

氧化钇对CaO-BaO-Al₂O₃-SiO₂-GeO₂系玻璃结构与性能的影响

肖卓豪, 左成钢, 朱立刚, 陈媛媛, 卢安贤

- (1. 中南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410083;
2. 中南大学 有色金属材料科学与工程教育部重点实验室, 长沙 410083)

摘 要: 采用传统熔体冷却法制备氧化钇含量为 0~6.84%(摩尔分数)系列的多元锗酸盐玻璃, 研究氧化钇含量对CaO-BaO-Al₂O₃-SiO₂-GeO₂玻璃系统的性能与结构的影响。结果表明: 该系统玻璃的密度、玻璃转变温度和热膨胀系数随氧化钇含量的增加而升高, 玻璃的化学稳定性随氧化钇含量的增加而下降; 在玻璃中加入 1.80%氧化钇后, 玻璃的抗弯强度值由 53.52 MPa增至 109.65 MPa; 继续增大氧化钇的含量至 6.84%时, 玻璃的抗弯强度维持在 110 MPa左右; 氧化钇的加入减少玻璃网络结构中非桥氧数量, 使孤立的岛状网络单元重新聚合, 增强玻璃的网络结构。同时, 由于玻璃网络结构的变化, 减少羟基的形成几率, 降低玻璃中羟基的含量。

关键词: 锗酸盐玻璃; 氧化钇; 抗弯强度; 结构

中图分类号: TB 321

文献标识码: A

Effects of yttria on structure and properties of CaO-BaO-Al₂O₃-SiO₂-GeO₂ glasses

XIAO Zhuo-hao, ZUO Cheng-gang, ZHU Li-gang, CHEN Yuan-yuan, LU An-xian

- (1. School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China;
2. Key Laboratory of Non-ferrous Materials Science and Engineering, Ministry of Education, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Germanate glasses in CaO-BaO-Al₂O₃-SiO₂-GeO₂ system with the yttria contents of 0~6.84% (mole fraction) were prepared by conventional melt quenching technique. The effects of yttria contents on structure and properties of the glass system were investigated. The results show that the density of glass, glass transition temperature and thermal expansion coefficient increase with the increase of yttria content, and the chemical durability decreases with the increase of yttria content. The bend strength of glass increases from 53.52 MPa to 109.65 MPa when 1.80% Y₂O₃ (mole fraction) is added into glass. However, with the content of yttria further increases to 6.84%, the bend strength is suspended about 110 MPa. Y₂O₃ acting as network modifiers in the structure and makes the island-shape network unit repolymerization by the bonding of Ge-O-Y because of the decrease of non-bridge oxygens (NBOs) and strengthening of glass network structure. At the same time, the change of glass network structure reduces the formation probability of hydroxy, so the content of hydroxy in germanate glass decreases.

Key words: germanate glass; yttria; bend strength; structure

锗酸盐玻璃是一类重要的光学玻璃, 在光学系统中具有广泛的应用前景。由于锗酸盐玻璃相对于其他透红外材料具有制备简单、成型容易、化学稳定性好、

抗热震性能优良、红外透过波段宽以及透过率高等优点而在低损耗光纤、红外监视、红外摄影和红外跟踪等领域广泛使用, 尤其在红外火炮控制系统和红外航

空摄影系统中有着不可替代的作用^[1-5]。随着人们对红外探测领域研究的不断深入, 锆酸盐玻璃性能的研究与组成配方优化已成为材料研究领域的新热点。

锆酸盐玻璃有着优秀的光学性能, 但由于其相对较弱的Ge—O键使得玻璃的力学性能如抗弯强度与弹性模量等比硅酸盐玻璃差很多, 这严重限制了锆酸盐玻璃的应用领域^[6-10]。为了提高锆酸盐玻璃的力学性能, 研究者通过多种途径研究了不同组成与工艺条件对锆酸盐玻璃力学性能的影响^[4, 11-13]。采用适当的热处理工艺使玻璃微晶化是提高大部分玻璃力学性能的有效方法。然而, 玻璃基体中即使存在纳米级晶粒, 若晶相的折射率与母体玻璃折射率不一样, 也将一定程度上影响玻璃的光学性能, 降低玻璃的光学透过率。此外, 锆酸盐玻璃极易发生表面析晶, 高温热处理时形成的表面析晶层所导致的玻璃失透会严重影响玻璃的实际应用^[4-5]。因此, 在实际中很难通过微晶化途径使锆酸盐玻璃在不影响光学性能的基础上提高其力学性能。

氧化钇常被用作改善玻璃某些性能的有效添加剂, 应用相当广泛^[14-17]。研究表明: 在硅酸盐、硼酸盐以及磷酸盐等系统中, 玻璃的密度、折射率、热膨胀系数、显微硬度和抗弯强度等性能指标随氧化钇的加入而增加, 而熔制温度和粘度则随着氧化钇的加入而降低^[15, 18-21]。然而, 氧化钇对锆酸盐玻璃结构与性能的影响尚未见报道。

本研究以氧化钇含量为 0~6.84%(摩尔分数)的多元锆酸盐玻璃系统为研究对象, 通过研究分析氧化钇对锆酸盐玻璃结构与性能的影响来优化锆酸盐玻璃的组成配方, 旨在不降低锆酸盐玻璃光学性能的基础上显著提高其力学性能。

1 实验

1.1 玻璃制备与热处理

以CaO-BaO-Al₂O₃-SiO₂-GeO₂多元锆酸盐玻璃系

统为研究对象, 氧化钇的含量从 0 增加到 6.84%(摩尔分数), 同时CaO、BaO、Al₂O₃、SiO₂和GeO₂各自的摩尔分数等比例减少, 其具体组成如表 1 所列。GeO₂采用云南鑫园锆业有限公司的 5 N试剂为原料, Y₂O₃采用湖南稀土所的 5 N试剂为原料, 其他的均采用分析纯试剂。将所选择的原料过 149 μm孔径筛后, 按上述组成计算配方并准确称取各物质共 100 g, 混合均匀后置于高速行星球磨机上球磨 10 h, 然后将球磨好的混合料装入氧化铝坩埚, 放入硅钼棒电炉中升温至 1 580 ℃保温 3 h后, 将玻璃液倒入预热的铸铁模具中成型, 随后放入马弗炉中于 680 ℃下退火, 保温 2 h后, 关闭马弗炉电源, 样品随炉冷却。为减少玻璃的缺陷, 提高玻璃的均匀性, 将所制备的玻璃重熔 2~3 次, 得到无可见气泡与明显条纹的玻璃。

1.2 性能测试

将样品加工成 5 mm×5 mm×20 mm的块状, 利用阿基米德法测试其室温密度。所测试的密度均取 3 次测量的平均值, 测量误差控制在±5 mg/cm³之内。

在NETZSCH-STA-449C型热分析仪上进行玻璃试样的差热分析(Differential thermal analysis, DSC)测试。测试气氛为氩气, 升温速率为 10 ℃/min, 测试温度范围为 25~1 200 ℃。通过DSC曲线得到玻璃试样的转变温度(θ_g)和析晶峰值温度(θ_c), 测量误差为±3 ℃。

试样的热膨胀系数测试在TAS100 型热分析仪上进行, 升温速率为 10 ℃/min, 测试温度范围为 25~400 ℃。试样尺寸为 5 mm×5 mm×20 mm, 通过切割、研磨与抛光处理以保证 5 mm×5 mm的两个端面平行。热膨胀系数的测量误差为±3×10⁻⁷ ℃⁻¹。

玻璃试样的化学稳定性通过在室温下测定其在氢氟酸中的质量损失来比较。试样尺寸为 5 mm×5 mm×20 mm, 氢氟酸的体积分数为 1%, 每个试样在测试前均在去离子水中清洗干净并风干, 试样分别在 50 mL 氢氟酸中浸泡 24 h, 在浸泡过程中保持氢氟酸溶液静止。在精密光电天平上称取试样质量, 测量精度为±0.1 mg。

表 1 玻璃的氧化物组成

Table 1 Chemical composition of glasses

Sample No.	Mass fraction/%						Mole fraction/%					
	CaO	BaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	GeO ₂	Y ₂ O ₃	CaO	BaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	GeO ₂	Y ₂ O ₃
1	11.50	6.50	7.50	24.50	50.00	0	16.99	3.51	6.10	33.79	39.61	0.00
2	10.95	6.19	7.14	23.33	47.62	4.76	16.69	3.45	5.99	33.18	38.90	1.80
3	10.45	5.91	6.82	22.27	45.45	9.09	16.39	3.39	5.88	32.59	38.21	3.54
4	10.00	5.65	6.52	21.30	43.48	13.04	16.11	3.33	5.78	32.02	37.55	5.22
5	9.58	5.42	6.25	20.42	41.67	16.67	15.83	3.27	5.68	31.48	36.90	6.84

抗弯强度的测试采用三点抗弯法, 试样尺寸为 5 mm×5 mm×35 mm, 尺寸精度控制在±0.02 mm, 测试设备为万能电子测试仪(型号为 CSS—44100, 长春产), 测试时跨距为 25 mm, 每个试样抗弯强度的数据取自 6 次实验的平均值, 测量误差为±2%。

为对比添加氧化钇后玻璃试样红外透过率的变化, 分别测试了不含氧化钇和氧化钇含量为 3.54%的试样 1 和 3 在可见光区至中红外区的透过率。测试样品分 3 次在日本日立U-3310 型紫外可见光谱仪、美国Perkin-Elmer公司Lanbda 900UV/VIS/NIR光谱仪以及Thermo Nicolet公司生产的Nexus FT-IR光谱仪上测试以获得 0.2~6 μm波段范围的透过光谱。所用试样采用低速金刚石切片机切割成 15 mm×15 mm×2.5 mm 块状, 然后分别采用 240[#]、600[#]、800[#] SiC砂纸磨平, 再用 0.06 μm氧化铈泥浆进行抛光处理, 最终获得具有光学镜面效果的试样。

1.3 傅里叶红外光谱测试

将试样磨成粉末经 149 μm孔径筛后, 与KBr一起

压制成饼状。测试设备为Nicolet Nexus型红外测试仪, 测试分辨率为 2 cm⁻¹, 测试波段为 400~4 000 cm⁻¹的红外区域。

2 结果与分析

所研究的 5 个不同氧化钇含量玻璃试样的物理性能指标列于表 2 中。由表 2 中可看出, 试样DSC测试所得的玻璃转变温度(θ_g)变化范围为 714~792 °C, 析晶峰值温度(θ_x)变化范围为 1 021~1 036 °C。图 1 所示为氧化钇含量对玻璃转变温度与析晶峰值温度的影响。从图 1 可以看出, 玻璃的转变温度随着氧化钇含量增加而稳定上升, 而析晶峰值温度与氧化钇含量的关系变化不很明显。

玻璃中氧化钇含量与玻璃热膨胀系数和密度的关系如图 2 所示。由图 2 可看出, 当试样中不含氧化钇时, 玻璃的热膨胀系数仅为 44.81×10⁻⁷ °C⁻¹; 当氧化钇含量从 1.80%增至 6.84%时, 试样的热膨胀系数从

表 2 不同氧化钇含量锗酸盐玻璃的物理性能

Table 2 Physical properties of germanate glass with different Y₂O₃ contents

Sample No.	$\theta_g/^\circ\text{C}$	$\theta_x/^\circ\text{C}$	Thermal expansion coefficient/ $10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$	Density/($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	Bend strength/MPa	Mass loss/%
1	714	1 021	44.81	3.254	53.52	1.118
2	744	1 026	50.29	3.311	109.65	1.535
3	763	1 025	52.74	3.424	115.12	2.128
4	789	1 026	56.38	3.475	108.20	2.417
5	792	1 036	61.13	3.547	115.36	2.636

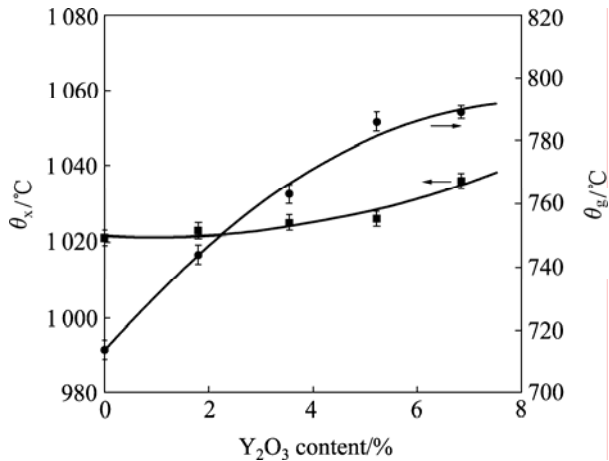


图 1 氧化钇含量与玻璃转变温度和析晶峰值温度的关系
Fig.1 Relationships among Y₂O₃ content and θ_g , θ_x of multi-component germanate glass

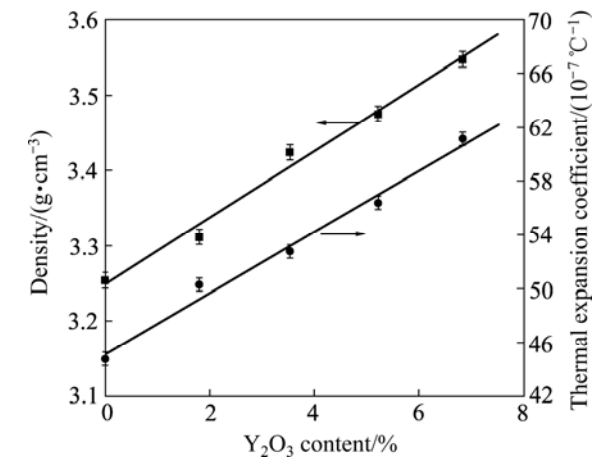


图 2 氧化钇含量与玻璃密度和热膨胀系数的关系
Fig.2 Relationships among Y₂O₃ content and density and thermal expansion coefficient of multi-component germanate glass

$50.29 \times 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ 增加到 $61.13 \times 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$; 氧化钇的加入与增加使得玻璃试样的热膨胀系数呈直线增加(见图 2(a)), 同时使密度迅速升高(见图 2(b))。试样的抗弯强度随氧化钇含量的变化如图 3 所示。由图 3 可看出, 1.80% 氧化钇的加入使得玻璃的抗弯强度急剧上升, 从 53.52 MPa 升高到 109.65 MPa; 进一步增加氧化钇的含量, 玻璃的抗弯强度在 110 MPa 附近波动, 变化幅度不大。图 4 所示为试样在 1% HF 中浸泡 24 h 后所减少的质量损失与氧化钇含量的关系。由图 4 可看出, 试样的质量损失随氧化钇含量的增加快速增加, 表明玻璃的化学稳定性随氧化钇含量的增加而下降。

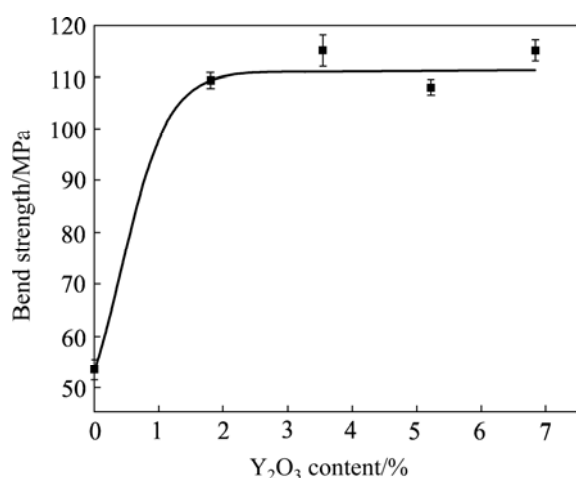


图 3 锆酸盐玻璃中氧化钇含量与玻璃抗弯强度的关系

Fig.3 Relationship between Y₂O₃ content and bend strength of multi-component germanate glass

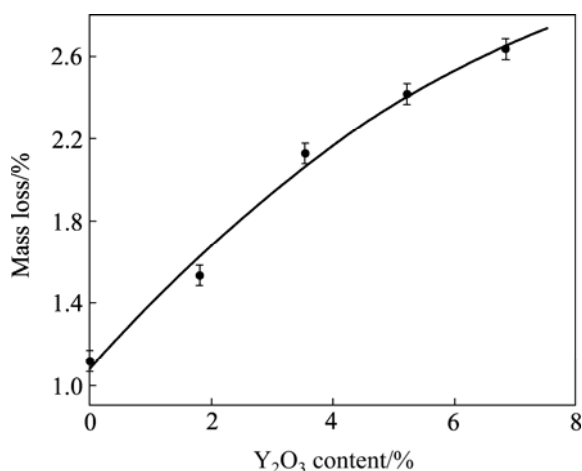


图 4 氧化钇含量对玻璃在 1% HF 酸中浸泡 24 h 后质量损失的影响

Fig.4 Effect of Y₂O₃ content on mass loss of multi-component germanate glasses by immersing in 1% HF for 24 h

3 讨论

3.1 氧化钇的致密化行为

一般来说, 玻璃的密度主要取决于组成玻璃的各组分氧化物的分子量及其含量。氧化钇的加入使得 CaO-BaO-Al₂O₃-SiO₂-GeO₂ 玻璃的密度稳定增加, 这自然和氧化钇的分子量比玻璃中主要组分(氧化锆和氧化硅)的分子量大有关。然而, 若只考虑引入氧化钇在分子量上的差距, 玻璃的密度并不会呈现如此大的增幅, 玻璃密度的大幅增加还和氧化钇所具有的独特晶体结构有关^[16]。图 5 所示为氧化钇晶体的空位缺陷。由图 5 可看出, 由于氧化钇晶体中存在空位缺陷, 当氧化钇加入到玻璃组成中时, 玻璃中其他组分的离子就会进入氧化钇晶体的空位缺陷, 从而使得玻璃结构中原子排列更加紧凑, 导致玻璃的密度增加。因此, 在 CaO-BaO-Al₂O₃-SiO₂-GeO₂ 多元锆酸盐玻璃中, 加入氧化钇后玻璃密度的增大应当是以上两种因素综合作用的结果, 这和氧化钇对其他体系玻璃密度的影响相一致^[16, 20, 22]。

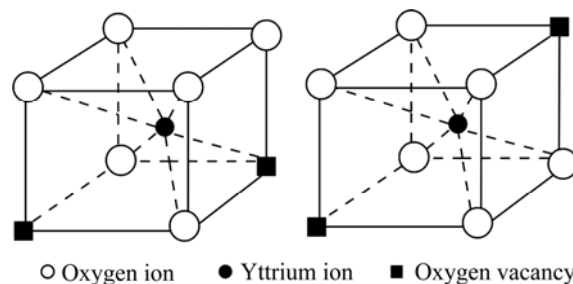


图 5 氧化钇晶体的两种空位缺陷

Fig.5 Two kinds of vacancy defects in structure of Y₂O₃ crystalline

3.2 玻璃的热学性能

玻璃的转变温度主要受玻璃网络结构的连接强度所影响^[23]。由于锆酸盐玻璃 Ge—O 键相对较弱(330 kJ/mol)^[24], 因此, 其转变温度一般比硅酸盐玻璃的转变温度要低。本研究中锆酸盐玻璃的转变温度要比文献[4, 25–28]所报道的高得多, 这主要是由于大量氧化硅被引入到锆酸盐玻璃中所致。由于硅原子与锆原子的电子结构相似, 在锆酸盐玻璃中, 硅原子可以替代锆原子的位置^[29], 从而在玻璃网络中形成硅氧四面体与锆氧四面体相互连接的结构。由于 Si—O 键的键强相对较大(400 kJ/mol)^[24], 因此含硅的锆酸盐玻璃的网络结构得到加强, 玻璃的转变温度升高^[30]。

从图 1 与表 2 中可以看出, 含硅锆酸盐玻璃的转变温度随氧化钇含量的增加而升高, 这说明玻璃的网络结构在加入氧化钇之后得到了加强。一般认为, 氧化钇在玻璃结构中是以网络修饰体形式存在的, 本研究中玻璃的转变温度随稀土氧化钇含量的增加而迅速升高, 这说明氧化钇在该系统锆酸盐玻璃中具有调节玻璃网络结构的作用。其具体的调节机理, 作者认为可能有两种方式: 第一种可能的形式是与玻璃结构中的 Al^{3+} 位置互换。众所周知, Al^{3+} 在硅酸盐玻璃中能够以 $[\text{AlO}_6]$ 八面体的形式作为网络形成体存在, 由于锆酸盐与硅酸盐结构的相似性, 可以想象 Al^{3+} 在锆酸盐玻璃中也可能以 $[\text{AlO}_6]$ 八面体的形式存在。当适量的氧化钇加入到玻璃组成中, 钇离子与铝离子一样以八面体的形式存在或替换 $[\text{AlO}_6]$ 八面体中的铝离子^[31], 形成玻璃的网络结构, 因此玻璃的结构得以加强, 转变温度得以升高; 第二种可能是由于氧化钇的加入使得锆酸盐玻璃的网络结构得以重新排列。由于碱金属氧化物和碱土金属氧化物在玻璃结构中是以网络修饰体的形式存在的, 碱土金属氧化物 BaO 与 CaO 等的加入将使锆酸盐玻璃的网络结构发生微观分解, 形成非桥氧富集区, 这些非桥氧富集区连续存在于网络结构中, 导致玻璃网络的破坏。当稀土氧化钇加入到玻璃组成中后, 玻璃的网络结构重新排列, 锆富集区与非桥氧富集区中的原子发生迁移, 导致非桥氧数量减少, 玻璃网络结构加强, 从而使玻璃的转变温度升高。

稀土氧化钇含量的增加导致玻璃的转变温度大幅上升, 但玻璃的析晶峰值温度并没有随氧化钇含量的增加而明显升高, 仅有微小的变化, 这说明氧化钇的引入并没有明显地引起玻璃中晶相的变化。

玻璃的热膨胀系数随组成中氧化钇含量的增加而快速增大, 这与HYATT等^[20]所报道的一致。由于钇离子半径(89 pm)比锆离子半径(53 pm)要大得多, 当氧化钇加入后, 大离子必然会在一定程度上引起玻璃网络结构的畸变, 在热能的作用下, 畸变的网络结构更容易振动, 因此玻璃的膨胀系数增大。

3.3 玻璃的化学稳定性

曾有文献报道, 氧化钇含量为 25%~55%的钇铝硅酸盐玻璃在 HCl 溶液中的溶解速度随氧化钇含量的增加而迅速增加^[20]。本研究中玻璃在 1% HF 中浸泡 24 h 后的质量损失率变化范围为 1.1%~2.6%。从图 4 中可以看出, 氧化钇的加入使得玻璃的质量损失率显著增加, 这表明玻璃的化学稳定性随氧化钇的增加而变差。研究表明, 玻璃的化学稳定性主要取决于组分氧化物

的热力学活度(Thermodynamic activity)及其在溶液中的稳定性^[32]。由于氧化钇能够溶解于无机酸, 因此其化学稳定性明显低于氧化锆与氧化硅的。另一方面, 由于钇离子大的离子半径所带来的玻璃网络扩张效应使得氢氟酸溶液中的 H^+ 更容易进入玻璃的网络空隙中。

3.4 玻璃的力学性能

稀土氧化物往往在提高玻璃的某些性能方面具有独特的能力。图 3 中玻璃的抗弯强度随氧化钇的加入而急剧上升, 这说明由于稀土氧化钇的加入而使得多元锆酸盐玻璃的结构发生了显著的变化。氧化钇在化学性能与微观结构上和氧化硅相似, 在锆酸盐玻璃中网络结构的基本单元是 $[\text{GeO}_4]$ 四面体。当碱金属与碱土金属等网络修饰体加入到玻璃组成中后, 由于过剩氧原子的存在迫使玻璃的网络结构随着玻璃组成的变化而相应变化。过剩的氧原子使得玻璃结构中的桥氧键断裂生成非桥氧(NBOs)。本研究中, 玻璃试样 1 中存在的网络修饰体离子(Ca^{2+} 和 Ba^{2+} 等)造成玻璃结构中生成大量的非桥氧, 这些非桥氧的存在显著降低了玻璃的抗弯强度(仅为 53.52 MPa)。稀土氧化钇的加入促使玻璃的网络结构发生变化, 所生成的 $\text{Ge}-\text{O}-\text{Y}$ 化学键将玻璃中孤立岛状网络单元重新连接, 改善了玻璃的网络结构, 从而玻璃的抗弯强度显著提高至 109.65 MPa。当进一步增加氧化钇的含量时, 由于可供调整的非桥氧数量减少, 因此玻璃的抗弯强度变化不大。

研究表明, 通过改变锆酸盐玻璃的氧化物组成, 调整玻璃中网络修饰体的含量可以使玻璃的物理性能在常温常压下发生异常变化, 这种变化一般认为是由于锆酸盐玻璃中锆的配位数变化引起的, 通常称为锆反常(Germanate anomaly)效应^[33-39]。WITKOWSKA等^[36]采用EXAFS方法确认重金属氧化物玻璃中存在高配位锆。WANG等^[39]通过XANES方法也发现, 某些锆酸盐玻璃中存在高配位锆。本研究中锆酸盐玻璃的抗弯强度随氧化钇的加入而急剧升高也可能与玻璃网络结构中锆原子的配位状态变化所导致的非桥氧减少有关, 其具体的机理有待进一步研究。

表 3 所列为所制备锆酸盐玻璃与目前几种商用透红外光学玻璃的抗弯强度。由表 3 可看出, 所制备的锆酸盐玻璃具有较高的抗弯强度。没有掺杂稀土氧化物的锆酸盐玻璃与美国康宁公司牌号为 9754 的锆酸盐玻璃强度相当, 添加稀土氧化钇后, 玻璃的强度已远远大于目前常用的商用透红外光学玻璃。

表 3 所制备的玻璃与几种商用透红外光学玻璃的抗弯强

度

Table 3 Bend strengths of glass prepared and several commercial infrared optical glasses

Trademark	Main composition	Bend strength/ MPa	Reference
Corning 9754	R ₂ O-Al ₂ O ₃ -GeO ₂	44	[40–41]
Pyrex 7740	R ₂ O-B ₂ O ₃ -SiO ₂	69	[42]
AMTIR-1	Ge ₃₃ As ₁₂ Se ₅₅	19	[43]
Corning 7940	Fused silica /SiO ₂	50	[43–44]
		54	
	CaO-BaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ -GeO ₂	54	
Glass sample	CaO-BaO-Y ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃ -SiO ₂ -GeO ₂	About 110	

3.5 傅里叶红外光谱与玻璃红外透过率分析

图 6 所示为玻璃试样在 400~1 200 cm⁻¹区域的傅里叶红外光谱曲线。其中 953 cm⁻¹处的吸收峰归结于玻璃中Si—O—Si的对称伸缩振动; 500~900 cm⁻¹区域是Ge—O—Ge与O—Ge—O伸缩与变形振动的激活区^[45], 其中各吸收峰的具体归宿仍然存在较大争议。WANG等^[25]认为 800~900 cm⁻¹区域的吸收应归属于[GeO₄]的反对称振动吸收模式。RACHKOVSKAYA等^[46]认为, 锗酸盐玻璃中 880 cm⁻¹与 720 cm⁻¹附近的红外吸收分别归属于四配位锗与六配位锗的振动。SIMON等^[45]则认为锗酸盐玻璃在 750 cm⁻¹处的吸收表明锗氧八面体(六配位)的存在。综上所述, 锗酸盐玻璃中相对较高频率区域(800~900 cm⁻¹)的吸收峰一般认为是低配位锗相关的振动, 而较低频率区域(700~750 cm⁻¹)的吸收峰则是高配位锗相关的振动。本研究中, Ge—O振动吸收的主要区域为 800~850 cm⁻¹, 该区域的吸收峰应当是玻璃中四配位与六配位锗振动吸收的叠加所产生。从图 6 中可以看出, 随氧化钇含量的增加, 一方面振动峰的中心位置由 852 cm⁻¹向 811 cm⁻¹移动, 这表明玻璃中低配位锗含量不断减少而高配位锗的比例相对增多。同时, 峰的吸收强度呈增强的趋势, 说明玻璃中Ge—O的绝对数量在逐渐增多, 这是由于随着锗由低配位向高配位转变, 在锗原子总数不变的情况下, Ge—O的数量必然增多。因此, 图中 852 cm⁻¹处的吸收峰随氧化钇含量增加不断向 811 cm⁻¹转移表明玻璃中低配位锗不断向高配位锗转化, 这与RACHKOVSKAYA所推测的一致。

在 500~700 cm⁻¹区域的低频区具有两个明显的吸收峰, 其中 613 cm⁻¹归属于Ge—O—Ge的对称振动吸

收^[47]。该峰的吸收强度随氧化钇含量增加而减弱, 这可能与Ge—O—Ge的断裂与Ge—O—Y的形成有关。当往玻璃组成中加入氧化钇后, 在 669 cm⁻¹处出现了一个明显的新吸收峰, 且其强度随氧化钇的含量增加而增强, 在相关文献中尚未发现有类似吸收峰的报道, 从玻璃组成的变化以及以上关于非桥氧数量的变化来看, 该吸收峰可能是Ge—O—Y的形成所导致的振动吸收。

图 7 所示为玻璃试样掺氧化钇前后在 0.3~5.0 μm波段范围红外透过率曲线。从图 7 中可看出, 往锗酸盐玻璃中掺入 3.54% 氧化钇后, 除在 3.0 μm 附近的羟基吸收峰有一定程度的变弱外, 玻璃在红外区域的透过率曲线基本没有变化。这表明氧化钇在增加玻璃强度的同时也在一定程度上减少了玻璃中羟基的含

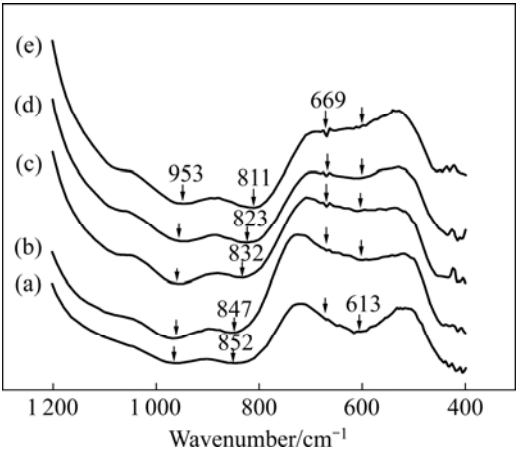


图 6 玻璃试样在 400~1 200 cm⁻¹区域的红外透过光谱
Fig.6 FTIR spectra of glass samples: (a) Sample 1; (b) Sample 2; (c) Sample 3; (d) Sample 4; (e) Sample 5

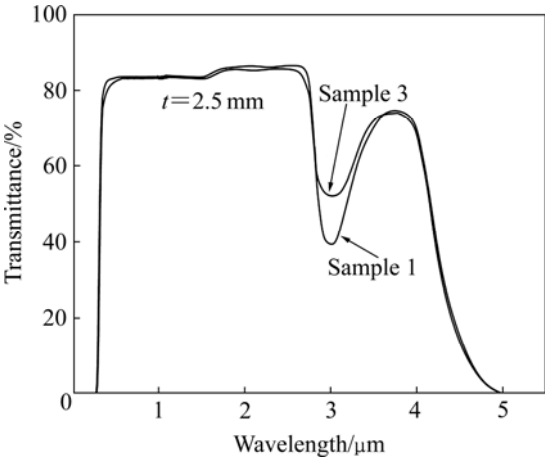


图 7 玻璃试样 1 与 3 在 0.3~5.0 μm 波段范围的红外透过率
Fig.7 Infrared transmittances of germanate glass samples 1 and 3

量。从对玻璃强度和结构的分析中可以得知, 玻璃中

羟基的减少是由于氧化钇添加后玻璃网络结构中非桥氧的比例减少,从而与氢原子成键形成羟基的几率减少的缘故。

4 结论

1) CaO-BaO-Al₂O₃-SiO₂-GeO₂系统玻璃随氧化钇的加入及其含量的增加,玻璃的密度、转变温度、析晶峰值温度和热膨胀系数增加,而化学稳定性下降。

2) 氧化钇的加入能够显著提高锗酸盐玻璃的抗弯强度,当玻璃中氧化钇含量为 1.80%时,玻璃的抗弯强度从 53.52 MPa 升高至 109.65 MPa;继续增加氧化钇的含量至 6.84%,玻璃的抗弯强度维持在 110 MPa 左右。

3) 锗酸盐玻璃中氧化钇的加入减少了玻璃网络结构中非桥氧数量,使孤立的岛状网络单元重新聚合,对玻璃的网络结构有显著的增强作用;同时能在一定程度上降低与氢原子键合形成羟基的几率,降低玻璃中羟基的含量。

REFERENCES

- [1] 曹国喜, 胡和方, 干福熹. BaF₂替代BaO对钡镓锗酸盐玻璃光学性质的影响[J]. 光学学报, 2005, 25(1): 72-76.
CAO Guo-xi, HU He-fang, GAN Fu-xi. Effect of BaF₂/BaO substitution on the optical properties of barium gallogermanate glass[J]. Acta Optical Sinica, 2005, 25(1): 72-76.
- [2] BAYYA S S, SANGHERA J S, AGGARWAL I D, WOJCIK J A. Infrared transparent germanate glass-ceramics[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2002, 85(12): 3114-3116.
- [3] CAO Guo-xi, HU He-fang, GAN Fu-xi. Effect of BaF₂/BaO substitution on the structure of barium gallogermanate glass[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2004, 32(11): 1381-1388.
- [4] BAYYA S S, HARBISON B B, SANGHERA J S, AGGARWAL I D. BaO-Ga₂O₃-GeO₂ glasses with enhanced properties[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 1997, 212(2/3): 198-207.
- [5] XIAO Zhuo-hao, LU An-xian, LI Xiu-ying, ZUO Cheng-gang, LONG Wo-yun. Infrared transmittance and crystallization of germanium glass prepared by batch soaking process in CCl₄[J]. Journal of Central South University of Technology, 2007, 14(S2): 105-111.
- [6] OSAKA A, JIANRONG Q, MIURA Y, YAO T. EXAFS of germanium in glasses of the GeO₂-TeO₂ system[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 1995, 191(3): 339-345.
- [7] ARDELEAN I, PETEANU M, SIMON V, BOB C, FILIP S. EPR and magnetic susceptibility studies of Cr₂O₃-Bi₂O₃-GeO₂ glasses[J]. Journal of Materials Science, 1998, 33(2): 357-362.
- [8] FUKUSHIMAA T, BENINOA Y, FUJIWARAB T, DIMITROVC V, KOMATSU T. Electronic polarizability and crystallization of K₂O-TiO₂-GeO₂ glasses with high TiO₂ contents[J]. Journal of Solid State Chemistry, 2006, 179(12): 3949-3957.
- [9] YIANNPOULOS Y D, VARSAMIS C P E, KAMITSOS E I. Density of alkali germanate glasses related to structure[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2001, 293/295: 244-249.
- [10] SCAVINI M, TOMASI C, SPEGHINI A, BETTINELLI M. Stable and metastable phases within the GeO₂-rich part of the binary PbO-GeO₂ system[J]. Journal of Materials Synthesis and Processing, 2001, 9(2): 93-102.
- [11] WANG J S, HON K M, YANG K H, WANG M C, HON M H. Mixed alkali effect on calcium aluminogermanate glasses[J]. Ceramics International, 1997, 23(2): 153-157.
- [12] NANBA T, KIEFFER J, MIURA Y. Molecular dynamic simulation on the structure of sodium germanate glasses[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2000, 277(2/3): 188-206.
- [13] LIPINSKA-KALITA K E, MOWBRAY D J. The structure of Al, Fe, K silica-germanate glasses investigated by Raman and infrared spectroscopy[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 1990, 122(1): 1-9.
- [14] 晓哲. 稀土元素钇及其应用[J]. 稀土信息, 2005, 257(8): 30-32.
XIAO Zhe. The application of rare earth yttrium[J]. Rare Earth Knowledge, 2005, 257(8): 30-32.
- [15] 邱关明. 掺钇磁盘玻璃基板的研究[J]. 中国稀土学报, 2004, 24(1): 89-93.
QIU Guan-ming. Disk glass panels doped with Y³⁺ used in magnetic memory[J]. Journal of the Chinese Rare Earth Society, 2004, 24(1): 89-93.
- [16] 迟玉山, 沈菊云. 含Y₂O₃玻璃的弹性模量[J]. 硅酸盐学报, 2002, 30(1): 135-138.
CHI Yu-shan, SHEN Ju-yun. Elastic module of glasses containing Y₂O₃[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2002, 30(1): 135-138.
- [17] ZHENG W, CHENG J, TANG L, QUAN J, CAO X. Effect of Y₂O₃ addition on viscosity and crystallization of the lithium aluminosilicate glasses[J]. Thermochimica Acta, 2007, 456(1): 69-74.
- [18] SHELBY J E, SHAW C M, MINTON S M, LORD C E. Yttrium gallosilicate glasses[J]. Physics and Chemistry of Glasses, 1990, 31(2): 49-53.
- [19] SADIKI N, COUTURES J P, FILLET C, DUSSOSSOY J L. Crystallization of lanthanum and yttrium aluminosilicate glasses[J]. Journal of Nuclear Materials, 2006, 348(1/2): 70-78.
- [20] HYATT M J, DAY D E. Glass properties in the yttria-alumina-silica system[J]. Journal of the American Ceramic

- Society, 1987, 70(10): C283–C287.
- [21] SHELBY J E, MINTON S M, LORD C E, TUZZOLO M R. Formation and properties of yttrium aluminosilicate glasses[J]. *Physics and Chemistry of Glasses*, 1992, 33(3): 93–98.
- [22] SHE J, MECHNICH P, SCHMUCKER M, SCHNEIDER H. Reaction-bonding behavior of mullite ceramics with Y_2O_3 addition[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2002, 22(3): 323–328.
- [23] DESHPANDE A V, DESHPANDE V K. Correlation of glass transition temperature and density with electrical conductivity of lithium sulfoborosilicate glasses[J]. *Solid State Ionics*, 2006, 177(26/32): 2747–2751.
- [24] YUICHI O, SHINJI I, TADASHI E. Glass body for optical fiber method of selecting the same optical fiber and method of making thereof. US 5763081[P]. 1998–06–09.
- [25] WANG M C, WANG J S, HON M H. Effect of Na_2O addition on the properties and structure of germanate glass[J]. *Ceramics International*, 1995, 21(2): 113–118.
- [26] CAO Guo-xi, FU Ji-tian, HU He-fang, GAN Fu-xi. Properties and crystallization kinetics of AlF_3 -based fluophosphate glasses[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2003, 31(1): 52–56.
- [27] PERNICE P, ARONNE A, CATAURE M, MAROTTA A. Glass transition temperature and devitrification study of barium germanate glass[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1997, 210(1): 23–31.
- [28] PENGPAT K, HOLLAND D. Glass-ceramics containing ferroelectric bismuth germanate ($\text{Bi}_2[\text{GeO}_5]$)[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2002, 23(10): 1599–1607.
- [29] GRUBSKY V. Photosensitivity of germanium-doped silica glass and fibers[D]. California: University of Southern California, 1999.
- [30] AVRAMOV I, VASSILEV T, PENKOV I. The glass transition temperature of silicate and borate glasses[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2005, 351(6/7): 472–476.
- [31] DAS K, MUKHERJEE B, BANERJEE G. Effect of yttria on mechanical and microstructural properties of reaction sintered mullite-zirconia composites[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 1998, 18(12): 1771–1777.
- [32] PAUL A. Chemical durability of glasses, a thermodynamic approach[J]. *Journal of Materials Science*, 1977, 12: 2246–2268.
- [33] HENDERSON G S, WANG M H. Germanium coordination and the germanate anomaly[J]. *European Journal of Mineralogy*, 2002, 14(4): 733–744.
- [34] HANNON A C, MARTINO D D, SANTOS L F, ALMEIDA R M. A model for the Ge-O coordination in germanate glasses[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2007, 353(18/21): 1688–1694.
- [35] HENDERSON G S. The germanate anomaly: What do we know? [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2007, 353(18/21): 1695–1704.
- [36] WITKOWSKA A, SIKORA B, TRZEBIATOWSKI K, RYBICKI J. Germanate anomaly in heavy metal oxide glasses: an EXAFS analysis[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2006, 352(40/41): 4356–4361.
- [37] GIRI S, GAEBLER C, HELMUS J, AFFATIGATO M, FELLER S, KODAMA M. A general study of packing in oxide glass systems containing alkali[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2004, 347(1/3): 87–92.
- [38] YANG Z, XU S, HU L, JIANG Z. Density of $\text{Na}_2\text{O}-(3-x)\text{SiO}_2-x\text{GeO}_2$ glasses related to structure[J]. *Materials Research Bulletin*, 2004, 39(2): 217–222.
- [39] WANG H M, HENDERSON G S. Investigation of coordination number in silicate and germanate glasses using O K-edge X-ray absorption spectroscopy[J]. *Chemical Geology*, 2004, 213(1/3): 17–30.
- [40] KLOCEK P. Handbook of infrared optical materials[M]. New York: Marcel Dekker, 1991.
- [41] BAYYA S S, HARBISON B B, SANGHERA J S, AGGARWAL I D. IR transmitting rare earth gallogermanate glass-ceramics. US 5786287[P]. 1998–04–28.
- [42] Properties of 7740 pyrex[EB/OL]. <http://www.valleydesign.com/pyrex.htm>, 2008–07–06.
- [43] HARRIS D C. Durable 3–5 μm transmitting infrared window materials[J]. *Infrared Physics and Technology*, 1998, 39(4): 185–201.
- [44] Fused silica wafers corning 7980 and 7940 wafers[EB/OL]. <http://www.valleydesign.com/7940.htm>, 2008–07–06.
- [45] SIMON S, ARDELEAN I, FILIP S, BRATU I, COSMA I. Structure and magnetic properties of $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$ glasses[J]. *Solid State Communications*, 2000, 116(2): 83–86.
- [46] RACHKOVSKAYA G E, ZAKHAREVICH G B. IR spectra of tellurium germanate glasses and their structure[J]. *Journal of Applied Spectroscopy*, 2007, 74(1): 86–89.
- [47] BAIA L, ILIESCU T, SIMON S, KIEFER W. Raman and IR spectroscopy's studies of manganese doped $\text{GeO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$ glasses[J]. *Journal of Molecular Structure*, 2001, 599(1/3): 9–13.

(编辑 李艳红)