

枪晶石变温拉曼光谱及其固液相微结构研究

牛玉静, 尤静林*, 王媛媛, 王志超, 戴苏娟, 徐建伦, 郑少波

上海市现代冶金和材料制备重点实验室, 上海大学材料科学与工程学院, 上海 200072

摘要 枪晶石在传统冶金连铸保护渣中起着十分重要的作用。采用紫外激光光源和电荷耦合器件(CCD)探测器, 测定了枪晶石晶体和高温拉曼光谱(温度范围: 298~1 723 K), 观察了其在变温状态(升温 and 降温过程)下的特征谱变化。谱图结果显示, 枪晶石熔态微结构单元与固态的相比更为多元化, 表明熔体状态下多种团簇结构共存。同时, 利用枪晶石晶胞结构模型, 通过 Dmol³ 密度泛函(DFT)理论计算了其分子振动频率, 将其与实验值相结合, 确定了特征谱峰的归属, 为进一步采用拉曼光谱法原位研究保护渣中枪晶石的结构变化与行为特征提供了重要依据。

关键词 高温拉曼光谱; 熔体; 枪晶石; 俦硅酸盐

中图分类号: O641.2 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2010)12-3228-04

引言

枪晶石是少见的接触变质矿物, 张慧敏等人曾对其矿物特征进行了研究^[1, 2], 天然枪晶石基本为粒状集合体, 呈无色、浅玫瑰色或烟灰色。本身具有玻璃光泽、半透明到透明状。溶于硝酸, 略溶于盐酸。经前人研究发现, 枪晶石($3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{CaF}_2$)是一种俦硅酸盐^[3], 单斜晶体^[4]。其局部结构特征为两个硅氧四面体间以桥氧相接, 同时和四个钙八面体以共边或共角的方式相连, 如图 1 和图 2 所示^[4]。

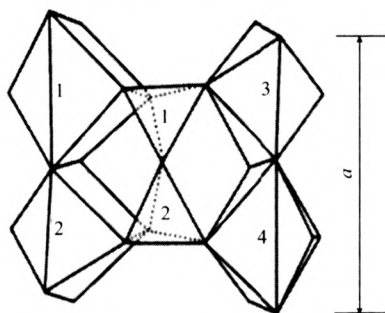


Fig. 1 Ca polyhedra 1,2,3,4 and Si_2O_7 group 1,2 in the 3-D structure of cuspidine connected together by edge sharing and corner sharing

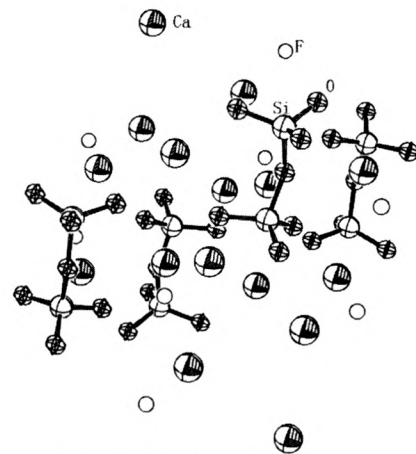


Fig. 2 Crystal structure of cuspidine

在冶金保护渣应用中, 析晶温度比较低的枪晶石起着关键作用^[5-8]。21 世纪的环保问题越来越重要, 为了研发无氟保护渣, 重庆大学曾采用以钙铝黄长石和硅钙石为主相取代枪晶石为主相的析晶路线开发裂纹敏感的亚包晶钢用保护渣, 虽然可以满足析晶和控制传热的要求, 但这类矿相析出温度高, 铸坯在结晶器内发生粘结和漏钢的几率增大。所以到目前为止, 无氟保护渣的开发还没有取得很大的进展, 故研究枪晶石的微观结构具有重要意义^[9, 10]。

拉曼光谱仪是物质结构研究的重要方法之一, 它可以实

收稿日期: 2010-03-02, 修订日期: 2010-06-09

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(50932005), 面上项目(20973107, 40973046)和上海市教育委员会科研创新项目(08YZ11)资助

作者简介: 牛玉静, 女, 1985 年生, 上海大学材料科学与工程学院硕士研究生 e-mail: niuyujing@163.com

* 通讯联系人 e-mail: jlyou@staff.shu.edu.cn

现对待测样品的高温原位检测,尤其对硅酸盐结构研究被认为是一种非常有效的手段。与红外光谱法、X 衍射分析法、核磁共振光谱法等比较起来具有很大的优越性。通过对枪晶石样品的高温原位检测,可以得到结构有序性、相变等信息,从而分析氟对枪晶石结构的影响。

尤静林等^[11, 12]认为,针对硅酸盐的拉曼光谱,一般分为三个部分,高频区 $800 \sim 1\,200\text{ cm}^{-1}$ 、中频区 $400 \sim 800\text{ cm}^{-1}$ 以及低频区 $< 400\text{ cm}^{-1}$ 。高频区的谱峰归属于硅氧四面体的伸缩振动,即 Q_4 , Q_3 , Q_2 , Q_1 和 Q_0 的振动频率分别出现在 $1\,200$, $1\,100$, $1\,000$, 900 和 850 cm^{-1} 附近^[13],具体频率位置还受到阳离子类型、温度和压力的影响;而中频区则归属于硅氧四面体间桥氧间的对称弯曲振动,即 $\text{Si}-\text{O}_b-\text{Si}$ 和 $\text{Si}-\text{O}_{nb}$ 的弯曲振动,低频区则是阳离子参与及其固态时长程有序的大骨架振动^[14]。

本项工作利用显微共焦拉曼光谱仪观察了枪晶石的变温拉曼光谱(温度范围: $298 \sim 1\,723\text{ K}$),并通过 Dmol³ 密度泛函(DFT)量子力学程序分析了各种结构单元的简正振动模式,确定了该晶体 Raman 光谱中各谱峰的归属,讨论了枪晶石 Raman 光谱不同的振动特性,为进一步利用 Raman 光谱来研究冶金保护渣结构提供了重要依据。

1 实验

实验选用的高温拉曼光谱仪由紫外激光光源、显微试样高温热台、单色器和 CCD 系统四部分组成。激光波长为 355 nm ,脉冲频率为 25 kHz ,脉冲功率约 0.8 W 。试样置于高温炉铂坩埚(高 2 mm ,直径 5 mm)内,实验温度可达 $1\,773\text{ K}$ ^[5]。实验采用 CCD 检测器可以实现短时间内完成测量技术,能够避免高温下样品挥发。同时,短波长激光源的选用又可以避免采用常规检测器所带来的高温黑体辐射。

枪晶石试样的制备由分析纯的 CaCO_3 , CaF_2 , SiO_2 按化学计量比称取,将其研磨均匀,经高温熔融后空冷,即得固相枪晶石(XRD 图如图 3 所示)。由图 3 可见,实验室合成样品中枪晶石相为主晶相。

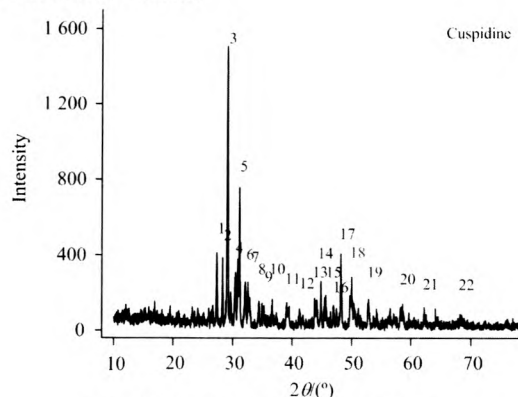


Fig. 3 XRD patterns of cuspidine

2 结果与讨论

2.1 Dmol³ 计算模型的构建和结果

为确定枪晶石晶体 Raman 光谱中几个主要谱峰的归属,采用 Dmol³ 密度泛函(DFT)理论对枪晶石晶体中主要结构单元的简正振动模式进行了计算。计算之前首先构建枪晶石晶胞结构模型,之后对其进行优化,然后设定相应的基组和计算条件,最后,开始对分子振动频率及简正振动模式进行计算。计算软件为 Materials Studio3.1,采用了广义梯度近似(GGA)的密度泛函理论(DFT)函数中的 BLYP(Becke 交换泛函与 LYP 相关梯度修正泛函的组合)这两个方法的结合作为计算函数,计算基组采用数值 AO(atomic orbital)基组中的 DND(double numerical plus d-functions)。图 4 是经计算获得的枪晶石的理论模型,显然枪晶石晶体属于硅酸盐类的链状结构,即局部结构为两个硅氧四面体通过一个桥氧相连。

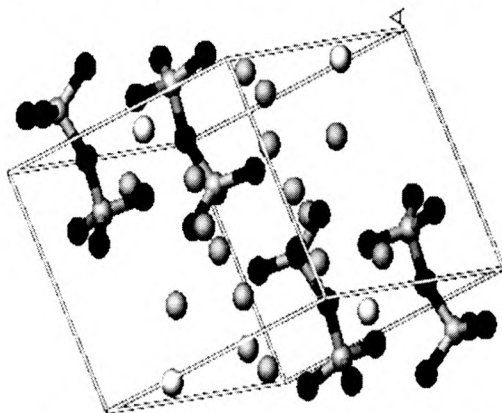


Fig. 4 Calculation model of cuspidine unit cell

2.2 枪晶石常温拉曼光谱

由天然枪晶石矿物常温下的拉曼光谱知^[14],铸硅酸盐的结构导致了 Raman 光谱中出现 910 cm^{-1} 的特征峰位,即 Q_1 峰。因为枪晶石结构中只存在一种桥氧($\text{Si}-\text{O}_b-\text{Si}$),所以 650 cm^{-1} 处的桥氧振动峰高度简并。如图 5 所示,是实验室制备枪晶石在常温下的拉曼光谱,由图知,在 $200 \sim 1\,400\text{ cm}^{-1}$ 波数区间内强度较大的几个谱峰分别位于 350 , 650 , 850 , 910 和 980 cm^{-1} 处。即,枪晶石的拉曼光谱谱图特征表现为三个部分:高频区 $800 \sim 1\,200\text{ cm}^{-1}$ 、中频区 $400 \sim 800$

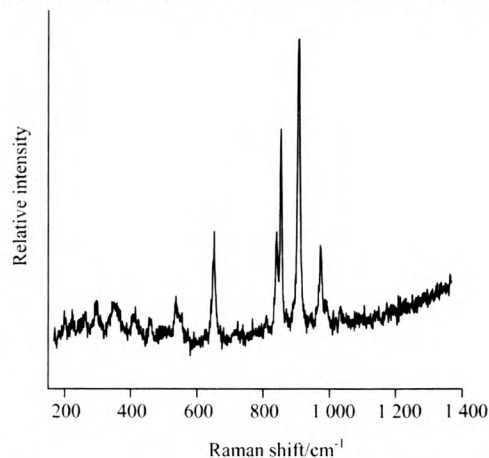


Fig. 5 Room temperature Raman spectrum of cuspidine

cm^{-1} 和低频区 $<400 \text{ cm}^{-1}$ 。对比 Dmol³ 的计算结果知, 980 cm^{-1} 属硅氧四面体非桥氧的反对称伸缩振动, 而 $650, 850$ 和 910 cm^{-1} 属对称伸缩振动。 980 cm^{-1} 处的振动峰是 Q_2 结构单元振动的反映, 而 910 和 850 cm^{-1} 分别是 Q_1 和 Q_0 的反映。实验值与计算值的比较见表 1。

Table 1 Characteristic Raman peaks and their attributions of cuspidine

Characteristic Raman peaks of cuspidine/ cm^{-1}	Experimental	Calculated
Si—O _b symmetric stretching	650	663.93
Si—O _{nb} symmetric stretching	850/910	942.32
Si—O _{nb} anti-symmetric stretching	980	982.01/982.05/989.79

2.3 枪晶石升温拉曼光谱

实验记录了晶型随温度变化的拉曼光谱, 图 6 是升温过程中于设定温度下测得的枪晶石拉曼光谱。高温图谱显示随着温度的升高, 分子内键长变长, 键长与键角分布变宽, 钙八面体与硅氧四面体的非桥氧键逐渐被瓦解, 导致高频区峰强越来越弱, 峰形逐渐展宽。随温度的升高, 高频区谱峰有明显红移趋势, 中频区谱峰位置基本不变, 直到待测样品明显熔融后才有红移倾向。

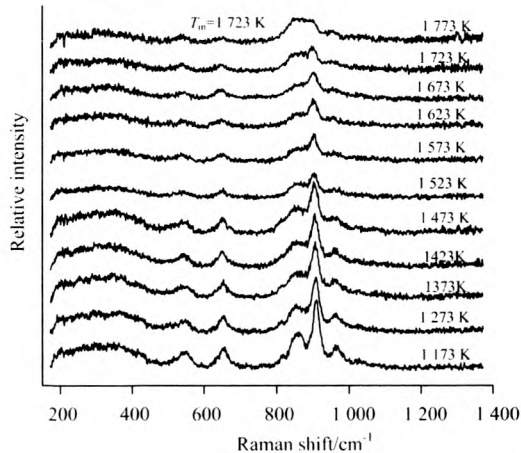


Fig. 6 Temperature dependent Raman spectra of cuspidine with the increasing temperature

与固态晶体相比, 温度升高, 枪晶石结构单元开始渐渐变得无序, 至熔融时, 钙八面体与硅氧四面体间的连接变得松弛不稳定, 被认为是与 Ca—O 振动和骨架振动相关的低频峰逐渐消失, 而高频段呈明显的包络线状 (峰位 890 cm^{-1}), 且中频区仍可见硅氧四面体间桥氧的对称伸缩振动

(峰位 640 cm^{-1})。熔融后这两处谱峰仍保留, 表明枪晶石熔体中依旧以二聚体的侏结构为主, 外围结构变得松弛。而高频区峰强的迅速变弱, 峰形展宽显著, 是硅酸盐趋向熔融的标志。在温度低于 1673 K 时, 样品内部以 Q_1 结构为主, 温度升高以后 Q_0 结构相应增多, 这说明, 枪晶石的二聚体结构随着温度的升高部分被瓦解。

2.4 枪晶石降温拉曼光谱

枪晶石的产生是由于保护渣在连铸坯壳与结晶器之间存在温度梯度, 最靠近坯壳的保护渣为熔融层, 温度沿着结晶器的方向依次降低, 温度下降过程中, 枪晶石析出, 从而起到润滑坯壳、控制传热的目的。故研究枪晶石在降温过程中的结构变化意义重大。图 7 为枪晶石降温拉曼光谱, 由图中发现, 枪晶石的析晶温度较低, 由于实验室条件限制, 降温速度不能与连铸现场工况相比, 导致枪晶石相的析出率不高。实验结果显示有类硅灰石相析出。

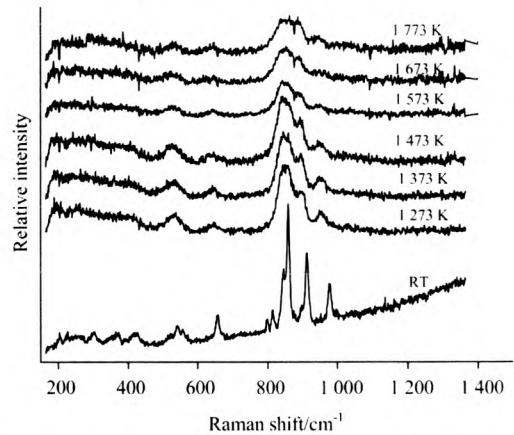


Fig. 7 Temperature dependent Raman spectra of cuspidine with the decreasing temperature

3 结 论

分析了枪晶石 Raman 光谱的振动特征, 并结合 Dmol³ 密度泛函(DFT)量子力学程序对其振频和简正振动模式的计算结果得出以下结论: 在以二聚体为主体结构(即侏结构)的枪晶石空间结构中, 350 cm^{-1} 处的谱峰归因于 Ca—O 振动和骨架振动, 650 cm^{-1} 处的谱峰是硅氧四面体间桥氧振动的反映, 而 $850 \sim 950 \text{ cm}^{-1}$ 区间内的谱峰是硅氧四面体间非桥氧伸缩振动的表现。随温度升高, 体系无序度增加, 谱峰展宽, 渐渐失去晶体的长程有序性。枪晶石熔融后, 中高频区谱峰的存在说明熔体中其依旧以二聚体的侏结构 Q_1 为主, 而单体结构 Q_0 相应增多, 外围结构松弛。

参 考 文 献

- [1] ZHANG Hui-min, XIA Jian-ming, YUAN Ling, et al(张慧敏, 夏建明, 袁 玲, 等). Jiangsu Geology(江苏地质), 1989, 3: 50.
- [2] ZHAO Yi-ming, LI Da-xin(赵一鸣, 李大新). Acta Petrologica et Mineralogica(岩石矿物学杂志), 1999, 18(1): 65.
- [3] Van Valkenburg A, Rynders G F. Synthetic Cuspidine, The American Mineralogist, 1958, 43.
- [4] Suburl S, Kawahara A, Hrnmi C. Mineralogical Journal, 1977, 8(5): 286.

- [5] SUN Li-feng, SONG Zhi-fang, LIU Cheng-jun, et al(孙丽枫, 宋智芳, 刘承军, 等). Special Steel(特殊钢), 2007, 28(2): 34.
- [6] XIE Bing, QI Fei, LEI Yun, et al(谢兵, 齐飞, 雷云, 等). Journal of Iron and Steel Research(钢铁研究学报), 2007, 19(12): 26.
- [7] Nakada H. ISIJ(The Iron and Steel Institute of Japan, International, 2006, 46(11): 1660.
- [8] WANG Qian, HE Sheng-ping, Mills K C(王谦, 何生平, Mills K C). CCC'08(第四届发展中国家连铸国际会议论文集), 2008. 651.
- [9] MAO Hong-xiang, HU Han-tao, MA Guo-jun(茅洪祥, 胡汉涛, 马国军). Steelmaking(炼钢), 1999, 15(3): 41.
- [10] Choi S, Lee D, Shin D, et al. Journal of Non-Crystalline Solids, 2004, 345-346: 157.
- [11] YOU Jing-lin, HUANG Shi-ping, TONG Chao-yang, et al(尤静林, 黄世萍, 童朝阳, 等). Optical Instruments(光学仪器), 1999, 21(1): 21.
- [12] YOU Jing-lin, JIANG Guo-chang, CHEN Hui, et al(尤静林, 蒋国昌, 陈辉, 等). Rare Metals(稀有金属), 2006, 25(5): 431.
- [13] YOU Jing-lin, HUANG Shi-ping, YU Bing-kun, et al(尤静林, 黄世萍, 余弼鲲, 等). Chinese Journal of Light Scattering(光散射学报), 1999, 11(4): 378.
- [14] Merlino S, Perchiazzi N. The Canadian Mineralogist, 1988, 26: 933.

Temperature Dependent Raman Spectra and Micro-Structure Study of Cuspidine in Solid and Liquid Phases

NIU Yu-jing, YOU Jing-lin*, WANG Yuan-yuan, WANG Zhi-chao, DAI Su-juan, XU Jian-lun, ZHENG Shao-bo
Shanghai Key Laboratory of Modern Metallurgy & Materials Processing, School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200072, China

Abstract Cuspidine plays an important role in conventional metallurgical continuous casting mould flux. An UV laser source was used to record its ambient and high temperature Raman spectra (temperature range: 298-1 723 K) combined with a charge coupled device (CCD) detector. Both increasing and decreasing processes as well as characteristic spectra and shifts in wavenumber were observed. Micro-structure of cuspidine in liquid state is not unitary and different from that in solid state, suggesting multi clusters coexisting. Density functional theory (DFT) simulation method was applied to calculate its wavenumbers of Raman active vibrations by introducing the crystal spatial configuration model of cuspidine. Thus the experimental vibrational wavenumbers of the characteristic peaks could be assigned. This will help study physical and chemical behavior of cuspidine in continuous casting mould flux and provide an unique *in-situ* method under varying temperature with Raman spectroscopic technique.

Keywords High temperature Raman spectroscopy; Melt; Cuspidine; Sorosilicate

(Received Mar. 2, 2010; accepted Jun. 9, 2010)

* Corresponding author