

TeO₂-Nb₂O₅-P₂O₅ 系统玻璃的成玻特性和性能*

林 健¹ 刘长城¹ 杨希文² 魏恒勇¹ 庆 睿¹

1. 同济大学材料科学与工程学院 上海 200092

2. 台湾联合大学材料科学工程学系 台湾 36003

摘要 研究了 TeO₂-Nb₂O₅-P₂O₅ 三元系统的玻璃形成能力和相关理化性能。结果表明, 在 TeO₂(80%-90%), Nb₂O₅(0-20%), P₂O₅(0-20%)(摩尔分数)成分范围内可以形成性能良好的透明玻璃, 碲氧、磷氧和少量的铌氧结构单元共同构建了稳定的链状玻璃网络骨架。TeO₂-Nb₂O₅-P₂O₅ 玻璃的转变温度为 394-425 ℃、折射率为 1.65-1.88。

关键词 无机非金属材料, 碲酸盐, 磷酸盐, 氧化铌, 玻璃, 模压

分类号 TQ171

文章编号 1005-3093(2010)01-0087-04

The Glass Forming Ability of TeO₂-Nb₂O₅-P₂O₅ Glasses and Its Properties

LIN Jian^{1**} LIU Changcheng¹ YANG Hsiwen² WEI Hengyong¹ QING Rui¹

1. College of Materials Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092

2. Department of Materials Science and Engineering, National United University, Miao-Li 36003, Taiwan

* Supported by Shanghai Science and Technology Committee No.0852nm06500.

Manuscript received May 6, 2009; in revised form November 19, 2009.

** To whom correspondence should be addressed, Tel:(021)65901283, E-mail:lin_jian@tongji.edu.cn

ABSTRACT The glass forming ability and the properties of TeO₂-Nb₂O₅-P₂O₅ ternary system were investigated in this paper. It was found that the transparent glasses with good quality can be prepared in the range of TeO₂ 80%-90%, Nb₂O₅ 0-20%, P₂O₅ 0-20% (molar fraction). The chain-like glass network was stabilized by constructing with tellurium-oxide, phosphorus-oxide and few niobium-oxide coordination polyhedra. The transition temperature of the TeO₂-Nb₂O₅-P₂O₅ glasses is from 394 to 425 ℃, and its refractive index is from 1.65 to 1.88.

KEY WORDS inorganic non-metallic materials, tellurite, phosphate, niobium, glass, molding

非球面光学镜头具有大视场、校正透镜相差和重量轻等优点, 大量应用于高性能照相机和摄像机等的制造。但是, 非球面光学镜头磨抛加工难度大、制造成本昂贵等问题使其应用受到了限制。为了大幅度降低非球面光学镜头的制造成本, 自 20 世纪 70 年代起美、日等国相继用机械模压法直接成型玻璃透镜, 简化了其制造工艺^[1-3]。利用模压技术制造光学玻璃镜头, 需选用转变温度、软化温度较低、稳定性好的玻璃材料, 以降低模压工艺温度, 有效延长模具使用寿命, 大幅降低生产成本。与此同时, 选用折射率较高的玻璃材料又可减轻非球面镜的重量, 提高非球

面玻璃透镜的综合品质。模压玻璃材料包括一些转变温度较低的磷酸盐、硼酸盐和硼硅酸盐系统玻璃等^[4-6]。

铌碲酸盐系统玻璃是一类具有高折射率、低转变温度的优质光学玻璃材料, 在近、中红外波段具有优良的透过特性^[7]。本文将铌碲酸盐系统玻璃与也具有近红外透过特性、低转变温度的磷酸盐系统玻璃相结合, 研究 TeO₂-Nb₂O₅-P₂O₅ 系统玻璃的成玻特性。

1 实验方法

分别以光谱纯或分析纯的 TeO₂、Nb₂O₅、NH₄H₂PO₄ 为原料, 将其均匀混合配制成所需配合料后, 置于热处理炉内升温至 400-500 ℃保温 30 min 进行排胺处理。然后将产物置于 800-900 ℃的热处理炉内熔融 20-30 min, 浇铸在不锈钢模板中制成直径

* 上海市科委纳米专项基金 0852nm06500 资助项目。

2009 年 5 月 6 日收到初稿; 2009 年 11 月 19 日收到修改稿。

本文联系人: 林 健, 教授

20 mm 厚度 5 mm 的玻璃试样。将试样置于 250–350 °C 的退火炉内保温 1 h, 然后自然冷却至室温。

用 CRY-2P 型差热分析仪测量玻璃材料的热学性能, 升温速率 10 °C/min; 用 D/max2550 型 X 射线衍射仪测量玻璃的析晶性能; 用 Spectra ProSP-750 型拉曼光谱仪分析微观玻璃网络结构; 用自建光路系统测定玻璃的折射率。将粒度为 80–100 目的玻璃粉末置于 0.1 mol/L HCl 水溶液中在 80 °C 处理 6 h, 观察玻璃粉末侵蚀前后的失重率。

2 结果与讨论

2.1 $\text{TeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5$ 系统玻璃的成玻性能

TeO_2 是一种重金属氧化物玻璃形成体, 在碲酸盐系统玻璃中以碲氧结构单元的形式构成链状玻璃网络。单独的 TeO_2 无法形成稳定的玻璃, 需要引入一些网络外离子构成三维网络骨架。图 1 给出了 $\text{TeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5$ 三元系统的玻璃形成区域示意图, 可以看出, 在 TeO_2 系统中引入少量 P_2O_5 或 Nb_2O_5 后, 形成了结构相对稳定的玻璃材料。

作为传统的玻璃网络形成体, P_2O_5 能与 TeO_2 一起形成稳定的玻璃材料, 但是不能与 Nb_2O_5 共熔形成玻璃材料。从图 1 还可以看出, 当 P_2O_5 含量 (摩尔分数, 下同) 为 8%–34% 时, 能与 TeO_2 一起形成光学透明的玻璃材料。但是在 P_2O_5 含量较高的区域, 所形成的玻璃易吸潮而失透, 化学稳定性比较差。

在 TeO_2 系统中引入 8%–18% 的 Nb_2O_5 , 也能得到结构较为稳定的玻璃材料, 其中 Nb^{5+} 主要以网络外离子的形式连接碲氧链, 组成相对稳定的三维网络结构。

在 $\text{TeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5$ 三元系统中, 玻璃形成区

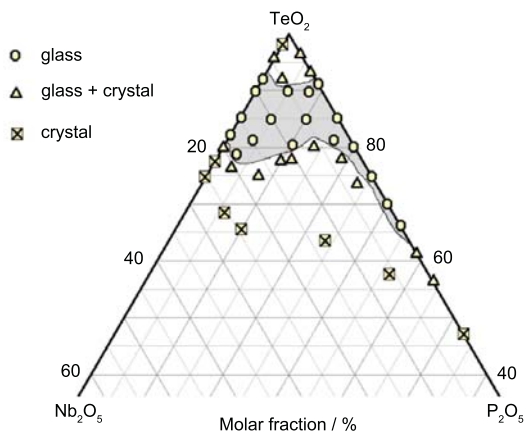


图 1 $\text{TeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5$ 三元系统玻璃形成区域示意图

Fig.1 Glass forming range of $\text{TeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5$ system

域集中在富碲区域。引入少量的 Nb_2O_5 和 P_2O_5 , 一方面为碲氧链间连接提供了网络外离子, 另一方面又提供了磷氧结构单元, 与碲氧结构单元一起构建三维网络骨架, 有利于玻璃结构的稳定。引入过多的 Nb_2O_5 导致网络中玻璃结构单元的缺乏, 而引入过多的 P_2O_5 则因玻璃吸潮而失稳。研究发现, 玻璃配合料中的磷酸二氢铵在分解过程中易使氧化碲被还原析出, 使得玻璃带色; 因此需要通过排胺和熔制工艺以避免金属碲的还原析出, 获得无色透明的玻璃材料。

2.2 $\text{TeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5$ 系统玻璃的网络结构及其析晶性能

图 2 和图 3 分别为 $\text{TeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5$ 系统玻璃的 DTA 谱和在不同温度热处理后的 XRD 谱。在 $85\text{TeO}_2\text{-}10\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}5\text{P}_2\text{O}_5$ 和 $85\text{TeO}_2\text{-}8\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}7\text{P}_2\text{O}_5$ 玻璃中, 试样在 489–494 °C 时开始析出 TeO_2 晶体; 当玻璃中的 Nb_2O_5 含量提高到 15% 时, 升温至 622 °C 才开始析出 $\text{Nb}_2\text{Te}_4\text{O}_{13}$ 晶体, 表明玻璃网络

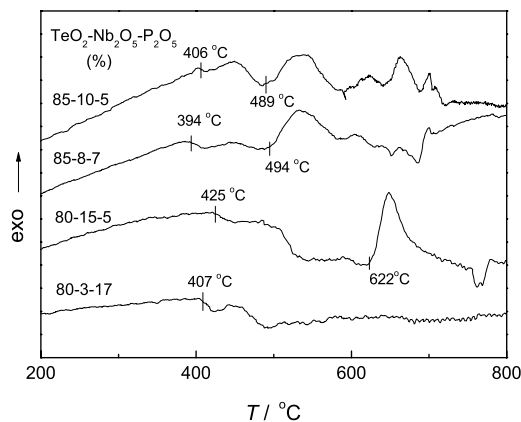


图 2 $\text{TeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5$ 系统玻璃的 DTA 谱图
Fig.2 DTA curves of $\text{TeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5$ glasses

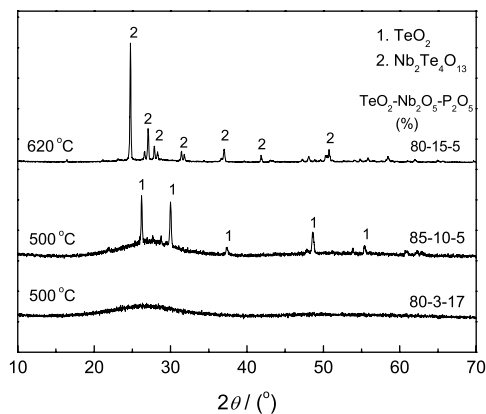


图 3 $\text{TeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5$ 系统玻璃在不同温度处理后的 XRD 谱图

Fig.3 XRD spectra of $\text{TeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5$ glasses after different heat treatment

表 1 TeO₂-Nb₂O₅-P₂O₅ 系统玻璃的部分性能
Table 1 Some properties of TeO₂-Nb₂O₅-P₂O₅ glasses

Glass composition /%	Transition temp. /°C	Crystallization temp. /°C	Acid resistance /%	Refractive index
85TeO ₂ -10Nb ₂ O ₅ -5P ₂ O ₅	406	489	4.3	1.78
85TeO ₂ -8Nb ₂ O ₅ -7P ₂ O ₅	394	494	6.6	1.70
80TeO ₂ -15Nb ₂ O ₅ -5P ₂ O ₅	425	622	4.5	1.88
80TeO ₂ -3Nb ₂ O ₅ -17P ₂ O ₅	407	-	6.5	1.65

结构的稳定性有所提高; 表 1 给出了 TeO₂-Nb₂O₅-P₂O₅ 系统玻璃的部分理化性能。根据玻璃的耐酸化学稳定性, 在 80 °C 耐酸侵蚀 6 h 后仍保持较小的失重, 玻璃中 Nb₂O₅ 和 TeO₂ 总量的增加有利于提高其化学稳定性。而对于 80TeO₂-3Nb₂O₅-17P₂O₅ 玻璃, 在其 DTA 谱中已看不到明显的析晶峰, 500 °C 热处理后在其 XRD 谱中仍未见晶体析出, 表明玻璃的析晶倾向被抑制; 但是 P₂O₅ 含量的增高也会降低玻璃的化学稳定性, 其吸潮倾向增加。因此, 使 TeO₂、Nb₂O₅ 和 P₂O₅ 的相对含量适当, 对于获得具有优良的结构和化学稳定性的玻璃材料是极为重要的。

图 4 为 TeO₂-Nb₂O₅-P₂O₅ 系统玻璃的 Raman 谱图。图中 435 cm⁻¹ 为 Te-O-Te 键的振动谱带, 632-648 cm⁻¹ 为 [TeO₄] 双三角锥体中 Te-O_{ax} 的伸缩振动带, 772 cm⁻¹ 为 [TeO₃] 三角锥体中 Te-O 的伸缩振动带^[8-10]。从图 4 可以看出, 在 85TeO₂-10Nb₂O₅-5P₂O₅ 玻璃中, TeO₂ 主要以 [TeO₄] 双三角锥体的形式存在, Nb₂O₅ 和 P₂O₅ 提供了部分 O²⁻ 诱使少数 Te⁴⁺ 以 [TeO₃] 三角锥体的形式存在, [TeO₄] 和 [TeO₃] 以共顶甚至共棱的形式连接成碲氧链状网络, 而 Nb⁵⁺ 则主要进行碲氧链间连接。这种网络结构链状连接形式和结构单元共棱, 可能使其网络结构稳定性较差。当 Nb₂O₅ 含量升至 15% 时, Raman 光谱中的相对强度比 [TeO₄]/[TeO₃] 由原来的 2.4 降至 2.1, 说明 Nb₂O₅ 提供了更多的 O²⁻ 使 [TeO₃] 的数量增加; 与此同时, 在 880 cm⁻¹ 附近存在一个较弱的振动谱带, 并随着 Nb₂O₅ 引入量的增加而有所增强; 该位置的振动谱带属于 [NbO₄] 四面体中的 Nb-O 振动谱带^[8], 说明少量的 Nb⁵⁺ 能以 [NbO₄] 四面体的形式参加碲氧网络的构建, 但大部分仍以 [NbO₆] 八面体的形式进行碲氧链间连接; 关于铌碲酸盐玻璃的一些研究报道证实了这种铌氧网络结构单元的存在^[11,12]; 此时, Nb⁵⁺ 对碲氧链间连接的加强及网络结构单元的多样性有利于玻璃网络结构稳定性的提高, 而 Nb₂Te₄O₁₃ 晶体的析出也表征了玻璃网络结构均匀性的提高。

而在 80TeO₂-3Nb₂O₅-17P₂O₅ 玻璃中, [TeO₄]

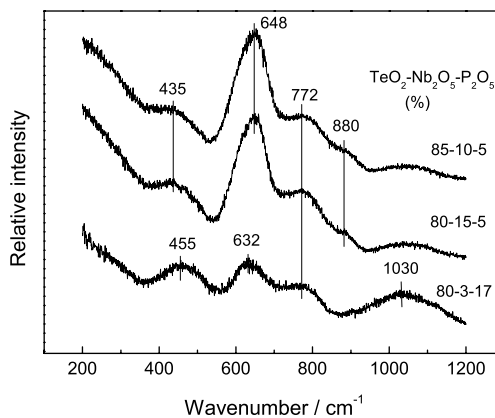


图 4 TeO₂-Nb₂O₅-P₂O₅ 系统玻璃的 Raman 谱图
Fig.4 Raman spectra of TeO₂-Nb₂O₅-P₂O₅ glasses

双三角锥体的 Te-O_{ax} 振动谱带进一步削弱, 其相对强度比 [TeO₄]/[TeO₃] 进一步降低至 1.7, 说明 P₂O₅ 的引入使更多的 Te⁴⁺ 以 [TeO₃] 三角锥体的形式存在; 不过 772 cm⁻¹ 附近的谱带相对增强也可能与 P-O-P 伸缩振动有关。与此同时, 在 455 cm⁻¹ 和 1030 cm⁻¹ 附近分别出现两个谱带, 其中 455 cm⁻¹ 谱带实际上是 Te-O-Te 振动与 [PO₄] 四面体中 O-P-O 弯曲振动的简并谱带, 而 1030 cm⁻¹ 则属 [PO₄] 四面体、[PO₃] 基团中的 O-P-O 对称伸缩振动^[13,14], 表明此时 P₂O₅ 已经以网络形成体的形式大量参与玻璃网络的构建, 玻璃网络结构单元的进一步多样性有利于玻璃网络的稳定和对析晶倾向的抑制。

2.3 TeO₂-Nb₂O₅-P₂O₅ 系统玻璃的性能

表 1 也给出了 TeO₂-Nb₂O₅-P₂O₅ 系统玻璃的玻璃转变温度、析晶开始温度和折射率值, 表 2 则给出了目前部分商品化模压成型玻璃产品的相应性能。可以看出, 在 TeO₂、P₂O₅ 含量较高的系统中, 其玻璃转变温度均较低, 折射率范围为 1.65-1.78。而对于 Nb₂O₅ 含量较高的玻璃, 尽管其转变温度分别提高至 374 °C 和 425 °C, 但其析晶倾向被明显抑制, 且折射率值提高至 1.88, 表现出优良的综合品质; 说明引入具有较高分子折射度的 Nb₂O₅ 不仅通过加强碲氧链间的连接发挥了稳定玻璃网络结构的作用, 还与 TeO₂

表 2 部分商品化模压成型光学玻璃的性质

Table 2 Some properties of commercial mold making glasses for aspheric lens

Model	L-NBH54	L-LAM72	L-BAL35	S-FPL51	S-FPL53
Transition temp./ $^{\circ}\text{C}$	547	533	489	458	426
Refractive index	1.90	1.73	1.59	1.50	1.44

一起提高了玻璃的折射率。根据目前报道的一些模压玻璃材料性能数据, 磷酸盐、硼硅酸盐系统玻璃的玻璃转变温度多在 370–520 $^{\circ}\text{C}$, 折射率值在 1.52–1.72; 在硼酸盐玻璃中引入一些重金属离子可使其折射率提高到 1.82–1.86, 但其玻璃转变温度也相应提高到 630 $^{\circ}\text{C}$ 左右。与之相比, $\text{TeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5$ 系统玻璃更有利于非球面镜模压制造, 并具有碲酸盐系统玻璃优良的红外光透过特性。

3 结 论

$\text{TeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5$ 系统在富碲区域具有良好的玻璃形成能力和耐酸化学稳定性, TeO_2 主要起构建碲氧链状玻璃网络作用, P_2O_5 和少量的 Nb_2O_5 也以网络结构单元的形式共同参与玻璃网络骨架的构成, 其余的 Nb^{5+} 以网络外离子的形式实现碲氧链间的连接, 结构单元的多样性有效地提高了玻璃网络结构的稳定性, 使玻璃析晶倾向被抑制。该系统玻璃的转变温度与常见的一些磷酸盐系统模压玻璃大致相近, 而折射率则大幅度提高。

参 考 文 献

- 1 K.Masahide, Transferability of glass lens molding, SPIE, **6149**, 61490M(2006)
- 2 J.Deegan, Glass molding makes aspheric lenses a practical choice, Photonics Spec., **41**(8), 72(2007)
- 3 A.Y.Yi, C.Huang, F.Klocke, C.Brecher, G.Pongs, M.Winterschladen, A.Demmer, S.Lange, T.Bergs, M.Merz, F.Niehaus, Development of a compression molding process for three-dimensional tailored free-form glass optics, Appl. Opt., **45**(25), 6511(2006)
- 4 W.Liang, J.Cheng, New phosphate glass for precision molding, Am. Ceram. Soc. Bull., **80**(3), 62(2001)
- 5 Y.Kasuga, G.Suu, Optical glass, perform for precision press molding and its manufacturing method, and optical element and its manufacturing method, JP2005206427A(2005)
- 6 K.Hayashi, Optical glass, perform for precise press-molding and production method therefor, and optical element and production method therefore, JP2005263570A(2005)
- 7 LUO Liqing, LIN Jian, HUANG Wenhai, WANG Haiibo, Optical performance of $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-TeO}_2$ base glass, Photoelectronic Technology, **24**(4), 223(2004)
(罗丽庆, 林 健, 黄文, 王海波, 碲铌基玻璃光学透过性能, 光电电子技术, **24**(4), 223(2004))
- 8 J.Lin, W.H.Huang, Z.R.Sun, C.S.Ray, D.E.Day, Structure and non-linear optical performance of $\text{TeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-ZnO}$ glasses, J. Non-Cryst. Solids, **336**, 189(2004)
- 9 B.V.R.Chowdari, P.P.Kumari, Studies on $\text{Ag}_2\text{O.M}_x\text{O}_y.\text{TeO}_2$ ($\text{M}_x\text{O}_y=\text{WO}_3, \text{MoO}_3, \text{P}_2\text{O}_5$ and B_2O_3) ionic conducting glasses, Solid State Ionics, **113-115**, 665(1998)
- 10 K.Muruganandam, M.Seshasayee, Structural study of $\text{LiPO}_3\text{-TeO}_2$ glasses, J. Non-Cryst. Solids, **222**, 131(1997)
- 11 U.Hoppe, E.Yousef, C.Russel, J.Neuefeind, A.C.Hannon, Structure of zinc and niobium tellurite glasses by neutron and X-ray diffraction, J. Phys: Condensed Matter, **16**, 1645(2004)
- 12 M.M.Ahmad, E.S.Yousef, E.S.Moustafa, Dielectric properties of the ternary $\text{TeO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{ZnO}$ glasses, Physica B, **371**, 74(2006)
- 13 O.Coazar, D.A.Magdas, L.Nasdala, I.Ardelean, G.Damain, Raman spectroscopic study of some lead phosphate glasses with tungsten ions, J. Non-Cryst. Solids, **352**, 3121(2006)
- 14 M.A.Karakassides, A.Saranti, I.Koutselas, Preparation and structural study of binary phosphate glasses with high calcium and/or magnesium content, J. Non-Cryst. Solids, **347**, 69(2004)