

复合持续时间对 $P_2O_5-Al_2O_3$ 异相复合玻璃结构和力学性能的影响

朱钦臻, 赵高凌, 韩高荣

(浙江大学 材料与工程学院, 硅材料国家重点实验室, 杭州 310027)

摘要: 近年来, 分相玻璃以其独特的结构以及优异的物理化学性质引起了广泛关注。本研究结合气动雾化加料和机械搅拌, 采用熔融冷却法制备了纳米 SiO_2-Na_2O 高硅玻璃颗粒增强的 $P_2O_5-Al_2O_3$ 玻璃。通过改变复合持续时间, 研究了玻璃的结构与力学性能之间的关系。结果表明, 异相复合玻璃的杨氏模量高于 $P_2O_5-Al_2O_3$ 玻璃, 并且随着复合持续时间由 10 s 增大到 8 min, 玻璃的杨氏模量呈现先升高后降低的趋势, 在复合持续时间为 6 min 时, 杨氏模量达到最大值 80.7 GPa。相比于 $P_2O_5-Al_2O_3$ 玻璃, 杨氏模量提高了 18%。引入 SiO_2-Na_2O 高硅玻璃颗粒不仅能够 在基体玻璃中形成第二相, 而且会改变 $P_2O_5-Al_2O_3$ 玻璃的结构。随着复合持续时间由 10 s 增大到 6 min, 异相复合玻璃网络中磷的配位数逐渐增大, 并且玻璃网络中的非桥氧数量逐渐减少, 网络交联度逐渐增加。而复合持续时间超过 8 min, 则不利于网络交联度的增加。异相复合玻璃的开发为耐损伤玻璃材料的制备提供了新的思路。

关键词: 异相复合玻璃; $P_2O_5-Al_2O_3$ 玻璃; 杨氏模量; 复合持续时间

中图分类号: TQ171 文献标志码: A

Effect of Recombination Time on the Structure and Properties of $P_2O_5-Al_2O_3$ Heterogeneous Composite Glass

ZHU Qingong, ZHAO Gaoling, HAN Gaorong

(State Key Laboratory of Silicon Materials, School of Materials Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: In recent years, phase separation glass has attracted extensive attention because of its unique structure and excellent properties. But its mechanism of phase separation on glass remains insufficient clear, especially, the influence of recombination time on structure and properties is unclear. Here, strengthened $P_2O_5-Al_2O_3$ glass with SiO_2-Na_2O high-silicate glass particles as the second phase was prepared by melting-quenching method combined with pneumatic atomization and mechanical stirring. The relationship between structure and mechanical properties of the glass was investigated by varying the recombination time. Experiment results showed that Young's modulus of the heterogeneous composite glass was higher than that of the $P_2O_5-Al_2O_3$ glass. Young's modulus of the sample firstly increased and then decreased with the recombination time increasing from 10 s to 8 min. The highest Young's modulus of 80.7 GPa was obtained at recombination time of 6 min, which was increased by 18% as compared with the $P_2O_5-Al_2O_3$ glass. Introducing SiO_2-Na_2O high-silicate glass particles not only formed the second phase in the matrix glass, but also

收稿日期: 2022-05-20; 收到修改稿日期: 2022-07-07; 网络出版日期: 2022-08-04

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(52072335)

National Natural Science Foundation of China (52072335)

作者简介: 朱钦臻(1993-), 男, 博士研究生. E-mail: zhuqingong@zju.edu.cn

ZHU Qingong (1993-), male, PhD candidate. E-mail: zhuqingong@zju.edu.cn

通信作者: 赵高凌, 教授. E-mail: glzhao@zju.edu.cn

ZHAO Gaoling, professor. E-mail: glzhao@zju.edu.cn

changed the structure of the $P_2O_5-Al_2O_3$ glass. As the recombination time increases from 10 s to 6 min, coordination number of phosphorus in heterogeneous composite glass network gradually increases, while amount of non-bridging oxygen in the glass network gradually decreases, resulting in a gradual increase in network cross-linking. However, when the recombination time is more than 8 min, it is not conducive to network crosslinking. Therefore, development of heterogeneous composite glass can provide a new route for the preparation of glass materials with good damage resistance.

Key words: heterogeneous composite glass; $P_2O_5-Al_2O_3$ glass; Young's modulus; recombination time

分相是玻璃形成过程中常见的一种现象^[1], 其化学成分和空间分布存在显著差异, 尺寸从几埃到几微米不等, 它们往往会对玻璃性能产生重要影响^[2-4]。

近年来, 分相玻璃以其独特的结构以及优异的物理化学性质引起了研究者的广泛关注。Gueguen 等^[5]以 $BaO-SiO_2$ 系玻璃为研究对象, 发现低钡含量时, 富含 SiO_2 的玻璃基质中形成直径在 100~200 nm 富含钡的第二相, 并且玻璃的粘度显著增加。Seal 等^[6]通过研究相分离的钠硼硅玻璃, 发现相分离玻璃的结构与其二氧化硅含量密切相关, 二氧化硅含量增大会促进相分离, 进而提高玻璃的冲击韧性。分相玻璃的制备方法主要有热处理法、电场诱导以及高压重熔等^[7-9]。除此之外, 还有针对不同体系玻璃性能的研究。到目前为止, 关于相分离对玻璃影响机制的研究大多集中在 $SiO_2-B_2O_3$ 和 SiO_2-BaO 玻璃体系, 并且在相分离的玻璃中, 第二相的空间分布和大小是不可控的。为了解决上述问题, 开发一种新型两相分离玻璃的制备工艺非常有必要。

本工作以具有优良的化学稳定性、低的光学分散性和良好的紫外光透过率的 $P_2O_5-Al_2O_3$ 玻璃为基体材料^[10-11], 以应用和研究最为广泛的 SiO_2-Na_2O 高硅玻璃作为增强相, 结合气动雾化加料和机械搅拌, 通过熔融冷却法制备一种以纳米玻璃颗粒为第二相的新型透明且均匀的异相复合玻璃。通过改变气动雾化加料时间, 即复合持续时间, 制备一系列异相复合玻璃, 研究异相复合玻璃的形成机制。在此基础上, 探究复合持续时间与异相复合玻璃的结构和机械性能的关系。

1 实验方法

1.1 SiO_2-Na_2O 高硅玻璃颗粒的制备

以化学纯的二氧化硅(SiO_2)、碳酸钠(Na_2CO_3)(国药集团试剂)为原料, 采用熔融冷却技术制备质量分数组成为 95 SiO_2 -5 Na_2O 的玻璃, 5%的 Na_2O 作为助溶剂促进玻璃的形成。首先将原料放入玛瑙研钵中充分研磨混合, 在 1600 °C 下高温熔融 2 h, 将玻

璃液倒入 450 °C 预热台上的模具中成型, 随后置于 900 °C 马弗炉中退火 2 h, 样品随炉冷却得到 SiO_2-Na_2O 高硅玻璃。最后, 通过机械粉碎、球磨以及过筛后得到直径约 2 μm 的玻璃颗粒。

1.2 异相复合玻璃的制备

$P_2O_5-Al_2O_3$ 基体玻璃的组成为 70 P_2O_5 -20 Al_2O_3 -6 MgO -4 Li_2O (质量分数)。采用的原料包括氧化铝(Al_2O_3)、磷酸二氢铵($NH_4H_2PO_4$)、碳酸锂(Li_2CO_3)以及碳酸镁($MgCO_3$), 均为化学纯, 国药集团试剂。按照上述基体玻璃的组成配制 200 g 的原料, 放入玛瑙研钵中, 充分研磨混合, 再置于氧化铝坩埚中, 放入 900 °C 带有机械混合系统的电炉(14Q-YC)中, 并逐渐加热到 1400 °C, 保温 2 h。然后, 将温度降低至 1300 °C 并开启机械搅拌系统。 SiO_2-Na_2O 高硅玻璃颗粒经气动雾化后, 通过耐高温喷嘴向基体玻璃液中加入 2 g 直径为 2 μm 的 SiO_2-Na_2O 高硅玻璃颗粒, 复合持续时间分别为 10 s, 2, 4, 6, 8 和 10 min, 之后将混合玻璃液倒入 450 °C 预热台上的模具中成型, 放入 540~560 °C 的马弗炉中退火处理 2 h, 去除由石英颗粒引起的界面、裂纹和其他缺陷, 然后随炉冷却获得样品。

复合持续时间 10 s 是气动喷雾设备最快的加料速度, 将所有 SiO_2-Na_2O 高硅玻璃颗粒喷射到基体玻璃熔体中, 时间为 10 s 左右, 随后直接成型。用于测试的样品包括粉末和块状样品, 其中粉末样品是在玛瑙研钵中捣碎玻璃样品并研磨得到的, 块状玻璃样品是将制备的玻璃样品切割成 2 cm \times 2 cm \times 1 cm 的块状, 表面经过粗抛光、精抛光、纳米二氧化铈抛光得到的。

1.3 异相复合玻璃结构的表征

采用 X 射线衍射仪(XRD, Bruker AXS GMBH, 德国)表征样品中的晶态和非晶态物质。纳米红外光谱仪(nanoIR2-fs, 美国)记录 1280 cm^{-1} 处的扫描红外光谱(IR), 原子力显微镜(AFM)表征基体玻璃和 SiO_2-Na_2O 高硅玻璃, 利用 Analysis studio(v3.15)结合分析上述两种图像。采用角分辨 X 射线光电子能谱仪(XPS, AXIS SUPRA, 英国)分析 P 的配位。通

过激光共聚焦拉曼光谱仪(LabRAM HR Evolution, 法国)测试拉曼(Raman)光谱。采用纳米压痕仪(Nano Indenter G200, 美国)测试玻璃的杨氏模量。

2 结果与讨论

2.1 异相复合玻璃的结构特征

图 1 为不同复合持续时间制备的 $P_2O_5-Al_2O_3$ 异相复合玻璃的 XRD 图谱。当复合持续时间为 10 s、2、4、6、8 min 时, 样品的 XRD 图谱显示出典型的非晶态材料的馒头峰型: (如图 1(a)所示), 说明样品呈非晶态; 而当复合持续时间达到 10 min 时, 样品的 XRD 图谱中出现明显的尖锐峰: 见图 1(b)), 对应斜方 $AlPO_4$, 这可能是由于复合持续时间过长, 玻璃中的纳米石英颗粒诱导晶核的形成, 进而析晶^[12-13]。另外, 本研究观察到复合持续时间为 10 s、2、4、6、8 min 的样品均匀透明, 复合持续时间为 10 min 的样品呈不透明的白色状(图 1(b)插图)。以上结果表明, 复合持续时间 ≤ 8 min, 可以获得均匀透明的玻璃样品。

本研究结合红外和 AFM 来观察异相复合玻璃的形貌, 图 2(a)为 $P_2O_5-Al_2O_3$ 基体玻璃的 FT-IR 光谱图, 948、1070、1194 cm^{-1} 处的峰分别对应 P^0 单元、 P^1 单元的对称拉伸和不对称拉伸振动。1280 cm^{-1} 处的峰与 P^2 单元的不对称拉伸振动有关^[14-15]。图 2(b)为 SiO_2-Na_2O 高硅玻璃的 FT-IR 光谱图, 与相关文献报道的结果基本一致^[16-17]。对比二者的 FT-IR 光谱图, 发现只有基体玻璃的 FT-IR 光谱图中存在 1280 cm^{-1} 的吸收峰, 考虑到能够同时表征玻璃结构并区分 $P_2O_5-Al_2O_3$ 基体玻璃和 SiO_2-Na_2O 高硅玻璃, 在玻璃表面采用波数为 1280 cm^{-1} 的光源进行面扫描, 可以获得 AFM 照片。通过将 AFM 图像与 1280 cm^{-1} 处的 FT-IR 光谱图面扫描图像相结合, 获得了 AFM-IR 图像。

图 3 为基体玻璃以及不同复合持续时间制备的异相复合玻璃的 AFM-IR 图像。颜色由黑色到亮黄色代表 1280 cm^{-1} 的强度由弱到强, 黑色表示该位置不存在 P^2 单元, 亮黄色代表该位置存在较多的 P^2 单元, 相比较于基体玻璃, 异相复合玻璃中, P^2 单元的数量呈现先增多后减少的趋势。值得注意的是, 异

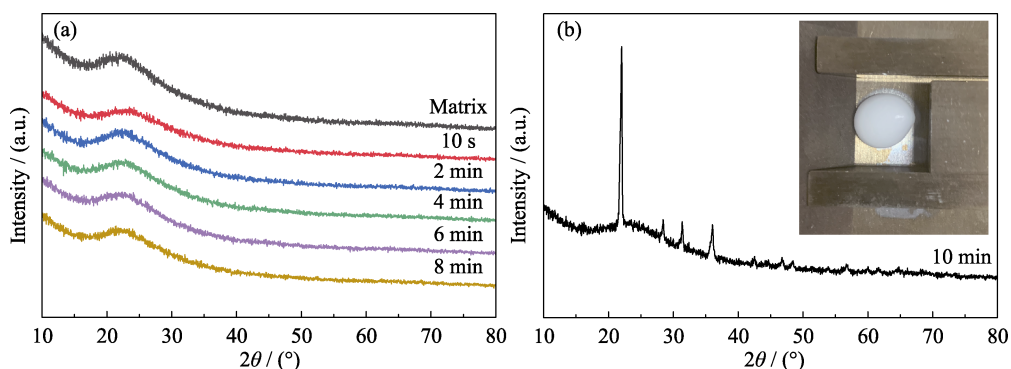


图 1 不同复合持续时间的样品(a)和复合持续 10 min 的样品(b)的 XRD 图谱(插图为样品照片)

Fig. 1 XRD patterns of samples prepared with different recombination time (a) and recombination time of 10 min (b) with inset showing optical photo of the sample

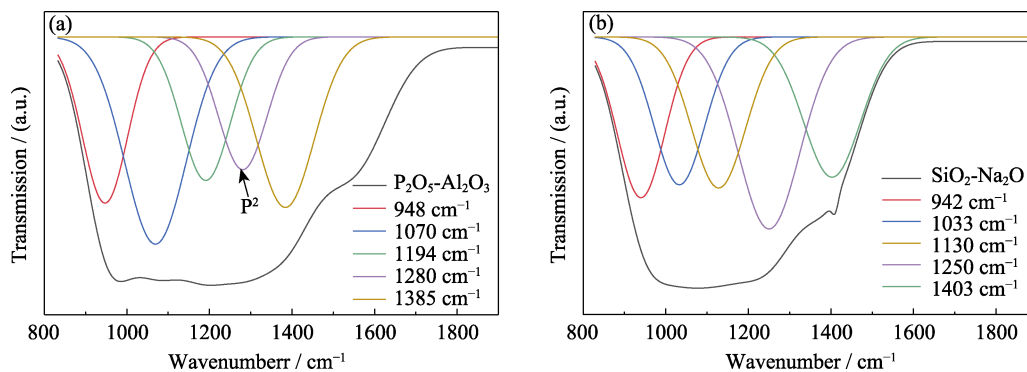


图 2 $P_2O_5-Al_2O_3$ 基体玻璃(a)和 SiO_2-Na_2O 高硅玻璃(b)的 FT-IR 光谱图

Fig. 2 FT-IR spectra of $P_2O_5-Al_2O_3$ matrix glass (a) and SiO_2-Na_2O high-silicate glass (b)

Colorful figures are available on website

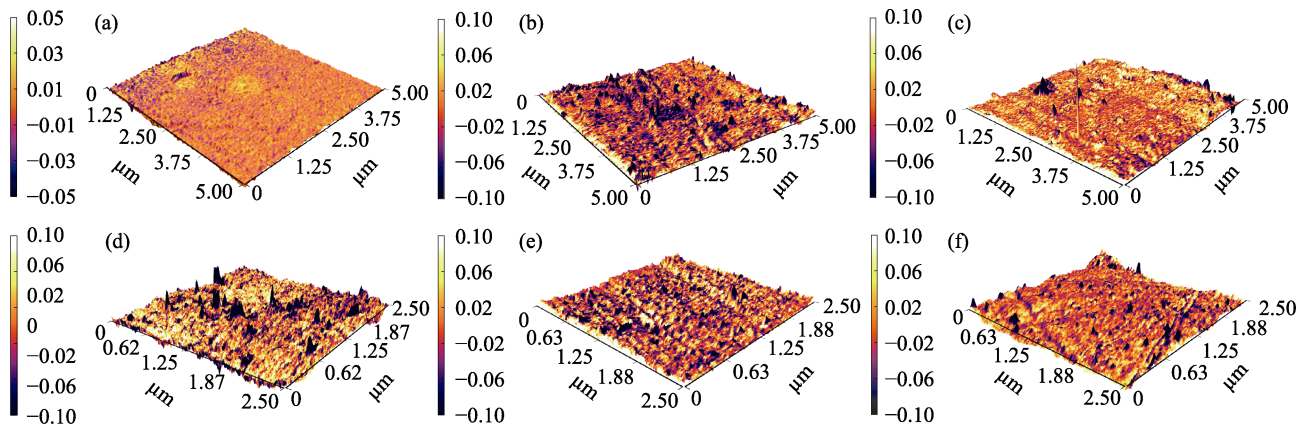


图 3 $P_2O_5-Al_2O_3$ 基体玻璃(a)和不同复合持续时间(b~f)的异相复合玻璃的 AFM-IR 图像

Fig. 3 AFM-IR images of the matrix glass (a) and heterogeneous composite glass prepared with different recombination time (b-f) (b) 10 s; (c) 2 min; (d) 4 min; (e) 6 min; (f) 8 min

相复合玻璃的 AFM-IR 图像中,凸起的位置均呈现出黑色。实验测得的基体玻璃和 SiO_2-Na_2O 高硅玻璃的杨氏模量分别为 68 和 74 GPa。 SiO_2-Na_2O 高硅玻璃的硬度高于 $P_2O_5-Al_2O_3$ 基体玻璃,表明经相同抛光工艺处理,凸起的位置为 SiO_2-Na_2O 高硅玻璃相并且其颜色为黑色,也说明该位置为引入的 SiO_2-Na_2O 高硅玻璃颗粒,即第二相。蓝色区域为过渡区,即部分 SiO_2-Na_2O 高硅玻璃颗粒熔融到基体玻璃,其结构不同于基体玻璃以及 SiO_2-Na_2O 高硅玻璃。

对图中多个黑色凸起测量取平均值,得到第二相的平均尺寸。当复合持续时间分别为 10 s、2、4、6、8 min 时,第二相的平均尺寸分别为 473、251、74、60.7、44 nm。由此可见,延长复合持续时间会减小第二相的平均尺寸。当复合持续时间为 10 s、2 min 时(图 3(b, c)),第二相的分布不均匀。图 3(b)中有多个黑色凸起聚聚;而图 3(c)中,区域内黑色凸起分布较为零散,而部分区域则聚集多个黑色凸起。这可能是由于机械搅拌时间短,第二相还没在基体玻璃分散均匀,玻璃就已经固化。而当复合持续时间超过 2 min 时,第二相的分散性显著提高,颗粒均匀分散在玻璃基体中。

图 4 为异相复合 $P_2O_5-Al_2O_3$ 玻璃的 P2p 的高分辨 XPS 光谱。134.2~134.5 eV ($P2p_{3/2}$)对应 P^0 和 P^1 单元^[18], 135.1~135.4 eV ($P2p_{1/2}$)对应 P^2 单元, 135.8~136.0 eV ($P2p_{1/2}$)对应 P^3 单元^[19-20]。拟合的数据包括峰位、半峰宽(FWHM)和峰面积列于表 1,表中数据显示,随着复合持续时间延长,主峰位置由 134.42 eV 增大到 134.67 eV,然后减小到 134.44 eV。结合能的增大表明磷原子周围的电子态密度降低,P 的配位数升高,桥氧数量增多,而结合能减小表明磷原子周围的电子态密度升高,碱金属原子聚集在 P 原子附近的数量增多,破坏了 P-O-P 或者

P-O-Al 键,导致 P 的配位数降低,桥氧数量减少。随着复合持续时间由 10 s 增加到 6 min, $P2p_{3/2}$ 以及 $P2p_{1/2}$ 峰的强度呈现逐渐增加的趋势,说明玻璃网络中的 P^0 单元或者 P^1 单元有转变为 P^2 单元的趋势,而 P^2 单元有转变为 P^3 单元的趋势。复合持续时间由 6 min 延长到 8 min,趋势相反,P 的配位数降低。

图 5 是异相复合 $P_2O_5-Al_2O_3$ 玻璃的 O1s 的高分辨 XPS 光谱。531.93~532.10 eV 对应与 Li 或者 Mg 连接的非桥氧(nonbridging oxygen, NBO); 532.36~532.78 eV 对应与 Al 相连接的非桥氧; 533.20~533.35 eV 对应桥氧(bridging oxygen, BO)^[21-23]。表 2 给出了拟合统计结果,随着复合持续时间由 2 min 延长到 6 min,拟合得到的桥氧峰面积逐渐增大,与 Al 相连接的非桥氧峰面积也逐渐增大,而与 Li 或者 Mg 连接的非桥氧峰面积逐渐减少。当复合持续时间增加至 8 min,上述三个特征峰面积趋势变得相反。在基体玻璃中桥氧来自于 P-O-P 键,在 SiO_2-Na_2O 高硅玻璃中,桥氧来自于 Si-O-Si 键,随着复合持续时间延长,更多的 SiO_2-Na_2O 高硅玻璃颗粒熔融进入基体玻璃网络,形成 Si-O-P 键或者 Si-O-Al。桥氧数量的增多主要归因于与 Li 和 Mg 相连的非桥氧数量的减少。但当复合持续时间增加到 8 min 时,不利于桥氧数量的继续增加。当复合持续时间为 10 s 时,玻璃网络中的桥氧数量大于其他样品,并且还含有少于其他样品来自于 P-O-Al 的非桥氧。一方面该样品中部分桥氧来自于第二相中 Si-O-Si 键的桥氧,另一方面玻璃网络中磷氧四面体倾向于互相连接,而不是与铝氧四面体相连。结合 P2p 的高分辨 XPS 光谱的结果,复合持续时间的增加会通过降低 P-O-M 中非桥氧数量,增加 P-O-P 或者 Si-O-P 中桥氧数量,使 P 配位数增加,从而提高玻璃网络的交联度。

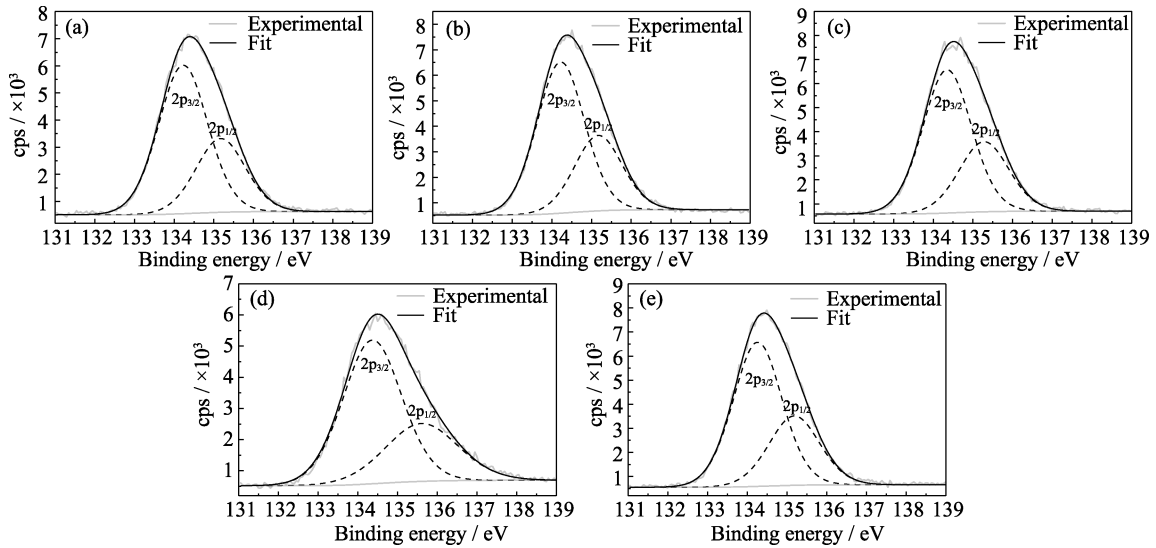


图 4 异相复合玻璃的高分辨率 P2p XPS 光谱 (采用最小二乘法拟合)

Fig. 4 High-resolution P2p XPS spectra for heterogeneous composite glass fitting with the least squares method
Recombination time: (a) 10 s; (b) 2 min; (c) 4 min; (d) 6 min; (e) 8 min

表 1 异相复合玻璃拟合得到的峰值位置、半峰宽(FWHM)和面积

Table 1 Peak positions, full width at half maximum (FWHM) and area from the fitting curves of P2p core levels for heterogeneous composite glass

Recombination time	Peak position/eV		FWHM/eV	Area/%
	Main peak	Deconvoluted peak		
10 s	134.46	134.23	1.46	66.7
		135.17	1.47	33.3
2 min	134.42	134.22	1.41	66.7
		135.17	1.41	33.3
4 min	134.59	134.35	1.47	66.7
		135.28	1.44	33.3
6 min	134.67	134.36	1.74	66.7
		135.60	2.16	33.3
8 min	134.44	134.26	1.45	66.7
		135.18	1.50	33.3

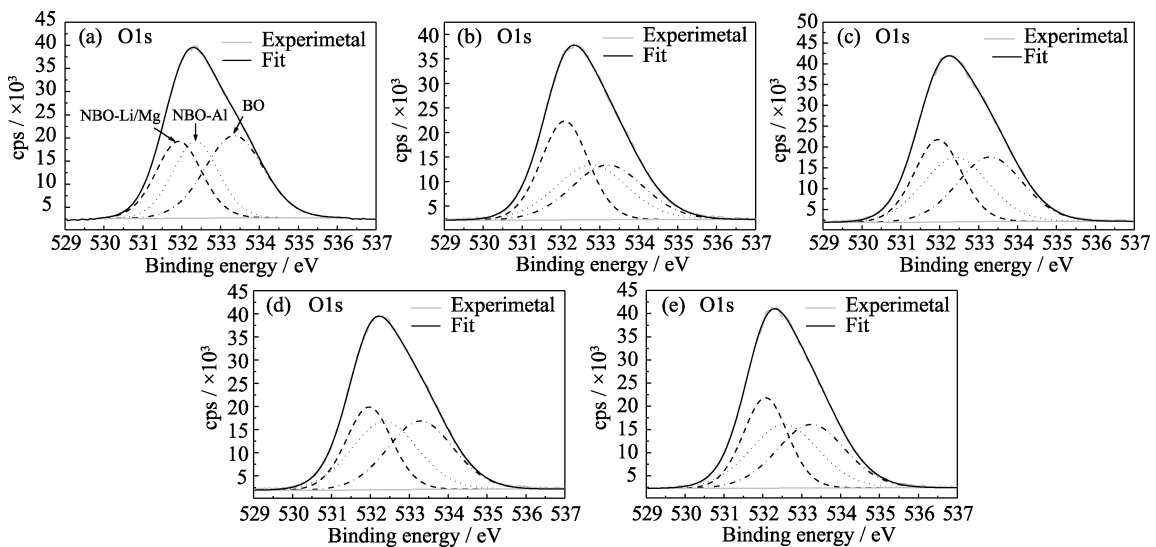


图 5 异相复合玻璃高分辨率 O1s XPS 光谱 (用最小二乘法拟合)

Fig. 5 High-resolution O1s XPS spectra for heterogeneous composite glass fitting with the least squares method
Recombination time: (a) 10 s; (b) 2 min; (c) 4 min; (d) 6 min; (e) 8 min

表2 异相复合玻璃拟合得到的峰值位置、半峰宽(FWHM)和面积比例
Table 2 Peak positions, full width at half maximum (FWHM) and area from the fitting curves of O1s core levels for heterogeneous composite glass

Recombination time	NBO-Li/Mg			NBO-Al			BO		
	BE/eV	FWHM/eV	Area/%	BE/eV	FWHM/eV	Area/%	BE/eV	FWHM/eV	Area/%
10 s	531.93	1.39	29.69	532.36	1.39	29.68	533.35	1.78	40.63
2 min	532.10	1.43	37.42	532.78	2.17	31.30	533.20	2.17	31.29
4 min	531.95	1.43	31.66	532.41	1.97	34.18	533.29	1.97	34.16
6 min	531.97	1.39	29.65	532.36	1.99	35.18	533.29	1.99	35.17
8 min	532.07	1.35	31.65	532.55	2.07	34.18	533.24	2.07	34.17

图6 是不同复合持续时间 $P_2O_5-Al_2O_3$ 异相复合玻璃的拉曼光谱。400~500 cm^{-1} 之间的特征峰对应 O-P-O 键的拉伸振动^[24]; 500~900 cm^{-1} 之间的特征峰对应磷酸盐网络中桥氧的振动模式, 包括 P-O-P 以及 Si-O-P; 1190 cm^{-1} 左右的特征峰代表 P^2 单元^[25-27]。

O-P-O 的拉伸振动是一种 $[PO_4]$ 四面体内的振动模式^[28], 当复合持续时间为 10 s 时, O-P-O 的拉伸振动强度小于其他样品, 而其他四个样品的强度较相似, 这可能是由于较短的复合持续时间获得的异相复合玻璃网络中磷氧四面体与其他四面体交联程度较低, 存在很多缺陷, 例如应力集中和裂纹等。随着复合持续时间由 2 min 延长至 8 min, 650~900 cm^{-1} 之间的特征峰呈现先升高后降低的趋势, 在复合持续时间为 6 min 时达到最高, 说明复合持续时间为 6 min 的玻璃网络中桥氧振动最强, 根据 O1s 的高分辨 XPS 光谱, 桥氧增多与 Si-O-P 键或者 Si-O-Al 键的形成有关。纳米 SiO_2-Na_2O 高硅玻璃颗粒能够通过形成 Si-O-P 键或者 Si-O-Al 键与基体玻璃结合。1190 cm^{-1} 左右的特征峰强度呈现先升高后降低的趋势, 当复合持续时间为 4 min 时达到最高值, 说明此时 P^2 单元的数量达到最大值。

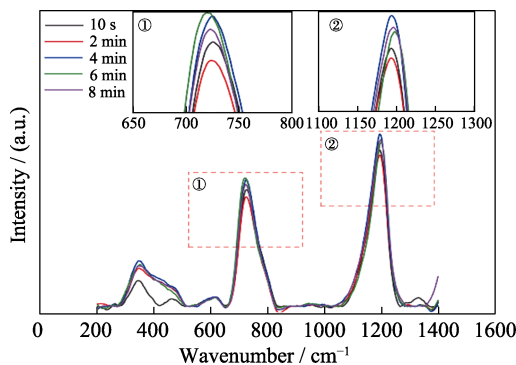


图6 不同复合持续时间 $P_2O_5-Al_2O_3$ 异相复合玻璃的拉曼光谱
Fig. 6 Raman spectra of $P_2O_5-Al_2O_3$ heterogeneous composite glass prepared with different recombination time
Colorful figure is available on website

2.2 复合持续时间对 $P_2O_5-Al_2O_3$ 异相复合玻璃杨氏模量的影响

图7 是异相复合玻璃的杨氏模量随复合持续时间的变化趋势。与基体玻璃相比, 异相复合玻璃的杨氏模量更高, 这可能是归因于第二相可以有效阻挡微裂纹的拓展。随着复合持续时间延长, 异相复合玻璃的杨氏模量呈现先升高后降低的趋势。当复合持续时间为 6 min 时, 异相复合玻璃的杨氏模量达到最大值(80.7 GPa)。影响异相复合玻璃杨氏模量的因素主要有两个: 1) 基体玻璃中第二相的尺寸和分布。第二相的尺寸越小, 异相复合玻璃的杨氏模量越高。当复合持续时间短于 2 min 时, 第二相在基体玻璃中分布不均匀, 因此获得的异相复合玻璃强度较低; 2) 异相复合玻璃的结构, 引入第二相会影响基体玻璃中 P 的配位数以及桥氧数量。随着复合持续时间延长, 异相复合玻璃网络中 P 的配位数逐渐增大, 非桥氧数量逐渐减少, 玻璃网络的交联程度增加, 并且在第二相和基体玻璃之间形成 Si-O-P 键或者 Si-O-Al 键消除界面。但是复合持续时间过长又会造成玻璃网络的交联程度降低。由上述分析可知, 引入第二相可以提高异相复合玻璃的杨氏模量, 并且在复合持续时间为 6 min 时, 获得的异相复合玻璃的杨氏模量最高。

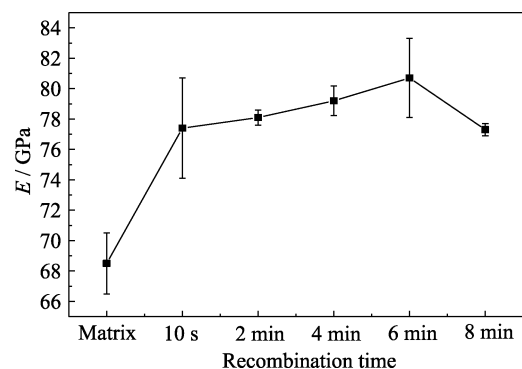


图7 不同复合持续时间 $P_2O_5-Al_2O_3$ 异相复合玻璃的杨氏模量
Fig. 7 Young's modulus of $P_2O_5-Al_2O_3$ heterogeneous composite glass prepared with different recombination time

3 结论

结合气动雾化和机械搅拌, 利用熔融冷却法成功制备了纳米 $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ 高硅玻璃颗粒增强的 $\text{P}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系玻璃, 并研究了复合持续时间对其结构和力学性能的影响。在复合持续时间为 2~8 min 范围内获得了均匀透明的异相复合玻璃。当复合持续时间由 2 min 增大到 8 min, 异相复合玻璃的杨氏模量呈现先升高后降低的趋势。当复合持续时间为 6 min 时, 杨氏模量达到最高值 80.7 GPa。异相复合玻璃的杨氏模量与玻璃网络中的 Si-O-P 键的形成有关, 更多的 Si-O-P 键或者 Si-O-Al 键能够有效消除第二相与基体玻璃之间的界面, 减少缺陷生成。此外, 引入第二相能够提高基体玻璃中桥氧的数量, 使异相复合玻璃网络的交联度提高, 从而获得高杨氏模量。本研究成功制备了新型的第二相增强 $\text{P}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3$ 异相复合玻璃, 这为玻璃的强化以及力学性能的进一步改善提供了新的思路和方向。

参考文献:

- [1] WHEATON B R, CLARE A G. Evaluation of phase separation in glasses with the use of atomic force microscopy. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2007, **353(52/53/54)**: 4767.
- [2] LIAO K, MASUNO A, TAGUCHI A, *et al.* Revealing spatial distribution of Al-coordinated species in a phase-separated aluminosilicate glass by STEM-EELS. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2020, **11(22)**: 9637.
- [3] ZHAO J, XU X, CHEN X, *et al.* A structure model for phase separated fluoroaluminosilicate glass system by molecular dynamic simulations. *Journal of the European Ceramic Society*, 2019, **39(15)**: 5018.
- [4] MAZURIN O V. Physical properties of phase separated glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1987, **95(95)**: 71.
- [5] GUEGUEN Y, HOUZOT P, CHEN M, *et al.* Structure and viscosity of phase-separated BaO-SiO₂ glasses. *Journal of the American Ceramic Society*, 2017, **100(5)**: 1982.
- [6] SEAL A K, CHAKRABORTI P, ROY N R, *et al.* Effect of phase separation on the fracture toughness of SiO₂-B₂O₃-M₂O glass. *Materials Science and Engineering: B*, 2005, **28(5)**: 457.
- [7] ONISHCHUK V I, SKURYATINA E Y, ZHERNOVAYA N F, *et al.* Phase separation in borosilicate glasses synthesized in the material system soda-colemanite-quartz sand. *Glass and Ceramics*, 2020, **76(9/10)**: 323.
- [8] LIU W, GU X M, LIANG K M, *et al.* Controlled phase separation by an electric field in glasses. *Materials Science and Engineering A-structural Materials Properties Microstructure and Processing*, 1999, **265(1)**: 25.
- [9] KREIDL N J, MAKHLAD M S. Effect of water content on phase separation in soda-silica glasses. *Journal of the American Ceramic Society*, 1969, **52(9)**: 508.
- [10] STOC A, PAWEL G, ALEKSANDRA W, *et al.* Alternative insight into aluminium-phosphate glass network from *ab initio* molecular dynamics simulations. *Ceramics International*, 2021, **47(2)**: 1891.
- [11] JEZNACH O, GAJC M, KORZEB K, *et al.* New calcium-free Na₂O-Al₂O₃-P₂O₅ bioactive glasses with potential applications in bone tissue engineering. *Journal of the American Ceramic Society*, 2017, **101(2)**: 602.
- [12] ZAYAS M E, RIVERA E, RINCON J M. The glass formation area in a ternary ZnO-CdO-SiO₂ and an Al₂O₃ sections of the quaternary ZnO-CdO-Al₂O₃-SiO₂ system. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1992, **151(1)**: 143.
- [13] BERGMANN R B, OSWALD G, ALBRECHT M, *et al.* Solid-phase crystallized Si films on glass substrates for thin film solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 1997, **46(2)**: 147.
- [14] ABOU N E A, CHRZANOWSKI W, PICKUP D M, *et al.* Structure and properties of strontium-doped phosphate-based glasses. *Journal of the Royal Society Interface*, 2009, **6(34)**: 435.
- [15] ANDREI M. E. IR fundamental spectra and structure of pyrophosphate glasses along the 2ZnO·P₂O₅·2Me₂O·P₂O₅ join (Me being Na and Li). *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1997, **209(3)**: 209.
- [16] ZHOU Y, ZENG Q. Speciation of hydrogen in silica glass by 1H MAS NMR. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2009, **355(22/23)**: 1212.
- [17] MENNO M C, ALEXANDRA M, MANFRED K. Infrared attenuated total reflection spectroscopy of quartz and silica micro- and nanoparticulate films. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012, **116(1)**: 37.
- [18] BERTRAND P A. XPS study of chemically etched GaAs and InP. *Journal of Vacuum Science and Technology*, 1981, **18(1)**: 28.
- [19] MAJJANE A, CHAHINE A, ET-TABIROU M, *et al.* X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and FTIR studies of vanadium barium phosphate glasses. *Materials Chemistry & Physics*, 2014, **143(2)**: 779.
- [20] PUZIY A M, PODDUBNAYA O I, SOCHA R P, *et al.* XPS and NMR studies of phosphoric acid activated carbons. *Carbon*, 2008, **46(15)**: 2113.
- [21] TSUCHIDA J, SCHNEIDER J, RINKE M T, *et al.* Structure of ternary aluminum metaphosphate glasses. *Journal of Physical Chemistry C*, 2011, **115(44)**: 21927.
- [22] KAPOOR S, GUO X, YOUNGMAN R E, *et al.* Network glasses under pressure: permanent densification in modifier-free Al₂O₃-B₂O₃-P₂O₅-SiO₂ systems. *Physical Review Applied*, 2017, **7(5)**: 054011.
- [23] WANG, Z J, SUN, Y Q, SEETHARAMAN S, *et al.* Viscous flow and crystallization behaviors of P-bearing steelmaking slags with varying fluorine content. *ISIJ International*, 2016, **56(4)**: 546.
- [24] SHIBATA S, FUKUI Y, OONISHI T, *et al.* Intrinsic optical losses of GeO₂-P₂O₅-Al₂O₃ glasses for optical fibers. *Optical Fiber Technology*, 1997, **3(1)**: 90.
- [25] MARTIN S W. Review of the structures of phosphate glasses. *European Journal of Solid State and Inorganic Chemistry*, 1991, **28**: 163.
- [26] WANG X, MUNOZ F, HE D, *et al.* Effects of SiO₂ on properties and structures of neodymium doped P₂O₅-Al₂O₃-Li₂O-MgO-Sb₂O₃ glasses. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, **729(30)**: 1038.
- [27] AGUIAR H, SERRA J, GONZÁLEZ P, *et al.* Structural study of sol-gel silicate glasses by IR and Raman spectroscopies. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2009, **355(8)**: 475.
- [28] LEE S W, RYOO K S, KIM J E, *et al.* Structure and radiative properties of aluminophosphate glasses. *Journal of Materials Science*, 1994, **29(17)**: 4577.