

# 铌硼酸盐玻璃熔体结构和性质的研究

杨全祖

**摘要:** 本工作采用高温红外光谱, 高温Raman光谱, 高温偏光显微镜, 以及原子径向分布函数, (RDF), DSC-7差热分析仪, 粘度计等技术, 研究了  $Nb_2O_5-B_2O_3-K_2O$  系统玻璃的高温熔体结构与性质。

根据硼酸盐与铌硼酸盐玻璃高温熔体与常温玻璃结构的对比实验得出了在硼玻璃中,  $B^{III}-O-B^{III}$  为缺电子 离域大  $\sigma$  键结合, 并且, 极不稳定。当向硼玻璃中引入  $Nb_2O_5$ , 随着  $Nb_2O_5$  含量增加, 将形成稳定的  $B^{IV}-O-Nb$  化学键, 由于熔体中的环状结构逐渐增多, 从而改善了玻璃的稳定性和各种机械性质。文章还论述了两类玻璃的析晶速度与其熔体结构和温度的相关性。

## 一、引 言

由于对高温熔体结构研究的测试方法很少, 迄今为止, 国内外对这方面的研究结果报导甚少, 以前科研工作者多以淬火的结果为依据, 用外推法来判断熔体结构, 直观性很差。在本工作中, 由于我们是直接测定了高温状态下的玻璃熔体结构和性质, 从而得出了一些新的结果。

## 二、实验工作

在  $Nb_2O_5-B_2O_3-K_2O$  三元系统相图的玻璃形成区域中, 我们选定7个点进行研究实验, 成份如下表 1

表 1

点 含量 mol% 成分	GMS-1	GMS-2	GMS-3	GMS-4	GMS-5	GMS-6	GMS-7
$K_2O$	20	25	31	32.5	35	40	36
$B_2O_3$	80	70	61	55	45	40	41
$Nb_2O_5$	0	5	8	12.5	20	20	23

注: 本文作者的导师为李世焯, 辅助导师为王中才。 $B^{III} \rightarrow [BO_3]$ ,  $B^{IV} \rightarrow [BO_4]$

玻璃炉料配制选用化学纯原料，每次料重为 150g。熔化玻璃采用铂坩，熔化温度为 1150℃~1200℃。玻璃搅拌均化后，浇注成各种形状的玻璃块，然后，送入退火炉退火，冷却后加工成 $\phi 5 \times 50\text{mm}$ ， $\phi 5 \times 35\text{mm}$ 及 $3 \times 3 \times 21\text{mm}$ 等尺寸的样品，分别测定玻璃的机械性质和热性质。

本工作采用P.E580红外光谱仪（配高温附件）及JY-T800激光Raman光谱仪（配高温附件）测定玻璃熔体结构。选定高温偏光显微镜测析晶速度。用X-ray衍射仪测定RDF(r)。

### 三、实验结果及讨论

高温红外谱和高温拉曼谱结果表明，在样品 GMS-1 中，随着温度的升高，吸收峰在 $1359\text{cm}^{-1}$ 和 $1253\text{cm}^{-1}$ 逐渐消失。通过与样品的核磁共振<sup>[1]</sup>研究结果作对照，证明 $1359\text{cm}^{-1}$ 的吸收峰分别为结构Diborates和Tetraborate的 $\text{B}^{\text{III}}-\text{O}-\text{B}^{\text{IV}}$ 振动吸收。它在热场作用下极不稳定。当向样品中引入 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 时，在 $870\text{cm}^{-1}$ 和 $720\text{cm}^{-1}$ 有明显的 $[\text{NbO}_6]$ 或 $[\text{NbO}_4]$ 振动吸收峰<sup>[2]</sup>，在 $1332\text{cm}^{-1}$ 有明显的 $\text{Nb}-\text{O}-\text{B}^{\text{IV}}$ 振动吸收峰，而在 $1359\text{cm}^{-1}$ ， $1253\text{cm}^{-1}$ 的 $\text{B}^{\text{III}}-\text{O}-\text{B}^{\text{IV}}$ 和在 $1440\text{cm}^{-1}$ 的 $[\text{BO}_3]$ 振动吸收峰逐渐消失。这是由于 $[\text{NbO}_6]$ 或 $[\text{NbO}_4]$ 进入网络取代了 $[\text{BO}_3]$ ，形成了比较稳定的 $\text{Nb}-\text{O}-\text{B}^{\text{IV}}$ 化学键结构，因而，在热温场作用下比较稳定，这可以从玻璃的机械性质和热膨胀的测定结果得到证明。

高温X-ray的RDF(r)实验结果表明，在GMS-1样品中，B-B之间的距离在加热过程中有一部分增加得较大，这是由于其中一部分是 $\text{B}^{\text{III}}-\text{O}-\text{B}^{\text{IV}}$ 联接，另一部分是 $[\text{BO}_3]$ 和 $[\text{BO}_4]$ 集团内部的B-O-B联接。实验证明了 $\text{B}^{\text{III}}-\text{O}-\text{B}^{\text{IV}}$ 化学键结合是不稳的。当引入 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 时，由于 $\text{B}^{\text{III}}-\text{O}-\text{B}^{\text{IV}}$ 断开之后，形成了 $\text{Nb}-\text{O}-\text{B}^{\text{IV}}$ 键，Nb-B之间距离在热场作用下变化不明显。

通过高温显微镜下观察析晶，并利用照像跟踪析晶速度，得出了GMS-1样品的扩散活化能 $\Delta G_s = 268.1\text{kJ/mol}$ ，由玻璃态转变为晶态放热量 $Q_{540\cdot\text{C}} = -288.02\text{kJ/mol}$ ， $Q_{580\cdot\text{C}} = -315.7\text{kJ/mol}$

根据DSC差热分析和X-ray晶相鉴定结果，指出了析晶温度与熔体结构之间的密切关系。

### 四、结 论

1. 根据以上的实验结果，我们认为在硼玻璃中， $\text{B}^{\text{III}}-\text{O}-\text{B}^{\text{IV}}$ 之间是 $[\text{BO}_3]\text{SP}^2$ 杂化的一个 $\sigma$ 键，同 $[\text{BO}_4]\text{SP}^3$ 杂化的一个缺电子 $\sigma$ 键形成一个大的离域缺电子的 $\sigma$ 键。因此，稳定性很差，这是硼玻璃机械强度低，化学稳定性差，光学性质不稳定的主要原因。所以，用 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 取代部分 $\text{B}_2\text{O}_3$ 易于形成稳定的 $\text{Nb}-\text{O}-\text{B}$ 结构，可改善上述的性质。

2. 高温红外光谱等实验结果证明，在高温状态下，玻璃网络结构中的化学键易于断裂，而在熔融状态下玻璃多是环状或岛状结构，当玻璃析出晶相与熔体内某集体结构相似时，易于析出。

参 考 文 献

- [1] P. J. Bray et al., *J. Non-Cryst. Solids*, 38-39 (1980) 93  
[2] 王中才等, 1984年北京国际会议论文集, 116页

## The Structure and Properties of Nioboborate Glass Melts

Yang Quanzu

### Abstract

Based on the experimental results of high temperature IR spectra, high temperature Raman spectra, high temperature micropolariscope, RDF ( $r$ ) and DSC-7 differential thermal analysis etc., the structure and properties of glass melts in the  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ - $\text{B}_2\text{O}_3$ - $\text{K}_2\text{O}$  system have been investigated. By comparing the structure of high temperature glass melts and the structure of glass in room temperature of Nioboborate and Borate, we found out that the  $\text{B}^{\text{III}}\text{-O-B}^{\text{IV}}$  bond of borate glass is a large  $\sigma$  bond (poor of electron) and is very unsteady. When introducing  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  into borate glass, the  $\text{B}^{\text{IV}}\text{-O-Nb}$  bond is produced in glass as the  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  content increases. Because the quantity of circuit structure increases gradually, so the glass stability and mechanic properties of glass are improved. Further more, the relationship between crystallo-velocity and the temperature, glass melts structure etc.