

铝硅酸盐盖板玻璃多层网络结构与性能关系

胡文涛^{1,2}, 石丽芬^{1,2}, 周 刚^{1,2}, 李深厚^{1,2}, 杨 勇^{1,2}, 高子鹏^{1,2}, 滕 飞^{1,2}, 孙晨蕊^{1,2},
陈淑勇^{1,3}, 曹 欣^{1,2}

(1. 先进玻璃材料全国重点实验室, 中建材玻璃新材料研究院集团有限公司, 安徽 蚌埠 233000; 2. 硅基材料安徽省实验室, 安徽 蚌埠 233000; 3. 玻璃新材料创新中心(安徽)有限公司, 安徽 蚌埠 233000)

摘 要: 铝硅酸盐玻璃由于具有优良的机械性能和化学稳定性, 在信息显示领域, 如手机盖板、液晶显示器面板等得到了广泛的应用。本工作研究了铝硅酸盐玻璃成分对其微观结构和性能的影响规律, 通过实验和分子动力学模拟阐明了组分-微观结构-性能之间的关系。随着 Al_2O_3 含量的增加, 网络结构中 $[\text{AlO}_4]$ 的含量逐渐升高, 提高网络的完整性, 起到了增强网络连通性的作用, 使得玻璃网络结构更加完整、致密。因此, 玻璃的密度、弹性模量、维氏硬度、玻璃化转变点、软化点和玻璃熔体的黏度均升高, 平均热膨胀系数下降。该工作为铝硅酸盐盖板玻璃的工业化生产提供了必要的理论依据和实验数据。

关键词: 铝硅酸盐玻璃; 微观网络结构; 机械性能; 黏度

中图分类号: TB34 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2025)10-2854-07

网络出版时间: 2025-09-02



随着智能显示特别是智能手机的快速迭代, 盖板玻璃作为其关键材料, 由于具有性能优良、成本低等特点, 近些年得到突飞猛进的发展, 目前盖板玻璃已经成为电子信息显示应用领域的重要组成部分^[1-4]。美国康宁公司率先推出 Gorilla 系列盖板玻璃, 随后, 日本 AGC 集团推出了 Dragontrail 系列盖板玻璃, 日本电气硝子推出 Dinorex 系列盖板玻璃, 德国肖特集团推出 Xensation 盖板玻璃。铝硅酸盐玻璃具有的独特性质, 如较好的抗冲击、抗划伤和高硬度, 同时拥有良好的化学稳定性和热稳定性, 是盖板玻璃的理想候选材料。康宁公司生产的 Gorilla 盖板玻璃、肖特 Xensation 盖板玻璃等都是铝硅酸盐系玻璃。 Al_2O_3 可以改善玻璃的机械性能、化学稳定性及热稳定性, 但过多的 Al_2O_3 会使玻璃具有较高的熔化温度和黏度, 这大幅度增加了能源的消耗及工业化生产的难度^[5]。近年来国内外科学家对其进行了大量的研究, Atila 等^[6]利用分子动力学模拟研究了 Li、Na、K、Mg、Ca、Sr、Ba

和 Zn 等元素对铝硅酸盐玻璃结构和性能的影响, 结果表明, 弹性模量随着阳离子场强的增强而增加, 而玻璃转变点与阳离子场强呈负相关关系, 场强较小的阳离子在玻璃网络中的作用趋向于网络形成体, 场强较大的阳离子则趋向于网络外体。Agnello 等^[7]采用分子动力学模拟对铝硅酸盐玻璃中硅酸盐连接处进行了详细的结构分析, 结果表明, O 和 Al 周围的结构环境随着 SiO_2 浓度的变化而变化。

Wiles 等^[8]研究了不同组分铝硅酸盐玻璃中微观结构对塑性变形和黏性的影响, 结果表明, $[\text{AlO}_4]$ 和 $[\text{SiO}_4]$ 的几何形状不随成分和压力的变化而变化, $[\text{AlO}_4]$ 和 $[\text{SiO}_4]$ 可以改变配位类型参与键断和重组, 导致配位缺陷的运动和塑性变形, Al 基团可以改变配位类型, 对铝硅酸盐玻璃的塑性变形和高温黏性流动产生影响。

研究者们对铝硅酸盐玻璃组成变化对其结构和性能影响已经有了较为深入的研究^[9-10], 但目前的研究大多集中在对铝硅酸盐玻璃网络结构短程结构

收稿日期: 2025-04-29。 修订日期: 2025-05-23。

基金项目: 安徽省重点研究与开发计划(2023z04020014)。

第一作者: 胡文涛(1992—), 男, 硕士, 工程师。

通信作者: 石丽芬(1982—), 女, 硕士, 教授级高级工程师。

Received date: 2025-04-29. Revised date: 2025-05-23.

First author: HU Wentao (1992—), male, Master, Engineer.

E-mail: prohwt@163.com

Correspondent author: SHI Lifan (1982—), female, Master, Professor.

E-mail: slf@ctiec.net

(<5 Å)的研究^[11-13], 对其中程结构(5~20 Å)的研究较少。本工作采用分子动力学模拟和实验相结合的方法研究了铝硅酸盐多层网络结构对其性能的影响, 为铝硅酸盐盖板玻璃的组成和结构设计提供理论指导和依据。

1 实验

1.1 玻璃制备

玻璃样品采用传统的高温熔融法制备, 玻璃样品摩尔配比如下: $(68.8-x)\text{SiO}_2-(8+x)\text{Al}_2\text{O}_3-3.8\text{MgO}-13.2\text{Na}_2\text{O}-2.6\text{K}_2\text{O}-3\text{CaO}-0.6\text{ZrO}_2$ ($x=1, 2, 3, 4, 5$), 分别记作样品 1A、样品 2A、样品 3A、样品 4A、样品 5A。按照氧化物摩尔配比称量引入物, 每个样品称取 500 g, 用研钵将称量的氧化物研磨混合均匀, 放入 500 mL 的铂铑坩埚[90%(质量分数)金属铂+10%金属铑]中备用, 将盛有氧化物的铂铑坩埚放入高温升降炉内, 升温至 1640 °C, 熔制 2 h, 高温下, 取出盛有熔融玻璃液的铂铑坩埚, 将其倾倒在经过预热的铜模板上, 待其定型后, 移入退火炉中, 在 600 °C 退火 1 h, 然后自然冷却到室温, 以消除玻璃中的内应力, 形成均匀透明的块状玻璃, 经切割和机械抛光得到多种尺寸规格的样品, 样品均为均匀透明状、平均表面粗糙度小于 10 nm。

1.2 模拟过程

玻璃样品采用熔体熔融工艺进行模拟, 模拟过程如课题组前述研究相同^[14-15]。模拟结构为立方体盒子, 由约 10 000 个原子组成, 通过预测密度和原子质量计算初始模拟盒子尺寸, 采用 soft 势对初始结构进行了优化, 确保结构的合理性, 防止原子丢失。势函数为 Buckingham 势, 采用 Ewald 求和法处理长程库仑相互作用^[16-18]。截止半径为 10 Å, 积分时间步长为 0.001 ps, 运用 ATOMSK 开源软件^[19]随机生成初始结构。

1.3 样品表征

采用密度计(Sartorius SQP)测试玻璃的密度。采用脉冲激振法(GrindoSonic® MK7)测量玻璃的弹性模量。采用显微硬度法(Shimadzu HVM-G)测试玻璃的硬度。采用旋转式高温黏度计(Orton RSV-1600)测试玻璃的高温黏度。采用 X 射线光电子能谱仪(XPS, Nexsa G2)测试玻璃表面成分的化学价态。采用退火点和应变点测定仪(Orton ANS-1000)测定玻璃样品的应变点。采用软化点测定仪(Orton LSP-1000)。采用热膨胀测试仪(Linseis L75VS1000)测试样品的热膨胀系数。

2 结果与讨论

2.1 组分变化对铝硅酸盐玻璃短程结构的影响

基于 Yang 等^[14]的研究成果, 在冷却速率和系统原子数量的选择上, 考虑了其对仿真结果的影响。比较了不同冷却速率(在 3000 K 到 300 K 的冷却范围内, 0.2、0.5、1.0、2.0、5.010 K/ps 和 10 K/ps)对最终结构的影响。偏径向分布函数(PDF)结果表明, 最终得到的结构都为非晶态结构, 因为非晶态结构的 PDF 曲线大致为振荡衰减曲线, 经过一定距离后趋于 1, 非晶态结构的典型特征是第 2 峰(范围为 2~3 Å)分裂, 过高的冷却速率会导致结构不稳定, 影响计算的准确性。考虑到计算的准确性和成本之间的平衡, 选择 1 K/ps 的冷却速率, 这足以确保最终模拟得到的结构是非晶态结构。

计算速度随原子数的增加而降低, 考虑到计算结果的准确性和计算成本, 最终选择由约 10 000 个原子组成的玻璃结构, 其能代表块体玻璃的性能。

图 1 为铝硅酸盐玻璃短程结构特征分布统计。由图 1a 可以看出, 曲线呈振荡衰减形式, 在一定距离后趋于 1, 是典型的非晶态结构的 PDF 曲线。从对分布函数曲线可以观察到位于 1.7 Å 和 2.6 Å 附近的 2 个明显的峰分别对应 Al—O 和 O—O 对。随着 Al_2O_3 含量增加, O—O 峰的峰位及峰强变化不明显, 表明从 PDF 曲线中没有观察到 Al^{3+} 的增加对玻璃网络结构中 O 附近局部化学环境的影响。但 1.7 Å 附近的 Al—O 峰的峰强逐渐增加, 说明玻璃网络结构中的 Al—O 结构单元逐渐增多。由图 1d 可见, 桥氧(BO)的比例随着 Al_2O_3 含量的增加而增加, 非桥氧(NBO)则呈现相反的变化趋势。碱金属离子如 Na^+ , 充当负电荷 $[\text{AlO}_4]$ 四面体基团的电荷补偿剂, 而碱土金属离子如 Ca^{2+} , 则作为 $[\text{SiO}_4]$ 四面体基团的网络调节剂以生成 NBO^[20]。随着 Al_2O_3 含量的增加, $[\text{SiO}_4]$ 四面体基团的数量减少, 玻璃网络结构中的部分碱土金属离子转变为对 $[\text{AlO}_4]$ 四面体基团起电荷补偿作用的离子。因此, 网络结构中的 NBO 原子数量减少, BO 原子数量增加。

由图 1b 和图 1e 可以看出, Si—O 键的平均键长为 1.61 Å, 与实验测量结果相一致^[21], 且强度随着 SiO_2 的降低而减弱。Al—O 键的平均键长位于 1.77 Å 处, Al 的配位环境主要是 4 配位铝为主, 并呈现明显的对称分布, 强度随着 Al_2O_3 含量的增加而增加。由图 1c 和图 1f 可以看出, O—Si—O 键角

的分布中心值约位于 109° 左右, O—Al—O 键角分布中心值在 106° 左右, 强度变化与键长相似, 偏径向分布函数和键角分布均均匀对称, 没有观察到明显的畸变, 这表明 Si^{4+} 和 Al^{3+} 在网络结构中主要以 $[\text{SiO}_4]$ 和 $[\text{AlO}_4]$ 的形式存在。

表 1 为铝硅酸盐玻璃中 BO 和 NBO 含量占比情况。由表 1 可以看出, 随着 Al_2O_3 含量的增加, BO 的占比逐渐增加, 而 NBO 占比则逐渐降低, 与图 1d 模拟结果一致, 表明 Al_2O_3 替换 SiO_2 后参与形成玻璃网络。

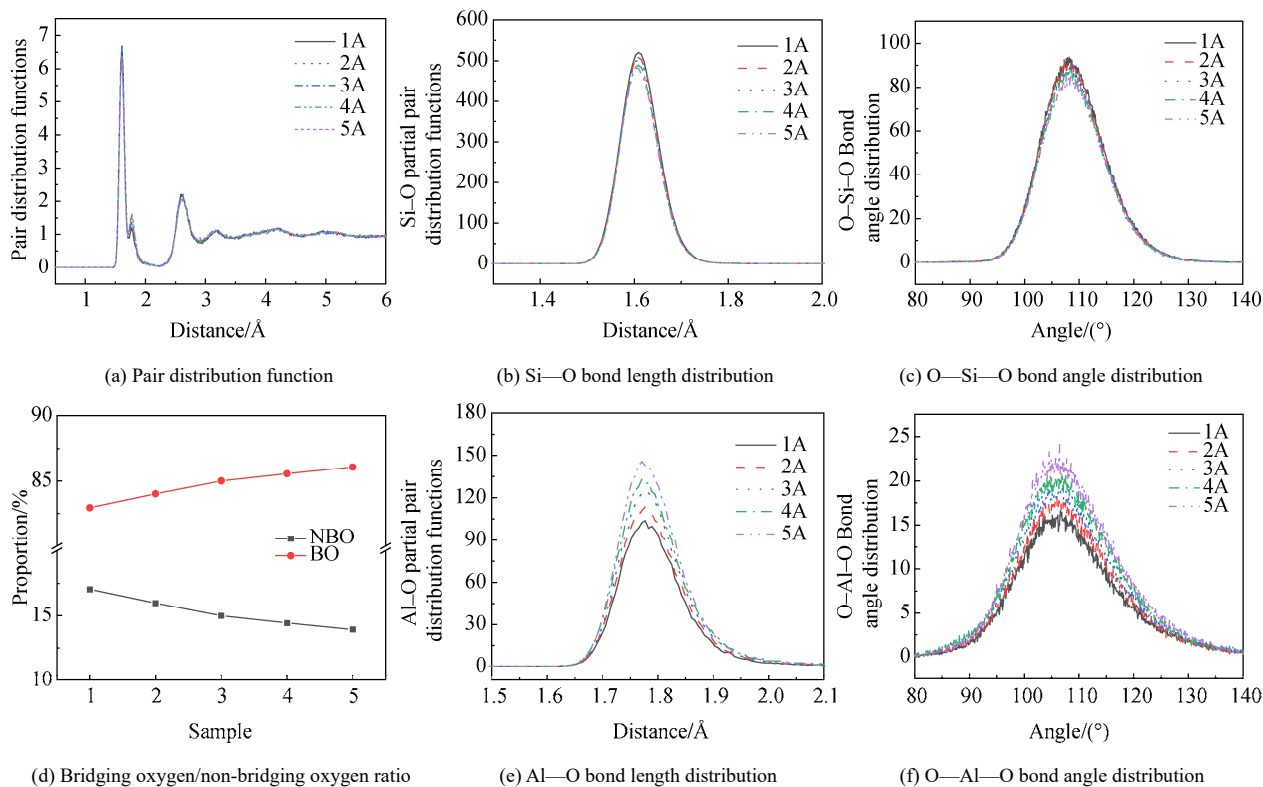


图 1 铝硅酸盐玻璃短程结构特征分布统计

Fig. 1 Statistical analysis of short-range structural characteristics of aluminosilicate glass

表 1 铝硅酸盐玻璃 XPS 拟合结果

Table 1 XPS fitting results of aluminosilicate glass

Sample No.	BO binding energy/eV	BO proportion	NBO binding energy/eV	NBO proportion	O1s binding energy/eV
1A	532.21	55.66	531.29	44.34	531.95
2A	531.94	59.30	531.11	40.70	531.89
3A	531.97	62.42	531.09	37.58	531.91
4A	532.17	65.34	531.30	34.66	532.03
5A	532.24	71.06	530.94	28.94	531.91

BO is bridge oxygen; NBO is non-bridging oxygen.

2.2 组分变化对铝硅酸盐玻璃中程结构的影响

图 2 为铝硅酸盐玻璃中程结构特征分布统计。由图 2a 可见, 随 Al_2O_3 含量的增加, 玻璃结构中桥氧的数量呈现上升的趋势, 说明玻璃网络结构的致密度增加。由图 2b 可见, 在高模长(Q)值区域($Q > 5 \text{ \AA}^{-1}$), 计算出的玻璃结构因子相似, 表明不同类型的环表现出相似的短程结构特征。在第 1 个尖锐衍射峰(FSDP)附近的低 Q 值区域, 计算出的 X 射线结构因子有显著的差异(见图 2b 插图)。随着 Al_2O_3 含量的增加,

FSDP 的 Q 值向高 Q 值方向移动, 表明玻璃网络结构的无序程度随着 Al_2O_3 含量的增加而降低, 网络结构变得更加致密和中程有序^[22]。由图 2c 可见, 玻璃网络结构中以 5 元环和 6 环为主, 这与之前的研究结果一致^[23]。随着 Al_2O_3 含量的增加, 环尺寸分布出现了一定程度的锐化, 小尺寸环(三元环和四元环)和大尺寸环($\geq$ 七元环)的比例下降, 中尺寸环(五元环和六元环)的比例上升, 较小的环(如三元环、四元环)通常具有较高的能量, 容易发生结构重排或断裂, 较大的

环(如五元环、六元环)则相对稳定。当玻璃组分 Al 和 Si 摩尔比小于 1, 根据 Lowenstein 规则, 在 Al 和

Si 摩尔比小于 1 时, Al 对 Si 的替代不会导致电荷失衡, 从而维持结构的电中性。

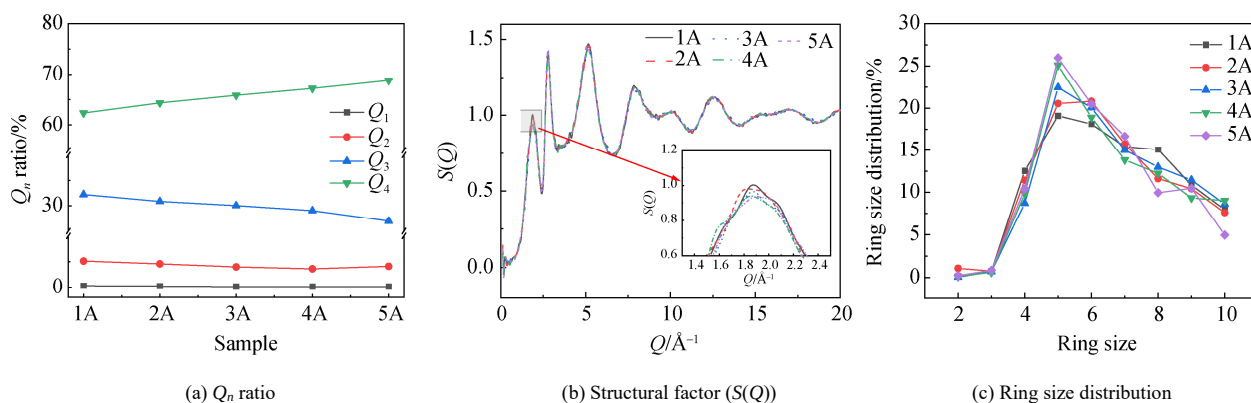


图 2 铝硅酸盐玻璃中程结构特征分布统计

Fig. 2 Statistical analysis of medium-range structural characteristics of aluminosilicate glass

2.3 组分对铝硅酸盐玻璃理化性能的影响

铝硅酸盐玻璃的密度、弹性模量和维氏硬度结果如图 3 所示。由图 3 可见, 随着 Al_2O_3 含量的增加, 密度从 2.509 g/cm^3 增至 2.522 g/cm^3 , 弹性模量从 71.73 GPa 增至 75.12 GPa , 维氏硬度从 589 MPa 增至 608 MPa 。密度受玻璃成分的影响较大, 同时与网络原子的堆积密度和网络配位数密切相关, 常被用作生产中玻璃质量控制的重要指标。样品密度的变化主要是由玻璃成分的变化引起的, SiO_2 的相对原子质量为 60.08 , Al_2O_3 的相对原子质量为 101.96 。

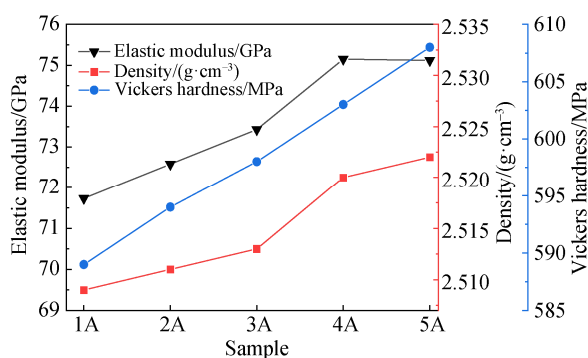


图 3 铝硅酸盐玻璃的密度、弹性模量和维氏硬度

Fig. 3 Density, elastic modulus and Vickers hardness of the aluminosilicate glasses

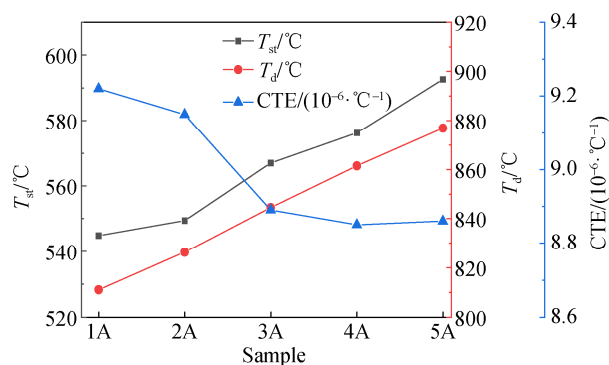
玻璃的机械特性与其网络结构的致密度呈正相关。随着 Al_2O_3 取代 SiO_2 含量的增加, 网络结构中 Si 原子配位体的数量减少, 而 Al 原子配位体的数量增加。Si 以 $[\text{SiO}_4]$ 的形式存在于玻璃网络结构中, 而 Al 则以 2 种配位体的形式存在

于玻璃网络结构中, 一种是以铝氧四面体 $[\text{AlO}_4]$ 的形式存在, 其作用是填充网络并使网络结构更加致密; 另一种是以 $[\text{AlO}_6]$ 的形式存在, 其中, Al^{3+} 位于玻璃网络体之外, 其作用与外部网络体类似。在传统的浮法玻璃成分中, 当 Al_2O_3 和 R_2O 摩尔比小于 1 时, Al 通常以 $[\text{AlO}_4]$ 的形式存在于玻璃网络中, 其作用是增加玻璃网络的连通性, 从而形成更完整、更致密的玻璃网络^[24]。此外, Al^{3+} 半径小、带电量多, 因此场强较大, 故对周围离子的积聚作用较强, 使结构更致密^[25]。综上所述, Al_2O_3 含量的增加使密度、弹性模量和维氏硬度均增加。

2.4 组分对铝硅酸盐玻璃热力学性能的影响

图 4 为铝硅酸盐玻璃的平均热膨胀系数(CTE)、应变点(T_{st})和软化点(T_{d})。玻璃的平均热膨胀系数[室温(RT)~ 300°C]介于 $(8.86\sim 9.22)\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 之间变化。随着 SiO_2 被 Al_2O_3 取代摩尔量的增加, 平均热膨胀系数呈现下降的趋势。玻璃网络结构中的 $[\text{AlO}_4]$ 含量随着 Al_2O_3 含量的增加而增加, 与 $[\text{SiO}_4]$ 共同作用, 使玻璃网络的完整性逐渐提高, 导致热膨胀系数逐渐降低^[26]。

铝硅酸盐玻璃的应变点和软化点变化趋势一致, 随着 Al_2O_3 取代 SiO_2 含量的增加而缓慢升高。玻璃网络结构中的 Al 原子和 Si 原子主要以四面体形式存在, 加入配位数相同的阳离子 Al^{3+} 取代 Si^{4+} 后, 由于 Al—O 键比 Si—O 键强, 且网络中存在 $[\text{AlO}_4]$ 四面体结构, 因此起到了修复玻璃网络的作用, 使玻璃网络更加完整, 从而提高玻璃的特征温度。



CTE is coefficient of thermal expansion.

图4 铝硅酸盐玻璃的平均热膨胀系数、应变点和软化点
Fig. 4 Average thermal expansion coefficient, glass strain point and softening point of aluminosilicate glass

2.5 组分对铝硅酸盐玻璃工艺性能的影响

铝硅酸盐玻璃高温黏度随 Al_2O_3 含量的变化如图5所示。从图5可看出, Al_2O_3 含量增加, 玻璃高温黏度逐渐增大, 温度-黏度曲线如图向高黏度方向(向上)的偏移, 主要有2个原因, 黏度随阳离子与氧的键能增大而增大^[27], 即加入配位数相同的阳离子 Al^{3+} 取代 Si^{4+} 后, 由于 $\text{Al}-\text{O}$ 键能强于 $\text{Si}-\text{O}$ 键, 使玻璃黏度增大; 在该玻璃系统中 Al_2O_3 和 R_2O 摩尔比小于1, Al^{3+} 全部以 $[\text{AlO}_4]$ 四面体结构存在于网络, 形成的 $[\text{AlO}_4]$ 能与 $[\text{SiO}_4]$ 组成网络结构, 到了修补网络的作用, 使得玻璃网络更加完整, 阻碍离子的迁移, 使黏度增大。

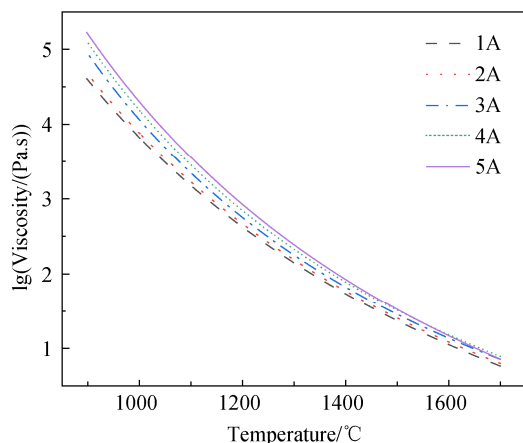


图5 铝硅酸盐玻璃的高温黏度

Fig. 5 High-temperature viscosity of aluminosilicate glass

3 结论

通过实验和分子动力学模拟阐明了钠钙硅酸盐玻璃组成-结构-性能之间的关系。随着 Al^{3+} 对 Si^{4+} 的替换, 引起玻璃中程网络结构的变化, 环尺寸分布的锐化, 结构因子在第一尖锐衍射峰(FSDP)位置

向高 Q 值方向移动, 导致玻璃中程网络结构有序性的上升, 使其网络结构变得致密。当 Al_2O_3 和 R_2O 摩尔比小于1时, Al 一般为 $[\text{AlO}_4]$ 四面体结构存在于网络, 起到增强网络连通性的作用, Al^{3+} 半径小、带电量多, 因此场强大, 故对周围离子的积聚作用强, 使其四面体网络更加紧密, 网络结构完整、致密。因此, 玻璃的密度、弹性模量、维氏硬度、应变点、软化点和玻璃熔体的黏度均升高, 平均热膨胀系数下降、为设计具有理想性能的盖板玻璃提供了理论指导。

(第二十七届中国科协年会学术论文)

参考文献:

- [1] WONDRACZEK L, MAURO J C, ECKERT J, et al. Towards ultrastrong glasses[J]. *Adv Mater*, 2011, 23(39): 4578–4586.
- [2] TANDIA A, VARGHEESE K D, MAURO J C. Elasticity of ion stuffing in chemically strengthened glass[J]. *J Non Cryst Solids*, 2012, 358(12/13): 1569–1574.
- [3] BENITEZ T, RIVAS MURILLO J S, DE LIGNY D, et al. Modeling the effect of the addition of alumina on structural characteristics and tensile deformation response of aluminosilicate glasses[J]. *Ceram Int*, 2020, 46(13): 21657–21666.
- [4] CUI J D, CAO X, SHI L F, et al. The effect of substitution of Al_2O_3 and B_2O_3 for SiO_2 on the properties of cover glass for liquid crystal display: Structure, thermal, visco-elastic, and physical properties[J]. *Int J Appl Glass Sci*, 2021, 12(3): 443–456.
- [5] WELCH R S, LEE K H, WILKINSON C J, et al. Topological hardening through oxygen triclusters in calcium aluminosilicate glasses[J]. *J Am Ceram Soc*, 2021, 104(12): 6183–6193.
- [6] ATILA A, GHARDI E M, OUASKIT S, et al. Atomistic insights into the impact of charge balancing cations on the structure and properties of aluminosilicate glasses[J]. *Phys Rev B*, 2019, 100(14): 144109.
- [7] AGNELLO G, YOUNGMAN R, LAMBERSON L, et al. Bulk structures of silica-rich calcium aluminosilicate (CAS) glasses along the molar $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1$ join via molecular dynamics (MD) simulation[J]. *J Non Cryst Solids*, 2019, 519: 119450.
- [8] WILES N T, GOYAL S, BAKER S P. Geometric configuration of five-coordinated Al and Si in tectosilicate calcium aluminosilicate glasses and its effect on plastic flow[J]. *J Non Cryst Solids*, 2020, 543: 120129.
- [9] CHEN C Y, ZHONG C, LI A, et al. Molecular dynamic simulations study on the structure and properties of Li_2O -containing magnesium aluminosilicate glasses[J]. *Mater Today Commun*, 2022, 32: 103945.
- [10] 王超凡, 钟聪, 胡浩, 等. Al_2O_3 取代 SiO_2 对铝硅酸盐玻璃结构和性能影响的分子动力学[J]. *硅酸盐学报*, 2022, 50(4): 886–893.
- [11] 王照猛, 朱雪梅, 陈淑勇, 等. 分子动力学模拟研究混合碱土金属对无碱硼铝硅酸盐玻璃结构和性能的影响[J]. *硅酸盐通报*, 2020, 39(10): 3340–3346.
- [12] 王任乐, 任进军. 碱铝磷酸盐玻璃的近程结构及化学稳定性[J]. *硅*

- 酸盐学报, 2024, 52(12): 3685–3694.
WANG Renle, REN Jinjun. J Chin Ceram Soc, 2024, 52(12): 3685–3694.
- [13] 王振涛, 顾少轩, 丁志松, 等. 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[J]. 硅酸盐学报, 2022, 50(4): 879–885.
WANG Zhentao, GU Shaoxuan, DING Zhisong, et al. J Chin Ceram Soc, 2022, 50(4): 879–885.
- [14] YANG Y, HAN J, ZHAI H, et al. Prediction and screening of glass properties based on high-throughput molecular dynamics simulations and machine learning[J]. J Non Cryst Solids, 2022, 597: 121927.
- [15] YANG Y, Han J, Zhai H, et al. Investigation of $\text{Li}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ effect on the atomic structure and mechanical properties of aluminosilicate glasses using molecular dynamics simulation, Raman and NMR spectroscopy. J Non Cryst Solids, 2023, 617: 122504.
- [16] LU X N, DENG L, DU J C. Effect of ZrO_2 on the structure and properties of soda-lime silicate glasses from molecular dynamics simulations[J]. J Non Cryst Solids, 2018, 491: 141–150.
- [17] DU J C, XIANG Y. Investigating the structure–diffusion–bioactivity relationship of strontium containing bioactive glasses using molecular dynamics based computer simulations[J]. J Non Cryst Solids, 2016, 432: 35–40.
- [18] TUHEEN M I, DU J C. Structural features and rare earth ion clustering behavior in lanthanum phosphate and aluminophosphate glasses from molecular dynamics simulations[J]. J Non Cryst Solids, 2022, 578: 121330.
- [19] HIREL P. Atomsk: A tool for manipulating and converting atomic data files[J]. Comput Phys Commun, 2015, 197: 212–219.
- [20] 龚海明, 宋斌, 赵高凌, 等. 网络修饰体对铝硅酸盐系玻璃微观结构的影响: 第一性原理分子动力学模拟[J]. 燕山大学学报, 2018, 42(2): 134–139.
GONG Haiming, SONG Bin, ZHAO Gaoling, et al. J Yanshan Univ, 2018, 42(2): 134–139.
- [21] TUHEEN M I, DENG L, DU J C. A comparative study of the effectiveness of empirical potentials for molecular dynamics simulations of borosilicate glasses[J]. J Non Cryst Solids, 2021, 553: 120413.
- [22] SHI Y, DENG B H, NEUEFEIND J, et al. Revealing the effect of medium-range structure on silicate glass hardness[J]. Phys Rev Mater, 2023, 7: 013602.
- [23] SHI Y, MA D, SONG A P, et al. Structural evolution of fused silica below the glass-transition temperature revealed by *in situ* neutron total scattering[J]. J Non Cryst Solids, 2020, 528: 119760.
- [24] WEBB S L, BANASZAK M, KÖHLER U, et al. The viscosity of $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ melts[J]. EJM, 2007, 19(5): 681–692.
- [25] 叶时迁, 何峰, 陈剑, 等. Al/Si 比对 $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgO}$ 系玻璃结构和性能的影响[J]. 硅酸盐通报, 2017, 36(11): 3913–3919.
YE Shiqian, HE Feng, CHEN Jian, et al. Bull Chin Ceram Soc, 2017, 36(11): 3913–3919.
- [26] EI-MONEIM A A, ALENEZY M D. Structural and acoustic properties of lead silicate glasses doped with alkali and alkaline earth oxides[J]. Phys Chem Glass-B, 2013, 54(5): 232–237.
- [27] 肖子凡. 高强钠钙铝硅系浮法玻璃组成、结构及性能的研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2014.
XIAO Zifan. Study on composition, structure and properties of high strength Na-Ca-Al-Si float glass[D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2014.

Relationship Between Multi-Layer Network Structure and Properties of Aluminosilicate Cover Plate Glass

HU Wentao^{1,2}, SHI Lifen^{1,2}, ZHOU Gang^{1,2}, LI Shenhou^{1,2}, YANG Yong^{1,2}, GAO Zipeng^{1,2}, TENG Fei^{1,2},
SUN Chenrui^{1,2}, CHEN Shuyong^{1,3}, CAO Xin^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Advanced Glass Materials, CNBM Research Institute for Advanced Glass Materials Group Co., Ltd, Bengbu 233000, Anhui, China; 2. Silica-Based Materials Laboratory of Anhui Province, Bengbu 233000, Anhui, China; 3. Innovation Center for Advanced Glass Materials (Anhui) Co., Ltd., Bengbu 233000, Anhui, China)

Extended Abstract

Introduction With the rapid iteration of smart displays, especially smartphones, cover plate glass as one of the key materials has made recent progress, becoming an important component in the field of electronic information display applications. Aluminosilicate glass with its unique properties (*i.e.*, good impact resistance, scratch resistance, and high hardness, as well as excellent chemical and thermal stability) is an ideal candidate material for plate cover glass. There is relatively in-depth research on the influence of composition changes in aluminosilicate glass on its structure and properties, but most of the existing research focuses on the short-range structure ($<5 \text{ \AA}$) of the aluminosilicate glass network structure, while there is less research on its medium-range structure ($5\text{--}20 \text{ \AA}$). In this work, the influence of multi-layer network structure of aluminosilicate glass on its properties was investigated by molecular dynamics simulation and experiments.

Methods The relationship between the composition-structure-properties of glass was investigated by experimental methods and molecular dynamics simulations. The glass samples were prepared by a conventional high-temperature melting method. The raw materials were weighed and mixed uniformly according to the molar ratio of oxides, put into a platinum-rhodium crucible (90% Pt and 10% Rh), and then heated in a high-temperature lifting furnace at 1640°C for 2 h. After melting, the crucible containing the molten glass was removed and poured onto a preheated copper mold. Once it solidified, it was transferred to an annealing furnace, followed by natural cooling to room temperature to eliminate internal stresses in the glass, resulting in uniform, transparent bulk glass. The glass was then cut and mechanically polished to obtain the samples with various sizes.

The glass samples were simulated, and the simulated structure was a cubic box composed of approximately 10000 atoms. The initial dimensions of the simulation box were calculated based on predicted density and atomic mass. The initial structure was optimized by a soft potential to ensure structural integrity and prevent atomic loss. The potential function used was the Buckingham potential, and the Ewald summation method was used to handle long-range Coulomb interactions. The cutoff radius was set to 10 Å, with an integration time step of 0.001 ps. The initial structure was randomly generated by an open-source software named ATOMSK.

Results and discussion The statistical results of the short-range structural characteristics of silicate glass indicate that there are no significant changes in the position and intensity of the O—O peak, and the intensity of the Al—O peak near 1.7 Å gradually increases as Al₂O₃ content increases. The number of Al—O structural units in the glass network structure increases, having a clear symmetrical distribution with aluminum primarily in a four-coordinate environment. The strength of the Si—O bond decreases with the reduction of SiO₂. The number of [SiO₄] tetrahedral groups decreases, and some alkaline earth metal ions in the glass network structure transform into ions that serve to compensate for the charge of the [AlO₄] tetrahedral groups.

The statistical analysis of the medium-range structural characteristics of aluminosilicate glass indicates that as Al₂O₃ content increases, the *Q* value of the first sharp diffraction peak (FSDP) shifts towards higher values, the ring size distribution shows a certain sharpening degree with the decreasing proportions of small rings (*i.e.*, 3-membered and 4-membered rings) and large rings (*i.e.*, ≥ 7 -membered rings), while increasing the proportions of medium-sized rings (*i.e.*, 5-membered and 6-membered rings). The smaller rings, such as the three-membered and four-membered rings, typically possess a higher energy and are more prone to structural rearrangement or breakage, whereas the larger rings, such as the five-membered and six-membered rings, are relatively stable. This indicates a reduction in the medium-range disorder of the glass network structure, resulting in a denser network structure.

The mechanical properties of the glass (*i.e.*, density, elastic modulus, and Vickers hardness) gradually increase with the increase of Al₂O₃ content. The mechanical characteristics of the glass are positively correlated to the density of its network structure. The increase in the content of the [AlO₄] network structure makes the network structure denser, while the combined effect of [AlO₄] and [SiO₄] gradually enhances the integrity of the glass network. This results in a decrease in the average coefficient of thermal expansion, an increase in the strain point and softening point, and an increase in high-temperature viscosity.

Conclusions The relationship between the composition–structure–properties of aluminosilicate glass was elucidated through experiments and molecular dynamics simulations. The substitution of Al³⁺ for Si⁴⁺ induced changes in the short-range and medium-range network structures of the glass, leading to an increase in the bridging oxygen content and a sharpening of the ring size distribution. The structural factor could shift towards higher values at the position of the first sharp diffraction peak (FSDP), resulting in an increase in the order of the short-range and medium-range network structures, and making the network structure denser. Consequently, the density, elastic modulus, Vickers hardness, strain point, softening point, and viscosity of the glass melt all increased, while the average coefficient of thermal expansion decreased.

Keywords aluminosilicate glass; microscopic network structure; mechanical properties; viscosity