

铌硼镧锌系统玻璃的研究

王中才、隋秉凯、尹英吉、王世焯

摘 要

根据X射线、差热分析与扫描电镜等测定数据,获得了以下实验结果:

1) Nb_2O_5 的引入显著扩展了硼镧锌系统玻璃生成范围。其方向主要出现在 B_2O_3 含量降低或 La_2O_3 含量增加的区域 Nb_2O_5 形成了玻璃网络。

2) 玻璃中析出的结晶相化学组成,随 Nb_2O_5 与 B_2O_3 含量的比例不同而变化。其比值小于1:6时,结晶产物为 $LaBO_3$ 和 B_3LaO_6 。当其比值大于1:5时,硼酸镧结晶相 ($LaBO_3$) 开始向铌酸镧 (La_3NbO_7) 转熔。而 Nb_2O_5 与 ZnO 之比在1:5和1:1之间时,玻璃具有较低的析晶本领。

3) 向硼镧锌基础系统中引入 1%到13%mol 的 Nb_2O_5 , 玻璃光学常数将波动于 751/530和877/320 之间。当 La_2O_3 含量不变时,在原始玻璃生成区内,玻璃的 ν_D 值随 B_2O_3 减少而增加;在扩展区内玻璃的 ν_D 值变化与之相反。

试验结果证明,研制光性为751/530镧冕光学玻璃时, $La_2O_3/B_2O_3 \geq 1/3$ 为宜。以一定的比例,组合使用 Nb_2O_5 和 ZnO , 是控制 $LaBO_3$ 和 B_3LaO_6 等结晶相产生的有效方法。

一、引 言

关于含铌玻璃的研究,从1941年 Brauer·G 研究了铌的各种氧化物性质起^[1],到60年代前,国外开展的工作不多。60年代初干福熹给出了 Nb_2O_5 在无机玻璃中的使用范围^[2]。根据文献记载,近十年来国内外对含铌玻璃的研究比以前增多。但大量工作是将 Nb_2O_5 作为改良剂使用^[3-7]。

关于含 Nb_2O_5 玻璃的系统研究工作, M·N·Pavlushkin 研究过铅铌酸盐玻璃和 $PbO-Nb_2O_5-SiO_2$ 系统玻璃的形成规律^[8,9],小久保正等人也研究了 $R_2O-Nb_2O_5-Al_2O_3$ 系统玻璃的形成^[10,11]。而 $Nb_2O_5-B_2O_3-La_2O_3-ZnO$ 四元系统玻璃的系统研究,尚未有人开展工作。

为了研究以硼酸盐为基础的稀土光学玻璃结晶相的变化特征和化学组成,扩展 $B_2O_3-La_2O_3-ZnO$ 系统玻璃品种领域,充分利用我国丰富的铌矿资源,开展铌硼镧锌四元系统玻璃的研究工作,具有重要意义。

二、玻璃生成区域实验

在实验中,硼酸和氧化锌为工业纯原料,氧化镧和氧化铌使用了光学玻璃专用原料。每次配制炉料为50克或100克,在铂坩埚中熔化后,充分搅拌均匀,浇注在模铁上成型。退火后的玻璃用偏光显微镜分析鉴别,确定的玻璃生成区域相图如图1所示。(这是一个简化了的四元相图。即将 Nb_2O_5 和 ZnO 视为一个组份,引入量按1:5组成,再与 B_2O_3 和 La_2O_3 构成

三元系统。)

在玻璃生成区域图中, 虚线部分为四元系统玻璃生成范围图。其中 II 区为稳定玻璃区, I 区为硼镧锌三元系统玻璃生成区。

向 I 区的玻璃组成中添加 Nb_2O_5 , 其添加量随 B_2O_3 含量的降低而增加。但是, 当 Nb_2O_5 浓度达到某一定值后, 玻璃稳定性将随 Nb_2O_5 引入量再增加而变差。

实验结果指出: Nb_2O_5 的引入使 B_2O_3 - La_2O_3 - ZnO 系统玻璃生成范围有了明显的扩展, 其扩展方向主要是向 B_2O_3 含量减少和 La_2O_3 含量增高方向移动。即 B_2O_3 最低含量可达 15%, La_2O_3 可增高到 30% mol。它们与不含 Nb_2O_5 的三元系统相比, 氧化镧含量均增加了 5~10% mol, 而 B_2O_3 相应的减少了 10~15% mol。

目前, 国内外在镧冕和镧火石玻璃中, La_2O_3 的含量最高为 18% mol, B_2O_3 含量不低于 50% mol。由此看出, 这一结果为稀土光学玻璃新品种的发展提供了依据。

实验结果还指出: 在铌硼镧锌四元系统玻璃生成区域中, 高 La_2O_3 区可作为高析射率、低色散玻璃的基础组成, 而低 La_2O_3 低 B_2O_3 区则可作为高析射率、中色散玻璃的基础组成。与此同时, 用铌硼酸盐玻璃代替钛氟磷系统, 作特殊部分色散及低比重等新型光学玻璃的基础也是可能的。这将在 Nb_2O_5 - X_2O_3 - K_2O 系统玻璃生成规律一文中, 予以论述。

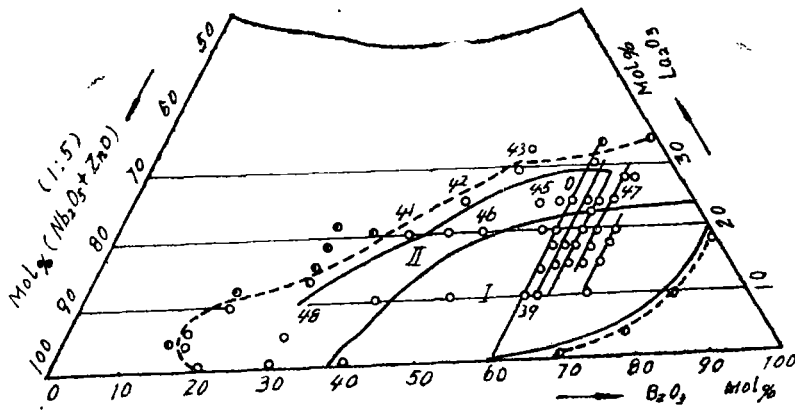


图1 玻璃生成范围

I 区为 B_2O_3 - La_2O_3 - ZnO 系统, II 区为 Nb_2O_5 - B_2O_3 - La_2O_3 - ZnO 系统

关于 Nb_2O_5 在玻璃结构中所起的作用, 我们实验结果与文献论述和分类是不一致的。一般文献均认为 Nb^{5+} 是高场强大半径高价聚集离子, Nb_2O_5 是网络外体氧化物。但是, 我们的实验工作指出, 随着 Nb_2O_5 的引入, 玻璃的形成区域, 产生了显著扩大。如 $(65-x)B_2O_3 \cdot 20La_2O_3 \cdot 15ZnO \cdot xNb_2O_5$ 和 $(65-x)B_2O_3 \cdot 25La_2O_3 \cdot 10ZnO \cdot xNb_2O_5$ 系统中, 当 B_2O_3 含量低于 50% mol, 或 La_2O_3 含量高于 25% mol 时, 加入的 Nb_2O_5 , 可使由于 B_2O_3 含量过低, 受到极大破坏的网络结构重新连接起来, 玻璃的析晶倾向有了明显降低, 促进了玻璃生成, 从而扩大了生成范围。与此同时, Nb_2O_5 能明显地阻止大半径高价 La^{3+} 离子在高硼区对玻璃的聚积作用。由于加入的 Nb_2O_5 能生成铌氧八面体 $[NbO_6]$ 或铌氧四面体 $[NbO_4]$ 与硼氧三角体 $[BO_3]$ 或四面体 $[BO_4]$ 形成统一结构网络, 玻璃分相趋势将大为降低。使高 La_2O_3 区的玻璃趋于稳定, 阻碍了玻璃失透。

从玻璃生成角度考虑, 我们认为 Nb_2O_5 在 B_2O_3 - La_2O_3 - ZnO 系统中有可能起着使断裂网络重新连接的作用。

三、玻璃析出的晶相与其化学组成

为了研究引入 Nb_2O_5 后 $B_2O_3-La_2O_3-ZnO$ 系统玻璃析出结晶相的形态及其化学组成变化特征, 我们是按 $B_2O_3-La_2O_3-ZnO$ 三元系统组成的浓度三角相图中 ZnO 含量的 $1/1$ 、 $1/3$ 、 $1/4$ 和 $1/5$ 等分别引入 Nb_2O_5 的。玻璃组成见表 1。

表 1 部分玻璃组成及其结晶相

编号	玻 璃 成 分	主结晶相	其它结晶相	Xroy, SEM 图 号
0	$60B_2O_3, 25La_2O_3, 15ZnO$	$LaBO_3$		(1)
44	$60B_2O_3, 30La_2O_3, 8.33ZnO, 1.67Nb_2O_5$	$LaBO_3$	B_3LaO_8	(2)
3	$60B_2O_3, 25La_2O_3, 12.5ZnO, 2.5Nb_2O_5$			(3)
32	$60B_2O_3, 20La_2O_3, 16.7ZnO, 3.3Nb_2O_5$			(4)
39	$60B_2O_3, 10La_2O_3, 15ZnO, 15Nb_2O_5$	La_3NbO_7	$LaBO_3, Nb_2O_5$	(5)
47	$65B_2O_3, 25La_2O_3, 8.33ZnO, 1.67Nb_2O_5$	$LaBO_3$	B_3LaO_8	(6)
37	$62.5B_2O_3, 25La_2O_3, 10ZnO, 2.5Nb_2O_5$			(7)
45	$55B_2O_3, 25La_2O_3, 16.7ZnO, 3.3Nb_2O_5$	$LaBO_3$		(9)
38	$64.5B_2O_3, 25La_2O_3, 8ZnO, 2.5Nb_2O_5$	$LaBO_3$		(8)
43	$50B_2O_3, 30La_2O_3, 16.7ZnO, 3.33Nb_2O_5$	$LaBO_3$	B_3LaO_8	(11)
36	$60B_2O_3, 18La_2O_3, 15ZnO, 5Nb_2O_5$			(10)

由于选取的玻璃组成基本上属于 $B_2O_3-La_2O_3-ZnO$ 系统中不成玻璃的物系点的组成, 玻璃在热处理过程中, 往往失透。而且失透的颗粒很致密, 难以用偏光显微镜区分其形态。我们采用了扫描电镜反射像和二次电子像观察了玻璃形貌。其结果见图 2 (即各种玻璃在相同热处理条件的 SEM 照片)。

从 SEM 的照片中可以明显地看出各种玻璃样品形貌是不同的。在原三元系统的玻璃生成区内, 玻璃结晶相形成是因玻璃分相而产生的。如图 2 (4)、(10)、(5) 照片所示。其分相聚集析晶程度随 Nb_2O_5/ZnO 比值增大而加剧, 在扩展的玻璃生成区内, (即 II 区内), 玻璃结晶相形成是由于玻璃中某种化合物析出而产生的, 如图 2 (6、8) 与 (2、9、11) 所示。玻璃析晶本领随 Nb_2O_5/ZnO 比值增大而变强, 如图 2 (8、7、3); 当其比值固定时, 结晶相生长速度随 B_2O_3 或 La_2O_3 含量增加而变快, 晶形发育完整粗大, 如图 2

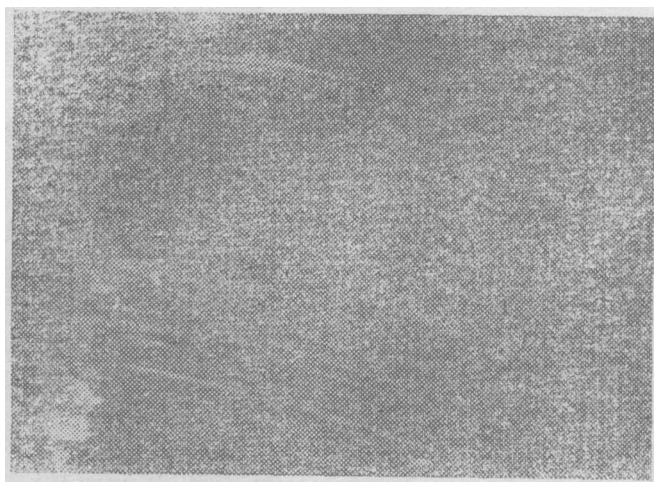


图 2 (4)
32号玻璃形貌
($Nb_2O_5/ZnO \approx 1/5$)

(9,6,11,2) 的 SEM 照片所示，若不引入 Nb_2O_5 ，玻璃熔体在冷却过程中迅速结晶，使整体失透，无法获得玻璃样品，如图 2 (1) 所示。

图 2 (10)
36号玻璃分相形貌
($Nb_2O_5/ZnO \approx 1/3$)

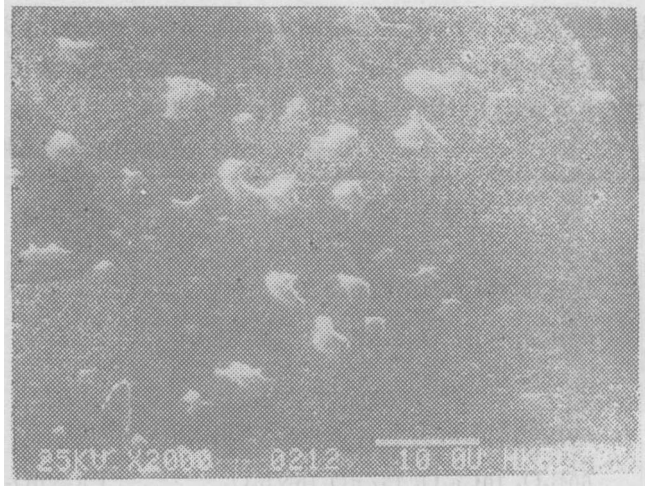


图 2 (5)
39号玻璃分相析晶形貌
($Nb_2O_5/ZnO = 1/1$)

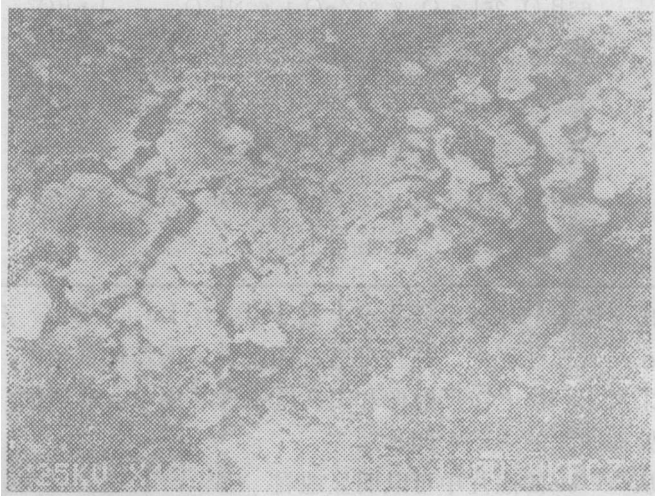


图 2 (3)
3号玻璃形貌
($Nb_2O_5/ZnO = 1/5$)



图 2(7)
37号玻璃形貌
($\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{ZnO} = 1/4$)



图 2(8)
38号玻璃析出晶体形貌
($\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{ZnO} = 1/3$)

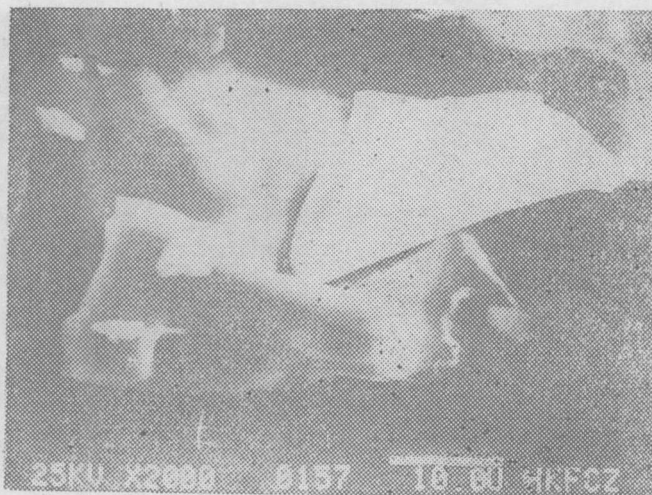


图 2(9)
45号玻璃析出晶体形貌
($\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{ZnO} = 1/5$)
 $\text{B}_2\text{O}_3 = 55 \text{ mol.}\%$



图 2(6)
47号玻璃析出晶体形貌
($\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{ZnO} = 1/5$)
 $\text{B}_2\text{O}_3 = 65 \text{ mol}\%$



图 2(11)
43号玻璃析出晶体形貌
($\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{ZnO} = 1/5$)



图 2(2)
44号玻璃析出晶体形貌
($\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{ZnO} = 1/5$)



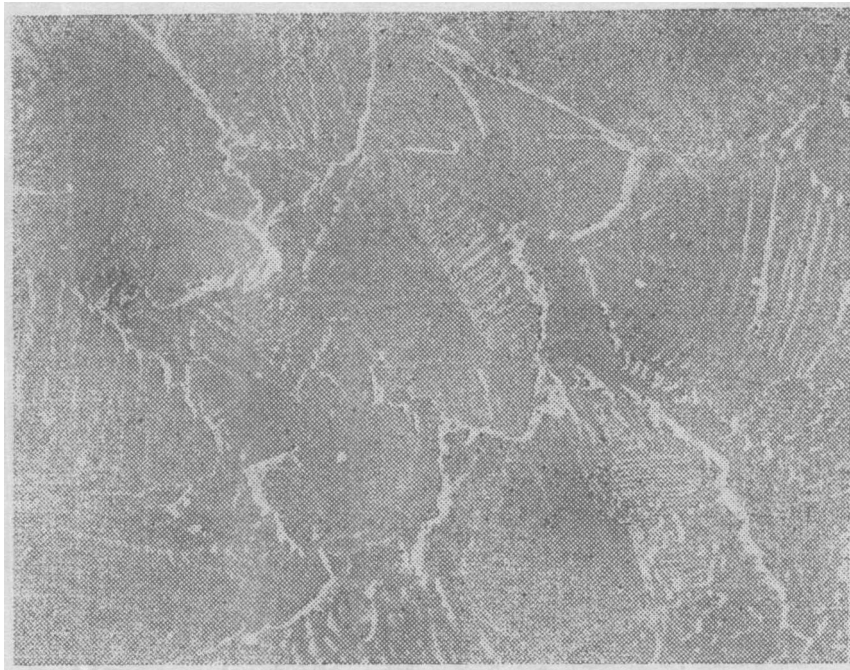


图2(1) 0号晶体形貌 (SEM 反射像×150)

为了确定铌硼酸盐玻璃结晶相的化学组成和形成分相原因, 我们用粉末X射线衍射方法, 测定了上述玻璃的衍射谱, 并同已知化合物的晶体衍射谱进行了比较。确定了玻璃析出的晶相化合物组成, 结果见表1。工作中还结合对应的SEM照片, 分析了促成玻璃分相的因素。测定的X射线衍射图谱见图3。

从表1和图3可以看出: Nb_2O_5 含量高的玻璃, 主要结晶相化合物是铌酸镧 La_3NbO_7 或 (LaNbO_4) ; 而 Nb_2O_5 含量低的玻璃, 其结晶相化合物基本上都是硼酸镧 LaBO_3 。当 La_2O_3 含量增高时, 则有 B_3LaO_6 晶相产生。

由图2和图3(10、5、3)作对照, 可以看出: SEM照片中孤立的岛状“液滴”分散相或聚集成片状的结晶与X射线衍射谱中存在的二个衍射强度漫射峰很好对应。这可以把玻璃分相看作是由无定型玻璃态向晶态转变的一个中间状态。分相后形成的两个新相组成, 更接近于将要析出的晶相化学组成。从组成来讲, 有利于玻璃析晶。我们认为铌、硼、镧、锌系统氧化物玻璃分相后, 可能形成了富铌的铌、镧、硼、铌相和富硼的铌、镧、硼相。促成分相析晶的因素是大半径高场强的 La^{3+} 镧离子的聚积作用, 破坏了铌、硼多面体构成的结构网络。

实验结果指出: 该类玻璃分相程度随 $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{ZnO}$ 比值增大而加剧。当比值约为1:5时, 玻璃分相和析晶能力最小。从图4的DTA曲线还可以看出: 39号玻璃($\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{ZnO}=1:1$)于743℃至867℃之间出现了三个明显的放热峰, 这与图3(5)的X射线分析结果, 玻璃析出的 $\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_7$ 、 LaBO_3 、 Nb_2O_5 三种晶相和图2(5)SEM照片所显示的玻璃分相后产生的多种晶相形貌是相对应的; 而43号玻璃于660℃附近, 出现的二个重叠放热峰也与X射线分析确定的 LaBO_3 和 B_3LaO_6 两种晶相结果相吻合。这应是一种玻璃能同时析出多种晶相的佐证。

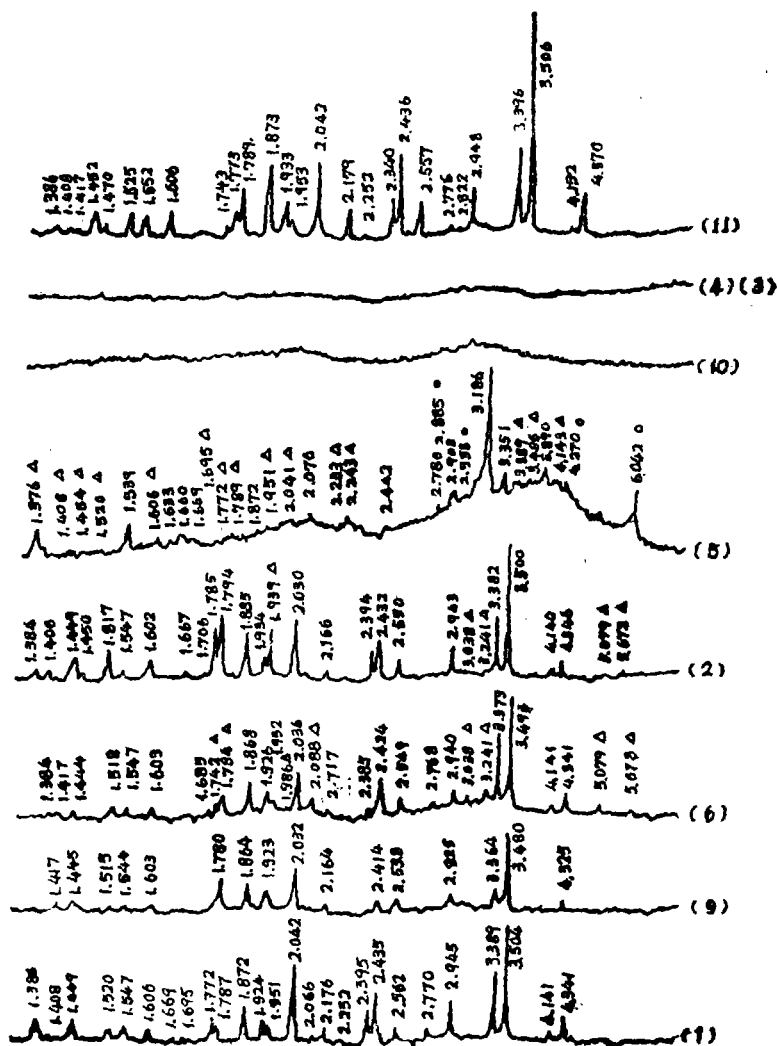


图3 各种玻璃的x射线衍射图谱(热处理条件相同)

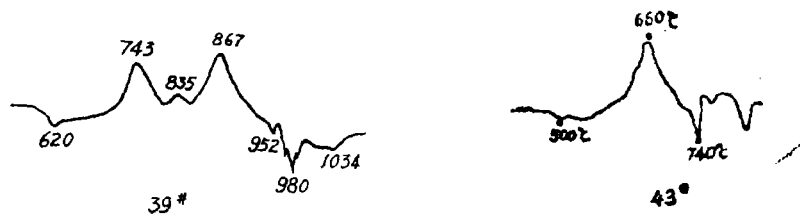


图4 39号和43号玻璃差热曲线

四、玻璃的光学常数

为了发展铌、硼、镧、锌系统氧化物玻璃品种领域，为新品种稀土光学玻璃研制和商品玻璃性能改进工作提供依据，我们测定了部分稳定玻璃的光学常数。

试验结果表明：该系统中，当 Nb_2O_5 含量为1~13.5 mol%时，玻璃光学常数将波动于751/530到877/320之间。其变化规律如下：

1) 在I区玻璃生成区内，当保持玻璃组成中氧化镧含量不变时，玻璃折射率 N_D 值随 B_2O_3 含量的减少而降低，阿贝数 ν_D 值随之增大。情况如图5—1；若保持 B_2O_3 含量不变，则 N_D 值随 Nb_2O_5 取代 La_2O_3 数量的增加而上升，即随 ZnO/Nb_2O_5 比值的缩小而增大，但 ν_D 值随之变小。当其取代量为4 mol%时， ν_D 值降低速率均有所增大。存在转折点，情况如图5—2。如果将 ZnO 和 Nb_2O_5 的含量之和固定，则玻璃的阿贝数 ν_D 值随 B_2O_3 与 La_2O_3 比值的变更，出现极大值。极值点位于 $B_2O_3/La_2O_3 = 3/1$ 附近。见图5—3。

2) 在扩展的II区玻璃生成区内，玻璃光

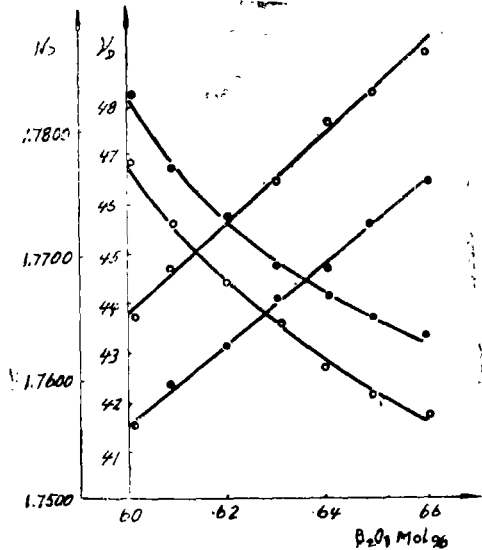


图5—1 玻璃光学常数与 B_2O_3 含量关系

- 为 $(68-X)B_2O_3 \cdot 20La_2O_3 \cdot 12ZnO \cdot xNb_2O_5$ 系统
● 为 $(68-X)B_2O_3 \cdot 18La_2O_3 \cdot 14ZnO \cdot xNb_2O_5$ 系统

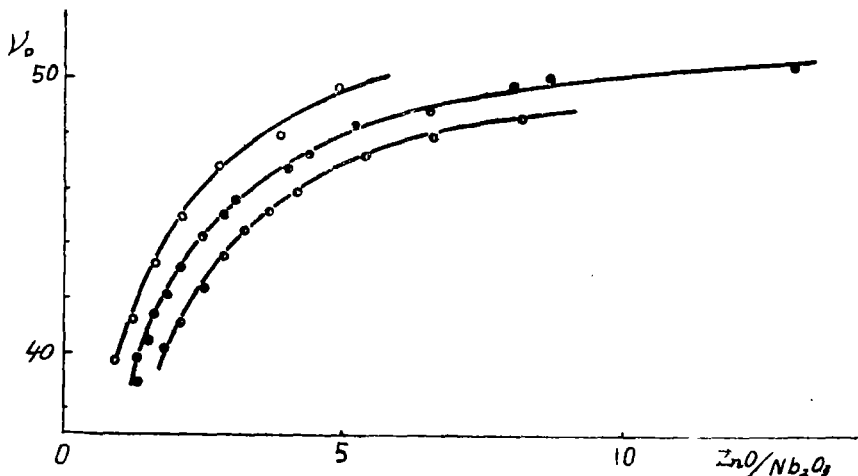


图5—2 B_2O_3 量不变时 ν_D 与 ZnO/Nb_2O_5 之间关系

- 为 $66B_2O_3 \cdot (25-X)La_2O_3 \cdot 9ZnO \cdot xNb_2O_5$ 系统
● 为 $64.5B_2O_3 \cdot (23-X)La_2O_3 \cdot 12.5ZnO \cdot xNb_2O_5$ 系统
● 为 $62.5B_2O_3 \cdot (22-X)La_2O_3 \cdot 15.57ZnO \cdot xNb_2O_5$ 系统

学常数无特殊变化。即减少 B_2O_3 ，增加 Nb_2O_5 和 ZnO ，玻璃折射率 N_D 值上升，阿贝数 ν_D 值下降。

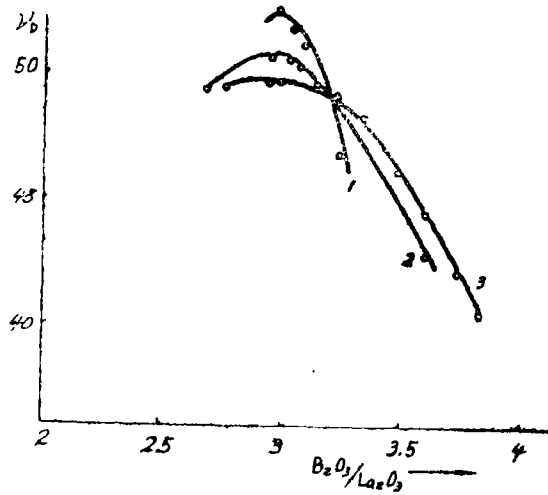


图5-3 玻璃光学常数(ν_D)与 B_2O_3/La_2O_3 比值之间的关系

- ① $Nb_2O_5 + ZnO = 14mol\%$
- ② $Nb_2O_5 + ZnO = 16mol\%$
- ③ $Nb_2O_5 + ZnO = 19mol\%$

本工作中的 SEM 照片拍摄, 呈蒙长春物理所扫描电镜组和黑龙江省测试中心郭兴亚等同志给予帮助, 在此表示感谢!

参 考 文 献

- [1] Brauer, G, Z.f.anorg. Chem. 1941(1)284.
- [2] 干福熹《光学玻璃》科学出版社1963. 223.
- [3] 昭50-53413.
- [4] BP-1.224. 398.
- [5] USP 3,615,769.
- [6] USSR No 303,295.
- [7] 王中才《光学机械》1982. 1, 22.
- [8] M.N.Pavluckin, A.S.Agarkov and O.A.Lamokina, Inorganic Glasses Coatings and Material [in Russian] Riga 1975 pp93.
- [9] M.N.Pavluckin, A.S.Agarkov and O.A.Lomokina Yu. A.Stesyup and G.O.Baryskek; Production and Ressearch on Glasses and silicat Materials [in Russian] Yorosaul 1973 pp16.
- [10] T.Kokubu, M.Nishimura and M.Tahira, J.Non-Cryste. sol 1974 15 329.
- [11] Ditto 1976 22 125.