

混合碱对 $R_2O-CaO-Al_2O_3-SiO_2$ 系列玻璃结构和性能的影响

董炫疆, 杨德博, 崔 竹, 王东宇, 焦云杰, 杜瞻远, 赵 鲲, 朱永昌

(中国建筑材料科学研究总院有限公司, 玻璃基功能材料技术创新中心, 北京 100024)

摘 要: 基于 $R_2O-CaO-Al_2O_3-SiO_2$ 玻璃体系, 采用高温熔融法制备了不同碱金属氧化物摩尔比 Z ($Z=n(Na_2O)/[n(Na_2O)+n(Li_2O)]$, n 为摩尔) 的玻璃, 并对样品进行了红外光谱、拉曼光谱、高温电阻率等性能测试, 探讨了混合碱效应对 $R_2O-CaO-Al_2O_3-SiO_2$ 玻璃结构和性能的影响。结果表明: 硅氧四面体 Q^2 和 Q^3 的结构单元是影响该玻璃性能的主要因素。随着 Z 值不断增加, 密度、热膨胀系数、转变温度以及高温黏度均出现混合碱效应。含量相同的单一碱金属样品, 在熔融温度 T_2 下, 电阻率按 K^+ 、 Na^+ 、 Li^+ 顺序递减; 在成形温度 T_4 条件下, 电阻率按 K^+ 、 Li^+ 、 Na^+ 顺序递减。当 $Z=0.6$ 时, 黏度出现极小值; 当 $Z=0.6\sim 0.8$ 时, 电阻率达到极大值。本工作为玻璃配方设计提供了指导意义。

关键词: 钙铝硅玻璃; 混合碱效应; 拉曼光谱; 红外光谱; 高温电阻率

中图分类号: TQ171.1 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2025)12-3770-09

网络出版时间: 2025-10-16



高放废液焦耳炉玻璃固化是目前国际上唯一实现工程化应用的技术, 它是将高放废液与基础玻璃珠加入焦耳电熔炉中产生焦耳热共熔而形成玻璃固化体, 从而实现“液转固”的过程。玻璃固化体在满足(EJ 1186—2005)《放射性废物体和废物包的特性鉴定》指标要求时, 还须具备高电阻率、低黏度特性以满足工艺需求, 加之高放废液源项的复杂性, 对基础玻璃配方的研发提出更高要求。一般情况下, 同一种玻璃在同一温度范围内同时具备高电阻率和低黏度是互为矛盾的。为满足中国玻璃固化工程化应用的需求, 开展混合碱对 $R_2O-CaO-Al_2O_3-SiO_2$ 系列玻璃结构和性能影响研究, 为基础玻璃配方的设计开发提供指导。

研究表明, 碱金属在玻璃熔体的电学性能中扮演着关键角色, 尤其是对电阻率的影响极为显著。作为玻璃网络结构的修饰体, 碱金属具有双重功能。1) 碱金属阳离子能够嵌入玻璃的三维网络结构, 通过电荷补偿和离子键作用, 对玻璃网络进行精细调整, 改变其结构的规整性与稳定性; 2) 碱金属的引入会破坏原有的网络形成体结构, 削弱网络

节点间的化学键强度, 使网络结构更加疏松, 为离子的移动提供更多的通道^[1]。在二元碱硅玻璃中, 当玻璃中碱金属氧化物总含量不变时, 用一种碱金属氧化物逐步取代另一种碱金属氧化物时, 这种取代并非简单的线性替换, 而是会引发玻璃性能的非线性变化, 导致某些性能指标出现极值, 这一独特的物理现象被称为混合碱效应^[2]。

众多学者针对混合碱效应开展了广泛而深入的研究。Hou 等^[3]研究了 Li_2O 、 Na_2O 和 K_2O 混合碱对 $CaO-SiO_2-Al_2O_3-R_2O$ 熔体黏度的影响, 利用拉曼光谱说明熔体黏度与结构的关系, 发现聚合度是影响熔体黏度的主要因素。曾麟等^[1]聚焦于 $Li_2O-Al_2O_3-SiO_2$ 玻璃体系, 发现随着 Li_2O 对 Na_2O 的逐步取代, 该玻璃密度和热膨胀系数先增大后减小。赵秀梅^[4]研究发现, 混合碱效应能显著增强玻璃的化学稳定性, 其主要机制在于碱离子迁移受到了限制, 从而抑制了化学侵蚀过程。肖卓豪等^[5]对 $R_2O-MO-Al_2O_3-SiO_2$ 玻璃体系的研究表明, 当多种碱土金属共存时, 热膨胀系数会出现明显的混合碱土效应, 特别是当 3 种碱金属同时存在时, 热膨胀

收稿日期: 2025-04-16。 修订日期: 2025-05-16。

第一作者: 董炫疆(1996—), 女, 硕士研究生。

通信作者: 杨德博(1977—), 男, 高级工程师;

朱永昌(1977—), 男, 博士研究生。

Received date: 2025-04-16. Revised date: 2025-05-16.

First author: DONG Xuanjiang (1996-), female, Master candidate.

E-mail: 635999416@qq.com

Correspondent author: YANG Debo (1977-), male, Senior Engineer.

ZHU Yongchang (1977-), male, Doctoral candidate.

E-mail: ydb_cbma@126.com; zyc_qy@163.com

系数曲线会出现 2 个极小值, 呈现出负混合碱效应, 为玻璃材料的热性能调控提供了新的理论依据。Kim^[6]研究了混合碱对 $25R_2O(Na_2O+K_2O)-yAl_2O_3-(75-y)SiO_2$ 玻璃($y=0$ 、5%、7.5%和 10%, 摩尔分数)交流电导率的影响, 发现不同碱离子之间的相互作用是在熔融态和低于玻璃化转变温度(T_g)时具有相似的变化趋势, 并随着 Al_2O_3 含量的增加(即随着非桥氧含量的减少)而增加, 可以用 $AlO_4^- - R^+$ 和 $O^- - R^+$ 的结合状态进行解释。殷先印等^[7]研究发现, 在 Na_2O 和 K_2O 总摩尔不变的情况下, 混合碱效应对玻璃的热膨胀系数、软化温度、体积电阻率及耐水化学稳定性产生显著的影响, 为铁封玻璃的性能优化提供了重要的参考。Wang 等^[8]研究了 $(1-x)Li_2O-xNa_2O-Al_2O_3-4SiO_2$ 玻璃体系, Na_2O 逐级取代 Li_2O 的过程, 发现当 $Na_2O \cdot (Na_2O+Li_2O)^{-1}=0.4$ 时, 电阻率达到极大值, 而析晶活化能降至最低, 为 $284 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 为玻璃材料的电学性能和析晶行为调控提供了关键数据。

本工作通过系统改变作为网络修饰体的氧化钠和氧化锂的摩尔比例, 研究混合碱效应对物理性能、热学性能、电学性能的影响规律, 期望能够深入揭示该系列玻璃的结构与性能的对对应关系, 为高放废液玻璃固化配方设计及工程化应用提供重要的理论性支撑及方向性指导。

1 实验

1.1 样品制备

总碱含量不变, 改变碱金属氧化物 $n(Na_2O)/n(Li_2O)$ 的摩尔比例, 定义 $Z = n(Na_2O)/[n(Na_2O)+n(Li_2O)]$, 即 Na_2O 占碱金属氧化物总量的摩尔比, 单位为 $\text{mol} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。 $R_2O-CaO-Al_2O_3-SiO_2$ 系列玻璃成分 Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O 、 CaO 、 Al_2O_3 、 SiO_2 分别由分析纯 Li_2CO_3 、 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 $CaCO_3$ 、 Al_2O_3 、 SiO_2 引入, 玻璃样品的设计组分如表 1 所示。

表 1 玻璃样品设计组分
Table 1 Composition of the glass sample

Sample No.	x /%						$n(Na_2O)/[n(Na_2O)+n(Li_2O)]/(\text{mol} \cdot \text{mol}^{-1})$
	Li_2O	Na_2O	K_2O	CaO	Al_2O_3	SiO_2	
A1	15	0	0	10	5	70	0.0
A2	12	3	0	10	5	70	0.2
A3	9	6	0	10	5	70	0.4
A4	6	9	0	10	5	70	0.6
A5	3	12	0	10	5	70	0.8
A6	0	15	0	10	5	70	1.0
A7	0	0	15	10	5	70	

x—Mole fraction; n—mole.

按表 1 设计组分进行配合料称量并混匀, 在高温电阻炉中于 $1450 \sim 1500 \text{ } ^\circ\text{C}$ 保温 4 h, 将熔融玻璃液倒入石墨模具中形成块状玻璃, 随后在马弗炉中于 $520 \text{ } ^\circ\text{C}$ 保温 2 h 后随炉冷却至室温。

1.2 样品表征

根据阿基米德法, 利用公式 $\rho = \rho(H_2O) \times m_1 / (m_1 - m_2) [\rho(H_2O)]$ 为蒸馏水的密度; m_1 在空气中的质量; m_2 在蒸馏水中的质量^[8-9] 计算玻璃样品的密度。利用 DIL-402 Expeditis Classi 型膨胀仪测量玻璃样品(规格尺寸 $5 \text{ mm} \times 5 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$ 柱状)热膨胀系数, 升温速率为 $5 \text{ } ^\circ\text{C}/\text{min}$, 测温范围为室温至 $400 \text{ } ^\circ\text{C}$ 。利用 Netzsch STA449 同步热分析仪检测玻璃转变温度 T_g 以及析晶峰温度 T_p ^[10], 在连续氮气吹扫的条件下进行测量, 在 $35 \sim 1000 \text{ } ^\circ\text{C}$ 范围内以 $10 \text{ } ^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率记录 DSC 曲线。采用德国布鲁克 TENSOR 27 型红外光谱仪进行波数范围为 $400 \sim 1400 \text{ cm}^{-1}$ 的红外光谱测试。利用 MonoCista CRS³ 型拉曼波谱仪进行波数范围为 $300 \sim 1500 \text{ cm}^{-1}$ 的拉曼光谱测试。使用 RSV-1600 型高温旋转黏度计测试玻璃样品的高温黏度, 称取约 230 g 块状玻璃置于铂金坩埚内, 升温速率为 $10 \text{ } ^\circ\text{C}/\text{min}$, 降温速率为 $2 \text{ } ^\circ\text{C}/\text{min}$ 。利用 GHTR-1650 型高温电阻率测试仪测试高温电阻率, 样品为 $1700 \sim 3350 \text{ }\mu\text{m}$ 的玻璃颗粒, 升温速率为 $10 \text{ } ^\circ\text{C}/\text{min}$, 保温 30 min, 降温速率为 $2 \text{ } ^\circ\text{C}/\text{min}$, 交流频率 1 kHz ^[11-13]。

2 结果与讨论

2.1 混合碱效应对玻璃结构的影响

2.1.1 玻璃红外光谱结果分析 图 1 为具有 3 个特征吸收区的 $R_2O-CaO-Al_2O_3-SiO_2$ 玻璃的红外光谱。由图 1 可见, 该玻璃体系的红外光谱特征吸收带处于 469 、 779 、 1036 cm^{-1} 附近, 分别对应玻璃结构中不同的基团和振动模式。

表 2 为玻璃系统中一些常见基团特征振动。由表 2 可知, 460 cm^{-1} 附近的吸收带对应玻璃三维空间结构中 $Si-O-Si$ 的弯曲振动, 属于硅酸盐玻璃的特征谱带; $463 \sim 486 \text{ cm}^{-1}$ 范围的吸收带是由于 $Al-O-Si$ 或 $Al-O-Al$ 的变形振动所引起的; $700 \sim 800 \text{ cm}^{-1}$ 范围的吸收带与 $[SiO_4]$ 四面体网络结构中的 $Si-O-Si$ 键的对称伸缩振动有关; $713 \sim 763 \text{ cm}^{-1}$ 附近的吸收带属于 $(Si, Al)-O-(Si, Al)$ 对称伸缩振动, 740 cm^{-1} 附近的吸收带对应 $[AlO_4]$ 中 $Al-O-Al$ 键的弯曲振动或 $Si-O-Si$ 键的对称

伸缩振动；780~800 cm^{-1} 范围的吸收带为 O—Si—O 键的对称弯曲振动；1035~1054 cm^{-1} 附近的吸收带是硅酸盐结构中 $[\text{SiO}_4]$ 四面体含有桥氧(Si—O—Si)和非桥氧(Si—O)的反对称伸缩振动。 $\text{R}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 玻璃结构体系是铝硅酸盐网络结构，其中， $[\text{SiO}_4]$ 四面体和 $[\text{AlO}_4]$ 四面体均匀分布，碱金属离子和碱土金属离子进入空隙以保证电荷平衡，补偿由于 Al 取代 Si 而产生的负电荷。

2.1.2 玻璃拉曼光谱结果分析 图 2 为 $\text{R}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 玻璃样品 A1~样品 A7 在 300~1500 cm^{-1} 的拉曼光谱，发现各光谱均含有 4 个拉曼峰，分别位于 470、578、790、1080 cm^{-1} 附近。470 cm^{-1} 处为 Si—O—Si 弯曲振动^[1]；578 cm^{-1} 为 Al—O—Al 或 Al—O—Si 弯曲振动^[3]；790 cm^{-1} 处

为 $[\text{AlO}_2]$ 中 Al—O 对称伸缩振动^[18]；800~1200 cm^{-1} 为 Si—O 对称伸缩振动。

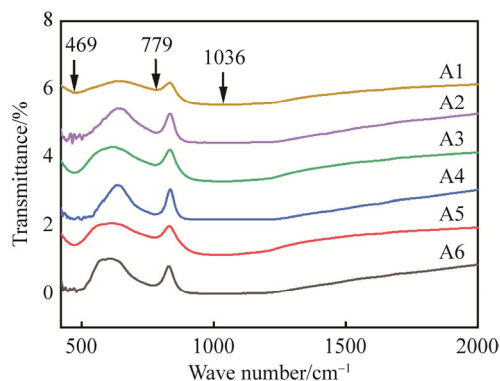


图 1 $\text{R}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 玻璃的红外光谱曲线
Fig. 1 Infrared spectral curve diagram of $\text{R}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ glass

表 2 玻璃系统中一些常见基团特征振动

Table 2 Characteristic vibrations of some common groups in glass system

Wave number / cm^{-1}	Vibration type	References
460	Bending vibration of Si—O—Si, characteristic spectral band	[14–17]
463–486	Deformation vibration of Al—O—Si or Al—O—Al	[8]
601–607	Bending vibration of Si—O bond	[8]
700–800	Symmetric stretching vibration of Si—O—Si bond	[16]
713–763	Symmetric stretching vibration of (Si, Al) —O—(Si, Al)	[8]
740	Bending vibration of Al—O—Al bond or symmetric stretching vibration of Si—O—Si bond	[15]
780–800	Symmetric bending vibration of O—Si—O bond	[1]
950	Antisymmetric stretching vibration of non-bridging oxygen Si—O bond	[1,16]
1035–1054	Antisymmetric stretching vibration of SiO_4 tetrahedron containing bridging oxygen Si—O—Si and non-bridging oxygen Si—O	[8]
1080	Asymmetric stretching vibration of Si—O—Si bond or asymmetric stretching of P—O—P group	[15–16]

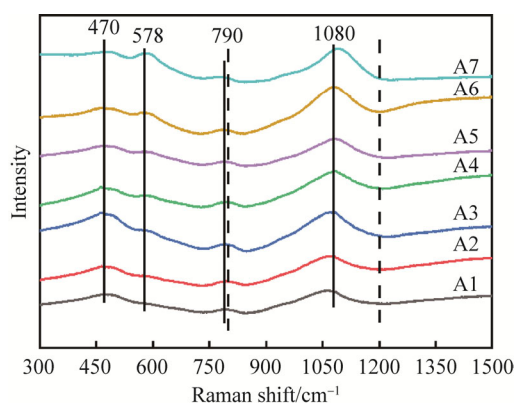


图 2 $\text{R}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 玻璃的拉曼光谱曲线
Fig. 2 Raman spectral curve of the $\text{R}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ glass

Q^0 (单体, $[\text{SiO}_4]^{4-}$)、 Q^1 (二聚体, $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$)、 Q^2 (链状, $[\text{Si}_2\text{O}_6]^{4-}$)、 Q^3 (片状, $[\text{Si}_2\text{O}_5]^{2-}$)、 Q^4 (SiO_2) 的结构单元位于 800~1200 cm^{-1} 的拉曼位移范围。

通常情况下， Q^n 表示 SiO_4 四面体的结构单元，其中 n 为每个配位 Si 原子的桥氧数(BOs)，范围为 0~4。为了定量表示 SiO_4 四面体的结构单元，可以通过高斯函数拟合 800~1200 cm^{-1} 的拉曼位移范围来获得 Q^n 单元的分数，所有拉曼光谱的拟合结果如图 3a~图 3g 所示。由图 3a~图 3g 可以看出，样品 A1~样品 A7 拉曼光谱的高频区域在 924~979, 1016~1048, 1073~1099, 1135~1153 cm^{-1} 处被卷积成 4 个对称的谱带，分别对应硅氧四面体 Q^1 (950~1000 cm^{-1})、 Q^2 (1000~1050 cm^{-1})、 Q^3 (1050~1100 cm^{-1})、 Q^4 (1100~1150 cm^{-1}) 单元的主要峰位^[18]。图 3h、图 3i 表示分峰拟合后样品 A1~样品 A7 玻璃样品中 SiO_4 四面体 Q^n 面积所占含量的变化曲线，均受一定程度的混合碱效应的影响。

每个配位 Si 原子桥氧数(BOs)可以反映硅酸盐网络的聚合度。由图 3 可见， Q^2 和 Q^3 是所有样品

中的主要结构单元。对于含有单一碱金属氧化物的熔体,如图 3h 所示,样品 A1、样品 A6、样品 A7 样品中 Q^3 逐渐升高, Q^2 逐渐降低,变化明显且趋势相反, Q^1 和 Q^4 微小变化且趋势相反,因此聚合度随着单一碱金属氧化物的加入而增加,增加程度遵循 $K_2O > Na_2O > Li_2O$ 的顺序^[3]。对于含有 2 种碱金属氧化物的熔体,由图 3i 可以看出,随着 $n(Na_2O)/[n(Na_2O)+n(Li_2O)]$ 比例的增加, Q^2 和 Q^3 变化趋势相反,均是 Q^1 、 Q^2 、 Q^3 和 Q^4 相互转化的结果。随着 Na^+ 的不断加, $Z=0.2$ 时, Q^3 和 Q^4 达到极大值, Q^1 和 Q^2 达到极小值, Q^2 含量小于 Q^3 含

量; $Z=0.4$ 时, Q^2 达到极大值, Q^3 达到极小值, Q^1 和 Q^4 含量几乎相同; $Z=0.6$ 时, Q^1 、 Q^3 和 Q^4 达到极大值, Q^2 达到极小值, Q^2 含量远小于 Q^3 含量; $Z=0.8$ 时, Q^2 达到极大值, Q^1 和 Q^3 达到了极小值;此时,结构紧凑且致密,出现明显的混合碱效应。碱金属的存在,不仅可以破坏玻璃网络结构,而且一定程度上可以增加桥氧键,随着 Na^+ 的不断加,玻璃断网能力增强, Li^+ 含量降低,降低网络骨架的能力, Li^+ 高场强,对硅氧键的反极化作用促使硅氧四面体的生成与分解。由于混合碱的影响,玻璃内部网络结构呈现无序性的状态。

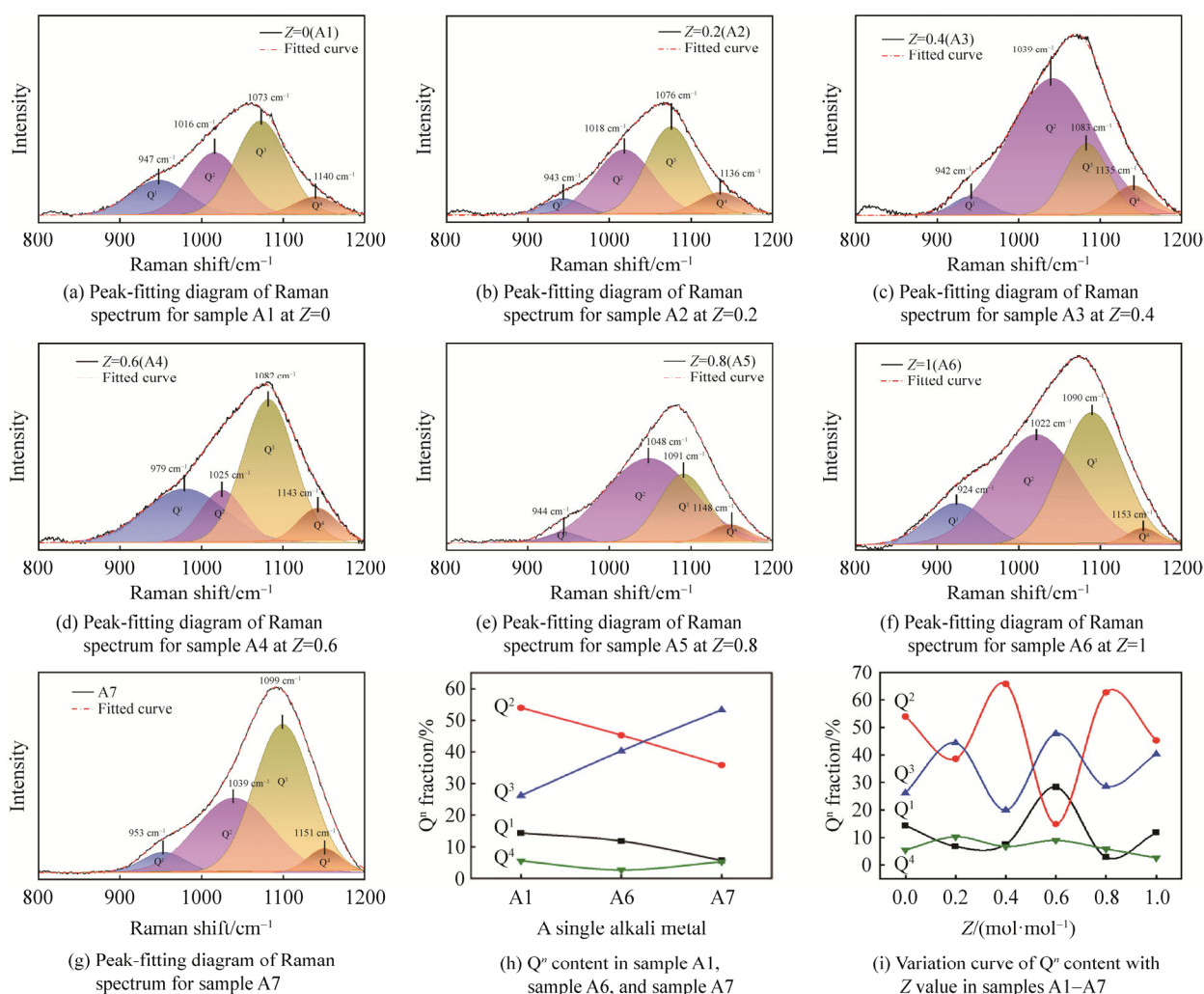


图 3 不同 Z 值玻璃的高波数处的拉曼峰进行高斯卷积积分拟合的分峰图和 Q^n 的含量随 Z 值变化的函数图

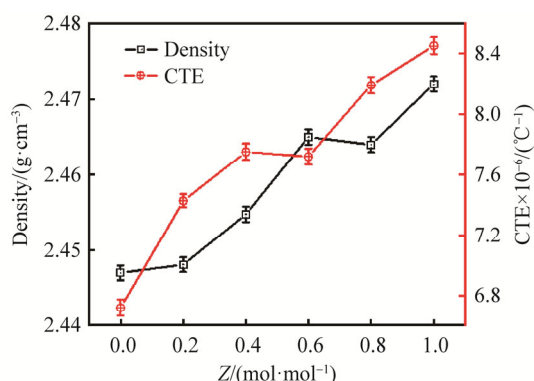
Fig. 3 Deconvolution graphs of Raman peaks at high wavenumbers of glasses with different Z values obtained by Gaussian convolution integration, and function graphs of content of Q^n varying with Z value

2.2 混合碱效应对玻璃性能及高温电阻率的影响

2.2.1 玻璃密度和热膨胀系数结果分析 图 4 为 $R_2O-CaO-Al_2O_3-SiO_2$ 玻璃的密度以及热膨胀系数随 Z 值变化的关系曲线。由图 4 可见,随着 Na^+ 含

量的不断增加,密度和热膨胀系数的变化趋势一致,均增大。当 $Z=0.6$ 时,密度出现极大值($Z=0.4 \sim 0.8$),而热膨胀系数出现极小值($Z=0.4 \sim 0.8$),为 $7.72 \times 10^{-6}/^{\circ}C$,因为玻璃空间网络结构越致密,热膨

胀系数就越小；当 $Z=0.6$ 时， Q^1 、 Q^3 和 Q^4 达到极大值， Q^2 达到极小值， Q^2 含量远小于 Q^3 含量且 Q^3 占主要含量，此时结构紧凑且致密，从结构上解释了该现象。碱金属氧化物摩尔总量不变时，只添加 Na^+ 的样品的密度比只添加 Li^+ 的样品密度大，是由于 Na^+ 的相对分子质量大，故密度大。当玻璃样品中的 Li^+ 完全由 Na^+ 所替代， Na^+ 作为网络外体，主要起断网作用，破坏网络结构，而 Li^+ 主要起“积聚”作用，导致样品 A6 的热膨胀系数最大，且大于样品 A1 的热膨胀系数。

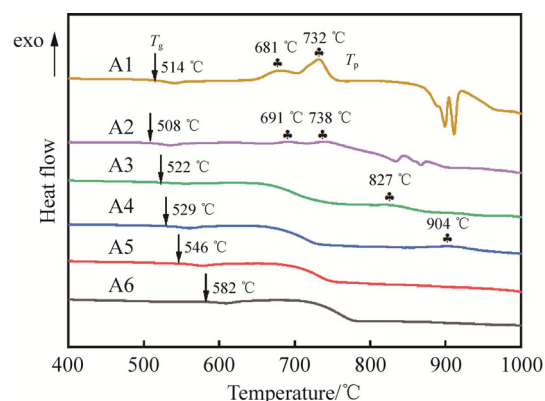


CTE is coefficient of thermal expansion.

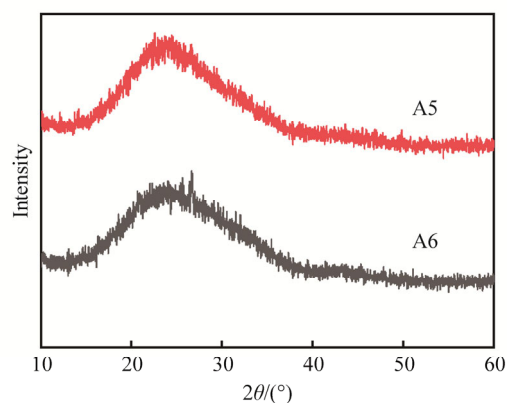
图 4 $\text{R}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 玻璃密度和热膨胀系数随 Z 值含量变化曲线

Fig. 4 Density and coefficient of thermal expansion of $\text{R}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ glass vary with the content of Z value

2.2.2 玻璃 DSC 结果分析 图 5 为 $\text{R}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 玻璃的 DSC 图和 XRD 谱。由图 5 a 可见，玻璃样品具有单一的玻璃化转变温度 T_g ， Z 值从 0 逐渐增加至 1 时，玻璃化转变温度 T_g 先降低后增加，当 $Z=0.2$ 时， T_g 达到最小值，由图 3i 可知，此时 Q^3 和 Q^4 达到极大值， Q^1 和 Q^2 达到极小值， Q^2 和 Q^3 占主要成分且 Q^2 含量小于 Q^3 含量，结构网络紧凑且致密，出现明显的混合碱效应，样品 A1~样品 A4 玻璃样品均含有析晶峰，且样品 A1 和样品 A2 有 2 个析晶峰，样品 A5~样品 A6 样品未有析晶峰(见图 5b)，在 $20^\circ\sim 30^\circ$ 出现馒头峰，并没有出现特征峰。当 Na_2O 的含量从 0 增加到 9 mol 时(即 Z 值从 0 至 0.6)，析晶温度 T_p 从 681°C 增加至 904°C ，表明析晶温度 T_p 向高温态偏移，且析晶峰的强度逐渐减弱，说明析晶速率越来越慢，这种现象与 Wang 等^[8]研究的一致。当 Na_2O 的含量从 12 mol 增加到 15 mol 时(即 Z 值从 0.8 至 1)，没有出现析晶峰，表明该温度下无析晶行为。



(a) Variation of DSC curves of $\text{R}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ glass with Z



(b) XRD patterns of sample A5 and sample A6

图 5 $\text{R}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 玻璃的 DSC 图和 XRD 谱
Fig. 5 DSC and XRD curves of glass with composition of $\text{R}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$

2.2.3 玻璃高温黏度结果分析 图 6 为高温黏度随温度变化的曲线。图 6a 表示不同样品的高温黏度随着温度的升高而快速降低，并逐步收敛。由图 6a 内插图可知，黏度按 Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O 顺序增加^[17]，主要是由于 Li^+ 属于非惰性气体阳离子，半径最小，电场强度最大，反极化作用最强，降低黏度的作用最大。总碱含量相同，但黏度并不成一定线性规律，是因为混合碱效应起作用，当一种碱金属氧化物逐步被另一种碱金属氧化物取代时，玻璃的性质并不成直线变化，而是会出现极值， Na_2O 取代部分 Li_2O 后，由于混合碱效应，出现图 6b 的情况， $Z=0.4$ 时，黏度出现极大值， $Z=0.6$ 时，黏度出现极小值。

2.2.4 玻璃高温电阻率结果分析 图 7 为 $\text{R}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 玻璃电阻率随温度及 Z 值含量变化曲线。由图 7a 可见，玻璃熔体电阻率随着温度的升高而逐渐降低，对于玻璃熔体，其导电是由于荷电体的移动引起的，荷电体主要指 Na 、 Li 等离子，而其移动速率受到熔体黏度的影响极大，因此，为减弱黏度影响，仅分析在相同黏度下的电阻率值

变化规律。根据图 6 温度-黏度曲线可以计算特征黏度对应的玻璃熔体温度, 进一步借助图 7 温度-电阻率曲线关系计算出特征温度点对应的电阻率, 如表 3 和表 4 所示。由表 3 和表 4 可知, 熔融温度 T_2 (黏度值为 1×10^2 dPa·s) 时, 样品 A1、样品 A6、样品 A7 3 组玻璃的电阻率随着离子半径的增大而增大, 碱金属 K^+ 、 Na^+ 、 Li^+ 离子的半径, 分别为 0.133、0.097、0.068 nm, 半径越大碱金属离子在硅酸盐结构间隙移动越困难, 甚至会堵塞结构间隙, 导致电阻率增大, 而成形温度 T_4 (黏度值为 1×10^4 dPa·s) 温度的条件下电阻率急剧增加, 样品 A1、样品 A6、样品 A7 3 组玻璃的电阻率分别为 17.34、15.19、27.63 $\Omega \cdot cm$, 发现此时电阻率大小为样品 A7 > 样品 A1 > 样品 A6。在 T_4 温度条件下, 出现该现象的原因是碱金属离子半径以及网状结构中的键强共同决定的, 碱金属离子的半径大小顺序为 $K^+ > Na^+ > Li^+$, 所以, 受阻力大小的顺序为 $K^+ > Na^+ > Li^+$, 而键强越大, 与周围其他离子会产

生更小的静电场, 从而影响碱金属离子的迁移率。 $K-O$ 键强较弱, 但是 K^+ 半径大, 所以, 受到的阻力也较大, Na^+ 半径比 Li^+ 半径大, 但是 Na^+ 的结合能力弱, Na^+ 比 Li^+ 更容易移动, 所以, 在 T_4 温度下样品 A6 玻璃电阻率是三者中最小的^[19]。

由图 7b 可见, 在 T_2 温度条件下, 当 $Z=0$ 时, 即玻璃中不含 Na_2O 时, 电阻率最低, $\rho=1.20 \Omega \cdot cm$; 当 $Z=0.8$ 时, 电阻率达到最大值, $\rho=3.20 \Omega \cdot cm$; 当 $Z=1$ 时, 即玻璃中不含 Li_2O 时, 电阻率降低, $\rho=2.32 \Omega \cdot cm$ 。在 T_4 温度条件下, 当 $Z=0$ 时, $\rho=17.34 \Omega \cdot cm$; 当 $Z=0.2$ 时, 电阻率达到极小值点, $\rho=16.60 \Omega \cdot cm$; 当 $Z=0.68$ 时, 电阻率达到极大值, $\rho=27.61 \Omega \cdot cm$; 当 $Z=1$ 时, 电阻率达到最小值, $\rho=15.19 \Omega \cdot cm$ 。由此可知, $R_2O-CaO-Al_2O_3-SiO_2$ 玻璃体系高温电阻率随着 Na_2O 含量的增加先增加后降低, 表明高温电阻率不仅与碱金属氧化物的绝对含量有关, 还与不同碱金属氧化物的相对含量密切相关^[20]。

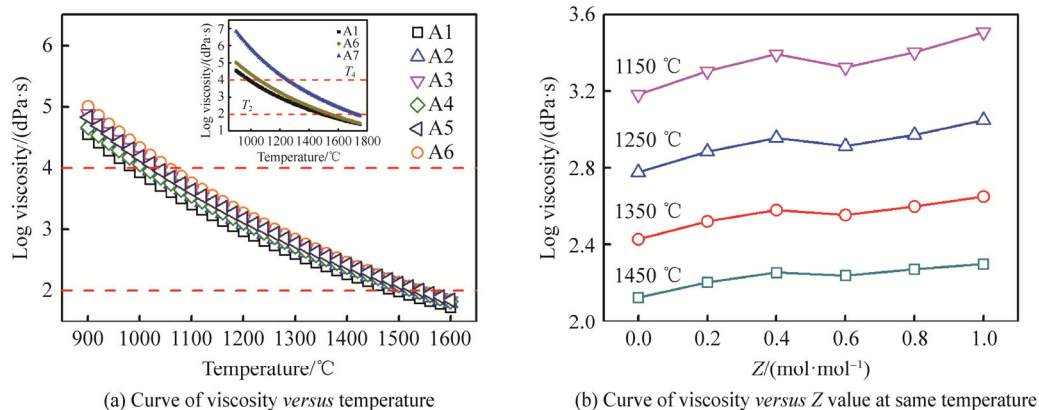


图 6 $R_2O-CaO-Al_2O_3-SiO_2$ 玻璃高温黏度随温度及 Z 值含量变化曲线

Fig. 6 Curve depicting variation of viscosity of $R_2O-CaO-Al_2O_3-SiO_2$ glass with respect to temperature and content of Z value

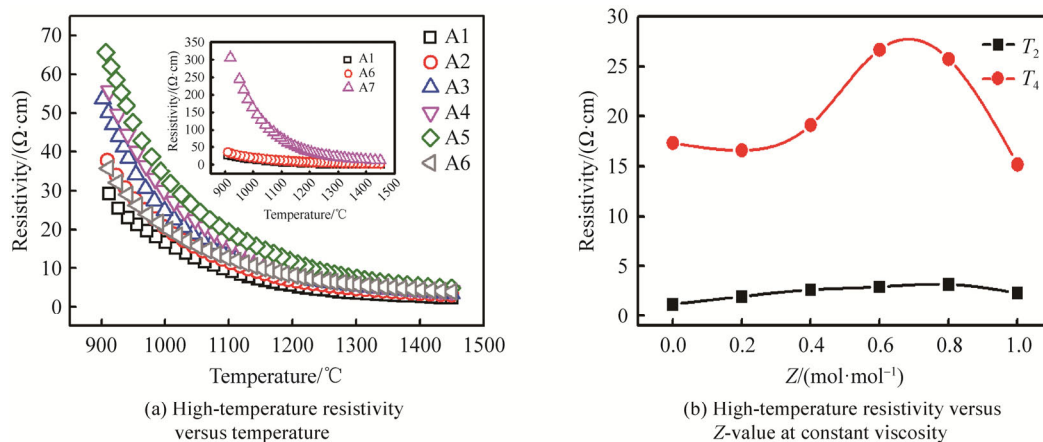


图 7 $R_2O-CaO-Al_2O_3-SiO_2$ 玻璃电阻率随温度及 Z 值含量变化曲线

Fig. 7 Curve chart of variation of resistivity of $R_2O-CaO-Al_2O_3-SiO_2$ glass with temperature and content of Z value versus Z -Value at constant viscosity

表 3 $\text{R}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 玻璃体系温度-电阻率对应表(熔融温度 T_2)

Table 3 Temperature-Resistivity correlation table for the $\text{R}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ glass system (Melting temperature T_2)

Sample No.	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7
Temperature / °C	1495	1522	1539	1534	1544	1546	1723
Resistivity / (Ω·cm)	1.20	1.98	2.65	2.95	3.20	2.32	2.56

表 4 $\text{R}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 玻璃体系温度-电阻率对应表(成形温度 T_4)

Table 4 Temperature-Resistivity correlation table for the $\text{R}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ glass system (Forming temperature T_4)

Sample No.	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7
Temperature / °C	987	1012	1034	1012	1032	1056	1252
Resistivity / (Ω·cm)	17.34	16.60	19.13	26.67	25.74	15.19	27.63

当 2 种碱金属(Na_2O 和 Li_2O)混合在一起时,就会产生混合碱效应(堵塞效应)。当电流流通玻璃时,碱金属离子会在硅酸盐网状结构中由不规则的热运动转变为定向运动并显示出导电性,其中半径较小的离子先通过硅酸盐网络结构间隙,半径较大的碱金属离子则较难通过,甚至可能阻塞结构间隙,从而阻碍半径较小的碱金属离子的移动,导致碱金属离子难以自由移动,造成玻璃熔体电阻率变大。混合碱效应随温度的升高而减小。在相同黏度条件下,其主要受碱金属离子的半径和网络结构中的键强共同影响。因为 Na^+ 的半径为 0.097 nm, Li^+ 的半径为 0.068 nm, Na^+ 的半径比 Li^+ 的大,但是 $\text{Na}-\text{O}$ 比 $\text{Li}-\text{O}$ 的结合能力弱,综合对比, Na^+ 比 Li^+ 迁移能力强,因此,在 $\text{R}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 玻璃体系中 Na_2O 具有更强的导电性。

2.2.5 玻璃高温电导活化能分析 样品 A1~样品 A7 所有玻璃样品电阻率($\ln\rho$)随温度($1000/T$)变化

曲线如图 8a 所示^[20], 在 2 个不同温度之间(900 °C 和 1450 °C)由 $\ln\rho$ 对 $1000/T$ 曲线的斜率计算了交流电导活化能 E_a ^[21–25], 电导活化能随着 Na_2O 含量的增加成非线性变化, 如图 8b 所示。

当碱金属含量相同时, 样品 A7 玻璃的电导活化能最大, 为 108.66 kJ/mol; 样品 A1 玻璃的电导活化能次之, 为 82.31 kJ/mol, 样品 A6 玻璃的电导活化能最小, 为 69.75 kJ/mol。进一步验证了同一黏度下碱金属离子的导电规律。当 Na_2O 与 Li_2O 这 2 种碱金属混合使用时, 有如下规律: 保证 2 种碱金属总量一定, 当 $Z=0.2$ 时, 电导活化能达到极小值, 为 80.40 kJ/mol; 当 $Z=0.4$ 时, 电导活化能达到极大值, 为 85.14 kJ/mol; 随着 Na_2O 含量的不断增加, 电导活化能逐渐降低, 当不含 Li_2O 时, 电导活化能达到最小值, 为 69.75 kJ/mol, 且 $Z=0.8\sim 1.0$ 时, 电导活化能降低的速率最大。离子电导率的增加与 Na^+ 含量的增加以及结构疏松导致的 Na^+ 迁移概率有关^[14]。

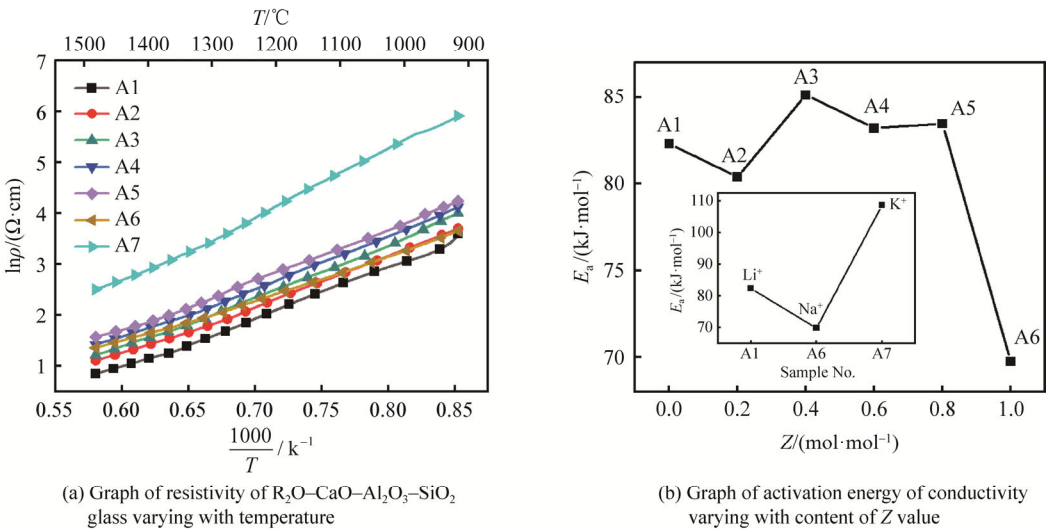


图 8 $\text{R}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 玻璃电阻率随温度变化图及电导活化能随 Z 值含量变化曲线

Fig. 8 Graph of resistivity of $\text{R}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ glass varying with temperature and graph of activation energy of conductivity varying with content of Z value

3 结论

1) 红外光谱和拉曼光谱表明, 硅氧四面体 Q^2 和 Q^3 的结构单元是影响该玻璃性能的主要因素。随着 Z 值不断增加, $Z=0.2$ 时, Q^3 和 Q^4 达到极大值, Q^1 和 Q^2 达到极小值; $Z=0.6$ 时, Q^1 、 Q^3 和 Q^4 达到极大值, Q^2 达到极小值。玻璃结构更为致密, 出现明显的混合碱效应。

2) 随着碱金属 Na^+ 不断增加, 密度、热膨胀系数、转变温度以及高温黏度均出现混合碱效应。

3) 相同黏度下, 单一碱金属, 在 T_2 温度下, 电阻率按 Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O 顺序增加, 在 T_4 温度下, 电阻率按 Na_2O 、 Li_2O 、 K_2O 顺序增加; 当 2 种碱金属(Na_2O 和 Li_2O)共存时, 就会产生混合碱效应(堵塞效应), $Z=0.6\sim 0.8$ 范围内, 电阻率达到极大值; 当单一碱金属且含量相同时, 电导活化能按 Na_2O 、 Li_2O 、 K_2O 顺序增加。随着 Z 值增加, 电导活化能出现明显的混合碱效应。

4) 当 $Z=0.6$ 时, 黏度出现极小值; 当 $Z=0.6\sim 0.8$ 时, 电阻率在此区间内达到极大值, 为高放废液玻璃固化基础玻璃配方的设计指明了方向。

参考文献:

- [1] 曾麟, 黄守佳, 林鸿剑, 等. 混合碱效应对 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系玻璃结构和热膨胀性能的影响[J]. 硅酸盐通报, 2021, 40(11): 3813-3821. ZENG Lin, HUANG Shoujia, LIN Hongjian, et al. Bull Chin Ceram Soc, 2021, 40(11): 3813-3821.
- [2] 田英良, 孙诗兵. 新编玻璃工艺学[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2009.
- [3] HOU Y, ZHANG G H, CHOU K C, et al. Mixed alkali effect in viscosity of $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{R}_2\text{O}$ melts[J]. Metall Mater Trans B, 2020, 51(3): 985-1002.
- [4] 赵秀梅. 混合碱效应对玻璃化学稳定性的影响[J]. 科技情报开发与经济, 2002(2): 75-76. ZHAO Xiumei. Sci/tech Inf Dev Econ, 2002(2): 75-76.
- [5] 肖卓豪, 卢安贤. $\text{R}_2\text{O}-\text{MO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 玻璃的组成与其热膨胀系数的关系[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2005, 36(4): 566-570. XIAO Zhuohao, LU Anxian. J Cent South Univ Technol:Nat Sci, 2005, 36(4): 566-570.
- [6] KIM K D. Electrical conductivity in mixed-alkali aluminosilicate melts[J]. J Am Ceram Soc, 1996, 79(9): 2422-2428.
- [7] 殷先印, 韩滨, 祖成奎, 等. 碱金属氧化物对 $\text{SiO}_2-\text{R}_2\text{O}_3-\text{R}_2\text{O}-\text{RO}$ 系铁封玻璃性能的影响[J]. 玻璃与搪瓷, 2013, 41(2): 6-9. YIN Xianyin, HAN Bin, ZU Chengkui, et al. Glass Enamel, 2013, 41(2): 6-9.
- [8] WANG M C, CHENG C W, SHIH P Y, et al. Properties and structure of $(1-x)\text{Li}_2\text{O}-x\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-4\text{SiO}_2$ glass systems[J]. J Non Cryst Solids, 2007, 353(22/23): 2295-2300.
- [9] 东华大学, 国家眼镜玻璃搪瓷制品质量监督检验中心. 玻璃密度测定浮力法: GB/T 5432—2008[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.
- [10] 卢安贤, 林娜. $\text{B}_2\text{O}_3-\text{BaO}-\text{ZnO}$ 系统玻璃的形成规律及组成与性能之

间的关系研究[J]. 硅酸盐通报, 2005, 24(1): 44-47.

LU Anxian, LIN Na. Bull Chin Ceram Soc, 2005, 24(1): 44-47.

- [11] 北京工业大学、彩虹显示器件股份有限公司、蚌埠中光电科技有限公司、苏州新吴光电科技有限公司、蚌埠市产品质量监督检验研究院、河北视窗玻璃有限公司、科立视材料科技有限公司、芜湖东旭光电科技有限公司、河北南玻玻璃有限公司、山东乐和家日用品有限公司等. 玻璃熔体电阻率试验方法: GB/T 41708—2022[S]. 北京: 中国标准出版社, 2022.
- [12] 董炫疆, 田英良, 赵志永, 等. 钠钙玻璃熔体电阻率测量影响因素及边界条件研究[J]. 硅酸盐通报, 2022, 41(4): 1170-1176. DONG Xuanjiang, TIAN Yingliang, ZHAO Zhiyong, et al. Bull Chin Ceram Soc, 2022, 41(4): 1170-1176.
- [13] 柏晓强, 邢文忠, 章林, 等. 玻璃熔体电阻率测定的不确定度评估[J]. 玻璃, 2022, 49(10): 8-12. BAI Xiaoqiang, XING Wenzhong, ZHANG Lin, et al. Glass, 2022, 49(10): 8-12.
- [14] YAO H, XI H, YONG J, et al. Effect of Na_2O on Electrical Conductivity of $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ Glass and Glass-ceramics[J]. J Ceram, 2020, 41(5): 662-670.
- [15] HE Y, SHEN X F, JIANG Y, et al. Effects of Li_2O replacing Na_2O on glass forming, structure and properties of $\text{Na}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ glass and glass-ceramics[J]. Mater Chem Phys, 2021, 258: 123865.
- [16] HOU Z X, ZHANG Y M, ZHANG H S, et al. Study on crystallization and microstructure of $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ glass ceramics[J]. J Univ Sci Technol Beijing Miner Metall Mater, 2006, 13(6): 564-569.
- [17] SUN Y Q, ZHANG Z T. Structural roles of boron and silicon in the $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3$ glasses using FTIR, Raman, and NMR spectroscopy[J]. Metall Mater Trans B, 2015, 46(4): 1549-1554.
- [18] 王振林. 玻璃分析测试技术 基础科学[M]. 化学工业出版社, 2021.
- [19] 田英良, 程金树, 朱满康, 等. $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ 比对高碱铝硅酸盐玻璃高温电阻特性影响研究[C]//2011 国际先进玻璃熔制技术研讨会论文集. 2011: 73-79. TIAN Yingliang, CHENG Jinshu, ZHU Mankang, et al. Study on the effect of $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ ratio on the high-temperature electrical resistance characteristics of high-alkali aluminosilicate glass[C]//Proceedings of the 2011 International Symposium on Advanced Glass Melting Technology, shanghai, 2011: 73-79.
- [20] 柏晓强, 曹国荣, 邢文忠, 等. 无碱玻璃熔体电阻率的测算拟合[J]. 玻璃纤维, 2023(6): 1-5. BAI Xiaoqiang, CAO Guorong, XING Wenzhong, et al. Fiber Glass, 2023(6): 1-5.
- [21] GRANDJEAN A, MALKI M, SIMONNET C, et al. Correlation between electrical conductivity, viscosity, and structure in borosilicate glass-forming melts[J]. Phys Rev B, 2007, 75(5): 054112.
- [22] WANG J, WU M M, TANG H R, et al. Correlation between viscosity, electrical resistivity and network connectivity of alkali-free boroaluminosilicate glasses[J]. J Non Cryst Solids, 2019, 509: 88-94.
- [23] 周遗品, 赵永金, 张延金. Arrhenius 公式与活化能[J]. 石河子农学院学报, 1995, 13(4): 76-80. ZHOU (WeiYi)(Pin), ZHAO Yongjin, ZHANG Yanjin. J Shihezi Univ Nat Sci, 1995, 13(4): 76-80.
- [24] JUNG Y J, KIM Y S, LEE K H, et al. Analysis of electric conductive activation energy from the electric conductivity of silicate and borate glasses[J]. Key Eng Mater, 2008, 368/372: 1451-1453.
- [25] IBRAHIM S, MARZOUK M A, EL KOMY G M. Structural characteristics and electrical conductivity of vanadium-doped lithium ultraphosphate glasses[J]. Silicon, 2017, 9(3): 403-410.

Effect of Mixed Alkali on Structure and Properties of R_2O – CaO – Al_2O_3 – SiO_2 Glass

DONG Xuanjiang, YANG Debo, CUI Zhu, WANG Dongyu, JIAO Yunjie, DU Zhanyuan, ZHAO Kun, ZHU Yongchang
(China Building Materials Academy, Beijing, Glass-based Functional Materials Technology Innovation Center, Beijing 100024, China)

Extended Abstract

Introduction This study was to investigate the influence of mixed alkali effect on the structure and properties of a R_2O – CaO – Al_2O_3 – SiO_2 glass system, to provide theoretical support and practical guidance for optimizing the formulation of high-level radioactive liquid waste (HLW) glass vitrification technology. The safe disposal of HLW is a critical aspect for the sustainable development of the nuclear industry. The Joule-heated melter vitrification as an internationally engineered and implemented method could immobilize radioactive waste *via* melting HLW with base glass frit in an electric furnace to form a stable vitrified product for long-term containment.

Methods Glass samples with varying Z-values (*i.e.*, $Z = n(Na_2O)/(n(Na_2O) + n(Li_2O))$) were prepared by a high-temperature melting method. Their structure and properties were systematically analyzed by infrared spectroscopy, Raman spectroscopy, and high-temperature resistivity analysis.

Results and discussion The structural characterization revealed that the silicate tetrahedral units Q^2 and Q^3 are the primary structural units influencing glass properties. The structure exhibits regular changes as Z-value increases. At $Z=0.2$, the proportions of Q^3 and Q^4 reach the maximum values, while Q^1 and Q^2 reach the minimum values. At $Z=0.6$, Q^1 , Q^3 , and Q^4 proportions reach the maximum values, while Q^2 reaches the minimum value, indicating the most compact glass structure and the most significant mixed-alkali effect.

The results of performance tests demonstrate that the physical and thermal properties both are governed due to the mixed-alkali effect. The density and thermal expansion coefficient both increase with increasing Z-value. The density reaches the maximum value as $Z=0.6$, while the thermal expansion coefficient has the minimum value. The glass transition temperature (T_g) initially decreases and then increases, reaching its minimum as $Z=0.2$. The high-temperature viscosity has the maximum value as $Z=0.4$ and the minimum value as $Z=0.6$.

For the electrical properties in single-alkali systems, the resistivity at the melting temperature (T_2) decreases in an order of $K_2O > Na_2O > Li_2O$, while it at the forming temperature (T_4) decreases in an order of $K_2O > Li_2O > Na_2O$. In the mixed-alkali system, the resistivity reaches the maximum value at Z of 0.6–0.8, being correlated to the "blocking effect" of alkali ions. The activation energy for electrical conduction changes nonlinearly with Z-value. In single-alkali systems, it increases in the order of $Na_2O < Li_2O < K_2O$.

Conclusions This study clarified the mixed-alkali effect on the R_2O – CaO – Al_2O_3 – SiO_2 glasses, particularly highlighting the low viscosity as $Z = 0.6$ and the high resistivity characteristics as $Z = 0.6$ –0.8. These findings could provide a clear guidance for glass formulation design.

Keywords calcium aluminosilicate glass; mixed alkali effect; raman spectroscopy; infrared spectroscopy; high temperature resistivity