

文章编号: 1000-324X(2003)06-1177-04

论玻璃结构及其本质

诸培南

(同济大学材料科学与工程学院, 上海 200092)

摘 要: 作者回顾了过去20年中同事们对玻璃结构所做的工作。一些重要的结论指出, 玻璃作为非晶态固体, 它的结构中可包含两种类型的集聚原子或原子团, 即无序的基团和有序取向(一维优先)的基团。此外, 尚有少量(可忽略不计)纳米晶存在于真实玻璃中, 这种特点就是与理想玻璃相异之处。为了把真实玻璃和理想玻璃说得简明些, 在文中列出了表格, 为了使玻璃结构及其本质更具有理性的科学认识, 作者在文中特别设计了石英玻璃结构示意图。

关 键 词: 真实玻璃与理想玻璃; 有序取向与无序; 交错与集聚; 纳米晶

中图分类号: TH 145 **文献标识码:** A

1 引言

玻璃是非晶态固体物质, 随着科学技术的进展, 目前玻璃的制备方法, 除了由一般的氧化物、硅酸盐通过高温熔制、冷却、固化退火的工艺来获得外, 还可以通过溶胶-凝胶, 真空蒸发或溅射, 以及用金属熔体通过极端快速淬冷等方法来制得各种不同的制品。在上世纪中, 以晶子学说和无规则网络学说为代表的玻璃结构理论学派, 争论过很长的时期, 由于涉及的问题比较复杂, 至今还没有作出明确的解答。所以玻璃结构及其本质的研究, 仍然是当今科学上值得注意的重大课题之一。

作者在过去曾对此课题作过一系列研究, 针对玻璃结构及其本质, 运用新的思路和研究设想, 提出了玻璃结构中原子存在一维优先有序取向的概念, 阐明了理想玻璃与真实玻璃的区别, 对玻璃中晶态与非晶态部分两者之间的转化范围和条件作了研究, 同时基于显微结构研究观点, 对玻璃内部结构形貌作了讨论和描述, 在大体上对玻璃结构描绘出它的轮廓。但对过去所发表的文章内容, 尚需作进一步的补充, 以便让大家了解其中核心和关键的问题。

2 玻璃结构及其本质的探讨与认识

五十年前, 当作者开始接触玻璃时, 听到关于玻璃结构问题的论述, 觉得还不能提供令人信服的解答。上世纪80年代初, 作者在从事玻璃结石形成原因研究时发现, 在许多不同组成的硅酸盐玻璃中, 常常会有树枝状、纤维状之类的晶体出现, 而具有这些形态的晶体它们原来是在高粘度玻璃相中经快速发育生长而成。这样便引起了作者的联想, 认为树枝晶末端和周围的玻璃相中也许早已有一方向延伸排列的有序化原子或原子团存在, 它们是

收稿日期: 2002-09-23, 收到修改稿日期: 2002-10-10

作者简介: 诸培南(1927-), 男, 教授。

为晶体生长前期所作的准备,从而萌发了对玻璃结构进行探讨的兴趣. 80 年代中期,作者经长期思考,并从阅读金属相变显微结构、晶体生长学、玻璃半导体结构等书籍文献中得到启发,首次提出了玻璃结构形貌及其本质的独立见解^[1,2],认为玻璃结构是由无序部分和有延伸结合的尚未形成晶核的结构部分穿插在一起而构成,其后又与同事讨论后提出了玻璃中存在着一维优先有序取向的原子或原子团新概念^[3]. 接着又从硼酸盐玻璃中在高分辨电镜下,观察到具有层层相叠的晶格象,并摄得某些微区的电子衍射照片,具有弥散斑点的特征,更进一步意识到玻璃在退火热处理中局部可能产生晶核的可能性^[4,5].

到了 90 年代,作者和同事们又选用钠钙硅酸盐平板玻璃样品在高分辨电镜下作搜寻观察,并用选区电子衍射法确认,结果发现玻璃在某些微区内还存在着一些用平常测试方法难以辨别的纳米晶体,从而提出了应当把玻璃区分成真实玻璃和理想玻璃的论点^[6,7].

自此以后,作者继续对玻璃结构及其本质问题作静心思考,认为过去一系列研究结果虽然为解答问题补充提供了科学依据,但有些内容在发表的文章中还没有明确叙述过,因此,本文的目的也正是为了把一些重要问题从现代科学观点再加阐明和解释,这里把玻璃按结构分类如表 1 所示.

表 1 玻璃按结构分类表
Table 1 Classification of glasses based on the structure

玻璃	
真实玻璃	理想玻璃
<p>结构大体上属非晶态,由无序的原子或原子团和或多或少的有序取向原子或原子团交错集聚构成宏观主体.</p> <p>此外,还存在数量可略而不计的稳定纳米晶体(大于临界晶核尺寸)和介稳纳米晶核(小于临界晶核尺寸),分散于非晶态主体中.</p>	<p>结构特征总体上属非晶态,其中不存在任何大小的晶体,这种非晶态是由无序的原子或原子团和或多或少的有序取向原子或原子团交错集聚而成.</p>

3 玻璃结构示意图及其说明

为了把上面论及的玻璃结构形象地表达出来,今以石英玻璃结构为例,用示意图表示,见图 1.

这里再增加几点说明,也是考虑对由示意图引出的疑问作一些解释.

(1) 对多元系统玻璃结构来讲,可以想象,除了无序区之外,结构中有序取向基团,就可能同该系统玻璃析晶相结构部分相对应. 例如,在钠钙硅酸盐玻璃中,取向有序基团势必从鳞石英或硅灰石或失透石中的某种最容易作一维优先有序取向的部分引出,并交错集聚于无序原子团之间. 不过,作为多元系统的真实玻璃,其中若有纳米晶存在,其来源除了可能由析晶相引得之外,也可能是由难熔组分的残余部分所带入,甚至是窑炉或坩埚内耐火材料受到侵蚀而混入于玻璃中,这种晶体显然不象一般结石那样容易辨认,但作为真实玻璃中晶态范畴内的结构特征,自然容易为大家所理解.

图 1 中表示出一般石英玻璃(真实玻璃)的结构,其中由无序原子团和有序取向原子团作交错集聚,但上述真实玻璃中可能存在的稳定纳米晶体和介稳纳米晶,在此略而不计,所以没有在图中表示出来.图 1 结构从宏观上看,可以说是均匀的,而在微观细节上,则显得并不一致,且仍属于近程有序远程无序.其中相互联结的无序区和有序取向区,均由硅氧四面体联结组成,后者涂以灰黑色,以便辨认.有序区代表着可能存在的石英、鳞石英或方石英中的部分结构,但示意图中并不需要指明它们真正是何种结构部分.所以图中有序基团出现的密集与稀疏、延续与不延续的状况,只能看作是结构微区内的差别,而不是为了说明不同热历史的玻璃而设计表示的.

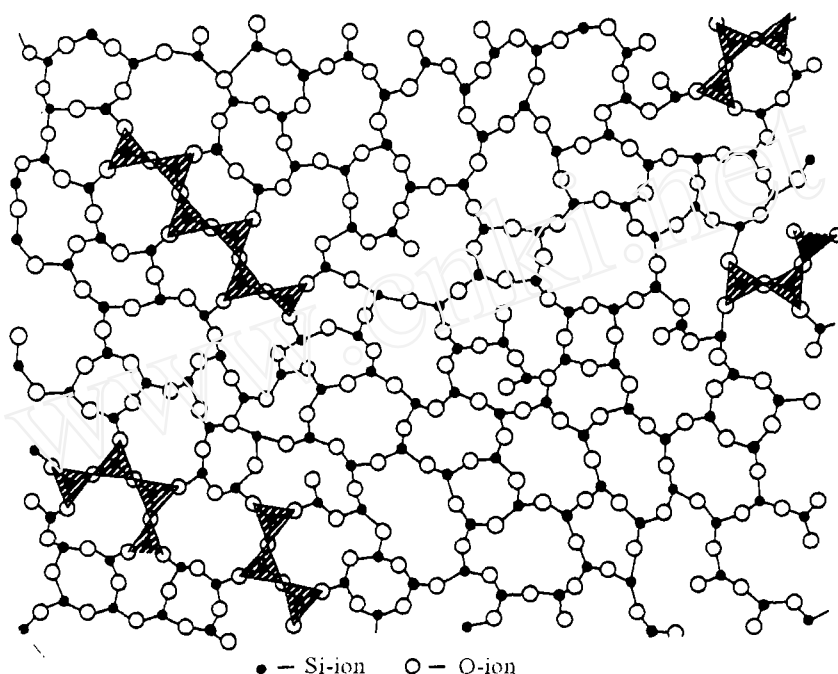


图 1 石英玻璃结构示意图

Fig. 1 Schematic diagram of fused silica glass

图中硅氧四面体虽都以投影表示,实际上应为空间立体结合,而且其中还容许存在交错(或交联)程度上不一致的集聚状况.

(2) 作为玻璃结构中重点提出的原子或原子团作一维优先有序取向的推论,其实这种取向的普遍性和方向性,如果与结构空间对称要素中平移轴、螺旋轴或其余的复合对称轴以及某些晶体习性的宏观对称轴方向连系起来,也许是更容易理解的.一维优先有序取向也是二维、三维有序取向发展的基础,它们取向的范围大小、程度的高低、数量的多少,总的来说,应当随玻璃的热历史而决定.

(3) 图 1 所示石英玻璃结构中硅离子和氧离子仍以四面体配位为原则,它们虽然可以联结成网络,但并不都是连续的,故本文中以交错集聚来描述,似乎较为合适.对其他玻璃来讲,由于所含组份是各种各样的,正离子和负离子的配位方式以及这些配位多面体的结合方式也可能是多种多样的,因此,所谓有序取向基团的交错集聚方式虽属多样,但应当是

玻璃结构的共同特征,也是属于本质上最重要的特点.

4 结论

按照上面论及的内容,今总括几点结论如下:

1. 玻璃作为非晶态物质,其中存在着任意交错集聚的无序和有序取向的原子或原子团,随着热历史的不同,两者可互相消长.
2. 玻璃结构中可容许(真实玻璃中)或不容许(理想玻璃中)存在可忽略不计的纳米晶体,具体将随着玻璃的组成、工艺、热历史而定.
3. 文中首次把石英玻璃结构中无序的和有序取向的结合部分而把真空玻璃中的纳米晶忽略不计,在一张图上示意表达出来,可为说明玻璃结构提供帮助.
4. 本文所述论点,可能对玻璃的通性和玻璃的形成以及结构与性能的关系得到更合理的解释.

参考文献

- [1] Zhu Peinan. Collected Papers, XIV International Congress on Glass, 1986. 55-60.
- [2] 诸培南 (ZHU Pei-Nan). 硅酸盐学报 (Journal of the Chinese Ceramic Society), 1986, **14** (2): 247-254.
- [3] Zhu Peinan, Wu Mianxu. *J. Non-Crystalline Solids*, 1987, **95 & 96**: 397-404.
- [4] Zhu Peinan, Pan Guang. XV International Congress on Glass, Proceedings, 1989, **1a**: 25-30.
- [5] Zhu Peinan, Zhang Yiwen, Xia Peifen. *J. Non-Crystalline Solids*, 1989, **112**: 73-75.
- [6] Zhu Peinan, Ma Litai, Wang Huizhong. Chinese Materials Research Society, International Symposia Proceedings, Frontier of Materials Research, 1991. 205-209.
- [7] Zhu Peina. *Rivista della Staz. Sper. Vitro* n.1, 1994. 15-17.

On the Structure and Nature of Glass

ZHU Pei-Nan

(School of Materials Science and Engineering Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: The author reviews the works on study of the structure and nature of glass, done by the author and his colleagues, in the past 20 years. Some important conclusions indicated that glass as the non-crystalline solid, its structure may contain two types of agglomerated atoms or atomic groups, i.e., disorder groups and ordered orientated (one dimensionally preferred) groups. In addition, a little quantity (negligible) of nano-crystals may appear as a particular role in real glass and this characteristic may distinguish it from ideal glass. A table is shown for interpreting more briefly. A schematic diagram of fused silica glass structure is designed by the author and provided here, so, it may express the structure and nature of glass with its reasonable scientific recognition.

Key words real glass and ideal glass; ordered orientation and disorder; crosslink and agglomerate; nano-crystal