

铌硼酸盐玻璃分相与TiO₂的作用

王吉 王中才 王世焯

摘要: 关于铌硼酸盐玻璃的分相。以前研究的很少,最近,我们采用SAXS、LAXS、RTM等技术,研究了铌硼酸盐玻璃分相的结构和动力学特征。发现玻璃分相特征为成核—生长型,其分散相粒子长大过程服从于扩散控制机制;玻璃产生的SAXS散射强度表明在其母相与分散相粒子间的电子密度差是足够高的。这是因为分相后,分别形成了富B₂O₃和富Nb₂O₅的织构相所致。

本文着重介绍了铌硼酸盐玻璃加入TiO₂后玻璃形成特点和光学常数变化规律,最后,依据实验结果讨论了玻璃中的Nb⁵⁺和Ti⁴⁺离子结构状态。

一、引言

关于含铌玻璃的研究工作,近年来已经引起了人们的关注^[1-6]。七十年代中期以后发表的各种文章表明,这类玻璃光学性质及电导性质特殊,红外透过截止波长较长。具有实用意义^[7]。

有关铌硼酸盐玻璃的分相及其对玻璃性质影响的研究工作,文献报导得不多。

本工作采用DTA、SAXS及RTM等分析手段,继续研究了铌硼钾系统玻璃的亚稳分相与TiO₂对其系统玻璃形成能力的影响和光性变化的规律。

二、实验工作

1. 玻璃组成的选择与样品制备

从Nb₂O₅—B₂O₃—K₂O系统玻璃生成区域图中^[7],选取了(70-2x)B₂O₃·(5+x)Nb₂O₅·(25+x)K₂O和(65-2x)B₂O₃·(10+x)Nb₂O₅·(25+x)K₂O两个系统。在此基础上,分别加入1,3,5,7,10,……mol%的TiO₂作为实验玻璃组成(见图1)。

玻璃制备用铂坩埚在硅碳棒电炉中熔化。熔化温度为1150℃~1250℃。搅拌均匀后浇注成型,在马福炉中进行退火。

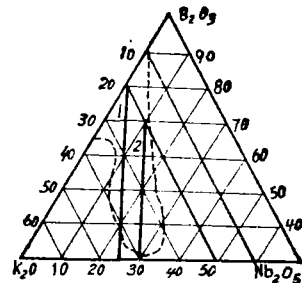


图1 选择的玻璃组成

* 本文已被XIV国际玻璃会议录用

** 王吉长春光机所1982年研究生毕业论文。

2. 玻璃析晶的测定方法

用CR—G型高温差热分析仪（升温速率 $10^{\circ}\text{C}/\text{min} \pm 50\text{mV}$ ）测定了玻璃的差热曲线，用X线衍射仪测定了样品的LAXS的谱。

3. 玻璃分相研究的实验

实验工作中采用X线小角散射法（SAXS）和复型电子显微术法（RTEM），研究了铌硼钾系玻璃的分相。实验条件与过程如下：

(1) 利用Kratky准直系统进行了SAXS测定。其狭缝宽度分别为 $40\mu\text{m}$ ， 0.05mm ， 0.3mm ；实验中用 CoK_{α} 作光源，其功率为 $35\text{kV} \times 40\text{mA}$ ，用闪烁计数器连接线性放大器和脉冲波高分析仪检测散射强度。扫描起始角度及步长均为 $1.2'$ ，每点计数时间视精度而定。样品为 $25 \times 15 \times 0.07\text{mm}^3$ ，两大面抛光。最佳厚度 $t = \frac{1}{\mu}$ （ μ 为线性吸收系数）。

(2) 测量前，先作零点校正。使测角仪中心轴与X线束保持一致。测定出各种热处理条件下玻璃的散射强度总和 I_0 。再以相同计数时间，同样条件测定出背底强度 I_1 （背底包括寄生散射、空气散射，宇宙射线，样品荧光辐射和本底噪音等）。然后把测量取得的各点散射强度变换为同一时间的计数散射强度（任意单位）。

最后将玻璃样品的散射强度（ $I_s = I_0 - I_1$ ），进行Guinier分析，求出分相粒子的平均半径（ R_0 ）。

(3) 用铂成影喷碳一次复型技术（RTEM），观察玻璃新面的分相形貌。

三、结果与讨论

1. 玻璃的分相机理

铌硼钾系玻璃的高温析晶现象较严重，低温时有分相特征。其玻璃析晶能力随 Nb_2O_5 含量的增加而趋向增强。但引入 TiO_2 后成玻璃性质明显好转。详见图2所示的DTA分析结果。

从RTEM和SAXS获得结果表明：铌硼钾系玻璃，在低温时有明显的分相现象。在经过热处理后的样品新面的电子显微形貌中，出现了分散滴状的第二相粒子（见图3 RTEM照片）。根据形貌推断，该类玻璃的分相机制是属于成核长大机制。

实验结果还证实了分相粒子长大过程服从于扩散控制机制。表1是我们考察玻璃分相现象实验中所选用的玻璃组成和热处理条件。

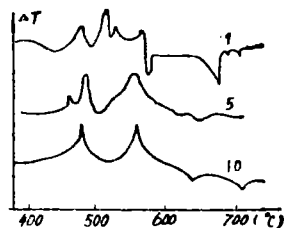


图2 玻璃的DTA曲线（分别加入1, 5, 10 mol% TiO_2 ）。

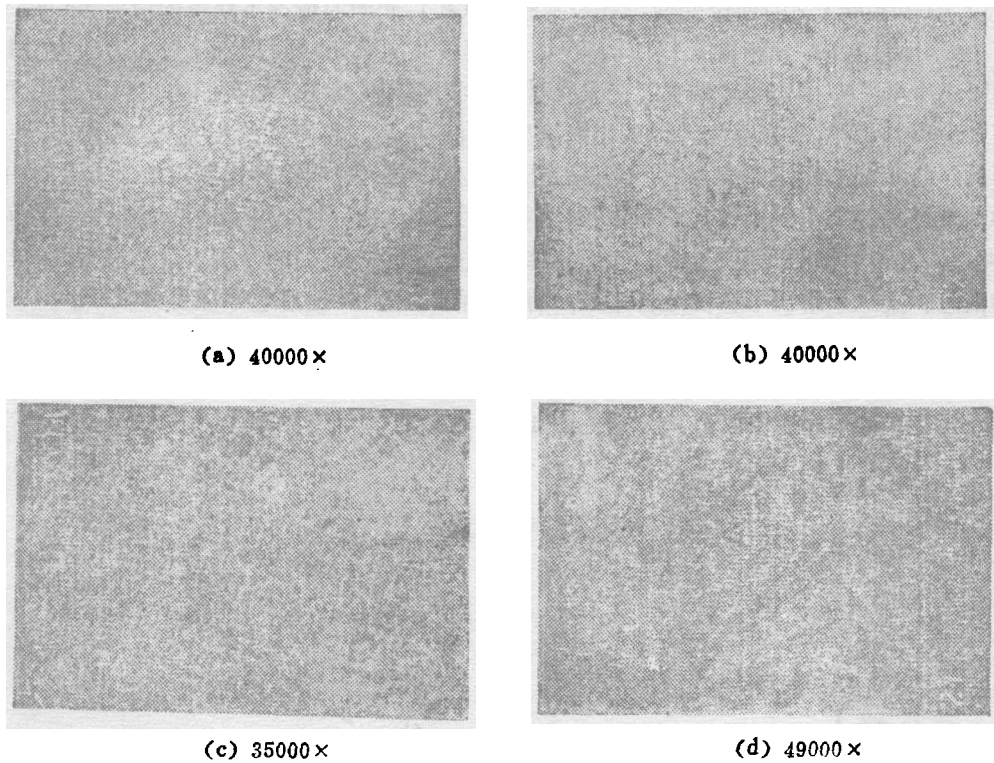


图3 在500℃热处理的RTM显微照片样品热处理时间分别为：
(a) 15 (b) 30 (c) 60 (d) 90分。

表1 玻璃组成与热处理条件

样品	成份	温度	时间
KBK1-3	70B ₂ O ₃ 5Nb ₂ O ₅ 25K ₂ O	500℃	15, 30, 45, 60, 75, 90min
NBK1-9	40B ₂ O ₃ 20Nb ₂ O ₅ 40K ₂ O	500℃	15, 20, 25min

Guinier · A指出, SAXS曲线在足够小的角度下, 可用Gaussian型函数近似地表示^[3]。得出的是具有N个同样粒子的体系的散射强度:

$$I(h) = I_0 N (\Delta\rho)^2 v^2 \exp(-h^2 R_0^2 / 3) \quad (1)$$

其中I₀ 单位电子散射强度;

N: 粒子数目;

$\Delta\rho$: 两相间电子密度差;

v: 粒子积体;

R₀: 粒子回转半径;

h: 波矢。

$$h = 4\pi \sin \theta / \lambda \quad (2)$$

这里2θ为散射角, λ为光源波长。

方程(1)为著名的Guinier近似式。从log(h)~h²曲线的斜率分析可确定R₀, 进而得到粒子的纪尼叶半径R_g。

$$R_g = (5/3)^{1/2} R_0 \quad (3)$$

对以上 *Guinier* · *A* 的理论处理, 都是基于点 (孔) 光源的情况下获得的散射强度。实际上, 由于用点 (孔) 光源作 *SAXS* 实验时, 需要极长的曝光时间。为了提高实验的精度和缩短曝光时间, 多用狭缝型准直系统来代替小孔状的准直系统。如我们的实验就是采用克拉基 (*Kratky*) 狭缝准直系统。但采用狭缝型准直系统后, 不可能给出完全理想的准直性。因此, 与小孔型准直系统相比, 其散射图会发生畸变 (也叫模糊), 所以数学上要由狭缝光学系统得到的实验数据作消模糊修正。这样之后才能对数据作分析处理。我们采用 *Schmidt* 方法^[9], 编制了相应的程序。对数据消模糊, 并进行了一系列的分析, 最后获得了较多的结构信息。这里只给出了粒度分析结果, 有关方法程序, 处理思想等详见文献^[10]。

应该指出, *Guinier* 公式是对 *N* 个相同粒子体系推导的, 就玻璃中分相情况而言, 存在一个粒度分布问题。故所得仅为一个平均粒子半径。所测散射强度曲线, 以及由此得出的 *Guinier* 曲线和 *Guinier* 半径值 R_G , 分别见图 4、5 和表 2。

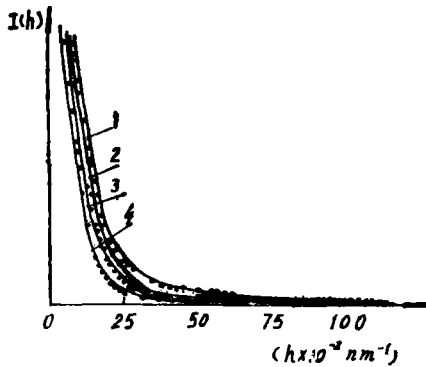


图 4 N1—3样品的 *SAXS* 强度曲线

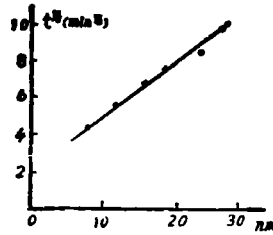


图 5 R_G 与 $t^{1/2}$ 关系。

表 2 *SAXS* 实验获得 R_G 值

N1—3	30min	45min	60min	75min
R_G	21.8nm	25.9nm	28.9nm	32.3nm

从 *SAXS* 结果得知粒子半径与热处理时间的平方根呈线性关系, 即 $R_G = K t^{1/2}$ (K 为常数)。这正好符合于粒子长大的扩散~控制模型^[11]。

此外, 我们还对热处理时间最长的样品做了 *X* 线大角衍射谱, 结果为非晶特征谱, 没有任何晶相特征, 说明玻璃确是呈分相状态 (amorphous phase separation)。

2. TiO_2 的作用

三元铌硼酸盐玻璃析晶分相现象比较严重。从图 2 结果中, 可见在析晶很重的 $25Nb_2O_5 \cdot 35B_2O_3 \cdot 40K_2O$ 玻璃中引入 1、5、10% mol TiO_2 后, 玻璃析晶倾向将逐渐变小。

下边, 我们只着重介绍含 TiO_2 的铌硼钾玻璃生成特点和光性变化规律。

(1) 玻璃形成特点

在 $(70 - 2x)B_2O_3 \cdot (5 + x)Nb_2O_5 \cdot (25 + x)K_2O$ 和 $(65 - 2x)B_2O_3 \cdot (10 + x)Nb_2O_5 \cdot (25 + x)K_2O$ 两系统玻璃中, TiO_2 的引入量是不同的。高硼区, 引入量很少, 随 B_2O_3 含量减少向低硼过渡时, TiO_2 的引入量增多。

在前一系统中, 当 $x = 0$ 时, 如果 TiO_2 引入量 $\leq 6\text{mol}\%$, 可成玻璃, 但其化学稳定性差; 当 $x = 5, 10, 15\text{mol}\%$ (即向低硼区过渡), TiO_2 的引入量也依次增加, 最高引入量可达 $18\text{mol}\%$ 。且成玻璃性能亦随高硼区向低硼区过渡而逐渐变好。在后一系统中, 当 $x < 5\text{mol}\%$ 时, TiO_2 无法引入, 但当 $x > 5\text{mol}\%$ 时, TiO_2 引入量又逐渐增加, 并随 TiO_2 引入量的增高, 玻璃抗析晶性能随之增强。详见图 6。

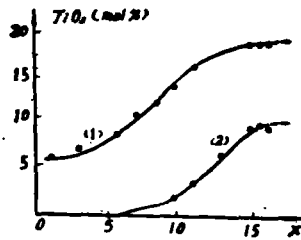


图 6 在系列中 TiO_2 引入最高量。

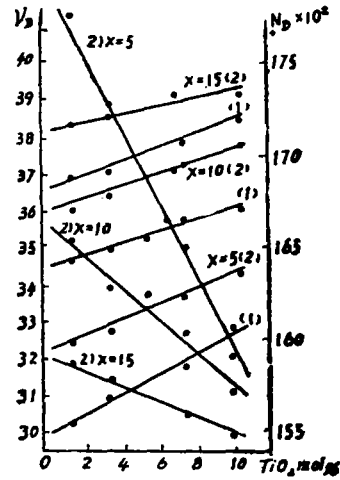


图 7 添加 TiO_2 N_D 和 ν_D 变化规律。

上述结果已证实, 当玻璃中的 B_2O_3 和 K_2O 含量确定后, TiO_2 和 Nb_2O_5 的含量之和基本为一常量; 即具有相互消长的特点。

(2) 玻璃的光学性质

向系统中引入 TiO_2 后, 玻璃光学性质变化规律如图 7。即随着 TiO_2 引入量的增加, 玻璃折射率和色散都成线性上升。但高硼区和低硼区增加的幅度不同。在高硼区光性增量较大, 而低硼区的变化较平稳, 增量不大。由此证实, 低硼的钛铌硼酸盐玻璃可作为低折射率, 高色散玻璃的基础系统。下面列出了一种典型玻璃的有关数据与性质:

$$N_D = 1.6790, \nu_D = 29.62; d = 2.895\text{g}/\text{cm}^3;$$

$$E = 4810\text{kg}/\text{mm}^2, G = 1855\text{kg}/\text{mm}^2, \mu = 0.296;$$

$$H = 242\text{kg}/\text{mm}^2; \text{耐酸 3 级};$$

$$\alpha = 139 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}, T_g = 442^\circ\text{C}, T_f = 485^\circ\text{C}.$$

3. TiO_2 与 Nb_2O_5 在玻璃中的结构特点

(1) Nb_2O_5 的结构状态

依据现行物理性质计算方法^[12], 我们具体计算了一些玻璃的 N_D 值, 发现与其方法本身允许的误差范围偏离较大。并且随着 Nb_2O_5 含量的增高, 相差愈远。

我们认为计算方法本身是正确的。但是给出的 Nb_2O_5 的部份性质, 不符合铌硼酸盐玻璃中的实际情况 (当时还未出现铌硼酸盐玻璃)。这种计算偏差, 主要来自对玻璃中 Nb_2O_5 的结构状态看法不统一。通常, 把 Nb_2O_5 当作网络外离子, 具有恒定不变的部份性质。这是造成上述偏差的主要原因。实验结果证明, Nb_2O_5 属于一种条件玻璃生成体 (即中间体) 的看法更为切合实际。从以前对铌硼酸盐玻璃的网络结构研究等研究结果^[8, 12], 均可以证实。

(2) TiO_2 与 Nb_2O_5 的结构参数

前面讨论钛铌硼酸盐玻璃形成特点时, 曾指出 Nb_2O_5 和 TiO_2 的总加入量基本为一常数。

即这两种氧化物加入量存在互补性(或称为消长性)。这是因为 Nb^{5+} 、 Ti^{4+} 离子结构功能类似。比如它们的基本结构参数中的 $r_{Ti^{4+}} = 0.068nm$, $r_{Nb^{5+}} = 0.069nm$, $Nb-O$ 键强为 $69cal/mol$, $Ti-O$ 键强为 $73cal/mol$ 等是相近的。又如自然界含 Nb_2O_5 的主要矿物烧绿石(黄绿石)等矿物中,也都伴有2—14mol%的共生 TiO_2 存在。*Roy·R*曾指出在钙钛矿——型的构造内, Nb^{5+} 和 Ti^{4+} 占据相同的晶格位置,其配位数均为6。这些均是具有相似性质物质的主要结构特征。此外,在玻璃中有人研究了 $K_2O-Al_2O_3-P_2O_5-TiO_2$ (或 Nb_2O_5)两系统之后,也发现其结构变化规律完全一致^[1]。可资证实。

四、结 论

1. 铌硼钾玻璃高温析晶倾向比较重;低温时有分相特征。从明显的小角散射强度推测,两相分别为富硼相和富铌相;玻璃分相过程属成核生长机制,粒子长大过程服从于扩散控制规律。其粒子尺度大致为20~90nm范围。

2. 引入 TiO_2 后,铌硼钾系统成玻璃性能变好,在低硼区的作用更为显著。随着 TiO 引入量的增加光学性质呈线性变化。

3. TiO_2 和 Nb_2O_5 在钛铌硼酸盐玻璃中结构功能相似。

参 考 文 献

- [1] M·M·Layton and Andrew Herczog, J·Am·Soc.,1967, 50(7)369.
- [2] T·Kokubo, M·Nishimura and M·Tashiro, J·Noncryst-Solids, 1974, 15, 329and 22, 125,1976.
- [3] I·yasui, E·Ohta and H. Hasegawa et al.,J·Non-Cryst Solids, 1983,52, 403.
- [4] M·N·Bobkova, E·G·Rachkovskaya,“New Semiconducting Materials Based on Phosphate-Niobium system and Their Future Application,”XIII ICG Humburg(1983).
- [5] 王中才, 尹英吉, 隋秉凯和王世焯, 硅酸盐通报, 1984, 3(2)1 .
- [6] 王中才, 吴凤清, 隋秉和王世焯, 特种玻璃, 1984, 1(2)38, .
- [7] 王中才, 金阳, 尹英吉和王世焯,“(B·Al·Ga)₂O₃-K₂O(ZnO)-Nb₂O₅系统化合物玻璃生成和性质”,北京国际玻璃讨论会,1984.
- [8] A·Guinier, G·Fournet,“Small-Angle Scattering of X-rag”, New York, London, 1955.
- [9] P·W·Schmidt, Acta Cryst.,1965,19, 938.
- [10] C·Zener, J·Appl. Phys.,1949, 20, 950.
- [11] 千福熹等“光学玻璃”再版 北京科学出版社(1982)。
- [12] 王中才, 隋秉凯, 王世焯和刘汉兴, 硅酸盐学报 (1985)13(2)168, .
- [13] G·T·Petrovskii, Z·N·Shcheglova and I·V·Evtusheko, The Soviet J·Glass Phys and Chem, Engl (1979), 5,(5), 536.

Phase Separation and the Role of TiO_2 in the Nioboborate Glasses

Wang Ji, Wong Zhongcai, Wang Shizhuo

Abstract

A little work has been done for phase separation of nioboborate glasses. Recently, by means of SAXS, LAXS and RTFM, the morphology and kinetic characteristics of the phase separated nioboborate glass have been investigated. The nucleation and growth mechanism have been found with the appearing of the second phase dispersed particles. The growth rule obeys to the diffusion-controlled mechanism. The fact of producing the intensive SAXS in glass shows that the difference of electron density between the matrix phase and second phase particles is sufficient high. That is attributed to the presence of rich B_2O_3 and rich Nb_2O_5 phase in the glass respectively.

In this paper a great attention has also been paid to introduce the feature of glass forming and the regularity of the change of optical constant with adding TiO_2 in the nioboborate glasses.

Finally, on the basis of experimental results, the structure state of Nb^{5+} and Ti^{4+} ions in the glasses will be discussed.