

# Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量对 CaO—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—SiO<sub>2</sub> 玻璃结构单元 Q<sub>n</sub> 分布影响的 Raman 光谱研究\*

杨晓晶 李家治\* 许淑惠  
(材料工程系)

## 摘 要

利用 Raman 光谱并对谱带进行高斯线型拟合,研究了 CaO/SiO<sub>2</sub>=1/2 玻璃中引入 3、6、9mol% 的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 后结构单元 Q<sub>n</sub> 分布的变化。发现链状结构单元丰度减小,层状结构单元增多,而三维网络结构单元的丰度基本不变。根据这个结果解释了 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 对玻璃分相和析晶的抑制作用。

**关键词:**CaO—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—SiO<sub>2</sub> 玻璃;结构单元;Raman 光谱;分相;析晶

**中图法分类号:**TQ171.1(TQ171.112)

## 1 引 言

玻璃结构研究已经发展到调查构成玻璃网络的结构单元 Q<sub>n</sub> 分布。四面体阳离子的桥氧数 n=0,1,2,3,4,分别定义了单体(monomer)、双体(dimer)、链状(chain)、层状(sheet)和三维网络/framework or 3-dimension network)结构单元。Q<sub>n</sub> 分布的均匀性和排列的有序性,相当大程度上决定了玻璃的性质<sup>[1]</sup>。碱土金属铝硅酸盐玻璃是近些年来结构研究的热点,尤其是近二、三年来对 CaO—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—SiO<sub>2</sub> 系玻璃的研究<sup>[2,3]</sup>。

本文使用 Raman 光谱研究了 CaO/SiO<sub>2</sub> 比例不变增加 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量对 Q<sub>n</sub> 分布的影响情况,并在此基础上解释了这些玻璃所表现出的分相和析晶行为。

## 2 实验和结果

### 2.1 样品制备

在 CaO/SiO<sub>2</sub>=1/2 基础上分别引入 3、6、9mol% 的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,编号为 CS2+XA,其重量百分含量列于表 1。以分析纯 CaCO<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub> 和 Al(OH)<sub>3</sub> 为原料。配合料加入石英坩埚在硅钼棒电炉中熔制玻璃,熔化温度 1540~1620℃(依组成不同而变),保温 2~3h 后将熔体在水中冷却,烘干后重新入炉保温 3~4h。采用冰水中冷却和铁板上碾压后空气中冷却两种方式成型,这样获得两种冷却速率。化学分析表明所得玻璃中各氧化物重量变化与设计组成比小于 2%,见表 1。

\* 收稿日期:1994-04-28 \* 中科院上海硅酸盐研究所

表 1 CS2+XA 玻璃的化学组成和化学分析结果

Sample No.	Designed (wt %)			Analysed (wt %)		
	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>
CS2+3A	29.9	5.1	65.0	29.9	5.3	64.8
CS2+6A	28.3	10.0	61.7	27.8	9.3	62.9
CS2+9A	26.9	14.6	58.5	25.7	13.7	60.6

### 2.2 分相和析晶性质的测定

利用 JEDL JEM—200CX 型扫描透射分析电子显微镜观察了原始玻璃和空气中冷却样品经热处理后的分相情况,结果列于表 2。

表 2 CS2+XA 玻璃分相行为和 DTA 确定的析晶特征温度 (N=No phase separation detected, P=phase separated)

Sample No.	Quenched in ice—water	Quenched in air	The range of phase separation	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>s</sub> (°C)	T <sub>p</sub> (°C)
CS2+3A	N	P	Not determined	775	855	960
CS2+6A	N	N	About T <sub>g</sub> to slightly >960°C	795	950	1033
CS2+9A	N	N	N	805	978	1047

将冰水中冷却样品磨成粉末,称重 (20±0.2g),使用 CRY—1 型中温差热分析仪对其进行差热分析(DTA),升温速率 10°C/min。确定了如图 1 所示的析晶放热峰开始温度 T<sub>g</sub> 和峰巅温度 T<sub>p</sub>,结果见表 2。x 射线衍射确定了析出的初晶相为 β—硅灰石。

### 2.3 Raman 光谱测试

使用 SPEX Ranalog 型激光 Raman 光谱仪对经磨平抛光的条状冰水中冷却样品进行测试。以 Ar<sup>+</sup> 离子激光器的 488nm 为激发线,散射光收集方式为背散射,结果如图 2 所示。

采用快速下降收敛法<sup>[4]</sup>对图 2 中高频部分(850~1300cm<sup>-1</sup>)进行了高斯线

型拟合,拟合参数为峰强度、半高宽和峰位置。考虑到在特定的平均非桥氧 NBO/T (T=Al, Si; NBO 为 Non—Bridging Oxygen)值范围内有固定数目的结构单元共存,而四条高斯线将给出最好的拟合<sup>[3]</sup>,各光谱的高频包络线的拟合结果见图 3,相应的高斯线拟合参数列于表 3。各高斯线所围面积为相应峰位置所代表的伸缩振动的强度,取面积分数为相对强度,则可以比较不同伸缩振动对应的结构单元丰度。

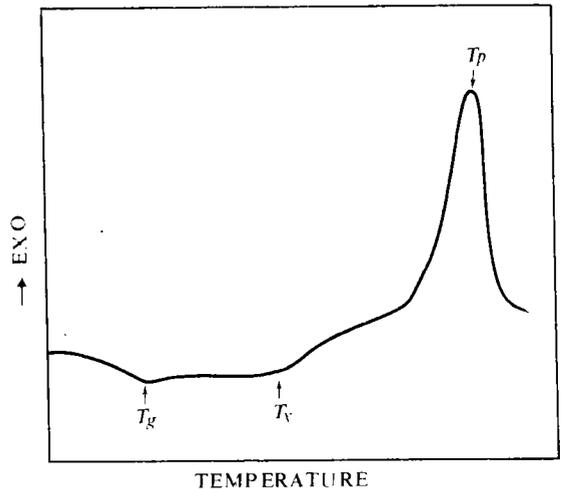


图 1

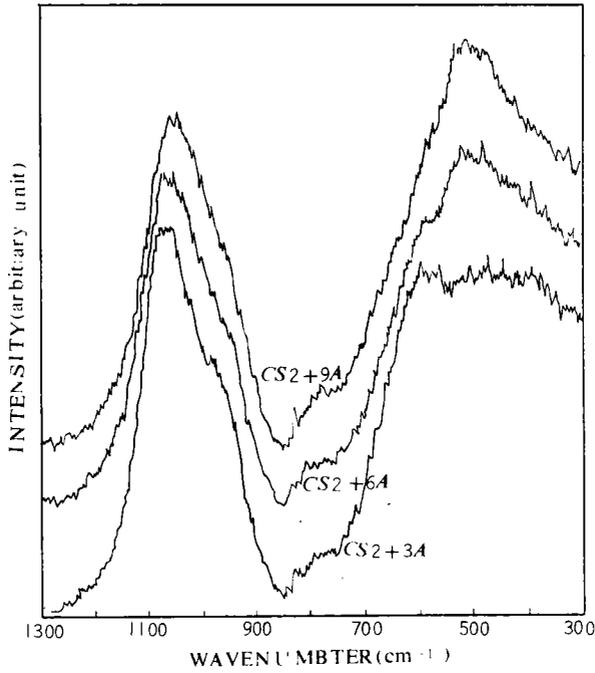


图 2  $\text{CS}_2+\text{XA}$  玻璃的 Raman 光谱

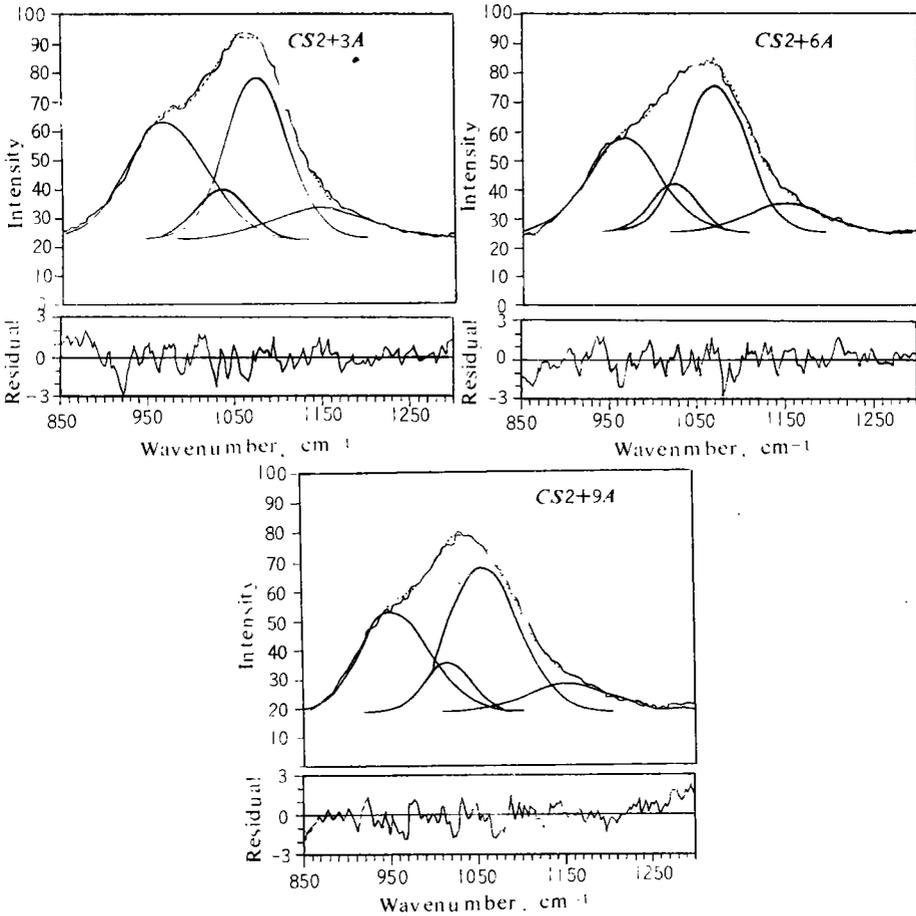


图 3  $\text{CS}_2+\text{XA}$  的 Raman 光谱的高频包络线的 Gauss 线型拟合

表 3 CS2+XA 玻璃的 Raman 光谱高频包络线内高斯线型拟合参数

Sample No.	Band 1			Band 2			Band 3			Band 4		
	P (cm <sup>-1</sup> )	Height	FWHM (cm <sup>-1</sup> )	P (cm <sup>-1</sup> )	Height	FWHM (cm <sup>-1</sup> )	P (cm <sup>-1</sup> )	Height	FWHM (cm <sup>-1</sup> )	P (cm <sup>-1</sup> )	Height	FWHM (cm <sup>-1</sup> )
CS2+3A	970	41.2	62.3	1033	17.1	40.8	1075	55.5	50.6	1145	10.3	75.9
CS2+6A	966	32.4	59.2	1021	17.5	37.1	1070	50.9	50.3	1145	10.1	59.9
CS2+9A	955	34.8	57.5	1016	17.4	36.7	1059	49.9	51.7	1151	9.7	65.9

Note: Symbols are P, frequency of band; FWHM, full width at half height

### 3 讨论

#### 3.1 Q<sub>n</sub> 分布随 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量变化

图 3 中 ~980cm<sup>-1</sup>、~1070cm<sup>-1</sup> 带分别归于  $\text{O}-\text{Si}(\text{Al})-\text{O}^-$  和  $\text{O}-\text{Si}(\text{Al})-\text{O}^\circ$  对称伸缩振动<sup>[3]</sup>, 其强度对应于 Q<sub>2</sub> 和 Q<sub>4</sub> 的丰度。~1030cm<sup>-1</sup> 是由 Si(Al)-O<sup>o</sup> 反对称伸缩振动引起, 是任何带有桥氧的结构单元所共有的, Betes 等<sup>[5]</sup> 指出在 Raman 光谱中无法将各结构单元的这种振动区别开来。~1150cm<sup>-1</sup> 带属于 Si(Al)-O 键在无非桥氧的 [SiO<sub>4</sub>] 即 Q<sub>4</sub> 中反对称伸缩振动, 它是 ν<sub>4</sub> (~1150cm<sup>-1</sup>) 和 ν<sub>5</sub> (~1200cm<sup>-1</sup>) 共同作用的结果, 在铝硅酸盐熔体中这两个带常归并为一<sup>[3]</sup>。如果结构单元 Q<sub>0</sub> 和 Q<sub>1</sub> 存在量显著的话, 其 Si-O 键的伸缩振动引起的谱带将分别在 850~890cm<sup>-1</sup> 和 900~930cm<sup>-1</sup> 处出现<sup>[6]</sup>。在图 2 和图 3 中, 难于分辨出它们。可见, CS2+XA 玻璃由 Q<sub>2</sub>、Q<sub>3</sub> 和 Q<sub>4</sub> 所构成。

图 4 是随着 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量的增大各 Q<sub>n</sub> 单元的变化。由图可见, Q<sub>3</sub> 丰度增大, Q<sub>2</sub> 丰度减小, 而 Q<sub>4</sub> 丰度基本不变。

上述变化在谱图的低波数部分 (300~850cm<sup>-1</sup>) 也有所反映。图 2 中 770cm<sup>-1</sup> 反映了三维网络结构单元中 Si-O-Si(Al) 的摇摆或弯曲振动<sup>[6]</sup>, 它几乎不随 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量而变化, 表明 Q<sub>4</sub> 量基本不变。而 435~495cm<sup>-1</sup> 附近、530~550cm<sup>-1</sup> 附近和 590cm<sup>-1</sup> 附近的振动分别归于 Q<sub>4</sub>、Q<sub>3</sub> 和 Q<sub>2</sub> 中 Si-O-Si 弯曲振动<sup>[6]</sup>, 图 2 中这些带的强度变化反映了 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的引入使 Q<sub>2</sub> 丰度下降和 Q<sub>3</sub> 的相对增多。

高频包络线内各带的位置波数除 1150cm<sup>-1</sup> 外, 均随 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量的增加而有所下降 (见表 3)。这是因为 Si-O<sup>o</sup> 和 Al-O<sup>o</sup> 伸缩振动偶合范围增大, 从而使 Si(Al)-O 偶合振动谱带的频率下降<sup>[7]</sup>。如果玻璃的 NBO/T 不随组成而变, 那么波数的下降速率是 Al<sup>3+</sup> 含量的函数, 有可能由此来推测 Al<sup>3+</sup> 进入各 Q<sub>n</sub> 单元的量。但是 CS2+XA 中 NBO/T 随 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的增多而变化, 各种 Q<sub>n</sub> 单元的比例也变化, 因而由波数的下降

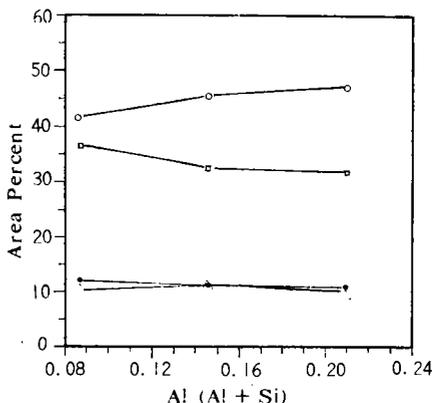


图 4

不能估计  $\text{Al}^{3+}$  在各  $Q_n$  中的分布。根据魔角旋转核磁共振(MASNMR)的结果<sup>[8]</sup>,  $\text{Al}^{3+}$  主要进入  $Q_3$  和  $Q_4$  单元,更多地处于  $Q_4$  单元。

综上所述,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  引入量的增大使玻璃非桥氧数减少,即网络连接度增大,反映在宏观上玻璃转变温度  $T_g$  的提高(见表2)。但是网络连接度增大并不是依三维网络单元的增多来完成,而是  $Q_4$  丰度基本不变,  $Q_2$  丰度减小,  $Q_3$  增多,这里  $\text{Al}^{3+}$  自身主要进入  $Q_4$  和  $Q_3$ 。  $Q_n$  丰度的这种变化意味着非桥氧在玻璃中的分布趋于均匀。

### 3.2 对相变行为的解释

由  $Q_n$  单元在较大的尺度上无规则排列形成聚合单元(clustered unit)或称结构亚单元(structural subunits),其统计分布构成均匀玻璃,具有共性的部分相聚集就可能造成分相或析晶<sup>[9]</sup>。聚合单元的构成方式,根据 Gaskell<sup>[10]</sup>对  $Q_n$  分布的理解,有以下三种:①结构单元统计分布(非限定无序),其分布仅由组成和统计学确定;②二元分布(限定无序),各集团之间非桥氧互相排斥,而导致结构单元稀度最大,构成不大于二种类型结构单元的均匀分布;③集结,非桥氧多的结构单元集结,最终导致分相。显然  $\text{CS}_2+\text{XA}$  中,  $Q_3$  的增多使非桥氧分布均匀化,进而  $\text{Ca}^{2+}$  分布均匀化,将使得非桥氧多的结构单元集结趋势下降。众所周知,分相现象是阳离子为屏蔽自身而争夺相对高负电荷的氧之结果,  $\text{Ca}^{2+}$  由非桥氧多的  $Q_2$  位向  $Q_3(\text{Al})$  和/或  $Q_4(\text{Al})+Q_3(\text{Si})$  位置转移,造成玻璃分相能力(表2所示)的下降。

同样的理由可以解释析晶温度的提高。另外,由于  $\text{CS}_2+\text{XA}$  析出的初晶相为  $\beta$ -硅灰石,该晶体为链状结构<sup>[11]</sup>。玻璃中链状结构单元  $Q_2$  的减少,将使得  $\beta$ -硅灰石的析出需要克服更大的热力学势垒,因此 DTA 上  $T_c$  和  $T_f$  均随  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的增多而明显提高。

## 4 结论

保持  $\text{CaO}/\text{SiO}_2=1/2$ ,引入  $\text{Al}_2\text{O}_3$  量增多使玻璃网络连接度增大。反映在  $Q_n$  单元的结构层次上有链状结构单元丰度减小,层状结构单元丰度增大,而三维网络结构单元丰度基本不变化。换言之,非桥氧分布均匀化。依此可以较深入玻璃分相趋势的减弱和析晶温度的提高。

## 参考文献

- 1 R. Dupree and D. Holland. In Glasses and Glass—Ceramics, Ed. by M. H. Lewis, Chapman and Hall, 1989
- 2 C. I. Merzbacher and W. B. White, J. Non—Cryst. Solids, 1991; 130; 18
- 3 B. O. Mysen, Am. Miner., 1990; 75; 120
- 4 M. J. D. Powell and R. Fletcher, Computer J., 1963; 6; 163
- 5 J. B. Betes, et al., Phys. Chem. Glasses, 1984; 25; 105
- 6 W. L. Konijmeudijk, Phillips Res. Rep. Suppl., 1975; 1; 1
- 7 B. O. Mysen, Am. Miner., 1982; 67; 686
- 8 杨晓晶. 博士学位论文. 中国科学院上海硅酸盐研究所, 1992
- 9 W. B. White, J. Non—Cryst. Solids, 1982; 49; 203

- 10 P. H. Gaskell, J. Phys. (Paris), 1985; C8; 3
- 11 F. Liebau (席耀忠译). 硅酸盐结构化学——结构、成键和分类. 北京: 中国建筑工业出版社, 1989

## EFFECT OF $\text{Al}_2\text{O}_3$ ON THE DISTRIBUTION OF STRUCTURAL UNIT $Q_n$ IN THE $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ GLASSES BY RAMAN SPECTROSCOPY

*Yang Xiaojing Li Jiazhi Xu Shuhui*

### ABSTRACT

The change of the distribution of structural unit  $Q_n$  types was studied by use of Raman spectroscopy to whose spectrum Gaussian curves was fitted, as  $\text{Al}_2\text{O}_3$  content increases by 3, 6 and 9 mol% in the glass with  $\text{CaO}/\text{SiO}_2=1/2$ . It was found that the abundance of chain-unit,  $Q_2$ , decreases, that of sheet unit  $Q_3$  increases, and that of 3-dimension network  $Q_4$  unit remains almost the same. The inhibiting effect of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  on phase separation and crystallization of the glass was explained according to the result.

**Keywords:**  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  glass, structural unit, Raman spectroscopy, phase separation, crystallization