

# 多元铌硅酸盐玻璃和熔体的结构与性质

周 永 强

**摘要:** 本工作为开发具有特殊性能的新型铌硅酸盐光学玻璃系列, 扩展玻璃实用配方设计的系统和组成, 提供玻璃和熔体的结构特征的理论依据。在铌酸盐, 铌硼和铌硼酸盐光学玻璃熔融挥发与均化等研究成果基础上<sup>1,2,3</sup>, 进一步开展了  $\frac{x}{2}(\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot \text{K}_2\text{O}) \cdot \frac{1}{4}(100-x)(3\text{SiO}_2 \cdot \text{BaO})$  多元玻璃( $x$ 值从4到52) 和熔体的结构与性质变化规律的研究。

## 一、引 言

本文依据首次获得的多元铌硅酸盐玻璃的高温红外发射和吸收光谱、Raman 光谱、原子径向分布函数、结晶物相变化规律等科学数据、以及测得光学、物理、机械和热性质等实验结果。论证了多元铌硅酸盐玻璃和高温熔体的结构特征和变化规律, 玻璃性质与其微观构造, 玻璃结构与其化学组成等之间的关系。

作者最后指出: 多元铌硅酸盐玻璃网络结构是由铌氧和硅氧的多面体, 共同构成的, 它们通过顶角连接而形成了新的Nb—O—Si化合键。其本振频率位于  $950\text{cm}^{-1}$  (反对称伸缩振动),  $850\text{cm}^{-1}$  为对称伸缩振动, 此键的力常数对温度变化不敏感。因此, 铌硅酸盐玻璃熔体比碱硅酸盐玻璃具有很高的热稳定性, 玻璃各种性质呈现的不规则非线性变化规律与其红外发射光谱等强振动带的峰位变化规律是一致的, 即随  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  的含量增加而改变。主要是由于形成网络的  $[\text{NbO}_4]/[\text{NbO}_6]$  比、和Nb—O—Si键形成与否及其数量的变化所致, 玻璃出现的分相和析晶, 是  $[\text{NbO}_6]$  集聚独立形成网络所致。分相属于旋节和相界面诱导成核生长型。同时形成六角形磷石英衍生晶相析出, 其过程符合扩散生长机制。

研究中分别采用高温红外发射光谱, 淬火玻璃红外吸收光谱、Raman 光谱、 $x$ 射线衍射技术, 偏光热合和热差热重等分析手段, 系统研究了多元铌硅酸盐玻璃网络构成特点和高温动态下结构相变。

## 二、性质测定

首先测定了, 铂坩熔制玻璃系列的光学常数、密度、线膨胀系数、转变温度、杨氏和剪切模量及硬度等性质。结果表明它们均呈不规则的非线性变化, 并存着多个拐点。这种变化与其网络结构特征是密切相关的, 是微结构变化规律的反应。

### 三、退火态玻璃的光谱分析

#### (1) 红外吸收光谱

每一种多元铌硅酸盐玻璃，在 1500 至 850 $\text{cm}^{-1}$  之间都有最强的红外吸收带，在高频侧均呈现出多处明显肩峰。随  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  增加带宽，由 90 $\text{cm}^{-1}$  扩展为 180 $\text{cm}^{-1}$ ，峰位从高频侧 990 $\text{cm}^{-1}$  移

至 900 $\text{cm}^{-1}$  处，这是 Nb—O—Si 键存在和成因的佐证。它不可是  $\text{—Si}\begin{matrix} \text{O—} \\ \text{O—} \\ \text{O—} \end{matrix}$  和  $\text{—Si}\begin{matrix} \text{O—} \\ \text{O—} \end{matrix}$  键

的特征振动频率，否则与玻璃性质不符，而单一的各种铌氧键的振动频率不在此区；肩峰的主要频率 1340 与 875 $\text{cm}^{-1}$  是 Nb = O, 的非对称和对称伸缩振动模，1 250 与 795 $\text{cm}^{-1}$  属 Nb—O 的非对称和对称伸缩振动模。在 765—580 $\text{cm}^{-1}$  之间吸收强度随  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  含量增加而增强，峰位在 775、730、678、610、581 $\text{cm}^{-1}$  等波数的 Nb—O—Nb 键的振动频率基本不变。位于 475、445、435、410 等波数的 Si—O—Si 键弯曲振动也无明显变化。

#### (2) 喇曼光谱

分析结果表明，多元铌硅酸盐玻璃和铌硅酸盐玻璃两者的散射峰变化规律是一致的，也和红外吸收谱变化规律相符合。也就是说，随着  $x$  值的增加硅氧四面体的散射峰 (1100 $\text{cm}^{-1}$ 、560 $\text{cm}^{-1}$ ) 的强度迅速减弱，已至消失。然而出现的铌氧多面体的散射峰 (830 $\text{cm}^{-1}$  和 680 $\text{cm}^{-1}$ )，随  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  含量的增加依次向高频移动，直至 875 和 720 $\text{cm}^{-1}$ ，其强度也迅速增大。这就证明网络中已有 Nb—O—Si 新化学键生成，而且迅速增加。其伸缩振动频率为 850 $\text{cm}^{-1}$ ，当  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  变化在 4~26mol% 之间时，频移  $\pm 30$  波数。

### 四、淬火态玻璃红外吸收光谱分析

实验样品是将 1350~1450 $^{\circ}\text{C}$  的玻璃液，在 2 秒内投入到 15~20 $^{\circ}\text{C}$  的蒸馏水中获得的。获得数据表明，高温淬火态与退火态玻璃的红外吸收光谱基本上是一致的，变化规律也相同，只有吸收带主峰位的频率前者比后者大 10~50 个波数。其中，Nb—O—Si 键的反对称伸缩振动频率高 50 $\text{cm}^{-1}$ ，

Nb—O 键伸缩振动频率高 30 $\text{cm}^{-1}$  Si—O—Si 弯曲振动高 10 $\text{cm}^{-1}$ 。此结果已证明了，高温冻结态的 Si—O—Nb 键的未键合原子间排斥力常数比其伸缩力常数小，则使反对称伸缩振动的波数变大。可以推断在同一高温下，熔融态与淬火态相比，前者有更小的排斥力常数，和更大伸缩力常数。虽然处于同一温度下的玻璃化学键的力常数越大，熔体粘度也越大，不易均化。但是，反之因排斥力常数越大，则粘度变小，玻璃组份挥发就越严重，对光学玻璃制造是极端不利，它比大粘度的玻璃均化更困难。不但光学均匀无法保证，还要产生条纹。

### 五、高温红外发射光谱分析

在确定玻璃网络化学键特征及其振动能级过程中，我们依据三原子分子对称和反对称伸缩振动频率的公式：

$$\nu_i = \frac{1}{2\pi c} \left[ \frac{1}{m_x} + \frac{1}{m_y} (1 + \cos\phi) \right]^{\frac{1}{2}} [k + F(1 - \cos\phi)]^{\frac{1}{2}}$$

$$\nu_o = \frac{1}{2\pi c} \left[ \frac{1}{m_x} + \frac{1}{m_y} (1 - \cos\phi) \right]^{\frac{1}{2}} k^{\frac{1}{2}}$$

(其中:  $c$ 为光速,  $k$ 为 $x-y$ 键的伸缩力常数,  $F$ 为未键合的二个 $x$ 原子间的排斥力常数,  $\phi$ 是两个键的键间角,  $m_x, m_y$ 是原子质量。)系统地研究了不同高温下的多元铌硅酸盐玻璃红外发射谱。

### (1) $Nb_2O_5$ 红外发射谱

$Nb_2O_5$ 的主发射振动带在 $875-475\text{cm}^{-1}$ 之间。主要峰位有: 875, 850, 806, 784, 690, 605, 540和 $496\text{cm}^{-1}$ 以及1250, 1340, 1420等波数, 各个峰的频率和相对强度随温度变化基本不改变。可以说是热温的惰性结构。

### (2) $23(3\text{SiO}_2\text{BaO}) \cdot 8\text{K}_2\text{O}$ 玻璃的红外发射光谱

它的主要发射带位于 $1100$ 至 $906\text{cm}^{-1}$ 之间, 以及 $780\sim 602\text{cm}^{-1}$ 和 $494\sim 425\text{cm}^{-1}$ 等处。其峰位随着温度的升高向低波数移动。说明 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键在热温作用下有较大的改变, 即键角和 $\text{Si}-\text{O}^{-2}$ 的热温场效应。当温度从 $300^\circ\text{C}$ 连续升高到 $850^\circ\text{C}$ 时, 其主峰位向低波数的频移量分别为 $62\text{cm}^{-1}$ ,  $42\text{cm}^{-1}$ 。而 $628\text{cm}^{-1}$ 和 $480\text{cm}^{-1}$ 等峰位变化不大。

### (3) $\frac{x}{2}(Nb_2O_5 \cdot K_2O) \frac{1}{4}(100-x)(3\text{SiO}_2\text{BaO})$ 玻璃的红外发射谱

#### ① 温度效应

在玻璃软化点以上的不同温度下, 测定的红外发射光谱表明: 每一种玻璃红外发射谱带与其红外吸收光谱的吸收带是完全对应的, 高温熔融态比高温淬态玻璃主峰位的频率高 $20\text{cm}^{-1}$ ; 随温度升高, 网络中的化学键本征振动频率向低波数方向迁移。其 $\text{Nb}-\text{O}-\text{Si}$ 键比 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键的振动频率降低要小, 有的玻璃甚至向高频侧移动。铌硅酸盐玻璃频移幅为 $\pm 25\text{cm}^{-1}/100^\circ\text{C}$ , 而硅酸盐玻璃 $-38\text{cm}^{-1}/100^\circ\text{C}$ 。

这里值得特别提一下的是铌硅酸盐玻璃特征振动变化规律。在选取的 $x$ 值(4~52)的组成范围内, 其中 $x=22, 34, 40$ 等三种玻璃的峰位频率是稳定的, 即不随温度变化而改变。其值分别为 $880\text{cm}^{-1}, 912\text{cm}^{-1}, 878\text{cm}^{-1}$ 。而 $x$ 值在其它范围内的主峰的频率波动值为 $\pm 20\text{cm}^{-1}$ 。作者认为随着温度升高, 化学键 $\text{Si}-\text{O}-\text{Nb}$ 的力常数逐渐增大, 致使频率移向高波数 $+20\text{cm}^{-1}$ 。反之, 则因网络的 $[\text{NbO}_4]/[\text{NbO}_6]$ 的比值增加,  $[\text{NbO}_6]$ 独立形成‘松散’层状网络结构所引起的。因此, 铌硅酸盐玻璃与硅酸盐其它系统玻璃相比, 它的网络结构分子键的力常数在高温变化很小, 尤其是未键合的原子间排斥力常数更小, 玻璃组份在熔融的高温下挥发很少。对熔体均化和控制光学常数十分有利。可称是微结构的高温‘死区’效应, 这是铌硅酸盐玻璃突出特点之一。

#### ② 组成效应

在同一温度下, 获得不同 $x$ 值的每一种玻璃的红外发射光谱表明, 网络结构的主要化学键 $\text{Nb}-\text{O}-\text{Si}$ 键的特征振动发射频率, 连续呈现出多个拐点, 而化变为不规则的非线性变化规律。与玻璃性质变化反应出的规律是一致的。

这种特征主要表现在第一(最强)发射带的峰位的频移上。当 $x$ 值在4至22区间时, 峰位由 $968\text{cm}^{-1}$ 逐渐移至低频的 $876\text{cm}^{-1}$ , 而 $22 < x < 34$ 时, 反由 $876\text{cm}^{-1}$ 逐渐移向高频的 $912\text{cm}^{-1}$ 。当 $x$ 值在34到40区域内, 峰位又移向低频侧的 $878\text{cm}^{-1}$ , 而在 $x$ 大于40时, 反之再移向高频的 $960\text{cm}^{-1}$ 。这种变化规律, 主要是因形成铌硅酸盐玻璃网络的基元结构和构造方

式，随着玻璃组成的不同而改变而引起的。峰位第一个转变区是形成网络的 Nb—O—Si 键的数量，随着 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 的增加趋向极大值；其二归因于平衡状态下的 Nb—O—Si 键角的调整和

$O-Si \begin{cases} O- \\ O- \end{cases}$  (含二个非桥氧的 [SiO<sub>4</sub>]) 的兼并振动；第三个转变区是由于 SiO<sub>2</sub> 含量小于

50%，[SiO<sub>4</sub>] 降低，引起 [NbO<sub>4</sub>]/[NbO<sub>6</sub>] 比值，从固定值开始逐渐变大，使 [NbO<sub>4</sub>] 与 [SiO<sub>4</sub>] 顶角连接的相对几率变大；最后一处，则因铌氧多面体独立形成网络，引起 [SiO<sub>4</sub>] 分

离与 Si—O—Si 键重新集聚，使之与 Nb—O— $\overset{O}{\parallel}$ Nb 键的振动频率叠加而变高。

### 六、热谱分析与物相鉴别

在高温偏光热合下，系统地观测了所有玻璃相变情况，连续拍照下了一些玻璃的结晶相动态形貌变化特征和晶体长大的线速度。结果表明：当 x 值在 28 至 34 之间时，玻璃在高温下存在分稳二液区出现的分相属于旋节分解型，而当 x > 34 时，则属相界面诱导成核生长机理。晶体长大过程符合扩散生长机制。析出晶相形貌为六角形，其长大与温度关系式为：

$$V = -7.7T + 9580.4 \text{ (}\mu\text{m/min)}; \text{晶相熔解温度 (液相线温度) 等于 } 1255^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}.$$

DTA—TG 分析结果表明，铌硅酸盐玻璃具有良好的抗析晶性能。当 x > 28 时 (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 含量 > 14mol%)，DTA 曲线呈现两个明显的相变放热峰。x 射线鉴别表明，析晶相基本属于磷石英衍生结晶物。

### 七、X 射线衍射分析

获得的多元铌硅酸盐玻璃的 x—ray 衍射数据表明：高温 (1350°C) 淬火态与退火态玻璃的 RDF<sub>(r)</sub>, g<sub>(r)</sub> 是相同的；最近邻的原子间平均间距 (键长) r<sub>1</sub> 和次近邻原子对的间距 (r<sub>2</sub>, r<sub>3</sub>, r<sub>4</sub>...) 的变化，随着 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 含量的增加 (SiO<sub>2</sub> 的减少) 而逐渐变长。

r<sub>1</sub> 衍射峰位是属于 Si—O 和 Nb—O 键长的平均值，随 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 增加由 1.67 增加到 1.88 Å。当其含量高于 14mol% 时，r<sub>1</sub> 峰位等于 1.88 Å，基本不变。由于 r<sub>1</sub> 是 Nb—O、Nb=O 和 Si—O 键长平均值，故较标准 Nb—O 键长小 0.12 Å。

r<sub>2</sub> 峰为属于 O—O、K—O，原子对，间距等于 2.83 Å，它于 SiO<sub>2</sub>、BaO 的含量无关。

r<sub>3</sub> 峰为 Nb—Nb 原子对间距等于 3.83 Å，r<sub>4</sub> 为 K—K 对间距，等于 4.80 Å。

### The Structure and properties of the Multi-Niobosilicate Glasses and Their Melts

Zhou Yongqiang

#### Abstract

In this paper the structure and properties of the glasses and their melts in Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>—SiO<sub>2</sub>—BaO—K<sub>2</sub>O system have been discussed based on the experimental results of high-temperature FT-IR-EMS, high temperature polarizing microscopic analysis, IR spectra, Ramanspectra, RDF(r) and DTA-TG, etc.