# 用相图原理研究玻璃性质与结构 (I)核磁共振谱研究 Na<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 玻璃结构

## 姜中宏 唐永兴 (中国科学院上海光学精密机械研究所)

#### 提 要

本文用电子计算机计算 Na<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 玻璃系统的 NMR 数据,并根据实验结果,应用相图原理,提出 了一种新的玻璃结构模型。本文认为组份简单的玻璃与相同成分化合物的结构相似,而多组份玻璃则是由相 图中最邻近的同成份熔融化合物组成的混合物。

关键词:玻璃结构;玻璃性质;NagO-B<sub>2</sub>Og-SiOg玻璃。

# 一、引 言

随着科学技术的发展,人们对于玻璃结构的认识也不断提高。早在三十年代,"无规则 网络"模型和"晶子学说"诞生并在以后很长的时间内盛行。这两个结构模型对玻璃的结构 状态进行了估计。但是上述模型,并不能对玻璃的物理和化学性质作出定量或半定量的估 计和预测。

六十年代初期, Krogh-Moe 通过对硼酸盐晶体和玻璃的对比研究<sup>[1]</sup>,认为玻璃中存在 着一些特定化学组成的基团,并且用 IR 和 NMR 谱的研究方法证明了相同组成的玻璃和晶 体之间存在着相似的结构。Bray 等人用核磁共振方法(NMR)研究了 R<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 系统 (R= Li, Na, K, Rb, C<sub>8</sub>)的玻璃<sup>[20]</sup>。Konijnendijk 等人对硼酸盐和硼硅酸盐玻璃进行了 IR 和 Raman 光谱的研究<sup>[33]</sup>。它们的结果支持了 Krogh-Moe 的结论。

我们认为玻璃和晶体存在着相似结构,它们唯一不同的是玻璃中有较大的键角及键长度的变化。这种键角的逐渐变化的结构状态和"短程有序长程无序"的状态非常相似。玻璃的熵值比相应晶体的熵值要高,这可以说明由于键角变化引起玻璃中的混乱度比晶体高<sup>44</sup>。 我们在 Krogh-Moe"基团学说"的基础上,根据相图原理,提出了一种新的结构模型。认为 玻璃是相图中最邻近的几个化合物熔体的混合物的结构。这一模型可以解释和定量地预测 硼酸盐和硼硅酸盐玻璃的实验结果。虽然,相图是有关物质状态的热力学平衡态,而玻璃是 介于晶体和熔体之间的介稳平衡态,二者是不同的。但是,同组分的玻璃和晶体的熵,分子 体积相差很小,说明二者的结构状态差别不会太大。因此,可以认为:同组成玻璃和晶体中 的结构单元是相似的。通过这一假设我们对于玻璃成分与性质用混合熔体的相图模型来解

收稿日期: 1987年1月15日; 收到修改稿日期: 1987年6月5日

释并且定量地计算了几种性质,都得到了满意的结果。

我们对于 Krogh-Moe 提出的关于硼酸盐中存在的基团进行了分析,发现这些"基团" 的化学组成和相图中的化合物是相同的。利用基团模型不能解释的某些实验结果,如在 Na<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 系统中存在有 Na<sub>2</sub>O-2B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>O-3B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>O·4B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>O·5B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 四种晶体 结构。Bray Konijnendijk 不能解释为什么在玻璃中没有 Na<sub>2</sub>O·3B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>O·5B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 两种 基团。用我们提出的相图模型,可以解释这个问题。因为 Na<sub>2</sub>O·3B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Na<sub>2</sub>O·5B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 是 异成分熔融化合物。在熔体中 前者分解成为 Na<sub>2</sub>O·2B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Na<sub>2</sub>O·4B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 后者分解成 Na<sub>2</sub>O·4B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 故:玻璃中不可能有三硼酸盐和五硼酸盐结构基团存在。

对钠硼硅的[BO<sub>4</sub>]百分比的计算, Krogh-Moe, Bray 和 Жданов 等著作中都是通过数 学模拟实验曲线, 对每个系统作出经验公式计算。 我们用相图模型方法只需知道规定范围 二、三个化合物组成玻璃的 NMR 数据, 就可以计算出预期范围内玻璃的[BO<sub>4</sub>]百分比。

本文就是在新结构模型的基础上,详细地计算了钠硼硅系统玻璃形成区 N<sub>BO</sub>,值随着成 分的变化情况,并对这一系统进行了等 N<sub>BO</sub>,的计算。相比于已做过的实验值,并对硼酸盐 和硼硅酸盐玻璃结构及其误差产生原因进行了讨论。

二、新结构模型 Na<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 玻璃 N<sub>BO</sub>, 的计算方法

1. 二元 Na<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系统:

对组成为 P 的玻璃:

$$N_{\rm BO_4} = \sum_{i=1}^{2} A_i B_i N_{\rm BO_4i} \tag{1}$$

(1)式中:

 $A_i$ —P点组成的玻璃根据杠杆原理分解为最邻近两个化合物中第i个稳定化合物的 mol%。

B--第i个稳定化合物中硼的 mol%。

N вол-第 і 个稳定化合物同组成玻璃中 В 的四配位分数。

2. 三元系统(Na<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>):

对组成为 P 的玻璃:

$$N_{\rm BO_4} = \sum_{i=1}^3 A_i B_i N_{\rm BO_4} \tag{2}$$

(2)式中:

A-P点组成的玻璃根据杠杆原理分解为最邻近三角区中第 i 个稳定化合物的 mol %。 Bi, N<sub>B04</sub>意义和式(1)中的 Bi, N<sub>B04</sub>意义相同。

(2)式中 N<sub>BO</sub>,的计算。如果相图中已知各个析晶区, N<sub>BO</sub>,的计算就比较简单, 只需把 不稳定化合物的区域消去即可。如果相图中未知析晶区,则首先对于玻璃附近可能的三角 区均要进行计算。为了减少这方面的计算量,我们作了下面取舍原则:

(1)相图中的不稳定化合物不作为基准物质考虑,不稳定化合物在熔体中已分解,不能在玻璃中存在。

(2) 玻璃分解的可能三角区应在该组分中最邻近的多边形中选择。例如: 图1 所示的

P 点组成的玻璃处在四边形 N·2B, N·4B, N·B·2S, N·B·6S 中,可能计算三角区为 N·2B, N·4B, N·B· 2S 和 N·2B, N·4B, N·B·6S 中。

(3)相图中所示的稳定化合物的熔融温度对三角 区的划分也有一定影响。熔融温度与组份含量近似地 成反比关系,这可从热力学推导得到。故在距离较接 近时,先按温度较低的三点计算。

从上面三个原则出发,计算量可以大大减少,经 过反复计算和实验结果比较,最后,我们对于 Na<sub>2</sub>O-B<sub>3</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>3</sub> 系统玻璃计算三角区的划分如图1 所示。



Fig. 1 Calculated triangle regions in the system Na<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>

## 三、实验结果

1.  $Na_2O-B_3O_3-SiO_3$  玻璃系统标准玻璃和晶体  $N_{B0}$ 。值的确定:

Table 1 The  $N_{BQ}$  values of elemental glasses and crystals of  $Na_2O-B_2O_3-SiO_2$  glass system

composition	B <b>2</b> 03	$Na_2O \cdot B_2O_3$	Na20.2B203	Na20•4B2O3	$Na_2O \cdot B_2O_3 \cdot 2SiO_2$	Na <sub>2</sub> O • B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> • 68iO <sub>2</sub>
crystal	0	0	0.50	0.25	0.67	5.00
glass	0		0.45	0.25	0.66	0.95

表1说明:

(1) N-B-S 相图中, 没有 N·B·6S 这个化合物, 但在自然界中, 人们已经找到了这个



组成的化合物,并得到 NMR 实验的证实。 为此,我们把 N·B·6S 归入稳定化合物之 列。这个化合物成分附近 区域  $N_{B0.}$  值随 R 值变化很敏感, B<sub>3</sub>O<sub>3</sub> 在高温下的挥发也 很大程度地影响 R 值。即使应用 化学分 析的方法,成分误差也有 0.3%,所以,很 难得到准确的该组分玻璃。我们在 1430°C 熔融搅拌 3.5 小时,样品配料 成分 N·B· 6S,其中 B 挥发量按 B 的 10% 加入。 测 试了该样品的 Raman 光谱,如图 2。 图 2 中 794 cm<sup>-1</sup> 峰是由于 [BO4] 基团 振动

而引起的。[BO<sub>8</sub>]基团的吸收峰应在770 cm<sup>-1</sup> 附近,如谱,770 cm<sup>-1</sup> 峰极小。近似地,我们 认为本样品中 N<sub>BO</sub>,值接近1.0,暂定该组分基准玻璃的 N<sub>BO</sub>,值为 0.95。

(2) N·B这个组成的玻璃目前还没有能够得到。

报

Glass No.	K Si/B	<i>B</i> Na/B	Author $N_4$ (Cal.)	Refe N <sub>4</sub> (Exp.)	rence N <sub>4</sub> (Cal.)	Note
	0	0.11	0,11	0.116	0.11	(6)
	0	0.177	0,18	0.16	0.177	
	0	0.205	0.21	0,225	0.205	
	0	0.25	0.25	0.28	0.25	
	0	0,333	0.33	0.38	0.333	
	0	0,408	0.41	0.38	0,408	
	0	0.50	0.50	0.43	0.50	
	0	0.667		0.445	0.46	
	0	1.85		0.097	0.16	•
	0	2.0		0.08	0.12	
1	0.5	0.1	0,10	0.11	0.11	
2	0.5	0.2	0.20	0.21	0.20	
3	0.5	0.33	0.33	0.33	0.33	
4	0.5	0.5	0.50	0,45	0.50	
5	0.5	0.6	0.55	0.50	0,52	
6	0.5	0.7	0.53	0.49	0.50	
7	0.5	0.8	0,51	0,47	0.49	
8	0.5	0.9	0.46	0.45	0.45	
9	0.5	0.9	0,48	0.41	0.45	
10	1	0.11	0.11	0.12	0.11	
11	1	0,2	0.20	0.22	0.20	
12	1	0.33	0.34	0,33	0,35	
13	1	0.5	0.53	0,45	0.50	
14	1	0.6	0,57	0.54	0.52	
15	1	0.7	0,56	0,55	0.54	
16	1	0.8	0.57	0.54	0.53	
17	1	0.9	0.56	0,54	0.52	
18	1	1.0	0.54	0.51	0.51	
19	1	1.3	0.51	0.47	0.47	
20	1	1.6		0.38	0. <b>51</b>	
21	2	0.2	0.20	0.2	0.20	
22	2	0.33	0.33	0.31	0.3 <b>3</b>	
23	2	0.5	0.49	0.45	0,50	
24	2	0.6	0,55	0.55	0.60	
25	2	0.7	0.61	0.61	0.62	
26	2	0.8	0.58	0.60	0.61	
27	2	0.9	0,61	0.60	0.60	
28	2	1.0	0.66	0,58	0.59	
29	2	1.5	0.59	0.53	0,5 <b>5</b>	
30	2	2.5	0.50	0.30	0.47	
31	3	0.8	0.68	0,65	0.68	
32	3	0.9	0.70	0.64	0,67	
33	3	1.0	0.73	0.64	0.67	
34	3	1.5	0.65	0.61	0. <b>64</b>	
35	3	2.0	0.61	0.55	0.61	
36	3	3.0	0.55	0.44	0.54	

Table 2 Comparison of the NMR experimental N values with calculation from phase diagram

.

.

						(续表)
Glass No.	K Si/B	R Na/B	Author N <sub>4</sub> (Cal.)	Refer N <sub>4</sub> (Exp.)	rence N <sub>4</sub> (Cal.)	Note
1	6.46	1.57	1.0	0.85	0.88	S
2	4.91	0.96	<b>0.9</b> 6	0.83	0.80	
3	3.79	0.72	0.71	0.64	0.72	
4	3.10	0.45	0.45	0.43	0.45	
5	2.88	0.36	0.36	0,32	0.36	
6	<b>2</b> .76	0.28	0.28	0.24	0.28	
7	2.53	0.21	0.21	0.21	0.21	
	2.29	0.08	0.08	0.08	0.08	
1	9.04	1.87	1.0	1.0	1.0	(8)
3	5.0	1.97	0.75	0.76	0.76	
5	1.62	1.62	0.52	0,53	0.50	
7	4.54	0.95	0.84	0.74	0.78	
9	2.23	1.03	0.67	0.65	0.61	
11	0.52	0.97	0.50	0.45	D.46	
13	7.63	0.46	0.46	0.48	0.46	
15	2.68	0.49	0.49	0,46	0.49	
17	0.82	0.50	0.50	0.48	0.50	а
19	3.73	0.24	0.24	0,25	0.24	
21	2.07	0.25	0,25	0.26	0.25	
23	0.36	0.25	0.25	0.26	0.25	
25	0.56	0.17	0.17	0.17	0.17	
1	0.50	0.17	0.17	0.19	0.17	(9)
8	0.50	0.50	0.49	0.47	0.50	
4	0.50	0.81	0.52	0.55	0.49	
5	2.00	0.33	0.34	0.35	0.33	
6	2.08	0.77	0.59	0.64	0.62	
7	2.00	1.00	0.67	0.67	0.59	
	2.01	1.62	0.53	0.64	0.54	
2	7.10	1.42	1.0	1.0	0.93	(10)
3	4.52	0.97	0.85	0.85	0.77	
4	3.14	0.72	0.67	0.72	0.69	
6	1.79	0.49	0.49	0.49	0.49	

2. Na<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 玻璃系统 K 值(SiO<sub>2</sub>mol%/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>mol%)不变,  $N_{BO}$ , 值随着 R 值 (Na<sub>2</sub>Omol%/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>mol%) 的变化情况:

应用表1数据,我们分别应用基准 晶体和基准玻璃作为基准,对 Na<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>系统玻璃形成区的 N<sub>BO</sub>,进 行了计算。计算结果如表2和图3~4 所示。

 Na<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>3</sub>系统玻璃形成 区等 N<sub>B0</sub>,线的计算。

为了全面地了解 Na<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 系统玻璃区 B 的配位情况,我们以基准 玻璃为标准,对该系统玻璃形成区 N<sub>BO</sub>。 分布情况进行了详细地计算。结果如图 5 所示。



Fig. 4  $N_{BO_A}$  versus R

Teh solid lines and the dashed lines indicate calculated curves based on elemental crystal and glasses, respectively.

" $\odot$ " and " $\Delta$ " indicate experimental values of  $N_{BO_4}$  of glasses in K=2.0 and K=5.0, respectively (ref[5], [6], [7], [8])

" $\square$ " indicate calculated values of  $N_{BO_4}$  of glasses by reference authors (ref[5])

 $N_{10,k}$  0.5 k=0 k=0 k=0 k=0 k=1.0 k=1.0

#### Fig. 3 $N_{BO_4}$ versus R

The solid line and the dashed line indicate calculated curves based on elemental crystal and glasses, respectively.

"."" $\triangle$ " and " $\odot$ " indicated experimental values of  $N_{BO_4}$  of glasses in K=0, K=0.5 and K=1.0, respectively



Fig. 5 Calculated equal  $N_{BO_1}$  distribution curves in Na<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> glass system

四、讨 论

1. 从图 3~4, 我们可以得出:相同成分玻璃的 N<sub>BO</sub>,值略低于晶体。这可以解释如下:高温熔融时,晶体中的部分[BO4]键断裂,玻璃是一种过冷液体,由于动力学的影响,在冷凝过程中保留了熔体的部分结构,处于介稳状态,[BO4]键合程度不如晶体完整,特别是 [BO4]含量高时,玻璃和晶体的[BO4]差值更大。

2. 对图 3~5, R 值固定时, NBO, 随 K 值的变化情况, 我们认为完全可以从相图 原

理阐明, 概念也更清楚。在 Na<sub>2</sub>O·B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 区域中加 SiO<sub>3</sub>, 所起的作用并不相同。B<sub>3</sub>O<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>O·4B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 区域内 SiO<sub>2</sub> 的加入主要是起到稀释作用, K 变化, N<sub>BO4</sub> 值基本不变。 Na<sub>3</sub>O· 4B<sub>3</sub>O<sub>3</sub>-Na<sub>3</sub>O·2B<sub>3</sub>O<sub>3</sub> 区域, SiO<sub>3</sub> 的加入引起硼酸盐结构的减少, 形成 Na<sub>2</sub>O·B<sub>3</sub>O<sub>3</sub>-2B<sub>3</sub>O<sub>3</sub> 化 合物结构, 当 SiO<sub>3</sub> 增加到一定程度后, Na<sub>2</sub>O·2B<sub>3</sub>O<sub>3</sub> 结构消失, 形成又一个新化合物 Na<sub>2</sub>O· B<sub>2</sub>O<sub>8</sub>·6SiO<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> 再增加到一定量, Na<sub>2</sub>O·B<sub>3</sub>O<sub>8</sub>·2SiO<sub>3</sub> 结构消失 SiO<sub>3</sub> 结构增加。 这一区域 内, N<sub>BO4</sub> 随 K 变化略有变化, 随着 SiO<sub>2</sub> 加入, N<sub>BO4</sub> 值略有增加。 Na<sub>2</sub>O·2B<sub>3</sub>O<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>O·B<sub>3</sub>O<sub>3</sub> 区域中, 开始加入 SiO<sub>3</sub> 形成 Na<sub>2</sub>O·SiO<sub>3</sub> 结构, 同时引起硼酸盐结构的减少, 继续加入 SiO<sub>3</sub> 到一定量时, Na<sub>3</sub>O·B<sub>3</sub>O<sub>3</sub> 消失, 形成 Na<sub>2</sub>O·B<sub>3</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>3</sub> 新化合物, 进一步加入 SiO<sub>3</sub>, 将产生 新化合物 Na<sub>2</sub>O·B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·6SiO<sub>2</sub> 和 SiO<sub>2</sub>。在这一区域内, N<sub>BO4</sub> 值随着 SiO<sub>3</sub> 的加入变化很大, 总

上述结构的讨论是从相图原理出发,但实际上,玻璃是粘性液体,玻璃熔融过程中通常还存在着化学组分不均匀的问题,只有充分均匀搅拌的玻璃样品才符合上述讨论结果。一般的玻璃中还存在着或多或少的其他结构基团。也在一定程度上影响了玻璃 N<sub>BO</sub>,值较晶体的低。

归纳上述的计算结果、实验结果和讨论,我们可以得到下面的结论。

### 五、结 论

1. 从本模型出发,利用稳合化物组成的玻璃为基准物质, Na<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SiO<sub>2</sub> 系统玻璃形成区 N<sub>80</sub>, 的计算值和实验值相比,结果很一致。

 Na<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-BiO<sub>3</sub> 玻璃系统 N<sub>BO</sub>, 变化大致如下: R<0.25 时, N<sub>BO</sub>=R, 不随 SiO<sub>3</sub> 量变化; 0.25<R<0.50 时,随着 SiO<sub>2</sub> 的增加, N<sub>BO</sub>, 值略有增加, 基本上等于 R 值而略小于 R 值 0.01~0.02; 0.5<R<1.0 时, N<sub>BO</sub>, 值随 SiO<sub>3</sub> 量的加入而增加, 当 SiO<sub>3</sub> 量加到一定量 时, N<sub>BO</sub>, 值基本保持恒定。

本工作得到国家自然科学基金会的资助。本文中 Na<sub>2</sub>O·2B<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Na<sub>2</sub>O·4B<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 基准玻璃 和晶体及部分玻璃的 N<sub>BO</sub>。值的 NMR 测试是由华东师范大学物理系波谱组田丰 同志 帮助 测试,在此表示衷心感谢。

#### 参考文献

[1] N. J. Kreidl; «Borate Glasses», (Meterial Science Research 1977), 12, 1.

[2] P. J. Bray et al.; J. Chem. Phys., 1961, 35, No. 6 (Jun), 436.

- [3] W. L. Konijnendijk; Philips Res. Bepts, 1975, No. 1 (Jan), 62.
- [4] Y. H. Yun, P. J. Bray; Non-Cryst. Solid, 1978, 27, No. 3 (Mar), 363.
- [5] 私人通讯。
- [6] M. E. Milbery, J. G. O'keefe et al.; Phys. Chem. Glasses, 1972, 13, No. 4 (Jul), 79.
- [7] M. P. Brang, E. R. Meeartneg; Phys. Chem. Glasses, 1975, 16, No. 3 (May), 48.

[8] 姜中宏,胡新元等;《硅酸盐学报》,1982,14, No. 4 (Jul), 491。

# Research properties and structures of borosilicate glasses using a phase diagram method I. NMR studies of structure in Na<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> glass

JIANG ZHONGHONG AND TANG YONGXING (Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Academia Sinica)

(Received 15 January 1987; revised 5 June 1987)

#### Abstract

NMR spectroscopy has been used for many years to investigate the structures of glasses. NMR spectra have permitted the identification in the glasses of structurel groupings from the crystalline compounds, and the relationship of these groupings have also been determined by Krogh-Moe and Bray.

According to computer calculated NMR data based on the experimental results in  $Na_2O-B_2O_3$ -SiO<sub>2</sub> system glasses, a new quantitative structural model from the principle of phase diagrams is proposed.

We believe that the structure of a simple glass resembles the related congruent melting compound. A multicomponent glass can be regarded as the melting mixtures of some nearest congruent melting compound in the phase diagram.

Key words: properties of glasses; structures of glasses; Na<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> glasses.