

第十讲 熔体表面张力

主讲人：张骞

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/m²，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 70×10^{-3} 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 $(220 \sim 380) \times 10^{-3}$ 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 ($\times 10^{-3}$ N/m)

熔体	温度 (°C)	σ	熔体	温度 (°C)	σ
H ₂ O	25	72	SiO ₂	1800	307
NaCl	1080	95		1300	290
B ₂ O ₃	900	80	FeO	1420	585
P ₂ O ₅	1000	60	钠钙硅酸盐熔体		
PbO	1000	128	(Na ₂ O : CaO : SiO ₂	1000	316
Na ₂ O	1300	290	= 16 : 10 : 74)		
Li ₂ O	1300	450	钠硼硅酸盐熔体		
Al ₂ O ₃	2150	550	(Na ₂ O : B ₂ O ₃ : 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：

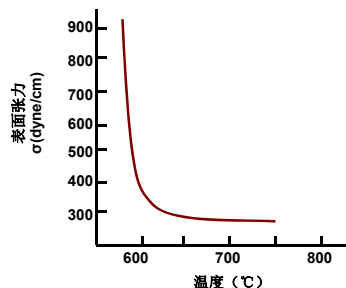
$$\sigma = \sigma_0 (1 - bT) \quad (3-5)$$

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PbO—SiO₂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

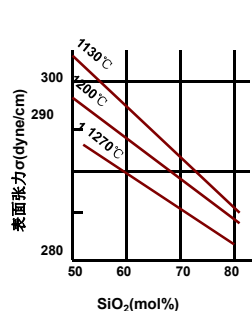


图3-11 Na_2O-SiO_2 系统熔体成分对表面张力的影响

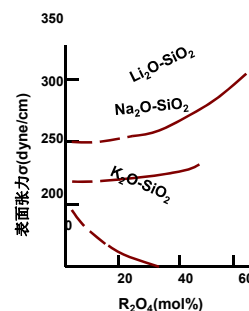


图3-12 300°C 时 R_2O-SiO_2 系统玻璃与成分的关系表面张力

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		III 溶解性差而表面活性强组分	P_2O_5	这些组分能使熔体表面张力降低20~30%或更多
	MnO			V_2O_5	
	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

玻璃的通性和玻璃的转变

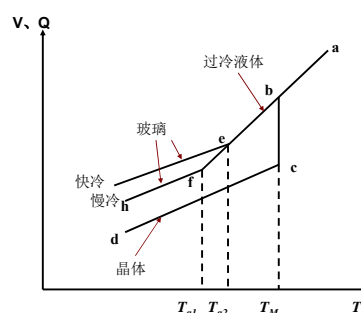
一、玻璃的通性 二、玻璃的转变

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

玻璃的通性

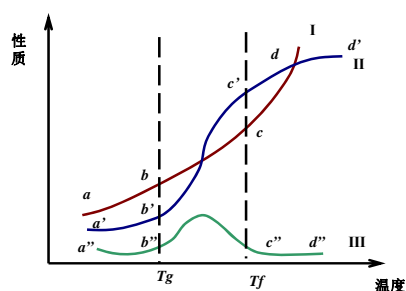
1. 各向同性
2. 介稳性
3. 由熔融态向玻璃态转化的过程是可逆的与渐变的，在一定的温度范围内完成，无固定熔点。
4. 由熔融态向玻璃态转化时物理、化学性质随温度变化的连续性
5. 物理、化学性质随成分变化的连续性

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



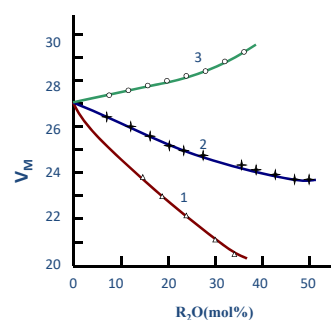
物质体积与内能随温度变化示意图

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



玻璃性质随温度的变化

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



R_2O-SiO_2 系玻璃 R_2O 含量与分子体积的关系

1- Li_2O ; 2- Na_2O ; 3- K_2O
材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

二、玻璃的转变

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:

$$T_g/T_M \approx 2/3 = 0.667$$

则 $\Delta S_g/\Delta S_M \approx 1/3 = 0.33$

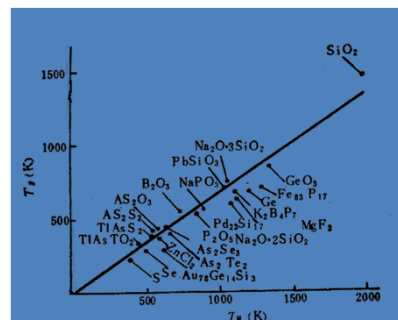
$$q = q_0 \exp [-E_a / RT_g]$$

式中 E_a ——与玻璃转变有关的活化能;

R ——气体常数;

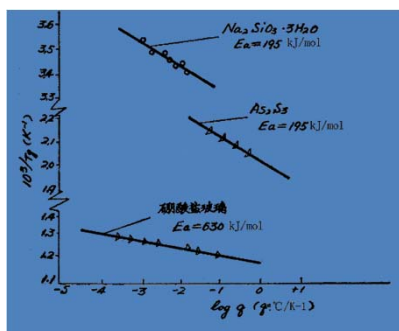
q_0 ——常数。

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



一些化合物的熔点(T_M)和转变温度(T_g)的关系

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



冷却速率对玻璃转变的影响

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

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

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

形成玻璃的物质及方法

当今普遍认为, 只要冷却速率足够快, 几乎任何物质都能形成玻璃。

目前形成玻璃的方法有很多种, 总的说来分为熔融法和非熔融法。熔融法是形成玻璃的传统方法, 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, 在玻璃工业生产中大量采用这种方法。此法的不足之处是冷却速率较慢, 工业生产一般为40~60℃/h, 实验室样品急冷也仅为1~10℃/s, 这样的冷却速率不能使金属、合金或一些离子化合物形成玻璃。

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

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 ₂ O ₅ , B ₂ O ₃ , As ₂ O ₃ , SiO ₂ , GeO ₂ , Sb ₂ O ₃ , In ₂ O ₃ , Te ₂ O ₃ , SnO ₂ , PbO, SeO
硫化物	B, Ga, In, Tl, Ge, Sn, N, P, As, Sb, Bi, O, Se 的硫化物; As ₂ S ₃ , Sb ₂ S 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	B ₂ F ₄ , 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'NO ₃ -R''(NO ₃) ₂ , 其中 R' = 碱金属离子, R'' = 碱土金属离子
碳酸盐	K ₂ CO ₃ -MgCO ₃
硫酸盐	Tl ₂ SO ₄ , KHSO ₄ 等
硅酸盐	例子很多
硼酸盐	例子很多
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	酸、碱、氧化物、硝酸盐、磷酸盐、硅酸盐等, 种类很多
金属	Au ₄ Si, Pd ₄ Si, Te ₄ -Cu ₂ S-Au ₂ 及其它用特殊急冷法获得

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

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	磨 碎	晶体通过磨碎, 粒子表面逐渐非晶化
液体	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
	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 体	升 华	真空蒸发 沉积	在低温基板上用蒸发沉积形成非晶薄膜, 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, 飞溅在基板上形成非晶态氧化物薄膜, 有 SiO ₂ 、PbO-Ta ₂ O ₅ 、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 BOC ₂ H 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, 在基板上形成非晶态氧化物薄膜, 如 SiOC(H) ₃ →SiO ₂ 及其它例子
体	电 解	阴极法	利用电介质的电解反应, 在阴极上析出非晶质氧化物, 如 Ta ₂ O ₅ 、Al ₂ O ₃ 、ZrO ₂ 、Nb ₂ O ₅ 等

程学院

School of Material Science & Engineering

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, 可以有三种冷却途径:

(1) 结晶化, 即有序度不断增加, 直到释放全部多余能量而使整个熔体晶化为止。

(2) 玻璃化, 即过冷熔体在转变温度 T_g 硬化为固态玻璃的过程。

(3) 分相, 即质点迁移使熔体内某些组成偏聚, 从而形成互不混溶的组成不同的两个玻璃相。

材料科学与工程学院

School of Material Science & Engineering

几种硅酸盐晶体与玻璃体的生成热

组 成	状 态	$-\Delta H$ (kJ/mol)
Pb ₂ SiO 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 ₂ SiO ₃	晶态	1258
	玻璃态	1507

材料科学与工程学院

School of Material Science & Engineering

玻璃形成的动力学条件

析晶分为晶核生成与晶体长大两个过程。

均态核化: 熔体内部自发成核。

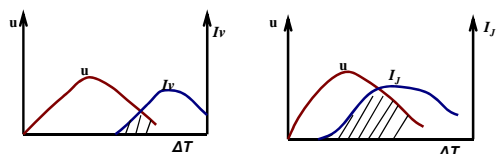
非均态核化: 由表面、界面效应, 杂质、或引入晶核剂等各种因素支配的成核过程。

晶核生成速率 I_v 是指单位时间内单位体积熔体中所生成的晶核数目 (个/cm³·s);

晶体生长速率 u 是指单位时间内晶体的线增长速率 (cm/s)。 I_v 与 u 均与过冷度 ($\Delta T = T_m - T$) 有关 (T_m 为熔点)。下图称为物质的析晶特征曲线。由图可见, I_v 与 u 曲线上都存在极大值。

材料科学与工程学院

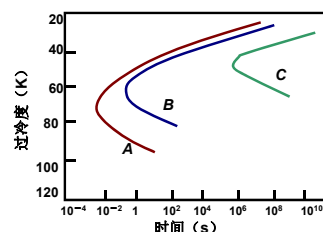
School of Material Science & Engineering



成核、生长速率与过冷度的关系

材料科学与工程学院

School of Material Science & Engineering



析晶体积分数为 10^{-6} 时具有不同熔点物质的 $T-T$ 曲线

A- $T_m=356.6K$ B- $T_m=316.6K$ C- $T_m=276.6K$

材料科学与工程学院

School of Material Science & Engineering

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 V^B/V ）为 10^{-6} 时，刚好为仪器可探测出来的浓度。根据相变动力学理论，通过式（3-9）估计防止一定的体积分数的晶体析出所必须的冷却速率。

$$V^B/V \approx \pi/3 I_v u^3 t^4 \quad (3-9)$$

式中 V^B ——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。

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

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

从硅酸盐、硼酸盐、磷酸盐等无机熔体转变为玻璃时，熔体的结构含有多种负离子集团，这些集团可能时分时合。这种大型负离子集团可以看作由不等数目的 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 以不同的连接方式歪扭地聚合而成，宛如歪扭的链状或网络结构。

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。

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

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，如下表。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。

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

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_2O	1.9	2.55	2.30	3.25
Na_2O	1.8	3.40	2.60	3.25
K_2O	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

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

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。

3) 网络中间体（正离子称为网络中间离子），其单键强度介于250~335 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。

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。

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

一些氧化物的单键强度与形成玻璃的关系

M_2O_x 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
Si	4	4	373	
Ge	4	4	444	
P	5	4	445	
V	5	4	465~389	
As	5	4	469~377	
Sb	5	4	364~293	
Zr	4	6	356~360	网络中间体
			339	
Zn	2	2	302	
Pb	2	2	306	
Al	3	6	250	
Be	2	4	264	网络修饰体
Na	1	6	84	
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	
Ce	1	12	40	

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

键型

离子键化合物在熔融状态以单独离子存在，流动性很大，凝固时靠静电引力迅速组成晶格。离子键作用范围大，又无方向性，且离子键化合物具有较高的配位数（6、8），离子相遇组成晶格的几率较高，很难形成玻璃。

金属键物质，在熔融时失去联系较弱的电子，以正离子状态存在。金属键无方向性并在金属晶格内出现最高配位数（12），原子相遇组成晶格的几率最大，最不易形成玻璃。

纯粹共价键化合物多为分子结构。在分子内部，由共价键连接，分子间是无方向性的范德华力。一般在冷却过程中质点易进入点阵而构成分子晶格。

因此以上三种键型都不易形成玻璃。

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

当**离子键和金属键向共价键过渡**时，通过强烈的极化作用，化学键具有方向性和饱和性趋势，在能量上有利于形成一种低配位数（3、4）或一种非等轴式构造，有s-p电子形成杂化轨道，并构成 σ 键和 π 键，称为**极性共价键**。

既具有共价键的方向性和饱和性、不易改变键长和键角的倾向，促进生成具有固定结构的配位多面体，构成玻璃的**近程有序**；

又具有离子键易改变键角、易形成无对称变形的趋势，促进配位多面体不按一定方向连接的不对称变形，构成玻璃**远程无序**的网络结构。

因此极性共价键的物质比较易形成玻璃态。

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

金属键向共价键过渡的混合键称为**金属共价键**。

在金属中加入半径小电荷高的半金属离子（ Si^{4+} 、 P^{5+} 、 B^{3+} 等）或加入场强大的过渡元素，能对金属原子产生强烈的极化作用，形成spd或spdf杂化轨道，形成金属和加入元素组成的原子团，类似于 $[\text{SiO}_4]$ 四面体，也可形成金属玻璃的**近程有序**，

但金属键的无方向性和无饱和性则使这些原子团之间可以自由连接，形成无对称变形的趋势从而产生金属玻璃的**远程无序**。

因此金属共价键的物质比较易形成玻璃态。

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

综上所述，**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**。

一般地说阴、阳离子的电负性差 Δx 约在1.5~2.5之间；其中阳离子具有较强的极化本领；单键强度 $(\text{M}-\text{O}) > 335 \text{ kJ/mol}$ ；成键时出现s-p电子形成杂化轨道。这样的键型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，易形成无规则的网络，因而形成玻璃倾向很大。

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

作业

- P202
- 4. 10
- 4. 13

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

谢谢各位！

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