

第十讲 玻璃的结构

主讲：张骞

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

1

玻璃的结构

一、微晶学说

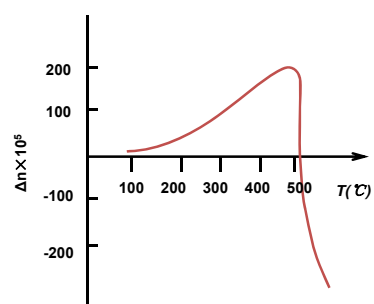
二、无规则网络学说

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

一、微晶学说

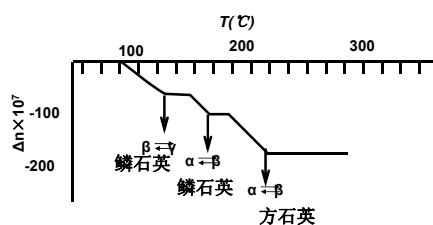
- 实验依据
- 折射率-温度曲线
- 钠硅双组分玻璃的X射线散射强度曲线
- 红外反射光谱

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering



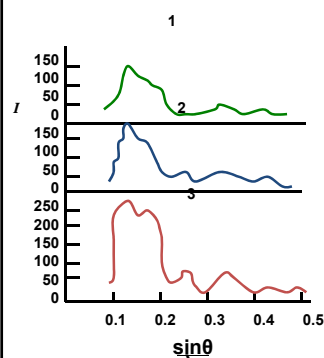
硅酸盐玻璃折射率随温度变化曲线

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering



一种钠硅酸盐玻璃 (SiO₂含量76.4%) 的折射率随温度的变化曲线

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

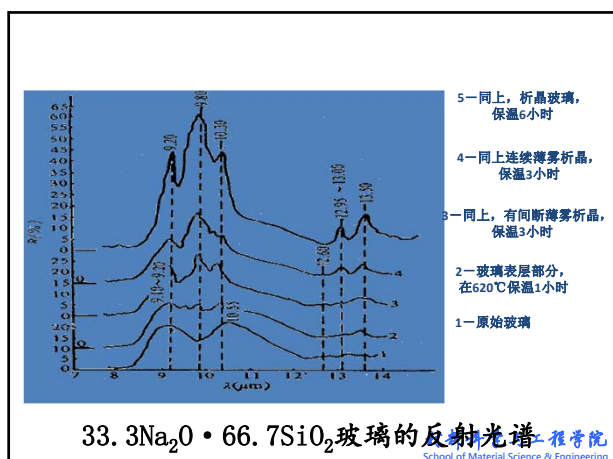


- 1—未加热;
- 2—在618℃保温1小时
- 3—在800℃保温10分钟和670℃保温20小时

$27\text{Na}_2\text{O} \cdot 73\text{SiO}_2$ 玻璃的

X射线散射强度曲线

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering



学说要点:

玻璃结构是一种不连续的原子集合体,即无数“微晶”分散在无定形介质中;

“微晶”的化学性质和数量取决于玻璃的化学组成,可以是独立原子团或一定组成的化合物和固溶体等微观多相体,与该玻璃物系的相平衡有关;

“微晶”不同于一般微晶,而是晶格极度变形的微小有序区域,在“微晶”中心质点排列较有规律,愈远离中心则变形程度愈大;

从“微晶”部分到无定形部分的过渡是逐步完成的,两者之间无明显界线。

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

无规则网络学说

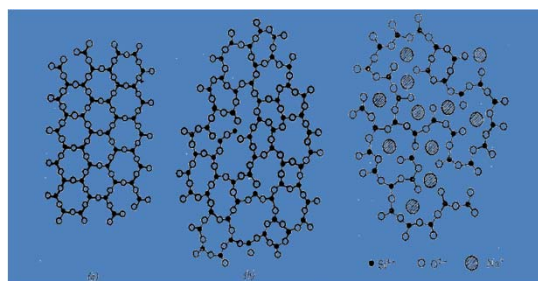
学说要点:

玻璃的结构与相应的晶体结构相似,同样形成连续的三维空间网络结构。但玻璃的网络与晶体的网络不同,玻璃的网络是不规则的、非周期性的,因此玻璃的内能比晶体的内能要大。由于玻璃的强度与晶体的强度属于同一个数量级,玻璃的内能与相应晶体的内能相差并不多,因此它们的结构单元(四面体或三角体)应是相同的,不同之处在于排列的周期性。

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

如石英玻璃和石英晶体的基本结构单元都是硅氧四面体[SiO₄]。各硅氧四面体[SiO₄]都通过顶点连接成为三维空间网络,但在石英晶体中硅氧四面体[SiO₄]有着严格的规则排列;而在石英玻璃中,硅氧四面体[SiO₄]的排列是无序的,缺乏对称性和周期性的重复。

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering



石英晶体与石英玻璃结构比较

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

查哈里阿生还提出氧化物(A_mO_n)形成玻璃时,应具备如下四个条件:

1. 网络中每个氧离子最多与两个A离子相联;
2. 氧多面体中,A离子配位数必须是小的,即为4或3。
3. 氧多面体相互连接只能共顶而不能共棱或共面。
4. 每个氧多面体至少有三个顶角是与相邻多面体共有以形成连续的无规则空间结构网络。

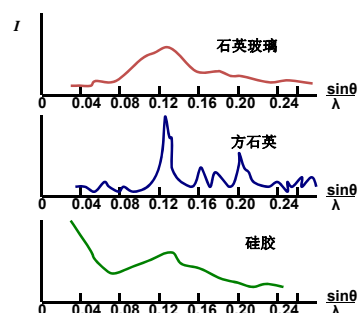
材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

实验验证:

瓦伦的石英玻璃、方石英和硅酸盐的X射线图示。玻璃的衍射线与方石英的特征谱线重合，因此可把石英玻璃联想为含有极小的方石英晶体，同时将漫射归结于晶体的微小尺寸。

但这只能说明石英玻璃和方石英中原子间的距离大体上是一致的。按强度-角度曲线半高处的宽度计算，石英玻璃内如有晶体，其大小也只有0.77nm。这与方石英单位晶胞尺寸0.70nm相似。晶体必须是由晶胞在空间有规则地重复，因此“晶体”此名称在石英玻璃中失去其意义。

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering



石英等物X射线衍射图

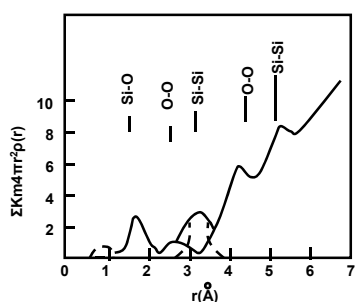
材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

还可看到，硅胶有显著的小角度散射而玻璃中没有。这是由于硅胶是由尺寸为1.0~10.0nm不连续粒子组成。粒子间有间距和空隙，强烈的散射是由于物质具有不均匀性的缘故。但石英玻璃小角度没有散射，这说明玻璃是一种密实体，其中没有不连续的粒子或粒子之间没有很大空隙。这结果与微晶学说的微不均匀性又有矛盾。

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

用傅立叶分析法将实验获得的玻璃衍射强度曲线在傅立叶积分公式基础上换算成围绕某一原子的径向分布曲线，再利用该物质的晶体结构数据，即可以得到近距离内原子排列的大致图形。在原子径向分布曲线上第一个极大值是该原子与邻近原子间的距离，而极大值曲线下的面积是该原子的配位数。下图表示SiO₂玻璃径向原子分布曲线。

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering



石英玻璃的径向分布函数

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

第一个极大值表示出Si—O距离0.162nm，这与结晶硅酸盐中发现的SiO₂平均(0.160nm)非常符合。按第一个极大值曲线下的面积计算得配位数为4.3，接近硅原子配位数4。因此，X射线分析的结果直接指出，在石英玻璃中的每一个硅原子，平均约为四个氧原子以大0.162nm的距离所围绕。从瓦伦数据得出，玻璃结构有序部分距离在1.0~1.2nm附近即接近晶胞大小。

综上所述，瓦伦的实验证明：玻璃物质的主要部分不可能以方石英晶体的形式存在。而每个原子的周围原子配位，对玻璃和方石英来说都是一样的。

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

两大学说的比较与发展

• 微晶学说:

优点: 强调了玻璃结构的不均匀性、不连续性及有序性等方面特征,成功地解释了玻璃折射率在加热过程中的突变现象。尤其是发现微不均匀性是玻璃结构的普遍现象后,微晶学说得到更为有力的支持。

缺陷: 第一,对玻璃中“微晶”的大小与数量尚有异议。微晶大小根据许多学者估计波动在0.7~2.0nm。之间,含量只占10%~20%。0.7~2.0nm只相当于2~1个多面体作规则排列,而且还有较大的变形,所以不能过分夸大微晶在玻璃中的作用和对性质的影响。

第二,微晶的化学成分还没有得到合理的确定。

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

• 网络学说:

优点: 强调了玻璃中离子与多面体相互间排列的均匀性、连续性及无序性等方面结构特征。这可以说明玻璃的各向同性、内部性质的均匀性与随成分改变时玻璃性质变化的连续性等基本特性。如玻璃的各向同性可以看作是形成网络的多面体(如硅氧四面体)的取向不规则性导致的。而玻璃之所以没有固定的熔点是由于多面体的取向不同,结构中的键角大小不一,因此加热时弱键先断裂然后强键才断裂,结构被连续破坏。宏观上表现出玻璃的逐渐软化,物理化学性质表现出渐变。

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

缺陷: 近年来,随着实验技术的进展,积累了愈来愈多的关于玻璃内部不均匀的资料,例如首先在硼硅酸盐玻璃中发现分相与不均匀现象,以后又在光学玻璃和氟化物与磷酸盐玻璃中均发现有分相现象。用电子显微镜观察玻璃时发现在肉眼看来似乎是均匀一致的玻璃,实际上都是由许多从0.01~0.1 μm的各不相同的微观区域构成的。

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

常见玻璃类型

- 硅酸盐玻璃
- 硼酸盐玻璃

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

熔融石英玻璃与晶体石英的差别

- 石英玻璃中Si-O键角分布在120°~180°的范围内,中心在145°,而石英玻璃Si-O-Si键角范围比晶体宽,而Si-O和O-O距离在玻璃中的均匀性几乎同相应的晶体中一样,由于Si-O-Si键角变动范围大,使石英玻璃中的[SiO₄]四面体排列成无规则网络结构,没有良好的对称性。

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

O/Si的比例对玻璃粘度的影响

- 当R₂O或R₂O等氧化物加入到石英玻璃中,形成二元、三元甚至多元硅酸盐玻璃时,由于增加了O/Si的比例,使原来的O/Si比值为2的三维架状结构被破坏,随之玻璃性质与数量也发生变化。R⁺离子的增多, Si-O-Si键变弱,同时非桥氧键变松弛。并明显影响到玻璃的粘度。当O/Si比值有2增到2.5时,玻璃的粘度降低8个数量级。

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

硅酸盐的结构参数

为了表示硅酸盐网络结构特征和便于比较玻璃的物理性质，引入玻璃的4个基本结构参数：

- X——每个多面体中平均非桥氧数
- Y——每个多面体中平均桥氧数
- Z——包围一种网络形成正离子的氧离子数目，即网络形成正离子的氧配位数
- R——玻璃中氧离子摩尔总数与网络形成正离子摩尔总数之比。

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

- 这些参数之间存在着两个简单的关系：

$$X+Y=Z$$

$$X+1/2Y=R$$

或者

$$X=2R-Z$$

$$Y=2Z-2R$$

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

结构参数计算如下

- SiO₂石英玻璃中：Si⁴⁺的配位数Z=4，氧与网络形成离子的比例R=2，则X=2R-Z=0，Y=2Z-2R=4，所有的氧离子都是桥氧。
- Na₂O-SiO₂ 玻璃：Z=4，R=3，X=2，Y=2，四面体中只有2个氧是桥氧。
- 10mol%Na₂O-18mol%CaO-72mol%SiO₂中：Z=4，R=(10+18+72×2)/72=2.39，X=0.78，Y=3.22

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

铝反常现象

- 在硅酸盐玻璃中，若组成中(R₂O+R₀)/Al₂O₃≥1时，Al³⁺被认为是占据[AlO₄]四面体的中心位置，Al³⁺作为网络形成离子计算，因此添加Al₂O₃引入氧的原子数目是每个网络形成正离子引入的1.5个氧，结果是结构中非桥氧变为桥氧，若(R₂O+R₀)/Al₂O₃≤1时，则把Al³⁺作为网络改变离子计算。

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

硼酸盐玻璃

- B₂O₃是典型的玻璃形成体，和SiO₂一样，B₂O₃也能单独形成玻璃，以[BO₃]三角体作为结构单元。其中Z=3，R=3/2=1.5，X=0，Y=3。

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

硼反常现象

- 在硼酸盐玻璃中当数量不多的碱金属加入到硼酸盐玻璃中时，碱金属所提供的氧不像在熔融SiO₂中那样，做非桥氧出现，而是使硼氧三角体转换为硼氧四面体，由二维层状结构转变为空间架状结构，加强了网络结构，是玻璃性能变化，此规律与硅酸盐中碱的加入规律相反，故称硼反常现象。

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

习题

- P202-204

- 4. 9
- 4. 15
- 4. 16
- 4. 25

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

32

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering