

含钐稀土硼硅酸盐玻璃形成能力

张校平, 孟献丰, 单小兵, 张其土

(南京工业大学材料科学与工程学院, 江苏 南京 210009)

摘要: 通过玻璃形成区实验探索了含钐稀土硼硅酸盐玻璃的形成区范围, 研究了 Sm_2O_3 含量对稀土玻璃形成区的影响和相应的玻璃形成区图, 以及 Al_2O_3 含量对含钐稀土硼硅酸盐玻璃形成区的影响. 结果表明, 当 Sm_2O_3 含量从 10% 增加到 30% 时, 玻璃形成区有所增大, 但当 Sm_2O_3 含量大于 30% 时玻璃形成区减小, 当 Al_2O_3 含量为 20%~25% 时有较大的稀土玻璃形成区. 同时利用热分析结果所得到的玻璃析晶倾向参数 β 值, 讨论了含钐稀土硼硅酸盐玻璃的形成能力, 其中当 Sm_2O_3 含量为 20%, Al_2O_3 含量为 25% 时, $\beta=0.8\sim 0.85$, 这时玻璃形成能力较大.

关键词: 稀土; 氧化钐; 稀土玻璃; 玻璃形成区; 硼硅酸盐玻璃

中图分类号: TQ174.758 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-606X(2006)01-0120-04

1 前言

由于稀土离子的未充满电子壳层 4f 轨道中最多能够容纳 14 个电子, 从而具有非常多的能量状态, 使稀土离子具有异常丰富的能级, 因此在光学玻璃材料中有着广泛而重要的应用. 另外, 随着原子序数的增加, 电子被填充到内层的 4f 轨道上而不是最外层的 $5d^m6s^2$, 使其保持相同的最外层电子结构 s^2p^6 类型, 从而表现出相近的化学性质. 1938 年美国康宁公司首次制成含镧、钐、钕等的高折射率低色散光学玻璃, 从此稀土被引入到玻璃中制成不同用途的特种玻璃. 随着信息、激光技术、电子技术和空间技术等的发展, 促进了各种功能稀土玻璃材料的研究与发展^[1-6].

玻璃形成性能是玻璃研究的重要内容. 由于稀土离子的场强高、半径大, 具有强烈的积聚作用, 使稀土含量较高的玻璃形成范围往往比较小, 且极易分相, 加上可作为稀土玻璃材料的基础玻璃系统也不多, 这都增加了研究的困难^[7]. 在这种情况下, 研究多组分系统的玻璃形成区域就显得更为实用. 邱关明等^[8]对含 La_2O_3 及 Nd_2O_3 的硼酸盐、硼硅酸盐、磷酸盐系统的玻璃形成区域进行了系统的研究. 作花济夫^[9]对稀土二元系统玻璃形成范围进行了研究, 结果表明, B_2O_3 - La_2O_3 系统仅在 B_2O_3 含量为 71.8%~81.0% 的范围内能够形成玻璃. 含有其他稀土元素的氧化物玻璃系统则少有报道. 本研究对含 Sm 稀土硼硅酸盐玻璃的形成能力进行了研究.

2 实验

Sm^{3+} 的离子势较大, 属于高价积聚离子, 因此

Sm_2O_3 - B_2O_3 二元系统的玻璃形成范围很小, 在该系统中再引入熔点较高的 SiO_2 , 所组成的 Sm_2O_3 - B_2O_3 - SiO_2 三元系统在本实验条件下也很难得到完全透明的玻璃, 因此需要加入第 4 种组分 Al_2O_3 , 以扩大系统的玻璃形成区范围. 玻璃形成区的实验研究采用 Zhou^[10]提出的玻璃形成区探索方法, 可以大大减少确定玻璃形成区的实验工作量.

本实验以硼硅酸盐玻璃作为研究对象, 以化学纯的硼酸、 SiO_2 、氢氧化铝及纯度 $\geq 99.5\%$ 的氧化钐等为原料, 按照设计的组成配比称取熔制 20 g 玻璃所需的原料, 球磨混合均匀后置于铂金坩锅中, 在 1350~1450 °C 下保温 0.5~1 h, 熔制的玻璃液浇于已预热至 560 °C 的铸铁模具上成型, 自然冷却后观察玻璃形成情况. 利用德国 Netzsch DSC204-1/F 型差示扫描量热仪对所制备的透明玻璃样品进行差热分析, 根据热分析结果计算玻璃析晶倾向参数 β , 讨论含钐稀土硼硅酸盐玻璃的形成能力.

3 结果与讨论

3.1 含钐稀土玻璃形成区

Al_2O_3 - B_2O_3 - SiO_2 基础玻璃系统属于 NF-NF'-NI 类型, 即 2 个玻璃生成体和 1 个网络中间体组成的系统. 根据干福熹等^[11]的研究结果, Al_2O_3 - B_2O_3 - SiO_2 系统的玻璃形成范围很小, 况且由于 Al_2O_3 和 SiO_2 的熔点都较高, 为了能在一定的熔制温度下形成玻璃, 需在系统中加入碱金属氧化物或碱土金属氧化物, 以降低熔制温度. Sm_2O_3 具有较强的碱性, 在高温阶段能够与酸性氧化物 SiO_2 反应, 起到与碱金属氧化物或碱土金属氧化物类似的作用.

收稿日期: 2005-04-08, 修回日期: 2005-05-16

基金项目: 教育部优秀青年骨干教师基金资助项目(编号: 教技司 2000-65)

作者简介: 张校平(1981-), 男, 浙江省富阳市人, 硕士研究生, 从事稀土材料的研究; 张其土, 通讯联系人, Tel: 025-83587246, E-mail: zhqt@njut.edu.cn.

本工作对不同 Sm_2O_3 含量时的含钐稀土硼硅酸盐玻璃系统的玻璃形成范围进行了研究. 图 1 表明, 含钐稀土硼硅酸盐玻璃形成区随着 Sm_2O_3 含量的不同而变化. 从图中可以看出, 在 Sm_2O_3 为 10% 时, Sm_2O_3 - Al_2O_3 - B_2O_3 - SiO_2 系统有一定的玻璃形成区范围, 形成的玻璃在 Al_2O_3 含量约 20%~35%, B_2O_3 含量约 30%~50%, SiO_2 含量约 20%~45% 的范围内. 当 Sm_2O_3 含量增

加到 30% 时, 含钐硼硅酸盐玻璃形成区范围扩大到 Al_2O_3 含量约为 10%~45%, B_2O_3 含量约 20%~70%, SiO_2 含量约为 10%~55% 的范围内, 并且玻璃形成区达到最大值. 然后随着 Sm_2O_3 含量的增加, 稀土玻璃的形成区呈现缩小的趋势, 当 Sm_2O_3 含量为 40% 时, 含钐稀土硼硅酸盐玻璃形成区的范围已变得很小.

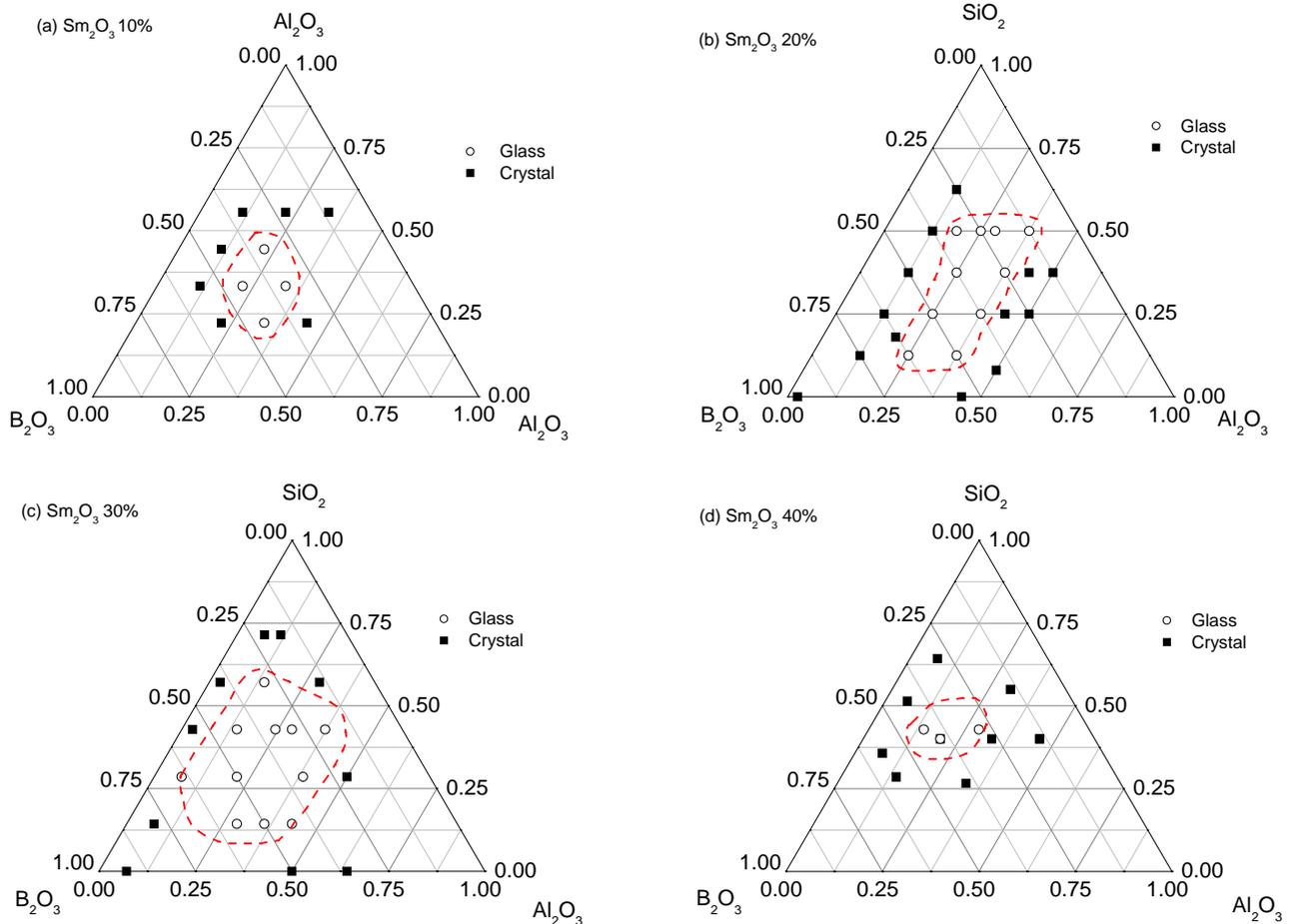


图 1 不同 Sm_2O_3 含量时硼硅酸盐玻璃系统的玻璃形成区
Fig.1 Glass-forming regions of Al_2O_3 - SiO_2 - B_2O_3 system with different contents of Sm_2O_3

这是因为随着 Sm_2O_3 含量的增加, 开始时 Sm_2O_3 起到与碱金属氧化物或碱土金属氧化物类似的助熔作用, 提高了稀土玻璃的形成能力. 同时 Sm_2O_3 具有较强的碱性, 随着 Sm_2O_3 含量的增加, 无规则玻璃网络结构中的硼从 $[\text{BO}_3]$ 向 $[\text{BO}_4]$ 转变, 增加了桥氧的数量, 提高了玻璃网络的形成能力, 从而使 Sm_2O_3 - Al_2O_3 - B_2O_3 - SiO_2 系统玻璃形成区的范围随 Sm_2O_3 的增加而增大, 并向 B_2O_3 一侧扩大. 但当 Sm_2O_3 含量增加到一定的程度后再继续增加 Sm_2O_3 的含量时, 钐离子起到了网络变性离子的作用, 形成了大量的非桥氧, 从而导致玻璃形成区开始迅速缩小.

从图 1 可以看出, 当 Al_2O_3 含量在 25% 左右时, 都有很好的玻璃形成性能, 因此, 为了更好地了解 Sm_2O_3 - Al_2O_3 - B_2O_3 - SiO_2 系统的玻璃形成区, 对 Al_2O_3 含量为 25% 时的 Sm_2O_3 - Al_2O_3 - B_2O_3 - SiO_2 系统玻璃形成区进行了研究, 结果如图 2 所示. 实验研究表明当 Al_2O_3 含量为 25% 时, 在 Sm_2O_3 - Al_2O_3 - B_2O_3 - SiO_2 系统中玻璃形成区较大, 其玻璃形成性能最好, 极易形成稀土玻璃.

Al^{3+} 根据所处的化学环境不同, 相应的配位数分别为 4 和 6. 由于 Al^{3+} 的电负性为 1.61, $\text{Al}-\text{O}$ 键中的离子键成分约为 57%, 当玻璃中存在游离氧或非桥氧时, 会

因极化作用使阴阳离子间的距离缩短而达到4配位的状态. 在 $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 三元系统中当 Sm_2O_3 的含量较多时, 由于存在较多的游离氧和非桥氧, 随着 Al_2O_3 的加入, Al^{3+} 可以形成 $[\text{AlO}_4]$ 进入玻璃的网络结构中, 即 Al_2O_3 起到了补网的作用, 增强了玻璃的骨架结构. 并且 $[\text{AlO}_4]$ 与 $[\text{BO}_3]$ 和 $[\text{BO}_4]$ 形成连续的络阴离子群, 在结构组团 $[\text{BO}_3]$, $[\text{BO}_4]$ 和 $[\text{SiO}_4]$ 之间构成平衡, 使玻璃的网络结构得到加强. 同时增大了稀土玻璃的高温粘度, 并抑制了硼酸盐结晶产物的出现, 使玻璃的失透倾向减小, 从而扩大了 $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系统的玻璃形成区范围.

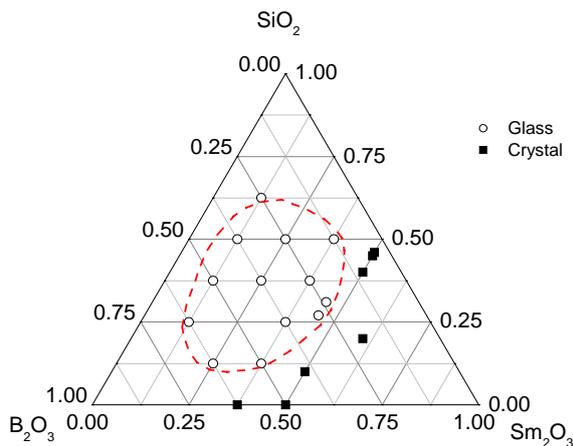


图2 含 25% Al_2O_3 时的玻璃形成区

Fig.2 Glass-forming region in borosilicate system with 25% Al_2O_3

3.2 含钐稀土硼硅酸盐玻璃的形成能力

玻璃形成区图可直观地反映某一组成能否形成玻璃, 主要用以定性分析. 而定量地表征玻璃形成能力的大小, 则通常用玻璃的析晶倾向参数 β , β 值越大, 析晶

倾向越小, 表明玻璃越稳定, 该组分形成玻璃的能力越强^[11]. β 值的定义如下:

$$\beta = (T_c - T_g) / (T_m - T_c),$$

式中 T_c , T_g , T_m 分别为玻璃在热处理过程中的开始析晶温度、玻璃转变点温度及玻璃熔融温度, 可以通过对玻璃的 DSC 热分析得到. DSC 热分析结果表明, A, B, C 组稀土玻璃的 DSC 曲线形状大致相同, 如图 3 所示. 曲线中存在 2 个析晶峰, 第 1 析晶峰 T_{c1} 较低, 在 850°C 附近, 而第 2 析晶峰 T_{c2} 在 950°C 左右, 而 T_m 在 $1000\sim 1150^\circ\text{C}$ 之间. 这说明玻璃均在 850°C 左右就开始析晶, 并在 950°C 左右完成了析晶过程, 可见玻璃的析晶范围很宽, 这给制备稀土玻璃带来了困难.

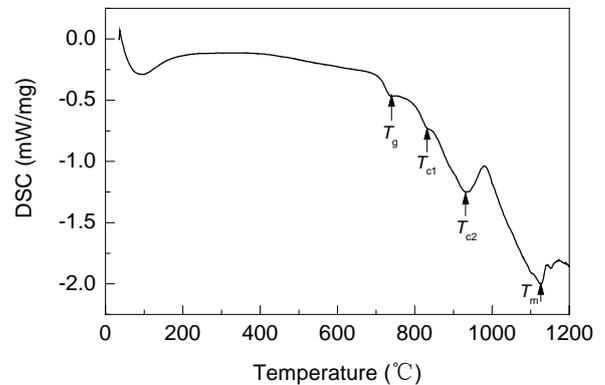


图3 $20\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-}10\text{SiO}_2\text{-}40\text{B}_2\text{O}_3\text{-}30\text{Al}_2\text{O}_3$ 玻璃的 DSC 曲线
Fig.3 DSC curve of $20\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-}10\text{SiO}_2\text{-}40\text{B}_2\text{O}_3\text{-}30\text{Al}_2\text{O}_3$ glass

由 DSC 热分析所得到的 T_c , T_g , T_m 特征温度值及由此计算出的析晶倾向参数 β 列于表 1 中.

表 1 $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 玻璃的热分析数据

Table 1 Thermo-analytical data of $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ glass

Group	Sample	T_g ($^\circ\text{C}$)	T_c ($^\circ\text{C}$)	T_m ($^\circ\text{C}$)	β
A	$20\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-}10\text{SiO}_2\text{-}50\text{B}_2\text{O}_3\text{-}20\text{Al}_2\text{O}_3$	722	809	1100	0.30
	$20\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-}10\text{SiO}_2\text{-}45\text{B}_2\text{O}_3\text{-}25\text{Al}_2\text{O}_3$	717	794	1091	0.85
	$20\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-}10\text{SiO}_2\text{-}40\text{B}_2\text{O}_3\text{-}30\text{Al}_2\text{O}_3$	741	831	1125	0.30
B	$20\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-}10\text{SiO}_2\text{-}40\text{B}_2\text{O}_3\text{-}30\text{Al}_2\text{O}_3$	741	831	1125	0.30
	$20\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-}15\text{SiO}_2\text{-}40\text{B}_2\text{O}_3\text{-}25\text{Al}_2\text{O}_3$	734	904	1118	0.80
	$20\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-}20\text{SiO}_2\text{-}40\text{B}_2\text{O}_3\text{-}20\text{Al}_2\text{O}_3$	736	832	1021	0.51
C	$20\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-}10\text{SiO}_2\text{-}50\text{B}_2\text{O}_3\text{-}20\text{Al}_2\text{O}_3$	723	809	1101	0.30
	$20\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-}20\text{SiO}_2\text{-}40\text{B}_2\text{O}_3\text{-}20\text{Al}_2\text{O}_3$	736	832	1021	0.51
	$20\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-}30\text{SiO}_2\text{-}30\text{B}_2\text{O}_3\text{-}20\text{Al}_2\text{O}_3$	754	861	1052	0.56

A 组玻璃反映了在含钐稀土硼硅酸盐玻璃系统中, B_2O_3 取代 Al_2O_3 对玻璃稳定性能的影响. 从表 1 可以看到, 当 B_2O_3 含量由 40% 增加到 45%, β 值由 0.30 增至 0.85, 继续增加 B_2O_3 的含量时, β 值又下降为 0.30, 从而可知该组样品中含有 45% B_2O_3 的玻璃最稳定. 这说明在该系统中, B_2O_3 的量有一个最佳值, 这与硼反常现

象有关. 在该系统中 B_2O_3 含量在 45% 以上时, 随着 B_2O_3 含量的增大, 玻璃中的硼氧三角体 $[\text{BO}_3]$ 与硼氧四面体 $[\text{BO}_4]$ 的相对比例不断上升, 使玻璃网络骨架变得越来越弱, 于是在网络孔隙中高场强的稀土钐离子积聚作用越来越强, 结果玻璃的析晶倾向越大.

B 组玻璃中, 随着 SiO_2 含量的增加, β 值也出现了

最大值, 继续增加 SiO_2 含量, β 值开始减小. 这说明了在 B_2O_3 含量一定的情况下, SiO_2 与 Al_2O_3 之间也存在着一个最佳比例. 由于 Al_2O_3 优先于 B_2O_3 夺取了游离氧, 使 $[\text{BO}_3]$ 没有足够的游离氧转变成 $[\text{BO}_4]$, 而 $[\text{BO}_3]$ 单位体积小, 与 $[\text{SiO}_4]$ 之间的连接稳定性不如 $[\text{SiO}_4]$ 与 $[\text{BO}_4]$ 之间连接的稳定性高, 因此, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的配比有一个最佳值. 当继续增加 SiO_2 的含量时, 硅氧四面体 $[\text{SiO}_4]$ 破坏了结构组团之间的平衡, 使相对稳定的网络结构遭到破坏. 而且 SiO_2 含量的增加还可能引起硅硼分相, 这都会使玻璃的稳定性下降.

C 组玻璃则反映了 $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ 对比对稀土玻璃形成能力的影响. 从表可以看到, 随着 $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ 比例的增加, β 值逐渐增加, 这是由硼酸盐玻璃结构决定的. 纯硼酸盐玻璃的化学稳定性差, 高温粘度小, 并且容易失透, 因而常以 SiO_2 代替部分 B_2O_3 , 这不仅可以使玻璃的折射率增高, 并且能显著地改进玻璃的化学稳定性, 增大高温粘度, 使玻璃的失透倾向减小, 玻璃的形成范围扩大. SiO_2 的引入可以形成硅氧四面体 $[\text{SiO}_4]$ 来隔离带负电的硼氧四面体 $[\text{BO}_4]$, 这有利于硼氧三角体 $[\text{BO}_3]$ 向硼氧四面体 $[\text{BO}_4]$ 的转化, 从而可以减少断网, 在结构组团 $[\text{BO}_3]$, $[\text{BO}_4]$, $[\text{SiO}_4]$ 之间构成平衡, 使网络结构得到加强, 并抑制硼酸盐结晶产物的出现, 从而使稀土玻璃的稳定性提高. 但是当 SiO_2 的引入量超过某一界限时, 硅氧四面体的继续增加就破坏了上述组团之间的平衡, 使相对稳定的网络结构遭到破坏.

另外, 通过对 DSC 热分析数据的分析表明, $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系统玻璃样品的 β 值都不高, 表明含钐稀土硼硅酸盐玻璃系统的玻璃形成能力较弱.

4 结 论

(1) 确定了 $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 玻璃的形成区

范围, 发现含钐硼硅酸盐玻璃的玻璃形成区在 Sm_2O_3 的含量为 30% 时最大. 另外, 在含钐硼硅酸盐玻璃系统中加入 Al_2O_3 , 可以加强玻璃的网络结构, 从而能够提高玻璃的形成能力, 当 Al_2O_3 25% 左右时有较大的玻璃形成区.

(2) 含钐硼硅酸盐系统具有一定的玻璃形成能力, 而且稀土玻璃的组成对比对玻璃形成能力有较大的影响. 通过对 DSC 热分析数据的分析, $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系统玻璃样品的 β 值都不高, 表明含钐稀土硼硅酸盐玻璃系统的玻璃形成能力比较弱.

参考文献:

- [1] 茅森, 毛涵芬, 应雄信, 等. 掺稀土离子玻璃的吸收光谱 [J]. 中国激光, 1992, 19(2): 589-591.
- [2] Peters P M, Houde-Walter S N. Local Structure of Er^{3+} in Multicomponent Glasses [J]. J. Non-Cryst. Solid, 1998, 239: 162-169.
- [3] 付振晓, 张其土, 陆春华, 等. 特种稀土玻璃的制备和光谱性质 [J]. 中国稀土学报, 2000, 18: 31-34.
- [4] 付振晓. 稀土激光防护玻璃的制备及其吸收光谱特性和结构的研究 [D]. 南京: 南京工业大学, 2002. 95.
- [5] Kohli J T, Shelby J E. Formation and Properties of Rare Earth Aluminosilicate Glasses [J]. Phys. Chem. Glasses, 1991, 32(2): 67-71.
- [6] 干福熹. 玻璃的光学与光谱性质 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1992. 222.
- [7] 吴长峰, 秦冠仕, 秦伟平, 等. $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺杂 AlF_3 基氟化物玻璃材料的频率上转换 [J]. 中国稀土学报, 2001, 19: 522-525.
- [8] 邱关明, 黄良钊, 张希艳. 稀土光学玻璃 [M]. 北京: 兵器工业出版社, 1989. 90.
- [9] 作花济夫. 玻璃非晶态科学 [M]. 蒋幼梅, 译. 北京: 中国建筑工业出版社, 1986. 78.
- [10] Zhou W C. Method for Exploring Glass-forming Regions in New Systems [J]. J. Non-Cryst. Solid, 1996, 201: 256-261.
- [11] 干福熹, 姜中宏, 蒋亚丝, 等. 光学玻璃 [M]. 北京: 科学出版社, 1964. 62.

Glass-forming Ability of Samarium Borosilicate Glasses

ZHANG Xiao-ping, MENG Xian-feng, SHAN Xiao-bing, ZHANG Qi-tu,

(Materials Science & Technology College, Nanjing University of Technology, Nanjing, Jiangsu 210009, China)

Abstract: Glass-forming range of samarium borosilicate glasses was explored by the experiments of glass-forming region. The effect of the content of Sm_2O_3 on glass-forming region, the diagrams of glass-forming region and the effect of the content of Al_2O_3 on the glass-forming ability of samarium borosilicate glasses were studied. The results showed that the glass-forming region was enlarged with increasing content of Sm_2O_3 from 10% to 30%, but reduced while the content of Sm_2O_3 was over 30%. Otherwise the glass-forming region was a little larger with the content of Al_2O_3 from 20% to 25%. In the same time, glass-forming ability of samarium borosilicate glasses was also discussed by the value of β (the parameter of crystallization tendency calculated from the thermo-analysis data), hereinto, glass-forming ability of samarium borosilicate glasses was preferable under the conditions of Sm_2O_3 20%, Al_2O_3 25%, and β 0.8~0.85.

Key words: rare earth; samarium oxide; rare earth glasses; glass-forming region; borosilicate glasses