

碱土替换铝硅酸盐玻璃硬度和玻璃转变温度反向演化的结构起源

王振涛, 顾少轩, 丁志松, 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: 为探究过铝区碱土铝硅酸盐玻璃随碱土离子替换硬度(H_V)和玻璃转变温度(T_g)的演化规律及结构起源, 采用激光加热气动悬浮技术, 制备了摩尔组成为 $x\text{RO} \cdot (49-x)\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 51\text{SiO}_2$ ($x=0\sim 16$; $\text{R}=\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) 的系列碱土铝硅酸盐玻璃样品。采用显微维氏硬度计、差示扫描量热法(DSC)分别对样品的维氏硬度(H_V)和玻璃转变温度(T_g)进行了表征。结果表明: RO 含量固定, 随着 R^{2+} 场强变大, 玻璃的 H_V 升高, T_g 下降; RO 种类固定, 随着 RO 对 Al_2O_3 替换量的增加, 玻璃的 H_V 和 T_g 均下降, $49\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 51\text{SiO}_2$ 玻璃具有最高的 H_V (8.26 GPa) 和最高的 T_g (941 $^{\circ}\text{C}$)。结构解析发现: 玻璃网络骨架的堆积密度、平均键能、键能密度以及作为电荷平衡体的填隙离子对玻璃 H_V 和 T_g 提升或削弱的相互竞争和协同作用, 是玻璃的 H_V 和 T_g 随 R^{2+} 的场强变化呈现反向演化、随 RO 对 Al_2O_3 替换呈现同向演化的结构根源。

关键词: 铝硅酸盐玻璃; 过铝区; 玻璃转变温度; 硬度; 电荷平衡体; 场强; 堆积密度

中图分类号: TQ171.1+1 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)04-0879-07

网络出版时间: 2022-03-22



Atomic-Scale Structural Origin of Reverse Relationship Between Hardness and Glass Transition Temperature of Peraluminous Aluminosilicate Glasses with Alkaline Earth Ions

WANG Zhentao, GU Shaoxuan, DING Zhisong, TAO Haizheng

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

Abstract: To investigate the atomic-scale structural origin of the Vickers hardness (H_V) and glass transition temperature (T_g) of peraluminous aluminosilicate glasses with alkaline earth ions, we prepared a series of $x\text{RO} \cdot (49-x)\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 51\text{SiO}_2$ ($x=0.0\sim 16.0$, in mole fraction; $\text{R}=\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) alkaline earth aluminosilicate glassy samples. H_V and T_g were characterized by Vickers micro-hardness test and differential scanning calorimetry (DSC). The results show that H_V increases, while T_g decreases with the increase of R^{2+} field strength at a fixed RO content. At a certain type of RO, H_V and T_g decrease simultaneously with the gradual substitution of Al_2O_3 by RO. $49\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 51\text{SiO}_2$ glass has the maximum H_V (i.e., 8.26 GPa) and T_g (i.e., 941 $^{\circ}\text{C}$). According to the structural analysis, the interactions between the competition and synergism among the packing density, average bond energy, bond energy density of glass network skeleton ions and the interstitial ions as a charge balancer are a main atomic-scale structural origin, thus leading to the reverse evolution of H_V and T_g with the increase of field strength of substituted R^{2+} and the similar change with the substitution of RO for Al_2O_3 in peraluminous aluminosilicate glasses.

Keywords: aluminosilicate glass; peraluminous field; glass transition temperature; hardness; charge balancer; field strength; packing density

铝硅酸盐玻璃具有硬度高、抗划痕能力好等优点, 广泛应用于汽车、电子显示等领域。研究表明, 铝硅酸盐玻璃的硬度会随着铝含量的提高而提高^[1-2]。然而高铝含量的玻璃, 尤其是在过铝区($\text{R}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$

摩尔比小于 1 或 $\text{RO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比小于 1)^[3-4], 往往存在原料熔融温度高、黏度大的问题, 这将提高其生产成本, 限制其应用。为此, 人们对过铝玻璃的组成、结构、性能进行了广泛而深入的研究和探索。

收稿日期: 2021-12-12。 修订日期: 2022-01-03。

基金项目: 国家自然科学基金项目(52172007)。

第一作者: 王振涛(1997—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 陶海征(1973—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2021-12-12. Revised date: 2022-01-03.

First author: WANG Zhentao (1997—), male, Master candidate.

E-mail: 18875195524@163.com

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

E-mail: thz@whut.edu.cn

研究表明^[5-7], 过铝区铝硅酸盐玻璃体系中, 由于形成网络的铝氧四面体 $[\text{AlO}_4]$ 带负电, 除了碱金属离子(R^+)和碱土金属离子(R^{2+})起着电荷平衡体的作用外, 还有部分高配位的 Al^{3+} 会作为电荷平衡体存在。Mysen 和 Seifert 等^[4, 8]通过研究 $\text{SiO}_2\text{--NaAlO}_2\text{--SiO}_2\text{--CaAl}_2\text{O}_4$ 、 $\text{SiO}_2\text{--MgAl}_2\text{O}_4$ 三个玻璃体系的 Raman 光谱发现: 玻璃结构呈三维网络连接, Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 起着平衡 $[\text{AlO}_4]$ 中剩余负电荷的作用。Neuvill 等^[7, 9]通过 ^{27}Al 的核磁共振谱研究了 $\text{CaO--Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ 和 $\text{MgO--Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ 玻璃体系中 Al^{3+} 的配位变化, 发现组成位于过铝区的玻璃体系, 含 Mg 玻璃中高配位 Al^{3+} 的含量总是高于含 Ca 玻璃, 这源于 R^{2+} 场强的不同。Smedskjaer 等^[10]通过 ^{27}Al 的核磁共振谱发现: 在 $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--Na}_2\text{O--RO}$ ($\text{R}=\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Zn}$) 玻璃体系中, 随着 R^{2+} 场强的增加, 高配位 Al^{3+} 的含量提高。

目前, 组成位于过铝区的单一碱土铝硅酸盐玻璃的结构已经被详细的报道, 然而随着碱土金属离子的替换, 玻璃转变温度和硬度等性能的演化规律以及发生演化的结构起源尚不明晰。本工作采用 CO_2 激光加热气动悬浮技术制备了系列摩尔组成为 $x\text{RO}\cdot(49-x)\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 51\text{SiO}_2$ ($x=0.0\sim 16.0$; $\text{R}=\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) 的碱土铝硅酸盐玻璃, 并采用显微维氏硬度仪和差示扫描量热法分别对该系列玻璃的硬度和玻璃转变温度进行了表征, 深入探究了过铝区碱土铝硅酸盐玻璃的硬度和玻璃转变温度演化的结构起源, 对过铝玻璃的制备具有重要的实际指导意义。

1 实验

1.1 样品制备

以碱土金属氧化物对应的碳酸盐、氧化铝以及二氧化硅粉末(分析纯)为原料, 分别按照摩尔组成 $x\text{RO}\cdot(49-x)\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 51\text{SiO}_2$ ($x=0, 2.5, 5.0, 7.5, 11.0, 16.0$) 称取原料, 总质量为 2 g, 加入 50 mL 聚乙烯醇水溶液(10%, 质量分数), 在室温下利用磁力搅拌器搅拌 3 h 使原料混合均匀。混合料在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 保温 5 h 除去聚乙烯醇水溶液后, 取出块状混合物并研磨成粉末, 利用压片机(YLJ-40T)将粉末在 18 MPa 下压制直径约 15 mm、厚度约 4 mm 的圆片。最后将圆片在 $1\ 000\text{ }^\circ\text{C}$ 烧结, 得到玻璃前驱体。

采用武汉理工大学研发的激光加热气动悬浮装置制备玻璃样品。取玻璃前驱体 20 mg 左右在低功率激光下预熔成球状, 确保有机物以及 CO_2 完全除去。冷却后进行称量并记录质量, 之后打开激光并

通入氧气使球状前驱体熔融且稳定悬浮, 通过显示器观察到气泡完全排出后关闭激光。由于表面张力的作用, 前驱体在悬浮状态下迅速冷却形成球状玻璃样品。冷却后再次进行称量, 选取质量变化在 0.5 mg 以内的样品进行后续实验。

1.2 测试表征

采用 X 射线荧光光谱仪(型号: Zetium)对样品的组成元素进行了定量分析, 相对误差在 0.05% 以内。将样品粉碎磨细至粒度大于 200 目, 在 $105\text{ }^\circ\text{C}$ 烘干 2 h 后进行测试。

采用显微 Vickers 硬度计(型号: Q10A+QENSS)测试了样品的硬度。硬度通过式(1)计算获得:

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

式中: P 为载荷(N); d 为压痕对角线长度(mm); α 为压头相对面夹角(136°)。

将样品镶嵌在树脂中进行精细抛光后, 在样品表面不同位置进行测试, 设置载荷为 1.96 N, 保压时间为 10 s, 记录 20 个未开裂的压痕所对应的硬度值, 取平均值, 结果见表 1。

采用综合热分析仪(STA449F1 型)测试了样品在 Ar 气氛下、升温速率为 $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 时的差示扫描量热曲线, 获得玻璃转变温度。样品为质量在 20 mg 左右的玻璃小球, 底部磨平。

采用 Archimedes 排水法测量样品的密度, 每个组分测量 5 次, 误差在 $(\pm 0.01)\text{ g}/\text{cm}^3$ 以内。

2 结果与讨论

所制备的样品均呈光滑透明的球状, 直径为 2~3 mm, XRD 证明制备的样品均为玻璃, 并通过成分分析确保了组分的准确性, 结果列于表 1。

2.1 RO 替换玻璃的硬度和玻璃转变温度反向演化的结构起源

对于碱土铝硅酸盐玻璃, 由于形成网络的铝氧四面体 $[\text{AlO}_4]$ 自身并不能保持电中性, 因此需要 R^{2+} 平衡 $[\text{AlO}_4]$ 中的剩余负电荷, 此时的 R^{2+} 是作为电荷平衡体存在, 并没有对网络造成解聚^[7-9, 11], 若 R^{2+} 过量, 当 $[\text{AlO}_4]$ 中的剩余负电荷全部被平衡后, 多余的 R^{2+} 会作为网络修饰体存在, 使网络解聚。

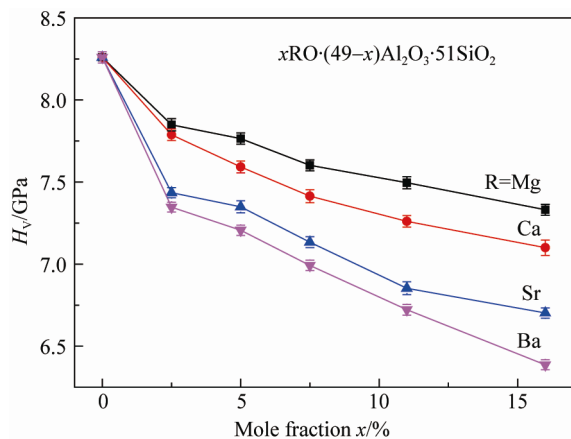
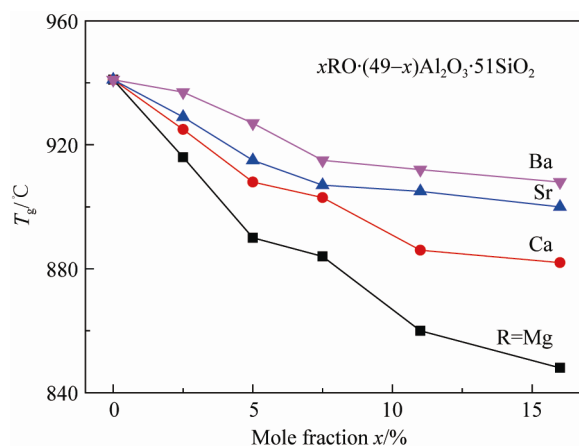
研究表明^[5-7], 当 $\text{RO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比大于 1 时, 一部分的 R^{2+} 作为电荷平衡体存在, 剩余的 R^{2+} 会作为网络修饰体造成网络的解聚; 当 $\text{RO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为 1 时, 所有的 R^{2+} 均为电荷平衡体, 恰好平衡 $[\text{AlO}_4]$

表 1 玻璃的化学成分分析、玻璃转变温度(T_g)、维氏硬度(H_V)和密度(ρ)Table 1 Analyzed chemical compositions (mole fraction), glass transition temperature (T_g), Vickers hardness (H_V), and densities (ρ) of glass

Glass system	Chemical compositions (mole fraction, x)/%			$T_g/^\circ\text{C}$	H_V/GPa	$\rho/(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$
	RO	Al_2O_3	SiO_2			
Mg	16.05	33.07	50.88	848	7.33 ± 0.03	2.64
	11.09	37.84	51.07	860	7.50 ± 0.04	2.66
	7.58	41.38	51.04	884	7.60 ± 0.03	2.66
	5.09	43.80	51.11	890	7.76 ± 0.03	2.68
	2.47	46.66	50.87	916	7.84 ± 0.04	2.69
Ca	15.96	33.11	50.93	882	7.09 ± 0.05	2.68
	10.92	38.12	50.96	886	7.26 ± 0.04	2.69
	7.48	41.47	51.05	903	7.41 ± 0.04	2.69
	5.06	43.85	51.09	908	7.59 ± 0.04	2.70
	2.56	46.46	50.98	925	7.79 ± 0.03	2.70
Sr	16.04	32.99	50.97	900	6.70 ± 0.03	2.92
	10.93	38.17	50.90	905	6.85 ± 0.04	2.84
	7.46	41.41	51.13	907	7.13 ± 0.03	2.80
	5.02	44.06	50.92	915	7.35 ± 0.04	2.76
	2.53	46.32	51.15	929	7.44 ± 0.03	2.73
Ba	15.94	32.98	51.08	908	6.39 ± 0.03	3.13
	10.87	38.01	51.12	912	6.72 ± 0.03	2.99
	7.56	41.49	50.95	915	6.99 ± 0.03	2.90
	4.94	44.19	50.87	927	7.21 ± 0.03	2.83
	2.48	46.49	51.03	937	7.35 ± 0.02	2.76
No R (Mg, Ca, Sr, Ba)	0.00	48.86	51.14	941	8.26 ± 0.03	2.73

中得剩余负电荷; 当 $\text{RO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比小于 1 时, R^{2+} 不能平衡 $[\text{AlO}_4]$ 中全部的剩余负电荷, 会有部分 Al^{3+} 以高配位的形式作为电荷平衡体存在。本实验选取的样品组成均位于过铝区($\text{RO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比小于 1), 所以 R^{2+} 均为电荷平衡体, 此时玻璃网络是完整的三维架状结构。

图 1 为玻璃的维氏硬度 H_V 与 RO 含量的变化关系。由图 1 可以看出, 当 RO 含量不变时, 玻璃的硬度大小顺序为: Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} 。图 2 为

图 1 H_V 与组分的变化关系Fig. 1 Relationship between H_V and composition图 2 T_g 与组分的变化关系Fig. 2 Relationship between T_g and composition

玻璃的波动转变温度 T_g 与 RO 含量的变化关系。从图 2 可以看出, 当 RO 含量不变时, 玻璃的 T_g 从高到低的顺序为: Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} 。可以看出, 随着 R^{2+} 种类的改变, 玻璃的 H_V 和 T_g 出现相反的变化规律。

简单来看, 过铝玻璃的结构可分为两部分, 一部分是玻璃的网络骨架, 另一部分是填充网络骨架空隙的电荷平衡体。 R^{2+} 种类的改变导致玻璃结构发

生变化的根源在于,一方面 R^{2+} 的场强的变化改变了 Al^{3+} 的配位环境^[10],进而改变玻璃的网络骨架;另一方面是 R^{2+} 自身的填隙作用不同。为了定量区分不同的 R^{2+} 对玻璃 H_V 和 T_g 造成的影响,按式(2)对 R^{2+} 的场强 E 进行计算^[12]:

$$E = \frac{z_{R^{2+}}}{(r_{R^{2+}} + r_{O^{2-}})^2} \quad (2)$$

式中: z 表示电荷数, R^{2+} 电荷数均为 2; r 为有效离子半径(Å),有效离子半径的选取: Mg^{2+} 按六配位计算, Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 按八配位计算, O^{2-} 按二配位计算^[13–14]。

图 3 为玻璃的 H_V 和 T_g 分别与 R^{2+} 场强 E 的变化关系。由图 3 可以看出,4 种 R^{2+} 的场强 E 大小顺序为 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 。一方面,随着 R^{2+} 场强 E 的增加,玻璃的 H_V 逐渐提高,含 Mg 玻璃的 H_V 最高,含 Ba 玻璃的 H_V 最低;另一方面,随着 R^{2+} 场强 E 的增加,玻璃的 T_g 逐渐降低,其中含 Ba 玻璃的 T_g 最高,含 Mg 玻璃的 T_g 最低。

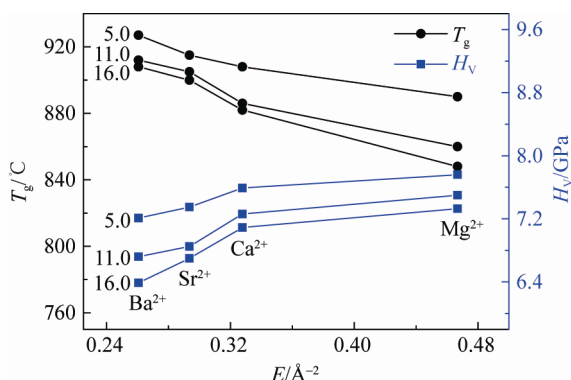


图 3 T_g 和 H_V 分别与 R^{2+} 场强 E 的变化关系
Fig. 3 R^{2+} field strength E dependence of T_g and H_V

硬度表示物体对发生永久变形的抵抗能力,玻璃的硬度与玻璃中原子的堆积密度以及键能密度密切相关^[15–16]。堆积密度越大,玻璃内部的原子排列越紧密,变形抗力越大,硬度越高,反之硬度越低。键能密度越大,发生变形需要的载荷越大,硬度越高,反之硬度越低。

玻璃转变温度 T_g 表示玻璃黏度为 10^{12} Pa·s 时对应的温度,黏性流动在微观机制下表现为键的断裂和重建^[3],这与玻璃网络的连接程度以及平均键能有关^[17–23]。同一玻璃体系中,网络的平均键能越大,键的破坏就需要更高的温度,玻璃的 T_g 越高,反之越低;玻璃的网络连接程度越高,相同温度下黏度就越高,因此达到 10^{12} Pa·s 时所需要的温度越高,

即玻璃的 T_g 越高,反之越低。

由于选取的玻璃组成位于过铝区,玻璃网络没有发生解聚,可排除网络连接程度这个因素,仅需要分析堆积密度、平均键能、键能密度的作用。

由于 R^{2+} 和 Al^{3+} 作为电荷平衡体时与 O^{2-} 的作用强度较弱,在玻璃中起着填隙的作用,因此需要把玻璃的网络骨架和电荷平衡体对玻璃的 H_V 和 T_g 造成的影响分开讨论。在计算网络骨架的堆积密度、平均键能、键能密度时,也应将电荷平衡体的贡献去除。

式(3)为玻璃中原子的堆积密度计算方法^[1]:

$$C_g = \frac{\rho \sum f_i V_i}{M} \quad (3)$$

式中: ρ 表示玻璃的密度(g/cm^3)见表 1; f_i 为氧化物 i 所占的摩尔分数; M 为玻璃对应组成的摩尔质量(g/mol); V_i 为氧化物 i 的离子体积(cm^3),以氧化物 A_mO_n 为例, $V_i = 4N_A \pi (mr_A^3 + nr_O^3)/3$, N_A 为 Avogadro 常数, r_O 为氧离子的有效离子半径, Al^{3+} 、 Si^{4+} 的有效离子半径按四配位计算^[1], R^{2+} 的有效离子半径与式(2)中相同。

玻璃网络骨架的堆积密度可在公式(3)的基础上进行计算,但需要改变式中氧化物的离子体积 V_i 及其对应的摩尔分数 f_i 。玻璃的网络骨架可看作由 $[SiO_4]$ 和 $[AlO_4]$ 连接而成,结构式分别为 SiO_2 和 AlO_2 , SiO_2 和 AlO_2 中涉及到的离子半径,均为在玻璃中作为网络形成体时的半径^[24],而且 O^{2-} 在 $[SiO_4]$ 和 $[AlO_4]$ 中的半径也不相同。 SiO_2 的摩尔分数为玻璃组成中 SiO_2 的摩尔分数,对于 AlO_2 ,需要将作为电荷平衡体的 Al^{3+} 占比去除。研究表明^[25],四、五配位的 Al^{3+} 均可看作网络形成体,因此仅需去除六配位的 Al^{3+} 即可得到 AlO_2 的摩尔分数。基于上述考虑,利用文献[7, 9]中得出的四、五、六配位 Al^{3+} 的占比,对玻璃网络骨架的堆积密度进行计算,记作 C_g^N , 计算结果见表 2。

表 2 玻璃网络骨架的堆积密度(C_g^N)、平均键能(E_A^N)、键能密度(E_D^N)

Table 2 Packing density (C_g^N), average bond energy (E_A^N) and bond energy density (E_D^N) of glass network skeleton

Nominal composition $x/\%$	C_g^N	$E_A^N / (kJ \cdot mol^{-1})$	$E_D^N / (kJ \cdot cm^{-3})$
16MgO·33Al ₂ O ₃ ·51SiO ₂	0.568	431.42	36.61
16CaO·33Al ₂ O ₃ ·51SiO ₂	0.575	431.15	36.91
11MgO·38Al ₂ O ₃ ·51SiO ₂	0.572	431.07	36.67
11CaO·38Al ₂ O ₃ ·51SiO ₂	0.604	430.56	38.35

x is mole fraction.

从网络骨架的堆积密度 C_g^N 来看, 含 Ca 玻璃的 C_g^N 要大于含 Mg 玻璃, 这表明随着 R^{2+} 的场强 E 变大, 形成网络的 $[AlO_4]$ 含量减少^[7, 9-10], 网络骨架的堆积密度 C_g^N 变小, 一方面将引起玻璃的 H_V 下降; 另一方面会使玻璃网络在温度升高时更容易松动, 粘度更低, 引起玻璃的 T_g 下降。

网络骨架的平均键能可用网络骨架的总键能除以形成网络的总键数得出, 按式(4)进行计算, 结果列于表 2:

$$E_A^N = \sum 2x_i E_{iO} \quad (4)$$

式中: x_i 表示所有的网络形成体中 i 所占的比例, i 为四配位的 Si^{4+} 和四、五配位的 Al^{3+} ; E_{iO} 表示 $i-O$ 键的键能(kJ/mol), 其中四配位 $Si-O$ 键的键能为 444 kJ/mol, 四配位 $Al-O$ 键的键能为 422 kJ/mol^[16]。从网络骨架的平均键能 E_A^N 来看, 含 Ca 玻璃的 E_A^N 要小于含 Mg 玻璃, 这表明随着 R^{2+} 的场强 E 变大, 网络骨架的平均键能 E_A^N 变大, 这会引起玻璃的 T_g 上升。

网络骨架的键能密度可用网络骨架的总键能除以玻璃的总体积得出, 按式(5)进行计算, 结果列于表 2:

$$E_D^N = \frac{\rho \sum 2f_i E_{iO}}{M} \quad (5)$$

式中: f_i 为网络形成体 i 在玻璃中的摩尔含量(%); M 表示玻璃对应组成的摩尔质量(g/mol)。从网络骨架的键能密度 E_D^N 来看, 含 Ca 玻璃的 E_D^N 要大于含 Mg 玻璃, 这表明随着 R^{2+} 的场强 E 变大, 单位体积内网络骨架的键能下降, 即网络骨架的键能密度 E_D^N 变小, 这将引起玻璃的 H_V 下降。

以上是玻璃网络骨架的堆积密度、平均键能、键能密度对 H_V 和 T_g 的影响, 下面将分析作为电荷平衡体的填隙离子造成的影响。首先是 Al^{3+} , 当 Al^{3+} 起填隙作用时, 随着 R^{2+} 的场强 E 变大, 作为电荷平衡体的 Al^{3+} 含量提高^[7, 9], 对玻璃的填隙作用增强, 一方面将提高玻璃抵抗变形的能力, 从而提高玻璃的 H_V ; 另一方面在升温时阻碍玻璃网络的粘性流动, 从而提高玻璃的 T_g 。

当 Al^{3+} 作为电荷平衡体时与网络骨架中的 O^{2-} 相互作用产生键合时, 起到固定网络的作用。随着 R^{2+} 的场强 E 变大, 作为电荷平衡体的 Al^{3+} 含量提高, 与 O^{2-} 的键合数目提高, 固定网络的作用增强, 一方面玻璃更难发生变形, 提高玻璃的 H_V ; 另一方

面在升温时阻碍网络的黏性流动, 提高玻璃的 T_g 。

对于 R^{2+} 自身的作用, 随着 R^{2+} 的场强 E 变大, 对应的是 R^{2+} 的半径减小, 对玻璃的填隙作用减弱, 一方面会降低玻璃抵抗变形的能力, 从而降低玻璃的 H_V ; 另一方面, 在升温时有利于玻璃网络的粘性流动, 从而降低玻璃的 T_g 。

当 R^{2+} 与 O^{2-} 键合时, 起到固定网络的作用。随着 R^{2+} 的场强 E 变大, R^{2+} 与 O^{2-} 的键合强度提高, 固定网络的作用增强, 一方面玻璃更难发生变形, 提高玻璃的 H_V ; 另一方面, 在升温时阻碍网络的粘性流动, 提高玻璃的 T_g 。

从上面的分析可以看出, 由于组成玻璃元素的化学本质不同, 引起了玻璃中原子的空间排列堆积以及结合方式的变化, 从而造成了玻璃的 H_V 和 T_g 发生变化。整体来看, 随着 R^{2+} 的场强 E 变大, Al^{3+} 、 R^{2+} 固定网络的作用以及高配位 Al^{3+} 的填隙作用是提高 H_V 的因素, 其余均为降低 H_V 的因素; 网络骨架的堆积密度和 R^{2+} 的填隙作用是降低 T_g 的因素, 其余均为提高 T_g 的因素。

结合玻璃的 H_V 和 T_g 随 R^{2+} 场强 E 变大的变化结果可知, 在影响玻璃 H_V 和 T_g 的多种因素中, 电荷平衡体固定网络的作用以及 Al^{3+} 的填隙作用对 H_V 的提高起着关键作用, 网络骨架的堆积密度 C_g^N 以及 R^{2+} 的填隙作用对 T_g 的降低起着关键作用。在以上因素的相互竞争与协同作用下, 最终导致随着 R^{2+} 的场强 E 变大, 玻璃的 H_V 提高、 T_g 下降, 呈现反向演化的规律。

2.2 RO 和 Al_2O_3 替换玻璃硬度和玻璃转变温度同向演化的结构起源

从图 1 和图 2 可以看出, 当固定 RO 的种类时, 随着 RO 对 Al_2O_3 替换量的增加, 玻璃的 H_V 和 T_g 均呈现下降的趋势, 当玻璃中不含 RO 时, $49Al_2O_3 \cdot 51SiO_2$ 玻璃具有最高的 H_V (8.26 GPa) 和最高的 T_g (941 °C); 当 RO 含量(摩尔分数)为 16.0% 时, 玻璃的 H_V 和 T_g 最低。

从玻璃网络骨架的角度来分析, 根据表 2 的结果: 随着 RO 对 Al_2O_3 替换量的增加, 玻璃网络骨架的堆积密度 C_g^N 下降, 这将引起玻璃的 H_V 和 T_g 下降; 玻璃网络骨架的平均键能 E_A^N 变大, 这将引起玻璃的 T_g 升高; 玻璃网络的键能密度 E_D^N 下降, 这将引起玻璃的 H_V 下降。

从电荷平衡体的角度来分析, 随着 RO 对 Al_2O_3 替换量的增加, 玻璃中电荷平衡体的 Al^{3+} 含量下降,

R^{2+} 含量上升,一方面由于 R^{2+} 的半径大于 Al^{3+} ,电荷平衡体的填隙作用增强,这将引起玻璃的 H_V 和 T_g 升高;另一方面由于 R^{2+} 与 O^{2-} 的键合强度小于 Al^{3+} ,固定网络的作用下降,这将引起玻璃的 H_V 和 T_g 下降。

整体来看,随着 RO 对 Al_2O_3 替换量的增加,玻璃网络骨架的堆积密度 C_g^N 、键能密度 E_D^N 以及电荷平衡体固定网络的作用是降低 H_V 的因素,电荷平衡体的填隙作用是提高 H_V 的因素;玻璃网络骨架的堆积密度 C_g^N 以及电荷平衡体固定网络的作用是降低 T_g 的因素,网络骨架的平均键能 E_A^N 以及电荷平衡体的填隙作用是提高 T_g 的因素。

结合玻璃的 H_V 和 T_g 随 RO 对 Al_2O_3 替换量增加的变化结果可知,玻璃网络骨架的堆积密度 C_g^N 、键能密度 E_D^N 以及电荷平衡体固定网络的作用对 H_V 度的降低起着关键作用,玻璃网络骨架的堆积密度 C_g^N 以及电荷平衡体固定网络的作用对 T_g 的降低起着关键作用。在以上因素的相互竞争与协同作用下,最终导致随着 RO 对 Al_2O_3 替换量增加,玻璃的 H_V 和 T_g 均下降,呈现同向演化的规律。

3 结论

通过激光加热气动悬浮技术制备了系列摩尔组分为 $xRO \cdot (49-x)Al_2O_3 \cdot 51SiO_2$ ($x=0 \sim 16$; $R=Mg, Ca, Sr, Ba$)的碱土铝硅酸盐玻璃,采用显微维氏硬度仪和差示扫描量热法分别对玻璃的硬度和玻璃转变温度进行详细表征发现:

1) RO 含量固定,随着 R^{2+} 场强增大,玻璃的 H_V 逐渐提高,玻璃的 T_g 逐渐下降,其中含 Mg 铝硅酸盐玻璃的 H_V 最高, T_g 最低;含 Ba 铝硅酸盐玻璃的 H_V 最低, T_g 最高。RO 种类固定,随着 RO 对 Al_2O_3 替换量的增加,玻璃的 H_V 和 T_g 均发生下降。 $49Al_2O_3 \cdot 51SiO_2$ 玻璃具有最高的 H_V (8.26 GPa)和最高的 T_g (941 °C)。

2) 基于对玻璃中网络骨架和电荷平衡体的结构解析发现,玻璃网络骨架的堆积密度、平均键能、键能密度以及作为电荷平衡体的填隙离子对玻璃 H_V 和 T_g 提升或削弱的相互竞争和协同作用,是玻璃的 H_V 和 T_g 随 R^{2+} 的场强变化呈现反向演化、随 RO 对 Al_2O_3 替换呈现同向演化的结构根源。

参考文献:

[1] ROSALES-SOSA G A, HIGO Y, INOUE H, et al. Crack-resistant

Al_2O_3 - SiO_2 glasses[J]. Sci Rep, 2016, 6: 23620.

- [2] KE X F, SHAN Z T, TAO H Z, et al. Toward hard and highly crack resistant magnesium aluminosilicate glasses and transparent glass-ceramics[J]. J Am Ceram Soc, 2020, 103(6): 3600–3609.
- [3] ROMANO C, POE B, DINGWELL D B, et al. The viscosities of dry and hydrous $XAlSi_3O_8$ ($X=Li, Na, K, Ca_{0.5}, Mg_{0.5}$) melts[J]. Chem Geol, 2001, 174(1–3): 115–132.
- [4] MYSEN B O, TOPLIS M J. Structural behavior of Al^{3+} in peralkaline, metaluminous, and peraluminous silicate melts and glasses at ambient pressure[J]. Am Miner, 2007, 92(5/6): 933–946.
- [5] RISBUD S H, KIRKPATRICK R J, MONTEZ B, et al. Solid-state NMR evidence of 4-, 5-, and 6-fold aluminum sites in roller-quenched SiO_2 - Al_2O_3 Glasses[J]. J Am Ceram Soc, 1987, 70(1): C-10–C-12.
- [6] SEN S, YOUNGMAN R E. High-resolution multinuclear NMR structural study of binary aluminosilicate and other related glasses[J]. J Phys Chem B, 2004, 108(23): 7557–7564.
- [7] NEUVILLE D R, CORMIER L, MASSIOT D, et al. Amorphous materials: properties, structure, and durability: structure of Mg- and Mg/Ca aluminosilicate glasses: ^{27}Al NMR and Raman spectroscopy investigations[J]. Am Miner, 2008, 93(11/12): 1721–1731.
- [8] SEIFERT F A, MYSEN B O, VIRGO D. Three-dimensional network structure of quenched melts (glass) in the systems SiO_2 - $NaAlO_2$, SiO_2 - $CaAl_2O_4$ and SiO_2 - $MgAl_2O_4$ [J]. Am Miner, 1982, 67: 696–717.
- [9] NEUVILLE D R, CORMIER L, MASSIOT D. Al coordination and speciation in calcium aluminosilicate glasses: Effects of composition determined by ^{27}Al MQ-MAS NMR and Raman spectroscopy[J]. Chem Geol, 2006, 229(1–3): 173–185.
- [10] SMEDSKJAER M M, YOUNGMAN R E, MAURO J C. Impact of ZnO on the structure and properties of sodium aluminosilicate glasses: Comparison with alkaline earth oxides[J]. J Non-Cryst Solids, 2013, 381: 58–64.
- [11] NEUVILLE D, MYSEN B. Role of aluminium in the silicate network: *In situ*, high-temperature study of glasses and melts on the join SiO_2 - $NaAlO_2$ [J]. Geochim Cosmochim Acta, 1996, 60(10): 1727–1737.
- [12] DIETZEL A. Die kationenfeldstärken und ihre beziehungen zu entglasungsvorgängen, zur verbindungs- und zu den schmelzpunkten von silicaten[J]. Z Elektrochem Angew Phys Chem, 1942, 48(1): 9–23.
- [13] SHANNON R D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides[J]. Acta Cryst, 1976, A32: 751–767.
- [14] WEIGEL C, LE LOSQ C, RUFFLÉ B, et al. Elastic moduli of $XAlSiO_4$ aluminosilicate glasses: effects of charge-balancing cations[J]. J Non-Cryst Solids, 2016, 447: 267–272.
- [15] WONDRAKZEK L, MAURO J C, ROUXEL T, et al. Towards ultrastrong glasses[J]. Adv Mater, 2011, 23(39): 4578–4586.
- [16] TAO Y H, WANG X L. Revealing the atomic-scale origin of simultaneously enhanced hardness and crack resistance in a single phase material[J]. J Appl Phys, 2021, 129(15): 155107.
- [17] SMEDSKJAER M M, MAURO J C, YUE Y Z, et al. Quantitative design of glassy materials using temperature-dependent constraint theory[J]. Chem Mater, 2010, 22(18): 5358–5365.
- [18] ZHENG Q J, MAURO J C, YUE Y Z, et al. Glass-forming ability of

- soda lime borate liquids[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2012, 358(3): 658–665.
- [19] ZHENG Q J, POTUZAK M, YUE Y Z, et al. Composition-structure-property relationships in boroaluminosilicate glasses[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2012, 358(6/7): 993–1002.
- [20] KJELDSEN J, SMEDSKJAER M M, YUE Y Z, et al. Mixed alkaline earth effect in sodium aluminosilicate glasses[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2013, 369: 61–68.
- [21] KJELDSEN J, RODRIGUES A C, YUE Y Z, et al. Critical V_2O_5/TeO_2 ratio inducing abrupt property changes in vanadium tellurite glasses[J]. *J Phys Chem B*, 2014, 118(51): 14942–14948.
- [22] PARASCHIV G L, MUÑOZ F, SMEDSKJAER M M, et al. Impact of nitridation of metaphosphate glasses on liquid fragility[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2016, 441: 22–28.
- [23] BECHGAARD T K, MAURO J C, SMEDSKJAER M M, et al. Fragility and configurational heat capacity of calcium aluminosilicate glass-forming liquids[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2017, 461: 24–34.
- [24] GROSS T M, WU J, YONGSUNTHON R, et al. Crack-resistant glass with high shear band density[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2018, 494: 13–20.
- [25] LEE S K, LEE S B, AHN C W, et al. Structure of amorphous aluminum oxide[J]. *Phys Rev Lett*, 2009, 103(9): 095501.

※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※



王振涛，武汉理工大学硕士研究生。从事研究玻璃非晶态材料。



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。