

# CO<sub>2</sub> 激光熔制高氧化硅玻璃系统的研究

姜中宏 赵祥书 苏宝熔 胡新元 宋修玉 钱 铮

(中国科学院上海光机所)

**提要:** 介绍应用激光技术研制含高熔点成分玻璃的新方法,用这一技术研究了 ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 和 TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 系统玻璃并制成了高铝高硅系统含碳、含氮的玻璃。讨论了 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 系统玻璃的结构。

## Research on CO<sub>2</sub> laser melting of high silica glass systems

Jiang Zhonghong, Zhao Xiangshu, Su Baorong, Hu Xingyuan, Song Xiuyu, Qian Zheng

(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Academia Sinica)

**Abstract:** A technique for preparing glasses in high silica systems using a CO<sub>2</sub> laser is presented. With this technique, the glasses in the system of ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> have been investigated and some glasses containing Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, AlN, SiC have been obtained. The structure of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> glass is also discussed.

### 一、前 言

ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 和 TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 系统玻璃, 由于它具有良好的抗碱性和机械强度, 有可能用于高层建筑材料。到目前为止, 这种玻璃一般采用电熔方法和凝胶法制备, 我们采用 CO<sub>2</sub> 激光对上述两种系统进行了研究, 并制成了含 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、AlN、SiC 成分的玻璃。

### 二、实验和结果

我们实验采用的是千瓦级横流封闭式 CO<sub>2</sub> 激光器。玻璃原料用非聚焦的光斑熔

化, 玻璃熔体表面温度 2500~3000°C 甚至更高。

所用原料 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub> 等为化学纯, SiC、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、AlN 等为工业原料。经过粉碎, 颗粒度 SiO<sub>2</sub> 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为 1~2 微米, 其余原料在 5 微米左右。采用注浆成形或压制成形, 成形后的样品在 700°C 左右预烧, 尔后用激光加热熔化。

含有难熔成分较高的玻璃料, 可提高激光器功率或聚焦激光束, 并延长熔化时间。一般熔化时间从 5 至 45 秒, 根据不同成分而定。大多数样品熔炼表面温度为 2000~2500°C, 一些熔点很高成分的样品熔炼温度更高。

收稿日期: 1983年6月30日。

用作确定玻璃形成区的样品经激光熔化后,用水淬冷,作为研究性质的样品则在空气中自然冷却至室温。对于  $\text{AlN-Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$  玻璃系统,在激光熔制过程中用  $\text{N}_2$  气氛保护,以防止玻璃组分氧化挥发。制得的玻璃样品经化学分析表明,样品中留下的含碳量是原来原料含量的 30~40%,含氮量为 40~50%。

对  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  二元系统玻璃形成区的研究表明,引入高达 37% 克分子的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,仍可形成透明玻璃,玻璃 DTA-差热分析结果如图 1。 $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量为 20~27% 克分子的玻璃十分稳定,在 DTA 差热曲线上看不到析晶的放热峰。 $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  和  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  系统玻璃形成区见图 2 和表 1,这些结果类似文献[2]的报道。 $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2$  系统形成玻璃的范围十分狭窄。此外我们也研究了  $\text{SiC-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 、 $\text{Al-Si-O-N-C}$  系统玻璃形成性能,结果见表 1。

从上述实验结果,我们认为  $\text{CO}_2$  激光对研究高熔点成分玻璃形成性能是一种十分有用和方便的方法。

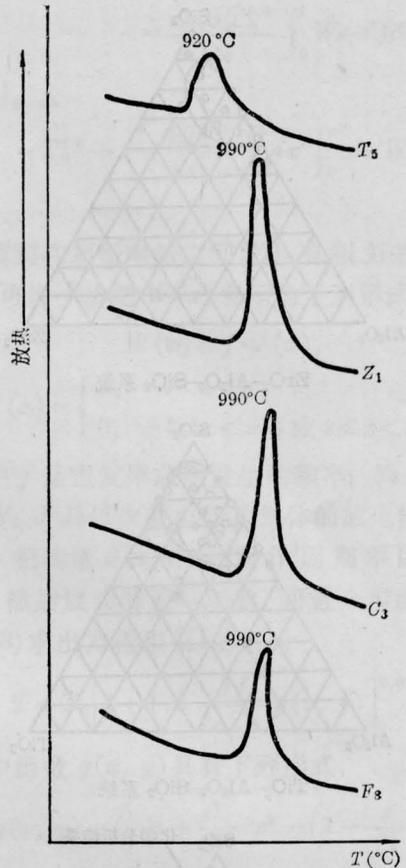


图 1 几种玻璃的差热分析曲线

表 1 玻璃成分和性质

样品	成分 (分子%)							VHN ( $\frac{\text{千克}}{\text{米}^2}$ )	$T_{\text{析晶}}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	样品	成分 (分子%)							VHN ( $\frac{\text{千克}}{\text{米}^2}$ )	$T_{\text{析晶}}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )
	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{ZrO}_2$	$\text{TiO}_2$	$\text{SiC}$	$\text{Si}_3\text{O}_4$	$\text{AlN}$				$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{ZrO}_2$	$\text{TiO}_2$	$\text{SiC}$	$\text{Si}_3\text{O}_4$	$\text{AlN}$		
$Z_1$	71.43	23.81	4.76					618.0	990	$C_5$	90			10				638.4	
$Z_2$	68.18	22.72	9.10					593.8	1000	$C_6$	70			30				732.4	
$Z_3$	85	10	5					608.0	1010	$F_1$	80			10	5	5			
$Z_4$	65	30	5					677.2		$F_2$	75			10	5	10		618.0	
$T_1$	90	5		5				584.0		$F_3$	70			5	10	15			
$T_2$	80	10		10				654.8		$F_4$	70			15	5	10			
$T_3$	80	15		5				660.4		$F_5$	75	10		10		5		644.0	
$T_4$	75	20		5				840.8		$F_6$	75	10		5		10		701.2	
$T_5$	75	15		10				726.0	920	$F_7$	75	5		5		15		603.2	
$T_6$	70	15		15				671.6	880	$F_8$	70	15		10		5			990
$T_7$	70	20		10				745.6	830	$F_9$	70	10		10		10			
$C_1$	68.18	22.72			9.10			628.0		$F_{10}$	50	30			15	5		766.4	
$C_2$	65.22	21.74			13.04			649.2		$F_{11}$	50	25			15	10			
$C_3$	62.50	20.83			16.67			644.0	900	$F_{12}$	50	25			10	15			
$C_4$	85				15			707.2											

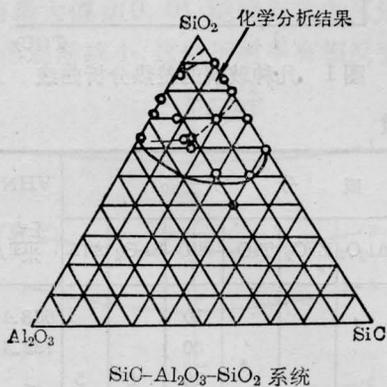
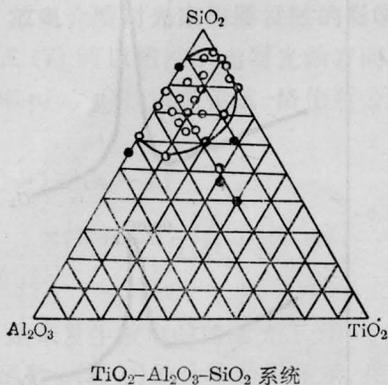
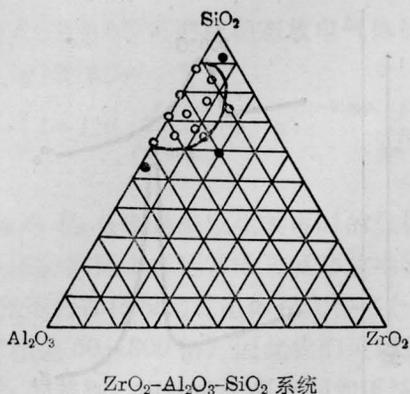


图2 玻璃形成区

○—透明玻璃；●—半透明；●—不透明析晶

### 三、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 玻璃结构讨论

在 TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 系统中，所有玻璃都是棕色和黑色的。用 ESR 研究结果表明，钛是以 Ti<sup>3+</sup> 存在于玻璃中，ESR 结果见图 3。这一结果表明 Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 结构类似于 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，但并不排斥部分钛以 TiO<sub>2</sub> 形式存

在于玻璃中的可能性，因为 TiO<sub>2</sub> 不能用 ESR 方法判断。

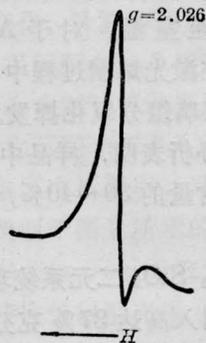


图3 T<sub>6</sub> 玻璃中 Ti<sup>3+</sup> 的 ESR 谱

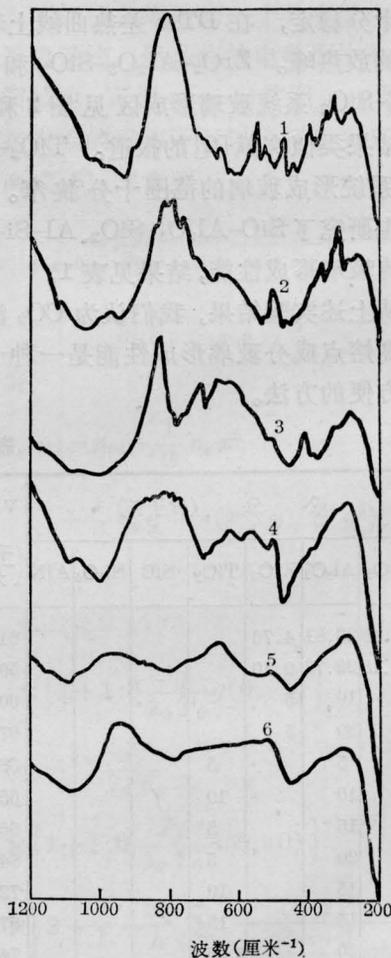


图4 红外光谱

1—蓝晶石(50Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·50SiO<sub>2</sub>)； 2—红柱石(50Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·50SiO<sub>2</sub>)； 3—硅线石(50Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·50SiO<sub>2</sub>)； 4—莫来石(60Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·40SiO<sub>2</sub>)； 5—失透玻璃(46.9Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·53.1SiO<sub>2</sub>)； 6—透明玻璃(37.1Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·62.9SiO<sub>2</sub>)

在  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  系统中,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量  $< 37\%$  克分子能获得透明玻璃。

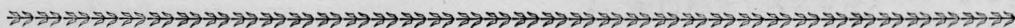
在研究高铝玻璃结构时,过去有人认为,  $\text{Al}^{3+}$  离子以  $[\text{AlO}_4]$  四面体存在,并假定  $\text{O}^{-2}$  是配位数为 3,使  $\text{Al}_2\text{O}_3$  达到电价平衡<sup>[3]</sup>。我们认为这种观点是不正确的,因为所有铝硅酸盐的天然矿物及合成矿物中,  $\text{O}^{-2}$  配位数都是 2,也还没有实验证明氧离子配位数为 3 的。

为了证明我们的看法,选择了几种与玻璃组成 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  37%,  $\text{SiO}_2$  63% 克分子) 接近的矿物作红外光谱比较。选择的矿物为硅线石、红柱石、蓝晶石(它们的化学成分都是  $\text{Al}_2\text{O}_3$  50,  $\text{SiO}_2$  50% 克分子)、莫来石 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  60,  $\text{SiO}_2$  40% 克分子)。这些矿物虽然成分比较接近,但铝离子的配位并不相同。在硅线石 ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ ) 中,铝离子的一半为  $[\text{AlO}_4]$ ,一半为  $[\text{AlO}_6]$ ;红柱石 ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ ) 中,铝离子一半为  $[\text{AlO}_5]$ ,一半为  $[\text{AlO}_6]$ ;蓝晶石 ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ ) 中所有铝离子是以  $[\text{AlO}_6]$  存在,而莫来石 ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) 的结构类似

于硅线石。对比成分为 37% 克分子  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、63% 克分子  $\text{SiO}_2$  玻璃的红外光谱和上述四种晶体的红外光谱(见图 4)可以看出,这种玻璃的结构十分类似于莫来石。对这一结果可以这样解释,尽管从组成上玻璃更接近红柱石、蓝晶石和硅线石,但当加热到高温时,上述三种矿物 ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ ) 都转化为莫来石。在  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  二元系统相图中,37% 克分子  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 63\%$  克分子  $\text{SiO}_2$  的结晶产物是莫来石,这一事实也可以反过来证明我们的解释。因此我们的结论是:含有高  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  玻璃结构类似于莫来石,而不大可能是全部铝离子成为四配位数,氧离子为三配位数。

### 参 考 文 献

- [1] M. Nogami, Y. Moriya, *Yogyo-Kyokai-Shi*, 1977, **85**, No. 9, 448.
- [2] P. C. Schults, W. H. Dumbaugh; *J. Non-cryst. Solid*, 1980, **33** 38~39.
- [3] G. M. Jantzen *et al.*; *Phys. Chem. Glasses*, 1981, **22**, No. 5, 138.
- No. 11, 727.
- [2] W. B. Bridges; *J. Opt. Soc. Am.*, 1978, **68**, No. 3, 352.
- [3] S. Bashkin *et al.*; "Atomic energy levels and grotrian diagrams", Vol. 1, North-Holland Publishing Company 1975.
- [4] C. E. Moore; "Atomic energy levels", Vol. 1, Circular of the National Bureau of Standards (1949), 467.
- [5] 金巨广等;《激光》,1981, **8**, No. 3, 54.
- [6] 金巨广等;《激光》,1982, **9**, No. 10, 657.
- [7] E. F. Zalewski *et al.*; *J. Chem. Phys.*, 1979, **70**, No. 2, 1015.
- [8] J. E. Lawler *et al.*; *Phys. Rev. Lett.*, 1979, **42**, No. 16, 1046.



(上接第 304 页)

分辨光谱的谱线轮廓具有典型的对称性;这种方法是测量谱线的多普勒宽度,进行高精度的波长定标与能级认定,研究原子光谱的精细结构的一个简单可靠的方法。本工作的光谱分辨率主要受空心阴极放电引起的谱线的多普勒轮廓的限制。如果采用内调制技术<sup>[8]</sup>还可以观测到无多普勒加宽光谱,研究更细小的能级差异。最后应该指出,光电流光谱法目前已广泛地应用于激光光谱学研究中,它的发展潜力是很大的。

### 参 考 文 献

- [1] R. B. Green *et al.*; *Appl. Phys. Lett.*, 1976, **29**,