

无机材料基础

主讲：李志成

中南大学
材料科学与工程学院
材料化学研究所

第11章 熔体与玻璃体

本章的学习要求：

- ☑ **了解**：熔体和玻璃的结构特征与性质，玻璃体的通性，黏度与表面张力概念。
- ☑ **理解与掌握**：化学组成与温度对熔体的黏度及表面张力的影响；玻璃的形成条件与规律、晶核形成条件。
- ☑ **难点**：晶核形成过程动力学和晶体长大过程动力学（这部分与“相变”很相似）；熔体的结构演变，相关理论观点。



10.1 概述

熔体特指加热到较高温度才能液化的物质的液态体，即熔点较高物质的液态体。

熔体快速冷却则变成**玻璃体**。

- ① 熔体和玻璃体是相互联系、性质相近的两种**聚集状态**；
- ② 熔体和玻璃结构很相似，它们的结构中存在者极为相似的**近程有序**的区域：**石英晶体中Si-O键距为1.61 Å，而石英玻璃中Si-O键距为1.62 Å。**



10.2 熔体的结构

[1] 熔体的结构理论

近程有序理论

核前群理论

聚合物理论

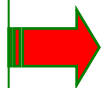
- 晶态时，晶格质点的分布按一定规律排列，而这种规律在晶格中任何地方都表现着，称为“远程有序”。
 - 熔体时，晶格点阵被破坏，不再具有“远程有序”的特性；
 - 熔体中质点间的距离和相互间作用力与晶体有些类似，在每个质点四周仍然围绕着一一定数量的、近似于有规则排列的其它质点；
 - 但与晶体不同的是：这种“规则排列”在距中心质点稍远处(10~20 Å)就逐渐破坏而趋于消失。
- 对于这种小范围内质点的有序排列称之为“近程有序”。

10.2 熔体的结构

[1] 熔体的结构理论

近程有序理论

核前群理论



聚合物理论

又称“蜂窝理论或流动集团理论”。

◆ **核前群**就是液体质点在形成晶核前的质点群或质点集团。

◆ 液体质点有规则的排列并不限于中心质点与周围紧邻的质点之间，而是还有一定程度的延续，从而组成了**核前群**。

◆ 核前群内部的结构和晶体结构相似，而核前群之外，质点排列的规律性较差，甚至是不规则的。



10.2 熔体的结构

[1] 熔体的结构理论

近程有序理论

核前群理论

聚合物理论

□ **聚合物**是指由 $[\text{SiO}_4]$ 连接起来的硅酸盐聚离子；

- ① 硅酸盐熔体中有多种负离子集团同时存在：如 $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ 熔体中有：单体 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 、二聚体 $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$ 、三聚体 $[\text{Si}_3\text{O}_{10}]^{8-}$ 、……、 $[\text{Si}_n\text{O}_{3n+1}]^{(2n+2)-}$ ；
- ② 此外还有“三维晶格碎片” $[\text{SiO}_2]_n$ ，其边缘有断键，内部有缺陷。



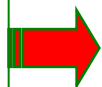
10.2 熔体的结构

[1] 熔体的结构理论

近程有序理论

核前群理论

聚合物理论



- ◆ 硅酸盐熔体是由不同级次、不同大小、不同数量的聚合物组成的混合物。
- ◆ 聚合物的种类、大小、分布决定熔体结构，各种聚合物处于不断的物理运动和化学运动中，并在一定条件下达到平衡。平衡时各级聚合物分布呈一定的几何级数。
- ◆ 熔体中聚合物被 R^+ (碱金属离子)、 R^{2+} (碱土金属离子)结合起来，结合力决定熔体性质。
- ◆ 聚合物的种类、大小、数量随温度和组成而发生变化。

10.2 熔体的结构

[2] 聚合物的结构演变

熔体中化学键

□ 硅酸盐熔体中最基本的离子是硅、氧、碱金属(或碱土金属)离子；

□ Si^{4+} 电荷高、半径小。根据晶体结构理论，它有很强的形成硅氧四面体的能力；

□ 根据Pauling电负性计算，Si-O间电负性差值为 $\Delta X=1.7$ ，所以Si-O键既有离子键成分又有共价键成分(约52%)；

熔体的分化

熔体的缩聚



10.2 熔体的结构

[2] 聚合物的结构演变

熔体中化学键



□ Si $<1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2>$ $\rightarrow$ 4个 sp^3 杂化轨道构成四面体。

O $<1s^2 2s^2 2p^4>$ $\rightarrow$ sp 、 sp^2 、 sp^3 (从键角分析应在 sp 和 sp^2 之间)

熔体的分化

□ 根据杂化理论, Si与O结合时形成 π 键叠加 σ 键;

Si-O形成 σ 键, 同时O已满的 p 轨道与Si全空着的 d 轨道形成 $d_{\pi}-p_{\pi}$ 键, 这时 π 键叠加在 σ 键上, 使Si-O键增强和距离缩短。

□ Si-O键具有高键能、低配位数和方向性等特点。

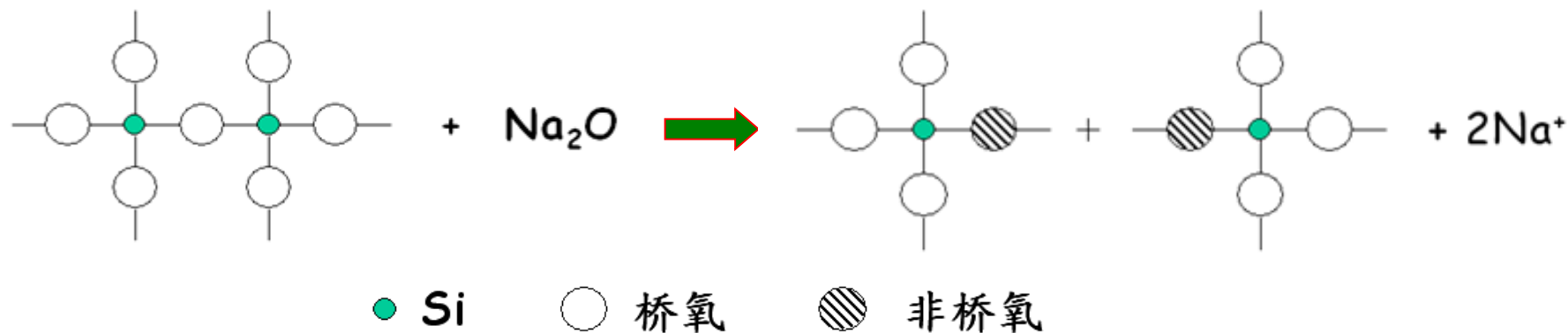
10.2 熔体的结构

[2] 聚合物的结构演变

熔体中化学键

熔体的分化

- 熔体中R-O键的键性以离子键为主。
- 当 R_2O 、 RO 引入硅酸盐熔体中时， Si^{4+} 能把R-O上的氧离子吸引到自己周围，使Si-O键的键强、键长、键角发生改变，最终使链接两个 $[SiO_4]$ 四面体的氧（桥氧）断裂变为非桥氧；同时导致O/Si比数量发生变化。



10.2 熔体的结构

[2] 聚合物的结构演变

氧硅比对硅酸盐熔体阴离子团结构形式的影响

熔体中化学键

熔体的分化

熔体的缩聚

O/Si	络阴离子团的主要结构形式	
2	架状	$[\text{SiO}_2]_n$
2~2.5	架和层	$[\text{SiO}_2]_n$ 和 $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]_n$
2.5	层	$[\text{Si}_4\text{O}_{10}]_n$
2.5~3.0	层和链或环	$[\text{Si}_4\text{O}_{10}]_n$ 和 $[\text{SiO}_3]_n$
3.0	链和环	$[\text{SiO}_3]_n$
3.0~3.5	链、环和双四面体	$[\text{SiO}_3]_n$ 和 $[\text{Si}_2\text{O}_7]$
3.5	双四面体	$[\text{Si}_2\text{O}_7]$
3.5~4.0	双四面体和孤岛状	$[\text{Si}_2\text{O}_7]$ 和 $[\text{SiO}_4]$
4.0	孤立岛状	$[\text{SiO}_4]$



10.2 熔体的结构

[2] 聚合物的结构演变

熔体中化学键

熔体的分化



熔体的缩聚

氧硅比对硅酸盐熔体阴离子团结构形式的影响

在熔融 SiO_2 中，O/Si比为2:1， $[\text{SiO}_4]$ 连接成架状，

若在熔融 SiO_2 中加入 Na_2O ，则使O/Si比例升高，随着加入量的增加，O/Si比逐步升高至4:1，此时 $[\text{SiO}_4]$ 连接方式可以从架状、层状、链状、环状直到桥氧全部断裂而形成 $[\text{SiO}_4]$ 岛状。这种架状 $[\text{SiO}_4]$ 断裂称为熔融石英的分化过程。



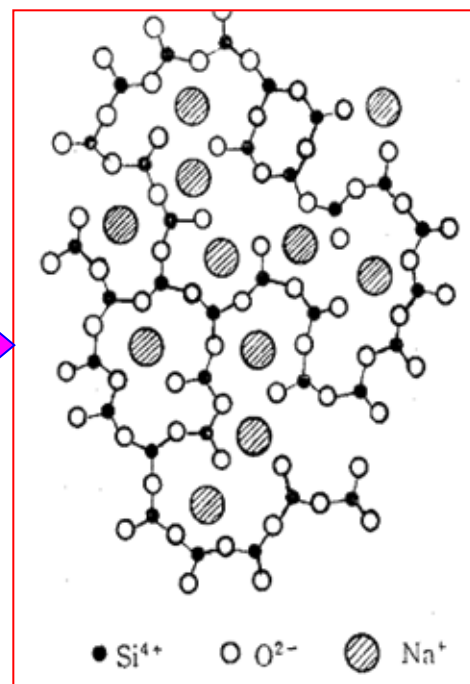
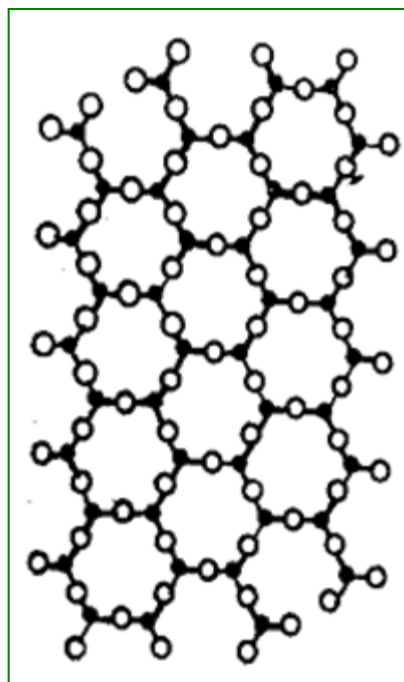
10.2 熔体的结构

[2] 聚合物的结构演变

熔体中化学键

熔体的分化

熔体的缩聚



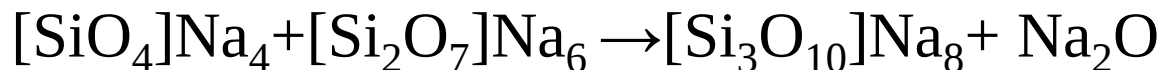
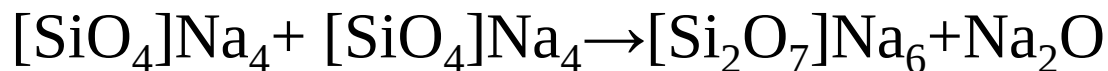
10.2 熔体的结构

[2] 聚合物的结构演变

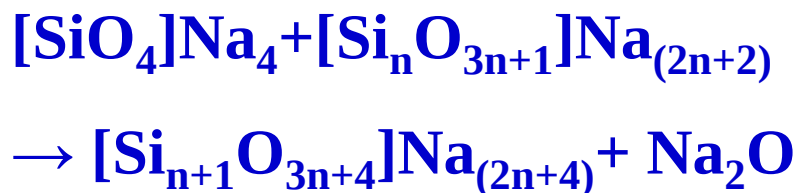
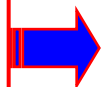
熔体中化学键

➤ 分化过程产生的低聚物不是一成不变的，可以相互作用，形成级次较高的聚合物，这一过程称为**缩聚**。

熔体的分化



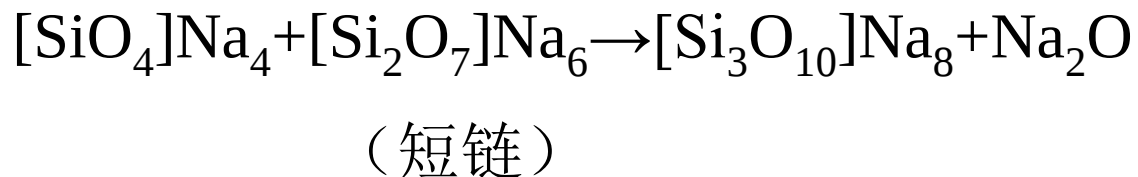
熔体的缩聚



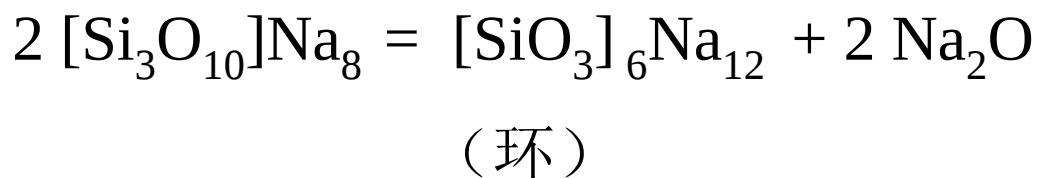
10.2 熔体的结构

[2] 聚合物的结构演变

熔体中化学键



熔体的分化



熔体的缩聚

各种低聚物相互作用形成高聚物



10.2 熔体的结构

[2] 聚合物的结构演变

熔体中化学键

熔体的分化

熔体的缩聚

分化与缩聚的平衡

缩聚释放的 Na_2O 又能进一步侵蚀石英骨架而使其分化出低聚物，如此循环，最后体系出现分化与缩聚平衡。

10.2 熔体的结构

[2] 聚合物的结构演变

熔体中化学键

熔体的分化

熔体的缩聚

分化与缩聚的平衡

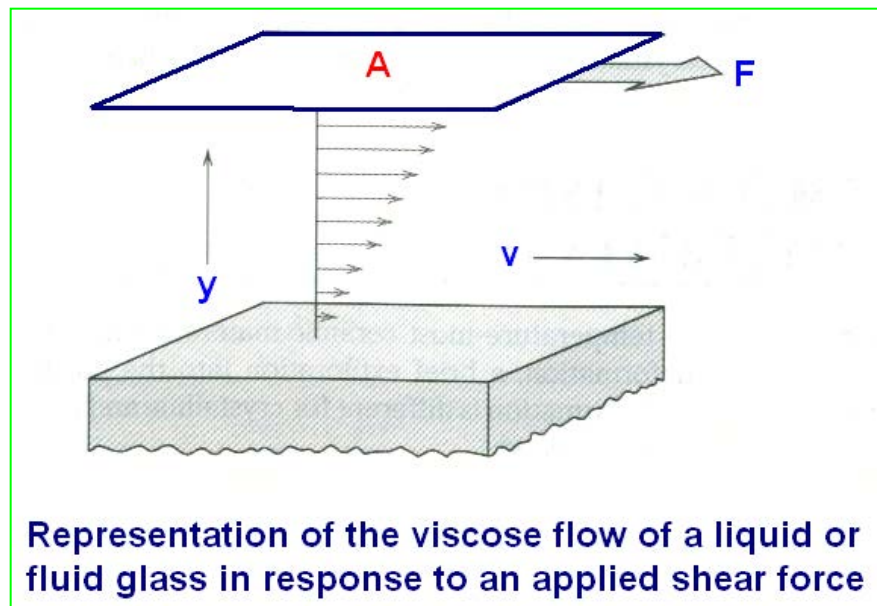
- 熔体中就有各种不同聚合程度的负离子团同时并存而不是一种独存，有 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ （单体）、 $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$ （二聚体）、 $[\text{Si}_3\text{O}_{10}]^{8-}$ （三聚体）…… $[\text{Si}_n\text{O}_{3n+1}]^{(2n+1)-}$ （n聚体）。
- 高温时低聚物各自以分立状态存在，温度降低时有一部分附着在散微碎片上，形成“毛刷”结构。温度升高“毛刷”脱开。这就是熔体结构远程无序的实质。

10.3 熔体的性质

[一] 黏度—概念与含义

液体流动时，一层液体受到另一层液体的牵制。

黏度是流体(液体或气体)抵抗流动的量度，表征流体的内摩擦力，是由流体的结构本质所决定的。



定义：(在流体中)使相距一定距离的两个平行平面以一定速度相对移动所需的力。(两平面间的作用力)

10.3 熔体的性质

[一] 黏度—概念与含义

熔体流动时，上下两层熔体相互阻滞，其阻滞力 F 的大小与两层接触面积 A 及垂直流动方向的速度梯度 dv/dy 成正比，即如下式：

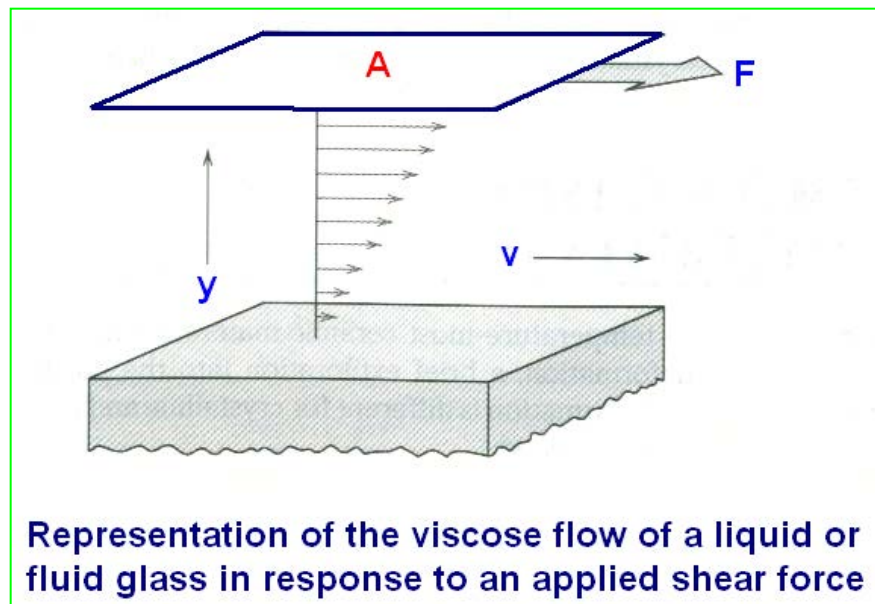
$$F = \eta \cdot A \cdot \frac{dv}{dy}$$

F ——两层流体之间的内摩擦力；

A ——两层液体之间的接触面积；

$\frac{dv}{dy}$ ——垂直流动方向的速度梯度；

η ——比例系数，称为粘滞系数，简称粘度。



10.3 熔体的性质

$$\eta = F / \left(A \frac{dv}{dy} \right)$$

[一] 黏度—概念与含义

η 的物理意义:

➤ 单位接触面积、单位速度梯度下两层液体间的内摩擦力。

OR

➤ 相距一定距离的两个平行平面以一定速度相对移动的摩擦力。

黏度的倒数称为**流动度**。

黏度单位是Pa·s（帕·秒）

1Pa·s = 1N·s/m² = 10 P（泊）

1dPa·s（分帕·秒）= 1 P（泊）。



10.3 熔体的性质

[一] 黏度—概念与含义

几种熔体的黏度

熔体	温度 (°C)	黏度 (Pa·s)
水	20	0.001006
熔融NaCl	800	0.00149
钠长石	1400	17780
钠长石80%+钙长石20%	1400	4365
瓷釉	1400	1585
SiO_2	1400	10^9
$\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$	1400	28
$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$	1400	0.16
$2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$	1400	<0.1

10.3 熔体的性质

[二] 黏度——黏度与温度的关系

温度对硅酸盐熔体黏度的影响很大。

对于非缔合性流体，温度与黏度间的关系可由下列方程式表示：

$$\eta = A \exp\left(\frac{B}{T}\right) = A \exp\left(\frac{\Delta u}{kT}\right)$$

黏度的倒数称为**流动度** φ ：
$$\varphi = \frac{1}{\eta} = A_1 \exp\left(-\frac{\Delta u}{kT}\right)$$

T：热力学温度（绝对温度）；A或 A_1 ：与熔体组成有关的常数；

Δu ——黏滞活化能，是液体质点作直线运动时所必需的能量，它不仅与熔体组成有关，还与熔体分子缔合程度有关。

$B = \Delta u/k$ ；k为玻尔兹曼常数。



10.3 熔体的性质

[二] 黏度—黏度与温度的关系

当B为常数，公式改写为

$$\ln \eta = a + \frac{B}{T}$$

$\ln \eta$ 与 $1/T$ 之间存在线性关系。

公式表明：

流体黏度主要取决于活化能和温度。

随着温度的降低，液体黏度按指数关系递增。

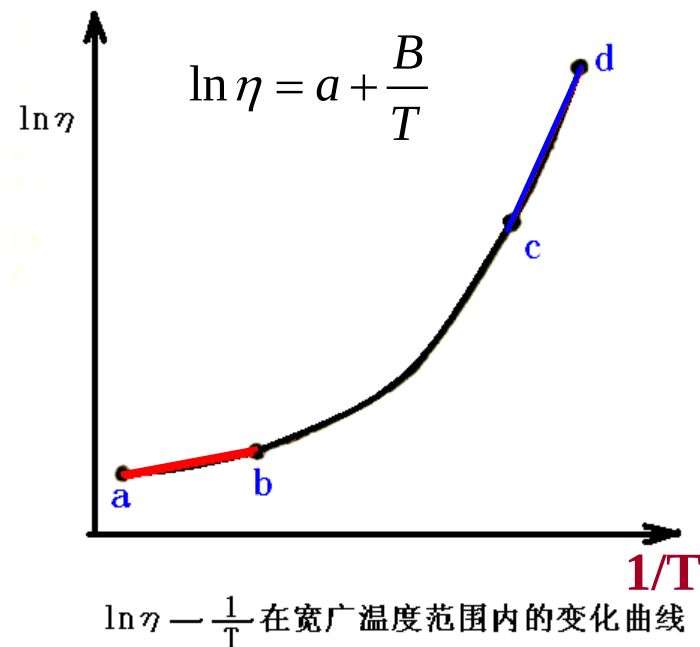


10.3 熔体的性质

[二] 黏度—黏度与温度的关系

高温区域ab段 } 近似直线
低温区域cd段 }

bc段不呈直线



- 当温度较高时，熔体基本上未发生缔合；
- 当温度较低时，缔合已趋于完毕，故B皆为常数，所以ab段与cd段均近似直线。
- 实际上在很大温度范围内，熔体都要发生缔合作用，在bc段温度范围内，熔体结构发生了变化，黏滞活化能必然要改变，因此bc段为曲线。



10.3 熔体的性质

[二] 黏度—黏度与温度的关系

- 硅酸盐玻璃生产的各个阶段，从熔制、澄清、均化、成型、加工直到退火的每一个工序都与黏度密切相关。
- 由于温度对玻璃熔体的黏度影响很大，在玻璃成形退火工艺中，温度稍有变动就造成黏度较大的变化，导致控制上的困难。



10.3 熔体的性质

[三] 黏度—黏度与组成的关系

化学组成首先是影响了熔体的结构，从而影响熔体的黏度。对于硅酸盐熔体来说，黏度与化学组成的关系有以下几个方面。

- [1] 一价碱金属氧化物
- [2] 二价金属氧化物
- [3] 高价金属氧化物
- [4] 阳离子配位数影响(如 B_2O_3)
- [5] 混合碱效应
- [6] 离子极化的影响
- [7] 其他



10.3 熔体的性质

[三] 黏度—黏度与组成的关系

整体而言，硅酸盐熔体的黏度首先取决于硅氧四面体网络的聚合程度，即黏度随O/Si比的上升而下降。

熔体中O/Si比值与结构及黏度的关系

熔体的分子式	O/Si 比值	结构式	[SiO ₄]连接形式	1400°C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 ₅] 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



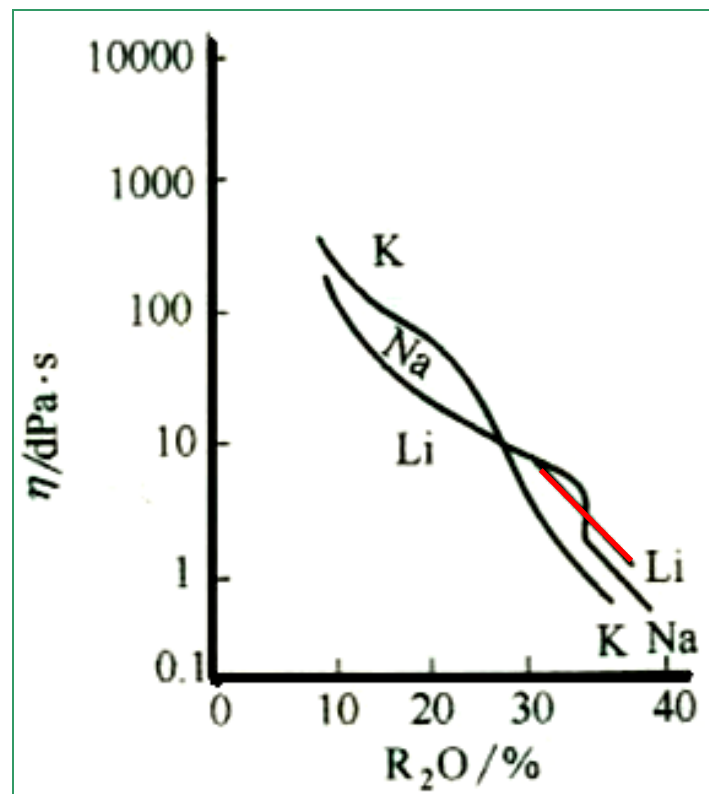
10.3 熔体的性质

[三] 黏度—黏度与组成的关系 [一价碱金属氧化物]

R_2O 中半径减小, 键强增加, 对 $[SiO_4]$ 间Si-O键削弱能力增加, 一价碱金属氧化物都是**降低**熔体黏度的。

但 R_2O 含量的高低对黏度的影响不同, 这与**熔体的结构**有关:

- 当 R_2O 含量较低时: 熔体黏度按 $Li_2O—Na_2O—K_2O$ 次序增加。
- 当 R_2O 含量较高时: 黏度按 $Li_2O—Na_2O—K_2O$ 次序递减。



1400°C 时 R_2O-SiO_2 熔体的黏度与组成的关系

10.3 熔体的性质

[三] 黏度—黏度与组成的关系 [一价碱金属氧化物]

在简单碱金属硅酸盐系统中，碱金属离子 R^+ 对黏度的影响与含量有关。

1) 当 R_2O 含量较低时(R_2O 含量 $<25 \text{ mol\%}$ (O/Si较低))

熔体中硅氧负离子团较大，对黏度起主要作用的是四面体 $[\text{SiO}_4]$ 间的键力。

这时，加入的正离子的半径越小，降低黏度的作用越大，其次序是 $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Cs}^+$ 。

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 $\rightarrow\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\leftarrow$ 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，故它降低黏度的作用最大。



10.3 熔体的性质

[三] 黏度—黏度与组成的关系 [一价碱金属氧化物]

2) 当熔体中 R_2O 含量较高 (O/Si 比较高) R_2O 含量 $>25\text{ mol}\%$ 时,

则熔体中硅氧负离子团接近最简单的 $[SiO_4]$ 形式, 同时熔体中有大量 O^{2-} 存在, $[SiO_4]$ 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^+ 就具有较大的黏度。在这种情况下, R_2O 对黏度影响的次序是 $Li^+ < Na^+ < K^+$ 。



10.3 熔体的性质

[三] 黏度—黏度与组成的关系 [二价金属氧化物]

二价碱土金属氧化物对黏度影响：

- 一方面和碱金属离子一样，能使硅氧负离子团解聚使黏度降低；
- 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 R^+ 的大，能夺取硅氧负离子团中的 O^{2-} 来包围自己，导致硅氧负离子团聚合。

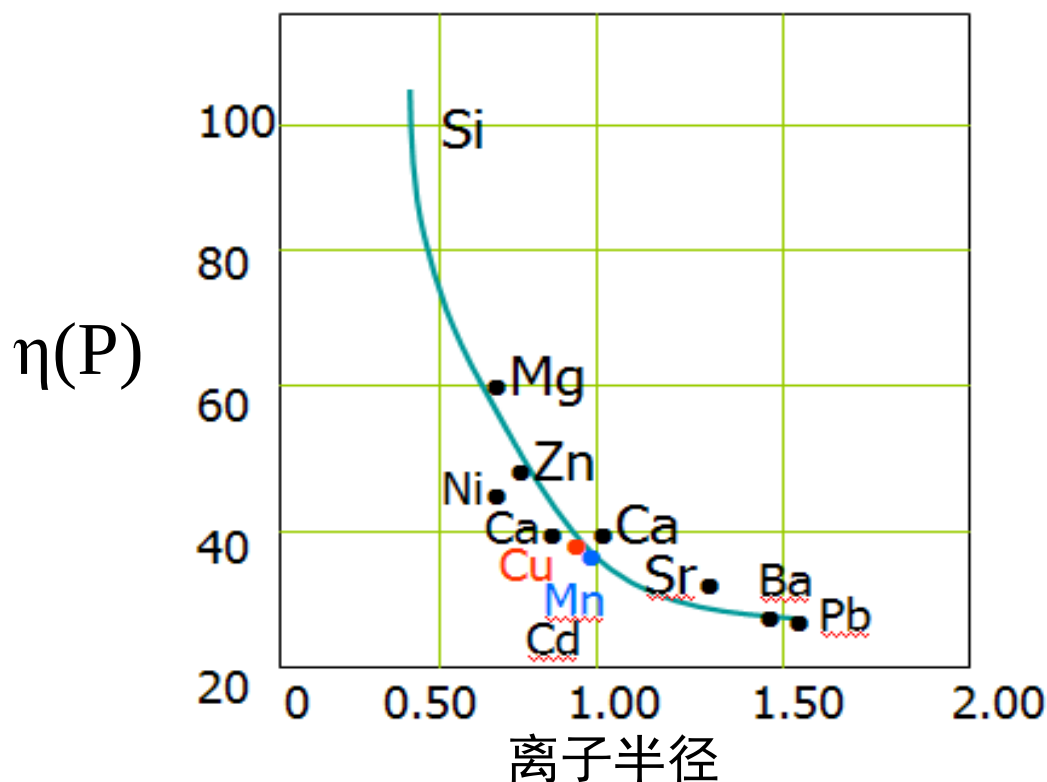
综合这两个相反效应， R^{2+} 降低黏度能力的次序是 $Ba^{2+} > Sr^{2+} > Ca^{2+} > Mg^{2+}$ ，系统黏度次序为 $Ba^{2+} < Sr^{2+} < Ca^{2+} < Mg^{2+}$ 。



10.3 熔体的性质

[三] 黏度—黏度与组成的关系 [二价金属氧化物]

[1] 一般地，二价金属离子在降低硅酸盐熔体黏度上的作用与离子半径有关。



二价离子对
 $74\text{SiO}_2-10\text{CaO}-16\text{Na}_2\text{O}$
熔体黏度的影响

10.3 熔体的性质

[三] 黏度—黏度与组成的关系 [二价金属氧化物]

[2] 同时，离子间的相互极化对黏度也有显著影响：

极化使离子变形，共价键成分增加，减弱了Si-O键力，因此包含18个电子层的离子 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 等的熔体比含8个电子层的碱土金属离子具有更低的黏度（ Ca^{2+} 有些例外），一般 R^{2+} 对黏度降低的次序为



CaO

在低温时增加熔体的黏度；

在高温下，当含量小于10-12%时，黏度降低；

当含量大于10-12%时，则黏度增大。



10.3 熔体的性质

[三] 黏度—黏度与组成的关系 [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，倾向于形成更为复杂巨大的复合阴离子团，使黏滞活化能变大，从而导致熔体黏度增高。
- 但在含碱金属和碱土金属很低的硅酸盐系统中，倾向于提供非桥氧，起断网降低黏度作用。

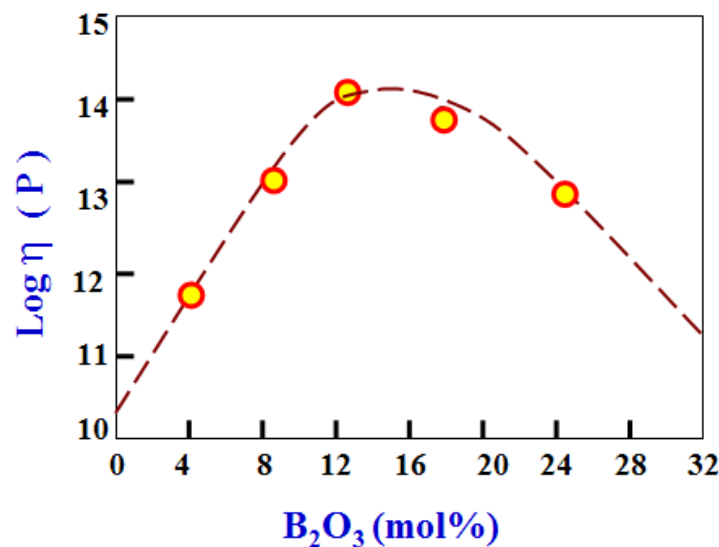


10.3 熔体的性质

[三] 黏度—黏度与组成的关系 [B_2O_3]

在硅酸盐 Na_2O-SiO_2 系统中：

- 1) 当 B_2O_3 含量较少时， $Na_2O/B_2O_3 > 1$ ，结构中“游离”氧充足， B^{3+} 以 $[BO_4]$ 四面体状态加入到 $[SiO_4]$ 四面体网络，将断开的网络重新连接起来、非桥氧减少，结构趋于紧密，黏度随含量升高而增加。

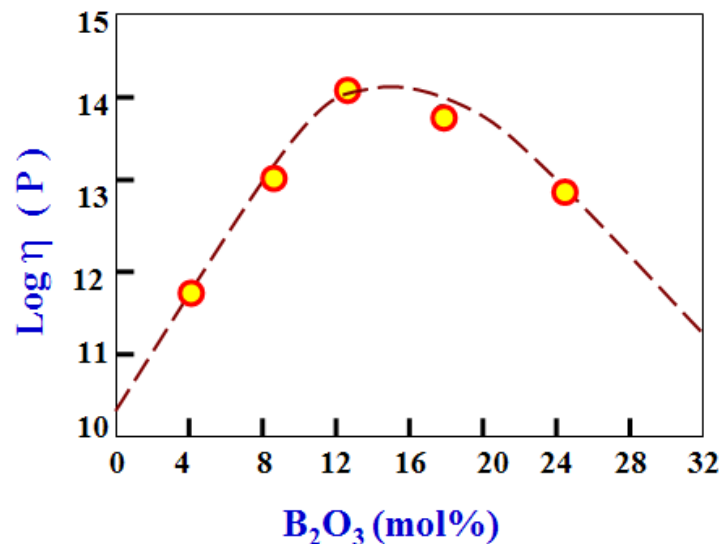


10.3 熔体的性质

[三] 黏度—黏度与组成的关系 $[B_2O_3]$

在硅酸盐 Na_2O-SiO_2 系统中：

- 2) 当 Na_2O/B_2O_3 约为1时(B_2O_3 含量约为15%), B^{3+} 形成 $[BO_4]$ 四面体最多, 黏度达到最高点;
- 3) B_2O_3 含量继续增加, 较多量的 B_2O_3 引入使 $Na_2O/B_2O_3 < 1$, “游离”氧不足, B^{3+} 开始处于层状 $[BO_3]$ 中, 使结构趋于疏松, 黏度又逐步下降。



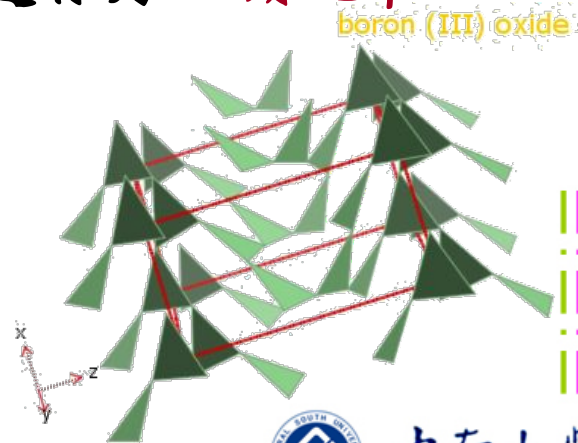
10.3 熔体的性质

[三] 黏度—黏度与组成的关系 [B_2O_3]

B_2O_3 含量不同时对黏度有不同影响，这与B离子的配位状态有密切关系。

➤ B_2O_3 含量较少时，B离子处于 $[BO_4]$ 状态，使结构紧密，黏度随其含量增加而升高。

➤ 当较多量的 B_2O_3 引入时，部分 $[BO_4]$ 会变成 $[BO_3]$ 三角形，使结构趋于疏松，致黏度下降。这称为“**硼反常现象**”。



10.3 熔体的性质

[三] 黏度—黏度与组成的关系 [混合碱效应]

熔体中引入两种及以上的 R_2O 与 RO 时，其黏度与等量的一种 R_2O 或 RO 更高。这可能和离子半径、配位数等结晶条件不同而相互制约有关。



10.3 熔体的性质

[三] 黏度—黏度与组成的关系 [其他化合物]

CaF_2 能使熔体黏度急剧下降，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，所以黏度大大下降。

稀土元素氧化物如氧化镧、氧化铈等，以及氯化物、硫酸盐在熔体中一般也起降低黏度的作用。

综上所述，加入某一种化合物所引起黏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。



10.3 熔体的性质

[四]表面张力——概念

作用于表面单位长度上的力即**表面张力**。

表面张力，是液体表面层由于分子引力不均衡而产生的沿表面作用于任一界线上的张力。

处于液体表面层的分子较为稀薄，其分子间距较大，液体分子之间的引力大于斥力，合力表现为平行于液体界面的引力。



10.3 熔体的性质

[四] 表面张力——概念

表面张力是物质的特性，其大小与温度和界面两相物质的性质有关。

表面张力或表面能的数值大小与
介质有关。

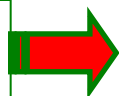
- [1] 在液体中，表面张力和表面能的数值一样；
- [2] 在固体中，表面张力和表面能的数值不一定相同。



10.3 熔体的性质

[四] 表面张力——影响表面张力的因素

温度



化学键

化学组成

- 大多数硅酸盐熔体的表面张力随温度增加而降低；
- 一般规律是：温度升高 100°C ，表面张力减小1%，近乎成直线关系。
- 原因：温度升高，质点热运动加剧，化学键松弛，使内部质点能量与表面质点能量差别变小。

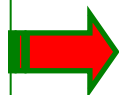


10.3 熔体的性质

[四] 表面张力——影响表面张力的因素

温 度

化学键



化学组成

- 熔体内原子（离子或分子）的化学键对表面张力有很大影响，其规律是：具有金属键的熔体的表面张力最大，共价键次之，离子键再次之，而分子键的最小。
- 结构类型相同的离子晶体，其晶格能越大，则其表面张力越大。
- 单位晶胞边长越小，则熔体表面张力越大。进一步可以说：熔体内部质点之间的相互作用力越大，则表面张力越大。。



10.3 熔体的性质

[四] 表面张力——影响表面张力的因素

温 度

化 学 键

化学组成

各种氧化物的加入对硅酸盐熔体表面张力的影响是不同的。

- Al_2O_3 、 CaO 、 MgO 等增加表面张力；
- K_2O 、 PbO 、 B_2O_3 、 Sb_2O_3 等氧化物则会使表面张力显著地降低；
- V_2O_5 、 MoO_3 、 WO_3 等氧化物，即使加入量较少，也可大大地降低表面张力，这些氧化物被称为**表面活性物质**。



10.3 熔体的性质

[四] 表面张力——在材料制备过程中的作用

熔体的表面张力是无机材料制造过程中需要控制的一个重要工艺参数。对于玻璃的熔制、成型以及加工工序有重要的作用。

For example

- (1) 在硅酸盐材料中，熔体的表面张力大小会影响液固表面润湿程度和影响陶瓷材料坯釉结合程度。
- (2) 在复合材料的设计与制备中，表面张力是影响复合材料界面的重要因素。



10.3 熔体的性质

[四] 表面张力——在材料制备过程中的作用

在玻璃制品中

- **玻璃熔制中**，表面张力在一定程度上决定了玻璃液中气泡的长大和排除；
- **玻璃成型中**，人工挑料或吹小泡及滴料供料都要借助于表面张力，使之达到一定形状。
- **拉制玻璃管、玻璃棒、玻璃丝时**，由于表面张力的作用才能获得正确的圆形。
- **玻璃制品的烘口、火抛光**也需借助于表面张力作用。
- **近代浮法平板玻璃生产时**基于表面张力而获得可与磨光玻璃表面质量相比美的优质玻璃。



10.4 玻璃的通性

玻璃的通性（不论其化学组成和温度范围如何，任何玻璃都具有的基本性质）主要有以下四点：

1. 各向同性 (Isotropic)
2. 介稳性 (Metastability)
3. 熔融态向玻璃态转化的逐渐性与可逆性
4. 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



10.4 玻璃的通性

各向同性



- 玻璃体的物理性质，如热膨胀系数、导热系数、导电性、折光率、机械性能等在各个方向上都是一致的。
- 这是玻璃最明显的特性，也是与液体类似的地方；与多数晶体不同之处。
- 玻璃的各向同性是其内部质点无序、无规则排列而呈现统计均质结构的外在表现。

介稳性

逐渐性与可逆性

性质连续性



10.4 玻璃的通性

各向同性

介稳性

逐渐性与可逆性

性质连续性

- 玻璃体是由熔体经过“过冷”而得的，当熔体转变为玻璃体时，放出的能量少于结晶热。所以与晶体相比，玻璃体含有过剩的内能，玻璃态是一种介稳状态。
- **热力学方面**：高能状态，有析晶的趋势
- **动力学方面**：高黏度，析晶难，在一定条件下，处于一种可以较长时间存在的状态，称为介稳状态。



10.4 玻璃的通性

各向同性

介稳性

逐渐性与可逆性

性质连续性

熔融态向玻璃态转化的逐渐性与可逆性：

由熔融态向玻璃态转变的过程是可逆的与渐变的。这与熔体的结晶过程有明显区别。

相反，由玻璃加热变为熔体的过程也是渐变的，因而**玻璃体没有固定的熔点**，而只有一个软化温度范围。在这个范围内，玻璃由塑性变形变为弹性变形。

-----利用这一性质，工业上可将玻璃在一定温度下用吹制、拉制等方法来成型玻璃制品。



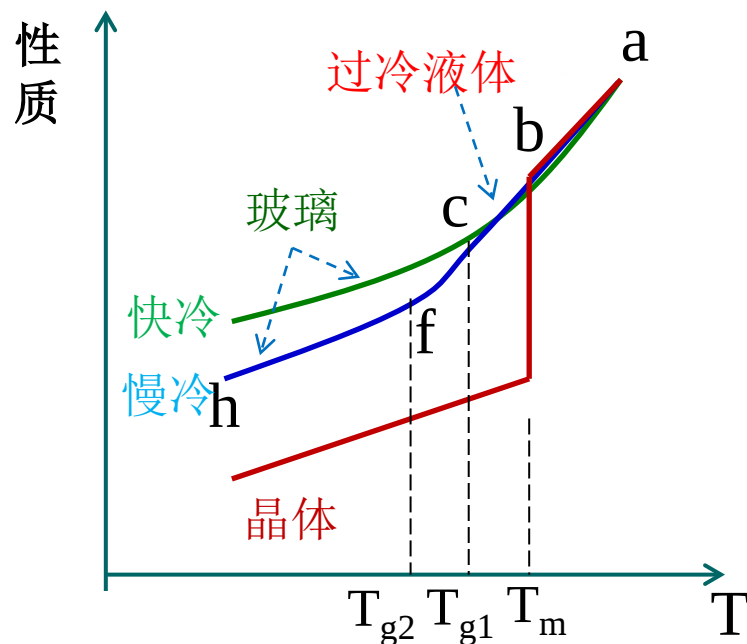
10.4 玻璃的通性

各向同性

介稳性

逐渐性与可逆性

性质连续性



熔体→结晶

有新相出现

在结晶温度
时黏度突变

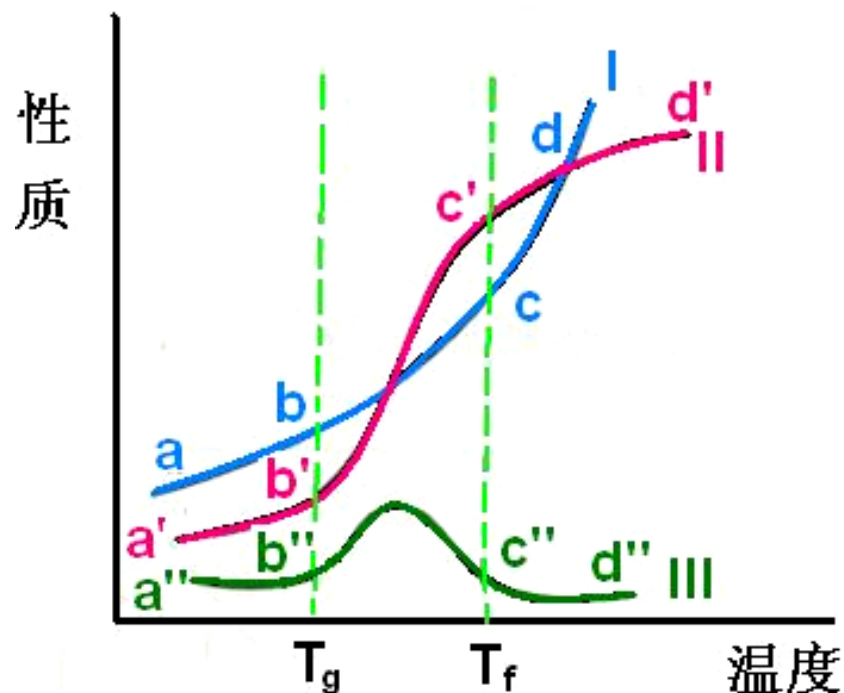
熔体→玻璃

没有新相出现

随着温度的下降，熔
体黏度越来越大，最
后形成固态的玻璃。



10.4 玻璃的通性



玻璃性质与温度

性质连续性

由熔融态向玻璃态转化时，
物理、化学性质随温度变化的
连续性和渐变性。

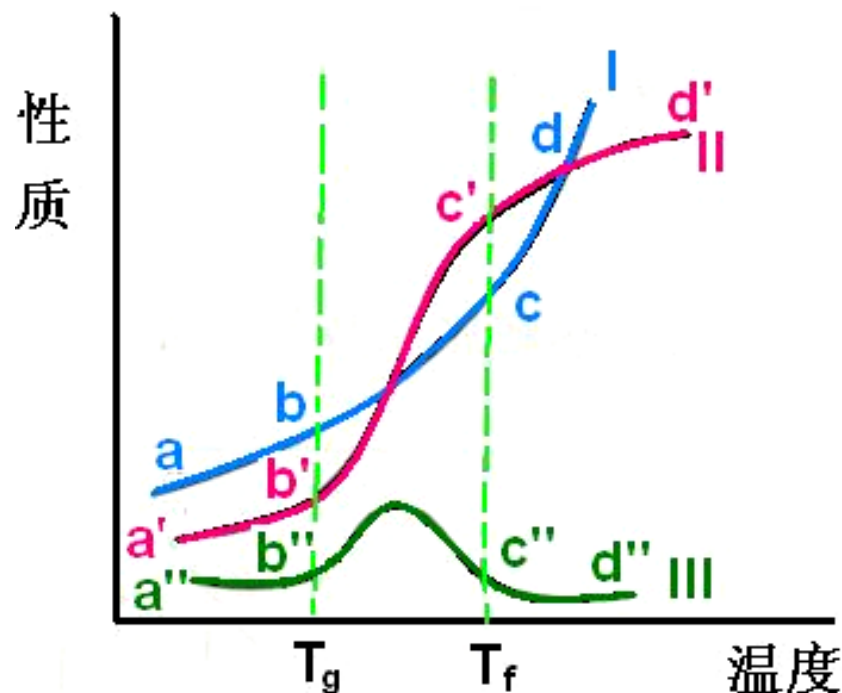
第I类性质：玻璃的电导、比容、黏度等

第II类性质：玻璃的热容、膨胀系数、密度、折射率等

第III类性质：玻璃的导热系数和弹性系数等



10.4 玻璃的通性



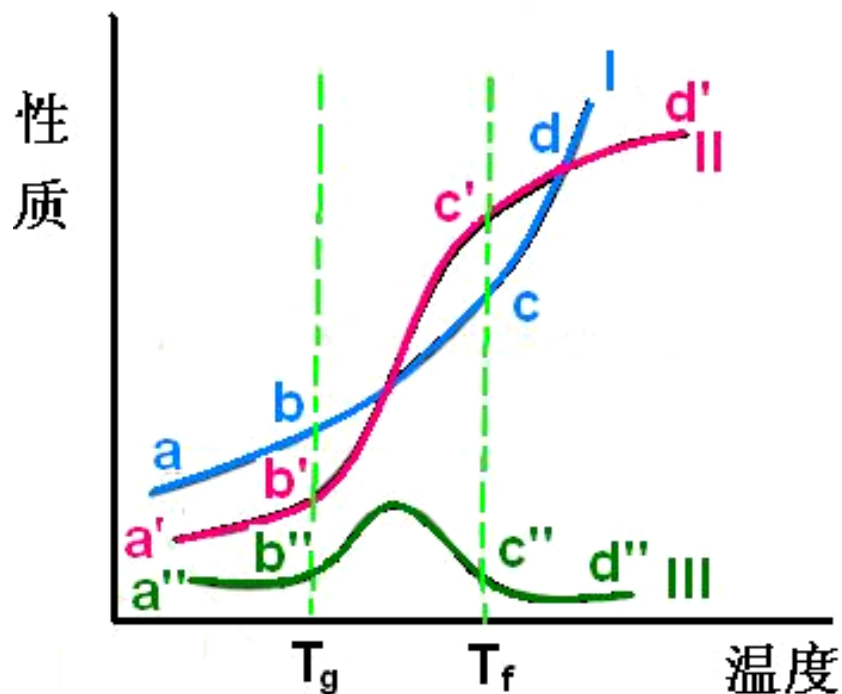
玻璃性质与温度

性质连续性

从图中可看到曲线可分为三部分:

- 低温部分($<T_g$), 几乎呈直线关系;
- 高温部分($>T_f$ 软化温度), 也几乎呈直线关系;
- 中稳部分(T_g-T_f), 玻璃的物理化学性质变化虽然有连续性, 但变化剧烈, 并不呈直线关系。

10.4 玻璃的通性



玻璃性质与温度

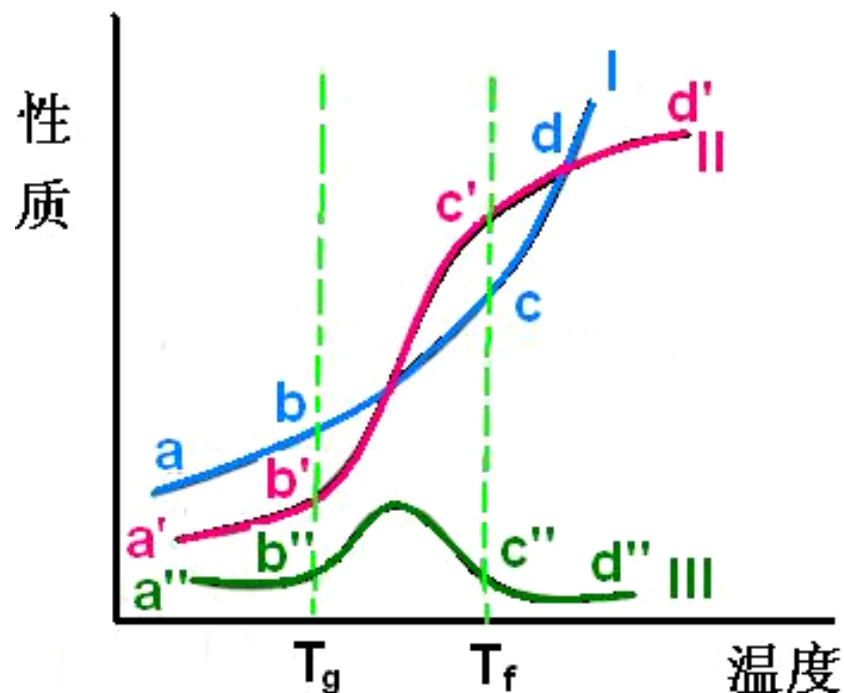
性质连续性

二个特征温度： T_g 和 T_f ：

- T_g ：玻璃转变温度，又称脆性温度，它是玻璃出现脆性的最高温度，对应的黏度约为 $10^{12} \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 。
- 由于在这个温度下可以消除玻璃制品因不均匀冷却而产生的内应力，所以也称为退火温度上限。
- 各种玻璃的 T_g 随成分而变化；同一玻璃，不同冷却速率冷却得到的 T_g 也会不同。



10.4 玻璃的通性



玻璃性质与温度

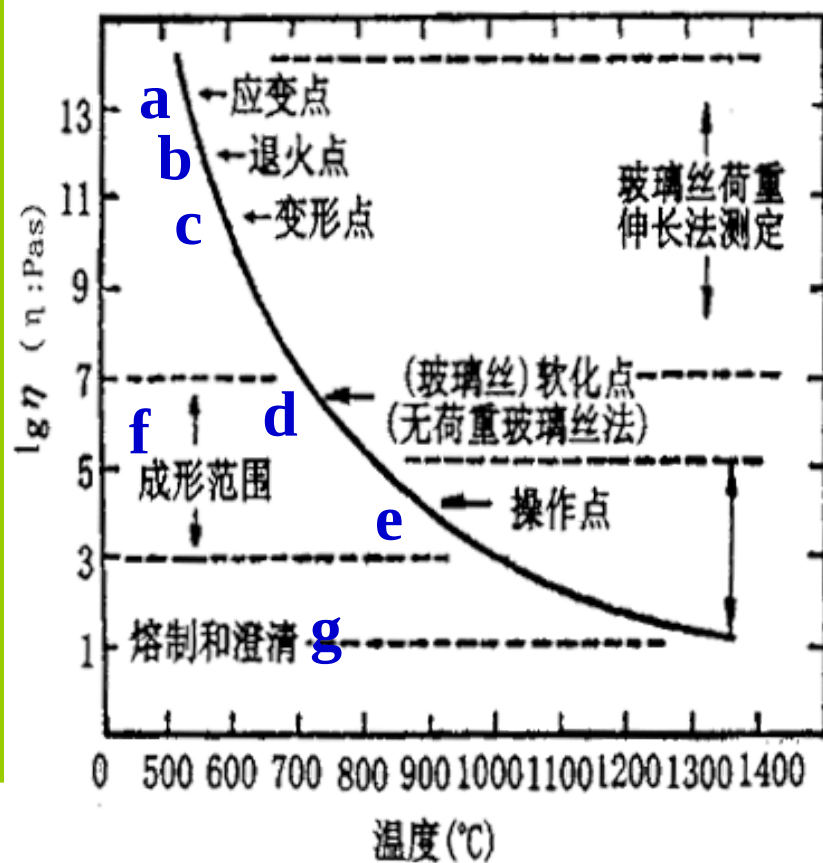
性质连续性

二个特征温度： T_g 和 T_f ：

- T_f ：软化温度，它是玻璃开始出现液体状态典型性质的温度。
- 无论玻璃组成如何，在 T_f 时相应的玻璃黏度约为 $10^9 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 。
- 也是玻璃可拉成丝的最低温度。

10.4 玻璃的通性

玻璃的几个特征温度及其操作点：

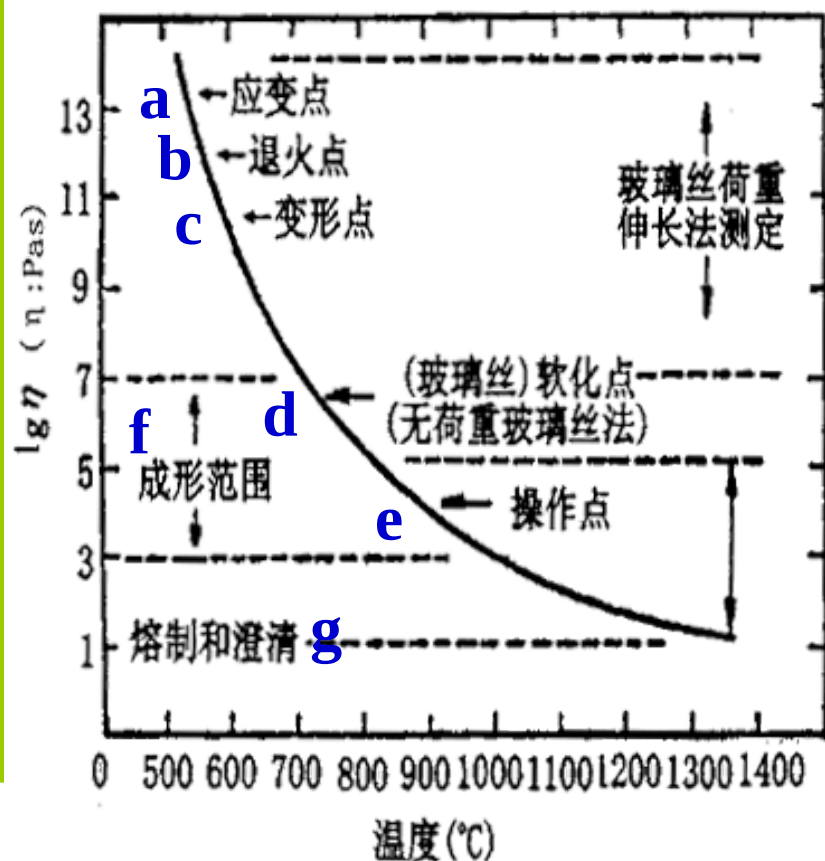


- a. **应变点**：在该温度，黏性流动事实上不复存在，玻璃在该温度退火时不能除去其应力。
- b. **退火点(T_g)**：是消除玻璃中应力的上限温度，也称为玻璃转变温度。
- c. **变形点**：指变形开始温度，对应于热膨胀曲线上最高点温度，又称为膨胀软化点。

硅酸盐玻璃的黏度—温度曲线

10.4 玻璃的通性

玻璃的几个特征温度及其操作点：



硅酸盐玻璃的黏度—温度曲线

d. 软化点：它是用 0.55~0.75 mm 直径，23 cm 长的玻璃纤维在特制炉中以 5 °C/min 速率加热，在自重下达到每分钟伸长一毫米时的温度。

e. 操作点：玻璃成形的温度。

f. 成形温度范围：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：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。

10.5 玻璃的形成

玻璃态是物质存在的一种聚集状态，了解**哪些物质能够形成玻璃**以及玻璃形成的**条件和影响因素**对研究玻璃结构及合成具有特殊性能的新型玻璃有很重要的理论和现实意义。

- ① 形成玻璃的方法
- 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



10.5 玻璃的形成

[一] 形成玻璃的方法

熔融法



熔融法是形成玻璃来的传统方法，即玻璃原料经加热、熔融和在常规条件下进行冷却而形成的玻璃态物质。

这是目前玻璃工业生产所大量采用的方法。

缺点：冷却速度较慢，一般 $40\sim 60\text{ K/s}$ 。

非熔融法

近代有各种超速冷却法，冷却速度达 $10^6\sim 10^8\text{ K/s}$ (实验室急冷达 $1\sim 10\text{ K/s}$)，用以制造Pb-Si, Au-Si-Ge金属玻璃、 V_2O_5 、 WO_3 玻璃(一般均为薄膜)。



10.5 玻璃的形成

[一] 形成玻璃的方法

例如：

熔融法



非熔融法

- **泼溅淬火技术**：1959年P. Duwez提出，将液滴泼溅在导热率极高的冷板上，使冷却速率高达 10^6 K/s。首次将 Au_3Si 合金制成了玻璃态，开创了金属玻璃的新纪元。
- **熔态旋淬法**：将熔融的合金喷注在高速旋转的冷金属圆筒上，形成金属玻璃薄带，以1000 m/min的速率甩出，使金属玻璃的生产工业化。
- **激光玻璃化的技术**：以激光束产生快速熔化和淬火，冷却速率可高达 10^{10} --- 10^{12} K/s，甚至可以形成玻璃态的硅，而通常的非晶硅则是用气相沉积的方法来制备的。



10.5 玻璃的形成

[一] 形成玻璃的方法

熔融法

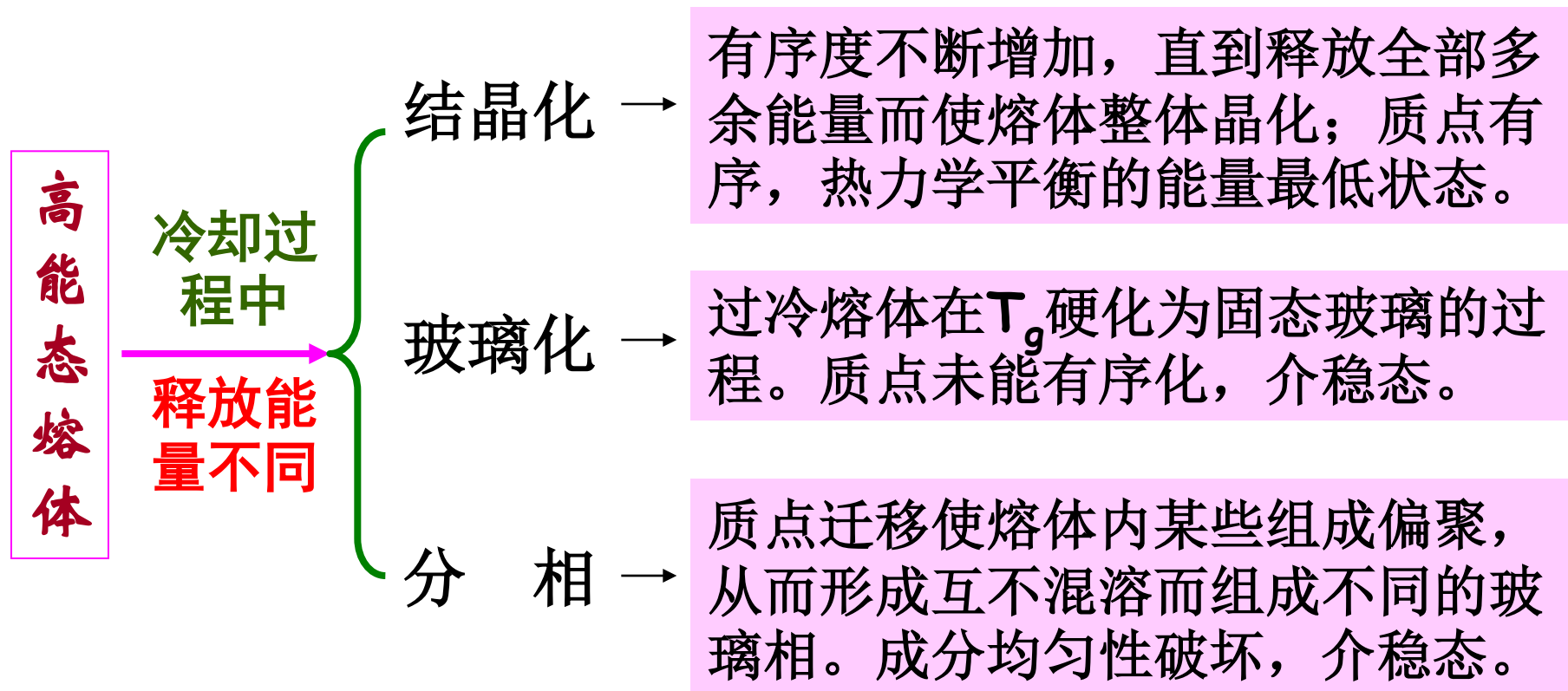
非熔融法

- 化学气相沉积 (CVD) 制取各种薄膜和涂层；
- 用高速中子或 α 粒子轰击晶体材料使之无定形化的“辐照法”；
- “凝胶”法，由水解和缩聚过程可以形成块薄膜或纤维，大大扩大了玻璃的种类和使用范围。
-



10.5 玻璃的形成

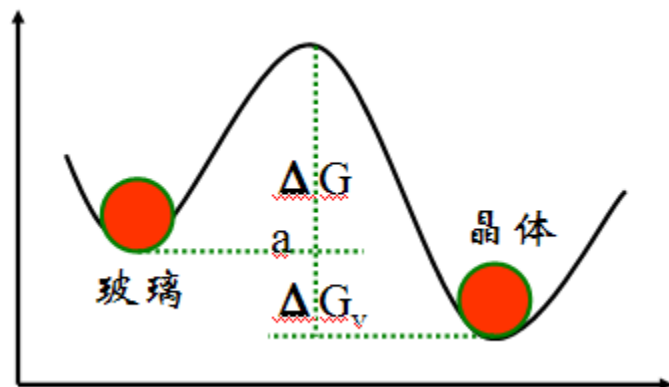
[二] 玻璃形成的热力学条件



10.5 玻璃的形成

[二] 玻璃形成的热力学条件

- 熔体冷却途径(释放的能量大小不同): 结晶化、过冷“冻结”为玻璃
- 玻璃化的稳定性: 取决于玻璃与晶体的内能差值 ΔG_v 。
- ΔG_v 越大析晶动力越大, 越不容易形成玻璃。
- ΔG_v 越小析晶动力越小, 越容易形成玻璃。



$\text{SiO}_2 \Delta G_v=2.5;$ $\text{PbSiO}_4 \Delta G_v=3.7$ $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \Delta G_v=3.8$

玻璃化能力: $\text{SiO}_2 > \text{PbSiO}_4 > \text{Na}_2\text{SiO}_3$

10.5 玻璃的形成

[二] 玻璃形成的热力学条件

由于玻璃与晶体的内能差值不大，故析晶动力较小，因此玻璃这种能量的亚稳态实际上能够长时间稳定存在。

热力学是研究反应、平衡的好工具，但不能对玻璃形成做出重要贡献！热力学参数对玻璃的形成并没有直接关系，以此来判断玻璃形成能力是困难的、甚至无效。

几种硅酸盐晶体与玻璃体的生成热

组成	状态	$-\Delta H$ (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	1528
	玻璃态	1507



10.5 玻璃的形成

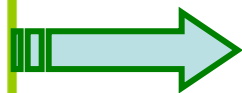
[三] 玻璃形成的动力学条件

Tamman观点

影响析晶因素：成核速率 I_v 和晶体生长速率 u ——需要适当的过冷度。

熔体的玻璃化和形核结晶化是一个矛盾的两个方面。熔体能否结晶主要取决于熔体过冷后：

能否形成新相晶核以及晶核能否长大成晶体。



过冷度与成核速率 I_v 和晶体生长速率 u 必有一个极值。

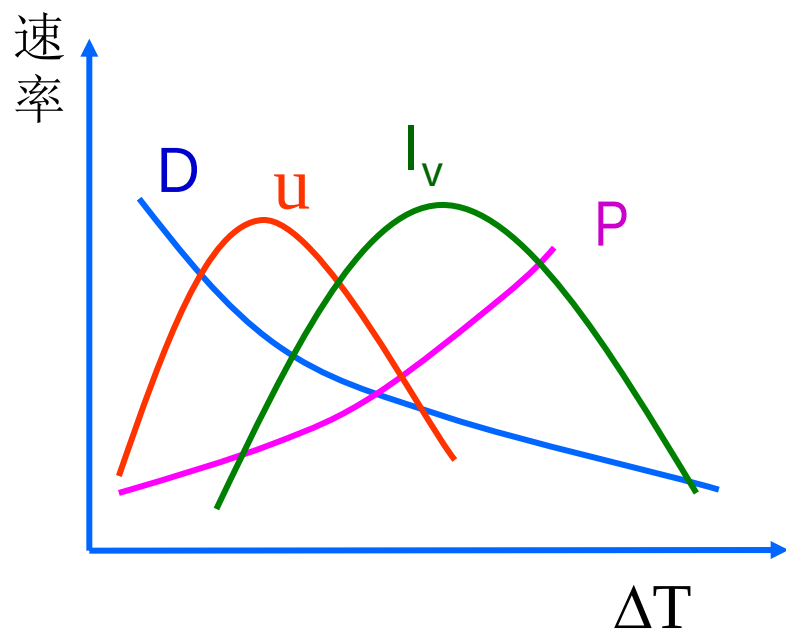


10.5 玻璃的形成

[三] 玻璃形成的动力学条件

成核与晶体生长都需要时间，

——玻璃的形成可以通过控制晶核生成速率 (I_v) 和晶体生长速率 (u) 实现，这两个速率均与过冷度 ($\Delta T = T_L - T$) 有关。



$$I_v = P \times D$$

其中：

P—临界核坯的生长机会

D—相邻原子的跃迁速率

u—晶体生长速率

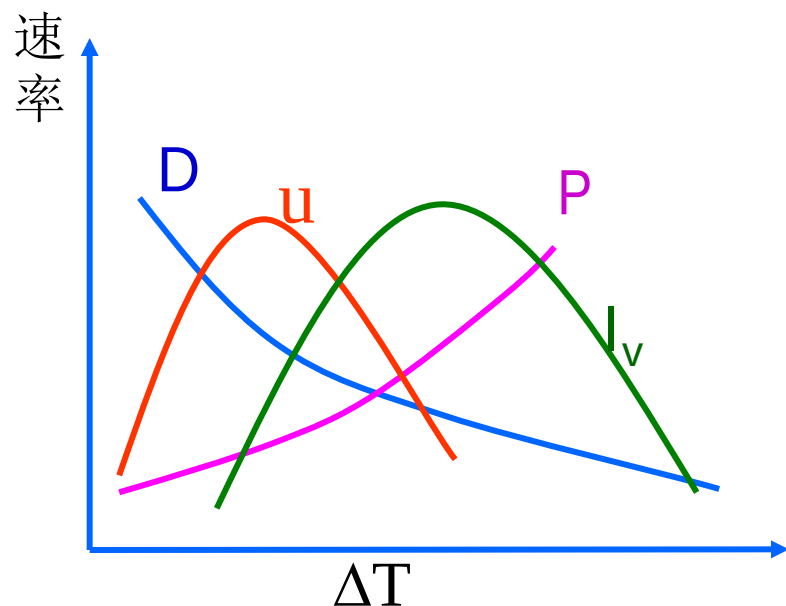
I_v —晶核生成速率



10.5 玻璃的形成

[三] 玻璃形成的动力学条件

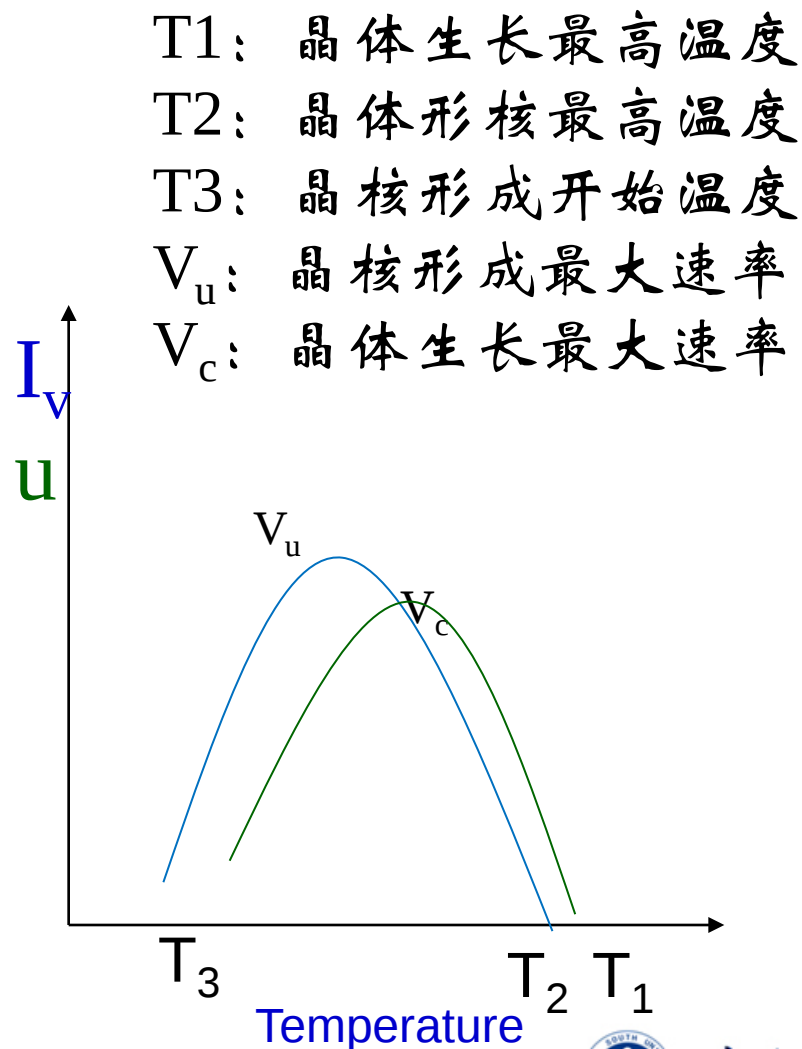
- **过冷度增大**，熔体黏度增加，使质点移动困难，难于从熔体中扩散到晶核表面，不利于晶核长大；
- **过冷度过大**，熔体质点动能降低，有利于质点相互吸引而聚结和吸附在晶核表面，有利于成核。



10.5 玻璃的形成

[三] 玻璃形成的动力学条件

如果晶体生长的最大速率所处的温度范围和晶核生成最大速率所处的范围很近，晶核一旦形成，就能迅速生长，系统容易析晶，难形成玻璃。



10.5 玻璃的形成

[三] 玻璃形成的动力学条件

反之，两种速率的最大值的温度差越大，当温度降低到晶体生长区时，因为没有形核，也就不会有晶体长大；

而当温度降低到晶核形成区时，虽然有大量晶核，晶核也不易生长，熔体就不容易析晶，即容易获得玻璃态物质。

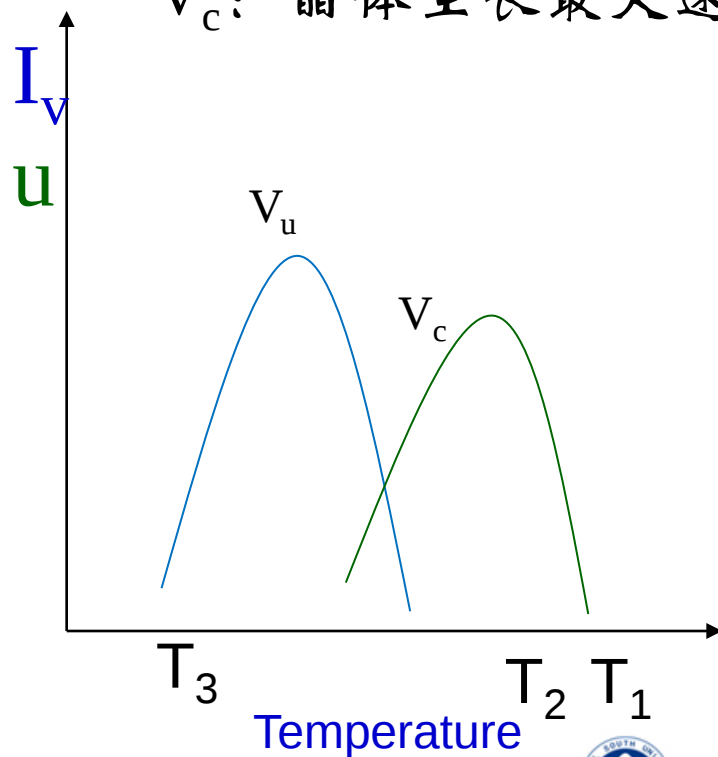
T_1 : 晶体生长最高温度

T_2 : 晶体形核最高温度

T_3 : 晶核形成开始温度

V_u : 晶核形成最大速率

V_c : 晶体生长最大速率



10.5 玻璃的形成

[三] 玻璃形成的动力学条件

反之，两种速率的最大值的温度差越大，当温度降低到晶体生长区时，因为没有形核，也就不会有晶体长大；

而当温度降低到晶核形成区时，虽然有大量晶核，晶核也不易生长，熔体就不容易析晶，即容易获得玻璃态物质。

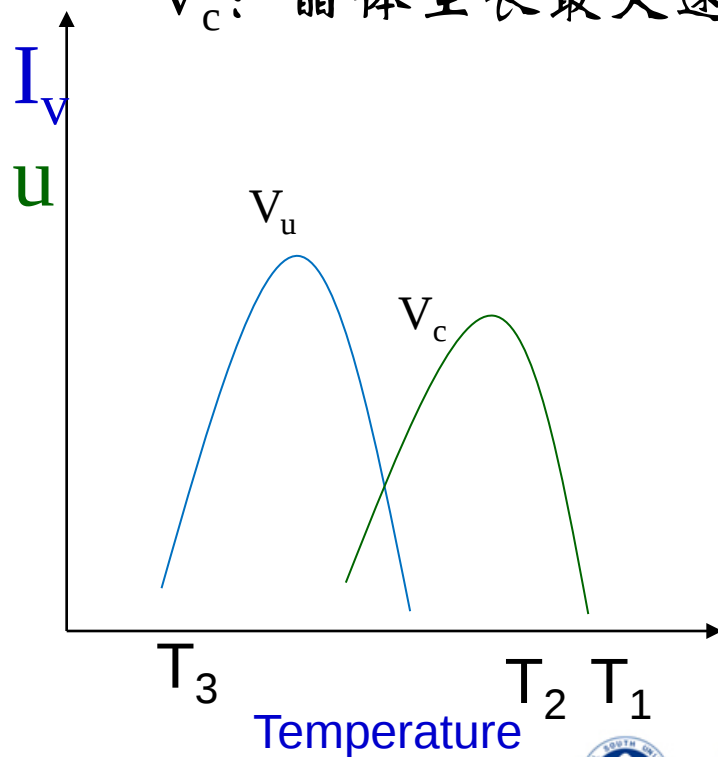
T_1 : 晶体生长最高温度

T_2 : 晶体形核最高温度

T_3 : 晶核形成开始温度

V_u : 晶核形成最大速率

V_c : 晶体生长最大速率

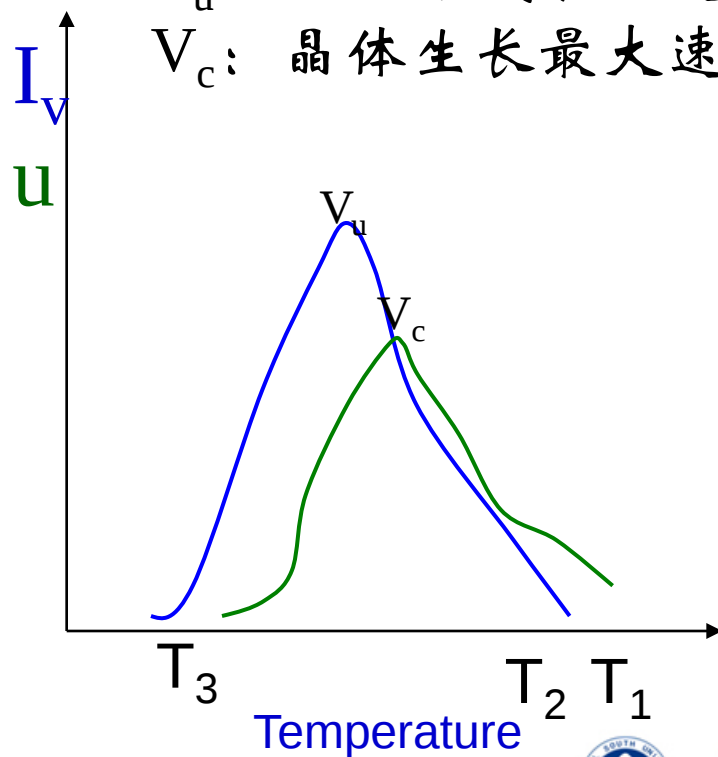


10.5 玻璃的形成

[三] 玻璃形成的动力学条件

如果晶体生长的最大速率所处的温度范围和晶核生成最大速率所处的范围很近，晶核一旦形成，就能迅速生长，系统容易析晶，难形成玻璃。

T_1 : 晶体生长最高温度
 T_2 : 晶体形核最高温度
 T_3 : 晶核形成开始温度
 V_u : 晶核形成最大速率
 V_c : 晶体生长最大速率



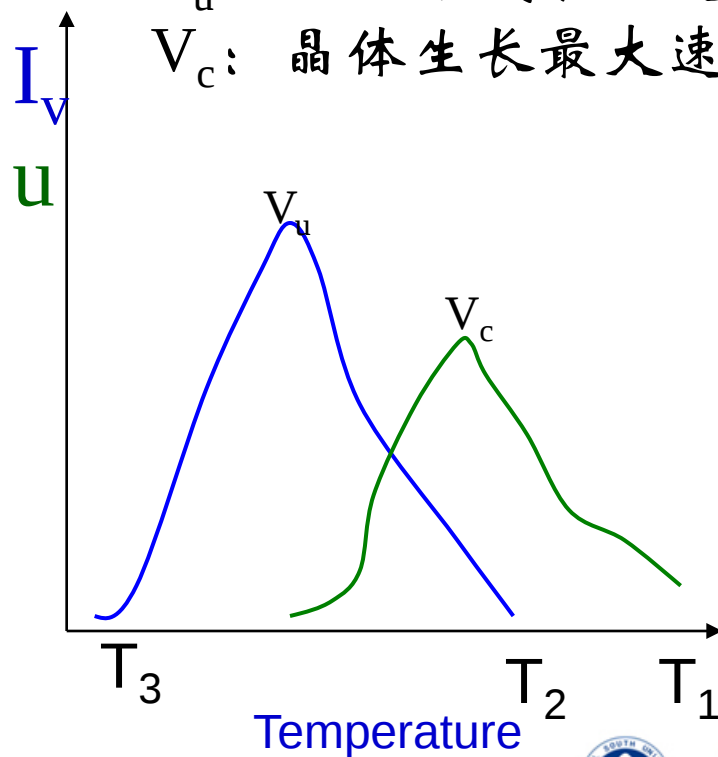
10.5 玻璃的形成

[三] 玻璃形成的动力学条件

反之，两种速率的最大值的温度差越大，当温度降低到晶体生长区时，因为没有形核，也就不会有晶体长大；

而当温度降低到晶核形成区时，虽然有大量晶核，晶核也不易生长，熔体就不容易析晶，即容易获得玻璃态物质。

T1: 晶体生长最高温度
T2: 晶体形核最高温度
T3: 晶核形成开始温度
 V_u : 晶核形成最大速率
 V_c : 晶体生长最大速率



10.5 玻璃的形成

[三] 玻璃形成的动力学条件

从动力学角度研究各类不同组成的熔体以多快的速率冷却才能避免产生可以探测到的晶体而形成玻璃？

这个冷却速率取决于在时间 t 内，单位体积的基质玻璃中包含晶体的体积分数 V_{β}/V 要到什么程度才能可见和预测？

实验证明，当晶体混乱地分布于熔体中时，玻璃中可以检测到的晶体的最小体积分数为： $(V_{\beta}/V = 10^{-6})$



10.5 玻璃的形成

[三] 玻璃形成的动力学条件

体积分数 V_β/V 可根据相变动力学理论Johnson-Mehl-Avrami公式来描述:

$$x = \frac{V_\beta}{V} = 1 - \exp\left(-\frac{\pi}{3} I_v u^3 t^4\right)$$

$$\text{当} x \text{值较小时, } x = \frac{V_\beta}{V} \approx \frac{\pi}{3} I_v u^3 t^4$$

式中, V_β 、 V 、 I_v 、 u 和 t 分别为析出晶体的体积、熔体体积、晶核生成速率、晶体生长速率和时间。

绘制给定体积分数的TTT (Time Temperature Transformation) 曲线, 从而估计达到一定的体积分数的晶体析出所需的冷却速率(冷却时间)。

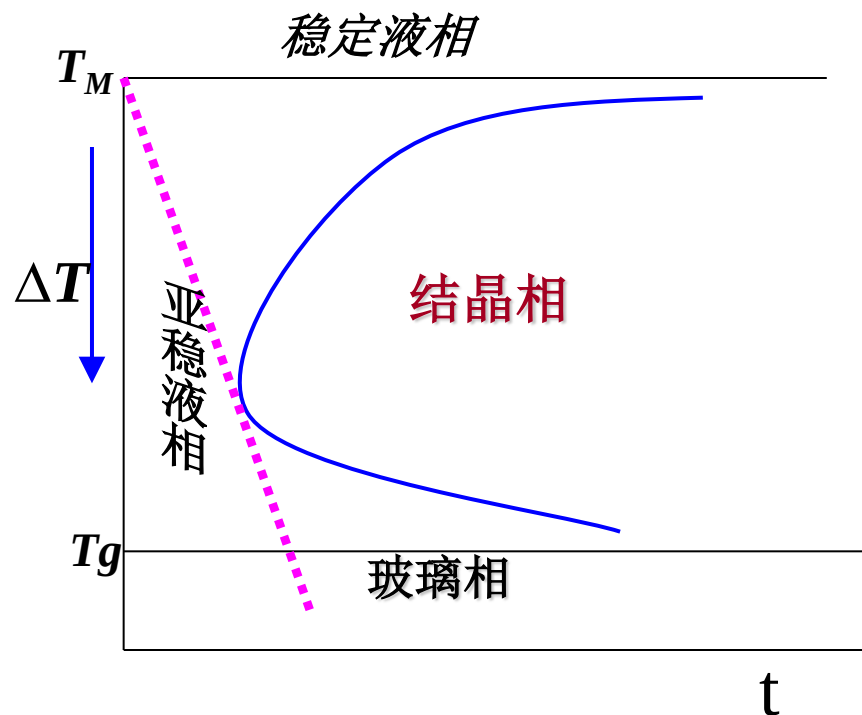


10.5 玻璃的形成

[三] 玻璃形成的动力学条件

TTT图绘制

- 1、先给定一个结晶分数；
- 2、在一系列温度下算出 I_v 和 u ，将它们代入公式中求出相应的时间 t ；
- 3、以温度为纵坐标、冷却时间 t 或 $\lg t$ 为横坐标绘制时间-温度-转变率（TTT图）。

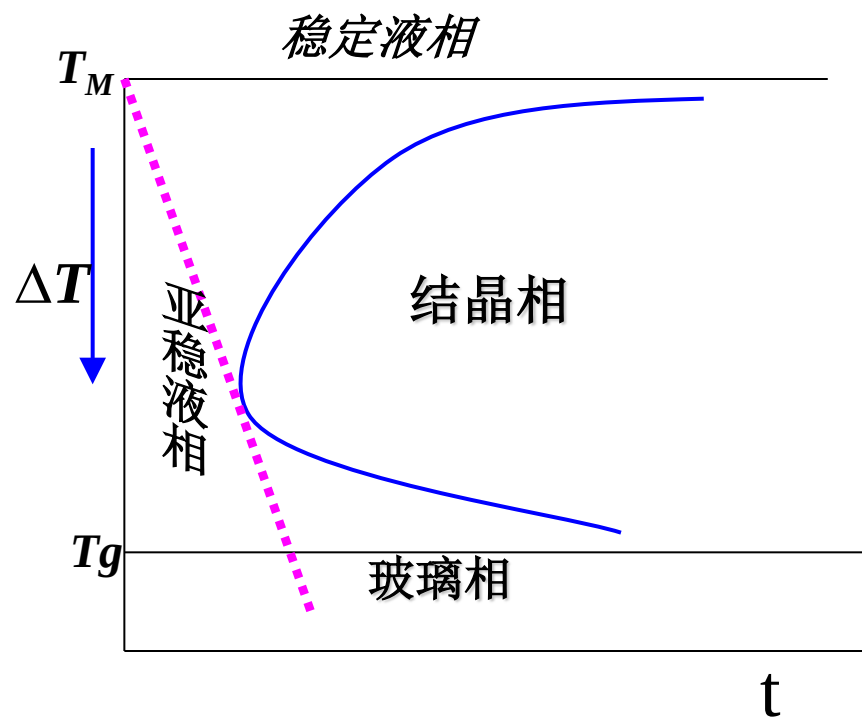


10.5 玻璃的形成

[三] 玻璃形成的动力学条件

TTT曲线只有前端即鼻尖对应析出 10^{-6} 体积分数的晶体的时间是最少的。为避免析出 10^{-6} 分数的晶体所需的临界冷却速率可由下式近似求出

$$(dT/dt)_c \approx \Delta T_n / \tau_n$$



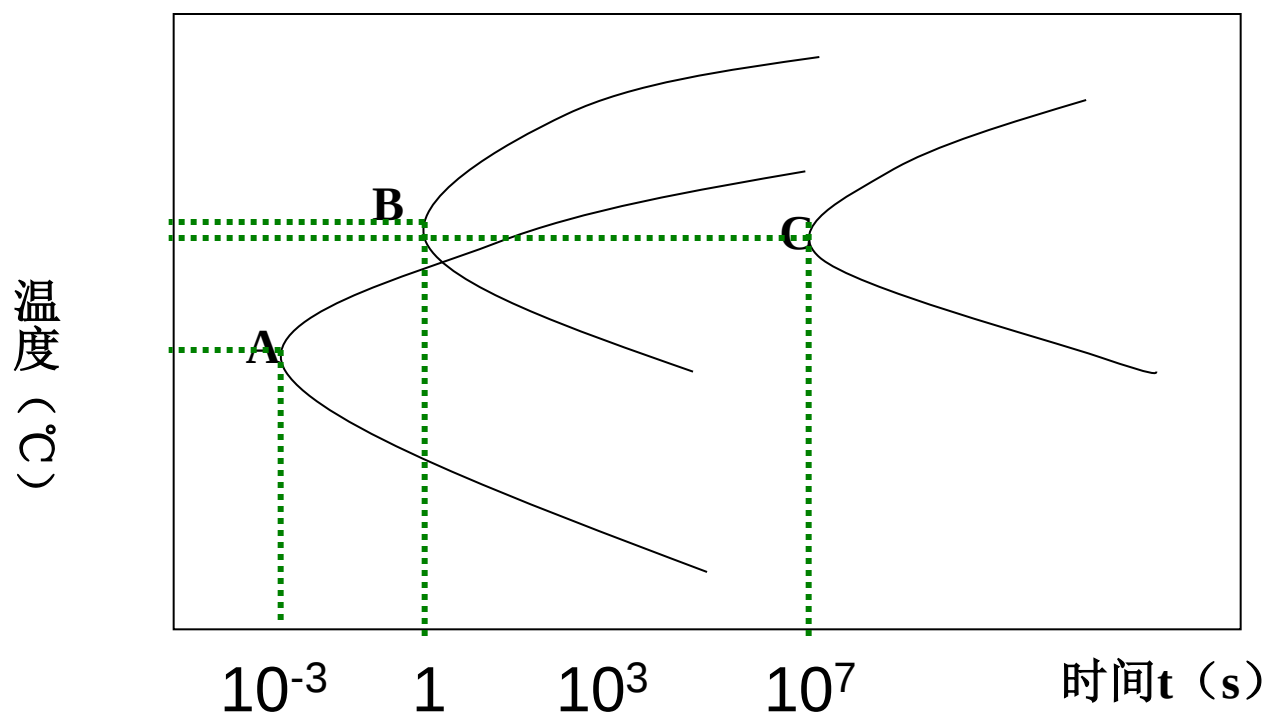
若 $(dT/dt)_c$ 大，则形成玻璃困难，反之则容易。



10.5 玻璃的形成

[三] 玻璃形成的动力学条件

分析：谁较易析晶，谁易形成玻璃？

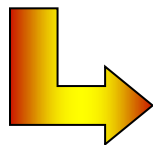


10.5 玻璃的形成

[四] 玻璃形成的结晶化学条件

结晶化学条件

质点聚合程度



键强度

键的类型

熔体冷却过程中，原子、分子或离子团的熵减小，将聚合并形成离子团 [如，硅酸盐熔体中的 $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$ 、 $\text{Si}_6\text{O}_{18}^{12-}$ 、 $\text{Si}_4\text{O}_{11}^{6-}$ 等]，从而使熔体黏度增大，但不是形成玻璃的必要条件。

熔体中阴离子团聚合程度小，离子团便于迁移、转动，适合成为晶格结构，不容易形成玻璃。相反，阴离子团聚合度高，易形成玻璃。



10.5 玻璃的形成

[四] 玻璃形成的结晶化学条件

结晶化学条件

质点的聚合程度

键强度

键的类型



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



10.5 玻璃的形成

[四] 玻璃形成的结晶化学条件

结晶化学条件

质点的聚合程度

键强度

键的类型

(1) 单键强度 $> 335 \text{ kJ/mol}$ 的氧化物——网络形成体，正离子为网络形成体离子，氧化物能单独形成玻璃。

(2) 单键强度 $< 250 \text{ kJ/mol}$ 的氧化物——网络变性体，正离子为网络变性离子，氧化物不能单独形成玻璃，但能改变网络结构，使玻璃性质改变。

(3) 在 $250 \sim 335 \text{ kJ/mol}$ 为——中间体，正离子为中间离子，其作用介于玻璃形成体和网络形成体之间。

10.5 玻璃的形成

[四] 玻璃形成的结晶化学条件

结晶化学条件

质点的聚合程度

键强度

键的类型



Rawson发展了键强度理论：

单键强度/ $T_{m,p}$

>0.05 kcal/mol, 易形成玻璃；

<0.05 kcal/mol, 不易形成玻璃。

可以说明：熔点低的氧化物易于形成玻璃，如， B_2O_3 不易析晶！



10.5 玻璃的形成

[四] 玻璃形成的结晶化学条件

结晶化学条件

离子化合物

金属键物质

共价键物质

键的类型

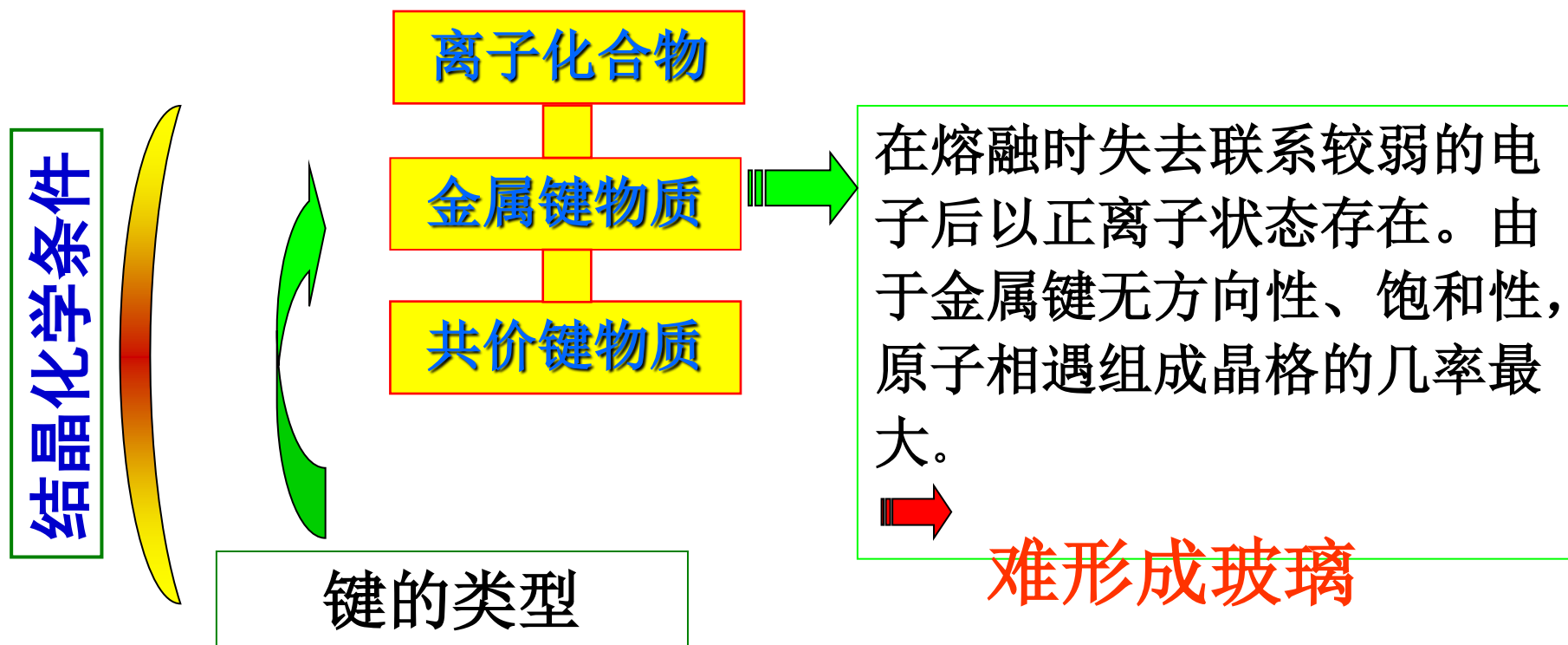
如NaCl、CaF₂在熔融状态以正、负离子形式单独存在，流动性很大。由于离子键作用范围大，无方向性且有较高的配位数（6或8），组成晶格的几率较高，在凝固点由库仑力迅速组成晶格。

➡ 难形成玻璃



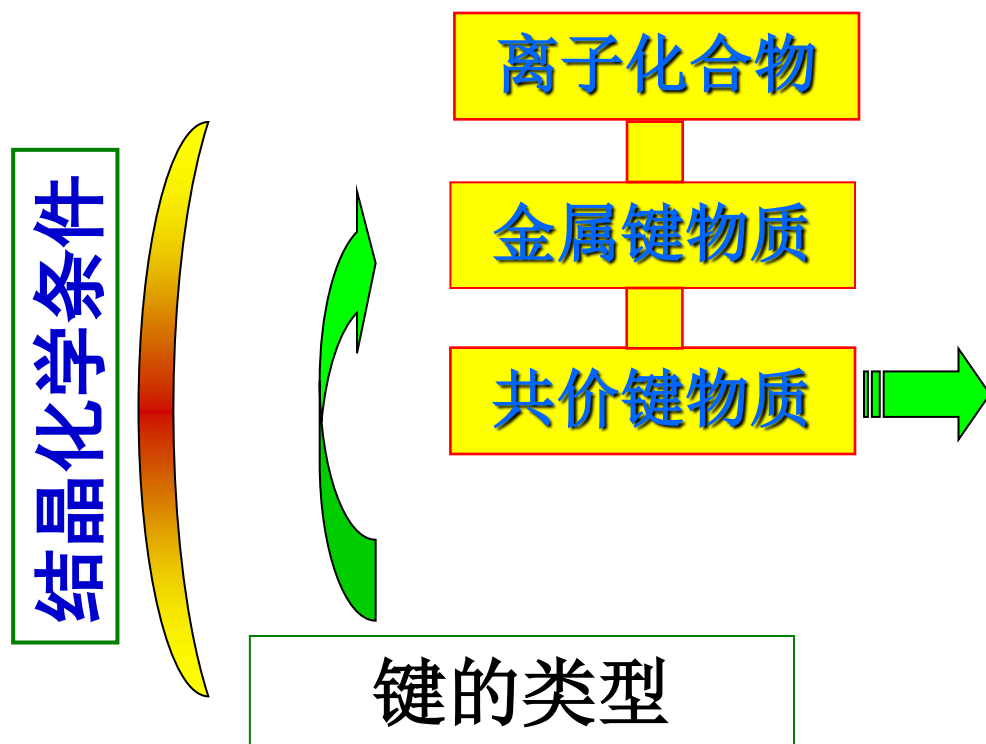
10.5 玻璃的形成

[四] 玻璃形成的结晶化学条件



10.5 玻璃的形成

[四] 玻璃形成的结晶化学条件



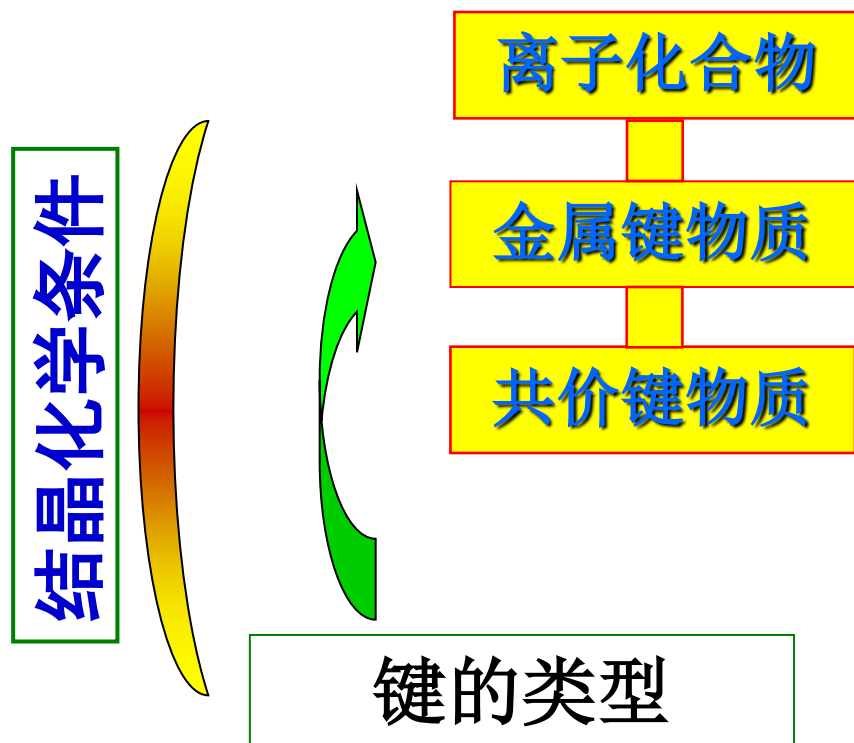
大部分为分子结构，在分子内部以共价键相联系，而分子之间是无方向性的范德华力，在冷却过程中形成分子晶格的几率比较大。

➡ 不容易形成玻璃。



10.5 玻璃的形成

[四] 玻璃形成的结晶化学条件



结论：三种键型的物质都不易形成玻璃！！

什么键型才能形成玻璃？

离子共价混合键
金属共价混合键



10.5 玻璃的形成

[四] 玻璃形成的结晶化学条件

当离子键向共价键过渡时，存在离子共价混合键，主要在于有SP电子形成的杂化轨道，产生强烈的极化作用。

这种混合键既具有离子键易改变键角、易形成无对称变形的趋势，有利于造成玻璃的远程无序；又有共价键的方向性和饱和性，不易改变键长和键角的倾向，造成玻璃的近程有序。

因此容易形成玻璃。



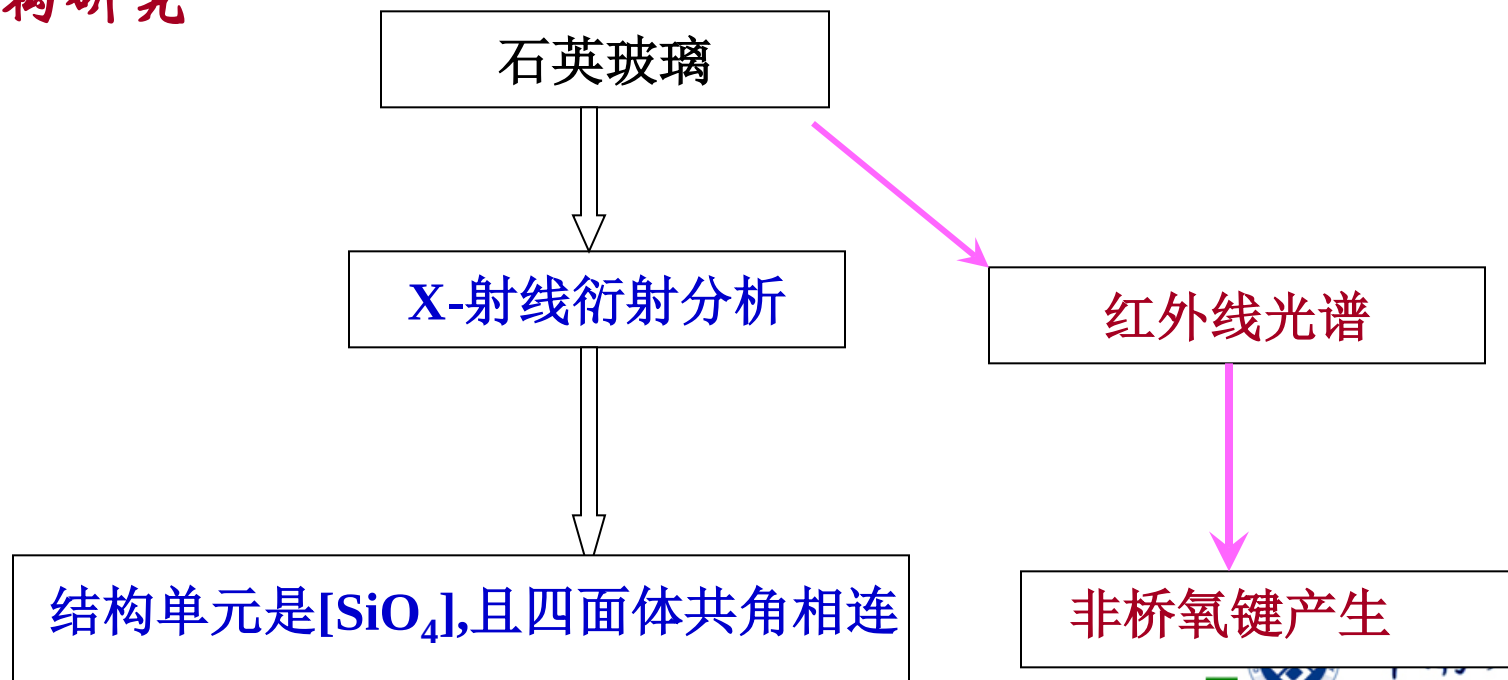
10.6 玻璃的结构学说

[一] 序言

玻璃的结构：是指玻璃中质点在空间的几何配置、有序程度以及彼此间的结合状态。

玻璃结构特点：近程有序，远程无序。

玻璃结构研究



10.6 玻璃的结构学说

[一] 序言

不同学者对玻璃的认识：

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集体。

Tamman：玻璃是一种过冷液体。

其他假说：晶子学说、无规则网络学说、高分子学说、凝胶学说、离子配位学说等。

两个重要的学说：

晶子学说

无规则网络学说



10.6 玻璃的结构学说

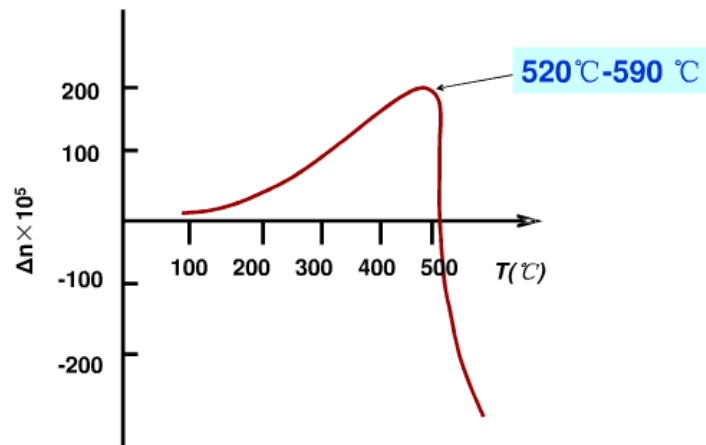
[二] 晶子学说 (微晶学说)

1、实验(1):

1921年A.A.列别捷夫在研究硅酸盐玻璃时发现，玻璃加热到 573°C 时其折射率发生急剧变化，而石英正好在 573°C 发生 $\alpha \rightleftharpoons \beta$ 型的转变。

在此基础上他提出玻璃结构是分散的微晶子以不规则形式排列的集合体。后经瓦连柯夫等人逐步完善。

上述现象对不同玻璃，有一定普遍性。 $400\text{—}600^{\circ}\text{C}$ 为玻璃的 T_g 、 T_f 温度。



硅酸盐玻璃折射率随温度变化曲线

10.6 玻璃的结构学说

[二] 晶子学说 (微晶学说)

实验(2): 研究钠硅二元玻璃的X-射线散射强度曲线:

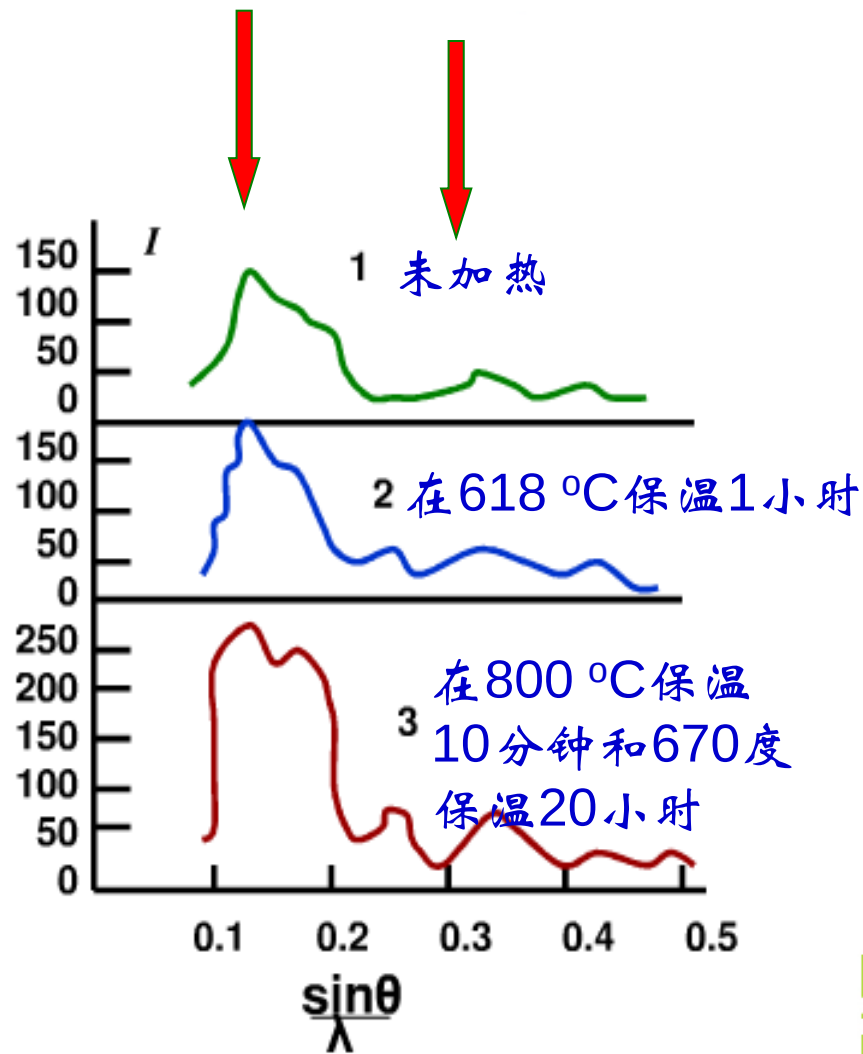
第一峰: 是石英玻璃衍射的主峰与晶体石英特征峰一致。

第二峰: 是 $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 玻璃的衍射主峰与偏硅酸钠晶体的特征峰一致。

在**钠硅玻璃**中, 上述两个峰均同时出现。

SiO_2 的含量增加, 第一峰明显, 第二峰减弱;

Na_2O 含量增加, 第二峰强度增加。



27Na₂O-73SiO₂的X射线散射强度曲线

10.6 玻璃的结构学说

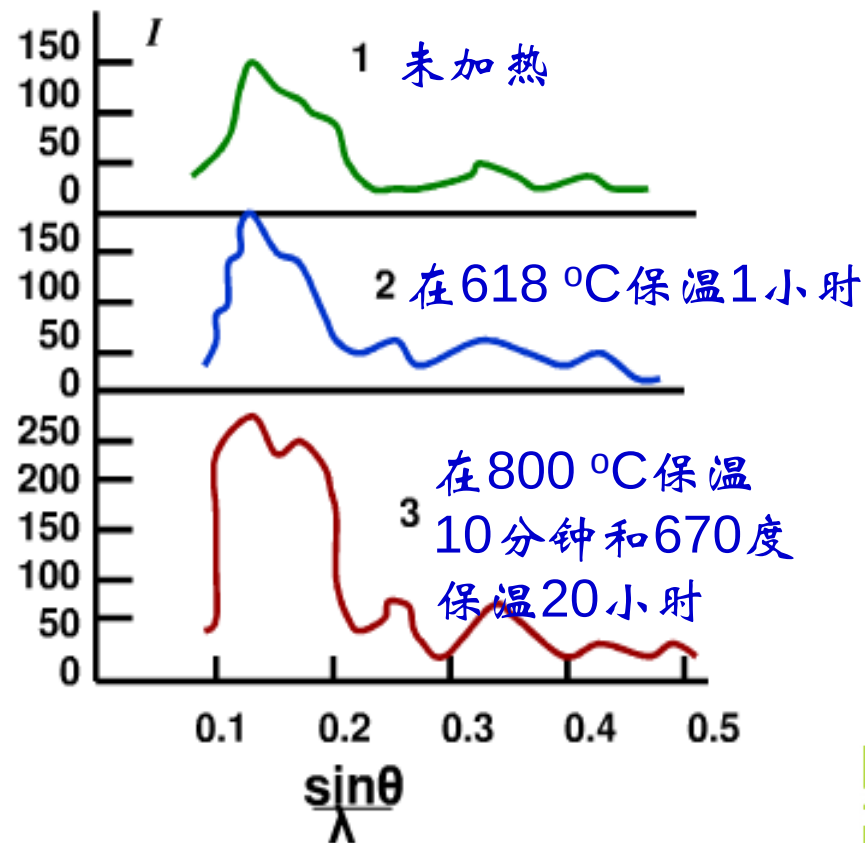
[二] 晶子学说 (微晶学说)

实验(2):

结 论

钠硅玻璃中同时存在方石英晶子和偏硅酸钠晶子，而且随成分和制备条件而变。

提高温度或保温时间延长衍射主峰清晰，强度增大，说明晶子长大。但玻璃中方石英晶子与方石英晶体相比有变形。



27Na₂O-73SiO₂的X射线散射强度曲线

10.6 玻璃的结构学说

[二] 晶子学说（微晶学说）

- 2、**要点：**玻璃由无数的“晶子”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，它分散于无定形的介质中，并且“晶子”到介质的过渡是逐渐完成的，两者之间无明显界线。
- 3、**意义及评价：**第一次揭示了玻璃的微不均匀性，描述了玻璃结构近程有序的特点。
- 4、**不足之处：**晶子尺寸太小，无法用X-射线检测，晶子的含量、组成也无法得知。



10.6 玻璃的结构学说

[三] 无规则网络学说

无规则网络学说1932年由W.J.扎卡里亚森提出。

- 主要以结构化学(尤其是化学键)的观点认识玻璃的结构。
- 无规则网络学说将构成玻璃的氧化物分成网络形成体、网络外体和中间体3种。与之相应,玻璃中的氧离子可分成连接两个网络形成体阳离子的“桥氧”和连接网络与网络外体阳离子的“非桥氧”两类。
- 无规则网络学说主要强调玻璃结构的无序性和均匀性。由于它能对玻璃的许多性质作出近似的解释,故此学说被广泛接受。



10.6 玻璃的结构学说

[三] 无规则网络学说

学说要点:

- (1) 形成玻璃的物质与相应的晶体类似，形成相似的三维空间网络。
- (2) 网络是由离子多面体通过桥氧相连，向三维空间无规律的发展而构筑起来的。
- (3) 电荷高的网络形成离子位于多面体中心，半径大的变价离子，在网络空隙中统计分布，对于每一个变价离子则有一定的配位数。
- (4) 氧化物要形成玻璃必须具备四个条件：
 - A、每个O最多与两个网络形成离子相连。
 - B、多面体中阳离子的配位数 ≤ 4 。
 - C、多面体共点而不共棱或共面。
 - D、多面体至少有3个角与其它相邻多面体共用。

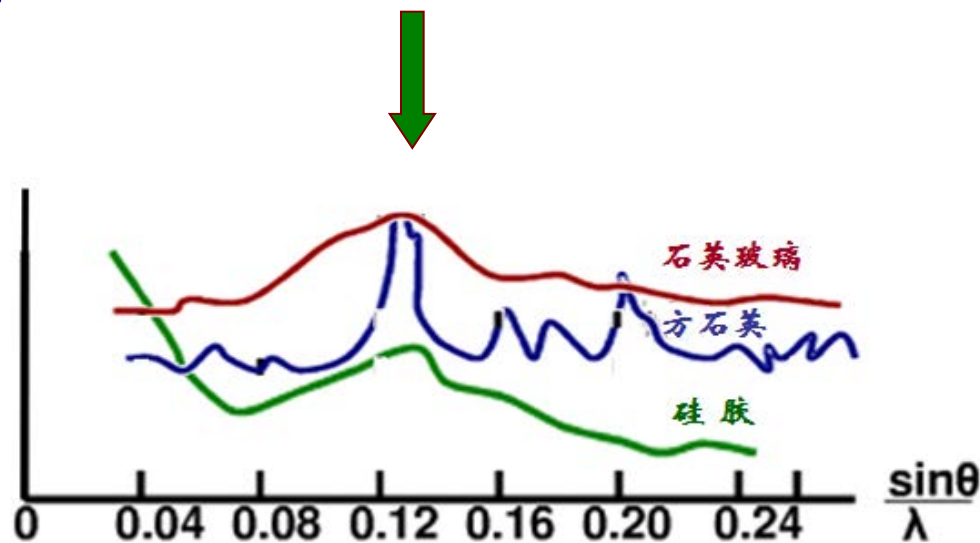


10.6 玻璃的结构学说

[三] 无规则网络学说

1、实验 瓦伦对玻璃的XRD图

a. 由于石英玻璃和方石英的特征谱线重合，瓦伦认为石英玻璃和方石英中原子间距大致一致。峰值的存在并不说明晶体的存在。计算晶体的尺寸： $7.7 \text{ \AA}$ ，方石英晶胞的尺寸： $7.0 \text{ \AA}$



b: 石英玻璃中没有象硅胶一样的小角度衍射，从而说明是一种**密实体**，结构中没有不连续的离子或空隙。（此结构与晶子假说的微不均匀性相矛盾。）

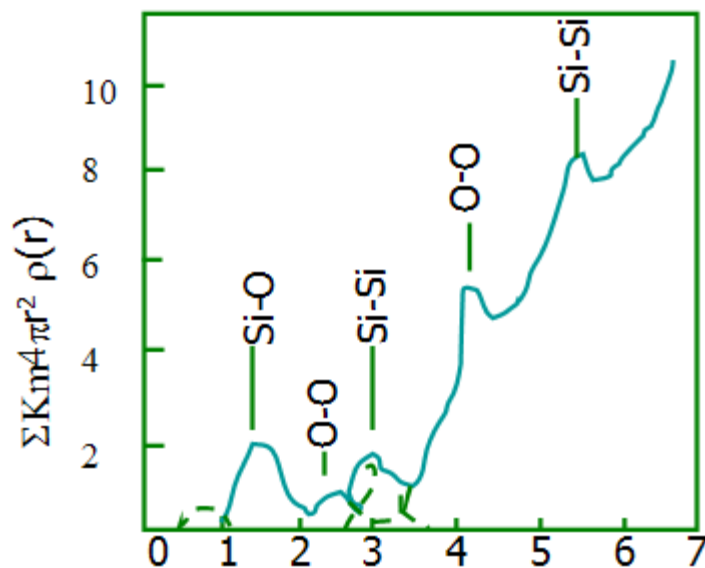
10.6 玻璃的结构学说

[三] 无规则网络学说

(2) 用傅利叶分析法，画出石英玻璃的径向分布曲线

实验表明：

玻璃物质主要部分不可能以方石英晶体的形式存在，而每个原子的周围原子配位对玻璃和方石英来说都是一样的。



石英玻璃的径向分布曲线

峰的位置：表示原子的间距
峰的面积：表示配位数

第一峰： Si_I-O 间距 $1.62 \text{ \AA}$ 面积 4.3

第二峰： O_I-O_I 间距 $2.65 \text{ \AA}$

第三峰： Si_I-Si_{II} 3.12 $\text{\AA}$

第四峰： O_I-O_{II} 4.15 $\text{\AA}$

第五峰： $Si_{II}-Si_{III}$ 5.25 $\text{\AA}$

可推测 Si-O-Si 的键角为 144° 。

10.6 玻璃的结构学说

[三] 无规则网络学说

3、学说评价

(1) 说明玻璃结构宏观上是均匀的。解释了结构上是远程无序的，揭示了玻璃各向同性等性质。

(2) 不足之处：对分相研究不利，不能完全解释玻璃的微观不均匀性和分相现象。



10.6 玻璃的结构学说

综述：

两种假说各具优缺点。晶子假说着重于玻璃结构的微不均匀和有序性；无规则网络学说着重于玻璃结构的无序、连续、均匀和统计性。它们各自能解释玻璃的一些性质变化规律。

随着现代结构研究方法的综合分析，两种观点正在逐步靠近。

统一的看法是——玻璃是具有近程有序、远程无序结构特点的无定形物质。

