

## 综合评述

## 玻璃的结构弛豫\*

李家治 陈学贤 盛连根

(中国科学院上海硅酸盐研究所)

## 摘 要

玻璃的结构弛豫研究包含着两方面的内容,一为结构弛豫的过程,一为结构弛豫的物理解释。本文简述了弛豫过程的行为,讨论了结构变化的几种可能的型式。

## 一、引 言

人们称处于非平衡状态的系统建立平衡的过程为弛豫过程。在玻璃与玻璃熔体中存在着多种型式的弛豫过程,如在玻璃的转变范围,玻璃的物理化学性质常随保温时间而变,并逐渐趋于其平衡值,这种弛豫型的变化被认为是玻璃内某些原子或分子局部重排的结果,称为结构弛豫。结构弛豫是玻璃态物质广泛存在着的一个普遍现象,结构弛豫发生在玻璃的制造过程、热处理过程、甚至使用过程或者贮藏保存过程之中。

由于结构弛豫,玻璃的结构与物理化学性质在相当程度上依赖于其热历史。基于结构弛豫与热历史问题在玻璃科学和工艺学上的理论价值与实际意义,半个多世纪来它一直吸引着不少玻璃科学工作者和工艺工作者从事着广泛的研究。人们对结构弛豫的认识亦日益深化。

在早期的研究中,已经认识到:玻璃的结构随温度的变化而发生变化。在高于软化温度( $T_s$ )结构变化几乎是瞬时的,以致使玻璃总保持着平衡状态;在低于转化温度( $T_g$ )结构变化又非常缓慢,以致滞后时间很长而认为结构被冻结在固定的状态。只有在 $T_g \sim T_s$ 温度范围内,结构变化以实验可测的速度趋于平衡,从而观察到玻璃性质的时间依从性。因此,玻璃在室温时的结构与物理化学性质也就随 $T_g \sim T_s$ 温度区间附近冷却速率的快慢而变化,也就是玻璃的结构和物理化学性质与热历史有关。

应该指出,上述这些认识还仅是一个定性概念,对于结构弛豫的动态过程以及描述这种过程的动力学参数还未作说明。然而,恰是这种动态过程对于生产中控制玻璃的性质、制定合理的工艺制度、深入认识玻璃的转变现象、探讨非平衡态玻璃的结构都具有很大的实际意义与理论价值。为了定量描述玻璃的结构弛豫过程,近来已建立了唯象的理论——玻璃转化动力学理论<sup>[1,2]</sup>。

还必须说明,上述这些认识主要来自玻璃性质的温度依从性和时间依从性大量实验工作的总结,还缺乏直接的结构分析证据。近年来,虽然已能用某些先进的结构分析工具直接检测到少数几种简单组成不同热历史的玻璃在谱线上的差异<sup>[14,15,16,17]</sup>,但人们对玻璃结构随温度变化的物理内容依然还知道得很少,关于它的物理解释仍然是结构弛豫与热历史研究

\* 1982年5月15日收到。

中的薄弱环节。测定玻璃性质的温度依从性与时间依从性迄今还仍然是基本的研究方法。

由此看来,当前玻璃结构弛豫问题包含着两方面的研究内容,一为结构弛豫过程的定量描述,一为结构弛豫的物理解释,即对处于非平衡态的玻璃结构状态的描述。

本文综述了国内外关于玻璃结构弛豫与热历史问题的研究概况,讨论了结构弛豫的物理解释,还介绍我们近年在玻璃结构弛豫与热历史研究方面的一些新结果。

## 二、结构弛豫的过程

长期以来,在玻璃性质的温度依从性和时间依从性方面积累了大量的实验资料。四十年代, A. Q. Tool<sup>[3]</sup> 首先提出“假想温度”的概念来解释这些实验现象,并奠定了当今玻璃转变现象经典理论的基础。五、六十年代, H. N. Ritland<sup>[4,5]</sup>、S. Spinner和A. Napolitano<sup>[6]</sup> 等相继报导了Tool模型所不能解释的实验现象。七十年代初, O. S. Narayanaswamy<sup>[7]</sup> 为了统一解释这些现象提出了新的假设。近十年来, O. B. Мазурин<sup>[1,2,8,9,10]</sup> 统一地分析了玻璃中的三种主要弛豫过程(即机械弛豫、结构弛豫与电弛豫),在弛豫过程的定量描述上作了不少有意义的工作。

### 1. 玻璃性质的温度依从性和时间依从性

玻璃的性质是它的结构、温度、压力的函数。当结构、温度与压力都不变时,玻璃的所有性质都将恒定。这种状态被称为玻璃的平衡态。在玻璃的转变范围,当温度变化后,玻璃的结构也随温度、时间逐步变化,结构的变化过程可以通过观察玻璃物理性质的温度依从性与时间依从性来进行研究。

玻璃物理性质的温度依从性通常用玻璃体或熔体的温度系数来表示,如热膨胀系数、折射率温度系数等。这些系数可以用图1中玻璃冷却曲线中AB与CD的斜率来度量

在玻璃的转变范围,玻璃的物理性质表现出显著的时间依从性<sup>[1]</sup>,如图2所示。当处于平衡态的玻璃从温度 $T_0$ 突然变到 $T_1$ 后,其性质先显现出一个瞬时变化 $\Delta P_1$ ,紧接着又有一

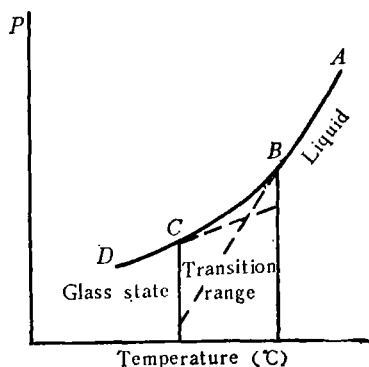


图1 以某速率冷却过程中性质P的变化<sup>[7]</sup>

Fig. 1 Variation of property P during cooling at specified rate<sup>[7]</sup>

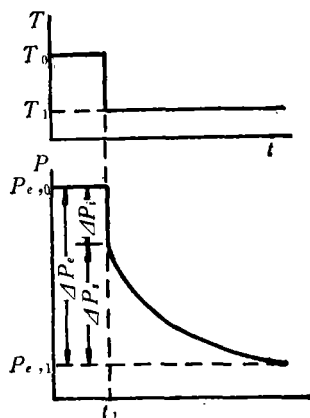


图2 在温度 $T$ 突然变化后,玻璃性质 $P$ 随时间 $t$ 的变化<sup>[1,2]</sup>

Fig. 2 Change of property P with time following a single temperature jump from equilibrium<sup>[1,2]</sup>

个缓慢的变化 $\Delta P_s$ , 直至达到新的平衡。如前所述, 这种弛豫型的变化是玻璃体内原子或分子局部重排所致, 则 $\Delta P_s$ 为结构变化的贡献。因此, 玻璃物理性质随温度的变化 $\Delta P_s$ 为其瞬时的变化 $\Delta P_i$ 和结构的变化 $\Delta P_s$ 两部分的和。其相应的温度系数为

$$\alpha_{i,p} = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} (\Delta P_i / \Delta T) \quad (1)$$

$$\alpha_{s,p} = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} (\Delta P_s / \Delta T) \quad (2)$$

$$\alpha_{e,p} = \alpha_{i,p} + \alpha_{s,p} \quad (3)$$

$\alpha_{i,p}$ 表示在玻璃结构不变时, 性质 $P$ 的温度系数。从物理上说它起因于原子热振动随温度的变化。 $\alpha_{s,p}$ 表示在温度不变时, 由于结构变化所引起的性质变化。它的数值取决于结构变化的大小以及这种结构变化对玻璃性质的影响强弱。研究 $\alpha_{i,p}$ 与 $\alpha_{s,p}$ 随玻璃组成的关系还可以获得有关结构弛豫物理内容的某些信息<sup>[11]</sup>。

对于液态, 由于结构变化是瞬时的, 以致只有 $\alpha_{e,p}$ 能够测量。对于已经冻结了的玻璃态, 由于无结构变化, 即 $\alpha_{s,p} = 0$ , 测量得的 $\alpha_{e,p} = \alpha_{i,p}$ 。

## 2. Tool模型<sup>[3]</sup>及其局限性

本世纪四十年代, Tool首先提出了“假想温度”(fictive temperature)的概念, 他认为玻璃所处的物理化学态可以用一个参数——假想温度 $T_f$ 来度量。淬冷玻璃总保持着玻璃转变范围内某一温度的结构与性质, 这个温度就是该玻璃的假想温度。在某温度下玻璃处于平衡时, 描述玻璃结构状态的假想温度等于其实际温度。因此, 在高于软化温度 $T_g$ , 玻璃的假想温度总等于其实际温度。在低于转化温度 $T_g$ , 由于玻璃的结构变化非常非常缓慢, 使室温时玻璃的假想温度总高于实际温度。在 $T_g \sim T_s$ 温度范围内, 根据玻璃加热速度或冷却速度的不同, 假想温度可以高于实际温度或者低于实际温度。玻璃假想温度的变化速率表征着结构变化的速率, 是结构弛豫的度量。

Tool认为玻璃假想温度的变化速率正比于它对实际温度 $T$ 的偏离, 反比于玻璃的粘度, 而玻璃的粘度是实际温度与假想温度的函数, 并提出了表示结构弛豫的第一个方程式:

$$-\frac{dT_f}{dt} = K(T - T_f)e^{T/g}e^{h/T} \quad (4)$$

式中,  $K$ 、 $g$ 、 $h$ 均为常数。

据此, Tool满意地解释了不同热历史玻璃的膨胀收缩行为与热效应。长期以来, Tool模型被广泛地用来定性解释热处理对玻璃性质的影响。

五十年代, Ritland<sup>[4]</sup>观察到相同组成相同折射率的硼硅酸盐玻璃, 由于热历史的不同其电阻率或膨胀系数等性质还可能有显著不同。把相同折射率、不同热历史的玻璃置于 $T_g \sim T_s$ 间的某一温度, 发现其折射率-时间依从关系表现出很大的差异。这种现象是Tool模型所不能解释的。1966年Spinner和Napolitano<sup>[5]</sup>更详细地研究了类似于Ritland所观察到的实验现象。

Ritland<sup>[4]</sup>认为, 尽管Tool模型十分有用, 但它把一个处于非平衡态的玻璃结构与另一个处于另一温度下的平衡态等同, 这必竟是十分粗糙的近似。用单一的参数假想温度 $T_f$ 还不足以完全确定处于非平衡态的玻璃结构。Ritland的结论为Davies和Jones的热力学分析所支持<sup>[4]</sup>。但是, Tool所提出的“假想温度”概念迄今还继续为人们所采纳。当然, 现在已经知道在用不同性质表示玻璃的假想温度时其数值可能是不同的。

### 3. 结构弛豫过程的近代研究概况

七十年代,在玻璃结构弛豫过程的定量描述研究方面取得了很大的进展。其中,值得提出的是Narayanawamy<sup>[7,12]</sup>和Мазурип<sup>[1,2,10]</sup>等人的工作。

Мазурип<sup>[1,2]</sup>认为,对于一个处于平衡状态的系统,外部因素(如温度、压力等)的突然变化总引起系统状态弛豫型的变化。这可以用反映该系统内部状态特征的某参数 $P$ (称为弛豫参数)的变化过程来定量描述这种弛豫过程。通常认为,一个处于非平衡的系统趋于平衡的速度正比于它对平衡态的偏离,即

$$\frac{d[P(t)-P(\infty)]}{dt} = -\frac{1}{\tau}[P(t)-P(\infty)] \quad (5)$$

式中, $P(t)$ 、 $P(\infty)$ 分别表示时间 $t$ 与平衡时弛豫参数 $P$ 的值,常数 $\tau$ 具有时间的量纲,称为弛豫时间<sup>[1,2]</sup>。

对上式积分,得到

$$M_p(t) \equiv \frac{P(t)-P(\infty)}{P(0)-P(\infty)} = \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (6)$$

式中,符号 $M_p(t)$ 用来表示右边等式的缩写。

然而,对于玻璃中的应力弛豫、结构弛豫和电弛豫,式(6)与实验结果并不十分符合,而式(7)却与实验结果比较一致<sup>[1,2]</sup>

$$M_p(t) \equiv \frac{P(t)-P(\infty)}{P(0)-P(\infty)} = \exp\left[-\left(\frac{t}{\tau_p}\right)^{b_p}\right] \quad (7)$$

式中, $b_p$ 为常数。已经测定过的一些玻璃的 $b_p$ 值一般均在0.5~1.0之间。对于玻璃的结构弛豫,弛豫参数 $P$ 可为玻璃的某些物理性质,

如比容( $V$ )、长度( $l$ )、折射率( $n$ )、硬度( $H$ )或粘度( $\ln\eta$ )、电导率( $\ln\tau$ )等。显然, $M_p(t)$ 是一系列无量纲的0至1间的数值,这就使人们易于对以不同性质 $P$ 表示的结构弛豫过程进行定量比较。

图3表示函数 $M_p(t)$ 的图形。图3表明 $b_p$ 是描述弛豫过程的一个重要常数,弛豫过程进行的时间随 $b_p$ 值的减少而延伸。当 $b_p=1$ 时,方程(7)就变成著名的Maxwell方程。

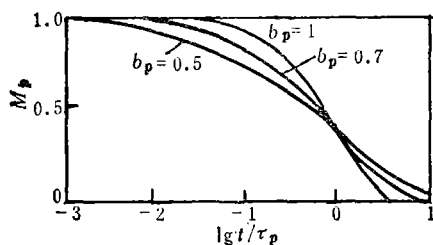


图3 不同 $b_p$ 的 $M_p$ - $\lg(t/\tau_p)$ 曲线<sup>[1,2]</sup>

Fig. 3 Curves of function  $M_p$ - $\lg(t/\tau_p)$  with various  $b_p$ <sup>[1,2]</sup>

在玻璃的结构弛豫过程中,玻璃的粘度也随结构的变化而发生变化,弛豫时间 $\tau_p$ 也随时间而变。Мазурип认为,玻璃的粘度与弛豫时间 $\tau_p$ 的比值可看作是不变的<sup>[1,2]</sup>,即

$$\eta/\tau_p = K_p \quad (8)$$

因此,Мазурип所总结的描述玻璃结构弛豫过程的四个重要参数是: $b_p$ [式(7)], $K_p$ [式(8)], $\alpha_{s,p}$ [式(3)]与 $X_p$ 。 $X_p$ 为性质 $P$ 瞬时的温度系数与结构的温度系数之比,即

$$X_p = \frac{\alpha_{i,p}}{\alpha_{s,p}}$$

在不同的温度下,函数 $M_p(t)$ 常常具有相似的曲线图形<sup>[1,2]</sup>,也就是说当温度改变后,弛豫曲线仅沿着 $\lg t$ 轴作了一个位移,而不改变曲线的形状(图4)。弛豫曲线的这种行为

被称为“温度-时间重叠”(temperature-time superposition)。这种现象在玻璃的所有三类弛豫过程中都曾观察到。如, C.M.Рехсон<sup>[8]</sup>等在研究钠钙硅酸盐玻璃的结构弛豫时,以及我们在研究非晶态 $As_2S_3$ 膜的结构弛豫时<sup>[13]</sup>都观察到类似的现象。这种“温度-时间重叠”现象也为弛豫过程的计算提供了方便。

七十年代初, Narayanaswamy<sup>[7]</sup>在研究玻璃的结构弛豫过程时提出了三点假设:

1) 结构弛豫过程可以处理为带有一个常数活化能的单一的非指数机构,而不是Tool模型所述的由一个单一弛豫时间所控制的简单指数型弛豫机构。

2) 在 $\Delta T$ 变化很小时,函数 $M_p(t)$ (称为平衡响应函数)的图型是固定的,这就导致了所谓“温度-时间重叠”。

3) 玻璃转变现象非线性的唯一原因是玻璃结构变化时也改变了玻璃粘度。

基于这些假设, Narayanaswamy应用粘弹性力学中应力弛豫的数学处理来分析结构弛豫,得到了一组描述玻璃结构弛豫过程的基本方程<sup>[7]</sup>。即:

对于一个任意热历史 $T(t)$ 的玻璃,玻璃的性质 $P(t)$ 为:

$$P(t) - P(0) = P(0)\alpha_{e,p}(T - T_0) - P(0)\alpha_{s,p} \int_0^t M_p(\xi - \xi') \frac{dT}{d\xi'} d\xi' \quad (9)$$

$$\xi \text{ 为折合时间 (reduced time), } \xi = \int_0^t \varphi(T, T_{f,p}) dt' \quad (10)$$

$\varphi$  为位移函数,它是玻璃在某时刻的粘度与某一参考温度 $T_B$ 时的粘度 $\eta_B$ 之比,

$$\ln \varphi(T, T_{f,p}) = \ln(\eta/\eta_B) = \frac{\Delta h_i}{R} \left( \frac{1}{T_B} - \frac{1}{T} \right) + \frac{\Delta h_s}{R} \left( \frac{1}{T_B} - \frac{1}{T_{f,p}} \right) \quad (11)$$

$$\Delta h_e = \Delta h_i + \Delta h_s \quad (12)$$

$\Delta h_i$  和  $\Delta h_s$  分别为支配玻璃结构变化的两个活化能,即瞬时的活化能和结构的活化能。 $\Delta h_e$  为这两个活化能之和。

Narayanaswamy应用这组基本方程分析了Spinner和Napolitano<sup>[6]</sup>测定的玻璃折射率随时间变化的实验结果,取得了理论分析与实验数据相一致的结果<sup>[7]</sup>,解释了Tool模型所不能解释的现象。

近来,在Narayanaswamy工作的基础上,Мазурин<sup>[1,10]</sup>也建立了在任意给定的温度制度下玻璃性质随温度、时间而变化的计算方法,并应用这种计算方法去解决实际问题。因此,玻璃态物质在玻璃转变范围内性质的变化过程现已可以在理论上建立起严格的定量表示式,这种理论被称为“玻璃转化的动力学理论”<sup>[1]</sup>。

### 三、结构弛豫的物理解释

如前所述,关于玻璃结构弛豫的大部分工作目前主要还是研究它的过程。“Tool模型”

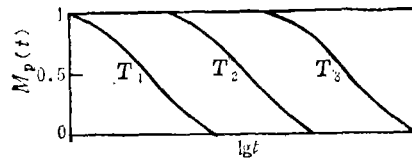


图4 温度变化对弛豫曲线的影响<sup>[1,2]</sup>  
Fig. 4 Influence of temperature change on the relaxation curve<sup>[1,2]</sup>  
 $T_1 > T_2 > T_3$

和 Narayanaswamy 的工作并未讨论假想温度和它相对应的物理化学态的物理意义,也没有指出结构随温度变化的具体内容。

近来,在少数几种硫系玻璃的结构弛豫研究中,已经观察到不同热历史的玻璃伴随着物理性质的变化其 X 射线衍射谱也有相应的变化<sup>[14,15,16,17]</sup>。这虽提供了结构变化的确实证据,但对这些结构变化的具体内容仍然还不很清楚。

近代结晶态、液态结构的研究成果为探讨玻璃结构弛豫的物理内容提供了有价值的启示。多年来,已经提出几种可能的物理机构试图赋予结构弛豫以物理内容。本文作者之一在1964年提出在玻璃中可能存在有“玻璃网络空位缺陷”<sup>[18]</sup>,据此解释了热历史与玻璃多种物理性质的依从关系。近来,Маэуриш 也提出了几种可能的物理机构<sup>[1,2]</sup>。

### 1. 关于玻璃网络空位缺陷随温度涨落的设想<sup>[18]</sup>

近代结晶态物质晶格缺陷理论的发展,使人们意识到在复杂的玻璃中也有可能利用这方面的成就来解释在玻璃中发生的某些现象。A. Kobs 和 J. M. Stevels<sup>[19]</sup>曾为玻璃拟订了六种可能的网络缺陷,据此成功地解释了玻璃高能辐照后的“色心效应”,并得到了吸收光谱研究和磁共振研究的证实。A. E. Owen<sup>[20]</sup>也曾试图以玻璃中存在 Frenkel 空位来解释很多观察者所看到的某些退火玻璃膨胀曲线上在300°C附近所发生的转折。

根据玻璃形成的特点,可以设想,在玻璃中可能存在着硅氧原子团的玻璃网络空位缺陷(以下简称空位)。在软化温度附近玻璃体中空位的数目  $n$  应遵循 Boltzmann 公式

$$n = n_0 \exp(-E/RT) \quad (13)$$

随着温度的逐渐降低,空位数逐渐减少。待到  $T_g$  点以下,只要冷却速度足够慢,空位浓度还是按照上式处于接近平衡的状态,但到转变温度以下,空位已逐渐被冻结。随着温度的继续降低,空位浓度的减少变得非常缓慢,以致在室温时人们已不能觉察空位浓度随时间的变化。若把玻璃自软化温度附近急冷至室温,就可能将相应于软化温度附近的空位浓度保存到室温来。此时玻璃即保存了大量的过剩空位。置此玻璃于  $T_g$  点上下的适当温度范围保温,这些过剩的空位将逐渐减少并趋于该温度的平衡值。这样,可以认为玻璃自高温急冷时所保存的状态即是高温空位浓度状态。所谓相应温度的平衡态即是空位浓度的平衡态。在  $T_g \sim T_c$  温度范围内玻璃物理化学性质的温度依从性和时间依从性可以考虑为这些空位浓度的涨落所引起。

根据上面这些设想,这种空位似乎应该具有下列几个特点:

- 1) 这种玻璃网络空位是玻璃中的一种热缺陷,它是 Schottky 型空位,通常以玻璃表面作为空位源。
- 2) 在硅酸盐玻璃中,扩散单位是硅氧原子团 Si—O,扩散机构是空位扩散机构。
- 3) 玻璃自软化温度附近急冷可保留过剩的玻璃网络空位。它们在退火过程中的涨落是温度和时间的函数。

据此,有可能给 Tool 所提出的假想温度和与此相应的物理化学态赋予物理意义。假想温度可以看作空位浓度取得平衡的温度。每一平衡空位浓度  $n$  按 Boltzmann 公式都有一相对应的温度  $T$ ,这一温度  $T$  即是 Tool 的假想温度。空位直接影响着玻璃的物理化学性质。

利用玻璃网络空位缺陷可以统一地阐明玻璃热历史对某些物理、化学性质影响的机理,可以解释长期以来热历史研究中所观察到的很多基本现象。

1) 对于急冷玻璃, 由于保存着较多的过剩空位, 在加热到 $T_g$ 点下的某适当温度, 空位数开始减少并逐渐趋于这一温度的平衡值, 所以在正常膨胀率上出现了收缩。随着温度的上升, 空位减少的速率亦随着增加。但当达到 $T_g$ 点以上, 空位很快就能在这一温度达到平衡, 继续增加温度, 空位又随温度升高而增多, 所以又出现了反常膨胀。这就是众所周知的急冷玻璃的热膨胀行为。图5为某 $\text{Li}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系玻璃热膨胀行为。

本文作者之一<sup>[21]</sup>根据 $\text{Li}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系玻璃的急冷试样在 $350^\circ\text{C}$ 附近的反常收缩和在 $T_g$ 点以上的反常膨胀分别利用 Arrhenius 公式求得空位的移动能(图6), 以及用 Boltzmann 公式求得空位的形成能(图7)。从而求得这种玻璃的空位扩散能(85~90 kcal/mol), 发现其数值和这种玻璃析晶时的晶体生长活化能(60~80 kcal/mol)相近。更为有趣的是这些数值又与 Narayanaswamy<sup>[7]</sup>所总结得的某些硅酸盐玻璃与硼硅酸盐玻璃结构弛豫过程的活化能(74~90 kcal/mol)十分接近, 这也可作为在玻璃中存在着玻璃网络空位设想的佐证。

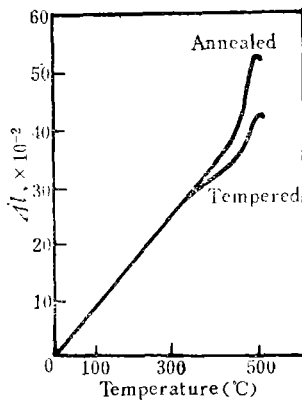


图5 某 $\text{Li}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系玻璃的热膨胀行为<sup>[21]</sup>

Fig.5 Thermo-expansion curves of certain glass of  $\text{Li}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  System<sup>[21]</sup>

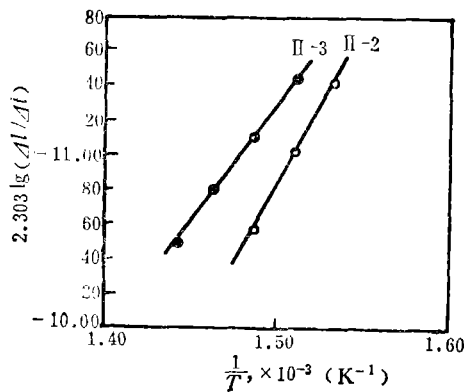


图6 两种 $\text{Li}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系玻璃的单位时间收缩率和温度的关系<sup>[21]</sup>

Fig.6 Relationship between the shrinkage and the temperature of two  $\text{Li}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  system glasses<sup>[21]</sup>

II-2—— $E_M=36.6\text{kcal/mol}$ ; II-3—— $E_M=27.2\text{kcal/mol}$

2) 空位具有形成能, 当它消失时应释放能量, 这就不难理解伴随着收缩出现放热效应, 伴随着反常膨胀, 出现吸热效应。

同理, 急冷玻璃较退火玻璃具有较多的空位, 故具有较小的密度。在 $T_g$ 点附近保温, 急冷玻璃的空位减少, 退火玻璃的空位增加, 并趋于平衡值, 从而观察到急冷玻璃密度增加、退火玻璃密度减少并一起趋于同一平衡值的实验现象(图8)。

3) H.R. Lillie<sup>[22]</sup>和 A.L. Zijlstra<sup>[23]</sup>的实验结果指出急冷玻璃的粘度小于退火玻璃。根据 Frenkel 的理论, 可得

$$\eta = C \left( \frac{1}{\delta^3} e^{-k_1 n W / R} \right) (C^{1/2} \cdot RT) \quad (14)$$

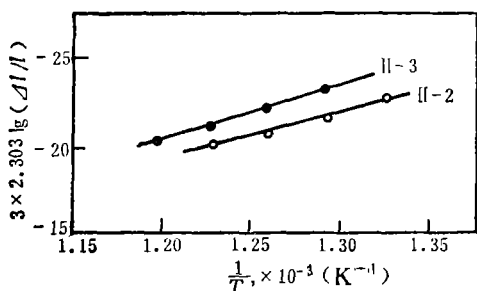


图 7 两种 $\text{Li}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系统玻璃的单位长度伸长率和温度的关系<sup>[21]</sup>

Fig.7 Relationship between the expansion and the temperature of two  $\text{Li}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  system glasses<sup>[21]</sup>

II-2— $E_f=52.9\text{kcal/mol}$ , II-3— $E_f=59.2\text{kcal/mol}$

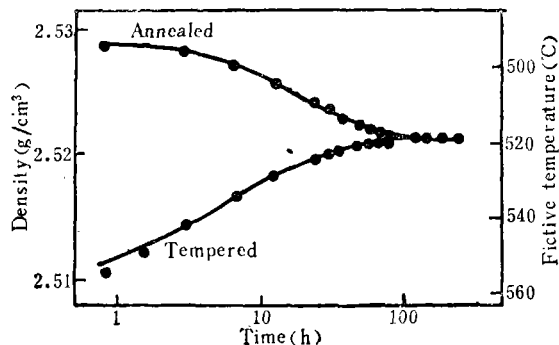


图 8 玻璃的室温密度、假想温度与 $520^\circ\text{C}$ 热处理时间的关系<sup>[5]</sup>

Fig.8 Plots of room-temperature density and fictive temperature of glass vs treatment time at  $520^\circ\text{C}$ <sup>[5]</sup>

当玻璃中具有过剩空位时, 质点平衡位置间的距离  $\delta$  增大, 几率  $W$  增大, 而质点移动到新平衡位置所必需克服的能量  $E$  反而减少, 这都使粘度减小。因此急冷玻璃具有较低的粘度。

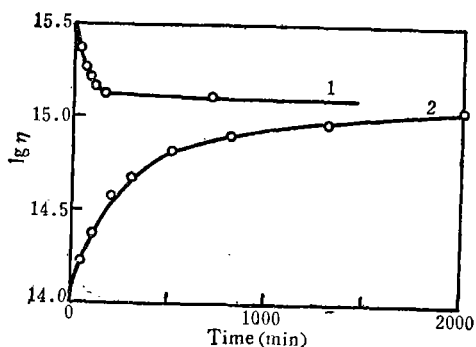


图 9 不同试样在 $486.7^\circ\text{C}$ 时的粘度-时间曲线<sup>[22]</sup>

Fig.9 Plots of viscosity vs time for two samples at  $486.7^\circ\text{C}$ <sup>[22]</sup>

1—Sample previously treated at  $477.8^\circ\text{C}$  for 64 h, 2—Newly drawn sample

在适当温度范围内, 急冷玻璃的空位浓度随保温时间的增加而减少, 所以粘度增加; 而对于退火玻璃, 空位浓度随保温时间的增加而增加, 所以粘度减小。最终两者都趋于同一的平衡空位浓度, 所以也趋于同一的粘度(图 9)。

4) 对于属于离子导电的玻璃, 玻璃中增加了空位即增加了离子迁移率, 也就增加了电导率, 因此急冷玻璃电导率比退火玻璃高些。急冷玻璃在某适当温度保温, 随着空位浓度不断减少而趋于平衡值, 电导减少并达到平衡。这与 J. T. Littleton<sup>[30]</sup> 与 Owen<sup>[20]</sup> 的实验结果也一致。

5) 关于玻璃硬度的实验结果, 同样也可以用空位来解释。R. W. Douglas<sup>[24]</sup> 认为玻璃的硬度与它在室温时的粘度有关。对于急冷玻璃由于含有较多的空位, 又具有较小的粘度, 也就具有较小的硬度。

6) L. C. Hoffmann<sup>[25]</sup> 等发现淬火玻璃在  $300^\circ\text{C}$  左右的内耗峰较退火玻璃为大(图 10)。李家治等<sup>[21]</sup> 认为这个峰是由硅氧原子团的玻璃网络空位的扩散所引起。如果接受这个看法, 就不难解释退火玻璃由于空位较少, 所以这个峰就很不明显。显然, 玻璃中存在的较多空位应该有利于碱金属离子的扩散, 因而所需的活化能就小。这就是由很多作者所发现但却没有解释的淬火玻璃的低温内耗峰的活化能小于退火玻璃的真正原因。

7) 在解释玻璃的强度问题时, Griffith 微裂纹已被沿用了几十年。人们一直在思考这



些微裂纹是如何产生的?人们总不满足Griffith所提出的这些微裂纹是玻璃本身所固有的这种说法。

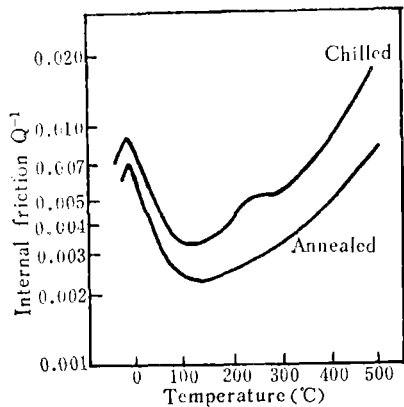


图 10  $\text{Na}_2\text{O-MgO-5SiO}_2$  玻璃急冷和退火试样的内耗-温度曲线<sup>[25]</sup>

Fig.10 Plots of internal friction vs temperature for chilled and annealed  $\text{Na}_2\text{O-MgO-5SiO}_2$  glass<sup>[25]</sup>

由玻璃中存在空位的观点看来,玻璃中总存在着空位,因而也总存在着微裂纹。急冷玻璃所保留的空位浓度大,但其尺寸小,由这些空位所产生的裂纹也就小,因而使断应力增大。当在热处理时,空位浓度虽减少(在 $T_g$ 点以下),但其尺寸可能增大。用晶体空位的术语来讲即是由空位结合成空位对或空位团,因而由它产生的裂纹也大,所以强度降低。

再者,玻璃网络空位缺陷随温度涨落的设想与前述的结构弛豫过程唯象理论的某些基本观点<sup>[11]</sup>也是相一致的。结构弛豫过程的唯象理论认为玻璃的结构变化具有两个特征:

(1) 结构变化是一个激活过程,从一种结构状态转变为另一种结构状态必须克服某个势垒。

(2) 结构变化是可逆的,平衡态的结构与温度具有单一的依从关系。

正如我们在前所分析的,空位在玻璃中的形成及其随温度的涨落也具有上述两个特征。

## 2. Мазурин的解释<sup>[1,2]</sup>

关于玻璃与玻璃熔体结构随温度的变化,Мазурин曾简略地提出几种可能的型式。如熔体的密度随温度的涨落、玻璃或玻璃熔体中的分相现象、原子配位数的变化、结构络合物的形成、极性共价键键角的变化等等。已经在吸收光谱实验中观察到 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 在磷酸盐玻璃中的配位状态(四配位与六配位)与玻璃热历史有关<sup>[26]</sup>。由此也容易联想到 $\text{B}^{3+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 等的配位状态也随玻璃热历史而异。支持这种设想的另一佐证是硼酸盐玻璃的 $\alpha_{sp}$ 总比相应硅酸盐玻璃的大得多。由于玻璃的分相现象而引起热历史对某微晶玻璃物理性质的强烈影响也为本文作者及合作者近年的工作所证实<sup>[27,28]</sup>。对于无定形硒,也已观察到环状结构和链状结构之间的相互转化<sup>[29]</sup>。

Мазурин虽提出了上述这些可能的结构变化型式,但并未具体讨论这些结构变化与实验观察到的物理性质变化间的直接联系。

最后我们还应当指出,实际玻璃结构随温度的变化是比较复杂的,很可能同时存在着几种不同的变化型式。因此上述所列举的几种机构并非互相排斥,而是相互补充的,也可能存在着其它的变化机构。同一玻璃不同性质的弛豫参数 $b_p$ 、 $\tau_p$ 之所以有不同,或许也与同时存在着几种结构变化型式有关。

## 参 考 文 献

- [1] G.V.Мазурин, "Стеклование и стабилизация неорганических стекол", Л., «Наука», 9 (1978).
- [2] G.V.Мазурин, *J.Non-Cryst.Solids*, 25[1-3]130 (1977).
- [3] A.Q.Tool, *J.Amer.Ceram.Soc.*, 29[9]240 (1946).
- [4] H.N.Ritland, *J.Amer.Ceram.Soc.*, 39[12]403 (1956).

- [5] H.N.Ritland, *J.Amer.Ceram.Soc.*, **37**, 370 (1954).
- [6] S.Spinner and A.Napolitano, *J.Res.NBS*, **70A**[2]147 (1966).
- [7] O.S.Narayananwamy, *J.Amer.Ceram.Soc.*, **54**[10]491 (1971).
- [8] С.М.Рехсон и А.В.Булаева и О.В.Мазурин, *Изв.АН СССР, Георг.мат.*, **7**[4]714 (1971).
- [9] S.M.Rekhsan and O.V.Mazurin, *J.Amer.Ceram.Soc.*, **57**[7]327 (1974).
- [10] О.В.Мазурин и Ю.К.Старцев, *Физика и химия стекла*, **3**[3]212 (1977).
- [11] V.P.Kluyev and O.V.Mazurin, Proc.of the 12th Inter. Congr. on Glass, Albuquerque, 1980, 117 (1980).
- [12] R.Gardon and O.S.Narayananwamy, *J.Amer.Ceram.Soc.*, **53**[7]380 (1970).
- [13] 陈学贤, 盛连根, 肖家宁等, 硅酸盐学报, **10**[4]386 (1982).
- [14] G.C.Das, M.B.Bever, D.G.Uhlman, et al., *J.Non-Cryst.Solids*, **7**, 251 (1972).
- [15] 田中一宜, 《Structural Changes and Memory Phenomena in Amorphous Chalcogenides》, 电子技术综合研究所, 35 (1977).
- [16] G.C.Das, N.S.Platakis and M.B.Baver, *J.Non-Cryst.Solids*, **15**[1]30 (1974).
- [17] S.A.Solin, *Phys.Rev.*, **B15**[4]2084 (1977).
- [18] 李家治, “热历史对玻璃物理性能影响的讨论”, 中国硅酸盐学会1964年玻璃专业会议论文。
- [19] J.M.Stevens, *Philips Res.Reports*, **11**, 115 (1956).
- [20] A.E.Owen, *Phys.Chem.Glasses*, **2**, 152 (1961).
- [21] 李家治, 骆杰耀, 陈惠民, 科学通报, **4**, 353 (1964).
- [22] H.R.Lillie, *J.Amer.Ceram.Soc.*, **16**, 619 (1933).
- [23] A.L.Zijlstra, *Phys.Chem.Glasses*, **4**, 143 (1963).
- [24] R.W.Douglas, *J.Soc.Glass Techn.*, **42**, 145 (1958).
- [25] L.C.Hoffmann and W.A.Weyl, *Glass Industry*, **38**, 81, (1957).
- [26] A.Panl, *J.Non-Cryst.Solids*, **15**[3]517 (1974).
- [27] 单瑛, 李家治, 邓泽群等, 硅酸盐学报, **9**[4]403 (1981).
- [28] 宝志琴, 李家治, 沈崇德, 硅酸盐学报, **9**[1]1 (1981).
- [29] R.B.Stephens, *J.Appl.Phys.*, **49**[12]5855 (1978).
- [30] J.T.Littleton, *J.Amer.Ceram.Soc.*, **19**, 243 (1936).

## STRUCTURAL RELAXATION IN GLASS

Li Jia-zhi    Chen Xue-xian    Sheng Lian-gen  
(Shanghai Institute of Ceramic, Academia, Sinica)

There are two respects in the investigation of structural relaxation in glass, namely process of structural relaxation, and physical interpretation of structural relaxation. In the present paper, a brief description of the behavior in the relaxation process is given, and some possible physical models for structural change are discussed.