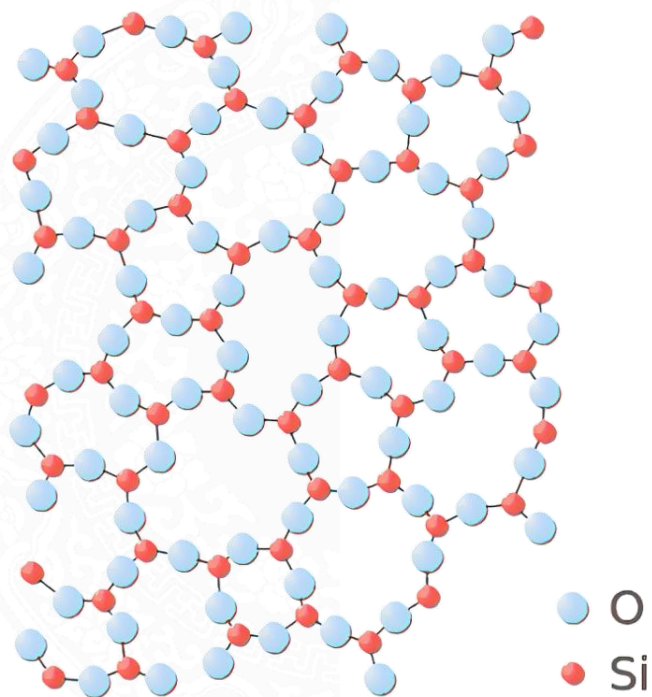


# 玻璃科学概论

刘小峰

材料科学与工程学院  
xfliu@zju.edu.cn



# 主要内容

- 玻璃的结构
- 玻璃化转变
- 玻璃的形成
- 玻璃的稳定性
- 舍利子揭秘



# ■ 玻璃科学领域的诺贝尔奖



Giorgio Parisi

Nobel Prize in Physics 2021

Sapienza University of Rome, Rome, Italy

“for the discovery of the interplay of **disorder** and fluctuations in physical systems from atomic to planetary scales”



Philip Warren Anderson

Nobel Prize in Physics 1977

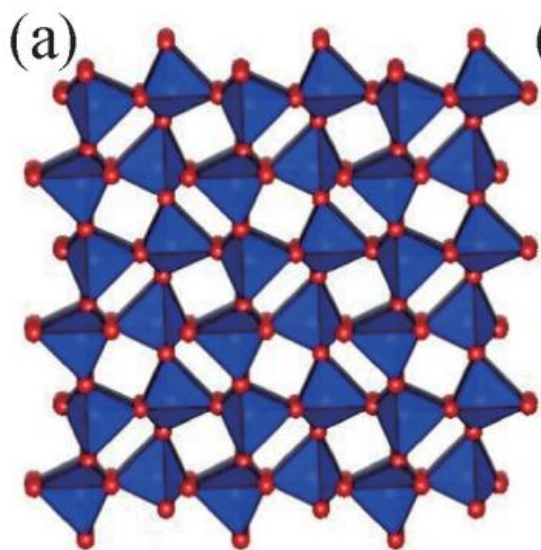
Princeton University

"for their fundamental theoretical investigations of the electronic structure of magnetic and **disordered systems**"

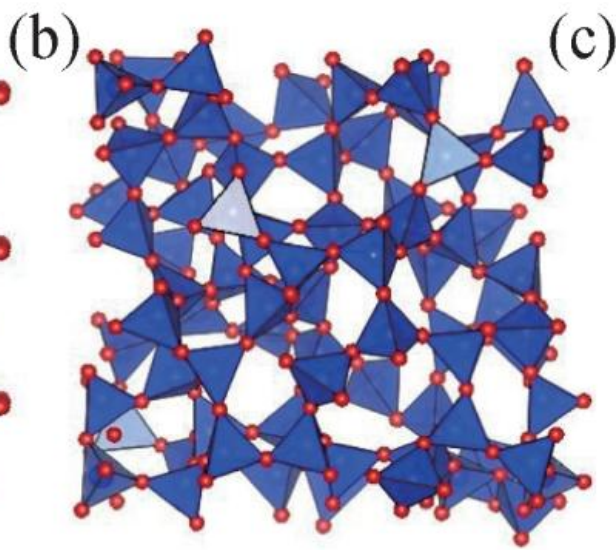


# 玻璃的结构

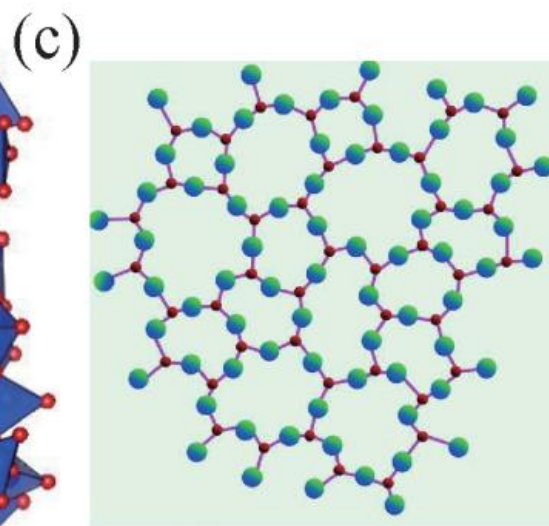
- 玻璃是结构上完全表现为长程无序，短程有序、性能上具有玻璃转变特性的非晶态固体



● 石英(水晶)的结构



● 石英玻璃的结构



● 无规网络模型

- 近程有序：最基本的结构单元还是 $\text{SiO}_4$ 四面体
- 长程有序消失：不能像晶体材料那样表示成单个单元（晶胞）的重复叠加

## ■ 硼酸盐玻璃

### ● $\text{BO}_3$ 三角形

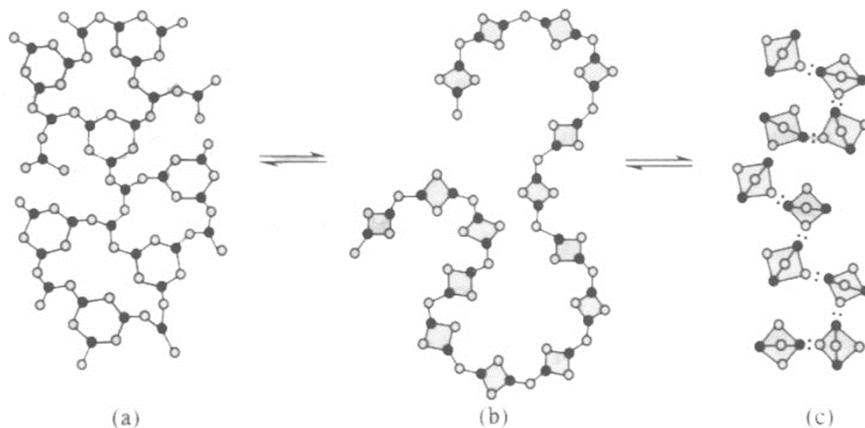
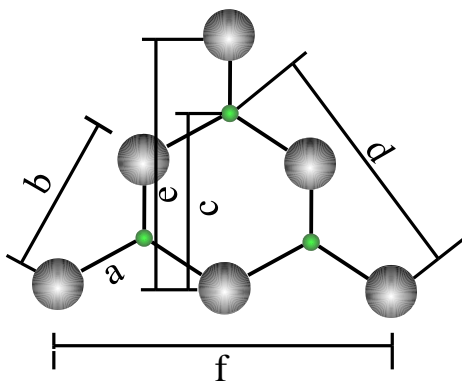


图 1-8  $\text{B}_2\text{O}_3$  玻璃在不同温度下的结构模型

● 硼：○ 氧

## ■ 磷酸盐玻璃

### ● $\text{PO}_4$ 四面体



图 1-9  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  分子结构示意图

● 磷：○ 氧

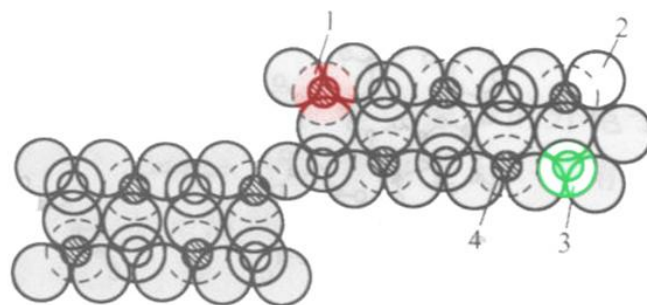


图 1-10  $\text{P}_2\text{O}_5$  玻璃的层状结构

1—平面图下面的氧；2—平面图中的氧；

3—平面图上面的氧；4—磷

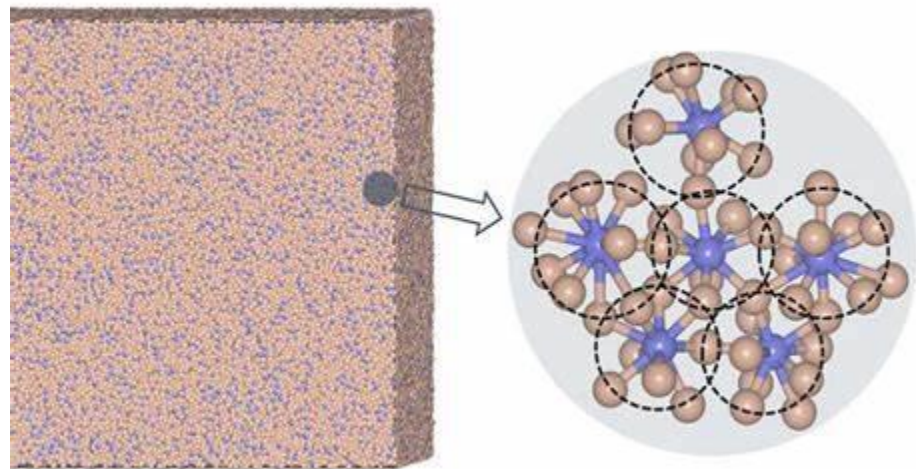
➤ 短双键使顶角断裂并变形，形成层状结构，因存在带双键的不对称中心，导致一系列性能变坏

## ■ 玻璃结构的模型

- 门捷列夫：玻璃是一个无定形物质，没有固定化学组成，与合金类似。
- Sockman：玻璃的结构单元是具有一定的化学组成的分子聚合体。
- Tamman：玻璃是一种过冷液体。
- Tilton：玻子理论，20个 $[\text{SiO}_4]$ 构成一个结构单元。

## ◆ 两个很重要的学说：

- 晶子（微晶）学说（前苏联流行）
- 无规则网络学说



## ■ 微晶学说

- 玻璃由无数“晶子”所组成，晶子是具有晶格变形的有序排列区域，分散在无定形介质中，从“晶子”部分到无定形部分是逐步过渡的，两者之间并无明显界线。

### ◆ 学说要点：

- 玻璃由无数的“晶子”组成，其化学性质取决于玻璃组成。
- 所谓“晶子”不同于一般微晶，而是带有晶格变形的有序区域，中心质点排列较有规律，远离中心则变形较大。
- “晶子”分散于无定形的介质中，并且“晶子”到无定形的过渡是逐渐完成的，两者之间无明显界线。

### ◆ 意义及评价：

**第一次揭示了玻璃的结构特征，即玻璃的微不均匀性及近程有序性**

### ◆ 不足之处：

**晶子尺寸太小，无法用x-ray或中子衍射法进行检测，此外“晶子”的含量、组成也无法得知。也并未指出“微晶”之间的联系。**

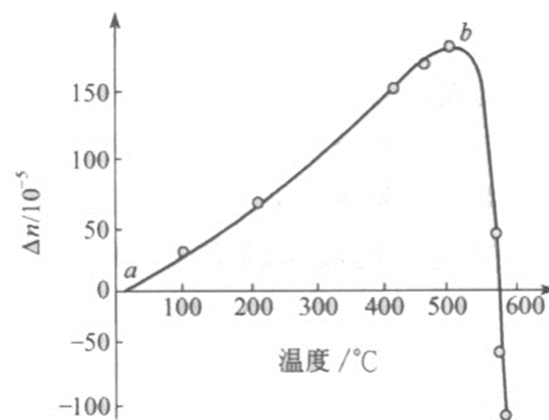


图 1-3 玻璃折射率随温度变化的曲线

和石英晶体的数据相似 7

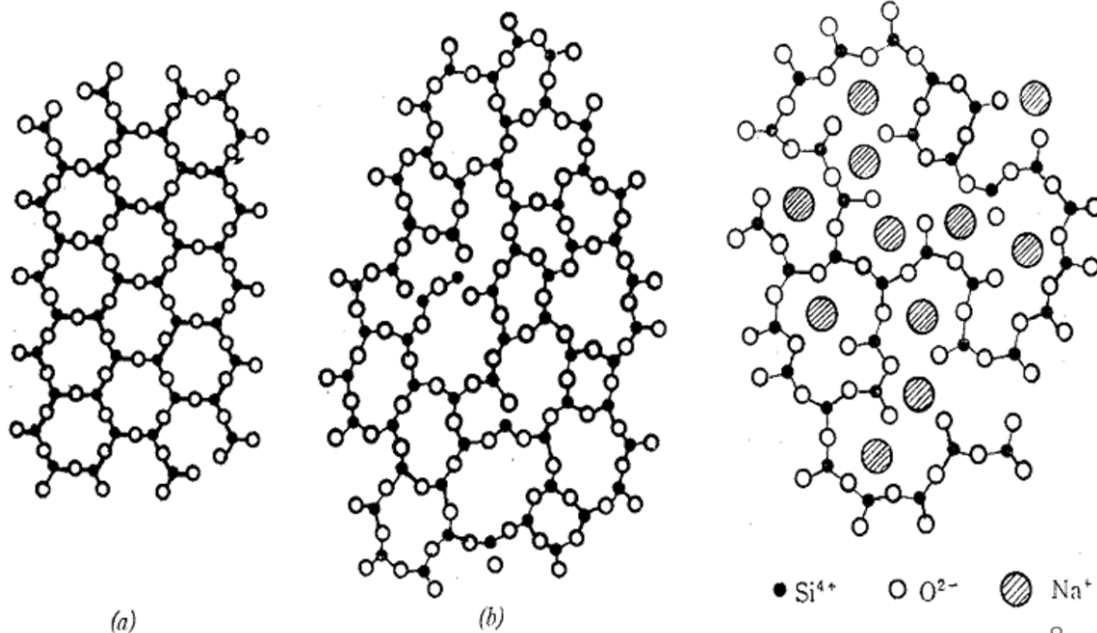
# ■ 无规则网络学说

## ◆ 学说要点：

- 借鉴离子结晶化学理论，根据玻璃的某些性能与相应当晶体的相似性，指出玻璃的近程有序与晶体相似，即形成阴离子多面体，多面体之间以顶角相连形成三维空间连续网络结构，但其排列是拓扑无序的。

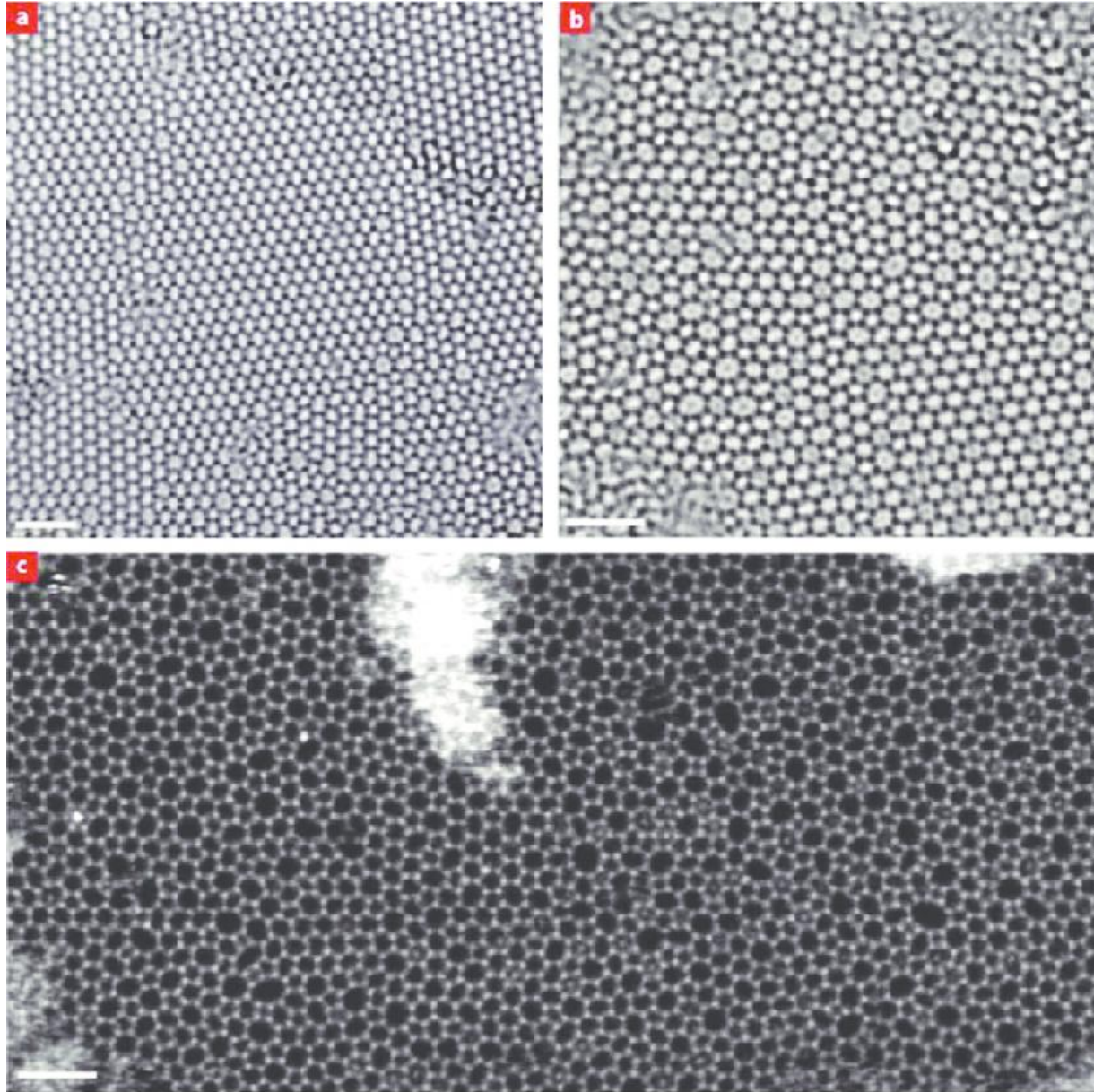
## ◆ 举例：

- 石英晶体： $[\text{SiO}_4]$ 有着严格的规则排列。
- 石英玻璃：各 $[\text{SiO}_4]$ 都通过顶点连接成为三维空间网络，而且 $[\text{SiO}_4]$ 的排列是无序的，缺乏对称性和周期性的重复。





## ■ 无规则网络学说的实验验证



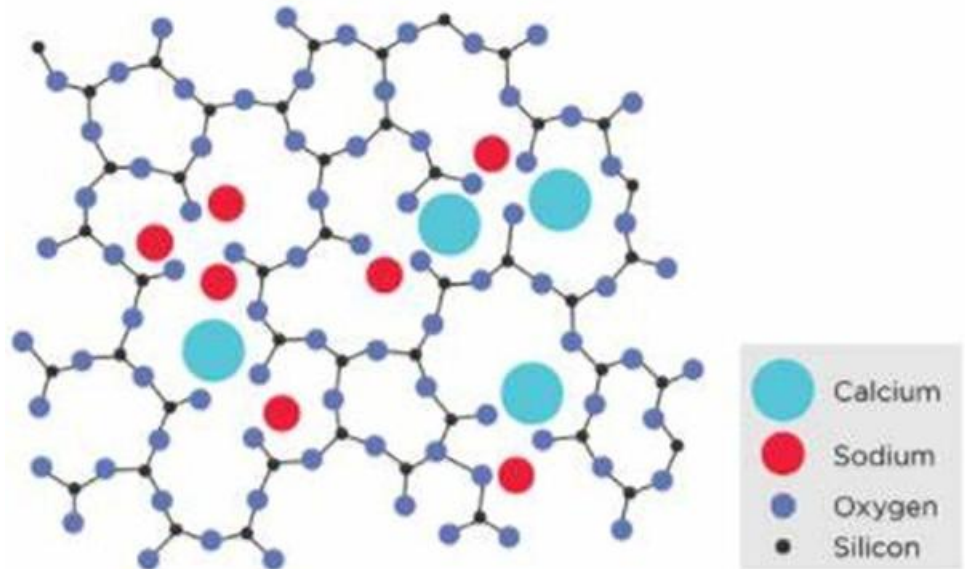
## ■ 无规则网络学说

### ● 查哈里阿森还提出氧化物 ( $\text{AmO}_n$ ) 形成玻璃时，应具备如下四个条件：

- 网络中每个氧离子最多与两个A离子相联；
- 氧多面体中，A离子配位数必须是小的，即为4或3；
- 氧多面体相互连接只能共顶而不能共棱或共面；
- 每个氧多面体至少有三个顶角是与相邻多面体共有，以形成连续的无规则空间结构网络

### ● 对于多组分玻璃

- 同时根据各种氧化物在玻璃中的作用，将其分为玻璃网络形成体（例如： $\text{SiO}_2$ ）、网络外体（碱或碱土金属离子）和网络中间体（例如： $\text{Al}_2\text{O}_3$ ）。并指出氧化物形成玻璃的条件。



## ■ 两大学说的对比

### ● 微晶学说

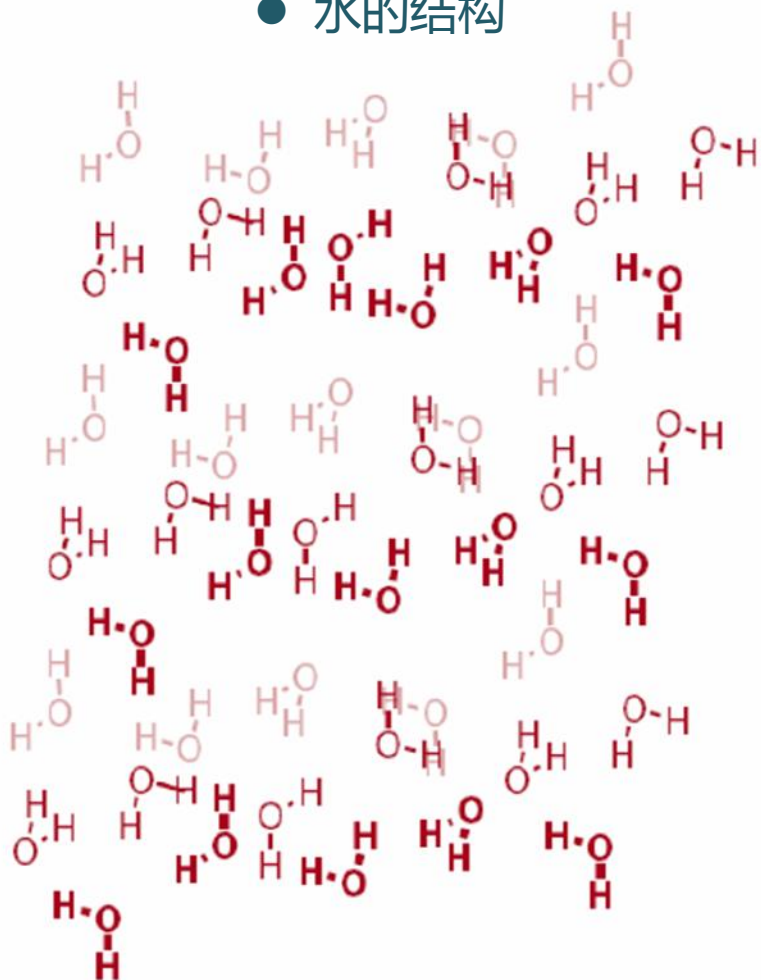
- **优点：**强调了玻璃结构的不均匀性、不连续性及有序性等方面特征，成功地解释了玻璃折射率在加热过程中的突变现象。
- **缺点**
  - ✓ 对玻璃中“微晶”的大小与数量尚有异议（微晶大小估计在0.7 ~ 2.0nm之间波动，含量只占10% ~ 20%。0.7 ~ 2.0nm只相当于1~2个多面体作规则排列）
  - ✓ 微晶的化学成分还没有得到合理的确定，微晶之间的关系也并没有清楚的说明。

### ● 网络学说

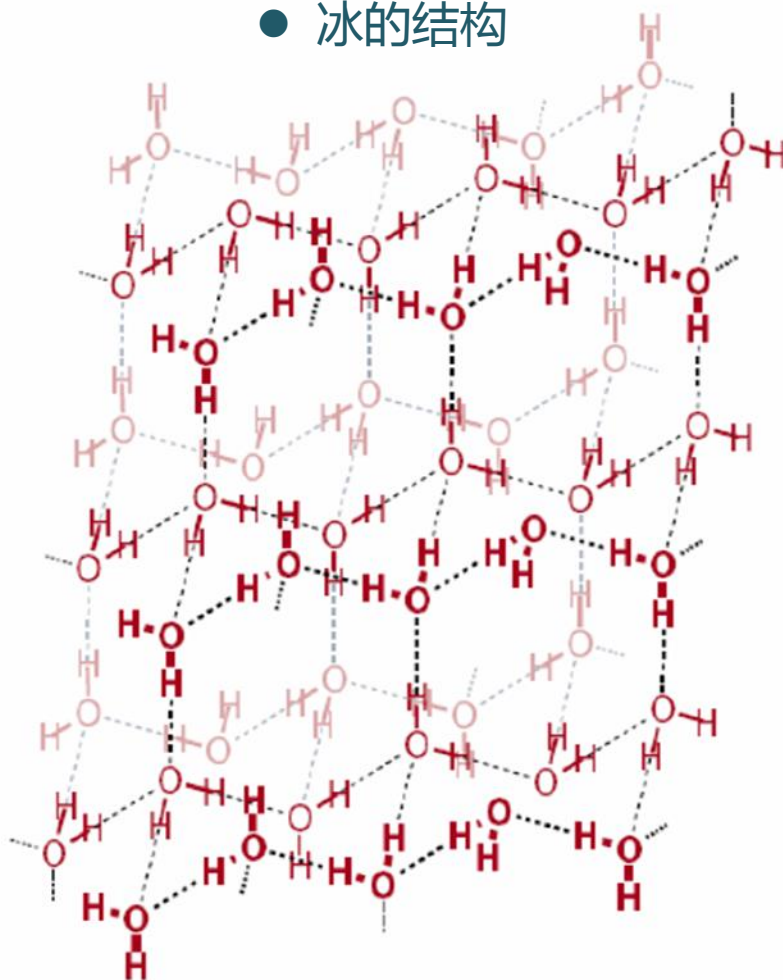
- **优点：**强调了玻璃中离子与多面体相互间排列的均匀性、连续性及无序性等方面结构特征。这可以说明玻璃的各向同性、内部性质的均匀性与随成分改变时玻璃性质变化的连续性等基本特性。提出了玻璃网络形成体、网络外体和网络中间体。并指出氧化物形成玻璃的条件。
- **缺点：**对玻璃分相和不均匀等现象无法给出合理解释（例如硼硅酸盐中的分相现象）。

## ■ 玻璃的结构 vs. 液体的结构

### ● 水的结构



### ● 冰的结构



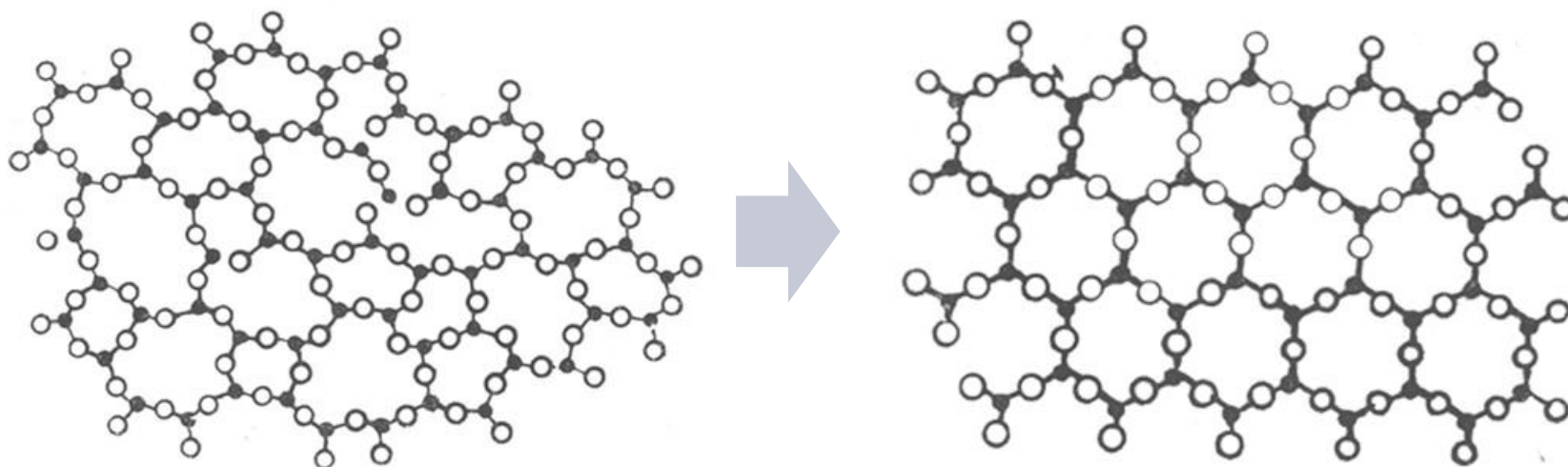
- 玻璃具有类似液体那样的无序结构
- 玻璃可被视为不能流动的“过冷的液体”



# 玻璃的通性

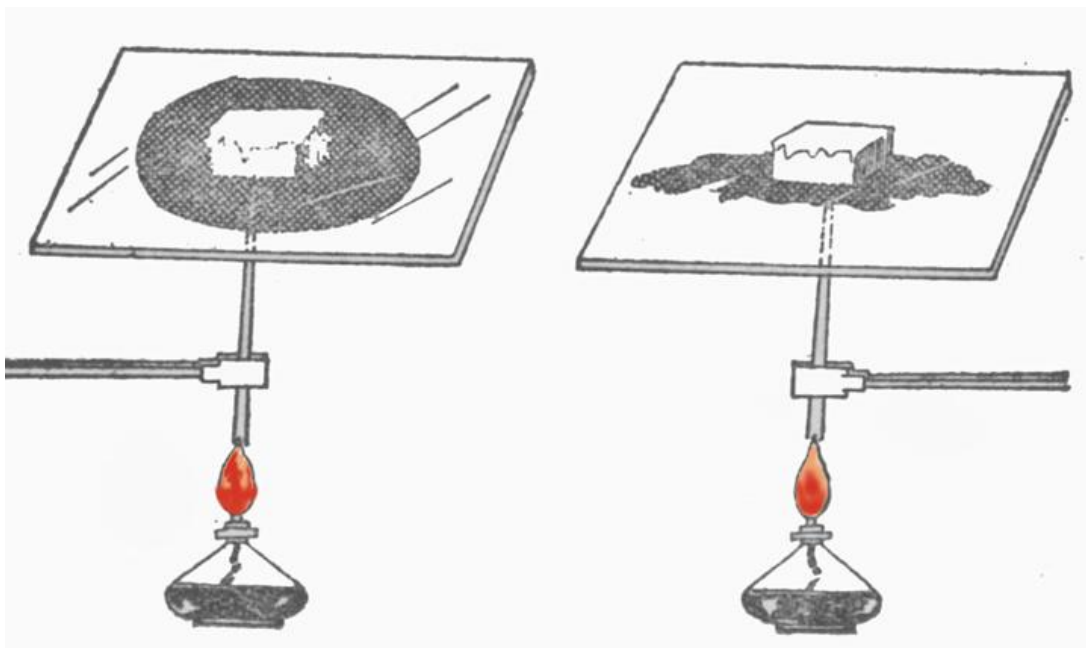
## ■ 介稳性

- 定义：在一定的热力学条件下，系统虽未处于最低能量状态，却处于一种可以较长时间存在的状态，称为处于介稳状态。
- 热力学：在低温时保留了高温时的结构，具有较高的能量状态，有析晶的趋势。
- 动力学：常温下具有高粘度，析晶不可能，长期保持介稳态。



## ■ 各向同性

- 均质玻璃其各方向的性质如折射率、硬度、弹性模量、热膨胀系数、导热系数等都相同（非均质玻璃中存在应力除外）。
- 玻璃的各向同性是其内部质点无序排列而呈现统计均质结构的外在表现。



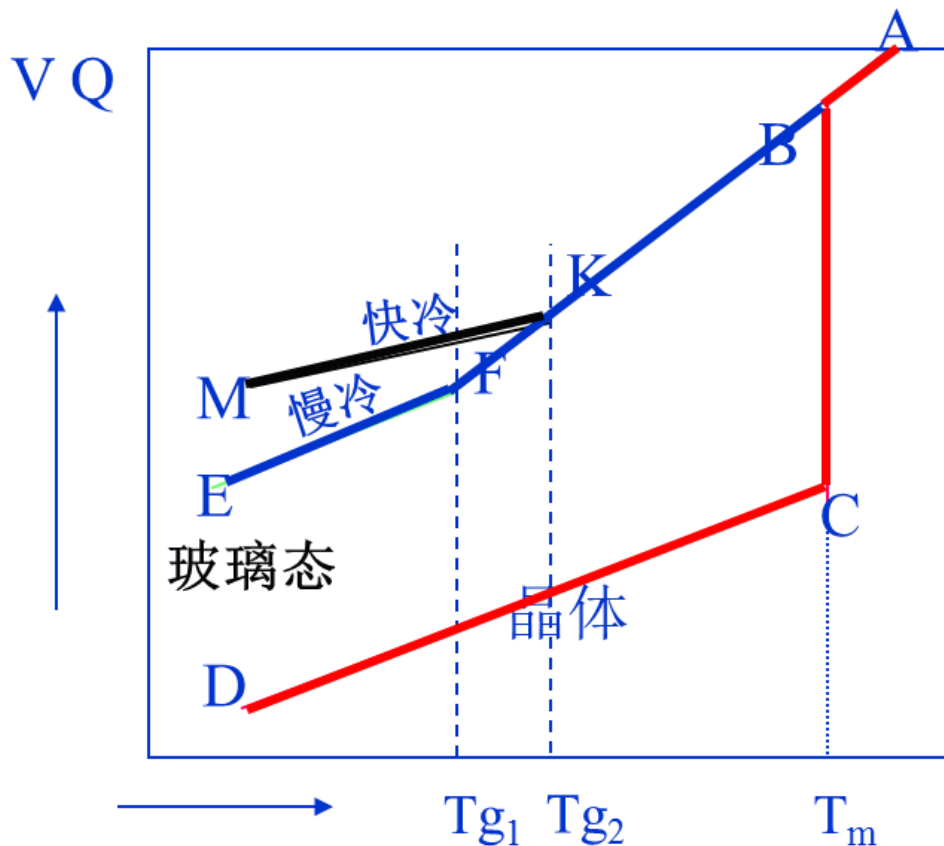
- 晶体有确定的周期性结构，在空间各个方向的原子排布和密度都不同
- 玻璃尽管是长程无序的，在空间各个方向都是平均化的，所表现出个各个方向的性质也完全一致

# ■ 无固定熔点

## ◆ 什么是融化？

- 晶体的长程有序消失，转变程结构上无序的、热力学上稳定的液态

- 玻璃态转变过程：(A—B—F—E 或 A—B—K—M) 在  $T_m$  处内能、体积没有异常；在  $T_g$  处内能和体积发生转折
- 结晶过程：(A—B—C—D)，由于新相的出现，在熔点  $T_m$  处内能、体积及其他一些性能都发生突变(内能、体积突然下降，而粘度剧烈上升)



# 玻璃化转变

- **玻璃化转变**是无定形材料（或半晶质材料内的无定形区域）**随着温度的升高从坚硬且相对易碎的“玻璃态”状态逐渐和可逆地转变为粘性或橡胶态**。表现出玻璃化转变的无定形固体称为玻璃。通过将粘性液体过冷到玻璃态而实现的反向转变称为玻璃化。
- 材料的玻璃化转变温度（ $T_g$ ）表征了发生这种玻璃化转变的温度范围。它总是**低于材料结晶状态的熔化温度  $T_m$** （如果存在的话）。





## ◆ 两个特征温度：

$T_g$ ：玻璃形成温度（脆性温度），在该温度下可以消除玻璃的内应力。  
粘度为 $10^{12} \sim 10^{13}$ 泊。

$T_f$ ：玻璃软化温度，在该温度玻璃开始出现液体状态的性质。粘度为 $10^9$ 泊。

$T_g \sim T_f$ ：称为转化温度范围（或反常间距），是固态玻璃向玻璃熔体转变的区域，在该温度范围，结构变化较大，从而导致性能的突变。

## ◆ 结论

- 任何物质不论化学组成如何，只要具备上述四个特征都称为玻璃。

## ■ 玻璃化转变温度( $T_g$ )

- 传统玻璃： $T_m > T_g$ ，而且熔体与玻璃体的转变是可逆的，渐变的
- 非传统玻璃(无定形物质)： $T_m < T_g$ ，熔体与玻璃体的转变不可逆

➤ 冷却速率对 $T_g$ 影响：快冷时 $T_g$ 较高，而慢冷时 $T_g$ 较低

□ 举例：(  $\text{Na}_2\text{O}$  -  $\text{CaO}$  -  $\text{SiO}_2$ 玻璃 )

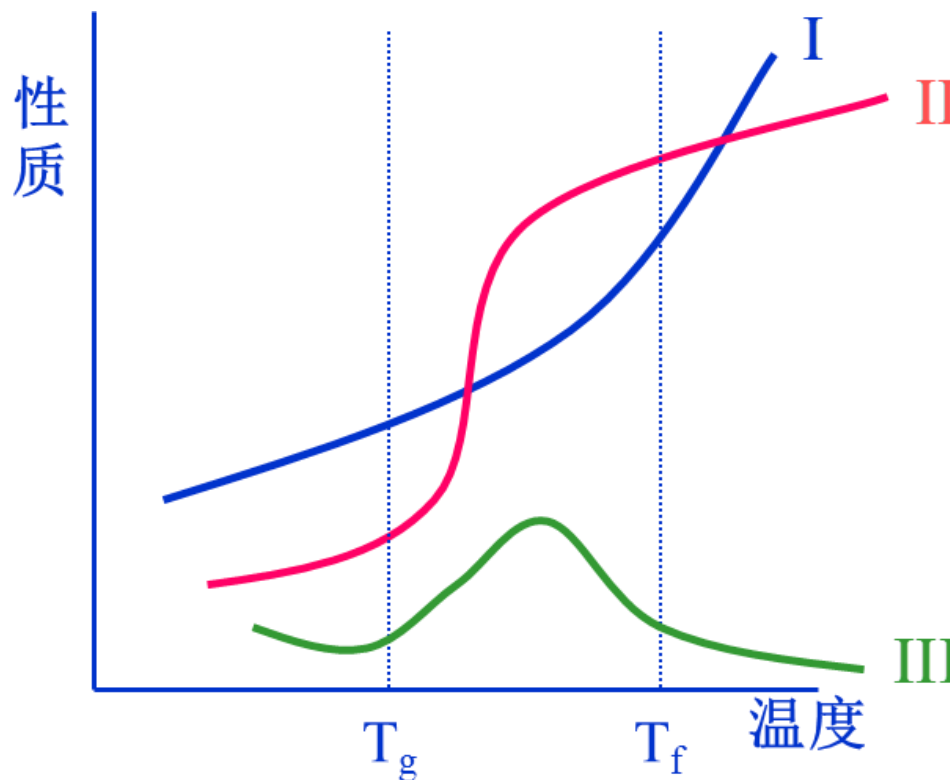
冷却速度 ( $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ )	0.5	1.0	5.0	9.0
$T_g(^{\circ}\text{C})$	468	479	493	499

- 结论：玻璃组成一定时， $T_g$ 是一个随冷却速率变化的温度范围，低于该温度范围，体系呈现固体特性，反之则表现出熔体特性。即：  
玻璃没有固定熔点。

# ■ 玻璃化转变对性质的影响

- 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和可逆性

- 第一类性质（线性）：玻璃的电导、比容、粘度等。
- 第二类性质（一阶导数）：玻璃的热容、膨胀系数、密度、折射率等。
- 第三类性质（二阶导数）：玻璃的导热系数和弹性系数等。



玻璃性质与温度变化的关系

# 玻璃的组成

## ■ 常见氧化物玻璃：通过桥氧形成网络结构的玻璃。

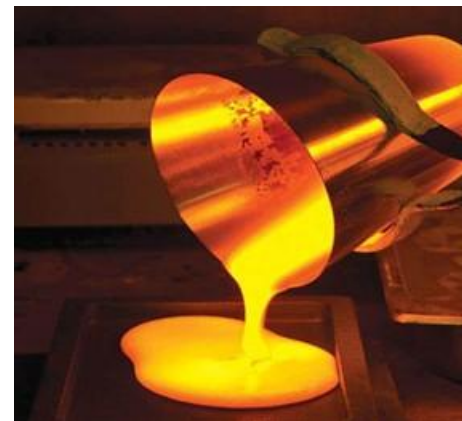
### 硅酸盐玻璃



### 硼酸盐玻璃



### 磷酸盐玻璃

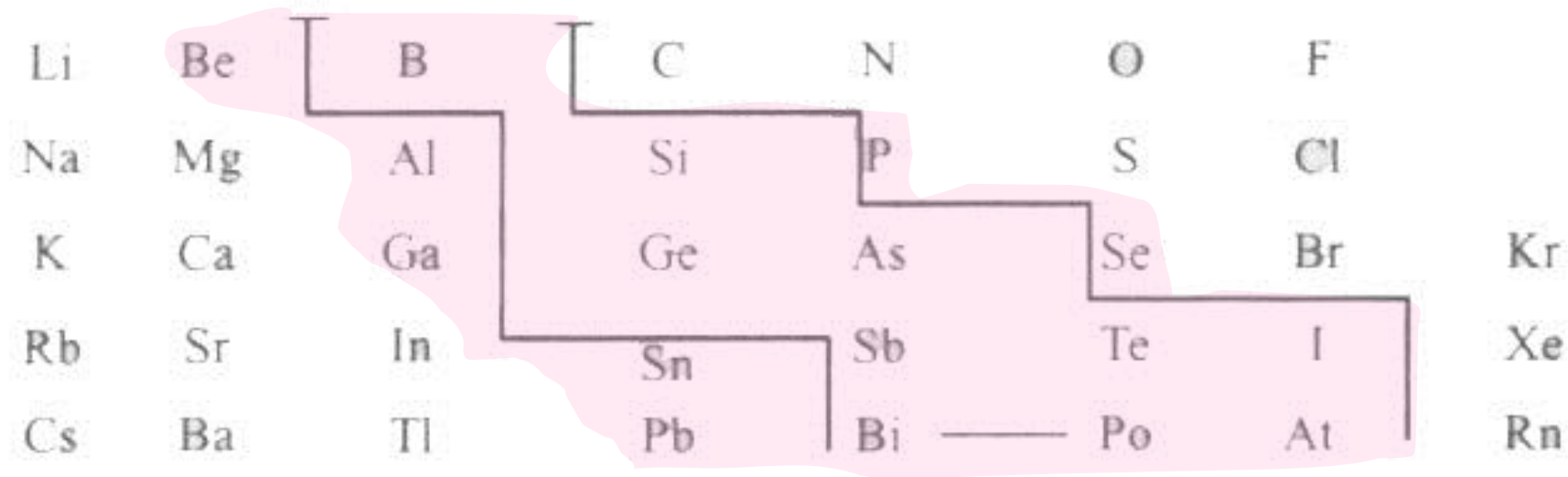


➤ 日用玻璃及建筑用玻璃    ➤ 药用玻璃及低膨胀玻璃    ➤ 激光玻璃及核废料处理



## ■ 其他氧化物玻璃

- 在元素周期表中可能形成玻璃的元素：



Li	Be	B	C	N	O	F	
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	
K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn

图 1-18 周期表中形成玻璃的氧化物的元素

# ■ 非氧化物玻璃

## ● 硫属化合物玻璃

- S、Se、Te。包括硫属单质、硫属之间，硫属与其它金属（As、Sb、Ge等）形成的玻璃。
- 通过硫属元素的“桥联”作用，形成线型或层状结构
- 半导体材料，**透红外材料**、熔封接材料

## ● 卤化物玻璃

- 通过卤族元素的“桥联”作用，形成架状、层状或链状结构
- 具有超低折射率和色散，低声子能量，重要的**红外光学材料**



➤ 红外玻璃的军事用途

## ■ 玻璃中的阳离子

- 根据无规则网络学说：按照元素与氧结合的单键能的大小和能否生成玻璃，可将氧化物分为：

分类	网络形成体	网络外体	网络中间体
能否单独生成玻璃	能	否	否
键性	共价 - 离子混合键	离子键为主	离子性大于共价性
单键能 Kcal/mol	>80	<60	60~80
阳离子配位数	3或4	大于等于6	4或6
多面体连接方式	顶角相连	游离网络之外	游离或补网

# ■ 各种氧化物在玻璃中的作用

## ◆ 碱金属氧化物



- 在二元碱硅玻璃中，当玻璃中碱金属氧化物的总含量不变，用一种碱金属氧化物逐步取代另一种时，玻璃的性质不是呈直线变化，而是出现明显的极值，这一效应称为混合碱效应，或中和效应。
- 受混合碱效应影响主要是一些与扩散有关的性能，如析晶、化学稳定性、电导率和介电损耗等。与扩散无关的膨胀系数、折射率、密度、硬度等不受影响。
- 据此，人们提出“不同大小离子阻挡论”、“异类离子排斥减小论”、“电动力学交互作用论”等解释混合碱效应。



## ◆ 二价金属氧化物

- 碱土金属氧化物BeO、MgO、CaO、SrO、BaO
  - ✓ 8电子外层结构，惰性气体型
  - ✓ 对碱金属离子的“压制效应”
- ZnO、CdO、PbO
  - ✓ 18或18 + 2电子，非惰性气体型，极化率大，配位不稳定

名称	位置	优势	缺点
CaO	网络外体	原料便宜，易于成形，具有良好的机械强度和化学稳定性，提高玻璃的电气绝缘性能和稳定性	料性变短，脆性较大，积聚作用引起析晶
MgO	中间体	提高玻璃弹性 可使静电引力增强、结构紧密 半径小，改善脆性	含MgO高的玻璃在水或碱液的作用下，很容易引起脱片现象
BaO	网络外体	提高玻璃密度、折射率，增长料性	降低化学稳定性
ZnO	网络中间体	降低玻璃热膨胀系数，提高化学稳定性和热稳定性低色散	过量容易引起析晶
PbO	网络中间体	折射率高，吸收短波辐射能力强，电阻率大，介电损耗小，金属桥在封接和胶体着色的优势	色散高，有毒

## ◆ 三价金属氧化物

名称	位置	优势	缺点
$\text{Al}_2\text{O}_3$	网络中间体	补网，密度、折射率、介电常数、弹性模量等性质呈现连续增大，热膨胀系数通常是降低的	难熔，使电学性质变坏
$\text{B}_2\text{O}_3$	网络形成体 [BO <sub>3</sub> ] / [BO <sub>4</sub> ]	有效吸收慢中子，X - 射线吸收率高 电绝缘性能优异，易熔（因高温下以[BO <sub>3</sub> ]存在）	
$\text{La}_2\text{O}_3$	网络外体	高折射率、低色散（电子层结构紧密） 降低玻璃的热膨胀系数，提高化学稳定性	

## ◆ 四价金属氧化物

名称	位置	优势	缺点
$\text{TiO}_2$	网络中间体	提高折射率、密度、色散和电阻率 降低玻璃的热膨胀系数，提高化学稳定性	容易引起析晶
$\text{ZrO}_2$	网络外体	提高玻璃的粘度、硬度和折射率 降低玻璃的热膨胀系数，提高化学稳定性	难熔 易引起析晶

# ■ 玻璃的成分、结构与性能之间的关系

◆ 玻璃的成分通过结构决定性能

◆ 玻璃的性能可以分为两大类：

- 具有迁移特性——不可加和——某种离子的活动；（电导、化学稳定性、析晶）
- 与迁移无关——可加和——玻璃网络或与网络外阳离子共同作用。（密度、热膨胀系数、硬度、折射率）

# 玻璃的形成

## ■ 玻璃形成的方法

### ◆ 熔融法（传统的熔体冷却法）

熔融冷却法

工业上：冷却速度为 $40\sim 60\text{K/h}$

实验室：冷却速度为 $1\sim 10\text{K/s}$



## ■ 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	例子很多
硼酸盐	
磷酸盐	
有 机 化合物	非聚合物：甲苯、乙醚、甲醇、乙醇、甘油、葡萄糖等
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



## ■ 非熔融法

- 与传统冷却法相比，冷却速度( $10^5 \sim 10^9$  K/s)有很大突破，同时丰富了玻璃的种类

原始物质	形成原因	获得方法	实    例
<b>固体 (结晶)</b>	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
<b>液体</b>	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
<b>气</b>	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 <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 、TiO <sub>2</sub> 、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 <sub>2</sub> 、PbO - TeO <sub>2</sub> 、Pb - SiO <sub>2</sub> 系统薄膜等
	气相反应	气相反应	SiCl <sub>4</sub> 水解或SiH <sub>4</sub> 氧化形成SiO <sub>2</sub> 玻璃。在真空中加热B(OC <sub>2</sub> H <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 到700℃～900℃形成B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 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 <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> →SiO <sub>2</sub> 及其它例子
<b>体</b>	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 <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 、Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 、ZrO <sub>2</sub> 、Nb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 等

## ■ 如何理解玻璃的形成？

- 溶体（或液态）中原子是无序排列的，冷却时本应形成晶体（如水的结冰），但是由于冷却速度较快，原子还未能来得及发生有序排列，温度就下降得很低，原子不具有足够的动能产生有序排列，从而使得溶体时的无序结构保留到常温。

## ■ 玻璃本质上是亚稳态的物质

- 从热力学角度，玻璃态具有较大的内能，属于亚稳态；
- 然而由于玻璃与晶体的内能相差不大，析晶动力较小。而且，析晶需要克服一定的位垒，因此玻璃可长时间保留亚稳态；
- 同一组成的玻璃与晶体的内能相差越大，玻璃越容易析晶；内能相差越小，越容易形成玻璃。

## ■ 几种硅酸盐晶体与玻璃体的生成热

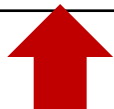
组 成	状 态	- $\Delta H$ ( kJ/mol )
<b>Pb<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub></b>	晶态	<b>1309</b>
	玻璃态	<b>1294</b>
<b>SiO<sub>2</sub></b>	$\beta$ - 石英	<b>860</b>
	$\beta$ - 鳞石英	<b>854</b>
	$\beta$ - 方石英	<b>858</b>
	玻璃态	<b>848</b>
<b>Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub></b>	晶态	<b>1528</b>
	玻璃态	<b>1507</b>

### ◆ 何为生成热？

- 物质的凝固会释放热量（例如：水结成冰，雪融化会感觉冷），溶体冷却形成玻璃或晶体时也会释放热量。

## ■ 几种化合物形成玻璃的性能

性能	化合物									
	SiO <sub>2</sub>	GeO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	BeF <sub>2</sub>	ZnCl <sub>2</sub>	LiCl	Ni	Se
T <sub>m</sub> (°C)	1710	1115	450	2050	280	540	320	613	1380	225
η(T <sub>m</sub> )(dPa·s)	10 <sup>7</sup>	10 <sup>6</sup>	10 <sup>5</sup>	0.6	10 <sup>5</sup>	10 <sup>6</sup>	30	0.02	0.01	10 <sup>3</sup>
T <sub>g</sub> /T <sub>m</sub>	<b>0.74</b>	<b>0.67</b>	<b>0.72</b>	~0.5	<b>0.75</b>	<b>0.67</b>	0.58	0.3	0.3	<b>0.65</b>
<b>dT/dt(°C/s)</b>	<b>10<sup>-6</sup></b>	<b>10<sup>-2</sup></b>	<b>10<sup>-6</sup></b>	<b>10<sup>3</sup></b>	<b>10<sup>-5</sup></b>	<b>10<sup>-6</sup></b>	<b>10<sup>-1</sup></b>	<b>10<sup>8</sup></b>	<b>10<sup>7</sup></b>	<b>10<sup>-3</sup></b>



- 形成玻璃的关键在于冷却速率
- 冷却速率越大，越容易形成玻璃

## ■ 常见玻璃形成混合物的特征温度

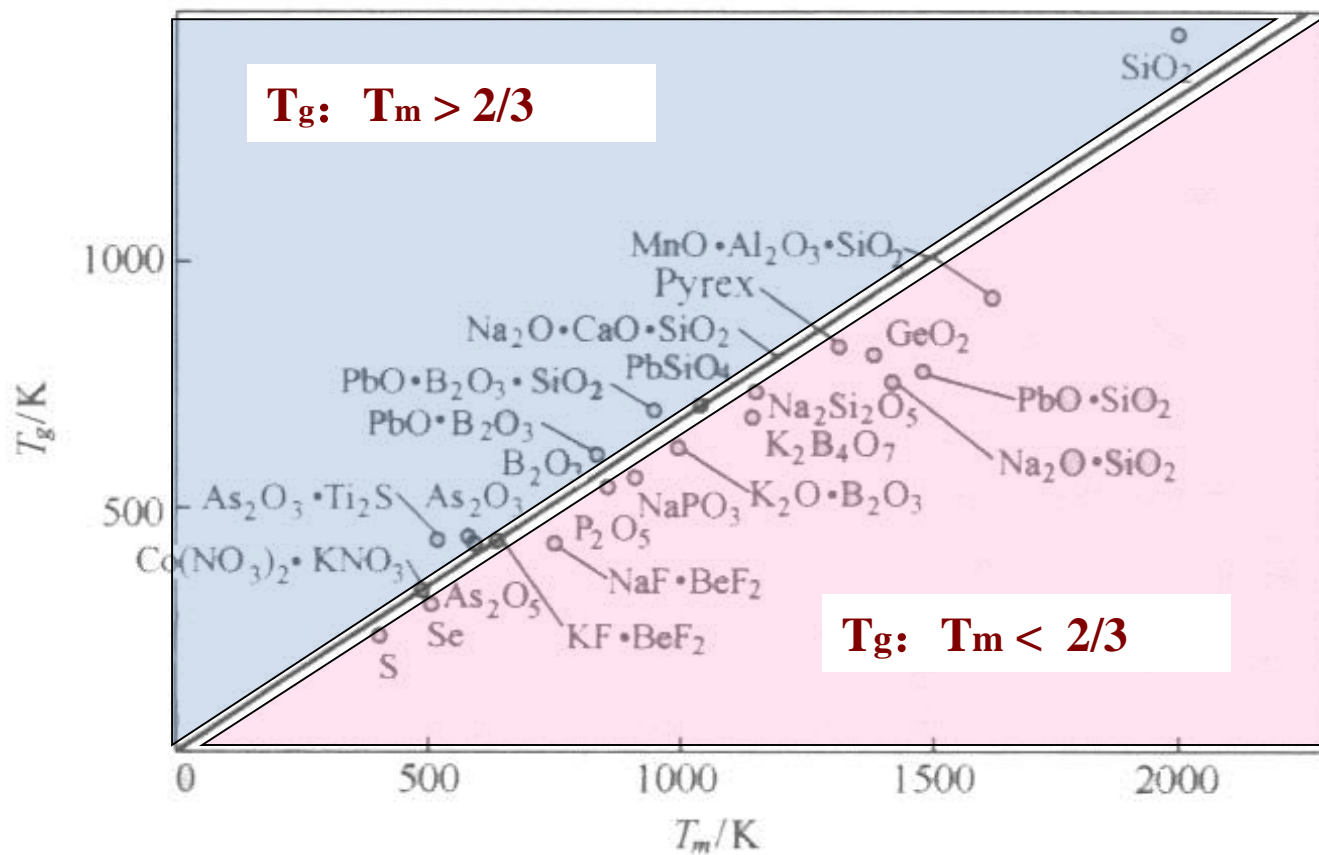


图 2-4 一些玻璃形成化合物和单质的转变温度 ( $T_g$ ) 与熔点温度 ( $T_m$ ) 的关系

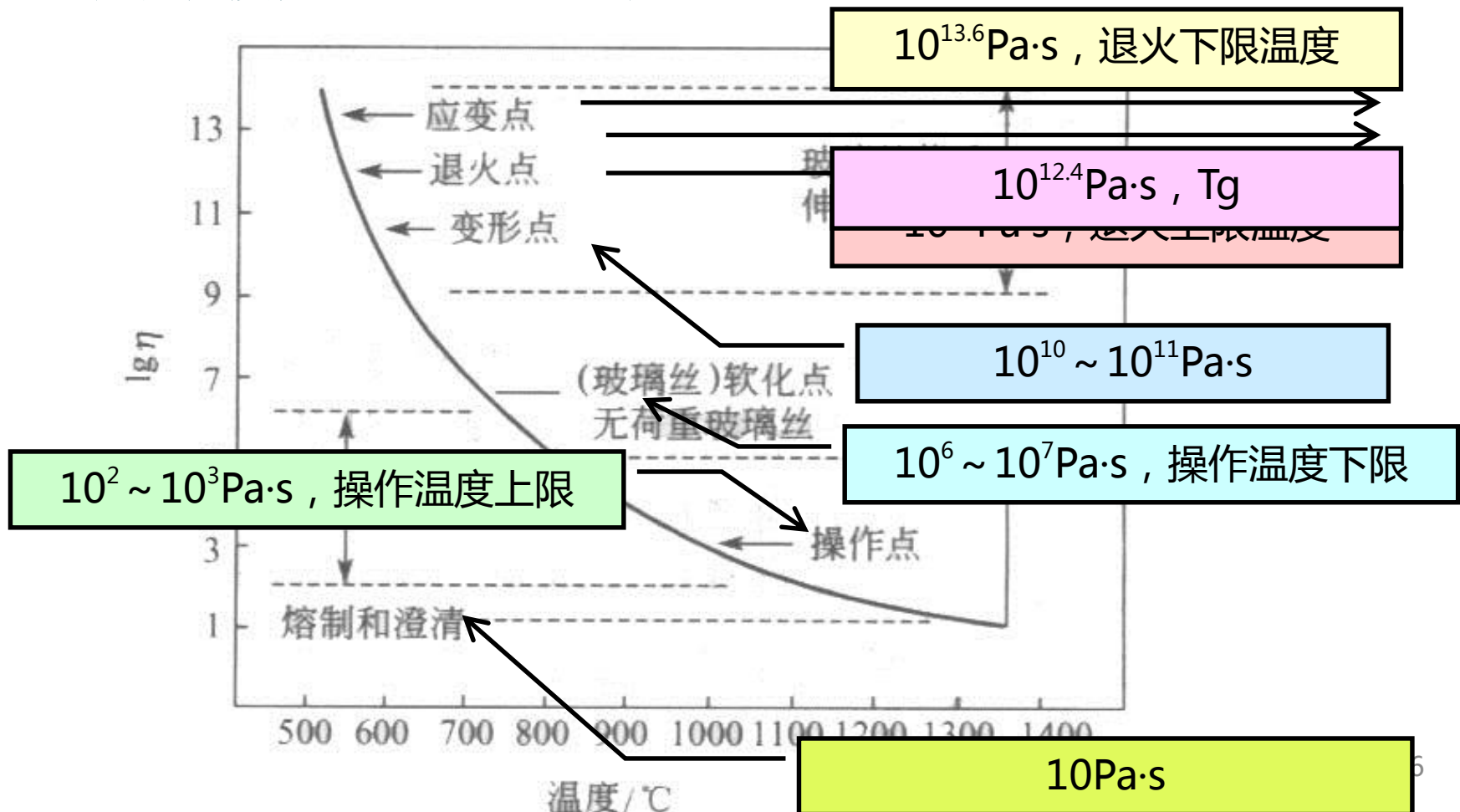


## ■ 玻璃形成热力学和动力学条件

- ◆ 如熔点时粘度高，则析晶阻力较大，易形成玻璃，熔点（ $T_m$ ）时的粘度越大，越容易形成玻璃。
- ◆ 临界冷却速率 $dT/dt$ 越小，越容易形成玻璃。
- ◆  $T_g / T_m > 2/3$ 时，易形成玻璃，即三分之二规则。

## ■ 玻璃生产中的粘度

- 熔化温度范围：50~500泊
- 工作温度范围： $10^3 \sim 10^7$ 泊
- 退火温度范围： $10^{12} \sim 10^{13}$ 泊



## ■ 影响玻璃粘度的因素

- 温度
- 熔体结构
- 化学组成
- 热处理时间

### ◆ 温度较高时

- 硅氧四面体群有较大的空隙，可以容纳小型体群通过——粘度减小
- 高温时熔体中的碱金属和碱土金属氧化物以离子状态自由移动，同时减弱硅氧键的作用，因此使粘度减小。

### ◆ 温度降低时

- 空隙变小——粘度增大
- 熔体随温度降低形成大阴离子团——粘度增大
- 在低温时，某些金属氧化物可能起到积聚作用，使粘度增大。

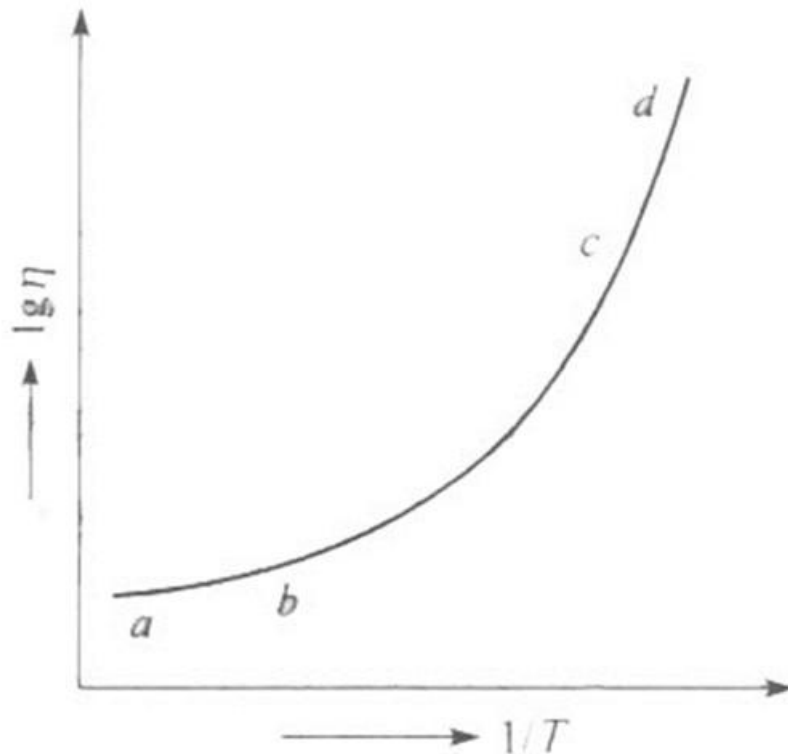


图 4-3 玻璃的  $\lg \eta$  与  $1/T$  的关系

## ■ 粘度与玻璃组成

- 有利于形成大阴离子基团的组成使粘度增大 (  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$ 等 )
- 提供游离氧，破坏网络结构的，则使粘度减小；场强较大的可能产生复杂的作用：高温降粘，低温增粘

- 氧硅比

氧硅比较大，意味着大型的 $[\text{SiO}_4]$ 群分解为小型 $[\text{SiO}_4]$ 群，粘滞活化能降低，粘度减小

- 键强、离子的极化 (  $\text{R}_2\text{O} - \text{SiO}_2$  )
- 结构的对称性 (  $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{SiO}_2$  )
- 配位数 (  $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  )

总体来说，键强大，则粘度大  
但网络外体在氧硅比不同的情况下，  
对粘度的影响是不同的

取决于对形成紧密、对称的三维架状  
结构的作用

□ 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比的增大而减小

熔体的分子式	O/Si 比值	结构式	$[\text{SiO}_4]$ 连接形式	1400℃粘度值 (Pa · s)
$\text{SiO}_2$	2 : 1	$[\text{SiO}_2]$	骨架状	$10^9$
$\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$	2.5 : 1	$[\text{Si}_2\text{O}_5]^{2-}$	层状	28
$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$	3 : 1	$[\text{SiO}_3]^{2-}$	链状	1.6
$2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$	4 : 1	$[\text{SiO}_4]^{4-}$	岛状	<1

# ■ 玻璃形成结晶化学条件

## ◆ 熔体结构—阴离子团的大小和排列方式

- ✓ 结构简单的小阴离子基团便于位移、转动，容易调整成为晶体；
- ✓ 反之，高聚合的、三维空间网络或二维层状、一维链状结构的大阴离子则不易调整成晶体，而倾向生成玻璃

## ◆ 键强-单键能 / 阳离子场强

- ✓ 熔体析晶必须破坏原有的化学键，因此键强大的不易析晶，容易形成玻璃；



## ■ 玻璃形成结晶化学条件

### ◆ 键强（孙观汉理论）

$$\text{单键强度} = \frac{\text{氧化物分解能}}{\text{正离子的配位数}}$$

- 单键强度 > 80 kcal/mol ( 约335 kJ/mol ) 的氧化物—网络形成体。
- 单键强度 < 60 kcal/mol ( 约250kJ/mol ) 的氧化物—网络修饰体。
- 单键强度 60 ~ 80 kcal/mol 之间的氧化物—中间体，其作用介于形成体和修饰体之间。

## ◆ 键型

- **离子键**（如NaCl、 $\text{CaCl}_2$ ）：在熔融状态以正、负离子形式单独存在，流动性很大。
  - ✓ 特点：作用范围大，无方向性和饱和性，倾向于密堆积，原子间相互位置易改变，故析晶激活能不大，在凝固时依靠库仑力组成晶格配位数高，不利于玻璃形成。
- **金属键**（如单质金属或合金）：在熔融时失去联系较弱的电子后以正离子状态存在。
  - ✓ 特点：无方向性和饱和性，原子相遇组成晶格的几率最大，很难形成玻璃。
- **纯粹共价键**（如HCl、 $\text{H}_2\text{O}$ ）：在分子内部以共价键相联系，分子之间是无方向性的范德华力（无方向性）
  - ✓ 特点：具有饱和性和方向性，在冷却过程中易形成分子晶格，很难形成玻璃。

## ■ 易于形成玻璃的化学键

- **极性共价键 (Si-O)**：当离子键向共价键过渡时，可形成sp电子杂化轨道，构成 $\sigma$ 键和 $\pi$ 键。
  - ✓ 特点：同时具有离子键（容易改变键角）和共价键（方向性、饱和性）的特点，利于形成玻璃。
- **金属共价键**：当金属键向共价键过渡时，可形成spd或spdf杂化轨道。
  - ✓ 特点：同时具有金属键和共价键的特征，容易形成玻璃。
- **共价——方向性、饱和性，不易改变键长和键角——玻璃的短程有序**
- **离子、金属——无方向性和饱和性，容易改变键角、形成不对称变形——玻璃的长程无序**

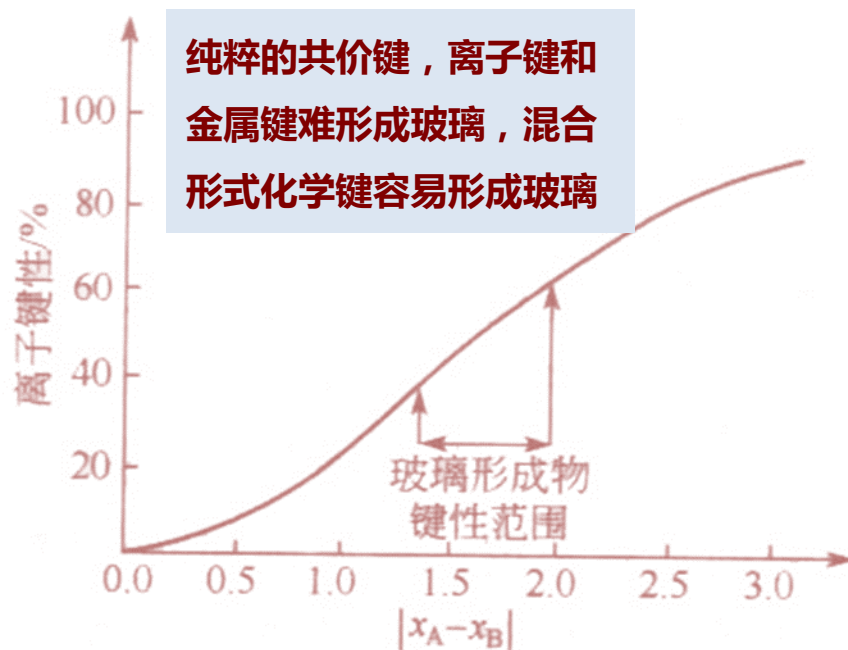
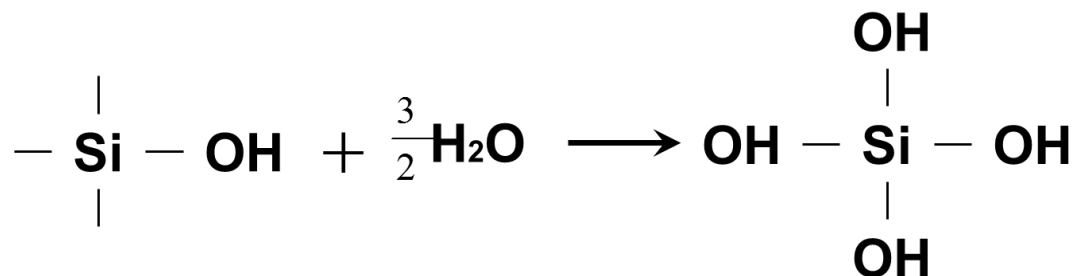
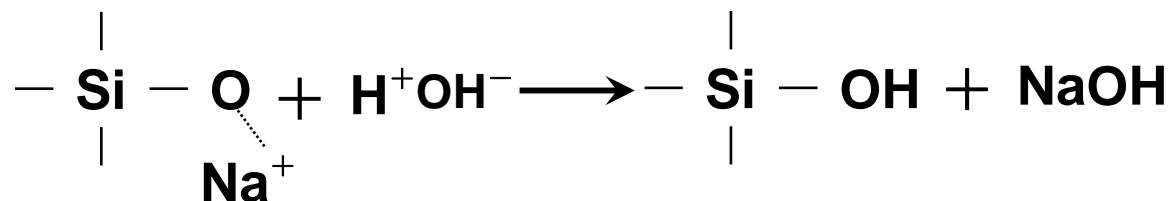


图 2-5 电负性差值  $|x_A - x_B|$  与离子键性的计算结果曲线

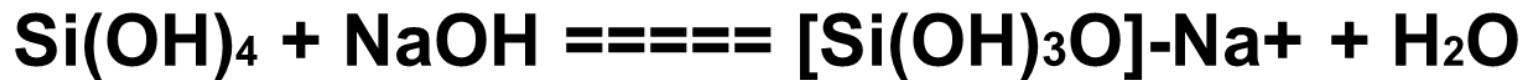
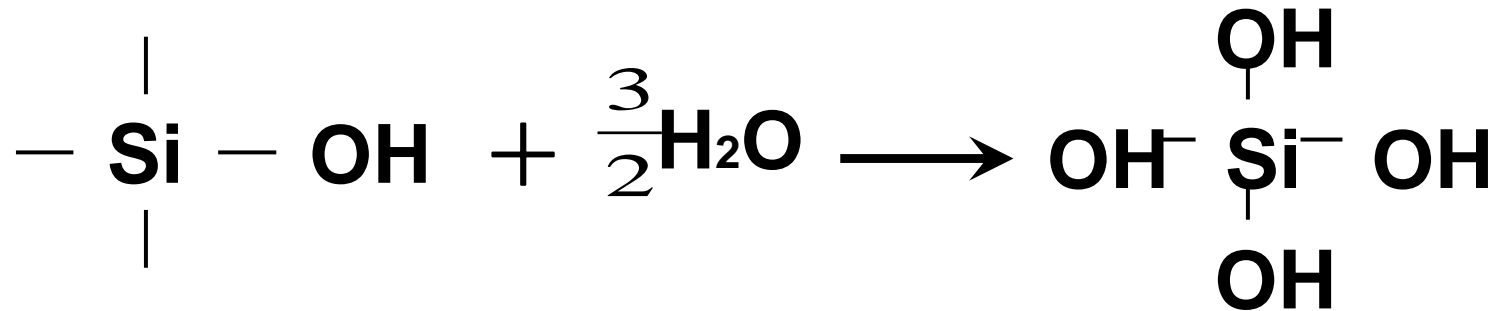
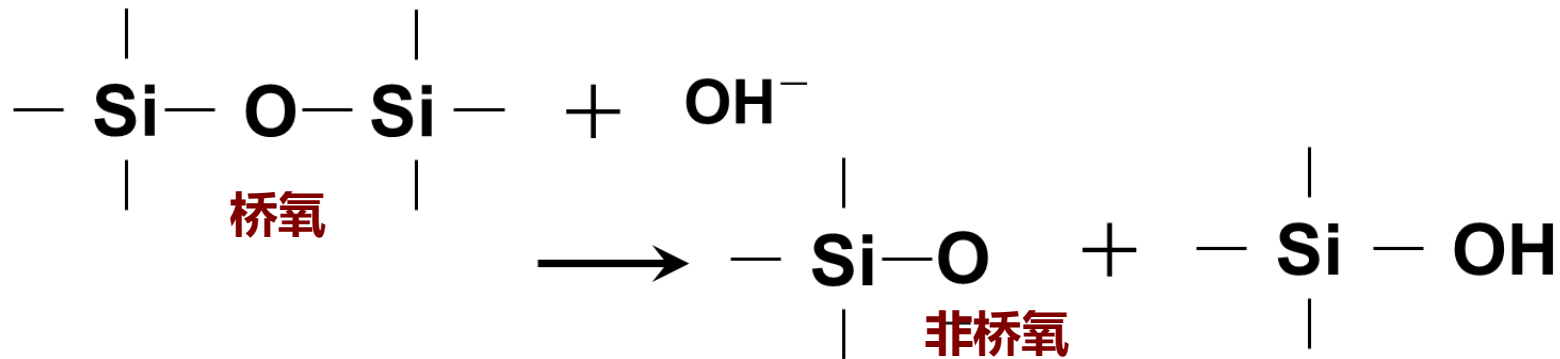
# 玻璃的化学稳定性

## ■ 酸/水对玻璃的侵蚀



- 在酸中的溶解速度减小，降低反应3进行的速度，高硅玻璃耐酸性强于耐水性
- $\text{H}^+$ 浓度比在水中的大很多，增加反应1进行的速度，高碱玻璃耐酸性小于耐水性

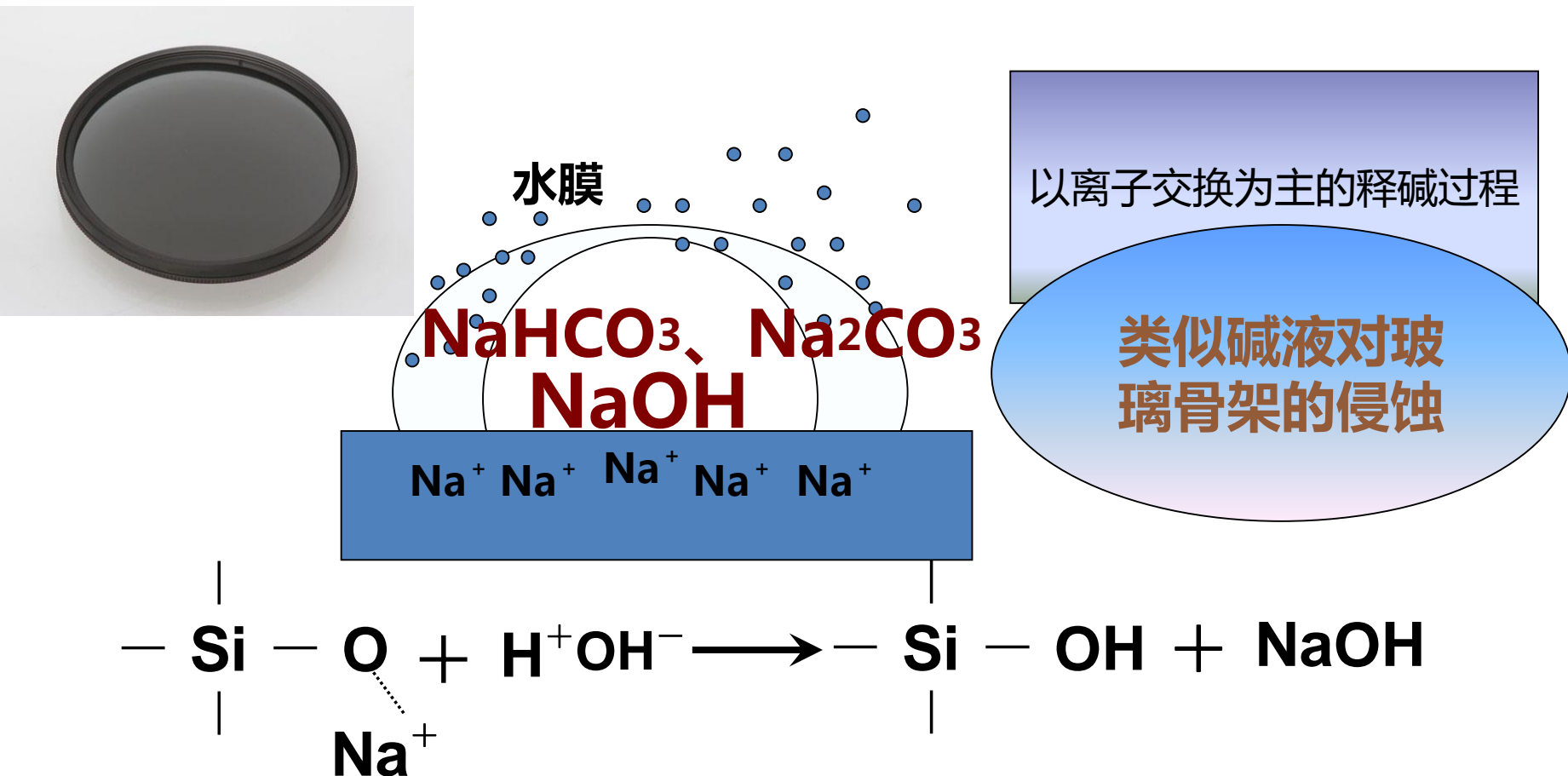
## ■ 碱对玻璃的侵蚀

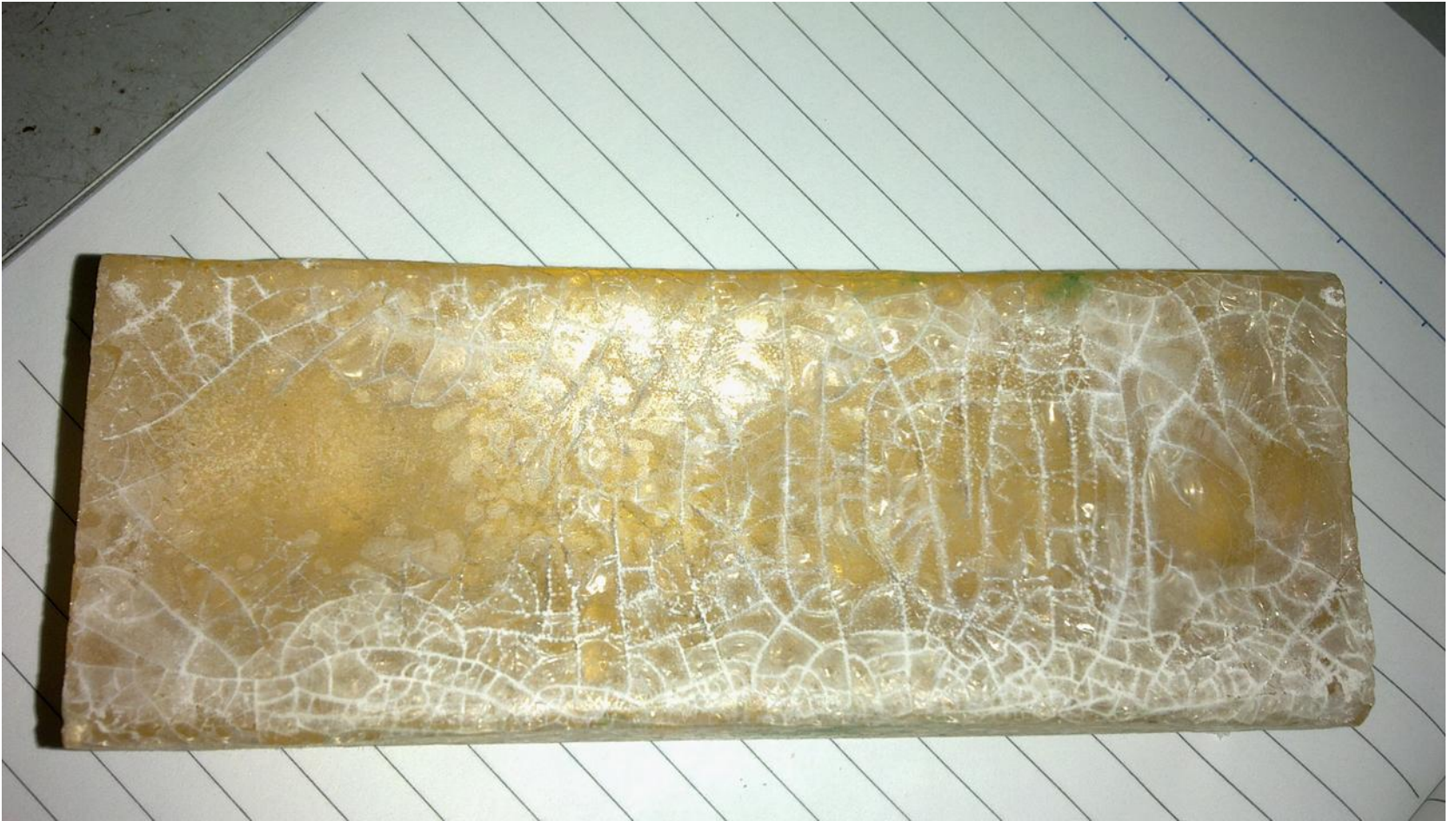


➤ 此时的NaOH不仅是由反应1离子交换而得，而是包围玻璃的大量侵蚀介质



## ■ 大气对玻璃的侵蚀







# 舍利子



大报恩寺出土的佛顶骨舍利

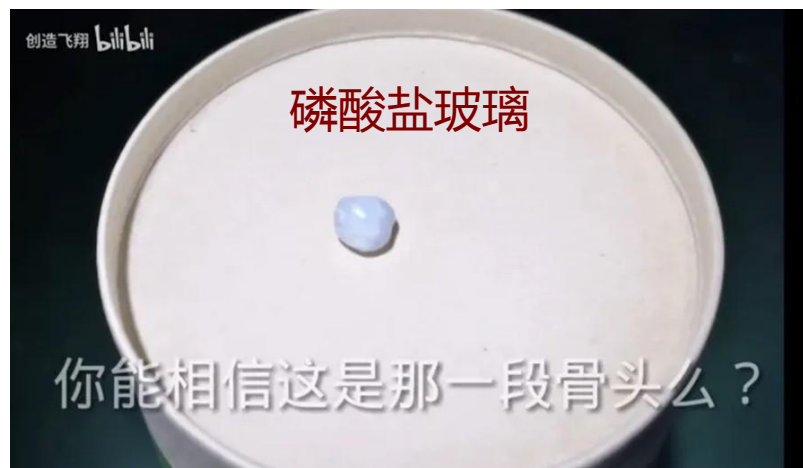
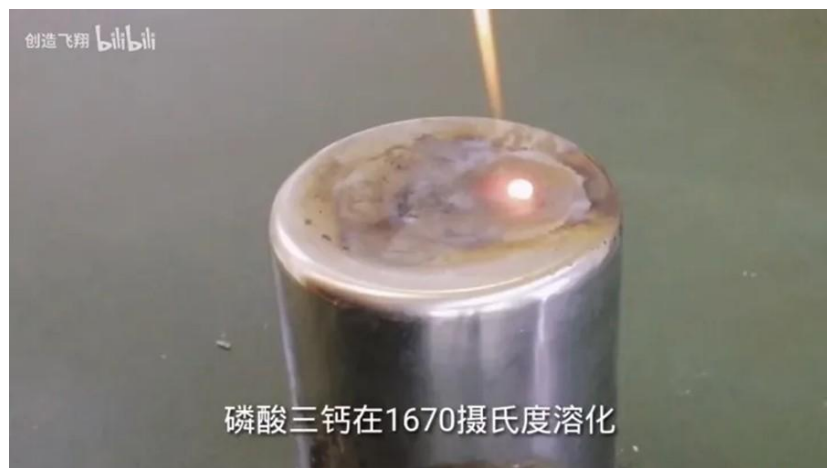
## ■ 舍利子的成因

- **饮食习惯说**：有人认为，佛教徒和其他人最大的不同，就在于他们是纯粹的素食主义者，而长期的素食主义会导致体内积累大量的纤维素以及矿物质，然后在体内形成磷酸盐或者碳酸盐，最终形成舍利子。
- **人体结石说**：也有人怀疑，舍利子被过于夸大和神化，其实不过是人体的结石而已。
- **遗体骨骼说**：有些专家表示，舍利子或许是人体骨骼残留的部分，恰好形成了舍利子的形状。

## ■ 人体的成分

- 软组织：蛋白质、脂肪（C、H、C、N、S）和少量Na、K等（烧完后成灰）
  - 骨骼：**羟基磷灰石（ $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ ，熔点 $1100\text{ }^\circ\text{C}$ ）**和少量蛋白质（比较稳定， $900\text{ }^\circ\text{C}$ 以下难变形）
- 现在火葬场焚化炉温度不够，骨头碎渣都是人工敲碎变成骨灰的。

## ■ 人工形成舍利子



## ■ CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>体系相图

