

Li₂O-ZnO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ 微晶玻璃析晶行为和性能

王浩铭¹, 李路瑶², 王 静¹, 韩建军¹, 储静远³

(1. 武汉理工大学先进玻璃材料全国重点实验室, 武汉 430070; 2. 武汉理工大学汽车工程学院, 武汉 430070; 3. 中国建材国际工程集团有限公司, 上海 200063)

摘 要: 采用熔融-热处理法制备了 Li₂O-ZnO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ (LZMAS) 微晶玻璃, 研究了 Li₂O 含量从 0~6% (摩尔分数) 对玻璃的结构、析晶行为及性能的影响。结果表明: Li₂O 含量增加, 玻璃网络聚合度和析晶活化能呈现降低的趋势。不含 Li₂O 的微晶玻璃析出晶相只有尖晶石晶相及 SnO₂; 当 Li₂O 含量为 2% 时, 则有 β-石英固溶体和尖晶石晶相形成。随着 Li₂O 含量继续增加到 4%, β-锂辉石晶相出现, β-石英固溶体晶相消失。Li₂O 含量为 2% 的基础玻璃在 850 °C 晶化 2 h 后, 晶粒分布均匀且尺寸较小, 平均晶粒尺寸为 28 nm, 具有较高的可见光透过率~84%, 且维氏硬度及弯曲强度分别可以达到 8.62 GPa、199 MPa。这种材料具备优异的光学及力学性能, 在光电元件、透明装甲等领域具有重要的应用价值。

关键词: 尖晶石; 微晶玻璃; β-石英固溶体; 弯曲强度; 维氏硬度; 热膨胀系数

中图分类号: TQ175 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2025)10-2777-14

网络出版时间: 2025-07-02



微晶玻璃是含有玻璃相及至少一种晶体相的多相无机非金属材料^[1], 广泛应用于电子光学、航空航天军事、新能源工业以及建筑等领域^[2]。ZnO-MgO-Al₂O₃-SiO₂、Na₂O-Al₂O₃-SiO₂、Li₂O-Al₂O₃-SiO₂ 等系统微晶玻璃因其优异的光学性能和机械性能, 吸引着大量学者对其进行研究^[3-4]。Li₂O-ZnO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ (LZMAS) 透明微晶玻璃可以控制析出尖晶石晶相, 其通式为 AB₂O₄。尖晶石属于面心立方晶系, 每个晶胞中会有 64 个四面体及 32 个八面体。氧离子(O²⁻)呈立方紧密堆积, 形成面心立方结构, 占据了晶格中特定的位置。阳离子 A²⁺(Mg²⁺、Zn²⁺ 等) 会占据 1/8 的四面体间隙, 而 B³⁺(Al³⁺) 则占据 1/2 的八面体间隙^[5]。尖晶石晶体具有很高的莫氏硬度(~8)以及弹性模量(240 GPa)^[6-7], 含有这种晶相的微晶玻璃通常具有优异的机械性能^[7], 也具有好的透明度, 在透明装甲材料、手机透明盖板以及传感器的防护窗口领域都有着巨大的应用潜力^[8-10]。微晶玻璃中晶核剂的选择对尖晶石析出起着重要的作用, 近年来, 众多学者研究了晶核剂的种类对尖晶石微晶玻璃的影响^[11]。TiO₂、ZrO₂ 和 SnO₂ 等是

尖晶石析出常用的晶核剂, 但 TiO₂ 的引入通常会导致微晶玻璃着色, 因此, 制备透明微晶玻璃时常不选用 TiO₂ 作为晶核剂^[12]。Huang 等^[13]以 SnO₂ 和 ZrO₂ 为晶核剂, 在 MgO-Al₂O₃-SiO₂ (MAS) 体系中制备了透明尖晶石微晶玻璃。经研究发现, 材料性能受到晶化温度的影响较为明显, 随着温度的升高, 微晶玻璃的透明度逐渐降低, 但维氏硬度则呈现上升的趋势, 达到 949 HV, 弯曲强度在较低的温度可以达到 170 MPa, 然后随着温度升高呈现下降的趋势。Xu 等^[14]制备了以 ZrO₂ 和 SnO₂ 为晶核剂的 ZnO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ 微晶玻璃, 研究了 SnO₂ 含量对微晶玻璃析晶行为的影响。研究发现, SnO₂ 含量的增加促进了 ZrO₂ 纳米晶的形成, 为后续的结晶提供了更多的成核位点, 导致尖晶石析出含量增加。

Li₂O 在玻璃中可以作为网络修饰体, 同时也可以降低析晶活化能, 促进析晶^[15]。有研究表明, 在 ZnO-Al₂O₃-SiO₂ 体系中加入 Li₂O, 可诱导 β-锂霞石、β-锂辉石、硅锌矿等晶相的生成, 并且可以通过调整 Li₂O 的含量来调控微晶玻璃的热膨胀

收稿日期: 2024-04-15。 修订日期: 2025-05-06。

基金项目: 国家自然科学基金(52272008); 上海市 2022 年度科技创新行动计划国际科技合作项目(22520730500)。

第一作者: 王浩铭(2000—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 王 静(1988—), 女, 博士, 研究员。

Received date: 2024-04-15. Revised date: 2025-05-06.

First author: WANG Haoming (2000—), male, Master candidate.

E-mail: 1589337868@qq.com

Correspondent author: WANG Jing (1988—), female, Ph.D., Professor.

E-mail: wangj@whut.edu.cn

系数^[16–17]。Alizadeh 等^[18]在不含晶核剂的 ZnO-Al₂O₃-SiO₂ 玻璃中引入 Li₂O, 研究发现 Li₂O 的引入促进了锂霞石与尖晶石晶相的共同形成, 晶体尺寸也可控制在 20 nm 以内。本工作采用熔融-热处理方法制备了 Li₂O-ZnO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ (LZMAS) 微晶玻璃, 不同含量的 Li₂O 对玻璃的结晶过程及性能有着显著的影响, 表明 Li₂O 对 LZMAS 微晶玻璃的晶相和性能具有调控作用。在 Li₂O 含量为 2 mol% 时, 制备出的微晶玻璃材料具有优异的光学性能和力学性能, 在消费电子、精密光学系统具有潜在的应用前景。

1 实验

1.1 微晶玻璃的制备

以 Li₂O-ZnO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ 系玻璃为研究对象, 引入 SnO₂ 和 ZrO₂ 作为晶核剂。固定 SiO₂ 和 Li₂O 总含量(摩尔分数, 下同)为 54 %, 改变 Li₂O 的含量, 从 0 增加到 6 %, 样品名称分别为 L0、L2、L4、L6。SiO₂、Al₂O₃、SnO₂、ZnO、ZrO₂、MgO、Na₂CO₃、Li₂CO₃ 等原料都是分析纯, 均来自上海国药集团化学试剂有限公司。在玻璃组成中, MgO 及 ZnO 可以提高玻璃的熔化质量, 并且可以使玻璃后续析出 MgAl₂O₄ 及 ZnAl₂O₄ 晶相。此外, ZnO 能够显著提高成核效率并细化晶粒^[19]。Na₂CO₃ 分解后产生的 Na₂O 可以起到高温助熔的作用。具体化学组成见表 1。按照表 1 所示的玻璃成分组成称取 150 g 的玻璃原料, 经过充分搅拌均匀后倒入刚玉坩埚中, 然后置于升降炉中, 在 1600 °C 熔融 3 h。将熔融后的玻璃液倒入已经预热至 590 °C 的铜质模具内成型。将玻璃块进行退火, 温度设置为 590 °C, 保温 5 h, 去除玻璃中的内应力。待炉温降至室温后, 将玻璃块取出, 后续切成 1.5 mm 厚的薄片以便于测试。

表 1 基础玻璃组成
Table 1 Parent glass compositions x/%

Samples	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Li ₂ O	Na ₂ O	ZnO	MgO	ZrO ₂	SnO ₂
L0	54	17	0	3	14	7	3	2
L2	52	17	2	3	14	7	3	2
L4	50	17	4	3	14	7	3	2
L6	48	17	6	3	14	7	3	2

x is mole fraction.

1.2 测试与表征

采用激光拉曼光谱仪(LabRAM HR Evolution, HORIBA JOBIN YVON, 法国)对切片后的基础玻璃及热处理后的片状玻璃进行测试, 分析玻璃结

构, 采用的激发源是 532 nm 的激光, 测试的范围为 300~1500 cm⁻¹。使用 X 射线光电子能谱仪(XPS, ESCALAB 250Xi, Thermo Fisher)对基础玻璃中的元素化学状态进行了表征。采用的是玻璃粉末进行测试, 使用 C1s 的电子结合能进行校正。采用差式扫描量热分析法确定玻璃的玻璃化转变温度(T_g)和结晶峰温度(T_p)为热处理工艺提供依据, 并且可以进行析晶动力学分析。称取约 25 mg 玻璃粉末, 在差式扫描量热仪中以 5、10、15 °C/min 和 20 °C/min 的升温速率加热至 1000 °C, 然后获得 DSC 曲线。使用 X 射线衍射仪对制备好的样品进行晶相检测。使用 Cu-K α 辐射在 $2\theta=10^\circ\sim80^\circ$ 的范围内对玻璃以及微晶玻璃进行研究, 扫描速率为 10 (°)/min, 扫描的时间为 360 s, 利用 Jade 6.0 软件分析微晶玻璃中的晶相。使用场发射扫描电子显微镜(Zeiss Ultra Plus, 德国)附加 Ultim Max 65 能谱仪(JSM-IT800)观察基础玻璃及微晶玻璃显微结构。采用紫外可见光分光光度计(UV3600, 岛津, 日本)对经过双面光学级抛光后的玻璃及微晶玻璃样品进行光学性能表征。选择的波长范围为 320~850 nm。使用维氏硬度计(华银 HV-1000A, 武汉)测试两面抛光后的玻璃样品, 采用的载荷为 1.96 N。每一块玻璃片均经过 5 次重复实验, 以减少误差。用电子万能材料试验机(INSTRON 5967, 美国)测试微晶玻璃及基础玻璃的弯曲强度。将玻璃及微晶玻璃试样切成 4 mm×4 mm×40 mm 的长方体玻璃条, 装入加载装置中。依据试样断裂时的最大载荷值以及相应的位移计算获得强度值。每种组分的玻璃样品测量 3 次, 以减小误差。用热膨胀仪(Netzsche, DIL 402C, 德国)测试玻璃样品的热膨胀系数。将玻璃切成 4 mm×4 mm×25 mm 的长方体玻璃条。测试时升温速率为 5 °C/min。测试期间, 试样的长度会发生变化, 利用热膨胀仪对样品的长度变化进行记录, 并分析样品长度的变化与温度之间的关系, 从而计算出玻璃的热膨胀系数。

2 结果与讨论

2.1 不同 Li₂O 含量玻璃的网络结构分析

图 1 为 L0~L6 基础玻璃的 Raman 光谱。该光谱主要分为 3 个区域, 分别是 300~600 cm⁻¹ 低频区域, 600~850 cm⁻¹ 中频区域, 850~1200 cm⁻¹ 高频区域。在低频区域, 561 cm⁻¹ 处的尖峰代表 D2 带^[20], 表示在这种玻璃结构中有硅酸盐结构形成的四元环和三元环结构。在 775 cm⁻¹ 处的宽峰归因于

$[\text{SiO}_4]$ 四面体的“笼状”振动以及 $[\text{AlO}_4]$ 四面体的振动^[21-22]。处于 1090 cm^{-1} 附近的峰是 1 个多元峰, 是由含 0~4 个非桥接氧的 $[\text{SiO}_4]$ 四面体结构单元 Q^n 的 Si-O 伸缩振动引起的^[23], n 为与 $[\text{SiO}_4]$ 结构单元中与相邻四面体相连的桥氧数目。其中, Q^2 、 Q^3 和 Q^4 的伸缩振动分别对应着 950 、 1050 cm^{-1} 和 1150 cm^{-1} ^[23-24]。 Li_2O 含量从 0 增加到 6%, 峰值位置从 L0 玻璃的 1094 cm^{-1} 向低波数移动至 L6 玻璃样品的 1016 cm^{-1} , 而这种现象通常与玻璃内部的高聚合度单元向低聚合度结构单元转变有关^[25]。

图 2 为 L0~L6 基础玻璃在 $800\sim1300\text{ cm}^{-1}$ 内的 Raman 光谱拟合图, 当 Li_2O 含量持续增加, Q^2 含量逐渐增加, Q^3 和 Q^4 含量逐渐减少。具体变化由表 2 可知, L0 基础玻璃 Q^3 和 Q^4 含量分别为 50.1%、38.3%, Q^2 含量仅为 11.6%, L6 基础玻璃 Q^3 和 Q^4 含量减少到了 41.5%和 2.9%, 而 Q^2 含量增加到了

55.6%。说明 Li_2O 含量的增加, 促使非桥氧的增加, 玻璃网络结构发生解聚^[26]。

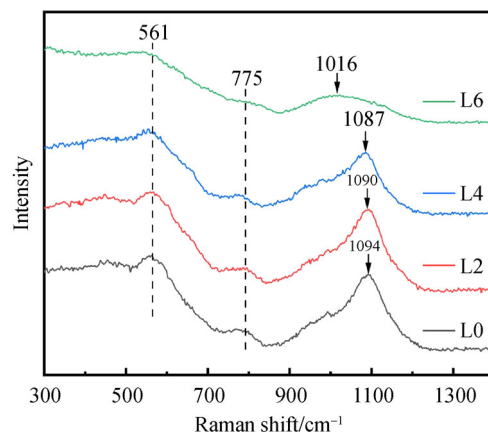


图 1 L0~L6 基础玻璃在 $300\sim1400\text{ cm}^{-1}$ 波段的拉曼光谱
Fig. 1 Raman spectra of L0-L6 parent glasses within the wavenumber range of $300\sim1400\text{ cm}^{-1}$

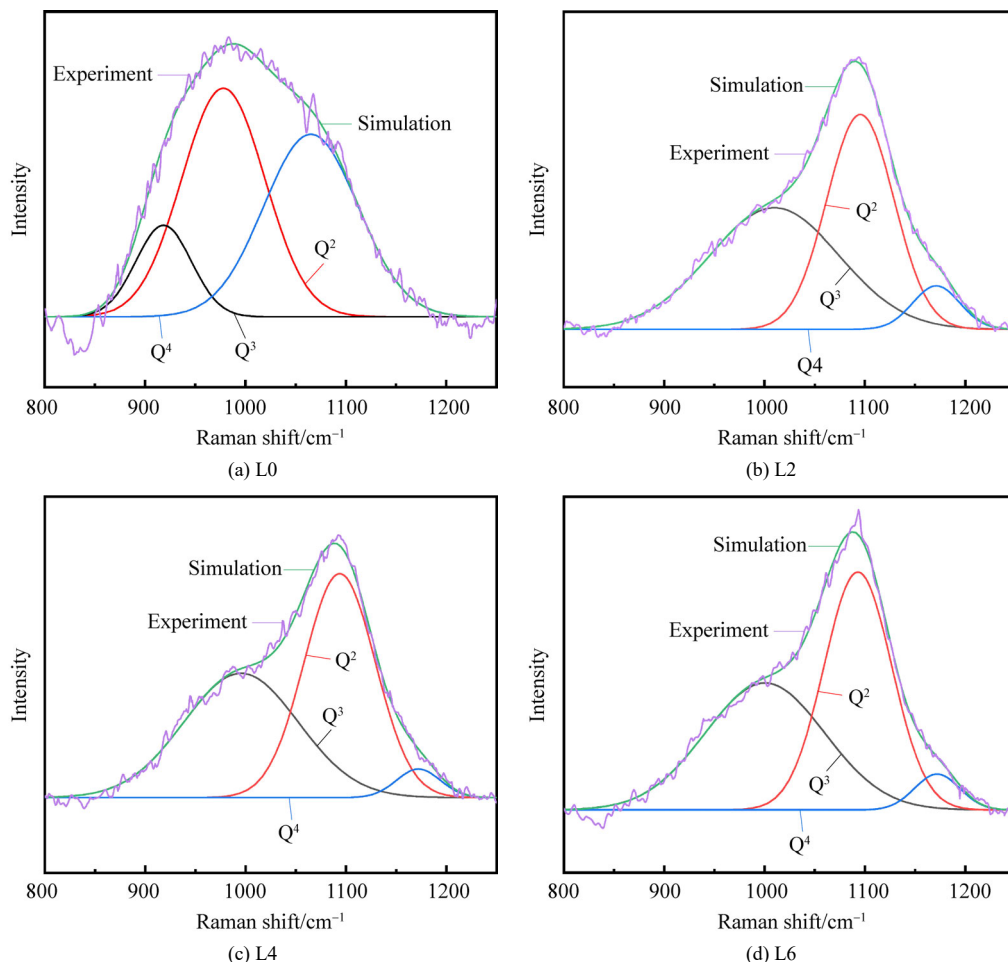


图 2 L0~L6 基础玻璃在 $800\sim1300\text{ cm}^{-1}$ 的拉曼光谱拟合曲线
Fig. 2 Deconvoluted Raman spectra at $800\sim1300\text{ cm}^{-1}$ of L0-L6 parent glasses

图 3 为 L0~L6 玻璃的 O1s 光电子能谱, 使用了 284.8 eV 的 C1s 峰作为结合能校正。图 4 为 O1s

的分峰拟合图, 拟合后得到的电子结合能和相对峰面积列在表 3。从表 3 可以看出, L2 组分的玻璃中

桥氧(bridging oxygen, BO)比例为 34.8%, 相较于 L0 的 48.7%有略微下降。随着 Li_2O 引入量持续增加, 桥氧比例持续下降。产生这种现象的原因是 Li_2O 的加入会引入游离氧, 破坏了硅氧网络, 增加了非桥氧的含量, 降低了网络的连通性。

表 2 基础玻璃 Raman 光谱拟合结果

Table 2 Results of the deconvoluted Raman spectra for the parent glasses $x/\%$

Glass	Q^2	Q^3	Q^4
L0	11.6	50.1	38.3
L2	48.9	44.7	6.4
L4	51.4	43.7	4.9
L6	55.6	41.5	2.9

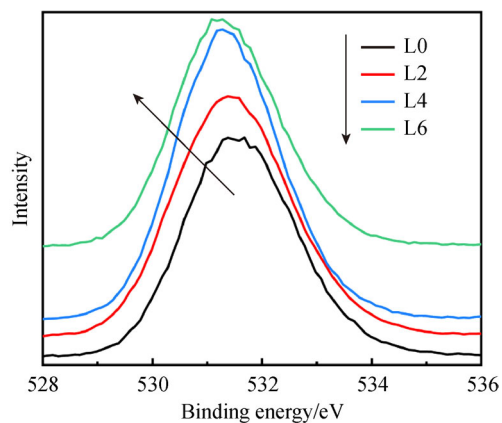


图 3 基础玻璃的 O1s 光电子能谱

Fig. 3 O 1s X-ray photoelectron spectra of the parent glasses

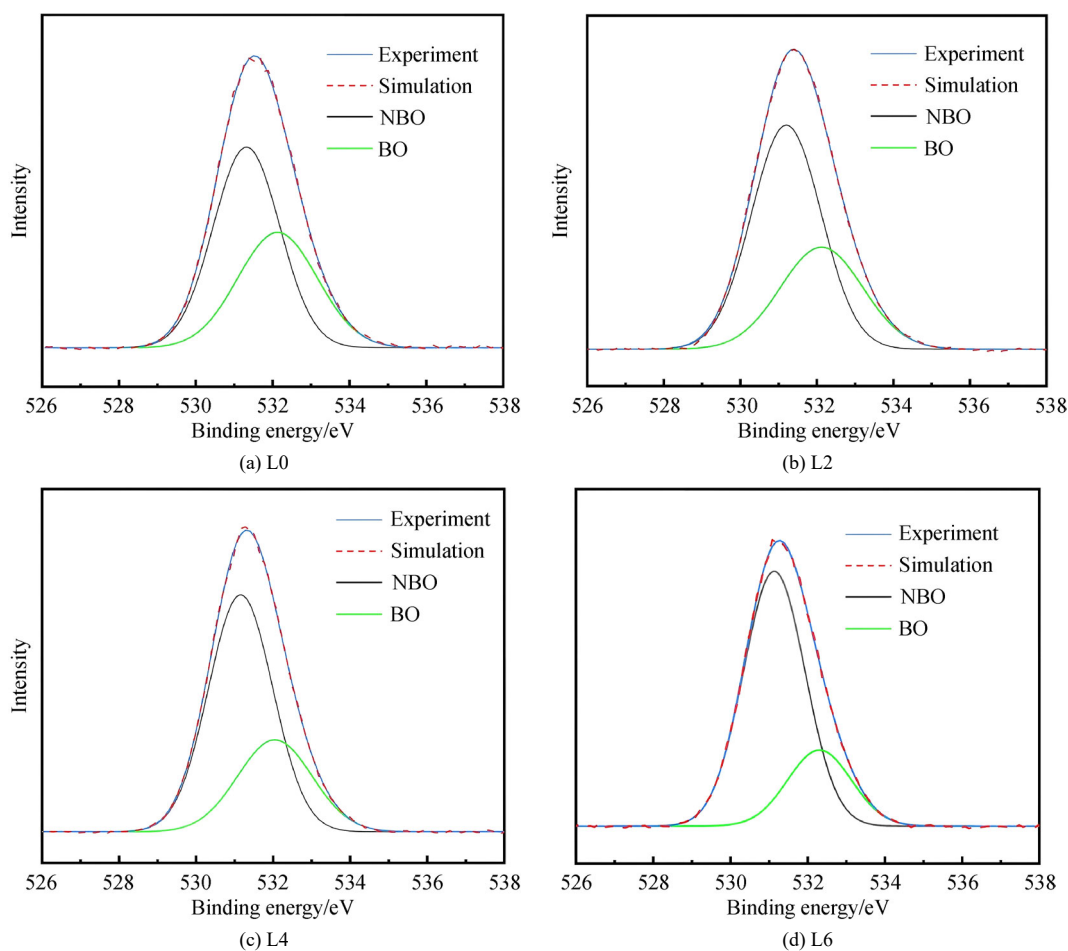


图 4 L0~L6 基础玻璃的 O1sXPS 分峰拟合图

Fig. 4 Deconvoluted O1s XPS spectra (fitting results) of L0–L6 glass samples

表 3 玻璃中桥氧(BO)和非桥氧(NBO)的结合能及比例

Table 3 Binding energies and proportions of bridging oxygen (BO) and non-bridging oxygen (NBO) in the glasses

Samples	O_b		O_{nb}	
	Binding energy/eV	Proportion/%	Binding energy/eV	Proportion/%
L0	531.92	48.7	531.17	51.3
L2	532.23	34.8	531.32	65.2
L4	532.18	31.0	531.24	69.0
L6	532.03	24.9	531.10	75.1

2.2 基础玻璃热分析

图 5 为 L0~L6 基础玻璃的 DSC 曲线, 升温速率为 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 。 T_g 代表着玻璃化转变温度, T_p 表示结晶峰温度。从图中可以看出, L0 和 L2 基础玻璃仅有 1 个析晶放热峰, 而 L4 和 L6 除了比较明显的析晶峰, 还存在 1 个宽而弥散且强度很低的放热峰。有文献表明, 这种放热峰可能是分相引起的, 并不是析晶产生的放热峰^[27]。因此, L4 和 L6 存在的小峰并不代表主要的析晶过程, 因此并不做分析。 T_g 从 L0 的 $745\text{ }^\circ\text{C}$ 下降到 L6 的 $664\text{ }^\circ\text{C}$ 。 Li_2O 作为玻璃网络外体, 在一定的条件下, Li_2O 含量的提高会破坏玻璃网络结构, 降低黏度, 从而降低 T_g ^[28]。因此, T_g 的下降可能是玻璃网络连接程度的降低导致的。 L0~L6 结晶峰整体向更低的温度偏移, 可能与玻璃解聚有关, 玻璃网络疏松, 析晶所需要的能量降低。同时, 有研究表明 Li_2O 在玻璃中会引起化学成分波动, 促进相分离, 降低成核势垒^[18], 促进析晶。

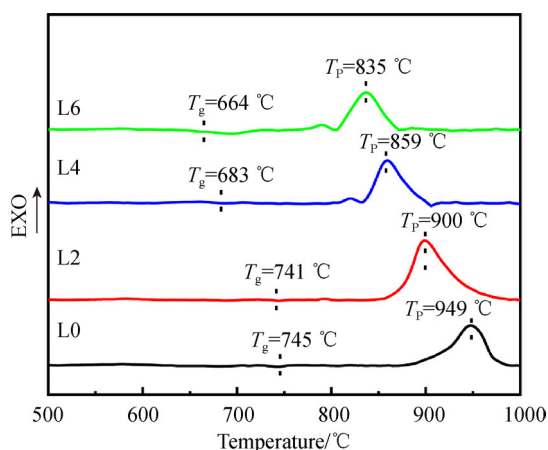


图 5 基础玻璃的 DSC 曲线

Fig. 5 Differential scanning calorimetry (DSC) curves of the parent glasses

为了进一步研究 Li_2O 含量对玻璃析晶过程的影响, 对 L0~L6 玻璃进行析晶动力学分析, 计算出析晶活化能。析晶活化能越高, 需要克服更高的能量势垒才能析晶^[27], 因此可以使用析晶活化能反应玻璃析晶能力。图 6 为不同 Li_2O 含量的玻璃在不同升温速率下的 DSC 曲线。可以看出, 放热峰随着升温速率的升高逐渐向高温移动。这是由于升温速率升高, 每个温度点停留的时间变短, 导致了析晶需要更高的温度^[27]。

采用 Ozawa 法公式^[29]以及 Kissinger 法公式^[30]进行析晶活化能计算:

$$\ln(\alpha) = -\frac{E}{RT_p} + C \quad (1)$$

$$\ln\left(\frac{T_p^2}{\alpha}\right) = \frac{E}{RT_p} + C_1 \quad (2)$$

式中: E 为析晶活化能; α 为升温速率; T_p 为析晶峰温度; R 为摩尔气体常数; C 和 C_1 为常数。

根据图 6 的析晶峰, 通过两种公式绘制出图 7。图 7a 中, 斜率为 $-E/R$, 图 7b 中, 斜率为 E/R , 都可以得到析晶活化能 E 。将获得的析晶活化能列于表 4。通过 Ozawa 方程计算的 L0、L2、L4、L6 的析晶活化能分别为 764.47、385.61、325.98、276.51 kJ/mol。通过 Kissinger 方程计算的 L0、L2、L4、L6 的析晶活化能分别为 706.34、347.03、290.96、244.32 kJ/mol。可以看出, 两种方法计算得到的结果非常接近, 数据具有可靠性。随着 Li_2O 含量的增加, 两种方法计算出来的析晶活化能都呈现下降的趋势。结合前面的拉曼光谱测试结果, 表明随着 Li_2O 含量的增加, 促进了玻璃网络解聚, 降低了析晶所需要的能量势垒。

2.3 LZMAS 微晶玻璃析晶行为分析

2.3.1 微晶玻璃晶相分析 图 8 为 L0~L6 玻璃在 $780\text{ }^\circ\text{C}$ 核化 4 h 后, 分别在 830 、 850 、 870 、 $890\text{ }^\circ\text{C}$ 晶化 2 h 的 XRD 谱。对于 L0 基础玻璃, 在 830 、 $850\text{ }^\circ\text{C}$ 晶化 2 h 后并没有明显的衍射峰, 随着晶化温度升高至 $870\text{ }^\circ\text{C}$, 出现了强度较低的衍射峰, 经过使用 Jade 分析后得出晶相为二氧化锡(SnO_2 , PDF 50-1429)、镁铝尖晶石(MgAl_2O_4 , PDF 21-1152)和锌铝尖晶石(ZnAl_2O_4 , PDF 05-0669)三种晶相。 SnO_2 析出的原因可能是其在玻璃中的溶解度较低, 并且玻璃在热处理过程中发生了相分离, 形成了富含 SnO_2 的区域, 导致 SnO_2 的析出。L2 玻璃在 $830\text{ }^\circ\text{C}$ 晶化 2 h 后, 出现了明显的衍射峰, 检测出是 MgAl_2O_4 和 ZnAl_2O_4 两种晶相。随着晶化温度的升高, 在 $850\text{ }^\circ\text{C}$ 晶化 2 h 后, 有 β -石英固溶体($\text{Li}_x\text{Al}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_2$, PDF 40-0073)对应的衍射峰出现, 在 $870\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 尖晶石晶相的衍射峰变得尖锐, $\text{Li}_x\text{Al}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_2$ 的衍射峰强度又发生下降, 这可能是在较高温度下, 尖晶石晶相的析出会抑制 $\text{Li}_x\text{Al}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_2$ 晶体的析出。然而 Li_2O 含量更高的 L4 和 L6 组分在 $830\text{ }^\circ\text{C}$ 晶化 2 h 就已经有了很明显的 β -锂辉石($\text{LiAl}(\text{SiO}_2)_3$, PDF 31-0706)的衍射峰。有文献报道, 当 Li_2O 含量较高时, 会导致 β -锂辉石的形成需要的温度降低^[31]。对于 L6 微晶玻璃, 尖

晶石晶相的衍射峰强度相较于 L4 明显降低, 这一现象与 Li^+ 含量密切相关。 Li^+ 具有很高的离子场强, 可以吸引 Si^{4+} 周围的氧, 热处理过程中可以形成富含锂的分相区, 这些区域在成核过程中也会继续增

加, 这些区域利于含锂晶相(β -锂辉石)的形成^[18]。因此 β -锂辉石的形成消耗了很多的 Al^{3+} , 用于合成尖晶石的 Al^{3+} 浓度降低, 这种竞争机制抑制了尖晶石晶相的析出。

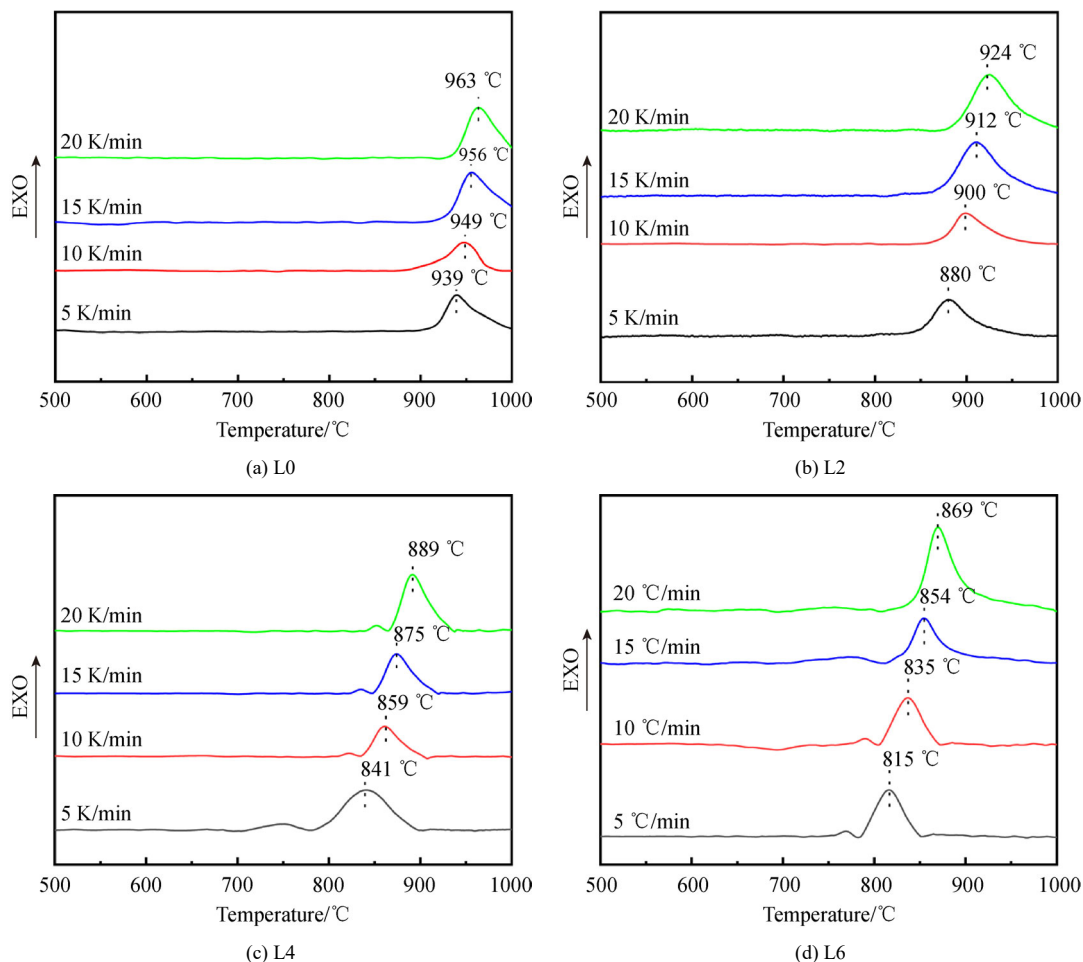


图 6 不同升温速率下的(a) L0、(b) L2、(c) L4、(d) L6 玻璃的 DSC 曲线
Fig. 6 DSC curves of (a) L0, (b) L2, (c) L4, and (d) L6 glasses at different heating rates

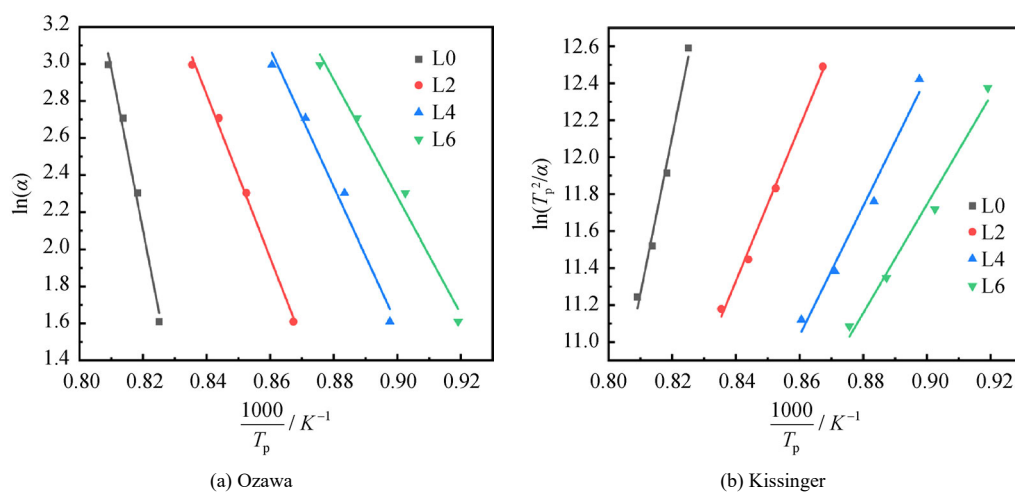


图 7 采用(a) Ozawa 方法和(b) Kissinger 方法计算析晶活化能

Fig. 7 Crystallization activation energy (kJ/mol) calculated using (a) the Ozawa method and (b) the Kissinger method

表 4 玻璃的析晶析晶活化能

Table 4 Crystallization activation energy (E) of the glasses $E/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$

Sample	$E_1(\text{Ozawa})$	$E_2(\text{Kissinger})$
L0	764.47	706.34
L2	385.61	347.03
L4	325.98	290.96
L6	276.51	244.32

2.3.2 微晶玻璃显微结构分析 图 9 为 L0~L6 微晶玻璃在 780 °C 核化 4 h, 在 850 °C 晶化 2 h 后的扫描电镜图片。图 10 则是晶粒大小分布直方图。从 SEM 图像中可以看出, 微晶玻璃中的晶粒基本都呈现圆球状。L0 微晶玻璃发现有明显的团聚现象, 随着 Li_2O 的加入, 这种现象明显消失。这可能是由于 Li_2O 能够降低玻璃高温黏度, 促进原子的扩散, 同时也可以提供更多的含锂晶相的成核位点, 这就导致晶核的数量会显著增加, 均匀分布的晶核抑制了这种团聚现象。根据 SEM 图像, 通过 ImageJ 进行标尺绘制, 然后每个图像选取 50 个晶粒, 测量得

出 50 个粒径, 之后通过 origin 软件进行粒径统计分布, 然后算出 L0~L6 微晶玻璃的平均晶粒尺寸分别为 65、28、51、60 nm。可以看出, 少量加入 Li_2O , 有利于减小平均晶粒尺寸。当 Li_2O 含量从 2% 增加到 6%, 微晶玻璃平均晶粒尺寸是逐渐增加的, 造成这种现象的原因可能是 Li_2O 含量的增加, 导致网络连接程度持续降低, 离子的迁移速率上升, 晶体生长加快。

2.4 LZMAS 玻璃性能分析

2.4.1 光学性能分析 图 11 为 L0~L6 基础玻璃及微晶玻璃在 320~800 nm 范围内的透过率曲线。从 L0 玻璃及微晶玻璃的透过率曲线图可以看出, 在晶化温度不高于 850 °C 时, 微晶玻璃具有较好的透过率, 但随着晶化温度的升高, 微晶玻璃的透过率显著下降, 这可能是晶粒尺寸变大导致的。当 Li_2O 含量为 2% 时, 微晶玻璃在较宽的温度范围内透过率有明显的提高, 结合前面的 SEM 图像分析, 适当的引入 2% Li_2O 后, 有效抑制了晶粒的团聚现象, 形成了平均尺寸较小且分布均匀的晶粒, 因此

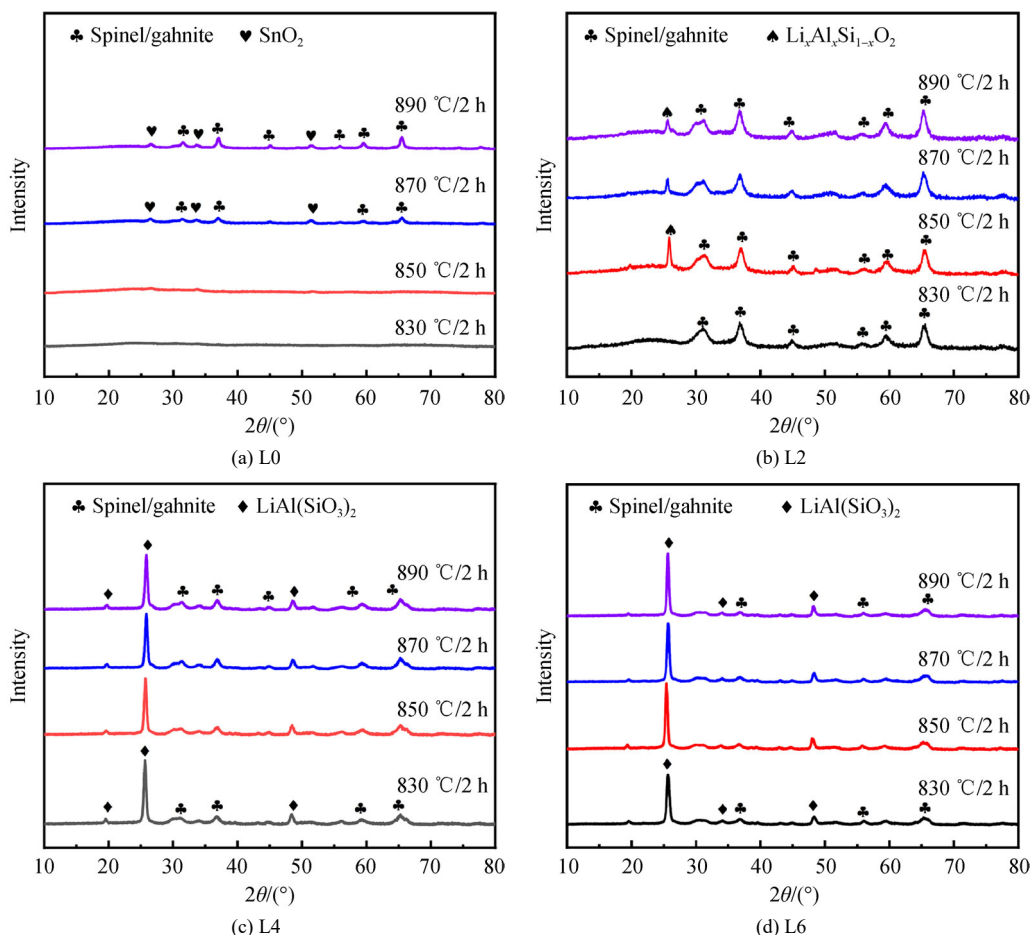


图 8 L0~L6 玻璃在 780 °C/4 h+(830~890)°C/2 h 处理后的 XRD 谱

Fig. 8 XRD patterns of L0~L6 glass after treatment at 780 °C for 4 h followed by (830~890) °C for 2 h

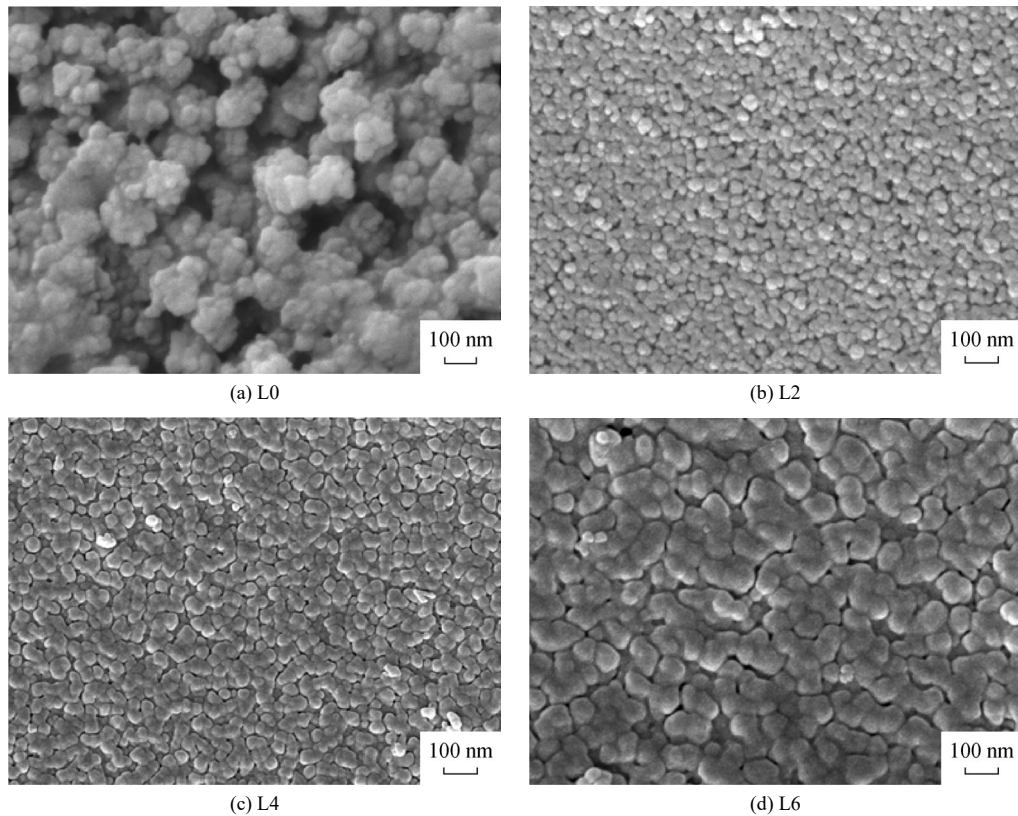


图 9 L0~L6 微晶玻璃 780 °C 核化 4 h, 850 °C 晶化 2 h 后的扫描电镜图片

Fig. 9 SEM images of L0~L6 glass-ceramics after nucleation at 780 °C for 4 h followed by crystallization at 850 °C for 2 h

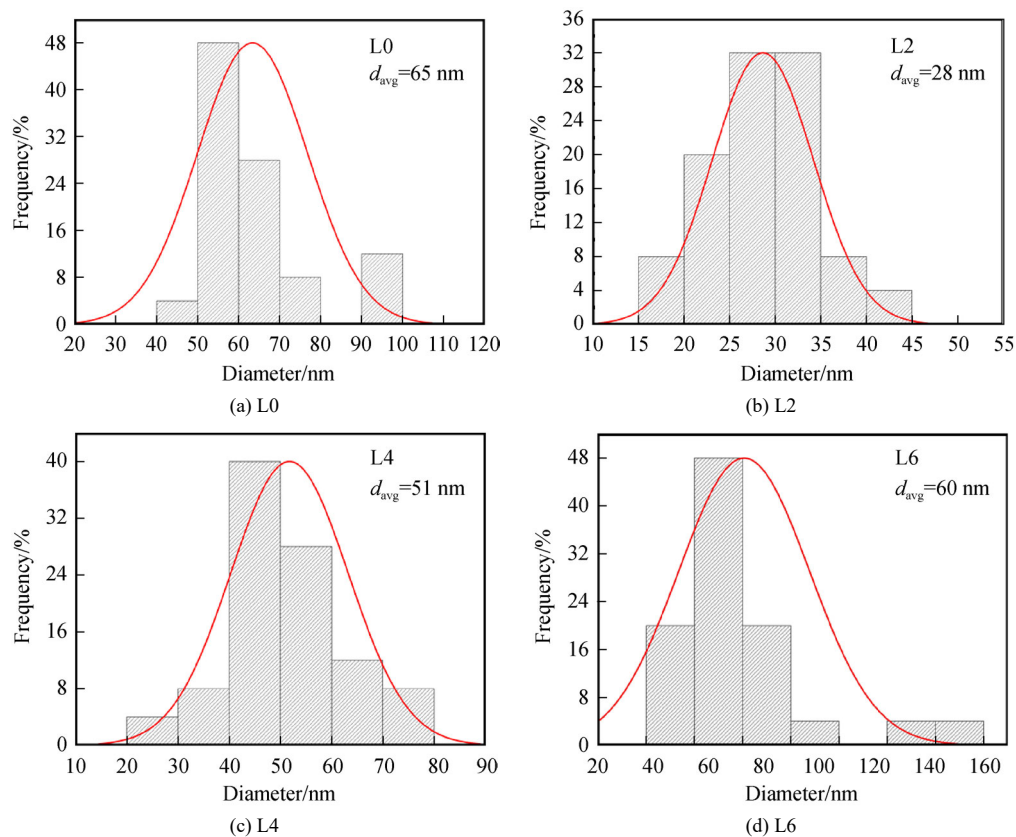


图 10 经 780 °C 核化 4 h, 在 850 °C 晶化 2 h 的微晶玻璃粒径大小统计分布直方图

Fig. 10 Histogram of statistical grain size distribution for glass-ceramics after nucleation at 780 °C for 4 h followed by crystallization at 850 °C for 2 h

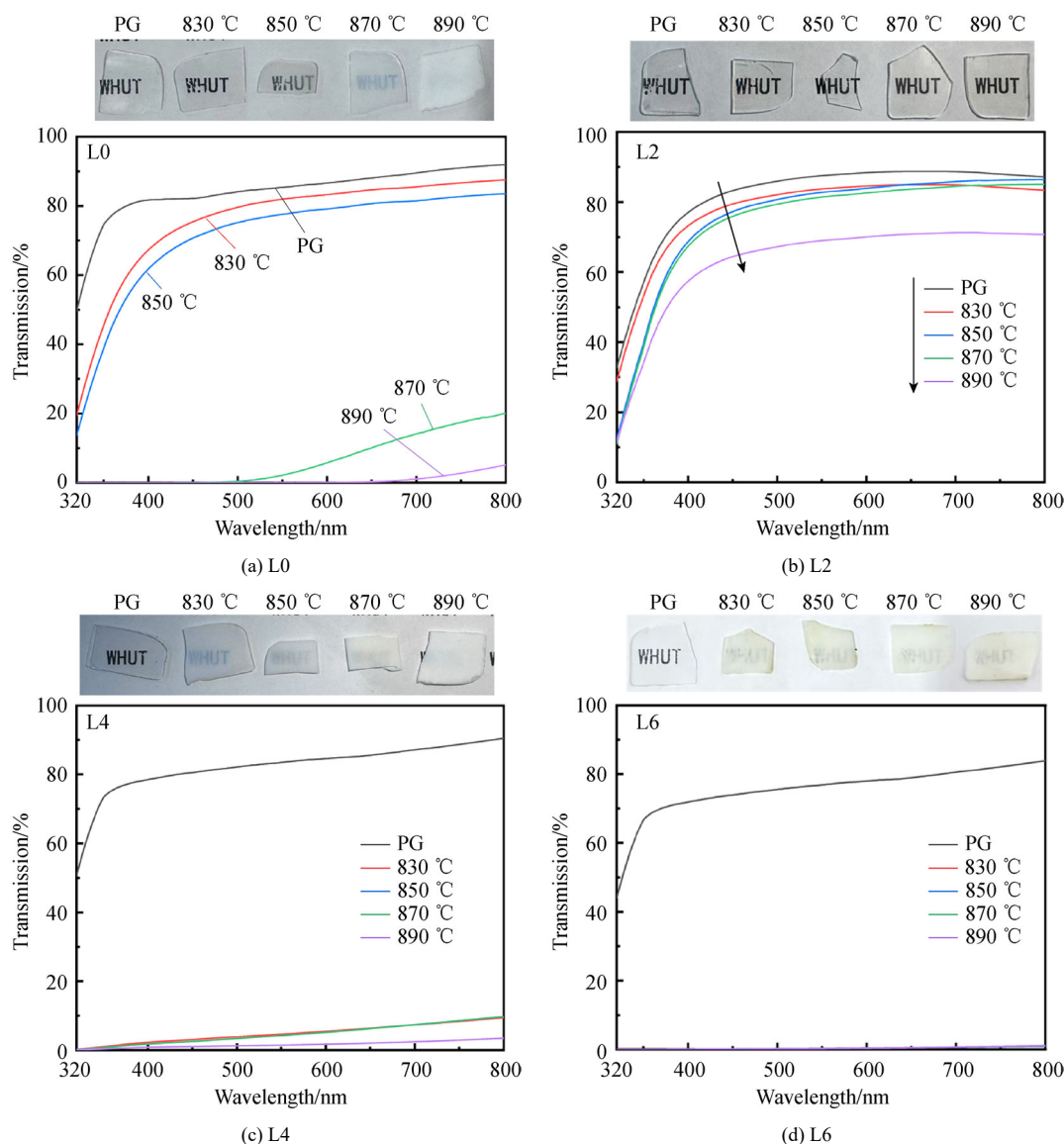


图 11 玻璃及微晶玻璃的透过率曲线及实物照片
Fig. 11 Transmittance spectra and photographs of glasses and glass-ceramics

透过率得到了提高。但随着加入 Li_2O 的含量继续升高, 微晶玻璃的透过率开始降低, 当 Li_2O 含量为 6% 时, 晶化温度为 850 °C 时的微晶玻璃透过率已经低于 10% 了。根据前面 XRD 的衍射结果分析, 该组分的微晶玻璃主晶相为 β -锂辉石。 β -锂辉石晶相的折射率与玻璃的折射率相差较大^[32], 并且尺寸较大, 导致微晶玻璃透明度损失严重。

2.4.2 力学性能分析 图 12 为 L0~L6 基础玻璃及在 780 °C 下核化 4 h, 在 830~890 °C 晶化 2 h 后微晶玻璃的维氏硬度折线图。从图 12 可以看出, Li_2O 含量逐渐增加, 基础玻璃的维氏硬度是有下降的趋势的, 这可能是由于 Li_2O 含量增加, 非桥氧增加, 导致硅氧网络发生解聚, 网络连接程度降低, 宏观上导致玻璃的硬度降低。而微晶玻璃的硬度普

遍高于玻璃, 这是由于高硬度晶体相的存在。当 Li_2O 含量为 2% 时, 在结晶温度为 830 °C 时的维氏硬度为 8.33 GPa, 晶化温度继续升高, 在 850 °C 达到 8.62 GPa, 在 870 °C 达到 8.65 GPa, 在 890 °C 时达到 8.78 GPa, 维氏硬度是随着晶化温度的上升而增加, L4 和 L6 微晶玻璃样品在较低的温度范围内 (≤ 850 °C) 也有相同的趋势, 原因是随着温度的升高, 微晶玻璃中的晶相析出量也增加。但 L4 和 L6 微晶玻璃在晶化温度为 890 °C 时, 维氏硬度是下降的。这种反常的现象可能是由于过高的晶化温度导致晶粒尺寸过大, 玻璃相与晶相之间的热膨胀性能不匹配, 导致两者之间的界面处有较大的热失配应力, 从而降低材料的整体力学性能。所有的微晶玻璃样品中, L2 玻璃在 780 °C 核化 4 h, 890 °C

晶化 2 h 的维氏硬度最高, 达到 8.78 GPa。后续研究 L2 基础玻璃及微晶玻璃的维氏压痕裂纹扩展形貌。

图 13 显示了 L2 不同玻璃样品的径向裂纹扩展特征的 SEM 图像。图 13a 和图 13b 为基础玻璃裂纹扩展路径, 可以看出裂纹的路径几乎是线性的, 表现为直线。而 L2 组分的微晶玻璃的裂纹扩展路径则表现为有较多的裂纹偏转, 在区域 2、3 和 4 中, 裂纹表现出锯齿状的路径。产生这种现象的原因是玻璃基质中的晶体的作用。晶粒的存在可能会影响裂纹的传播路径, 这种方式会增加裂纹扩展中的能量耗散, 也能更好地分散裂纹尖端的应力集中^[33]。

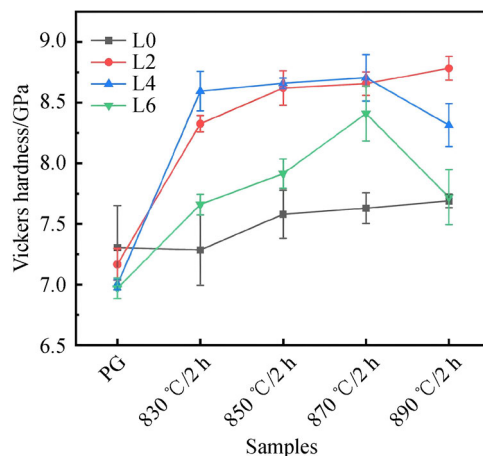


图 12 L0~L6 玻璃及微晶玻璃的维氏硬度

Fig. 12 Vickers hardness of L0–L6 glasses and glass-ceramics

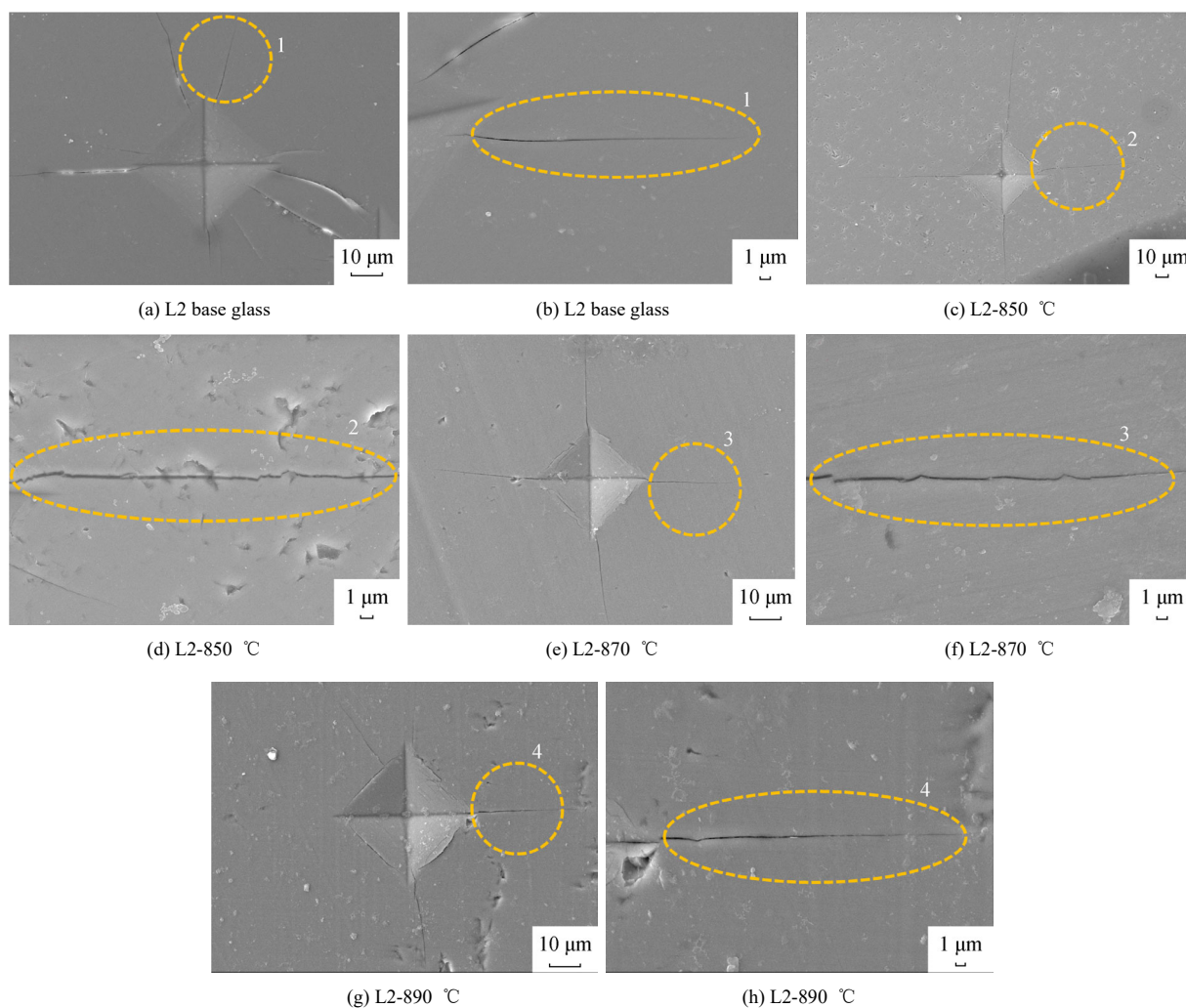


图 13 在 9.8 N 载荷下的基础玻璃及微晶玻璃维氏压痕 SEM 图像

Fig. 13 Vickers indentations under a 9.8 N load for base glass and glass-ceramics observed via SEM images

图 14 为 L0~L6 基础玻璃及微晶玻璃的弯曲强度折线图。基础玻璃的弯曲强度都较低, L2 基础玻璃的弯曲强度为 178 MPa, 在经过热处理后弯曲强

度得到了提升, 870 °C 晶化 2 h 后的样品弯曲强度为 219 MPa, 890 °C 晶化 2 h 后的样品弯曲强度为 237 MPa。L6 样品晶化温度高于 850 °C 时, 弯曲强

度呈现下降的趋势,原因可能是较高的温度导致晶粒尺寸较大,晶相与玻璃相之间存在的热失配应力较大,力学性能较差。

在本工作中,通过对透过率、维氏硬度及弯曲强度分析,综合性能较好的为 L2-850 °C,维氏硬度达到 8.62 GPa,弯曲强度达到 199 MPa,可见光透过率为 84%。为了科学地评估本研究的透明微晶玻璃性能,统计了国内外主流的透明微晶玻璃产品关键参数,列于表 5。通过对比发现,本工作制备的透明微晶玻璃具有较高的维氏硬度以及弯曲强度,是由于微晶玻璃主晶相为具有较高硬度的 β -石英固溶体和尖晶石晶相。

表 5 常见的透明微晶玻璃组成体系及参数

Table 5 Common composition systems and parameters of transparent glass-ceramics

Glass-ceramics composition system	Main crystal phase	Hardness/GPa	Bending strength/MPa	Ref.
$\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$	$\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$	7.78		[34]
$\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$	$\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$	5.71		[35]
$\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$	β -quartz solid solution	5.15		[36]
$\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$	MgAl_2O_4	8.28	186	[14]
$\text{ZnO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$	Zn_2TiO_4	10.30		[37]
$\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$	MgAl_2O_4	9.30	170	[13]

2.4.3 玻璃热膨胀性能分析 为了研究尖晶石晶相及 β -石英固溶体晶相对微晶玻璃热膨胀性能的影响,选择了 L2 组分的基础玻璃及热处理后的微晶玻璃进行热膨胀测试。图 15 为 L2 基础玻璃及在 780 °C 核化 4 h,在 830~890 °C 晶化 2 h 后的微晶玻璃的热膨胀曲线,并将获得的数值列入表 6。L2 基础玻璃的 T_g 为 701 °C,比之前 DSC 曲线测得的 T_g (741 °C)偏小,这是由于 DSC 测试的升温速率高于热膨胀测试。热处理后的微晶玻璃的 T_g 和

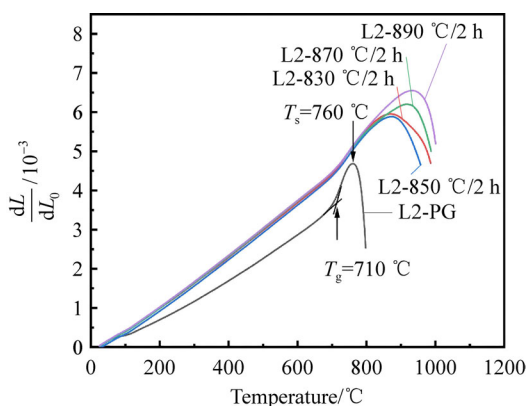


图 15 L2 样品的热膨胀曲线

Fig. 15 Thermal expansion curves of L2 parent glasses and glass-ceramics

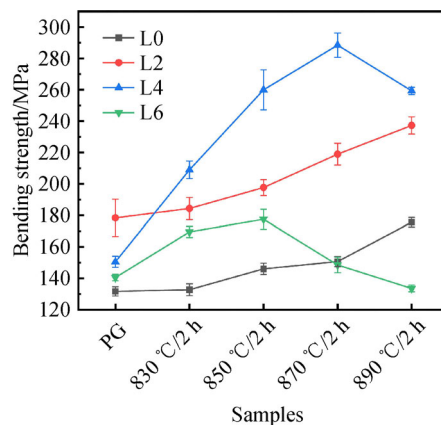


图 14 L0~L6 玻璃及微晶玻璃的弯曲强度

Fig. 14 Bending strength of L0~L6 glasses and glass-ceramics

表 6 L2 基础玻璃及经过热处理后的微晶玻璃样品玻璃化转变温度、软化点及热膨胀系数

Table 6 Thermal characteristics (T_g , softening point, and CTE) of L2 parent glass and corresponding crystallized glass-ceramics

Samples	$T_g/^\circ\text{C}$	$T_s/^\circ\text{C}$	CTE(25–300 °C)/($10^{-6}\cdot^\circ\text{C}^{-1}$)
L2-PG	701	770	4.01
L2-830 °C	706	870	5.93
L2-850 °C	708	873	5.54
L2-870 °C	710	916	5.83
L2-890 °C	711	932	5.79

T_s 明显高于基础玻璃,原因是尖晶石晶相的形成会阻碍玻璃的黏性流动。热膨胀系数由基础玻璃的 $4.01\times 10^6/^\circ\text{C}^{-1}$ 上升到 830 °C 时的 $5.93\times 10^6/^\circ\text{C}^{-1}$,有文献表明,尖晶石晶体的热膨胀系数处于 $5.5\sim 8.5\times 10^6/^\circ\text{C}^{-1}$ [38]。由于尖晶石晶相的热膨胀系数较大,导致整体微晶玻璃的热膨胀系数增加。

3 结论

Li_2O 的引入可以影响玻璃网络结构、晶相的析出以及微观结构,实现对微晶玻璃光学性能以及力学性能的调控,制备出高性能透明微晶玻璃。 Li_2O 含量从 0 增加到 6% (摩尔分数)的过程中,玻璃中

的高聚合度单元向低聚合度单元转化, 促进了玻璃网络解聚, 这一结构变化导致玻璃化转变温度和结晶峰温度的降低。适当地引入 Li_2O 可以控制析出尺寸较小的 β -石英固溶体和尖晶石晶相, 提高微晶玻璃的透明度。当 Li_2O 为 2% (摩尔分数) 时, 促进了 β -石英固溶体和尖晶石晶相形成, 晶粒间的团聚现象改善, 在 780 °C 核化 4 h, 850 °C 晶化 2 h 后的微晶玻璃可见光透过率达到 84%, 并且具有优异的力学性能, 维氏硬度为 8.62 GPa, 弯曲强度为 199 MPa。而 Li_2O 含量继续增加, 微晶玻璃中 β -锂辉石晶相形成, 并且尖晶石晶体的析出受到了抑制。尺寸较大的 β -锂辉石晶体的产生导致透过率剧烈下降。在 Li_2O 为 2% (摩尔分数) 的微晶玻璃中, 基础玻璃热膨胀系数为 $4.01 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}^{-1}$, 在 830 °C 晶化 2 h 后的微晶玻璃主晶相为热膨胀系数较大的尖晶石晶体, 玻璃的整体热膨胀系数升高为 $5.93 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}^{-1}$ 。

(第二十七届中国科协年会学术论文)

参考文献:

- [1] 任贝贝, 刘亚鑫, 黄欣, 等. $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系微晶玻璃的研究进展[J]. 硅酸盐通报, 2024, 43(4): 1181–1196.
REN Beibei, LIU Yaxin, HUANG Xin, et al. Bull Chin Ceram Soc, 2024, 43(4): 1181–1196.
- [2] RÜSSEL C, WISNIEWSKI W. Glass-ceramic engineering: Tailoring the microstructure and properties[J]. Prog Mater Sci, 2025, 152: 101437.
- [3] DEUBENER J, ALLIX M, DAVIS M J, et al. Updated definition of glass-ceramics[J]. J Non Cryst Solids, 2018, 501: 3–10.
- [4] WEI S G, JIANG H, DONG C, et al. Effects of Al_2O_3 on crystallization, microstructure, and properties of zinc spinel glass-ceramics[J]. Ceram Int, 2025, 51(17): 23244–23254.
- [5] SICKAFUS K E, WILLS J M, GRIMES N W. Structure of spinel[J]. J Am Ceram Soc, 1999, 82(12): 3279–3292.
- [6] VAN DER LAAG N J, SNEL M D, MAGUSIN P C M M, et al. Structural, elastic, thermophysical and dielectric properties of zinc aluminate (ZnAl_2O_4)[J]. J Eur Ceram Soc, 2004, 24(8): 2417–2424.
- [7] XU Y, FU P, ZHANG B H, et al. Optical properties of transparent ZnAl_2O_4 ceramics: A new transparent material prepared by spark plasma sintering[J]. Mater Lett, 2014, 123: 142–144.
- [8] TOKARIEV O, STEINBRECH R W, SCHNETTER L, et al. Micro- and macro-mechanical testing of transparent MgAl_2O_4 spinel[J]. J Mater Sci, 2012, 47(12): 4821–4826.
- [9] SWAB J J, PAVLACKA R, GILDE G, et al. Determining the strength of coarse-grained AlON and spinel[J]. J Am Ceram Soc, 2014, 97(2): 592–600.
- [10] TOKARIEV O, SCHNETTER L, BECK T, et al. Grain size effect on the mechanical properties of transparent spinel ceramics[J]. J Eur Ceram Soc, 2013, 33(4): 749–757.
- [11] HE D F, MA H, ZHONG H. Effect of different nucleating agent ratios on the crystallization and properties of MAS glass ceramics[J]. J Eur Ceram Soc, 2021, 41(16): 342–350.
- [12] KANG J F, WANG J, LOU X C, et al. Effect of Y_2O_3 content on the crystallization behaviors and physical properties of glasses based on $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ system[J]. J Non Cryst Solids, 2018, 497: 12–18.
- [13] HUANG J H, ZHANG J H, YU Y J, et al. Transparent $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ glass-ceramics prepared with ZrO_2 and SnO_2 as nucleating agents[J]. J Non Cryst Solids, 2022, 588: 121585.
- [14] XU W M, TIAN X K, WANG J, et al. Crystallization behavior and properties of $\text{ZnO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ transparent glass-ceramics with SnO_2 and ZrO_2 as nucleating agents[J]. Ceram Int, 2024, 50(13): 23150–23156.
- [15] CHEN M T, HE F, SHI J, et al. Low Li_2O content study in $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ glass-ceramics[J]. J Eur Ceram Soc, 2019, 39(15): 4988–4995.
- [16] EHRT D, VU H T, HERRMANN A, et al. Luminescent $\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ glasses and glass ceramics[J]. Adv Mater Res, 2008, 39–40: 231–236.
- [17] REBOUÇAS L B, SOUZA M T, RAUPP-PEREIRA F, et al. Characterization of $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ glass-ceramics produced from a Brazilian spodumene concentrate[J]. Cerâmica, 2019, 65(375): 366–377.
- [18] ALIZADEH T, SOLEIMANI F. Crystallization behavior and Photoluminescence of cerium doped ZAS glasses and nano glass ceramics with different Li_2O content and without added nucleating agents[J]. J Non Cryst Solids, 2024, 626: 122782.
- [19] LUTPI H A, MOHAMAD H, ABDULLAH T K, et al. Effect of ZnO on the structural, physio-mechanical properties and thermal shock resistance of $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ glass-ceramics[J]. Ceram Int, 2022, 48(6): 7677–7686.
- [20] LENGLET M, LEFEZ B. Infrared optical properties of cobalt (II) spinels[J]. Solid State Commun, 1996, 98(8): 689–694.
- [21] JOLIVET V, JOSSÉ L, RIVOAL M, et al. Quantification of boron in aluminoborosilicate glasses using Raman and ^{11}B NMR[J]. J Non Cryst Solids, 2019, 511: 50–61.
- [22] MCMILLAN P, PIRIOU B, NAVROTSKY A. A Raman spectroscopic study of glasses along the joins silica-calcium aluminate, silica-sodium aluminate, and silica-potassium aluminate[J]. Geochim Cosmochim Acta, 1982, 46(11): 2021–2037.
- [23] FUSS T, MOGUŠ-MILANKOVIĆ A, RAY C S, et al. *Ex situ* XRD, TEM, IR, Raman and NMR spectroscopy of crystallization of lithium disilicate glass at high pressure[J]. J Non Cryst Solids, 2006, 352(38–39): 4101–4111.
- [24] ROSS S, WELSCH A M, BEHRENS H. Lithium conductivity in glasses of the $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ system[J]. Phys Chem Chem Phys, 2015, 17(1): 465–474.
- [25] ZHENG W H, ZHANG H, WANG Q D, et al. Effect of P_2O_5 on nucleation, crystallization and mechanical properties of $\text{Y}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ glasses[J]. Ceram Int, 2024, 50(8): 13467–13477.
- [26] 郑伟宏, 刘国凤, 张浩, 等. $\text{Li}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ 对 YAS 微晶玻璃结构、析晶与力学性能的影响[J]. 硅酸盐通报, 2024, 43(4): 1292–1300.
ZHENG Weihong, LIU Guofeng, ZHANG Hao, et al. Bull Chin Ceram Soc, 2024, 43(4): 1292–1300.
- [27] 温玉琳, 田英良, 赵志永, 等. 热分析法研究锂铝硅微晶玻璃的析晶动力学[J]. 玻璃搪瓷与眼镜, 2024, 52(12): 1–6.
WEN Yulin, TIAN Yingliang, ZHAO Zhiyong, et al. Glass Enamel Ophthalmic Opt, 2024, 52(12): 1–6.
- [28] HE X, LI C, LIU J L, et al. Glass forming ability, structure and

- properties of $\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3$ co-doped $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3$ glasses and glass-ceramics[J]. *J Non Cryst Solids*, 2020, 529: 119779.
- [29] FU J, ZHANG Y, MA Z B, et al. Crystallization kinetics of $\text{Al}_2\text{O}_3-28\text{mol}\%\text{Lu}_2\text{O}_3$ glass and full crystallized transparent $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ -based nanoceramics[J]. *Ceram Int*, 2024, 50(5): 8073–8080.
- [30] YANG R T, STEINBERG M. Reaction kinetics and differential thermal analysis[J]. *J Phys Chem*, 1976, 80(9): 965–968.
- [31] 王乾晨, 王静, 韩建军, 等. Li_2O 对 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系低热膨胀微晶玻璃析晶行为的影响[J]. *材料科学与工程学报*, 2019, 37(4): 541–545. WANG Qianchen, WANG Jing, HAN Jianjun, et al. *J Mater Sci Eng*, 2019, 37(4): 541–545.
- [32] AMAULT L, GERLAND M, RIVER A. Microstructural study of two LAS-type glass-ceramics and their parent glass[J]. *J Mater Sci*, 2000, 35(9): 2331–2345.
- [33] KAVOURAS P, CHARITIDIS C, KARAKOSTAS T. On the parameters affecting the fracture modes in glass-ceramic materials[J]. *J Non Cryst Solids*, 2006, 352(52–54): 5515–5521.
- [34] ZHANG T H, ZHANG Z M, HAN J J, et al. The structure and properties of chemical strengthened transparent lithium disilicate glass ceramics with various P_2O_5 contents[J]. *J Non Cryst Solids*, 2022, 588: 121626.
- [35] SHAN Z J, LIU J X, LIU M, et al. Surface strengthening of lithium disilicate glass-ceramic by ion-exchange using Rb, Cs nitrates[J]. *Ceram Int*, 2018, 44(11): 12466–12471.
- [36] LU J W, WANG H F, ZHU J J, et al. Preparation and characterization of high-strength glass-ceramics via ion-exchange method[J]. *Materials*, 2021, 14(19): 5477.
- [37] GUO Y L, WANG J, RUAN J, et al. Microstructure and ion-exchange properties of glass-ceramics containing ZnAl_2O_4 and β -quartz solid solution nanocrystals[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2021, 41(10): 5331–5340.
- [38] 王明霞. 锂硅基与镁锌尖晶石基高导热高膨胀封装陶瓷研究[D]. 成都: 电子科技大学, 2024. WANG Mingxia. Research on lithium silicon-based and magnesium zinc spinel-based high thermal conductivity high expansion packaging ceramics[D]. Chengdu: University of Electronic Science and Technology of China, 2024.

Crystallization Behavior and Properties of $\text{Li}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ Glass-Ceramics

WANG Haoming¹, LI Luyao², WANG Jing¹, HAN Jianjun¹, CHU Jingyuan³

(1. National Key Laboratory of Advanced Glass Materials, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China; 2. School of Automotive Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China; 3. China Triumph International Engineering Co., Ltd., Shanghai 200063, China)

Extended Abstract

Introduction As phase-engineered composites integrating amorphous and crystalline domains, glass-ceramics synergistically retain a high transparency of vitreous materials, while achieving ceramic-like mechanical robustness. Transparent glass-ceramics include systems such as $\text{ZnO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, etc., in which the precipitation of spinel crystalline phase can be controlled in $\text{ZnO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (ZMAS) system. The spinel crystal phase has a high Mohs hardness as well as a high modulus of elasticity, so the ZMAS system glass-ceramics with a spinel crystal phase has superior mechanical properties. The introduction of Li_2O into ZMAS glass-ceramics can refine the grain size and also promote the precipitation of crystal phases such as β -quartz solid solution with a low coefficient of thermal expansion, which can adjust the overall coefficient of thermal expansion of the glass-ceramics and improve the thermal shock resistance of the glass-ceramics. β -quartz solid solution crystals are close to the refractive index of the glass, which can significantly reduce the scattering of light and improve the transparency of the glass-ceramics. In this work, $\text{Li}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ glass system was selected as a research subject to investigate the effect of Li_2O content on the crystallization behavior and properties of the glass. The study revealed that the introduction of Li_2O exerted a modulating effect on the crystallization behavior, optical properties, and mechanical performance of the glass-ceramics.

Methods The parent glasses were prepared by a melting method, and the components were designed as $(54-x)\text{SiO}_2-17\text{Al}_2\text{O}_3-x\text{Li}_2\text{O}-3\text{Na}_2\text{O}-14\text{ZnO}-7\text{MgO}-3\text{ZrO}_2-2\text{SnO}_2$ (%), $x=0, 2, 4, 6$. The glass was melted at $1600\text{ }^\circ\text{C}$ for 3 h. The glass solution was poured into a copper abrasive tool that was preheated at $590\text{ }^\circ\text{C}$ for moulding. The formed glass blocks were annealed in an annealing furnace at $590\text{ }^\circ\text{C}$ for 5 h to remove the internal stresses in the glass, and the glass was cut into blocks with the thickness of 1.5 mm for subsequent testing. The chemical state of the elements in the base glass was characterized by a model ESCALAB250Xi X-ray photoelectron spectrometer (XPS, Thermo Fisher Co., USA). A glass powder was used for testing, corrected using the electron binding energy of C1s. The DSC curve of glass was determined by differential scanning calorimetry (DSC). The crystalline phase of the prepared samples was examined by an X-ray diffractometer. The base glass and microcrystalline glass microstructures were analyzed by a model Ultra Plus field emission scanning electron microscope (FESEM, Zeiss Co., Germany) with an additional Ultim Max 65 energy spectrometer (JSM-IT800). The optical properties of the glass and microcrystalline glass samples after double-sided optical grade polishing were characterized by a model UV3600 UV-visible spectrophotometer (UV-vis, Shimadzu Co., Japan). The Vickers hardness of the polished glass samples was measured by a model HV-1000A microhardness tester (Huayin Co., China) with a load of 1.96 N and a dwell time of 10 s. Each glass specimen underwent five replicate measurements to minimize experimental errors. The coefficient of thermal expansion (CTE) was determined by a model DIL 402C thermal dilatometer (Netzsch Co., Germany). The glass was cut into some rectangular bars with the sizes of $4\text{ mm} \times 4\text{ mm} \times 25\text{ mm}$ for dilatometric analysis.

Results and discussion The free oxygen content in the glass network increases with the increase of Li_2O content from 0 to 6% (in mole), leading to a reduction in the degree of network polymerization. This structural change can reduce the glass transition temperature from 745 °C (*i.e.*, at 0 mol% Li_2O) to 664 °C (*i.e.*, at 6% Li_2O). The β -quartz solid solutions form as the Li_2O content increases to 2%. The temperature required for the formation of β -spodumene crystals decreases as the Li_2O content further increases, leading to an increase in the β -spodumene crystalline phase content and suppression of spinel crystal precipitation. The transmittance also undergoes a sharp decline due to the influence of large-sized β -spodumene crystals. The glass-ceramics with 2% Li_2O content, after crystallization at 850 °C, exhibit a superior performance (*i.e.*, a Vickers hardness of 8.62 GPa, a transmittance of 84%, and a flexural strength of 199 MPa).

Conclusions Increasing Li_2O content from 0 to 6% could promote the depolymerization of the glass network, leading to a reduction in the glass transition temperature. At 2% Li_2O , this composition effectively suppressed grain agglomeration and promoted the formation of β -quartz solid solution crystalline phases, thereby enhancing the transparency of the glass-ceramics. The coexistence of spinel phases and β -quartz solid solution improved the comprehensive properties of the glass-ceramics (*i.e.*, a Vickers hardness of ~ 8.62 GPa and a flexural strength of ~ 199 MPa).

Keywords spinel; glass-ceramics; β -quartz solid solution; flexural strength; Vickers hardness; thermal expansion coefficient