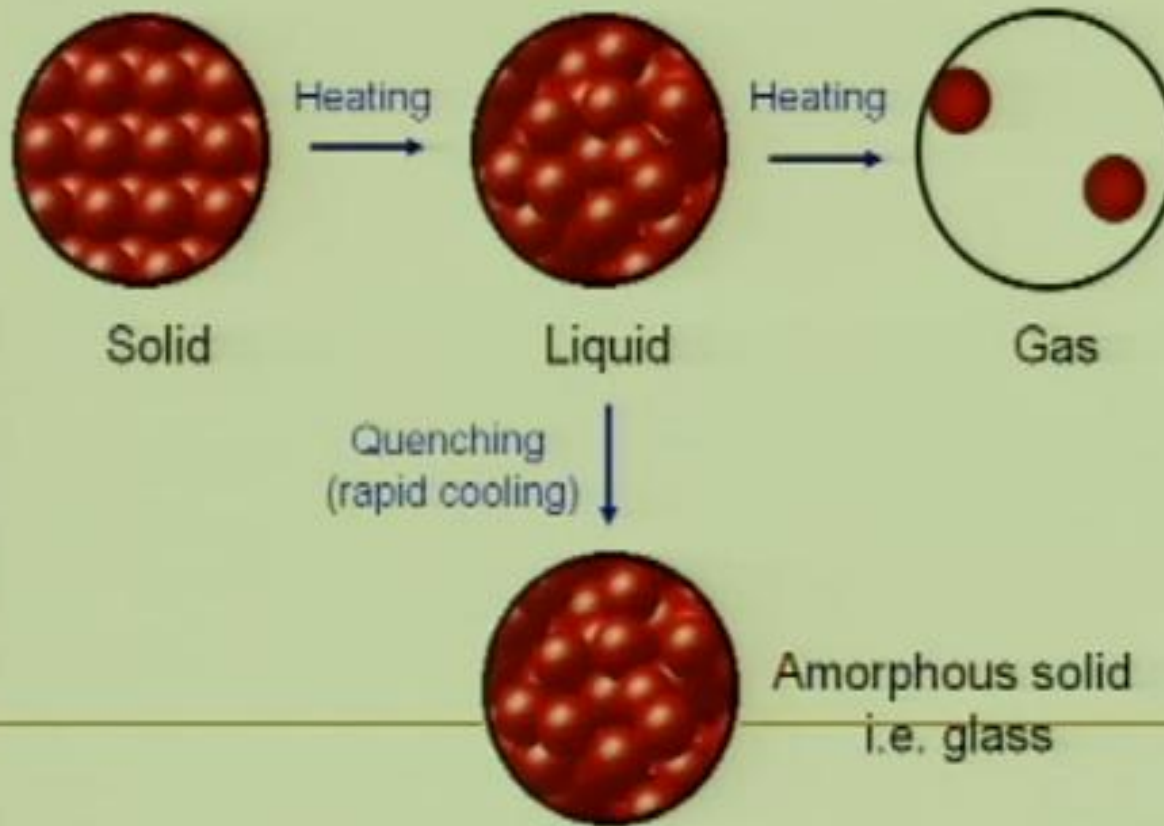


第三节 玻璃的通性和玻璃的转变

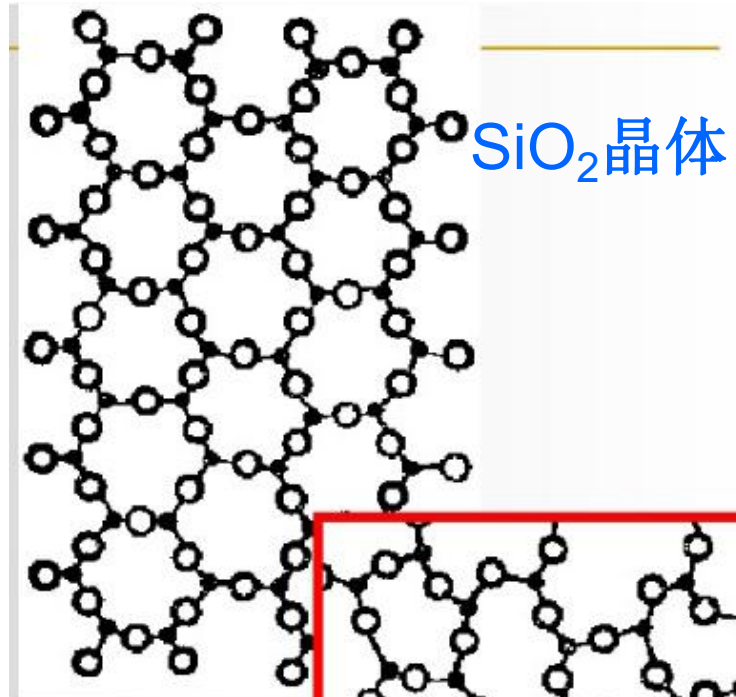
- 一、玻璃的通性
- 二、玻璃的转变

■ Materials exist in three states



SiO₂晶体

- ✓ [SiO₄]基本单元
- ✓ 通过四个顶角的O²⁻扩展延伸
- ✓ 形成三维架状结构



SiO₂熔体

- ✓ 三维结构存在扭曲变形
- ✓ 质点排列没有任何规律性



SiO₂熔体

一、玻璃的通性

1. 各向同性 (前提条件)
2. 介稳性
3. 由熔融态向玻璃态转化的过程是可逆的与渐变的，
在一定的温度范围内完成，无固定熔点。
4. 由熔融态向玻璃态转化时物理、化学性质随温度
变化的连续性
5. 物理、化学性质随成分变化的连续性

2. 介稳性

在一定的热力学条件下，系统虽处于最低能量状态，却处于一种可以较长时间存在的状态，称为介稳状态。

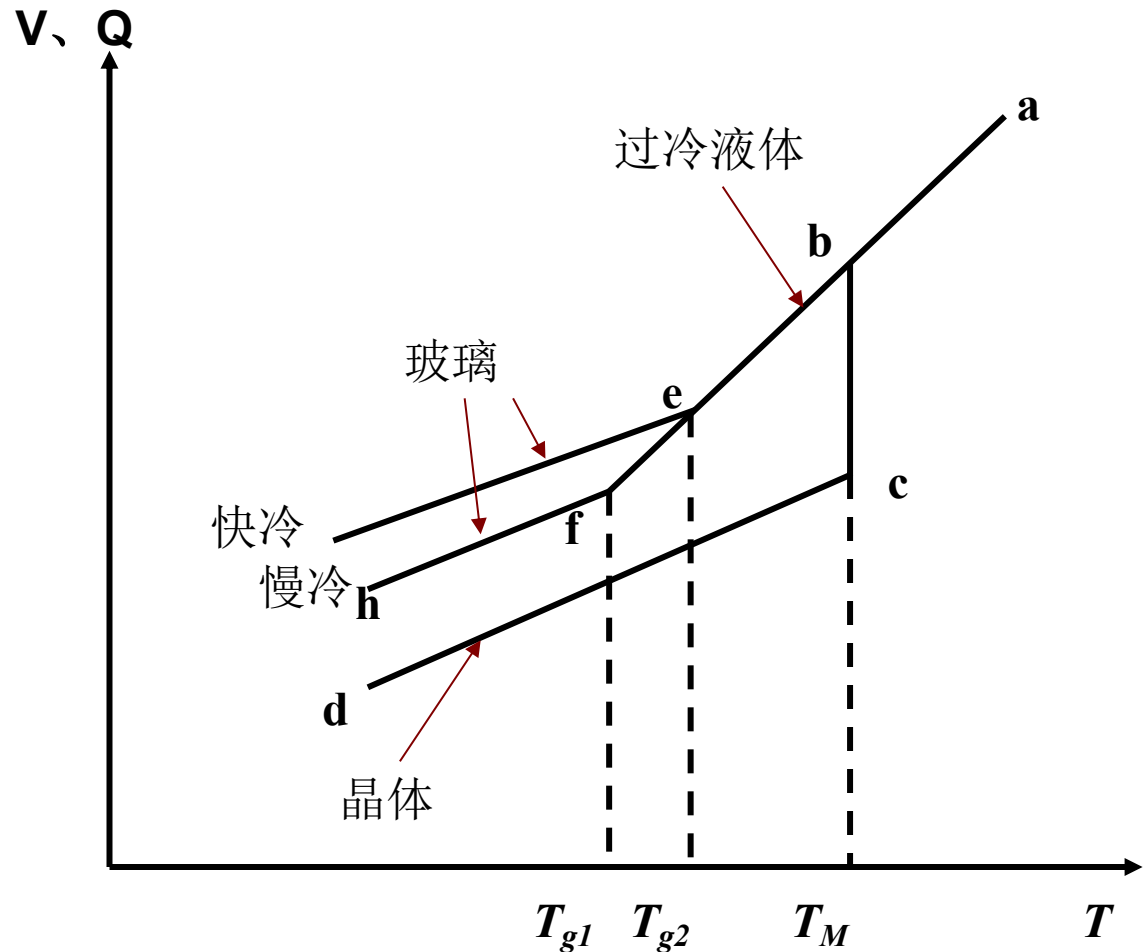


图3—13 物质体积与内能随温度变化示意图

3. 由熔融态向玻璃态转化的过程是**可逆的与渐变的**，在一定的温度范围内完成，**无固定熔点**。

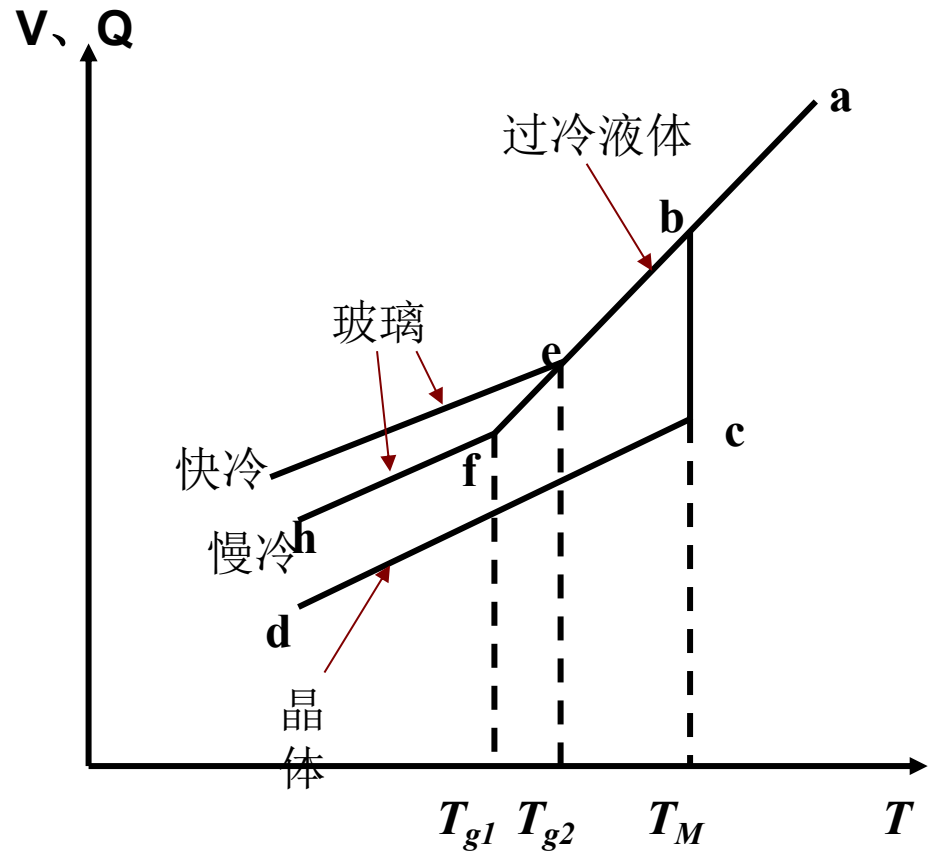


图3—13 物质体积与内能随温度变化示意图

T_M —晶体的熔点

T_g —熔体开始固化的温度，称为脆性温度或玻璃转变温度，粘度 10^{12} Pa·S

4. 由熔融态向玻璃态转化时物理、化学性质随温度变化的连续性。

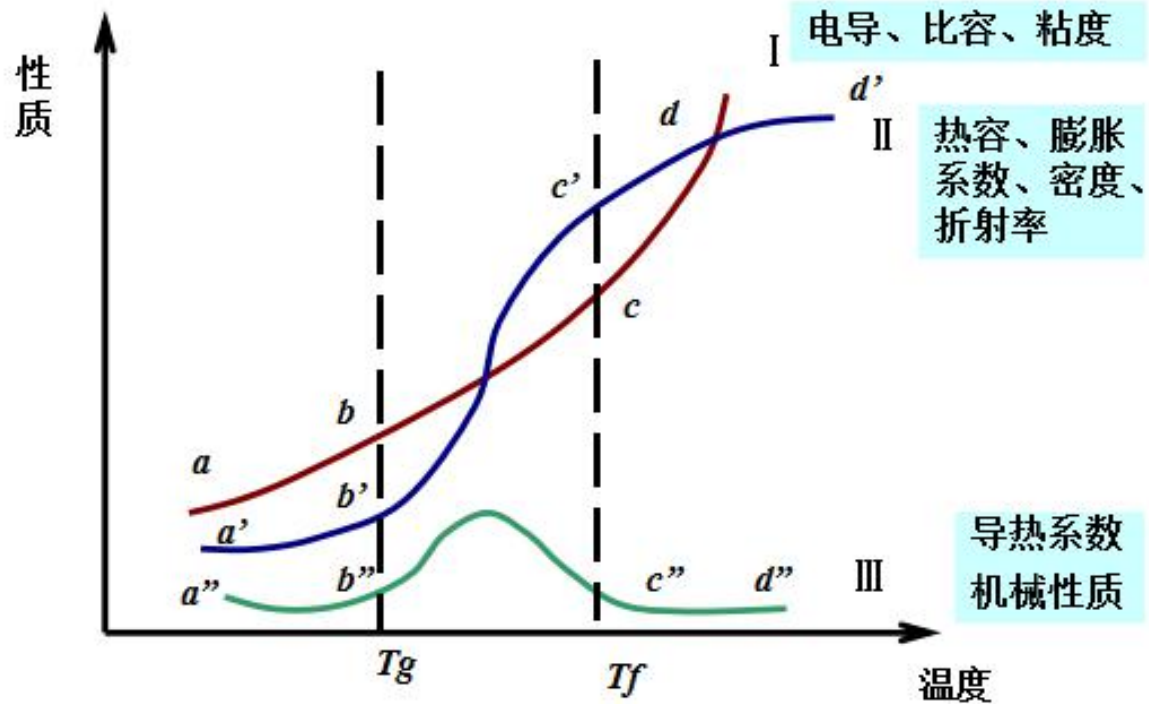
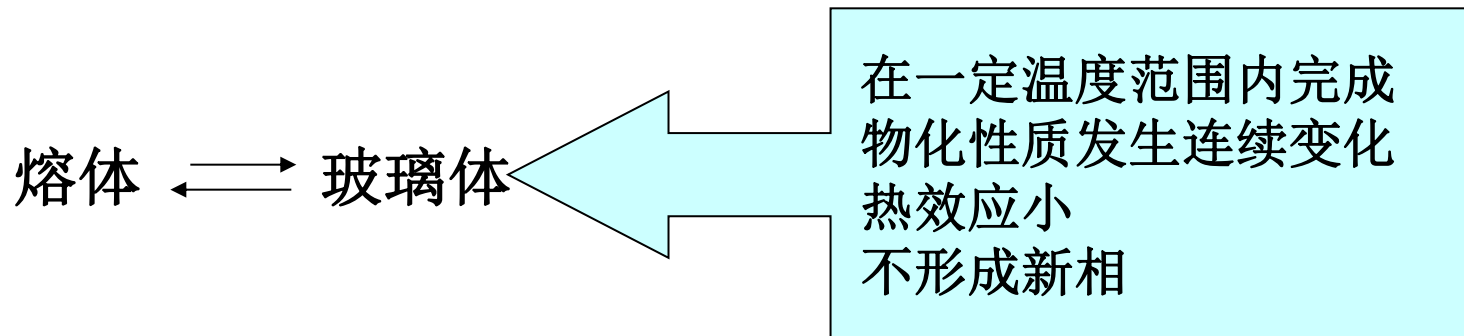
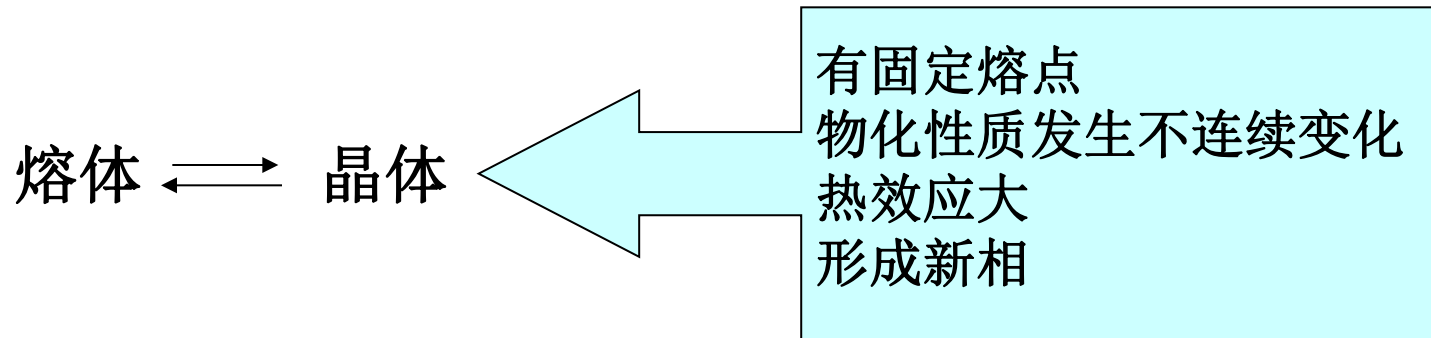


图3-14 玻璃性质随温度的变化

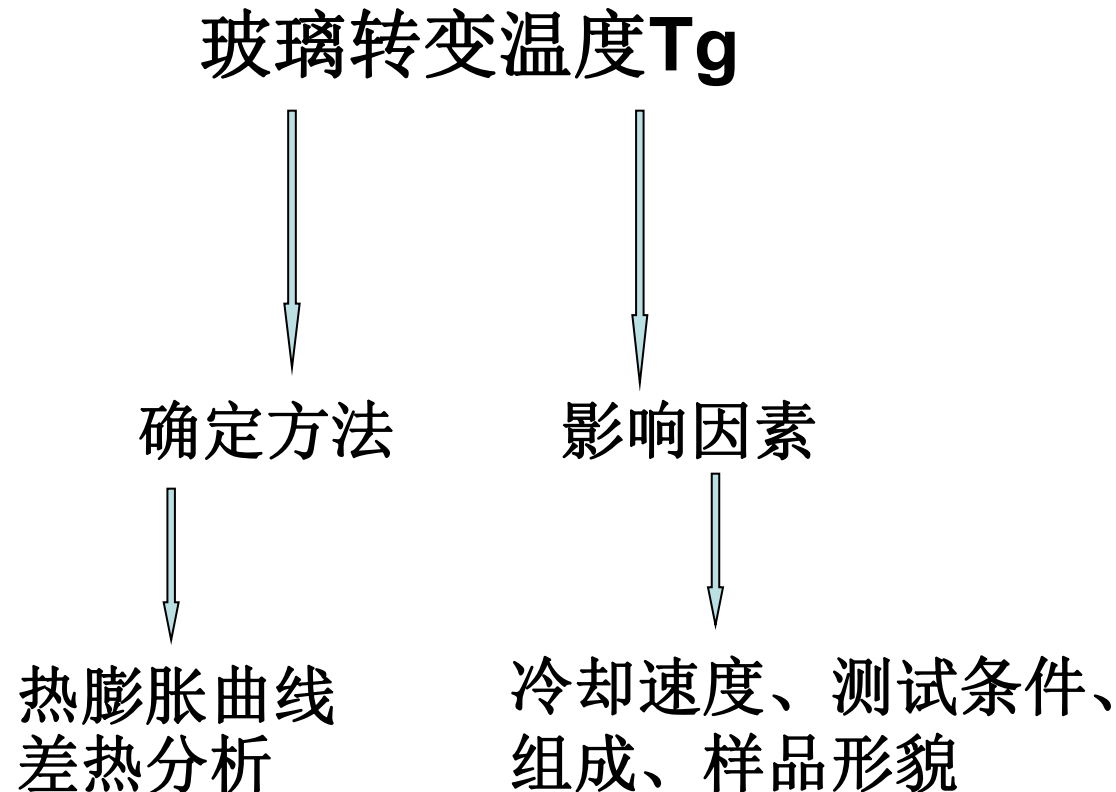
T_g —熔体开始固化的温度，称为**脆性温度**或**玻璃转变温度**，粘度 10^{12} Pa·S

T_f —玻璃**软化温度**，粘度 10^8 Pa·S。玻璃加热到此温度即软化。

玻璃转变过程和结晶过程的区别



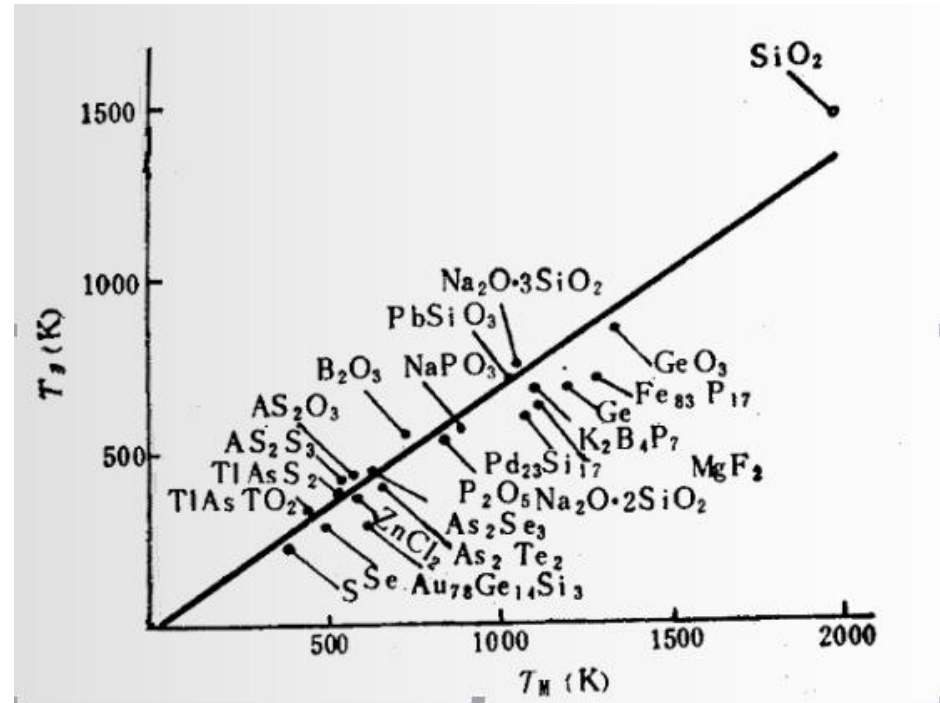
二、玻璃的转变



T_g 和 T_M 的关系

不同物质的熔点 T_m 和玻璃转变温度 T_g （液态—玻璃态的温度）之间呈简单线性关系。即：

$$T_g/T_M \approx 2/3$$



由 T_g 与 T_M 作图知，易生成玻璃的组成在直线的上方。此规则反映形成玻璃所需冷却速率大小。一些化合物的熔点（ T_m ）和转变点（ T_g ）温度的关系

影响玻璃转变的因素

内因——自身结构——表现为结构调整速率

外因——动力学——表现为冷却速率

三、玻璃的形成

- 1. 形成玻璃的物质及方法
- 2. 玻璃形成的热力学条件
- 3. 玻璃形成的动力学条件
- 4. 玻璃形成的结晶化学条件
 - (1) 复合阴离子团大小与排列方式
 - (2) 键强
 - (3) 键型

1. 形成玻璃的物质

只要冷却速率足够快，几乎任何物质都能形成玻璃。

2. 形成玻璃的方法

(1) **熔融法**：传统方法，玻璃工业生产中大量采用，即玻璃原料经加热、熔融和在常规条件下进行冷却而形成玻璃态物质→**传统玻璃**。

【特点】冷却速率较慢，工业生产： $40\sim 60^{\circ}\text{C}/\text{s}$ ，实验室样品急冷： $1\sim 10^{\circ}\text{C}/\text{s}$ ，该冷却速率不能使金属、合金或一些离子化合物形成玻璃。

(2) **非熔融法**：冷却速率可达 $10^6\sim 10^7^{\circ}\text{C}/\text{s}$ → **新型玻璃—非晶态固体**

表3-7 由熔融法形成玻璃的物质

种类	物 质
元素	O、S、Se、P
氧化物	P_2O_5 、 B_2O_3 、 As_2O_3 、 SiO_2 、 GeO_2 、 Sb_2O_3 、 In_2O_3 、 Te_2O_3 、 SnO_2 、 PbO 、 SeO
硫化物	B、Ga、In、Tl、Ge、Sn、N、P、As、Sb、Bi、O、Sc 的硫化物： As_2S_3 、 Sb_2S_3 、 CS_2 等
硒化物	Tl、Si、Sn、Pb、P、As、Sb、Bi、O、S、Te 的硒化物
碲化物	Tl、Sn、Pb、Sb、Bi、O、Se、As、Ge 的碲化物
卤化物	BeF_2 、 AlF_3 、 $ZnCl_2$ 、 $Ag(Cl、Br、I)$ 、 $Pb(Cl_2、Br_2、I_2)$ 和多组分混合物
硝酸盐	$R^1NO_3 - R^2(NO_3)_2$ ，其中 $R^1 =$ 碱金属离子， $R^2 =$ 碱土金属离子
碳酸盐	$K_2CO_3 - MgCO_3$
硫酸盐	Tl_2SO_4 、 $KHSO_4$ 等
硅酸盐 硼酸盐 磷酸盐	例子很多
有机 化合物	非聚合物：甲苯、乙醚、甲醇、乙醇、甘油、葡萄糖等 聚合物：聚乙烯等，种类很多
水溶液 金属	酸、碱、氧化物、硝酸盐、磷酸盐、硅酸盐等，种类很多 Au_4Si 、 Pd_4Si 、 $Te_x - Cu_{2.5} - Au_5$ 及其它用特殊急冷法获得

熔融法，即玻璃原料经加热、熔融和在常规条件下进行冷却而形成玻璃态物质，

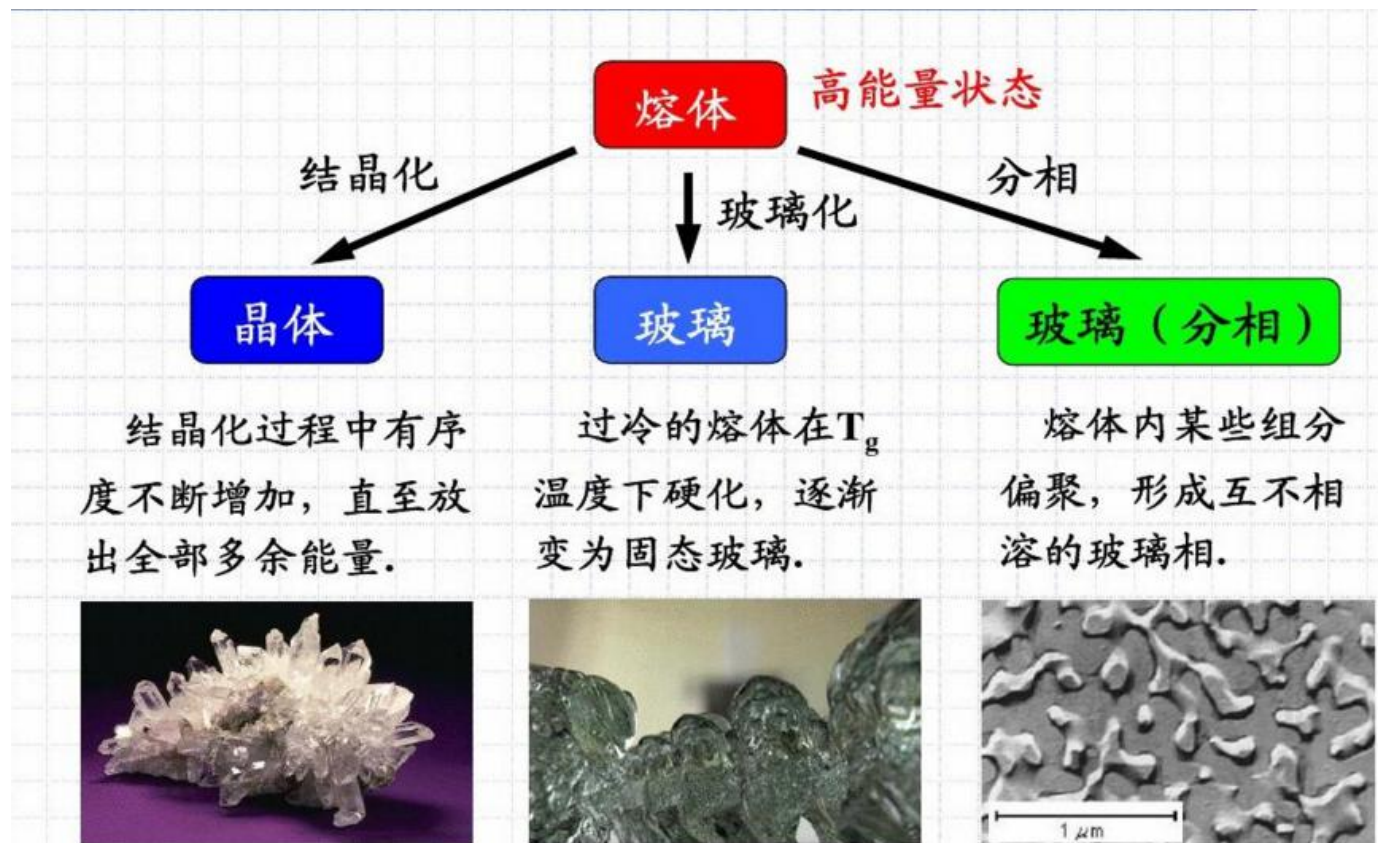
表3-8 由非熔融法形成玻璃的物质

原始物质	形成原因	获得方法	实 例
固体 (结晶)	剪切应力	冲击波	石英、长石等晶体，通过爆炸的冲击波而非晶化
		磨 碎	晶体通过磨碎，粒子表面层逐渐非晶化
	放射线照射	高速中子线 α 粒子线	石英晶体经高速中子线或 α 粒子线的照射后转变为非晶体石英
液体	形成络合物	金属醇盐 水解	Si、B、P、Al、Na、K 等醇盐酒精溶液加水分解得到胶体，加热形成单组分或多组分氧化物玻璃
气	升 华	真空蒸发 沉积	在低温基板上用蒸发沉积形成非晶质薄膜，如 Bi、Si、Ge、B、MgO、Al ₂ O ₃ 、TiO ₂ 、SiC 等化合物
		阴极飞溅和 氧化反应	在低压氧化气氛中，把金属或合金做成阴极，飞溅在基极上形成非晶态氧化物薄膜，有 SiO ₂ 、PbO—TeO ₂ 、Pb—SiO ₂ 系统薄膜等
	气相反应	气相反应	SiCl ₄ 水解或 SiH ₄ 氧化形成 SiO ₂ 玻璃。在真空中加热 B(OC ₂ H ₃) ₃ 到 700℃~900℃ 形成 B ₂ O ₃ 玻璃
辉光放电		利用辉光放电形成原子态氧和低压中金属有机化合物分解，在基极上形成非晶态氧化物薄膜，如 Si(OC ₂ H ₅) ₄ → SiO ₂ 及其它例子	
体	电 解	阴极法	利用电介质溶液的电解反应，在阴极上析出非晶质氧化物，如 Ta ₂ O ₃ 、Al ₂ O ₃ 、ZrO ₂ 、Nb ₂ O ₃ 等



2. 玻璃形成的热力学条件

熔融体是物质在液相温度以上存在的一种高能量状态。随着温度降低，熔体释放能量大小不同，有三种冷却途径：



大部分玻璃熔体在过冷时，结晶化、玻璃化和分相三种过程都在不同程度地发生。

热力学观点：玻璃态物质总有降低内能、转变为晶态的趋势。


组成	状态	$-\Delta H(\text{kJ/mol})$
Pb_2SiO_4	晶态	1309
	玻璃态	1294
SiO_2	β -石英	860
	β -鳞石英	854
	β -方石英	858
	玻璃态	848
Na_2SiO_3	晶态	1258
	玻璃态	1507

玻璃体和相应晶体的内能差值不大，故析晶的动力小，玻璃能以亚稳定状态（介稳）长期存在。

3. 玻璃形成的动力学条件

动力学观点：玻璃析晶须克服势垒（形成晶核、晶核长大）。
若势垒大，且冷却速率快，有利于玻璃的形成。

从动力学观点看，形成玻璃的关键——**冷却速率**。

结晶的过程：

均态核化：熔体内部自发成核。

非均态核化：由表面、界面效应，杂质、或引入晶核剂等各种因素支配的成核过程。

- 晶核生成过程 — 成核速率 I_v ：

单位时间内单位体积熔体中所生成的晶核数目。

- 晶体长大过程 — 晶体生长速率 u ：

单位时间内晶体的线增长速率。

I_v 和 u 均与过冷度 ΔT 有关 ($\Delta T = T_m - T$)

(1) 析晶特征曲线——泰曼 (Tammann) 曲线

- I_v 与 u 均与过冷度 ($\Delta T = T_M - T$, T_M 为熔点) 有关, I_v 与 u 与 ΔT 关系曲线称为物质的析晶特征曲线 (泰曼曲线), I_v 与 u 曲线上都存在极大值;
- I_v 与 u 曲线重叠区域 (图中阴影区域) 称为析晶区域或玻璃不易形成区域。

【条件】 I_v 与 u 曲线极大值所处的温度相差越大, 即析晶区域越小, 熔体越不易析晶而易形成玻璃。

析晶特征曲线

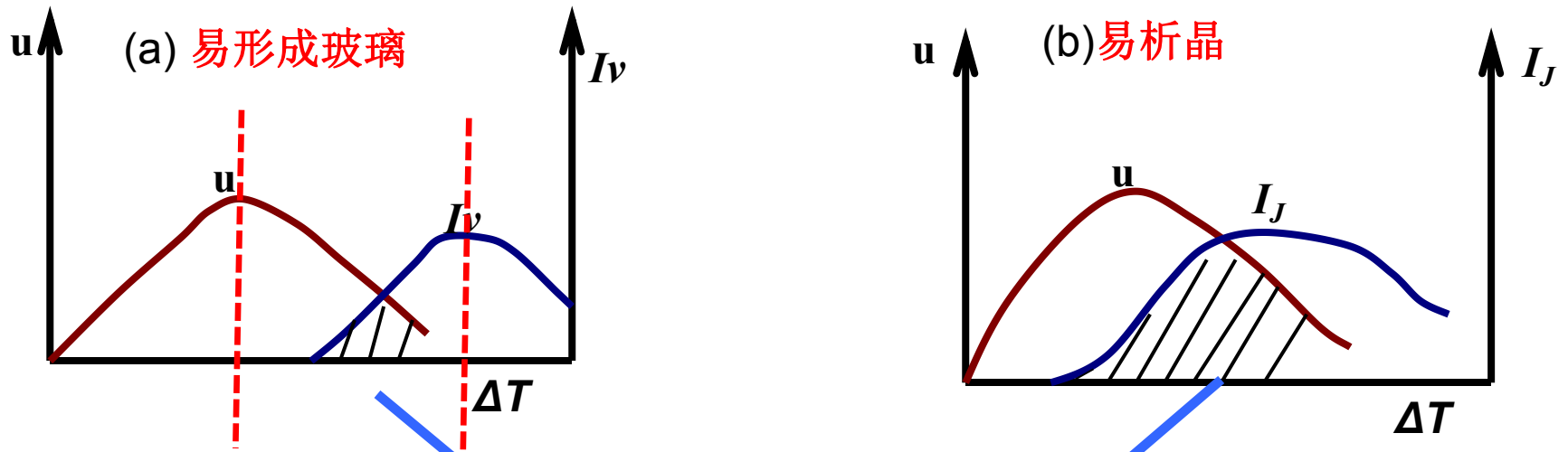
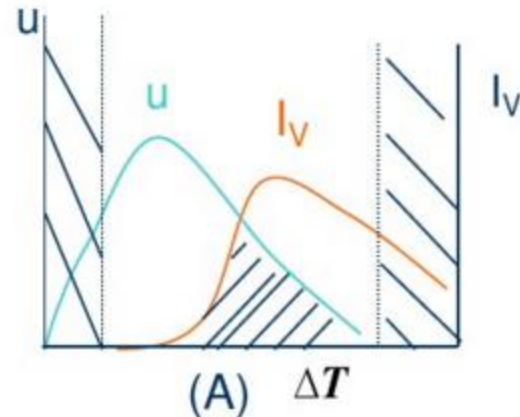


图3-12 成核、生长速率与过冷度的关系

析晶区





- 1、过冷度太小或过大，对成核和生长均不利。只有在一定过冷度下才能有最大的 I_v 和 u 。
- 2、 I_v 和 u 两曲线重叠区，称析晶区，在此区域内， I_v 和 u 都有一个较大的数值，既有利成核，又有利生长。
- 3、两侧阴影区为亚稳区。左侧 ΔT 太小，不可能自发成核，右侧 ΔT 太大，温度太低，粘度太大，质点难以移动无法形成晶相。亚稳区为实际不能析晶区。
- 4、如果 I_v 和 u 的极大值所处的温度范围很靠近，熔体就易析晶而不易形成玻璃。反之，就不易析晶而易形成玻璃。

3T (Time-Temperature-Transformation) 图

——尤曼 (Uhlmann) 曲线

实验证明：当晶体混乱地分布于熔体中时，晶体的体积分数（晶体体积 / 玻璃总体积，即： $V^\beta / V = 10^{-6}$ ，刚好为仪器可探测出来的浓度。

根据相变动力学理论，通过下式估计防止一定的体积分数的晶体析出所必须的冷却速率。

$$\frac{V^\beta}{V} = \frac{\pi}{3} I_v u^3 t^4$$

式中： V^β -析出晶体体积； V -熔体体积； I_v -成核速率；

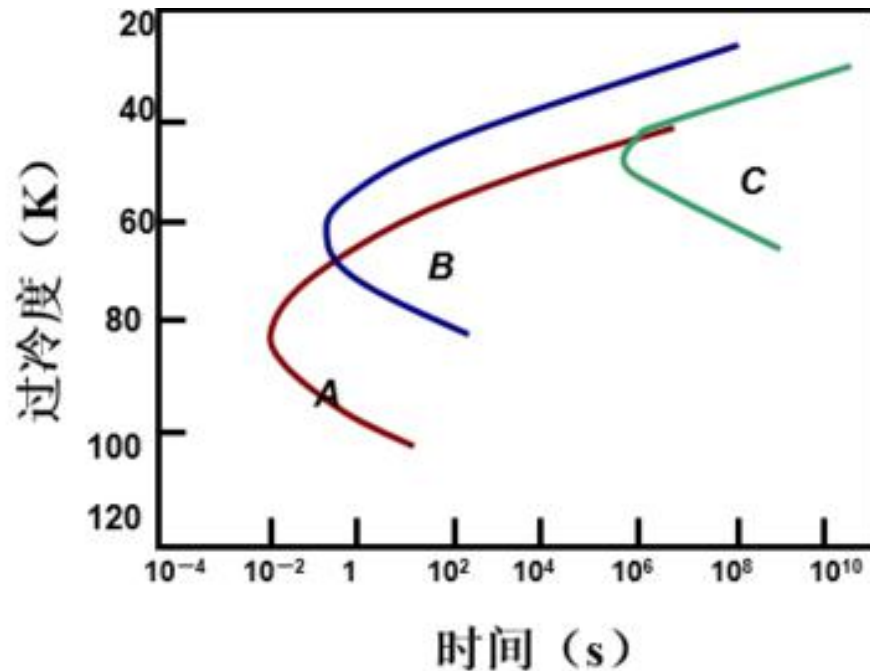
u -晶体生长速率；

t -时间，在某一温度下形成结晶容积分率所需要的时间。

尤曼 (Uhlmann) 曲线作图步骤

- 选择一个特定结晶分数 (10^{-6}) ;
- 计算一系列温度下的 I_v 及 u ;
- 把计算得到 I_v 、 u 代入上式求出对应的时间 t ;
- 用过冷度 ($\Delta T = T_M - T$) 为纵坐标, 冷却时间 t 为横坐标作出3T图;

◆所谓**3T图**，是通过**T-T-T**（即温度-时间-转变）曲线法，以确定物质形成玻璃的能力大小。

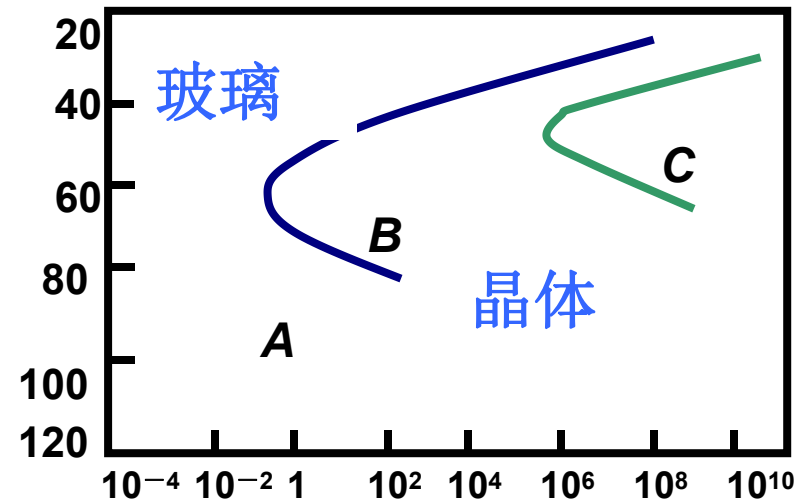


析晶体积分数为 10^{-6} 时

具有不同熔点物质的**T-T-T**曲线

A— $T_m=356.6\text{K}$; **B**— $T_m=316.6\text{K}$; **C**— $T_m=276.6\text{K}$

- 成核能力随温度降低而增加，原子迁移率随温度降低而降低 → 3T曲线弯曲而出现头部突出点；
- 3T曲线凸面内围部分为该熔点物质在一定过冷度下**晶体形成区域**，凸面外围部分是一定过冷度下**玻璃形成区域**；
- 3T曲线头部顶点对应析出晶体体积分数为 10^{-6} 时的最短时间。



为避免形成给定晶体分数所需最小冷却速率

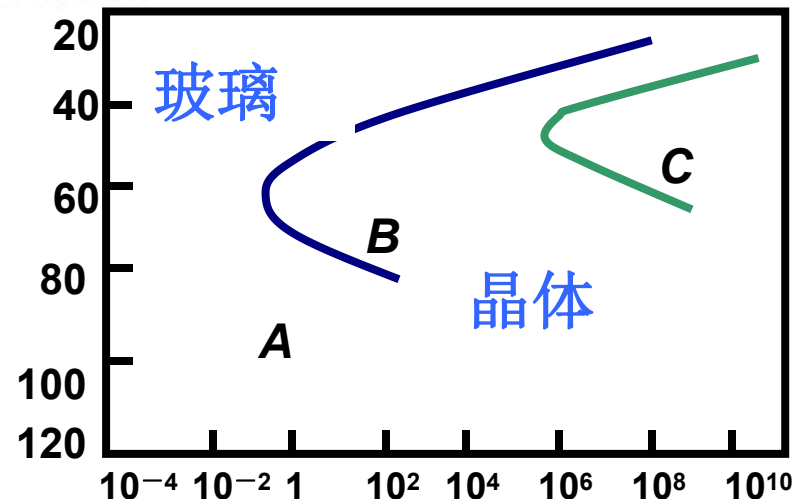
率（即临界冷却速率）为：

$$\left(\frac{dT}{dt}\right)_c \approx \frac{\Delta T_n}{\tau_n}$$

式中 ΔT_n ——3T曲线头部顶点的过冷度；

τ_n ——3T曲线头部顶点的时间。

【条件】 临界冷却速率越小，熔体越易形成玻璃。



几种化合物形成玻璃的性能

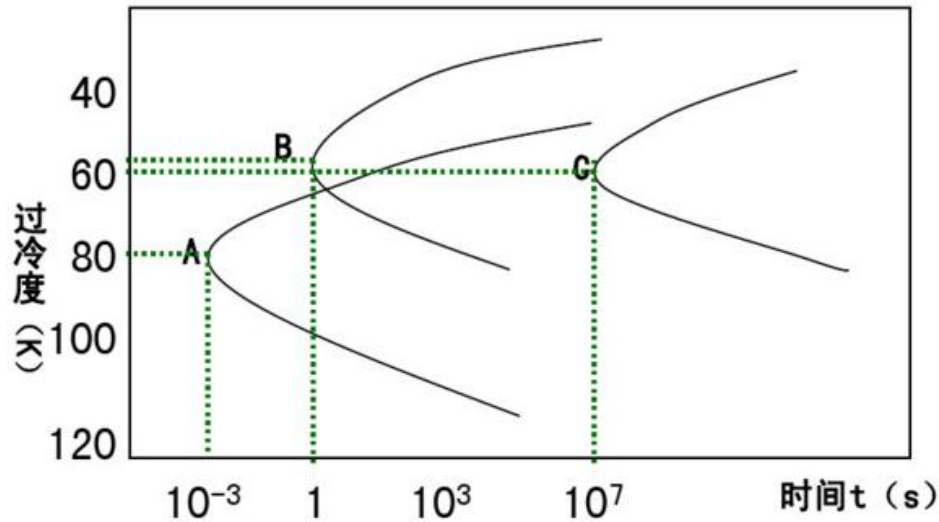
性能	化合物									
	SiO ₂	GeO ₂	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	As ₂ O ₃	BeF ₂	ZnCl ₂	LiCl	Ni	Se
T _m (°C)	1710	1115	450	2050	280	540	320	613	1380	225
$\eta(T_m)$ (dPa·s)	10 ⁷	10 ⁶	10 ⁵	0.6	10 ⁵	10 ⁶	30	0.02	0.01	10 ³
T_g/T_m	0.74	0.67	0.72	~0.5	0.75	0.67	0.58	0.3	0.3	0.65
dT/dt(°C/s)	10 ⁻⁶	10 ⁻²	10 ⁻⁶	10 ³	10 ⁻⁵	10 ⁻⁶	10 ⁻¹	10 ⁸	10 ⁷	10 ⁻³

临界冷却速率越大，则形成玻璃越困难，
反之则容易

熔点附近熔体的粘度以及转变温度的大小对能否形成玻璃有重要作用

- 结论：
- 1、熔体熔点 T_m 附近粘度大易生成玻璃；
- 2、 T_m 较低， T_g 较高，即 T_g/T_m 较大易生成玻璃。
- 3、易形成玻璃的氧化物位于直线的上方，而较难形成玻璃的氧化物位于直线的下方（“三分之二”规则）。

思考题：判别不同物质形成玻璃能力大小。



分析：1、谁较易析晶，谁易形成玻璃？

2、为什么出现鼻尖形状？ 3、此图表示什么意义？

4. 玻璃形成的结晶化学条件（内因）

（1）聚合阴离子团大小与排列方式

不同 O/Si 比对应着一定的聚集负离子团结构，形成玻璃的倾向大小和熔体中负离子团的聚合程度有关。聚合程度越低，越不易形成玻璃；聚合程度越高，特别当具有三维网络或歪扭链状结构时，越容易形成玻璃。

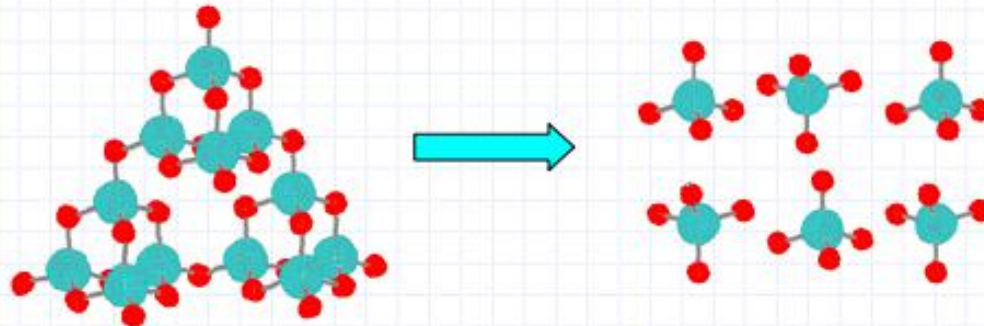
$O/Si = 2$: 每个氧离子均与其他多面体共用

2~2.5: 氧多面体形成网络

2.5~3.0: 氧多面体形成链和环

3.0~4.0: 形成 $[Si_2O_7]$ 多面体（两 $[SiO_4]$ 共用一角顶）

4: 每个硅氧四面体均孤立



硼酸盐、锗酸盐、磷酸盐等无机熔体中，也可采用类似硅酸盐的方法，根据O/B、O/Ge、O/P比来粗略估计负离子集团的大小。根据实验，形成玻璃的O/B、O/Si、O/Ge、O/P比有最高限值，如表3-11。

这个限值表明熔体中负离子集团只有以高聚合的歪曲链状或环状方式存在时，方能形成玻璃。

表3-11 形成硼酸盐、硅酸盐等玻璃的O / B、O / Si等比值的最高限值

与不同系统配合加入的氧化物	硼酸盐系统 O/B	硅酸盐系统 O/Si	锗酸盐系统 O/Ge	磷酸盐系统 O/P
Li ₂ O	1.9	2.55	2.30	3.25
Na ₂ O	1.8	3.40	2.60	3.25
K ₂ O	1.8	3.20	3.50	2.90
MgO	1.95	2.70	—	3.25
CaO	1.90	2.30	2.55	3.10
SrO	1.90	2.70	2.65	3.10
BaO	1.85	2.70	2.40	3.20

(2) 键强

孙光汉于1947年提出氧化物的键强是决定其能否形成玻璃的重要条件，他认为可以用元素与氧结合的单键强度大小来判断氧化物能否生成玻璃，

$$\text{M-O单键强度 (kJ/mol)} = \frac{\text{化合物MO}_x\text{的离解能 (MO}_x\text{离解为气态原子时所需的总能量)} / \text{正离子M的氧配位数。}}$$

根据单键能的大小，可将不同氧化物分为以下三类：

- 1) 玻璃网络形成体（其中正离子为网络形成离子），其单键强度 $>335\text{kJ/mol}$ 。这类氧化物能单独形成玻璃（ SiO_2 ）。

- 2) **网络改变体**（正离子称为网络改变离子），其单键强度 $<250\text{kJ/mol}$ 。这类氧化物不能形成玻璃。但能改变网络结构，从而使玻璃性质改变 (Na_2O 、 K_2O)。
- 3) **网络中间体**（正离子称为网络中间离子），其单键强度介于 $250\sim 335\text{kJ/mol}$ 。这类氧化物的作用介于玻璃形成体和网络改变体两者之间。

各种中间体离子形成四面体进入网络的先后顺序：



【注意】 B_2O_3 不是中间体，此处仅用以说明由 $[\text{BO}_3] \rightarrow [\text{BO}_4]$ 的难易。



罗生（**Rawson**）进一步发展了孙氏理论，提出用单键强度除以各种氧化物的熔点的比率来衡量玻璃形成的倾向。这样，单键强度越高，熔点越低的氧化物越易于形成玻璃。 (B_2O_3)

表3-12 一些氧化物的单键强度与形成玻璃的关系

M ₂ O _n 中的 M	原子价	配位数	M—O 单键强度 (kJ/mol)	在结构中的作用
B	3	3	498	网络形成体
	3	4	373	
Si	4	4	444	
Ge	4	4	445	
P	5	4	465~389	
V	5	4	469~377	
As	5	4	364~293	
Sb	5	4	356~360	
Zr	4	6	339	网络中间体
Zn	2	2	302	
Pb	2	2	306	
Al	3	6	250	
Be	2	4	264	
Na	1	6	84	网络修饰体
K	1	9	54	
Cs	2	8	134	
Mg	2	6	155	
Ba	2	8	136	
Li	1	4	151	
Pb	2	4	151	
Rb	1	10	48	
Cs	1	12	40+	

(3) 键型

离子键化合物 }
金属键化合物 } 键无方向性，配位数大，易析晶，难形成玻璃。

纯共价键化合物：分子间范德华力无方向性，易形成分子晶体。

易形成玻璃的键型 —— 混合键

极性共价键

离子键向共价键的过渡

共价键特性：易形成配位
多面体 → 构成近程有序；

离子键特性：易形成不对
称结构 → 构成远程无序

金属共价键

金属键向共价键的过渡

与半金属离子形成原子团
→ 构成近程有序；

金属键特性：原子团间可
自由连接 → 构成远程无序

【结论】 形成玻璃必须具有离子键或金属键向共价键过渡的混合键型。

- 阴、阳离子电负性差 Δx 约在1.5~2.5之间；
- 阳离子具有较强的极化本领；
- M—O单键强度 $>335\text{kJ/mol}$ ；
- 成键时形成s-p杂化轨道。

在能量上有利于形成一种低配位数的负离子团构造或结构键，易形成无规则网络，因而形成玻璃倾向很大。

作业

P202:

4.1 名词解释 (1)、(3)、(6)

4.8

4.14