

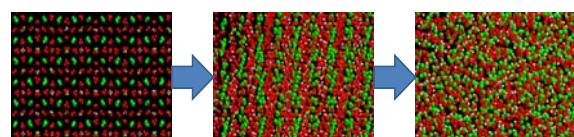
第八讲 非晶态结构与性质

主讲：张骞

1

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

晶体加热变化过程



2

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

非晶体与晶体相比有哪些差异？

- 熔点？
- 物理性质？
- 化学性质？
- 稳定性？

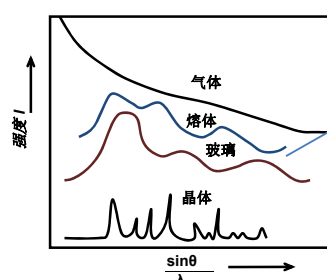


1. 各向同性
2. 介稳性
3. 由熔融态向玻璃态转化的过程是可逆的与渐变的，在一定的温度范围内完成，无固定熔点。
4. 由熔融态向玻璃态转化时物理、化学性质随温度变化的连续性
5. 物理、化学性质随成分变化的连续性

3

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

非晶态的衍射特征

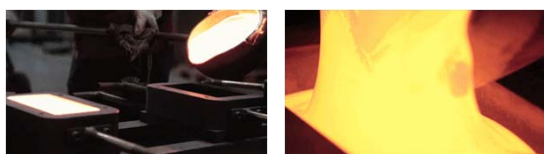


非晶态与熔体具有相似的性质。

4

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

熔体的一般认识



1. 熔体具有与固体相近的体积密度；
2. 固体的熔化热比液体的气化热小得多；
3. 固体的热容与熔体热容量相近；
4. 熔体的X衍射与非晶体有相似。

5

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

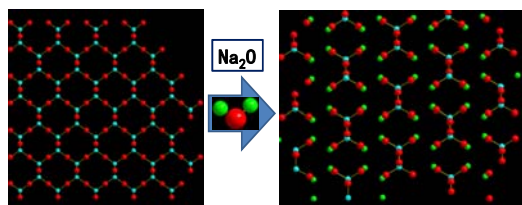
熔体结构理论

- (1) 近程有序论
 - 1924年，佛伦克尔提出，解释了液体的流动性。
- (2) “核前群”理论
 - 液体由核前群组成，近—规则性好，远—规则性差
 - 可以解释液体的许多物化性质，如温度升高，电导率上升。
- (3) 聚合物理论——硅酸盐熔体
 - ✓ 基本结构单元— $[\text{SiO}_4]$ 四面体
 - ✓ 基本结构单元在熔体中存在状态—聚合体
 - ✓ 基本结构单元在熔体中组成形状不规则、大小不同的聚合离子团（或络阴离子团）在这些离子团间存在着聚合—解聚的平衡。

6

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

四面体网络被碱化示意图



Si-O网络结构

网络解聚结构

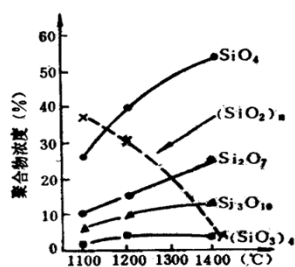
7

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

硅酸盐聚合结构

O:Si	名称	负离子团类型	共氧离子数	每个硅原子电荷数	负离子团结构
4:1	岛状硅酸盐	$[\text{SiO}_4]^{4-}$	0	4	
3.5:1	链状硅酸盐	$[\text{Si}_2\text{O}_7]^{4-}$	1	3	
3:1	六节环 (三节环)	$[\text{Si}_6\text{O}_{18}]^{12-}$ $[\text{Si}_3\text{O}_9]^{6-}$	2	2	
3:1	链状硅酸盐	$[\text{Si}_2\text{O}_7]^{4-}$	2	2	
2.75:1	带状硅酸盐	$[\text{Si}_4\text{O}_{11}]^{6-}$	2.5	1.5	
2.5:1	层状硅酸盐	$[\text{Si}_4\text{O}_{10}]^{6-}$	3	1	如上，二维方向无限延伸
2:1	架状硅酸盐	$[\text{SiO}_2]$	4	0	如上，三维方向无限延伸

8

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

某一硼硅酸盐熔体中聚合物的分布随温度的变化

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

熔体的性质

一、粘度

粘度的含义、粘度与温度的关系、粘度与组成的关系

二、表面张力

表面张力的含义、表面张力与温度的关系、表面张力与组成的关系

10

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

粘度

粘度是流体（液体或气体）抵抗流动的度量。
当液体流动时：

因此，粘度物理意义是指单位接触面积、单位速度梯度下两层液体间的内摩擦力。粘度单位是Pa·s（帕·秒）。
 $1\text{Pa}\cdot\text{s} = 1\text{N}\cdot\text{s}/\text{m}^2 = 10\text{dyne}\cdot\text{s}/\text{cm}^2 = 10\text{P}$ （泊）或 $1\text{dPa}\cdot\text{s}$ （分帕·秒）=1P（泊）。粘度的倒数称液体流动度 ϕ ，即 $\phi=1/\eta$ 。

度。

11

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

影响熔体粘度的主要因素

➤温度

➤化学组成

硅酸盐熔体在不同温度下的粘度相差很大，可以从 10^{-2} 变化至 $10^{15}\text{Pa}\cdot\text{s}$ ；组成不同的熔体在同一温度下的粘度也有很大差别。在硅酸盐熔体结构中，有聚合程度不同的多种聚合物交织而成的网络，使得质点之间的移动很困难，因此硅酸盐熔体的粘度比一般液体高得多，

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

几种熔体的粘度

熔体	温度 (°C)	粘度 (Pa·s)
水	20	0.001006
熔融NaCl	800	0.00149
钠长石	1400	17780
80%钠长石+ 20%钙长石	1400	4365
瓷釉	1400	1585

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

粘度的测定:

硅酸盐熔体的粘度相差很大, 从 10^{-2} ~ 10^{15} Pa·s, 因此不同范围的粘度用不同方法测定。

- 10^7 ~ 10^{15} Pa·s: **拉丝法**。根据玻璃丝受力作用的伸长速度来确定。
- 10 ~ 10^7 Pa·s: **转筒法**。利用细铂丝悬挂的转筒浸在熔体内转动, 悬丝受熔体粘度的阻力作用扭成一定角度, 根据扭转角的大小确定粘度。
- $10^{0.5}$ ~ 1.3×10^5 Pa·s: **落球法**。根据斯托克斯沉降原理, 测定铂球在熔体中下落速度求出。
- 小于 10^{-2} Pa·s: **振荡阻滞法**。利用铂摆在熔体中振荡时, 振幅受阻滞逐渐衰减的原理测定。

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

1. 粘度—温度关系

(1) 弗伦格尔公式

$$\phi = A_1 e^{-\Delta u/kT}$$

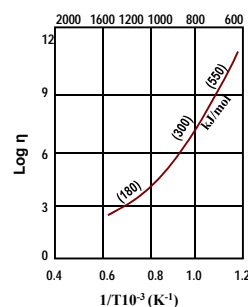
$$\eta = 1/\phi = A_2 e^{\Delta u/kT}$$

$$\log \eta = A + B/T$$

式中

 Δu ——质点粘滞活化能; k ——波尔兹曼常数; T ——绝对温标; A_1 、 A_2 、 A ——与熔体组成有关的常数。

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



钠钙硅酸盐玻璃熔体粘度与温度的关系

但这个公式假定粘滞活化能只是和温度无关的常数, 所以只能应用于简单的不缔合的液体或在一定温度范围内缔合度不变的液体。对于硅酸盐熔体在较大温度范围时, 斜率会发生变化, 因而在较大温度范围内以上公式不适用。左图是钠钙硅酸盐玻璃熔体粘度与温度的关系。

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

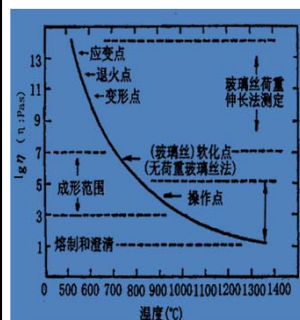
(2) VFT公式 (Vogel—Fulcher—Tammann公式)

$$\lg \eta = A + \frac{B}{T - T_0}$$

式中 A 、 B 、 T_0 ——均是与熔体组成有关的常数。

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

3) 特征温度



e. 操作点: 粘度相当于 10^4 Pa·s时的温度, 是玻璃成形的温度。

f. 成形温度范围: 粘度相当于 10^3 ~ 10^7 Pa·s的温度。指准备成形操作与成形时能保持制品形状所对应的温度范围。

g. 熔化温度: 粘度相当于 10^1 Pa·s的温度。在此温度下, 玻璃能以一般要求的速度熔化。玻璃液的澄清、均化得以完成。

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

粘度——组成关系

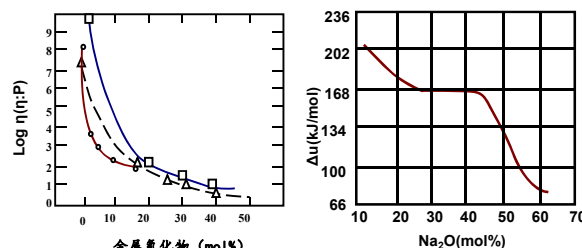
(1) O/Si比

硅酸盐熔体的粘度首先取决于硅氧四面体网络的聚合程度，即随O/Si比的上升而下降，

熔体的分子式	O/Si 比值	结构式	[SiO ₄]连接形式	1400℃粘度值 (Pa·s)
SiO ₂	2:1	[SiO ₂]	骨架状	10 ⁹
Na ₂ O·2SiO ₂	2.5:1	[Si ₂ O ₇] ²⁻	层状	28
Na ₂ O·SiO ₂	3:1	[SiO ₃] ²⁻	链状	1.6
2Na ₂ O·SiO ₂	4:1	[SiO ₄] ⁴⁻	岛状	<1

熔体中O/Si比值与结构及粘度的关系

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



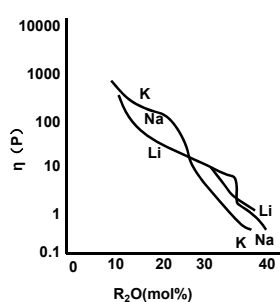
网络改变剂氧化物对熔融
石英粘度的影响

□=Li₂O-SiO₂ 1400℃;
○=K₂O-SiO₂ 1600℃;
△=BaO-SiO₂ 1700℃

Na₂O-SiO₂系统中Na₂O
含量对粘滞活化能Δu
的影响

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

(2) 一价碱金属氧化物



通常碱金属氧化物
(Li₂O、Na₂O、K₂O、
Rb₂O、Cs₂O)能降低熔
体粘度。这些正离子由于
电荷少、半径大、和O²⁻
的作用力较小，提供了系
统中的“自由氧”而使
O/Si比值增加，导致原来
硅氧负离子团解聚成较简
单的结构单位，因而使活
化能减低、粘度变小。

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

在简单碱金属硅酸盐系统中，碱金属离子R⁺对粘度的影响与本身含量有关。

- 1) 当R₂O含量较低时 (O/Si比较低)，熔体中硅氧负离子团较大，对粘度起主要作用的是四面体[SiO₄]间的键力。这时，加入的正离子的半径越小，降低粘度的作用越大，其次序是Li⁺>Na⁺>K⁺>Rb⁺>Cs⁺。这是由于R⁺除了能提供“游离”氧，打断硅氧网络以外，在网络中还对→Si-O-Si←键有反极化作用，减弱了上述键力。Li⁺离子半径最小，电场强度最强，反极化作用最大，故它降低粘度的作用最大。

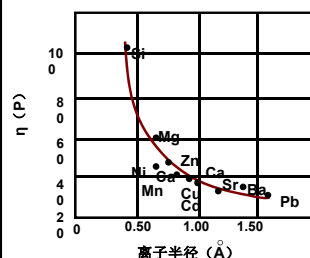
材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

- 2) 当熔体中R₂O含量较高 (O/Si比较高) 时，则熔体中硅氧负离子团接近最简单的[SiO₄]形式，同时熔体中有大量O²⁻存在，[SiO₄]四面体之间主要依靠R-O键力连接，这时作用力矩最大的Li⁺就具有较大的粘度。

在这种情况下，R₂O对粘度影响的次序是
Li⁺<Na⁺<K⁺。

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

(3) 二价金属氧化物



离子半径 (Å)
二价阳离子对硅酸盐熔体粘度的影响

二价碱土金属氧化物对粘度影响:

一方面和碱金属离子一样，能使硅氧负离子团解聚使粘度降低;

另一方面，它们的电价较高而半径又不大，因此其离子势Z/r较大，能夺取硅氧负离子团中的O²⁻来包围自己，导致硅氧负离子团聚合。

综合这两个相反反应，R²⁺降低粘度的次序是Ba²⁺>Sr²⁺>Ca²⁺>Mg²⁺，系统粘度次序为Ba²⁺<Sr²⁺<Ca²⁺<Mg²⁺。

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

(4) 高价金属氧化物

一般说来，在熔体中引入 SiO_2 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 ThO_2 等氧化物时，因这些阳离子电荷多，离子半径又小，作用力大，总是倾向于形成更为复杂巨大的复合阴离子团，使粘滞活化能变大，从而导致熔体粘度增高。

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

元素的原子与离子半径



26

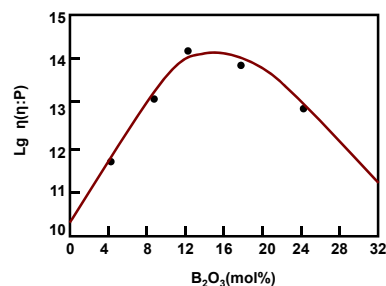
材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

(5) 阳离子配位数 — 硼反常现象

在硅酸盐 $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系统中：

- 1) 当 B_2O_3 含量较少时， $\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3 > 1$ ，结构中“游离”氧充足， B^{3+} 以 $[\text{BO}_4]$ 四面体状态加入到 $[\text{SiO}_4]$ 四面体网络，将断开的网络重新连接起来，结构趋于紧密，粘度随含量升高而增加；
- 2) 当 $\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$ 约为1时(B_2O_3 含量约为15%)， B^{3+} 形成 $[\text{BO}_4]$ 四面体最多，粘度达到最高点；
- 3) B_2O_3 含量继续增加，较多量的 B_2O_3 引入使 $\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3 < 1$ ，“游离”氧不足， B^{3+} 开始处于层状 $[\text{BO}_3]$ 中，使结构趋于疏松，粘度又逐步下降。

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



16 $\text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{B}_2\text{O}_3 \cdot (84-x)\text{SiO}_2$
系统玻璃中 560°C时的粘度变化

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

(6) 混合碱效应

熔体中同时引入一种以上的 R_2O 或 RO 时，粘度比等量的一种 R_2O 或 RO 高，称为“混合碱效应”，这可能和离子的半径、配位等结晶化学条件不同而相互制约有关。

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

(7) 离子极化的影响

离子间的相互极化对粘度也有重要影响。由于极化使离子变形，共价键成分增加，减弱了 $\text{Si}-\text{O}$ 键力，温度一定时，引入等量的具有18电子层结构的二价副族元素离子 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 等较引入含8电子层结构的碱土金属离子更能降低系统的粘度；当粘度一定时，系统的温度会更低。

18 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 12\text{RO} \cdot 70\text{SiO}_2$ 玻璃，当 $\eta = 10^{12} \text{Pa} \cdot \text{s}$ 时温度是

	8电子结构	T(°C)	18电子结构	T(°C)
四周期	CaO	533	ZnO	513
五周期	SrO	511	CdO	487
六周期	BaO	482	PbO	422

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

(8) 其它化合物

CaF_2 能使熔体粘度急剧下降, 其原因是 F^- 的离子半径与 O^{2-} 的相近, 较容易发生取代, 但 F^- 只有一价, 将原来网络破坏后难以形成新网络, 所以粘度大大下降。稀土元素氧化物如氧化铈、氧化铈等, 以及氯化物、硫酸盐在熔体中一般也起降低粘度的作用。

综上所述, 加入某一种化合物所引起粘度的改变既取决于加入的化合物的本性, 也取决于原来基础熔体的组成。

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

二、表面张力

表面张力的物理意义为：作用于表面单位长度上与表面相切的力，单位是N/m。

通常将熔体与另一相接触的相分界面上（一般另一相指空气）在恒温、恒容条件下增加一个单位新表面积时所做的功，称为比表面能，简称表面能，单位为 J/m^2 ，简化后其因次为 N/m 。

熔体的表面能和表面张力的数值与因次相同（但物理意义不同），熔体表面能往往用表面张力来代替。表面张力以 σ 表示之。

水的表面张力约为 $70 \times 10^{-3} \text{N/m}$ 左右，熔融盐类为 100N/m 左右，硅酸盐熔体的表面张力通常波动在 $(220 \sim 380) \times 10^{-3} \text{N/m}$ 范围内，与熔融金属的表面张力数值相近，随组成与温度而变化。

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

熔体的表面张力 σ ($\times 10^{-3} \text{N/m}$)

熔体	温度 ($^{\circ}\text{C}$)	σ	熔体	温度 ($^{\circ}\text{C}$)	σ
H_2O	25	72	SiO_2	1800	307
NaCl	1080	95		1300	290
B_2O_3	900	80	FeO	1420	585
P_2O_5	1000	60	钠钙硅酸盐熔体		
PbO	1000	128	($\text{Na}_2\text{O} : \text{CaO} : \text{SiO}_2$	1000	316
Na_2O	1300	290	$= 16 : 10 : 74$)		
Li_2O	1300	450	钠硼硅酸盐熔体		
Al_2O_3	2150	550	($\text{Na}_2\text{O} : \text{B}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2$	1000	265
	1300	380	$= 20 : 10 : 70$)		
ZrO_2	1300	350	瓷器中玻璃相	1000	320
GeO_2	1150	250	瓷釉	1000	250—280

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

1. 表面张力与温度的关系

一般规律：

温度升高，质点热运动增加，体积膨胀，相互作用变为松弛，表面张力降低。

在高温及低温区，表面张力均随温度的增加而减小，二者几乎成直线关系，即：

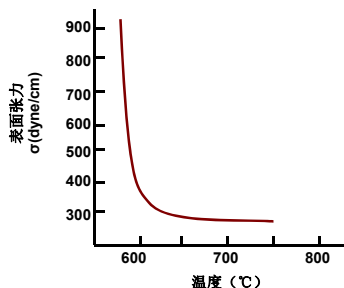
$$\sigma = \sigma_0 (1 - bT) \quad (3-5)$$

式中 b ——与成分有关的经验常数；

σ_0 ——一定条件下开始的表面张力值；

T ——温度变动值。

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



钾铅硅酸盐玻璃的表面张力与温度的关系

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

温度反常现象

- 对 $\text{PbO}-\text{SiO}_2$ 系统玻璃，其表面张力随温度升高而略微变大，温度系数为正值。一般含有表面活性物质的系统也出现此正温度系数，这可能与在较高温度下出现“解吸”过程有关。

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

- 对硼酸盐熔体，随着碱含量减少，表面张力的温度系数由负逐渐接近零值，当碱含量再减少时 $d\sigma/dT$ 也将出现正值。这是由于温度升高时，熔体中各组分的活动能力增强，扰乱了熔体表面 $[BO_3]$ 平面基团的整齐排列，致使表面张力增大。 B_2O_3 熔体在 1000°C 左右的 $d\sigma/dT \approx 0.04 \times 10^{-3} \text{N/m}$ 。

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

表面张力与组成的关系

结构类型相同的离子晶体，其晶格能越大，则其熔体的表面张力也越大；其单位晶胞边长越小，熔体的表面张力也越大。总的说来，熔体内部质点之间的相互作用力愈大，则表面张力也愈大。

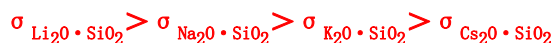
材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

O/Si比

一般说O/Si愈小，熔体中复合阴离子团愈大， e/r 值变小（ e 是复合阴离子团所带的电荷， r 是复合阴离子团的半径），相互间作用力愈小，因此这些复合阴离子团就部分地被排挤到熔体表面层，使表面张力降低。

碱金属离子

一价金属阳离子以断网为主，它的加入能使复合阴离子团离解，由于复合阳离子团的 r 减小使 e/r 的值增大，相互间作用力增加，表面张力增大。



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

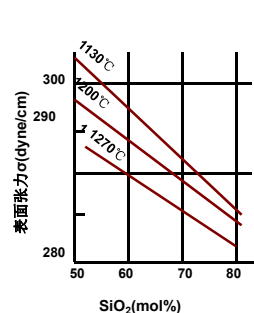


图3-11 Na_2O-SiO_2 系统熔体成分对表面张力的影响

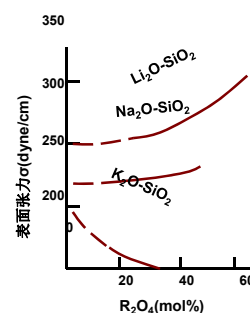


图3-12 300°C 时 R_2O-SiO_2 系统玻璃与成分的关系表面张力

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

氧化物对表面张力的影响

类别	氧化物	备注	类别	氧化物	备注
I 表面惰性组分	SiO_2	CaF_2 也属于上述组分	I 表面惰性组分	Na_2O	
	GeO_2			La_2O_3	
	TiO_2			Nb_2O_5	
	ZrO_2			Ga_2O_3	
	SnO_2			Pr_2O_3	
	Al_2O_3		II 表面活性组分	K_2O	Na_3AlF_6 、 Na_2SiF_6 也能显著降低表面张力
	BeO			Rb_2O	
	MgO			Cs_2O	
	CaO			PbO	
	SrO			B_2O_3	
	BaO			Sb_2O_3	
	ZnO			As_2O_3	
	CdO			P_2O_5	
	MnO		III 溶解性差而表面活性强组分	V_2O_5	这些组分能使熔体表面张力降低20~30%或更多
	FeO			WO_3	
	CoO			MoO_3	
	NiO			$CrO_3 (Cr_2O_3)$	
	Li_2O			SO_3	

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

气体介质对表面张力的影响

非极性气体如干燥的空气、 N_2 、 H_2 、 He 等对熔体的表面张力基本上不影响，而极性气体如水蒸汽、 SO_2 、 NH_3 、 HCl 等对熔体表面张力影响较大，通常使表面张力有明显的降低，而且介质的极性愈强，表面张力降低得也愈多，即与气体的偶极矩成正比。特别在低温时（如 550°C 左右），此现象较明显。当温度升高时，由于气体被吸收能力降低，气氛的影响同时减小，在温度超过 850°C 或更高时，此现象将完全消失。

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

此外气体介质的性质对熔体的表面张力有强烈影响。一般说，还原气氛下熔体的表面张力较氧化气氛下大20%。这对于熔制棕色玻璃时色泽的均匀性有着重大意义，由于表面张力的增大，玻璃熔体表面趋于收缩，这样便不断促使新的玻璃液达到表面而起到混合搅拌作用。

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