相图中用虚线表示其液相线。

2. $\text{BaB}_2\text{O}_4\text{-K}_2\text{B}_2\text{O}_7$ 赝二元系相图 综合 X 射线物相分析和差热分析结果得到 $\text{BaB}_2\text{O}_4\text{-K}_2\text{B}_2\text{O}_7$ 赝二元系相图, 如图 2 所示。差热分析结果标在图 2 上。体系中没有形成新的化合物, 属共晶体系, 共晶温度为 $850 \pm 3^\circ\text{C}$, 共晶点成份为 $45 \text{ mol \% K}_2\text{B}_2\text{O}_7$ 。

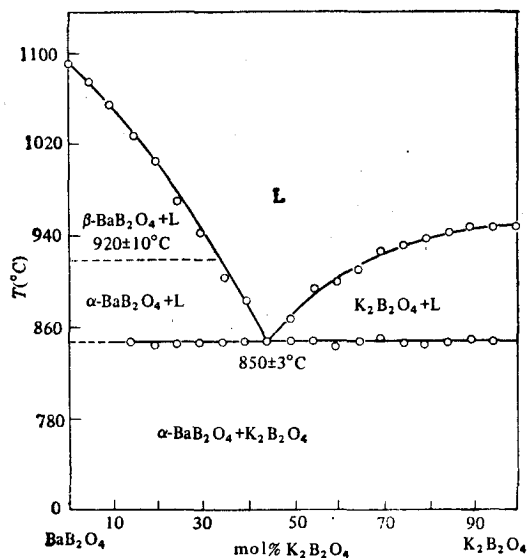


图 2

在上述 $\text{BaB}_2\text{O}_4\text{-K}_2\text{O}$ 和 $\text{BaB}_2\text{O}_4\text{-K}_2\text{B}_2\text{O}_7$ 体系中, BaB_2O_4 与另一组元的共晶反应温度均低于它的相变温度, 且可供生长低温相 BaB_2O_4 的温度和组分范围较大。因此两个体系都可以作为生长低温相 BaB_2O_4 的助熔剂体系。

参 考 文 献

- [1] E. M. Levin and H. F. Memurdie, *Nat. Bur. Standrd, J. Res.*, **42**(1949), 131.
- [2] K. H. Hübner, *Neuse Jahrb. Mineral. Monatsh.*, (1969), 335.
- [3] 梁敬魁、张玉苓、黄清镇, *化学学报*, **40**(1982), 994.
- [4] 黄清镇、王国富、梁敬魁, *物理学报*, **33**(1984), 76.
- [5] 黄清镇、梁敬魁, *物理学报*, **30**(1981), 559.
- [6] A. P. Rollet, *Compt. Rend.*, **200** (1935), 1764.

STUDIES ON PHASE EQUILIBRIUM RELATION IN PSEUDO-BINARY SYSTEMS $\text{BaB}_2\text{O}_4\text{-K}_2\text{O}$ AND $\text{BaB}_2\text{O}_4\text{-K}_2\text{B}_2\text{O}_4$

WANG GUO-FU HUANG QING-ZHEN

(Fujian Institute of the Structure of Matter, Academia Sinica)

ABSTRACT

The pseudo-binary systems $\text{BaB}_2\text{O}_4\text{-K}_2\text{O}$ and $\text{BaB}_2\text{O}_4\text{-K}_2\text{B}_2\text{O}_4$ have been studied by means of X-ray diffraction and thermal analysis. The system $\text{BaB}_2\text{O}_4\text{-K}_2\text{B}_2\text{O}_4$ is a eutectic one with eutectic temperature at $850 \pm 3^\circ\text{C}$ and the eutectic composition of 45 mol% $\text{K}_2\text{B}_2\text{O}_4$. In $\text{BaB}_2\text{O}_4\text{-K}_2\text{O}$ system there exist two new compounds. A new compound $5\text{BaB}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{K}_2\text{O}$ melts congruently at $903 \pm 3^\circ\text{C}$. The $\text{BaB}_2\text{O}_4\text{-}5\text{BaB}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{K}_2\text{O}$ forms a eutectic system. Its eutectic reaction occurs at $813 \pm 3^\circ\text{C}$ and 25 mol% K_2O . Another new compound $\text{Ba}_4\text{K}_6\text{B}_8\text{O}_{19}$ melts incongruently at $860 \pm 3^\circ\text{C}$. The $\text{Ba}_4\text{K}_6\text{B}_8\text{O}_{19}\text{-K}_2\text{O}$ also forms a eutectic system. Its eutectic reaction occurs at about $788 \pm 3^\circ\text{C}$ and 67.5 mol% K_2O .