

SiO₂对钛铌硼酸盐玻璃析晶分相的影响*

王中才 卓旭东 隋秉凯 王世焯

摘要: 钛铌硼酸盐玻璃具有高色散和相对低的折射率等光学性质。它是光学设计者用来改善宽视场光学系统成像质量和消除色差所需的理想材料之一。但是, 这类玻璃在成型温度范围内析晶分相比较严重, 影响玻璃熔制规模的扩大。

本工作采用DTA, LAXS, SEM和高温偏光显微镜(HTPOM)等分析测定手段, 研究了外加SiO₂及SiO₂/B₂O₃比值对15Nb₂O₅·48B₂O₃·27K₂O·10TiO₂玻璃析晶分相和光学常数变化规律的影响。

一、实 验

1. 玻璃制备

在15Nb₂O₅·48B₂O₃·27K₂O·10TiO₂玻璃基础上, 首先熔制了引入1~20mol%SiO₂玻璃系列, 见表1。然后, 以SiO₂=12%(mol)玻璃作基础进行调整SiO₂/B₂O₃比的实验(表2), 其比值变化在1/4~1/1之间。工作中用偏光显微镜和V棱镜折光仪, 观察测定了玻璃的析晶和光学常数。

表1 玻璃成分与性质

编号	玻 璃 成 分	析晶情况		SiO ₂ /B ₂ O ₃	n _D	n _F -n _C (×10 ⁵)	v _D
		目 测	显 微				
1	1S48B15N27K10T	底面大片失透, 层厚0.5	多	0.021	1.7023	2532	27.74
2	5S " "	" "	" "	0.104	1.6955	2453	28.35
3	8S " "	" "	" "	0.167	1.6977	2485	28.08
42	12S " "	底面局部失透	较少	0.250	1.6910	2404	28.74
8	13S " "	" "	" "	0.271	1.6906	2407	28.69
9	14S " "	底面发乌	" "	0.292	1.6900	2393	28.84
5	15S " "	透 明	很少	0.313	1.6883	2491	27.63
6	17S " "	" "	" "	0.354	1.6879	2496	27.56
7	20S " "	" "	" "	0.417	1.6852	—	—

S = SiO₂, B = B₂O₃, N = Nb₂O₅, K = K₂O, T = TiO₂

* 本文曾在1985年5月全国特种玻璃专业委员会学术报告会议上宣读。

光学玻璃用100ml铂坩埚在电炉中熔化。采用常规工艺浇注及退火。每坩配料不少
100 g。

2. 差热分析

有关玻璃的差热曲线是用CR-G型高温差热分析仪测定的，其实验条件均为10°C/min，
±50μV，样品0.025 g。

表2 玻璃组成与性质

编号	玻璃成分	析晶情况		SiO ₂ /B ₂ O ₃	n _D	n _F - n _C × 10 ⁶	v _D
		目测	显微				
42	12S48B15N27K10 T	底面局部失透	较少	0.250	1.6910	2404	28.74
19	13S47B " "	"	"	0.277	1.6933	2436	28.46
16	15S45B " "	底面局部发乌	很少	0.333	1.6980	2483	28.11
14	20S40B " "	透明	无	0.500	1.7008	2478	28.28
18	25S35B " "	"	"	0.714	1.6998	2428	28.82
15	30S30B " "	"	"	1.000	1.7025	—	—

3. 热处理

从差热分析结果中，选取了几种有代表性的玻璃，在其各自析晶温度下进行了空气淬火
实验。淬火炉恒温时，温度波动于0.5~1°C之间，测试温差小于0.1°C。

4. 晶相鉴别

晶相鉴别使用理学“Rotaflex”Ru200系列X线衍射仪。采用CuK_α转靶，在1kV × 40mA
的条件下测定了淬火玻璃的LAXS曲线。

5. 形貌观察

在析晶温度下或低于T_i温度时，用SEM考察了样品热处理后的形态变化特征。并在
HTPOM下观测了玻璃熔体相变现象，其放大倍率为200倍。

二、结果与讨论

1. 析晶与分相

a) 钛铈硼酸盐玻璃在560~800°C之间，有多种结晶化合物析出。其结晶相的相数，随
SiO₂的加入量增加而减少。例如在图1和图2中表明，当SiO₂ ≥ 12% mol时，玻璃热谱呈现出
的明显放热峰已由三个减少到二个；当玻璃中的SiO₂/B₂O₃ = $\frac{1}{2}$ 时，仅出现一个明显放热
峰；而当比值 ≥ $\frac{5}{7}$ 时，无放热峰出现。

b) 同一结晶化合物，在SiO₂含量不同的玻璃中析出的温度不同。其析出温度随SiO₂引
量增加或SiO₂/B₂O₃比值的增大而升高。从表3和表4列出的X线衍射分析数据可以看出：

2*、42*、8*和6*玻璃或者6*和9*玻璃的LAXS谱是完全相同的。这一事实证实了它们的
结晶相为同一化合物。然而，这两种晶相特征衍射谱，其中一种分别属于2*玻璃625°C、
8*玻璃682°C、42*玻璃692°C和6*玻璃719°C时，所析出的同一化合物晶体；另一特征谱则

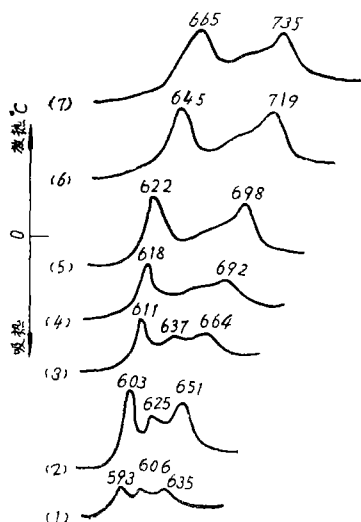


图 1 外加SiO₂后, 15Nb₂O₅·48B₂O₃·27K₂O·10TiO₂ 玻璃热谱曲线

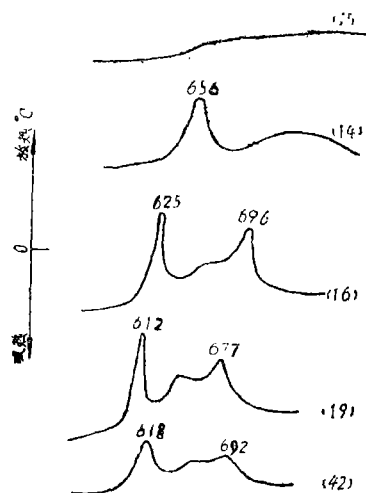


图 2 调整SiO₂/B₂O₃比后钛铌硼酸盐玻璃热谱曲线

表3 LAXS 测定数据 (CuK_α)

2* 玻璃 (624℃/10分)		8* 玻璃 (682℃/2.5分)		42* 玻璃 (692℃/2.5分)		6* 玻璃 (719℃/8分)	
d(nm)	I	d(nm)	I	d(nm)	I	d(nm)	I
0.60340	80	0.60346	80	0.60251	100	0.60296	100
0.31556	90	0.31562	90	0.31554	90	0.31559	90
0.30238	100	0.30229	100	0.30236	100	0.30231	100
0.26217	9	0.26221	5	0.26217	8	0.26224	8
0.20187	10	0.20187	10	0.20187	10	0.20190	10
0.18554	25	0.18560	26	0.18575	30	0.18576	30
0.17764	20	0.17764	20	0.17764	8	0.17766	8
0.16012	8	0.16012	5	0.16027	8	0.16021	8
0.15816	18	0.15819	20	0.15851	20	0.15821	20
0.14712	8	0.14720	8	0.14717	6	0.14714	8
0.13680	5	0.13680	5	—	—	0.13681	5

分别属于6* 玻璃622℃、9* 玻璃645℃ 以及其他玻璃在第一放热峰温度(低温)下, 所析出的化合物晶体。

表4 LAXS 测定数据 (CuK α)

9* 玻璃(620℃/100分)		6* 玻璃(645℃/80分)	
<i>d</i> (nm)	<i>I</i>	<i>d</i> (nm)	<i>I</i>
0.57461	100	0.57436	100
0.46465	35	0.46465	30
0.39103	50	0.39096	35
0.37385	25	0.37383	50
0.36508	45	0.36497	50
0.35900	60	0.35900	50
0.34321	65	0.34299	35
0.32203	100	0.32218	60
0.31534	20	—	—
0.30810	25	0.30839	35
0.29980	20	—	—
0.28720	80	0.28708	70
0.27631	10	0.27625	20
0.23151	10	—	—
0.19141	15	0.19148	20

c) 结晶物相化学组成

将粉末法测得的X射线衍射数据,同已知化合物晶体衍射谱进行比较后,尚未寻找到与它们完全一致的已知化合物的衍射谱。但是,根据计算结果,可以判断出钛铌硼酸盐玻璃所析出的结晶化合物分别应为: $K_{0.5}(Nb_{0.5}B)O_3$ (低温结晶相), $K_2Nb_2O_7$ (中间温度结晶相) 和 K_3NbTiO_6 (高温结晶相)。

d) 钛铌硼酸盐玻璃在高温析出的结晶化合物比低温析出的结晶化合物的晶体生长速度要快。

在热处理时,我们发现同一玻璃的高温结晶相的晶体生长速度都比较快。一般的只需1~2分钟就能析出晶体,如其中1*和3*等玻璃已经失透。但是,低温结晶相的晶体生长速度很慢。有的需100多分钟才能析出较完善的晶体(见图3,4)。

在热台下的观测结果与此基本相符。如基础玻璃熔体在300℃以上时,其正交偏光视场均为全黑,降温时变化不大。但降至750℃时的瞬间出现的大量小晶突然长大连成一片,无法分清单体形状和大小。继续降温至720℃时,个别视域出现了长为25 μ m的线状晶体。作恒温保持时,这种转溶形成的线状晶体大小无明显变化。

将比较稳定的15*、18*等玻璃,在 T_c 温度下进行热处理长达几小时,玻璃仍为透明体。它们的LAXS和DTA曲线中无任何晶相衍射或放热峰出现。然而在SEM下观察,玻璃有分

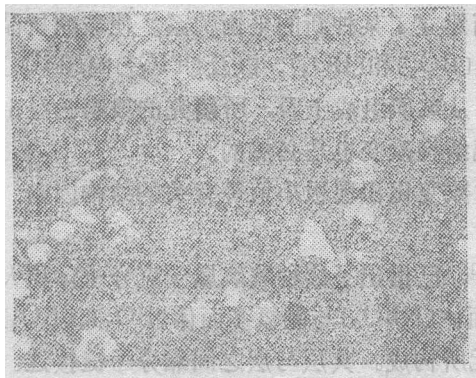


图3 8*玻璃的SEM照片1000×。
热处理条件：620±2℃，恒温100分/620±2℃；室温空气淬火。



图4 15*玻璃的SEM照片10000×。热处理条件：300-510℃，恒温320分/510℃，室温空气淬火。

相特征形貌（见图2和图3，4）。

2. 光学常数

实验结果表明，当玻璃组成中的 SiO_2 与 B_2O_3 比值在0.21~1.0之间变化时，其光学常数波动于688/276到700/288之间，不呈线性变化。在 $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3 = 0.35$ 附近，其 N_D 和 v_D 值均出现极小值区域。同时， v_D 值在 $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3 = 0.25$ 时，还存在着极大值的转折点，结果见图5。

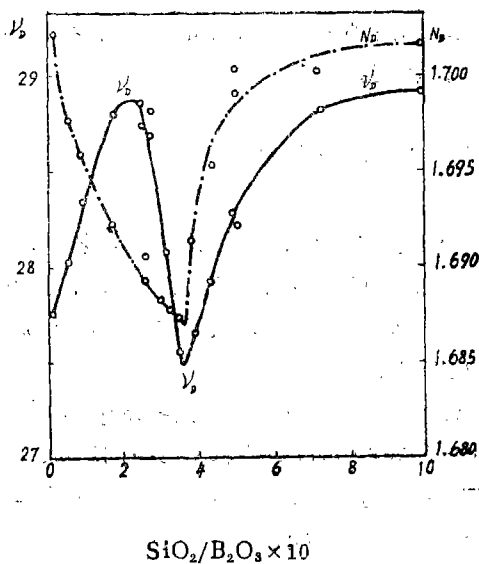


图5 玻璃光学常数变化规律

3. 结构变化

由于 SiO_2 的引入,基础玻璃结构网络变化是明显而又复杂的。这种变化不仅表现在硅氧四面体 $[\text{SiO}_4]$ 进入结构网络后,改变了铌氧、硼氧和钛氧多面体间的相互连接方式以及高场强 Si^{4+} 离子与 Nb^{5+} 、 Ti^{4+} 离子在结构中,通过氧而建立了某种新的平衡关系。使玻璃析晶性能得到了很好的改善。同时,还存在着 $[\text{SiO}_4]$ 置换 $[\text{BO}_3]$ 和 $[\text{BO}_4]$,以及 $[\text{TiO}_4]$ 向 $[\text{TiO}_6]$ 转变过程中所引起的玻璃光学常数变化的反常现象。从玻璃组成上看,所研究的玻璃已经由铌硼酸盐系统转向铌硅硼酸盐玻璃系统。因此,玻璃结构改变也是必然的。

这里,只讨论与玻璃抗析晶能力增强和光学常数变化出现极小值等有关的结构因素。

a) 玻璃的析晶过程

在我们最近提出的铌硼酸盐玻璃结构模型中^[1],已指出了该种玻璃属于克分子体积大,疏松而又不稳定的结构。其网络结构是由铌氧八面体 $[\text{NbO}_6]$ 与硼氧多面体 $[\text{BO}_3]$ 、 $[\text{BO}_4]$ 和钛氧四面体 $[\text{TiO}_4]$ 连接的多元环状的层状结构单元所构成。其层与层之间靠分子键连接。这种结构不仅层内积聚作用强,而且带负电荷的多面体既互相连接又具有排斥作用。所以,玻璃的高温熔体易产生“熔离”分相界面而析晶。当外加 SiO_2 的量比较少时, Si^{4+} 离子首先与铌氧八面体和硼氧四面体形成 $\equiv\text{B}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ 和 $\text{Nb}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ 键。并取代 K^+-O^- 等分子键,增强了层与层之间的连接强度。因此,玻璃中析出同一化合物晶体的析晶温度随其 SiO_2 加入量增多而升高。

而以 SiO_2 代换 B_2O_3 的 $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ 比增加到1/3时,由于硅氧四面体 $[\text{SiO}_4]$ 已开始取代网络结构单元中的硼氧四面体 $[\text{BO}_4]$ 。这种取代有利于减弱结构网络中基础多面体间的排斥作用。使玻璃的抗析晶能力增强。因而,具有三种结晶化合物析出的玻璃,在这种结构中只析出了两种晶相。同时,它们的析出温度也比原来的高。我们计算结果还表明,当其 $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3 = \frac{5}{7}$ 时,玻璃结构中的硼氧四面体 $[\text{BO}_4]$,可被硅氧四面体 $[\text{SiO}_4]$ 完全取代。使带负电荷的多面体间的排斥作用造成的“熔离”现象完全消失,玻璃结构网络变成均匀而又稳定。所以玻璃中不易析出晶体。这点已被我们的实验结果所证实,见图1和图2中的15[#]、18[#]玻璃DTA曲线。

当然,除此之外还有玻璃粘度随 SiO_2 引入量增多而变大,玻璃析晶活化能(成核和扩散)随之增大等动力学因素的影响。

b) 光学常数的反常变化

玻璃光学常数变化曲线中出现的极小值拐点,表明了用 SiO_2 取代 B_2O_3 时,玻璃结构中有类似硼—铝反常现象发生。

图3所示结果表明:当 $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ 比值在0.25~0.35之间时,网络结构中的硼氧三角体 $[\text{BO}_3]$ 被硅氧四面体 $[\text{SiO}_4]$ 逐渐取代;而当比值在1/3到5/7之间时,则 $[\text{SiO}_4]$ 从开始到完全取代 $[\text{BO}_4]$ 。由于这种置换关系造成了“游离氧”的出现,使原来进入网络结构中的钛氧四面体 $[\text{TiO}_4]$ 向八面体 $[\text{TiO}_6]$ 转变。

根据于福熹给出的计算公式^[2],我们进行了该系统中的 SiO_2 和 B_2O_3 的光学性质计算。结果表明:当 SiO_2 含量为0~35%mol时,处于 $[\text{BO}_3]$ 中的 B_2O_3 其 $N_D = 1.48$ 、 $N_F - N_C = 592$, SiO_2 的 $N_D = 1.46$ 、 $N_F - N_C = 620$ 。即玻璃的 N_D 和 v_D 值,随 SiO_2 取代 B_2O_3 至 $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ 比在1/4-1/3间时都下降;而当 $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ 比大于1/3时,由于 Ti^{4+} 离子形成 $[\text{TiO}_6]$ 使网络空隙充填程度增加,玻璃克分子体积变小。使 N_D 值转为上升。这时,处于 $[\text{TiO}_4]$ 中的 Ti^{4+} 由

于周围的场强不均，其极化率又比 $[\text{TiO}_6]$ 大。致使玻璃的色散下降， v_D 上升。实验结果与干福熹的计算体系一致。

三、结 论

向钛铌硼酸盐玻璃中，引入 SiO_2 能增强玻璃结构网络的连接强度。对改善这类玻璃析晶分相性能效果显著。 SiO_2 与 B_2O_3 比值在1/3到1/1之间时玻璃最稳定。

玻璃光学常数变化与 $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ 比变化不是线性关系， N_D 和 v_D 值的极小值位于 $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3 = 1/3$ 附近。在这一区域内的玻璃不仅光学常数特殊，而且还具有比较好的抗析晶能力。是研制低折射率、超高色散玻璃最佳组成区域。

参 考 文 献

- [1] 王中才、王世焯等，硅酸盐学报，1985，2。
- [2] 干福熹等，《光学玻璃》再版上册，1982，科学出版社，北京。

Effect of SiO_2 on the Crystallization and Phase Separation in Titanium—Nioboborate Glasses

Wang Zhongcai Zhuo Xudong Sui Bingkai Wang Shizhuo

Abstract

The effect of SiO_2 on the crystallization and phase separation of the glasses was studied by means of DTA, LAXS, SEM and HTPOM etc. Owing to the replacing of B_2O_3 by SiO_2 a structural change occurred in the glass system is similar to the results of abnormal phenomena of "Boron—Aluminium". It has been found that glasses in the abnormal region were with a characteristic of low refractive index, ultrahigh dispersion and better anticrystallization.