

铝硅准二元玻璃硬度和抗碎裂性演化的结构起源

丁志松, 王兵兵, 王振涛, 乔 昂, 顾少轩, 陶海征

(武汉理工大学, 硅酸盐建筑材料国家重点实验室, 武汉 430070)

摘 要: 为探究准二元铝硅玻璃硬度和抗碎裂性随组分变化的结构起源, 采用激光加热气动悬浮技术, 制备了组分为 $x\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (100-x)\text{SiO}_2$ ($30 \leq x \leq 63$, 摩尔分数) 的系列玻璃样品。利用显微维氏硬度仪对玻璃的硬度、抗碎裂性进行了详细表征。结果表明: 随着 Al_2O_3 含量增加, 玻璃硬度逐渐升高, 于 $x=63$ 时硬度最大(8.94 GPa); 而玻璃的抗碎裂性随 Al_2O_3 含量的增加呈现非线性变化, 并于 $x=63$ 时出现最大的抗碎裂性(19.49 N)。结构解析发现: 随着 Al_2O_3 含量增加, 原子堆积密度和平均场键能密度的升高是导致玻璃硬度上升的原因; 存在分相的玻璃中相界面可有效提升玻璃的抗碎裂性能, 而单相均匀玻璃中 Al 含量的提升亦会明显提升玻璃的抗碎裂性, 这两者之间的协同和相互竞争是准二元铝硅体系玻璃抗碎裂性出现非线性变化的结构根源。莫来石相区组分的玻璃结构类似, 抗碎裂性未发生明显的变化。

关键词: 铝硅酸盐玻璃; 气动悬浮技术; 硬度; 抗碎裂性; 相界面

中图分类号: TQ171.1+1 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)04-0894-08

网络出版时间: 2022-03-22



Structural Origin of Hardness and Crack Resistance in Aluminosilicate Glass

DING Zhisong, WANG Bingbing, WANG Zhenao, QIAO Ang, GU Shaoxuan, TAO Haizheng

(State Key Laboratory of Silicate Materials for Architectures, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

Abstract: Utilizing a laser-heated aerodynamic levitation melting technique, we prepared a series of aluminosilicate glasses ($x\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (100-x)\text{SiO}_2$, $30 \leq x \leq 63$, in molar fraction). The Vickers hardness (H_V) and crack resistance (C_R) of the glasses were investigated by a micro-hardness Vicker tester. The results show that the hardness of those glasses increases gradually with the increase of Al_2O_3 content, and the maximum hardness is 8.94 GPa as $x=63$. However, the crack resistance of the glasses is nonlinear with the change of composition, and the maximum crack resistance is 19.49 N as $x=63$. According to the results of structural analysis, the increase of atomic packing density and mean-field bond energy density can be attributed to the hardness enhancement. The reduction of the phase interface can lead to the reduction of the crack resistance, while the increase of Al_2O_3 content in the glass can result in an increase in the crack resistance. The synergy and competition between the phase interface reduction and Al_2O_3 content increase can result in a nonlinear change of crack resistance. The crack resistance does not change significantly due to the similar structures of the glasses within the mullite phase region.

Keywords: aluminosilicate glass; aerodynamic levitation technology; hardness; crack resistance; phase interface

由于氧化物玻璃优越的光学、热学和化学性能, 被广泛应用于能源、电子和工程领域(如太阳能电池板、光纤和建筑玻璃)。作为玻璃科学和工艺的热点研究方向, 如何同时获得高硬度和高抗碎裂性的玻璃一直广受关注, 但这两种性质在大多数商业玻璃中通常是不相容的。兼具“硬”和“抗碎裂”力学特性

的高强度玻璃在许多技术领域广受青睐, 然而, 玻璃固有的脆性极大的限制了该类材料的应用范围。

除了表面物理和化学强化技术外, 通过成分设计提高氧化物玻璃的内在抗碎裂能力是提高玻璃抗碎裂性能的重要方法之一^[1]。二元 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 体系应用范围广泛, 深入理解该体系组分、结构和性能

收稿日期: 2021-12-01。 修订日期: 2021-12-29。

基金项目: 国家自然科学基金项目(52172007)。

第一作者: 丁志松(1996—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 陶海征(1973—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2021-12-01. Revised date: 2021-12-29.

First author: DING Zhisong (1996—), male, Master candidate.

E-mail: dingzhisong1996@163.com

Correspondent author: TAO Haizheng (1973—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: thz@whut.edu.cn

关系在高温陶瓷、稀土掺杂光纤放大器以及高性能玻璃开发等领域具有重要的技术意义^[2-4]。 Al_2O_3 - SiO_2 系统相图如图 1 所示^[2, 5-7], 明显在 Al_2O_3 含量为 7%~55% (摩尔分数) 之间存在亚稳不混溶区。在 7%~20% 和 35%~55% Al_2O_3 的成分区, 过冷熔体将以成核-生长机理逐渐分解为 2 种组成不同的液相; 在 20%~35% Al_2O_3 的成分区, 则以 Spinodal 机理逐渐分解为 2 种组分不同的液相。因此, Al_2O_3 - SiO_2 体系熔体冷却过程容易造成分相, 只有充分理解该体系的分相行为, 才能更好解析该体系玻璃力学性能随组分演化的结构起源。然而 Al_2O_3 - SiO_2 系统的熔融温度很高且玻璃热稳定性较差(在低于熔融温度的冷却过程中极易析晶), 很难在常规条件下(例如在制备大块玻璃的冷却速率下)形成玻璃^[8]。激光加热气动悬浮技术使材料在悬浮的状态下进行制备, 由于没有外界容器引入杂质造成非均匀形核, 可以获得极大过冷度的过冷熔体, 拓宽玻璃的形成区, 得到均匀透明的难熔氧化物玻璃。Gustavo 等^[9]利用气动悬浮技术制备了二元 Al_2O_3 - SiO_2 体系玻璃, 其中组成为 60 Al_2O_3 -40 SiO_2 的玻璃同时表现出极高的硬度和抗碎裂性能, 将 2 种力学特性很好的结合在一起; 然而该工作并未对硬度和抗碎裂性演化的结构起源给出明确的解析。

采用激光加热气动悬浮技术制备了系列 $x\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (100-x)\text{SiO}_2$ 玻璃。采用维氏显微硬度仪对玻璃的硬度和抗碎裂性进行了详细表征, 探索了硬度和抗碎裂性随组分的变化关系以及分相对玻璃力学性能的影响。该工作为兼具高硬度和高抗碎裂性玻璃的组分设计和优化提供了新的思路。

1 实验

1.1 配方设计原则

图 1 为 Al_2O_3 - SiO_2 系统不一致熔融相图。 Al_2O_3 - SiO_2 系统相图是研究硅酸盐材料的基本相图之一, 该相图内只有 1 个化合物 $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (莫来石, Mullite)。由于该系统的液相线温度比较高, 前人受制于高温实验技术困难, 在整个研究历史中先后发表了多种不同形式的相图, 这些相图的主要分歧是对莫来石性质认识的不同。

关于莫来石是否为一致熔融化合物, 进一步实验证明, 只有在使用高纯原料且相平衡实验是在密封条件下进行时, 莫来石是一致熔融化合物^[10]。由于 SiO_2 具有高温挥发性, 在非密封条件下长时间受到高温作用会引起 SiO_2 的挥发, 从而导致莫来石熔

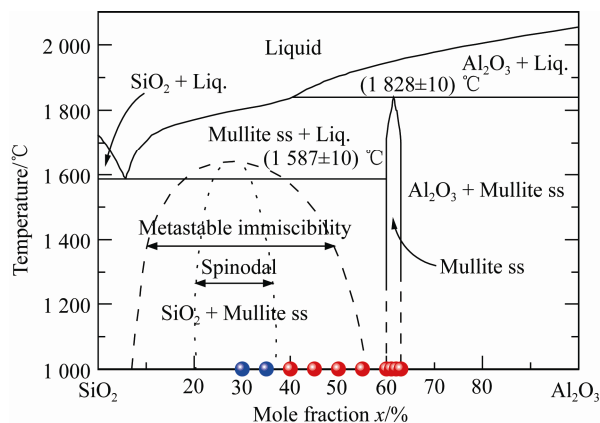


图 1 Al_2O_3 - SiO_2 伪二元体系相图^[2, 5-7]及本工作样品组成点(蓝点和红点)

Fig. 1 Phase diagram^[2, 5-7] of the Al_2O_3 - SiO_2 pseudo-binary system together with the compositions (blue and red points) investigated in this work

融前后的成分不一致; 而且在一般实验中, 很难保证严格密封条件和使用高纯原料, 因此莫来石大多以不一致熔融状态存在。另外, 在冷却过程中, Al_2O_3 的析晶能力很强, 这更加剧了莫来石的不一致熔融, 因此本实验采用了 Al_2O_3 - SiO_2 系统莫来石为不一致熔融化合物的相图。至于莫来石是否形成固溶体, 目前认为莫来石和刚玉之间能够形成固溶体, 但对固溶体的组成范围尚未完全统一, 一般认为 Al_2O_3 含量在 60%~63% 之间。因此, 本工作使用 Al_2O_3 - SiO_2 系统不一致熔融相图, 考虑到 Spinodal 分解区($x=30, 35$)、成核-生长亚稳不混溶区($x=40\sim55$)以及莫来石平衡相区($x=60\sim63$)中玻璃结构的复杂性, 将选取的组成点标于图中(蓝点和红点)。

1.2 样品制备

采用激光加热气动悬浮技术制备了系列组分为 $x\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (100-x)\text{SiO}_2$ 的玻璃样品, 样品组成见表 1。将氧化铝和二氧化硅粉末(分析纯, A.R.)分别按照摩尔比称取质量(共 2 g), 并在玛瑙研钵中研磨 20 min。将粉末倒入烧杯中并加入 10% (质量分数) 的聚乙烯醇水溶液共 50 mL, 室温下利用磁力搅拌器搅拌 3 h, 随后将烧杯中的混合物在 500 °C 焙烧 5 h 去除聚乙烯醇黏合剂, 得到均匀混合的配合料粉末; 将均匀混合的粉末用合肥科晶 YLJ-40T 台式电动压片机在 18 MPa 载荷下压制成直径 20 mm, 厚 2 mm 的圆片, 并在 1 000 °C 使用合肥科晶 KSL-1200X-J 高温炉烧结 3 h 得到具有一定密实度的铝硅玻璃前驱体。敲碎圆片并选取其中质量为 20~25 mg 的前驱体置于气动悬浮炉的喷嘴, 通入氧气使样品悬浮, 打开激光器并调节加热功率和气体流速至样品完全

表 1 $x\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (100-x)\text{SiO}_2$ 玻璃的名义组成和实际化学组成、维氏硬度 H_V 、抗碎裂性 C_R 和密度 ρ Table 1 Nominal and analyzed composition, Vickers hardness (H_V), crack resistance (C_R), and density (ρ) of $x\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (100-x)\text{SiO}_2$ glasses

Nominal $x\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (100-x)\text{SiO}_2$	Mole fraction/%		H_V/GPa	C_R/N	$\rho/(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$
	Al_2O_3	SiO_2			
30	30.06	69.94	7.62	11.98	2.53
35	35.10	64.90	7.65	9.05	2.56
40	39.95	60.05	7.94	7.84	2.62
45	45.03	54.97	7.99	8.35	2.66
50	50.04	49.96	8.38	9.80	2.69
55	54.92	45.08	8.55	11.22	2.77
60	60.12	39.88	8.73	19.07	2.82
61	60.98	39.02	8.82	19.37	2.83
62	62.04	37.96	8.94	19.00	2.83
63	63.09	36.91	8.94	19.49	2.83

熔融且稳定悬浮。在此状态下稳定保持 10 s 关闭激光, 使样品在熔融状态下迅速冷却, 得到球状玻璃样品。

1.3 测试表征

采用 X 射线荧光光谱仪(Zetium 型, 荷兰)对玻璃样品进行元素的定量分析, 相对误差在 0.05% 以内。待测玻璃小球粉碎并研磨至粒度大于 200 目, 在 105 °C 条件下烘干 2 h。

采用显微维氏硬度仪(Q10+QENSS 型, 奥地利)对玻璃样品的硬度 H_V 以及 C_R 进行测试。其中, 硬度值在 1.96 N 载荷下停留 10 s 得到, 取 10 次测量平均值, 标准偏差在 ± 0.05 GPa 以内。硬度具体数值由式(1)计算得到:

$$H_V = \frac{2P \sin \frac{\alpha}{2}}{d^2} \quad (1)$$

式中: P 为测试所用载荷的大小, N; d 为压痕对角线的长度(mm); α 为压头相对面的夹角(°), 所用压头夹角为 136°。

与断裂韧性不同(材料抵抗裂纹扩展的能力), 抗碎裂性指的是材料抵抗裂纹萌生的能力。玻璃碎裂概率是通过计算不同载荷下压痕 4 个角碎裂的个数与总压痕角数的比值得到, 每个载荷下进行 20 次测试以确保数据的统计特征。根据玻璃碎裂概率随载荷的变化散点图, 采用 Weibull 概率分布函数进行拟合, 定义碎裂概率为 50% 时所对应的载荷为玻璃 C_R 的数值。

采用 Archimedes 排水法测量样品的密度, 每个组成测量 5 次, 误差在 ± 0.01 g/cm³ 以内。

2 结果与讨论

利用激光加热气动悬浮技术, 得到了系列组成

为 $x\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (100-x)\text{SiO}_2$ 的样品。所有的样品均为均匀透明的小球, 表明光滑, 直径为 2~3 mm。

2.1 硬度

图 2 为 $x\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (100-x)\text{SiO}_2$ 玻璃维氏硬度 H_V 随载荷的变化关系。插图为 40Al₂O₃·60SiO₂ 玻璃在 9.80 N 荷载下停留 10 s 得到的压痕显微光学照片。

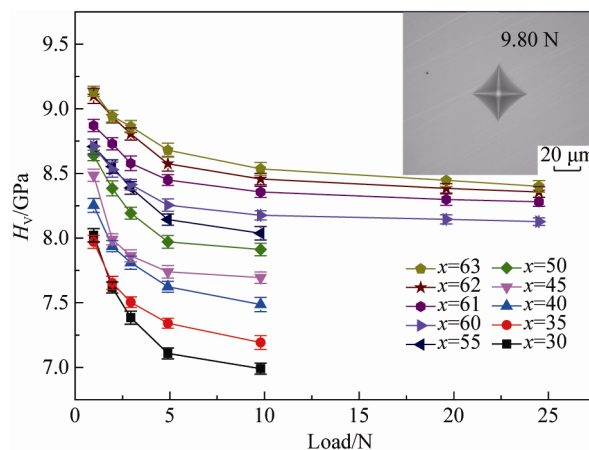


图 2 $x\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (100-x)\text{SiO}_2$ 玻璃 H_V 随载荷的变化关系
Fig. 2 Load dependence of H_V for the $x\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (100-x)\text{SiO}_2$ aluminosilicate glasses

从图 2 可以看出, 在较低载荷范围内, 即小于 9.80 N 时, 玻璃并未出现裂纹, 维氏硬度随载荷的增加而急剧下降。在较高的载荷范围内, 即大于 9.80 N 时, Al_2O_3 含量低于 60 % 的玻璃出现裂纹, 玻璃发生碎裂; Al_2O_3 含量高于 60 % 的玻璃硬度随载荷的增加逐渐趋于一个稳定值。图中曲线的变化规律意味着所有的玻璃样品均表现出压痕尺寸效应 (ISE)^[11-13]。压痕尺寸效应 (ISE) 是指硬度值随压痕载荷的增加而变化的现象, 为了能够直观的描述材料

的压痕尺寸效应, 许多学者研究了荷载 P 和压痕对角线长度 d 之间的关系, 其中描述压痕尺寸效应经典的函数是 Meyer 方程。Meyer 提出的经验关系如式(2)所示:

$$P = Ad^n \quad (2)$$

式中: P 为施加压痕载荷的大小, N; d 为压痕对角线长度, μm ; A 和 n 为从试验数据中拟合得到的数据, A 为常数, n 为 Meyer 经验指数, 用于量化 ISE^[14]。当 $n=2$ 时, 没有压痕尺寸效应出现; 当 $n<2$ 时, 出现压痕尺寸效应, 即硬度值随载荷的增加而减小; 当 $n>2$ 时, 出现逆压痕尺寸效应, 即硬度值随载荷的增加而增大^[15]。

为了量化 n 值, 对式(2)中的荷载 P 和压痕对角线长度 d 进行拟合。图 3 为对 $x\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (100-x)\text{SiO}_2$ 玻璃 $\ln P - \ln d$ 进行线性拟合^[16]得到的直线, 其斜率即为 Meyer 经验指数, 所得数据均列于表 2。从表 2 可以看出, 所有样品的 Meyer 经验指数 n 均小于 2, 玻璃表现出图 2 所示的压痕尺寸效应, 即随着载

荷的增加, 玻璃的硬度先急剧降低后逐渐趋于一个定值。另外, 随着 Al_2O_3 含量的增加, n 值呈现逐渐增大的趋势, 表现为图 2 中压痕尺寸效应的影响逐渐减小。

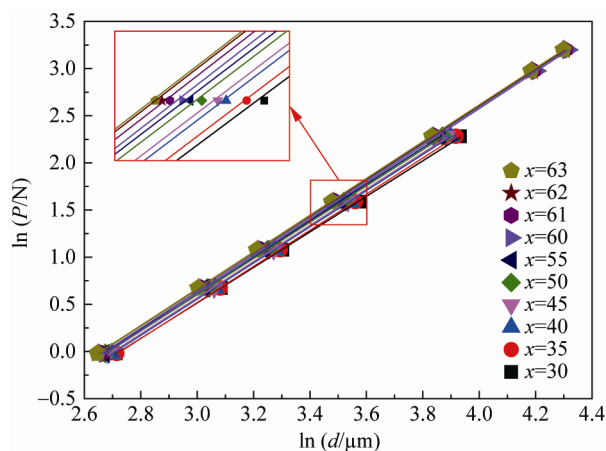


图 3 $x\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (100-x)\text{SiO}_2$ 玻璃 $\ln P$ 和 $\ln d$ 的拟合曲线
Fig. 3 Fitting curves of $\ln P$ and $\ln d$ for $x\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (100-x)\text{SiO}_2$ glass

表 2 $x\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (100-x)\text{SiO}_2$ 玻璃 Meyer 经验指数 n
Table 2 Meyer empirical index n of $x\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (100-x)\text{SiO}_2$ glasses

x	30	35	40	45	50	55	60	61	62	63
n	1.88	1.91	1.92	1.92	1.92	1.93	1.96	1.96	1.95	1.95

图 4 为 $x\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (100-x)\text{SiO}_2$ 玻璃的 H_V 、原子堆积密度(C_g)和平均场键能密度($\langle U_0/V_0 \rangle$)随组分的变化图, 虚线展示出其变化的趋势。选取载荷为 1.96 N 下的硬度数值进行比较, 可以看出, 随着 Al_2O_3 含量的增加, 玻璃的硬度数值逐渐增大, 从 7.62 GPa 增加至 8.94 GPa。

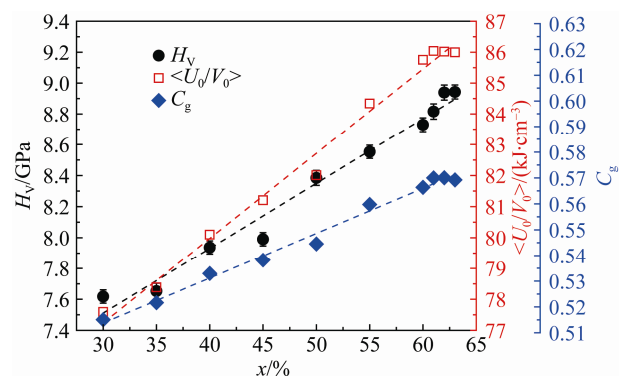


图 4 $x\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (100-x)\text{SiO}_2$ 玻璃的 H_V 、 C_g 和 $\langle U_0/V_0 \rangle$ 与组成的关系

Fig. 4 Composition dependence of the H_V , the atomic packing density (C_g) and the mean-field bond energy density ($\langle U_0/V_0 \rangle$) for the $x\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (100-x)\text{SiO}_2$ aluminosilicate glasses

首先考虑平均键能在玻璃硬度变化过程中的影响。四配位 Si—O 键能为 443 kJ/mol; Al—O 键能在铝处于四配位时为 330~422 kJ/mol, 铝处于六配位时则为 220~280 kJ/mol, 而铝处于五配位时 Al—O 键能比四配位的 Al—O 键能小约 20 kJ/mol^[17]。铝处于四、五和六配位时, Al—O 键的键能都低于 Si—O 键的键能, 随着 Al_2O_3 含量的增加, Al—O 键的数量逐渐增加而 Si—O 键的数量逐渐减少, 平均键能降低, 硬度降低, 这与实验结果不符, 所以不能单纯考虑平均键能的影响。因此, 进一步考虑 $\langle U_0/V_0 \rangle$ 的影响。根据各组分 i 的摩尔解离焓 $\Delta H_{a,i}$, 通过线性混合估算了玻璃的平均场键能密度^[18-19], 即单位体积内玻璃的键能。具体如式(3)所示:

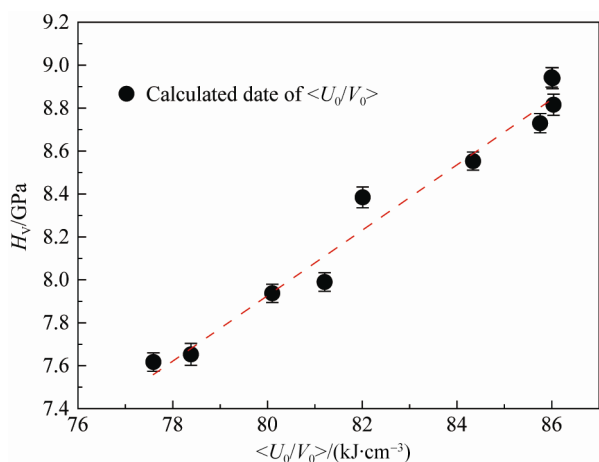
$$\langle \frac{U_0}{V_0} \rangle = \frac{\sum f_i \Delta H_{a,i}}{\sum f_i M_i / \rho} \quad (3)$$

式中: ρ 为密度, g/cm^3 ; f_i 为第 i 个组分 A_xB_y 的摩尔分数; M_i 为第 i 个组分 A_xB_y 的摩尔质量; $\Delta H_{a,i}$ 为第 i 个组分 A_xB_y 的摩尔解离焓, kJ/mol。 $\Delta H_{a,i}$ 的值是由组分 A_xB_y 使用 Born-Haber 循环获得的标准摩尔生成焓 ΔH_f 估算得到^[20], 计算公式如式(4)所示:

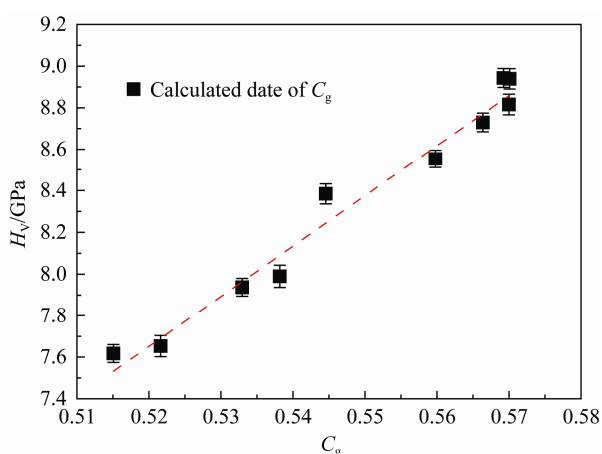
$$\Delta H_{a,i} = x\Delta H_f(A, \text{gas}) + y\Delta H_f(B, \text{gas}) - \Delta H_f(A_x B_y, \text{solid}) \quad (4)$$

其中: $\text{Al}(\text{g})$ 、 $\text{Si}(\text{g})$ 和 $\text{O}(\text{g})$ 的摩尔生成焓分别为 326.352、455.638 kJ/mol 和 249.169 kJ/mol, $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$ 和 $\text{SiO}_2(\text{s})$ 的摩尔生成焓分别为 -1 675.274 kJ/mol 和 -910.940 kJ/mol。

由图 4 可见, 随着 Al_2O_3 含量的增加, 玻璃的平均场键能密度逐渐增大。虽然 $\langle U_0/V_0 \rangle$ 提供了一种平均场键能密度的定量计算方法, 但在玻璃材料中它忽略了结构周期性的固有缺失和发生在更长尺度(1~3 nm)内键能密度波动的存在^[19], 因此更加注重其数值的相对比较。由图 5a 可见, $\langle U_0/V_0 \rangle$ 的增大反应为玻璃单位体积内的键能增加, 硬度增加。



(a)



(b)

图 5 $x\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (100-x)\text{SiO}_2$ 玻璃维氏硬度(a)随 $\langle U_0/V_0 \rangle$ 的变化; (b)随 C_g 的变化

Fig. 5 Vickers hardness dependence of the $\langle U_0/V_0 \rangle$ and C_g for the $x\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (100-x)\text{SiO}_2$ aluminosilicate glasses

另一方面, 玻璃样品的原子堆积密度也是影响玻璃硬度的因素。原子堆积密度 C_g 定义为离子所占有的最小理论体积与玻璃相应的有效体积之比, 即 1 mol 玻璃体积中全部原子所占的体积, 表示玻璃内部原子堆积的紧密程度。原子堆积密度的函数关系^[9]如下:

$$C_g = \frac{\rho \cdot \sum (x_i \cdot V_i)}{M} \quad (5)$$

式中: ρ 为室温下测得的密度, g/cm^3 ; x_i 为氧化物 i 所占的摩尔分数; V_i 为氧化物 i 的离子体积; M 为玻璃的分子质量, g/mol 。其中 V_i 由式(6)计算得到

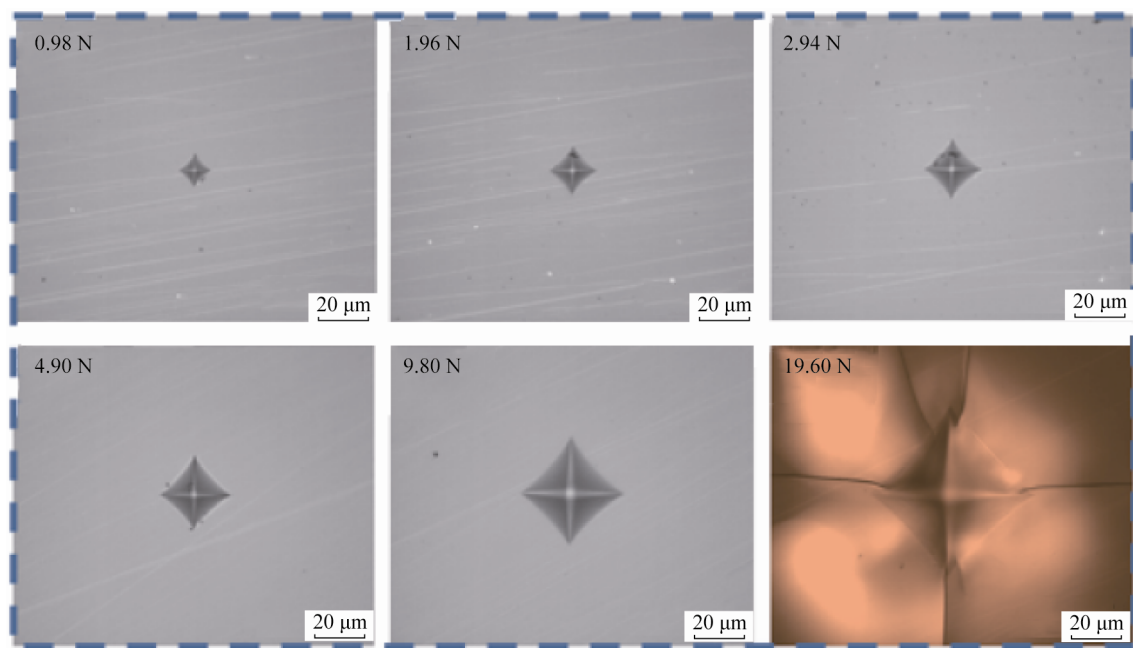
$$V_i = \frac{4}{3} \pi (mr_A^3 + nr_O^3) \cdot N_A \quad (6)$$

式中: m 和 n 分别为氧化物 A_mO_n 中 A 原子和 O 原子的数量; r_A 为阳离子半径, r_O 为氧离子半径; N_A 为 Avogadro 常数。计算过程中, 假定 Si^{4+} 和 O^{2-} 的配位数分别为 4 和 2; Al^{3+} 根据分子动力学(MD)模拟^[21]得到的配位数分别为 4、5 和 6。

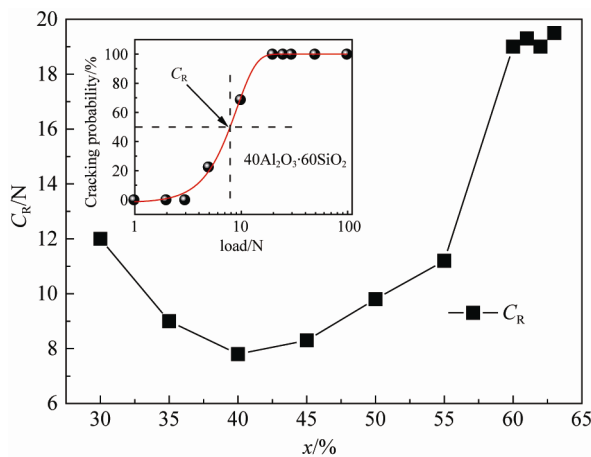
根据式(5)和式(6)得到的 C_g 结果如图 4 所示。随着 Al_2O_3 含量的增加, 玻璃样品的原子堆积密度逐渐增加。由图 5b 可见, C_g 的增大表现为玻璃样品单位体积内可压缩的自由体积变小, 硬度增加。结合先前关于平均场键能密度的讨论, 两者共同作用导致玻璃样品的硬度随 Al_2O_3 含量增加而增大。

2.2 抗碎裂性

图 6a 为 $40\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 60\text{SiO}_2$ 玻璃的维氏压痕显微光学照片。其中灰色阴影照片表示没有裂纹产生, 棕色阴影照片表示有裂纹出现(为明确区分碎裂与不碎裂的情况, 后期对碎裂玻璃的照片添加了棕色阴影), 每张照片代表超过 50% 情况的压痕。由图 6a 可见, 随着施加载荷的增加, 在玻璃表面留下的压痕尺寸逐渐增大, 直至载荷为 19.60 N 时, 超过 50% 的压痕在玻璃表面出现裂纹。图 6b 为 $x\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (100-x)\text{SiO}_2$ 玻璃抗碎裂性随载荷的变化关系曲线。内插图 of 抗碎裂性 C_R 的定义, 以 $40\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 60\text{SiO}_2$ 玻璃为例, 各个数据点是实测各载荷下的碎裂概率, 采用 Weibull 函数拟合碎裂的概率, 得到碎裂概率曲线。由图 6 可以看出, 随着 Al_2O_3 含量的增加, 玻璃的抗碎裂性 C_R 由 $x=30$ 的 11.98 N 降低至 $x=40$ 的最小值, 为 7.84 N; 当 Al_2O_3 含量继续增加, C_R 则缓慢单调增加至 $x=55$ 的 11.22 N, 然后迅速增加至 $x=60$ 的 19.07 N; 当 Al_2O_3 含量在 60%~63% 之间时, 玻璃 C_R 维持 19 N 左右没有明显的变化。



(a)



(b)

Brown-shaded photographs indicate the cracked samples while the gray-shaded ones show the non-cracked ones. Each indentation imprint represents more than 50% of the indentations. The definition of C_R , taking the $40\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 60\text{SiO}_2$ glass as an example, is shown in the inset. Cracking probability curves were obtained by fitting the cracking probabilities using a certain Weibull function. Take the load corresponding to 50% probability of cracking as the C_R value.

图 6 $40\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 60\text{SiO}_2$ 玻璃的维氏压痕显微光学照片(a)及 $x\text{Al}_2\text{O}_3\cdot (100-x)\text{SiO}_2$ 玻璃的 C_R

Fig. 6 Vickers indentation imprints of the $40\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 60\text{SiO}_2$ aluminosilicate glass and C_R for the $x\text{Al}_2\text{O}_3\cdot (100-x)\text{SiO}_2$ aluminosilicate glasses

由图 1 可见, 在 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ 准二元体系相图中存在亚稳分相区, Macdowell^[2]通过电子显微镜也清楚地观察到 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ 玻璃中的不混溶现象, Liao 等^[21]利用扫描透射电子显微镜(STEM)中的电子能量损失谱(EELS)记录了相分离铝硅玻璃中富 Al 区和富 Si 区的振动光谱, 进一步证明了玻璃中相分离现象的存在, 而 $x=30$ 和 35 两个组成点恰好落在其中的斯宾纳多分解(Spinodal)的不稳区中。当高温熔体在快速冷却过程中穿过亚稳不混溶区时, 可能会

有部分熔体发生相分离, 位于其中斯宾纳多分解区的组成会分离成富 Si 相和富 Al 相, 这两相的初始分离组分差异比较小且没有清晰的相界面。 $x=30$ 的组成点近似处于斯宾纳多分解的中心区, 因而其发生相分离的富 Si 相和富 Al 相两者的比例近似相等且互相“交错咬合”, 这就在玻璃内部产生了众多的相界面^[21]。当外部施加载荷时, 裂纹萌生和扩展在相界面处的阻力增大, 裂纹偏转耗散掉部分多余的能量从而使得玻璃裂纹产生和扩展的概率降低, 抗

碎裂性提升^[22]。 $x=35$ 的组成偏离斯宾纳多分解的中心点, 玻璃内部富 Al 相的含量多于富 Si 相, 使得两相的界面减少, 裂纹在相界面处扩展受到阻力的概率比 $x=30$ 低, 这就使得玻璃抗碎裂性降低。另一方面, 大量研究表明, 随着玻璃中 Al 的含量逐渐增加, 形成的单相均匀玻璃抗碎裂性会逐步提升^[23]。但在斯宾纳多分解区中的组分, 相界面增加对抗碎裂性的影响要强于玻璃中 Al 的作用, 在这两者作用的协同和相互竞争下最终导致该范围内玻璃的抗碎裂性降低。

组成点脱离斯宾纳多分解的不稳区后, 处于以成核-生长机理分解为两种组成不同液相的亚稳区。由图 1 可知, 当固定组成的熔体冷却过程中进入成核-生长相变的亚稳区后, 会在母相内出现富 Al 的球形新相颗粒, 随着富 Al 相颗粒的增多和长大, 剩余母相组成会逐渐向富 Si 方向移动, 当富 Si 相进入到斯宾纳多分解的不稳区后即按照其分相方式形成最终的富 Si 相和富 Al 相。随着 x 的增大, 熔体中 Al 的含量增加, 冷却过程中出现富 Al 的新相颗粒后剩余母相的 Al 含量相应随之增加, 使得玻璃的抗碎裂性能提高。此时, 玻璃内部相界面虽然略微减少, 但玻璃中 Al 提升抗碎裂性的效果更加明显, 两者的综合作用和竞争使得当 $40 \leq x < 60$ 时, 玻璃的抗碎裂性随 Al_2O_3 含量的增加而增大。继续增加 Al_2O_3 的含量, 即 $60 \leq x \leq 63$ 时, 玻璃抗碎裂性没有发生明显的变化。由图 1 分析可知, 把莫来石看作不一致熔化合物, 而且莫来石和刚玉之间能够形成有限固溶体, 固溶体的组成范围即 Al_2O_3 含量在 60%~63% 之间。因此, 在这个组成范围内玻璃的结构是类似的, 导致抗碎裂性不发生明显变化。

3 结论

1) 随着 Al_2O_3 含量的增加, 玻璃的硬度逐渐增加; 当 $x=63$ 时, 玻璃具有最大硬度, 为 8.94 GPa, 这主要是因为 Al_2O_3 的引入增大了玻璃的原子堆积密度和平均场键能密度。

2) 随着 Al_2O_3 含量的增加, 玻璃的抗碎裂性先减小后增大, 最后趋于稳定。 $x=40$ 时出现最小值, 为 7.84 N; $x=63$ 时抗碎裂性出现最大值, 为 19.49 N。基于相图的玻璃结构解析发现, 单相均匀玻璃中 Al 含量变化和分相玻璃中相界面数量变化对玻璃抗碎裂性影响的相互竞争, 是该准二元铝硅玻璃体系抗碎裂性随组分变化出现上述非线性变化的结构根源。

3) $60 \leq x \leq 63$ 时组成位于莫来石平衡相区, 玻璃整体结构类似, 因此抗碎裂性不发生明显的变化。

参考文献:

- [1] LUO J, VARGHEESE K D, TANDIA A, et al. Structural origin of intrinsic ductility in binary aluminosilicate glasses[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2016, 452: 297–306.
- [2] MACDOWELL J F, BWALL G H. Immiscibility and crystallization in Al_2O_3 - SiO_2 glasses[J]. *J Am Ceram Soc*, 1969(1): 17–25.
- [3] CHEN Z F, ZHU X R, LIU Z L, et al. Microstructure and mullitization of aluminosilicate matrix in Nextel 720/aluminosilicate composites prepared by LPCVI at 550 °C[J]. *Ceram Int*, 2006, 32(6): 687–690.
- [4] WEBER R, SEN S, YOUNGMAN R E, et al. Structure of high alumina content Al_2O_3 - SiO_2 composition glasses[J]. *J Phys Chem B*, 2008, 112(51): 16726–16733.
- [5] ARAMAKI S, ROY R. Revised phase diagram for the system Al_2O_3 - SiO_2 [J]. *J Am Ceram Soc*, 1962, 45(5): 229–242.
- [6] AKSAY I A, PASK J A. Stable and metastable equilibria in the system SiO_2 - Al_2O_3 [J]. *J Am Ceram Soc*, 1975, 58(11/12): 507–512.
- [7] RISBUD S H, PASK J A. Calculated thermodynamic data and metastable immiscibility in the system SiO_2 - Al_2O_3 [J]. *J Am Ceram Soc*, 1977(9/10): 418–424.
- [8] LIU S J, BOFFA V, YANG D L, et al. Clarifying the gel-to-glass transformation in Al_2O_3 - SiO_2 systems[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2018, 492: 77–83.
- [9] ROSALES-SOSA G A, MASUNO A, HIGO Y, et al. Crack-resistant Al_2O_3 - SiO_2 glasses[J]. *Sci Rep*, 2016, 6: 23620.
- [10] 张联盟, 黄学辉, 宋晓岚. 材料科学基础[M]. 2 版. 武汉: 武汉理工大学出版社, 2008: 277–279.
- [11] MA X L, HIGGINS W, LIANG Z Y, et al. Exploring the origins of the indentation size effect at submicron scales[J]. *P Natl Acad Sci USA*, 2021, 118(30): e2025657118.
- [12] SHAN Z T, ZHANG Y F, LIU S J, et al. Mixed-alkali effect on hardness and indentation-loading behavior of a borate glass system[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2020, 548: 120314.
- [13] SMEDSKJAER M M. Indentation size effect and the plastic compressibility of glass[J]. *Appl Phys Lett*, 2014, 104(25): 251906.
- [14] GONG J H, WU J J, GUAN Z D. Examination of the indentation size effect in low-load vickers hardness testing of ceramics[J]. *J Eur Ceram Soc*, 1999, 19: 2625–2631.
- [15] ROY T K. Assessing hardness and fracture toughness in sintered zinc oxide ceramics through indentation technique[J]. *Mater Sci Eng A*, 2015, 640: 267–274.
- [16] RAO X S, ZHANG F H, LUO X C, et al. Characterization of hardness, elastic modulus and fracture toughness of RB-SiC ceramics at elevated temperature by Vickers test[J]. *Mater Sci Eng A*, 2019, 744: 426–435.
- [17] SHI C J. Corrosion of glasses and expansion mechanism of concrete containing waste glasses as aggregates[J]. *J Mater Civ Eng*, 2009, 21(10): 529–534.
- [18] ROUXEL T. Elastic properties and short-to medium-range order in glasses[J]. *J Am Ceram Soc*, 90(10): 3019–3039.
- [19] SAWAMURA S, WONDRAKZEK L. Scratch hardness of glass[J]. *Phys Rev Mater*, 2018, 2(9): 092601(R).
- [20] INABA S, FUJINO S, MORINAGA K. Young's modulus and compositional parameters of oxide glasses[J]. *J Am Ceram Soc*, 1999,

82(12): 3501–3507.

- [21] LIOA K, HARUTA M, MASUNO A, et al. Real-space mapping of oxygen coordination in phase-separated aluminosilicate glass: implication for glass stability[J]. ACS Appl Nano Mater, 2020, 3(6): 5053–5060.

- [22] INAGE K, AKATSUKA K, IWASAKI K, et al. Effect of crystallinity

and microstructure on mechanical properties of $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glass toughened by precipitation of hexagonal $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ crystals[J]. J Non-Cryst Solids, 2020, 534: 119948.

- [23] FRANKBERG E J, KALIKKA J, FERRÉ F G. Highly ductile amorphous oxide at room temperature and high strain rate[J]. Science, 2019, 366: 864–869.

※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※

丁志松，武汉理工大学硕士研究生。主要从事氧化物玻璃力学性能方面的研究。



陶海征，武汉理工大学教授、博士研究生导师。多年来聚焦“玻璃非晶态材料”，主要针对玻璃组分设计、玻璃形成过程热-动力学和玻璃物性评测仪器开发等方面进行了系统的探索，已发表 SCI 论文 200 多篇；获授权发明专利 30 多件；其中，“长波红外玻璃的组分设计和可控制备方法”于 2020 年获中国建筑材料联合会·中国硅酸盐学会科学技术奖(基础研究类)一等奖。