

# 氧化铌在玻璃结构中的特性及其应用

马天飞 王中才

(中国科学院长春光学精密机械研究所, 长春 130022)

**摘要** 本文将铌硅酸盐玻璃结构与性能的理论研究成果应用于光学玻璃研制过程。在  $\text{LaF}_2$ 、 $\text{LaF}_3$  和  $\text{LaF}_4$  等稀土光学玻璃中, 引入了  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , 极大地改善了工艺稳定性, 显著地提高了光学玻璃的内在质量和成品率, 本工作为稀土光学玻璃的研制与生产提供了又一新的途径。

**关键词:** 光学玻璃; 铌硅酸盐; 玻璃结构

## 1 前言

近十年来, 铌在玻璃结构中的特性及其应用已引起人们广泛的重视<sup>[1]</sup>。但是与硅酸盐、硼酸盐及磷酸盐玻璃相比, 其研究工作还显得不十分充分。

我们以铌酸盐等玻璃结构与性质的研究结果为基础, 在研制  $\text{LaF}_2$ 、 $\text{LaF}_3$  及  $\text{LaF}_4$  等镧系光学玻璃过程中, 大量地引入  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  改善了稀土光学玻璃近紫外的吸收, 提高了玻璃内透过率和成品率, 获得了很好的效果。本文比较系统地阐述了铌硅和铌硼硅酸盐玻璃的性质与其结构之间的关系。

## 2 含铌稀土光学玻璃的组成与特性

以前生产镧火石光学玻璃, 国内外普遍采用含  $\text{PbO}$ 、 $\text{TiO}_2$  和  $\text{CdO}$  等重金属元素的镧硼酸盐系统, 由于这种玻璃组成系统的粘度小、易析晶, 挥发大和工艺性能差, 产品质量满足不了光学设计的需要。本工作在铌硼和铌硅酸玻璃结构理论研究的基础上, 选用了  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ - $\text{SiO}_2$  ( $\text{B}_2\text{O}_3$ )- $\text{BaO}$ - $(\text{La}_2\text{O}_3)$  作为玻璃的基础组成, 完全取代了  $\text{PbO}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{CdO}$  等组成 (玻璃的组成范围见表 1), 有效地改进了玻璃工艺性能及产品质量。其主要特点如下:

1 大幅度地降低了玻璃的光吸收。所研制的玻璃一般均比国家标准规定的最高级别降低了 1~2 个类别 (见表 2), 尤其是在近紫外区 (360—440nm) 的光透过明显得到提高 (见图

1), 解决了国产镜头彩色还原偏黄<sup>[2]</sup>的问题。同时降低了对原料纯度的要求, 使用的原料绝大多数为工业纯。

表 1 镧火石玻璃的组成范围 (wt%)

组成 牌号	SiO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	BaO	ZnO	ZrO <sub>2</sub>	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> O	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
LaF <sub>2</sub>	20-30	5-12	12-22	2-5	25-35	6-10	2-7	3-10	—	0.1-0.3
LaF <sub>3</sub>	15-25	2-10	6-15	2-5	35-45	6-10	4-8	5-15	—	0.1-0.3
LaF <sub>4</sub>	20-30	—	—	—	23-35	10-15	2-5	26-36	6-10	0.1-0.3
原料纯度	工业	工业	工业	CP	工业	工业	工业	工业	工业	工业

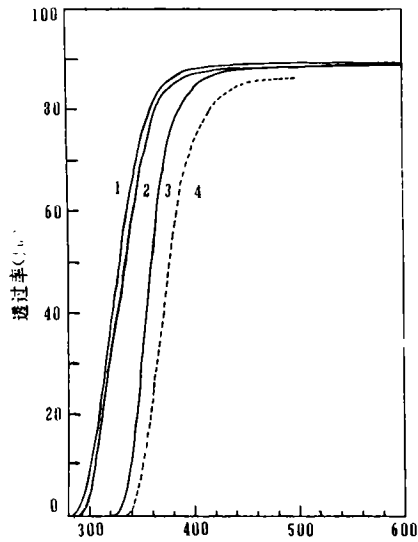


图 1 镧火石光学玻璃光谱透射率

1#—LaF<sub>2</sub>; 2#—LaF<sub>3</sub>; 3#—LaF<sub>4</sub>  
4# 西德肖特厂的 LaFN<sub>7</sub>

(虚线所示为由内透射率换算的光谱透射率)

2 挥发小、光学常数稳定。镧硼酸盐系统玻璃在熔炼过程中挥发严重, 炉前校正频繁, 产品的光学常数波动又很大。而铈(硼)硅酸盐系统玻璃的挥发很小、容易均化。在熔炼的全过程, 光性波动很小, 一般不需进行炉前校正。产品的光学常数基本稳定在 0~1 级之内。为用户批量使用和光学设计提供了有利的条件。

3 提高了玻璃的成品率, 降低了生产成本。以前的镧系光学玻璃粘度小, 易析晶, 只能采用稀粘度浇注, 难度大, 成品率很低。而采用本系统后, 因玻璃浇注时粘度大, 其浇注粘度可与 ZK 类光学玻璃相媲美 ( $2-4 \times 10^3$  泊), 并具有良好的抗析晶性能 (见图 2), 适于大粘度浇注。工艺操作相对简单, 容易重复, 显著地提高了玻璃的成品率, 一般均在 65% 以上。

表 2 镧火石玻璃的光吸收

玻璃牌		LaF <sub>2</sub> (7170/4790)	LaF <sub>3</sub> (7440/4490)	LaF <sub>4</sub> (7495/3499)
国家标准 (类别)		3-5	4-5	4-5
本所 产品	类别	2-3	2-3	2-3
	吸收系数 (%)	0.39-0.64	0.52-0.71	0.59-0.72

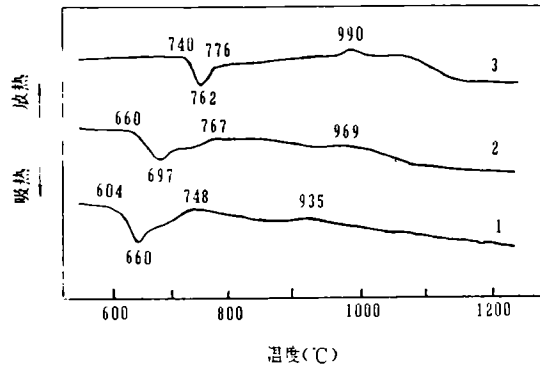


图2 钽火石光学玻璃的差热分析曲线(升温速率为 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ,灵敏度为 $50\mu\text{v}$ )

1#— $\text{LaF}_2$ ; 2#— $\text{LaF}_3$ ; 3#— $\text{LaF}_4$

### 3 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 对玻璃结构的影响

$\text{Nb}$  是第五周期副族元素, 具有  $4d^45s^1$  的电子构型及稳定的五价氧化态。在过去的研究中, 一直认为铌是以  $[\text{NbO}_6]$  八面体进入玻璃结构的<sup>[1]</sup>。我们采用红外吸收与发射光谱, 拉曼散射光谱及原子径向分布函数等技术, 对铌硅酸盐和铌硼酸盐玻璃的结构进行了系统的研究<sup>[3,4]</sup>。结果表明, 玻璃结构存在着  $[\text{NbO}_4]$  和  $[\text{NbO}_6]$  两种配位状态, 形成了  $\text{Nb}-\text{O}-\text{Si}$  或  $\text{Nb}-\text{O}-\text{B}$  新化学键及  $\text{Nb}=\text{O}$  双键。这些化学键均具有高温稳定性<sup>[5]</sup>。同时, 由于  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  的引入, 原来由  $\text{R}^+$  或  $\text{R}^{2+}$  等网络外体所造成的断网作用明显减弱, 结构中的非桥氧离子数为减少。

另一方面, 在硼硅酸盐玻璃中引入  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , 由于铌氧多面体的静电屏蔽作用和电价平衡作用,  $\text{B}^{3+}$  离子由  $[\text{BO}_3]$  结构向  $[\text{BO}_4]$  结构转变。使玻璃结构向三维网络发展, 进一步减少了玻璃结构中的非桥氧含量。在对  $20\text{Nb}_2\text{O}_5\cdot 45\text{B}_2\text{O}_3\cdot 35\text{K}_2\text{O}$  玻璃结构测定结果表明, 玻璃结构中的  $[\text{BO}_3] / ([\text{BO}_3] + [\text{BO}_4])$  比值仅为 7.9%。这也证实了在硼硅酸盐玻璃中, 由于  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  的存在, 使玻璃中的非桥氧数减少。

采用高温红外发射光谱和高温拉曼光谱研究表明<sup>[4,5]</sup>, 在含铌玻璃中形成的  $\text{Nb}-\text{O}-\text{Si}$  或  $\text{Nb}-\text{O}-\text{B}$  新化学键, 在热场作用下是相当稳定的。也就是说, 它的键长、键角和键强并不随温度的升高而改变。而且由于  $\text{Nb}=\text{O}$  双键的存在, 也使其附近的  $\text{Si}-\text{O}$  或  $\text{B}-\text{O}$  键的键强对热场作用具有较高的稳定性。

### 4 钽火石光学玻璃的光吸收

众所周知, 玻璃在紫外-可见光谱区的吸收, 主要是由过渡元素和稀土元素离子的选择

性吸收和玻璃结构中氧离子价电子跃迁所造成的。由于我们基本选用工业原料，玻璃中杂质（着色元素）的含量不会减少。因此可以认为，玻璃光吸收的降低应归因于其近紫外透过光谱范围增加的结果，也就是说，是该系列玻璃的紫外吸收限向短波方向移动的结果。

一般高折射率低色散的稀土光学玻璃组成中，网络形成体氧化物  $\text{SiO}_2$ （或  $\text{B}_2\text{O}_3$ ）含量相对较低，约在 20~40wt% 左右。而网络外体氧化物（在  $\text{R}_2\text{O}$  或  $\text{RO}$ ），造成玻璃结构网络的断裂。Hensler 和 Lell<sup>[6]</sup> 把硅酸盐玻璃在 4—6 电子伏特范围内的紫外透过率与非桥氧离子的数目及非桥氧离子与玻璃修饰剂离子间键强度这两种因素关联起来。认为  $\text{R}_2\text{O}$  和  $\text{RO}$  的加入，使玻璃的近紫外吸收截止波长移向长波，并随着 R—O 键的强度减小，吸收限也向长波方向移动。

$\text{Nb}_2\text{O}_5$  以铌氧多面体  $[\text{NbO}_4]$  和  $[\text{NbO}_6]$  进入玻璃结构网络，与硅氧四面体  $[\text{SiO}_4]$  共同组成统一的玻璃网络结构，减少了非桥氧数，导致了玻璃的紫外吸收限向短波方向移动。

由于  $\text{Nb}=\text{O}$  双键的存在，在  $\text{LaF}_2$  和  $\text{LaF}_3$  光学玻璃中引入部分  $\text{B}_2\text{O}_3$ ，使  $[\text{BO}_4]$  四面体的电价容易得到平衡，并为  $[\text{BO}_4]$  四面体之间提供了良好的静电屏蔽作用。 $[\text{BO}_4]$  与  $[\text{NbO}_4]$  四面体之间形成比较稳定的玻璃网络结构，进一步降低了非桥氧离子的浓度，导致玻璃的紫外吸收限进一步移向短波长。

除此以外，玻璃组成中未引入  $\text{PbO}$ 、 $\text{CdO}$ 、 $\text{TiO}_2$  等重金属氧化物。因为  $\text{Pb}$ 、 $\text{Cd}$  具有 18 或  $18+2$  的外层电子结构，极易极化变形。它们的极化作用促使玻璃本征吸收及过渡元素的荷移带移向长波，使玻璃在近紫外吸收增强。 $\text{Ti}$  在近紫外区还存在着较强的吸收，尤其是还原钛  $\text{Ti}^{3+}$  往往使玻璃生产淡黄色。因此，这也是本系统玻璃的近紫外区光透过率得到明显改善的重要因素。

## 5 含铌镧火石光学玻璃的熔体特征

玻璃组份在高温熔体状态下的挥发现象造成玻璃光性波动的一个极其重要的原因。就硼酸盐系统玻璃来讲，玻璃的挥发主要是指  $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{PbO}$  等高温易挥发组份。

由于  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  的引入，玻璃熔体形成了对热场作用十分稳定的  $\text{Nb}-\text{O}-\text{B}$  新化学键。同时存在的  $\text{Nb}=\text{O}$  双键，也对其附近的  $\text{B}-\text{O}$  键的高温稳定性有所改进。在高温状态下，这些键不容易断裂。这样就大大地抑制了  $\text{B}_2\text{O}_3$  的挥发性。玻璃组成中又未引入  $\text{PbO}$ ，故所研制的稀土光学玻璃在熔炼过程中，组份挥发量相对变小。这就保证了熔炼工艺发生波动时（如熔化温度，时间等参数的改变），玻璃的光学常数基本保持不变。

另一方面，将  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  引入到玻璃组成中，玻璃结构中产生的  $\text{Nb}-\text{O}-\text{Si}$ 、 $\text{Nb}-\text{O}-\text{B}$  和  $\text{Nb}=\text{O}$  新化学键，增强了它们附近的  $\text{Si}-\text{O}$  和  $\text{B}-\text{O}$  键的高温稳定性，即增强了玻璃网络结构的相对强度。这样，玻璃在高温熔体状态下，不再象其它硼酸盐稀土光学玻璃那样，由于结构网络的断裂而使熔体呈岛状或环状结构，而是形成较大的结构集团。因此玻璃粘度较大，并具有良好的抗析晶性能。所以说这类光学玻璃适合大规模生产。

## 6 结 论

- 1 铌硅酸盐或铌硼硅酸盐是研制高折射率低色散稀土光学玻璃的比较理想的玻璃系统。

它具有近紫外光透过率高, 光学常数稳定, 浇注粘度大等优点。

2 引入  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , 玻璃结构网络形成了  $\text{Nb}-\text{O}-\text{Si}$  (B) 新化学键, 减少了非桥氧离子数, 使玻璃的紫外吸收限向短波方向移动。

3 铌硅酸盐和铌硼硅酸盐玻璃结构对热作用具有良好的稳定性, 是改善稀土光学玻璃挥发性和抗析晶性能的主要因素。

#### 参 考 文 献

- [1] 干福喜, 现代玻璃科学技术. 上海: 上海科学技术出版社, 1990: 283
- [2] 蒋筑英等, 摄影物镜的光谱透过率和彩色还原特性的校正. 中国科学院长春光机所内部资料
- [3] 周永强, 多元铌硅酸盐玻璃和熔融态的结构性质. 中科院长春光机所硕士论文, 1990
- [4] 杨全祖, 铌硼酸盐玻璃熔体结构的性质的研究. 中国科学院长春光机所硕士论文, 1989
- [5] 王中才, 周永强, 马天飞, High temperature infrared emission spectra of niobosilicate glass and its melts. 1991 大连国际玻璃会议论文集, 1991: 151
- [6] 友泽实, R. H. 多尔马斯, 玻璃与电磁辐射的相互作用. 中国建筑工业出版社, 1981

### The Characteristics of $\text{Nb}_2\text{O}_5$ in the Glass Structures and Its Applications

Ma Tianfei, Wang Zhongcai

(Changchun Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences,  
Changchun 130022)

#### Abstract

The results of theoretic studies about the structures and properties of niobosilicate glasses were used in the manufacturing processes of optical glasses such as  $\text{LaF}_2$ ,  $\text{LaF}_3$  and  $\text{LaF}_4$  etc. The addition of  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  improves greatly the technological stability and inherent quality and increases the rate of finished product. This work gives another new way for the study and production of rare-earth optical glasses.

**Key Words:** Optical glass, Niobosilicate; glass structure