

少量 B_2O_3 对 $(2x)B_2O_3 \cdot (50-x)PbO \cdot (50-x)Bi_2O_3$ 系统形成玻璃的作用^①

卢安贤 谢佑卿 卢仁伟

(中南工业大学材料科学与工程系, 长沙 410083)

摘 要 通过传统熔体冷却方法确定了 $(2x)B_2O_3 \cdot (50-x)PbO \cdot (50-x)Bi_2O_3$ (x 为摩尔分数)三元系统形成玻璃的最少 B_2O_3 引入量; 利用 X 射线衍射分析、红外光谱及密度测定等手段考察了 $(2x)B_2O_3 \cdot (50-x)PbO \cdot (50-x)Bi_2O_3$ 二元系统 ($x=0$) 和三元系统 ($0 < x < 7$) 物质的结构变化, 初步探讨了少量 B_2O_3 的引入对该三元系统形成玻璃的作用。

关键词 玻璃 密度 结构变化 玻璃形成

通常, $PbO-Bi_2O_3$ 二元系统是不成玻璃的, 但在该系统中引入少量传统网络形成体氧化物(如 SiO_2 、 B_2O_3 、 P_2O_5 等)后用传统方法也可以获得高密度的玻璃^[1, 2]。与传统玻璃不同的是, 这类玻璃中起网络骨架作用的是 PbO 、 B_2O_3 氧化物而不是传统网络形成体氧化物。研究少量传统网络形成体的引入对 $PbO-Bi_2O_3$ 系统形成玻璃的作用, 对于开发获得玻璃的新途径以及认识 $PbO-Bi_2O_3$ 基重金属氧化物玻璃的结构是一种有益的尝试。

作者以 $(2x)B_2O_3 \cdot (50-x)PbO \cdot (50-x)Bi_2O_3$ (x 为摩尔分数)系统为研究对象, 通过熔制试验确定了该系统形成玻璃的最少 B_2O_3 引入量(近似)。利用 X 射线衍射分析、红外光谱分析及密度测试等手段考察了该系统物质结构随 B_2O_3 引入量的增加而产生的变化, 探讨了少量 B_2O_3 的引入对这个三元系统形成玻璃的作用。

1 实验过程

1.1 熔制试验

采用分析纯 Pb_3O_4 、 Bi_2O_3 和 H_3BO_3 作为原料, PbO 由 Pb_3O_4 引入, B_2O_3 由 H_3BO_3 引入。按下表所列设计配方计算配合料, 混合均匀后放入刚玉坩埚内, 在 $820\text{ }^\circ\text{C}$ 温度下熔炼 15 min, 将熔体浇注到铁模内成型, 自然冷却到室温。根据玻璃的典型性能—透明性来初步判断是否形成了玻璃。各试样玻璃形成情况一并列于表 1。

表 1 研究系统试样组成及玻璃形成能力

编号	组成/摩尔分数(%)			透明情况	玻璃形成能力
	PbO ($50-x$)	Bi_2O_3 ($50-x$)	B_2O_3 ($2x$)		
1	50	50		不透明	不成玻璃
2	48.78	48.78	2.44	不透明	不成玻璃
3	47.85	47.85	4.30	不透明	不成玻璃
4	45.32	45.32	9.36	不透明	不成玻璃
5	43.95	43.95	12.10	浅黄色透明	成玻璃

1.2 密度测定

将样品切割并经磨、抛光处理制成 $10\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 5\text{ mm}$ 的块状, 恒重后采用阿基米德(Archimedes)方法测定其密度。

1.3 X 射线衍射分析

采用日本理学公司 3014 型 X 射线衍射仪

① 湖南省自然科学基金资助项目; 收稿日期: 1994-11-24

测定粉末试样的 D 值及其相对强度 I/I_0 ，绘制 X 射线衍射图，对照 JCPDS 卡片作粉末试样的物相鉴定。

1.4 红外光谱分析

采用 750-FTIR 红外光谱仪测定波数为 $400 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ 范围的红外吸收谱。

2 结果与分析讨论

2.1 组成与密度的关系

图 1 表示 B_2O_3 的引入量对 $(2x)\text{B}_2\text{O}_3 \cdot (50-x)\text{PbO} \cdot (50-x)\text{Bi}_2\text{O}_3$ 系统物质密度的影响。由图可见，等摩尔比的 $\text{PbO}-\text{Bi}_2\text{O}_3$ 二元系统物质密度值为 9.016 g/cm^3 ，随着 B_2O_3 引入量增加，密度下降。密度与 B_2O_3 含量的关系近似于线性关系，这与对 $\text{PbO}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ 系统其它组成所作的研究结果是一致的^[1,3]。由于 B 的原子序数和原子量均远低于 Pb、Bi 元素，而 B^{3+} 与 O^{2-} 形成的配位体总是要在物质结构中占据一定空间，这使得获得物质中单位体积内包含物质的质量减少，密度下降；而且，引入的 B_2O_3 愈多，占据的空间也多，密度下降愈大。当然，就不同系统和组成而言， B^{3+} 也有可能进入由其它阳离子氧多面体形成的网络空隙中，起填隙作用，这将导致单位体积内包含物质质量的增加。根据图 1 所示的结果，这种情况是不存在的。

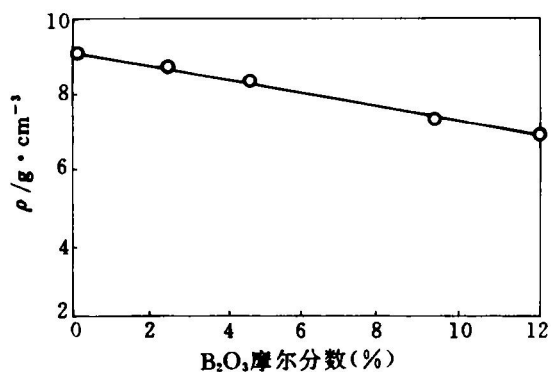


图 1 B_2O_3 引入量对 $(2x)\text{B}_2\text{O}_3 \cdot (50-x)\text{PbO} \cdot (50-x)\text{Bi}_2\text{O}_3$ 系统物质密度的影响

2.2 组成对物质结构的影响

图 2 表示 $(2x)\text{B}_2\text{O}_3 \cdot (50-x)\text{PbO} \cdot (50-x)\text{Bi}_2\text{O}_3$ 系统中不同 B_2O_3 含量时的 X 射线衍射谱。当不用 B_2O_3 ($x=0$) 时，由 $50\text{PbO} \cdot 50\text{Bi}_2\text{O}_3$ 获得的物质的主晶相为 $\text{Pb}_2\text{Bi}_6\text{O}_{11}$ 六角晶系晶体。随着 B_2O_3 的引入，两个试样 ($x=1.22$ 及 $x=2.150$) 的 X 射线衍射谱与前者相比基本上没有变化，这两种物质中的主晶相也被确定为六角晶系晶体 $\text{Pb}_2\text{Bi}_6\text{O}_{11}$ 。上述两个试样的实测 X 射线衍射谱中高 θ 角区的一些数据 ($D, I/I_0$) 是 $\text{Pb}_2\text{Bi}_6\text{O}_{11}$ 晶体 JCPDS 卡片上没有的。采用混合物相的鉴定方法，三条谱线中的一些数据 (尤其是高 θ 角区的数据) 与 BiO 六角晶系卡片上的数据相符合，但次晶相是否是 BiO ，目前还不能确定，因为 $\text{Pb}_2\text{Bi}_6\text{O}_{11}$ 是一种新物质，其 JCPDS 卡片上的数据有可能不全。当 B_2O_3 引入量为 12.10% 摩尔分数 ($x=6.05$) 时，获得的物质从外观上看是透明的，其 X 射线衍射谱显示出明显的非晶态 (或玻璃态) 特征，在 2θ 为 $26^\circ \sim 27^\circ$ 间有最强散射峰，该峰与 $\text{Pb}_2\text{Bi}_6\text{O}_{11}$ 晶体 X 射

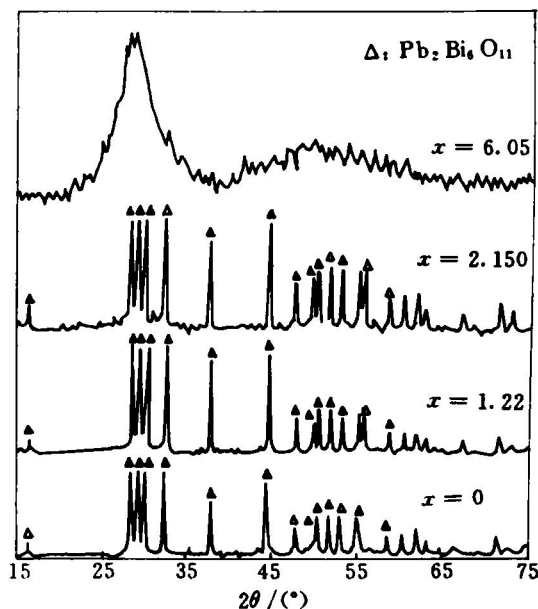


图 2 $(2x)\text{B}_2\text{O}_3 \cdot (50-x)\text{PbO} \cdot (50-x)\text{Bi}_2\text{O}_3$ 系统物质的 X 射线衍射谱

线衍射谱中的最强衍射峰位置相近。根据这些现象说明, 玻璃中形成了 Pb-O、Bi-O 或 Pb-O-Bi 的无定形结构, 而且玻璃中 Pb-O 或 Bi-O 键距与 $Pb_2Bi_6O_{11}$ 中相应阳离子与氧阴离子间的键距相近; 从谱线上出现明锐散射峰来看, 这种无定形结构中存在一定尺度范围内原子规则排列的晶面或微晶体。图 3(a, b) 表示 1~5 号试样的红外吸收谱, 从图 3(a) 可见, $50PbO \cdot 50Bi_2O_3$ 的红外吸收发生在 600 cm^{-1} 以下的区域, 在图谱中可看到三个吸收峰 (537 cm^{-1} , 449 cm^{-1} , 421 cm^{-1}), 这些归属于 $Pb_2Bi_6O_{11}$ 中 Pb-O、Bi-O 或 Pb-O-Bi 键的特征振动吸收, 这是可以肯定的。但由于 $Pb_2Bi_6O_{11}$ 所属点群、对称性和结构目前尚不清楚, 因此, 借助于红外光谱或拉曼光谱对这些吸收带进行归属是困难的。在 PbO-Bi $_2$ O $_3$ 二元系统中引入 2.44% 摩尔分数的 B_2O_3 时, 出现 B-O 键的特征振动吸收峰。1203 cm^{-1} 处的吸收峰归属于孤立 $[BO_3]$ 三角体中 B-O 键的不对称伸缩振动 $\sigma_3(E')$, 735 cm^{-1} 处的吸收峰归属于与 $[BO_3]$ 三角形平面相垂直的 B-O 弯曲振动 $\sigma_2(A''_2)$ 。从群论的观点来看, 孤立 $[BO_3]$ 三角形中三条 B-O 键是均匀分布的, 属于 D_{3h} 点群, 四种基本振动模式 (A'_1 , A''_2 , $2E'$) 仅有两个模式 (A''_2 , E') 是红外活性的, A'_1 振动模式可以被激活, 但在本实验未出现该模式的特征吸

收峰, 表明 A'_1 未被激活。当 B_2O_3 引入量为 4.30% 摩尔分数 ($x = 2.150$), 红外光谱上出现五个吸收峰, 正如图 3(b) 所示, 在 1393 cm^{-1} 处有强吸收, 据此可以判断有 $[BO_3]$ 聚合结构存在^[4], 1393 cm^{-1} 处的吸收峰归属于 $[BO_3]$ 聚合结构中 $[BO_3]$ 末端基团中的 B-O 弯曲振动; 1161 cm^{-1} 和 1104 cm^{-1} 处的弱吸收应归属于 B-O-B 键的伸缩振动; 而 752 cm^{-1} 处的吸收峰归属于 $[BO_3]$ 末端基团中的 B-O 弯曲振动; 703 cm^{-1} 附近的吸收峰则归属于 B-O-B 键的弯曲振动。当 $x = 6.05\%$ 摩尔分数时, 1393 cm^{-1} 处的吸收峰消失, 而在 1154.6 cm^{-1} , 960 cm^{-1} 和 708 cm^{-1} 处出现吸收峰, 这表明 $[BO_3]$ 聚合结构不再存在, B-O-B 键断裂而重新形成 $[BO_3]$ 孤立三角体, 但这种孤立的 $[BO_3]$ 不同于前面谈到的 $[BO_3]$, 后者的 B-O 伸缩振动和弯曲振动吸收都很强, 而且在 960 cm^{-1} 处出现微弱吸收峰, 这是由四种基本振动模式中的 $A'_1(\sigma_1)$ 被激活所致。这意味着此时 $[BO_3]$ 中三条 B-O 键所受的周围环境作用程度不同, 造成具有 D_{3h} 对称的 $[BO_3]$ 的对称性降低。这也表明 $[BO_3]$ 中的氧受到 Pb^{2+} 、 Bi^{3+} 离子的极化作用程度不同。图 3(b) 中两条红外光谱曲线在 1640 cm^{-1} 有吸收, 相应地在 3400 cm^{-1} 附近也存在吸收(图中未画出), 这些峰是由于试样表面吸附水而引起的羟基 ($-OH$) 伸缩振动和 HOH

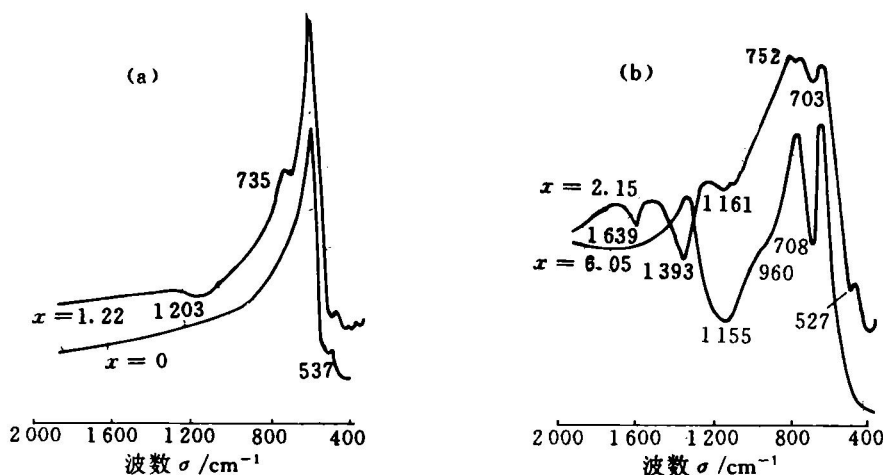
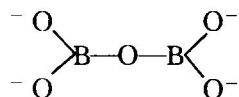


图3 $(2x)B_2O_3 \cdot (50-x)PbO \cdot (50-x)Bi_2O_3$ 系统物质的红外吸收谱

弯曲振动。前面谈到对 600 cm^{-1} 的吸收峰目前不能归属。但从谱线中吸收峰数量可以看出一些规律。 $\text{PbO-Bi}_2\text{O}_3$ 二元系统中在 600 cm^{-1} 以下有 3 个吸收峰, B_2O_3 引入量为 2.44% 摩尔分数, 4.30% 摩尔分数时, 吸收峰个数分别为 4 和 5。这表明 B_2O_3 的引入使得 $\text{Pb}_2\text{Bi}_6\text{O}_{11}$ 中的 $[\text{PbO}_x]$ 、 $[\text{BiO}_y]$ 产生畸变, 对称性下降, 在非晶态形式前, B_2O_3 引入量愈多, $[\text{PbO}_x]$ 、 $[\text{BiO}_y]$ 变形也愈剧烈。这种变形将导致熔体在冷却过程中 $[\text{PbO}_x]$ 、 $[\text{BiO}_y]$ 堆积的无序程度增加, 当 B_2O_3 引入量为 12.10% 摩尔分数时, 600 cm^{-1} 以下吸收峰个数为 4, 这可以解释为: 当引入 B_2O_3 的量一定时, $[\text{PbO}_x]$ 、 $[\text{BiO}_y]$ 因变形而产生无序堆积, 形成无定形结构, 这种结构形成后, 因其固有的介稳性有调整为晶态结构的趋势, 使得 $[\text{PbO}_x]$ 、 $[\text{BiO}_y]$ 对称性提高, 但此时整体无规则结构已形成, 随着冷却过程中温度进一步降低, 粘度增加, 稳定的无定形结构得以存在。

2.3 少量 B_2O_3 的引入对系统形成玻璃的作用

由于 Pb^{2+} 、 Bi^{3+} 离子强烈的积聚作用, 且因为 $\text{PbO-Bi}_2\text{O}_3$ 经熔炼而成的熔体粘度很小, 熔体在冷却过程中极易析晶, 不能形成玻璃。当在 $\text{PbO-Bi}_2\text{O}_3$ 二元系统中引入 B_2O_3 后, B^{3+} 并未进入由 $[\text{PbO}_x]$ 、 $[\text{BiO}_y]$ 形成的网络空隙中, 而是以 $[\text{BO}_3]$ 孤立体形式存在。随着 B_2O_3

引入量的增加, 形成  聚

合结构阴离子团。这种结构对熔体冷却过程中 Pb^{2+} 、 Bi^{3+} 离子的积聚产生阻隔作用。 Pb^{2+} 、 Bi^{3+} 离子要形成有序晶态结构的趋向与这种趋向受到阻止的矛盾导致了 Pb-O 、 Bi-O 多面体 $[\text{PbO}_x]$ 、 $[\text{BiO}_y]$ 的畸变和这些氧多面体堆积的无序。从而形成无定形玻璃结构, 在畸变过程

中所产生的扭转力和拉伸力使得 B-O-B 键断裂成为具有 $A'_1(\sigma_1)$ 红外活性的 $[\text{BO}_3]$ 三角形结构。这种变化是在熔体冷却过程中发生的, 无定形结构有转变为晶态结构的趋势, 这使得 $[\text{PbO}_x]$ 、 $[\text{BiO}_y]$ 对称性提高, 但随着温度下降, 粘度增加, 质点要重新排列已愈来愈困难, 因此, 无定形结构一经形成也就被继承下来。

3 结论

(1) $(2x)\text{B}_2\text{O}_3 \cdot (50-x)\text{PbO} \cdot (50-x)\text{Bi}_2\text{O}_3$ 系统形成玻璃的 B_2O_3 的引入量大约为 12.10% 摩尔分数。随着 B_2O_3 的引入量增加, 由该系统熔体冷却获得的物质密度下降。

(2) 当 B_2O_3 引入量在 4.30% 摩尔分数以下时, 获得物质中的主晶相为 $\text{Pb}_2\text{Bi}_6\text{O}_{11}$ 六角晶系晶体。

(3) 当 B_2O_3 引入量一定时, $[\text{BO}_3]$ 三角体均匀地分布于熔体中, 这种三角体阻隔了 Pb^{2+} 、 Bi^{3+} 离子的积聚; 而 Pb^{2+} 、 Bi^{3+} 离子在受阻状态下的积聚, 必然导致产生畸变的 $[\text{PbO}_x]$ 、 $[\text{BiO}_y]$ 及 $[\text{BO}_3]$, 玻璃的无定形结构由这些多面体的无序堆积而形成。

参考文献

- 1 Van Kirk S E, Martin S W. J Am Ceram Soc. 1992, 75 (4): 1028.
- 2 Dumbaugh W H, Lapp J C. J Am Ceram Soc, 1992, 75 (9): 2315.
- 3 卢安贤, 谢佑卿, 张新明等. 中南矿冶学院学报, 1994, 25 (5): 621.
- 4 (英) V C 法默(编), 应育浦, 汪寿松, 李春庚等(译). 矿物的红外光谱. 北京: 科学出版社, 1982, 84.