# 锌镁替换铝硅酸盐玻璃的玻璃转变和晶化行为探索

黄 欣,王兵兵,顾少轩,乔 昂,陶海征
(武汉理工大学硅酸盐建筑材料国家重点实验室,武汉 430070)

**摘要**:作为重要的透明微晶玻璃体系,含镁锌的铝硅酸盐玻璃展现了优异的力学、光学特性。大量研究关注该体系的核化和晶体生长过程,但锌镁替换对铝硅酸盐玻璃玻璃转变和晶化行为影响的物理机理尚不明晰。本研究以 $xZnO\cdot(11-x)MgO\cdot 22Al_2O_3\cdot 67SiO_2$($x\%=0\%$,2.2%,5.5%,8.8%,11.0%,摩尔分数)玻璃为研究对象,探究锌镁替换对铝硅酸盐玻璃的玻璃转变和晶化行为的调控规律。结果表明:随着锌逐步替换镁,玻璃转变温度慢慢下降,这是由于 $Zn^{2+}$ 较弱的场强和多一个电子层的屏蔽作用,玻璃网络骨架整体键合强度降低;析出晶相从单一的莫来石相转变为莫来石与锌铝尖晶石的混合相,这是由于 $Zn^{2+}$ 具有促进铝硅酸玻璃分相的作用;析晶温度降低,这主要是由于析晶温度附近黏温曲线变得更陡峭和析晶活化能降低。

**关键词**:铝硅酸盐玻璃; ZnO; 玻璃转变; 晶化行为; 结构; 微不均匀性
**中图分类号**:TQ171 **文献标志码**:A **文章编号**:1001-1625(2022)11-3806-07

# Exploration on Glass Transition and Crystallization Behavior in Aluminosilicate Glasses with Substitution of MgO by ZnO

*HUANG Xin, WANG Bingbing, GU Shaoxuan, QIAO Ang, TAO Haizheng*
(State Key Laboratory of Silicate Materials for Architectures, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

**Abstract**: As an important transparent glass ceramic system, $ZnO\text{-}MgO\text{-}Al_2O_3\text{-}SiO_2$ glass exhibits excellent mechanical and optical properties. Numerous studies have focused on the mechanism of controllable nucleation and crystal growth, but the physical mechanism of the substitution of MgO by ZnO on glass transition and crystallization behavior of aluminosilicate glass is not clear. In this work, the effect of the substitution of MgO by ZnO on the glass transition and crystallization behaviors of $xZnO\cdot(11-x)MgO\cdot 22Al_2O_3\cdot 67SiO_2$ ($x\%=0\%$, 2.2%, 5.5%, 8.8%, 11.0%, mole fraction) glasses was studied. The results show that the glass transition temperature of studied glasses decreases with the substitution of MgO by ZnO, and it can be ascribed to the decrease of the average bonding strength of the glass network, which is induced by the weaker field strength and shielding effect of an extra electron layer in $Zn^{2+}$ compared to $Mg^{2+}$. The crystallization phases transfer from singe mullite to the mixture of mullite and zinc aluminate gahnite due to the addition of ZnO causing the phase separation of aluminosilicate glass. The substitution of MgO by ZnO causes a steeper viscosity curve around crystallization temperature and decreases the crystallization activation energy of the glasses, resulting in the shift of crystallization peaks to lower temperature.

**Key words**: aluminosilicate glass; ZnO; glass transition; crystallization behavior; structure; inhomogeneity

## 0 引 言

因优异的力学、光学性能,铝硅酸盐玻璃获得了广泛的关注、研究和应用[1-3]。以铝硅酸盐玻璃为基础,

**收稿日期**:2022-03-23;**修订日期**:2022-05-23
**基金项目**:国家自然科学基金面上项目(22175135,52172007)
**作者简介**:黄 欣(1997—),女,硕士研究生。主要从事非晶态玻璃材料的研究。E-mail:2536101390@qq.com
**通信作者**:乔 昂,博士,研究员。E-mail:aq@whut.edu.cn
陶海征,博士,研究员。E-mail:thz@whut.edu.cn

通过添加 MgO、ZnO、$ZrO_2$ 等及热处理控制析晶[4-5],可实现高强度透明微晶玻璃的制备。目前,很多铝硅酸盐玻璃产品已经应用于微电子、通信、光学及日用电器等领域,MgO-ZnO-$Al_2O_3$-$SiO_2$ 玻璃体系是其中最重要、最基础的玻璃体系之一。考虑到同配位数的 $Zn^{2+}$ 与 $Mg^{2+}$ 的半径相差小于 4%,且都存在四、五、六配位,可以推测玻璃中 $Zn^{2+}$ 与 $Mg^{2+}$ 的化学环境和作用相似。如,Deng 等[6] 发现,$Mg^{2+}$ 具有玻璃网络修饰体/电荷补偿体和网络形成体的多重作用,这主要与组分中 $Mg^{2+}$ 和 $Al^{3+}$ 的比例有关,该比例的变化会引起玻璃中 Al 配位数的变化。进一步研究[7-8] 表明,$Zn^{2+}$ 在铝硅酸盐玻璃中也可以起到与 $Mg^{2+}$ 相似的作用。考虑到 $Mg^{2+}$、$Zn^{2+}$ 均具有很高的场强,与碱金属和其他碱土金属相比,在含 Mg 或 Zn 的铝硅酸盐玻璃中"Al 规避原则"具有明显的削弱作用。

但是,针对 MgO-ZnO-$Al_2O_3$-$SiO_2$ 玻璃体系的研究[9-10] 发现,ZnO 的添加对镁铝硅酸盐玻璃析晶方式、速率甚至析出的晶相类型均具有显著影响。如:Mirhadi 等[9] 发现,ZnO 含量的增加会明显降低镁铝硅酸盐玻璃体系黏度,动力学上有助于锌铝尖晶石晶相的析出;Dumas 等[10] 发现,ZnO 含量的增加可明显促进镁铝硅酸盐玻璃的核化过程,并且可调控锌铝尖晶石、镁铝尖晶石晶相的析出比例,实现晶相均匀分布的透明微晶玻璃的制备。这些晶化行为的显著差异可能源自 $Mg^{2+}$、$Zn^{2+}$ 电子结构差异,但是相关机理尚未明晰。

根据本课题组[11] 的研究结果,$11MgO \cdot xAl_2O_3 \cdot (89-x)SiO_2$ 玻璃体系中,$11MgO \cdot 22Al_2O_3 \cdot 67SiO_2$ 玻璃热稳定性最好。因此,本研究以该组分玻璃为研究对象,通过锌镁替换,设计了 $xZnO \cdot (11-x)MgO \cdot 22Al_2O_3 \cdot 67SiO_2$ ($x\% = 0\%, 2.2\%, 5.5\%, 8.8\%, 11.0\%$,摩尔分数,下同)玻璃体系;通过热分析仪、X 射线衍射仪和拉曼光谱仪,研究了锌镁替换对玻璃转变和晶化行为的影响,并从化学特性和微观结构解析了其影响机理。研究结果将对指定性能含镁锌铝硅酸盐玻璃及其微晶玻璃的研制和开发具有指导意义。

## 1　实　验

### 1.1　样品制备

采用熔融-淬冷法制备 $xZnO \cdot (11-x)MgO \cdot 22Al_2O_3 \cdot 67SiO_2$ ($x = 0, 2.2, 5.5, 8.8, 11.0$)的系列玻璃。采用纯度为 99.99%(质量分数)的 $Al_2O_3$、ZnO、MgO 和 $SiO_2$ 粉末作为原料,样品制备过程如下:根据化学计量比,准确称取总质量为 100 g 的原料粉末,在玛瑙研钵中研磨混合 30 min 形成配合料;转移至铂金坩埚中,并置于高温炉中,以 10 ℃/min 的速率升温到 1 500 ℃,保温 3 h,再升温到 1 650 ℃,保温 1 h,使配合料完全熔融;随后把熔体浇注到提前预热到 350 ℃的石墨模具上冷却成型;然后将成型的样品迅速转移到提前预热的马弗炉中进行退火处理(低于玻璃转变温度($T_g$)50 ℃保温 2 h,然后关闭电源,随炉冷却),以消除玻璃内部残余应力。

### 1.2　测试表征

采用日本 Rigaku 公司生产的 RU-200B/D/MAX-RB 转靶 X 射线衍射仪表征材料物相,扫描范围为 10°~60°($2\theta$),样品为粒径 <75 μm 的粉末。

采用法国 HORIBA LabRAM HR 背散射式拉曼光谱仪,测试样品的拉曼光谱,测试功率为 100 mW,激光波长为 532 nm,光谱范围为 100~2 000 $cm^{-1}$。

样品的差示扫描量热(DSC)曲线是通过德国 Netzsch 公司的 STA449F1 综合热分析仪测得,将约 20 mg 块状样品置于铂金坩埚中,在 Ar 气氛下,以设定的升温速率升至指定温度。此外,为获取玻璃强弱性指数($m$),采用 Yue 等[12] 的 DSC 方法,即:将各个样品加热至 $T_g$ 之上但在析晶温度($T_c$)之下,然后以一定的速率冷却至 $T_g$ 以下,再以相同的速率升温至 $T_g$ 以上,从而得到样品在对应冷却速率下的假想温度($T_f$);然后通过公式计算得到玻璃样品的 $m$ 值。本研究中玻璃的化学成分和相关热动力学参数见表 1。

**表 1　本研究中玻璃的化学成分、特征温度、*m* 值和第一个析晶峰对应的析晶活化能**

**Table 1　Chemical composition, characteristic temperature, *m* value and activation energy of crystallization at the first peak of glasses presented in this study**

| $x$ | $x$ZnO·(11 − $x$)MgO·22$Al_2O_3$·67$SiO_2$ composition (mole fraction)/% | | | | $T_g$/℃ (±2) | $T_c$/℃ (±2) | $\Delta T$/℃ | $T_{p1}$/℃ (±2) | $T_{p2}$/℃ (±2) | $m$ (±3) | $E$/(kJ·mol$^{-1}$) (±5) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Chemical composition | | | | | | | | | | |
| | ZnO | MgO | $Al_2O_3$ | $SiO_2$ | | | | | | | |
| 0 | 0 | 11.0 | 22.0 | 67.0 | 831 | 1 171 | 340 | 1 208 | — | 28.55 | 407.4 |
| 2.2 | 2.2 | 8.8 | 22.0 | 67.0 | 821 | 1 065 | 244 | 1 110 | — | 30.73 | 355.8 |
| 5.5 | 5.5 | 5.5 | 22.0 | 67.0 | 813 | 1 053 | 240 | 1 080 | — | 36.12 | 229.9 |
| 8.8 | 8.8 | 2.2 | 22.0 | 67.0 | 796 | 981 | 185 | 1 005 | 1 077 | 40.48 | 221.6 |
| 11.0 | 11.0 | 0 | 22.0 | 67.0 | 788 | 954 | 166 | 972 | 1 011 | 47.17 | 206.5 |

注：$T_g$ 为玻璃转变温度；$T_c$ 为析晶温度；$\Delta T$ 为玻璃热稳定性；$T_{p1}$ 为第一个析晶峰峰值温度；$T_{p2}$ 为第二个析晶峰峰值温度；$m$ 为玻璃强弱性指数；$E$ 为 DSC 曲线上的第一个析晶峰对应的析晶活化能。

## 2　结果与讨论

图 1 为 $x$ZnO·(11 − $x$)MgO·22$Al_2O_3$·67$SiO_2$ 样品的 XRD 谱。如图 1 所示，所有样品的图谱均呈现明显的弥散衍射峰包，没有尖锐的衍射峰，故所制备的样品均为非晶态。

图 2 为 $x$ZnO·(11 − $x$)MgO·22$Al_2O_3$·67$SiO_2$ 样品的 DSC 曲线。从图中可以观察到在 750 ~ 900 ℃有明显的具有微吸热特征的玻璃转变峰，结合图 1 可以确定所制得的样品为玻璃。由 DSC 曲线可见，随着温度升高，各个样品首先出现玻璃转变行为，而后在不同的温度出现放热析晶峰。随着 $x$ 的增加，即 ZnO 含量的增加，样品的 DSC 曲线出现了三个主要变化：(1) $T_g$ 逐渐降低，从 831 ℃($x$ = 0)降低到 788 ℃($x$ = 11.0)，最大下降达 43 ℃，玻璃转变温度 $T_g$ 汇总于表 1；(2) $T_c$ 逐渐降低，并且与 $T_g$ 的温度间隔($\Delta T$，定义为玻璃热稳定性[13])逐渐减小，从 340 ℃($x$ = 0)降低到 166 ℃($x$ = 11.0)，下降了 174 ℃；(3) 析晶峰由单峰逐渐演变为双峰，第一峰(高温峰)逐渐明显并变得尖锐。

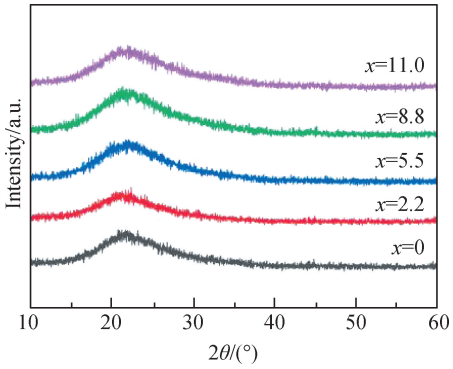


图 1　$x$ZnO·(11 − $x$)MgO·22$Al_2O_3$·67$SiO_2$ 样品的 XRD 谱

Fig. 1　XRD patterns of $x$ZnO·(11 − $x$)MgO·22$Al_2O_3$·67$SiO_2$ samples

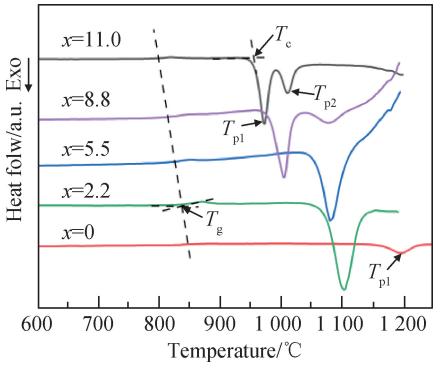


图 2　$x$ZnO·(11 − $x$)MgO·22$Al_2O_3$·67$SiO_2$ 样品的 DSC 曲线

Fig. 2　DSC curves of $x$ZnO·(11 − $x$)MgO·22$Al_2O_3$·67$SiO_2$ samples

### 2.1　锌镁替换对玻璃转变温度的影响

由图 2 可知，随着 ZnO 含量的增加，$T_g$ 逐渐降低。首先，需要确定该玻璃体系的结构，以及锌镁在其中的作用。研究[6-8,14]表明，在铝硅酸盐玻璃中，MgO 和 ZnO 在玻璃结构中具有双重作用，均可作为网络形成体或电荷平衡体/网络修饰体，而这些作用强烈依赖于玻璃中 $Al_2O_3$ 的含量。$Zn^{2+}$、$Mg^{2+}$ 在贫铝($n$(RO)/$n$($Al_2O_3$) > 1，R = Zn，Mg)玻璃中表现出更明显的网络形成体作用，而在过铝($n$(RO)/$n$($Al_2O_3$) < 1)玻璃中，网络形成体的作用减弱，以电荷平衡体的作用为主，用来平衡带负电荷的[$AlO_4$][6-7]。同时，$Al_2O_3$ 在玻璃中可以采取不

同的配位状态,从而具有不同的结构作用。Cormier 等[15-17]发现,在过铝区,由于体系中的阳离子不足以平衡[$AlO_4$]所带的负电,有部分 $Al^{3+}$ 以高配位(五或六配位)存在于玻璃网络间隙,平衡多余的负电。并且 Neuville 等[16,18]发现,在过铝区,$Al^{3+}$ 多以五配位作为电荷平衡体存在,随着 $n(RO)/n(Al_2O_3)$ 比值降低,五配位 $Al^{3+}$ 的比例增加,且仅观察到了极少量的六配位 $Al^{3+}$。

在本研究的 $xZnO\cdot(11-x)MgO\cdot 22Al_2O_3\cdot 67SiO_2$ 玻璃体系中,$n(RO)/n(Al_2O_3)=0.5$,因而处于过铝区。玻璃结构可描述为:主要由硅氧四面体、铝氧四面体共顶连接形成玻璃的三维骨架;$Zn^{2+}$、$Mg^{2+}$ 和部分五配位 $Al^{3+}$ 则以电荷平衡体的形式填充在网络间隙中。

玻璃转变是升温过程中玻璃由玻璃态向过冷液态的转变。由于玻璃无序结构的高度复杂性,玻璃转变的结构起源一直以来是凝聚态物理领域的重要难题。对于无机玻璃[19],通常认为玻璃网络结构的聚合度(三维连接程度)和平均键强度是影响玻璃转变温度的两个重要因素。而本研究中,锌镁替换将会对玻璃体系键能和网络连接程度产生影响,从而导致玻璃转变行为的演变。

从键能的角度来说,本研究中玻璃组分发生变化的只有 ZnO 和 MgO,$Zn^{2+}$ 和 $Mg^{2+}$ 在体系中作为电荷平衡体,与周围的 $O^{2-}$ 形成六配位的诱导键力,随着 $x$ 的增加,Zn—O 键的数量逐渐增多而 Mg—O 键的数量逐渐减少,由于 Zn—O 键的键能(159 kJ/mol)比 Mg—O 键(218 kJ/mol)小[20],体系键能降低,因此 $T_g$ 降低。

从场强的角度来说,虽然 $Zn^{2+}$ 和 $Mg^{2+}$ 的离子半径接近,但与 $Mg^{2+}$ 相比,$Zn^{2+}$ 具有多一层电子的屏蔽作用而具有较小的离子场强[7]。正是由于这种差异,$Zn^{2+}$ 替代 $Mg^{2+}$ 后,网络骨架的联结强度将减弱。这可以由相应玻璃的拉曼谱峰随着锌镁替换发生的演变来证实,$xZnO\cdot(11-x)MgO\cdot 22Al_2O_3\cdot 67SiO_2$ 玻璃的拉曼光谱如图 3 所示。

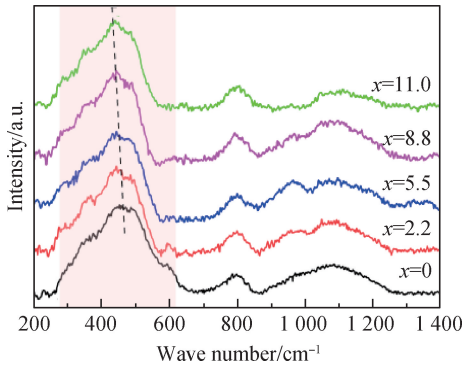


图 3　$xZnO\cdot(11-x)MgO\cdot 22Al_2O_3\cdot 67SiO_2$ 玻璃的拉曼光谱

Fig. 3　Raman spectra of $xZnO\cdot(11-x)MgO\cdot 22Al_2O_3\cdot 67SiO_2$ glasses

由图 3 可以看出,玻璃在 450 $cm^{-1}$、800 $cm^{-1}$ 和 1 000 ~ 1 200 $cm^{-1}$ 处都有振动峰,450 $cm^{-1}$ 处归属于 T—O—T(T = Si/Al)键中桥氧的振动,800 $cm^{-1}$ 处归属于 O—T(T = Si/Al)中桥氧的复杂振动,1 000 ~ 1 200 $cm^{-1}$ 处归属于 $Si^{4+}$ 和 $Al^{3+}$ 的全聚合四面体网络单元的振动[21-22]。所有组分玻璃的拉曼光谱类似,但可以明显看出 450 $cm^{-1}$ 处的振动峰位移随着 ZnO 含量的增加逐渐向低频移动,在过铝硅酸盐玻璃中,这个振动峰主要来自 Al—O—Al 键中桥氧的振动[21],反映了玻璃[$AlO_4$]四面体网络结构的键合强度随着锌替换量增加而降低,印证了上述锌镁替换引起玻璃网络结构键合强度降低的结论。

综上,与含 $Mg^{2+}$ 玻璃相比,场强较小和与氧键合较弱的 $Zn^{2+}$ 的引入基本上不改变本文探索的过铝玻璃网络骨架的连接程度,而是引起玻璃网络骨架联结强度的下降,从而导致玻璃转变温度随着 ZnO 的引入逐渐降低。

## 2.2　锌镁替换对玻璃晶化行为的影响

由图 2 可知,放热析晶峰的个数、峰值温度都随锌镁替换量的增加而发生变化。在 $x=0$,$x=2.2$ 样品中仅观察到了一个放热峰;在 $x=5.5$,$x=8.8$,$x=11.0$ 样品中观察到了两个放热峰(低温析晶峰峰值温度记为 $T_{p1}$,高温析晶峰峰值温度记为 $T_{p2}$)。随着 $x$ 的增加,$T_{p1}$ 向低温方向偏移,从 1 208 ℃($x=0$)降低到 972 ℃($x=11.0$),显著降低了 236 ℃;而 $T_{p2}$ 从 1 077 ℃($x=8.8$)降低到 1 011 ℃($x=11.0$),降低了 66 ℃。

### 2.2.1　放热峰个数变化

根据同步辐射技术等先进结构解析手段,Dumas 等[10]发现,在与本研究类似结构特征的 $MgO\text{-}ZnO\text{-}Al_2O_3$ 体系中引入 ZnO,ZnO 起到了成核剂的作用,并在热处理过程中促进玻璃的分相;最近,Seidel 等[5]详细研究了 ZnO 含量变化对 $(20.8-x)MgO\cdot xZnO\cdot 20.8Al_2O_3\cdot 51SiO_2\cdot 7.4ZrO_2$ 玻璃晶化过程的影响,利用扫描电子显微镜等结构表征手段发现,高 ZnO 含量的玻璃具有明显的分相现象,并导致尖晶石相和石英固溶体

相两种晶相的析出。与 Seidel 等[5]研究的玻璃组成相比,本研究探索的玻璃组成位于相图的过铝相区,因而可以推测因高 ZnO 含量的分相将会有莫来石和尖晶石两种相的析出,这也是随着锌镁替换量增加放热峰个数发生变化的根源。

为证实该推测,利用 DSC 设备,将 5 种组分的玻璃进行热处理(以 20 ℃/min 的速率从室温升温至 1 250 ℃,保温 10 min;以 40 ℃/min 的速率降温至 300 ℃,自然降温至室温)。$x$ZnO · (11 − $x$) MgO · 22$Al_2O_3$ · 67$SiO_2$ 玻璃在 1 250 ℃热处理后的 XRD 谱如图 4 所示,图 4 表明,低 ZnO 含量($x$ = 0,2.2)玻璃中只有莫来石($Al_6Si_2O_{13}$)(No. 15-0776)晶相析出,高 ZnO 含量($x$ = 5.5,8.8,11.0)玻璃中则同时析出莫来石和尖晶石($ZnAl_2O_4$)(No. 05-0669)两种晶相。

为进一步研究玻璃的微不均匀性,因 $x$ = 11.0 的玻璃在 DSC 曲线中出现两个放热峰(见图 2),将 $x$ = 11.0 的玻璃进行进一步的热处理。图 5 为 11ZnO · 22$Al_2O_3$ · 67$SiO_2$ 玻璃在 930 ℃(低温放热峰)和 1 100 ℃(高温放热峰)热处理后的 XRD 谱,可以看出,低温放热峰对应了莫来石析晶,而高温放热峰对应了锌铝尖晶石的析晶。此外,玻璃与玻璃析出的晶体的红外光谱研究[23]表明,玻璃中的微不均匀区与析出的初晶原子排列大体一致。因此,这说明了前述推测的高 ZnO 含量玻璃发生分相的合理性。当然,该推测尚需高分辨透射电子显微镜的证据来证实。

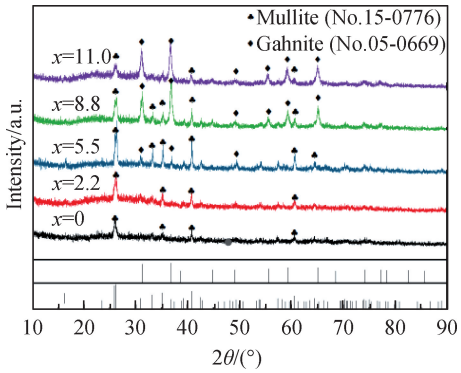


图 4　$x$ZnO · (11 − $x$) MgO · 22$Al_2O_3$ · 67$SiO_2$ 玻璃在 1 250 ℃热处理后的 XRD 谱

Fig. 4　XRD patterns of $x$ZnO · (11 − $x$) MgO · 22$Al_2O_3$ · 67$SiO_2$ glasses after heat-treatment of 1 250 ℃

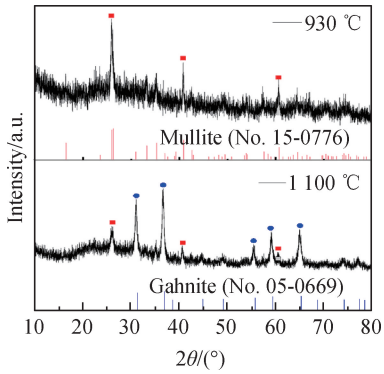


图 5　11ZnO · 22$Al_2O_3$ · 67$SiO_2$ 玻璃在 930 ℃和 1 100 ℃热处理后的 XRD 谱

Fig. 5　XRD patterns of 11ZnO · 22$Al_2O_3$ · 67$SiO_2$ glass after heat-treatment of 930 ℃ and 1 100 ℃

### 2.2.2　析晶温度变化

在图 2 中,该玻璃体系析晶温度随 ZnO 的引入快速降低,表明锌镁替换对玻璃体系的析晶势垒有明显降低作用,这可能是 ZnO 含量的增加对玻璃体系在 $T_g$ 以上的黏度演变产生了重要影响。玻璃强弱性指数($m$)值如图 6 所示,从图中可知,随 ZnO 引入的演变规律,$m$ 值快速增加。根据 $m$ 的定义,它反映了玻璃在玻璃转变温度附近黏度随着温度变化的速率;$m$ 值越大,黏温变化越陡峭。因此,随着 $x$ 的增加,$m$ 值越加,玻璃黏度随着温度增加降低越快,从而有助于离子的扩散、迁移和重排,因此析晶温度降低。

为进一步探索 ZnO 替换 MgO 时析晶温度降低的原因,根据 Kissinger[24]模型计算了第一个析晶峰对应的析晶活化能($E$)。计算公式如式(1)所示。

$$\ln\left(\frac{\alpha}{T_p^2}\right) = -\frac{E}{RT_p} + \text{constant} \tag{1}$$

式中:$\alpha$ 为升温速率,K/min;$T_p$ 为析晶峰对应温度,℃;$R$ 为气体常数,取 8.314 J/(mol · K)。

图 7 为根据 Kissinger 模型计算得到的 $x$ = 5.5 的玻璃样品的 $\ln(\alpha \cdot T_p^{-2})$-1 000 · $T_p^{-1}$ 关系图,插图为以 10 K/min、15 K/min、20 K/min 和 30 K/min 的速率升温时玻璃样品的 DSC 曲线,根据拟合出的直线斜率可以得到析晶活化能,为 229.9 kJ · $mol^{-1}$。同理,得到其他玻璃样品的析晶活化能(见表 1),由表 1 可以发现,随着 ZnO 含量增多,$E$ 由 407.4 kJ · $mol^{-1}$(纯 MgO)减少至 206.5 kJ · $mol^{-1}$(纯 ZnO),下降近一半。玻璃的析晶活化能随着 ZnO 的引入快速下降,析晶势垒明显降低,这也是随着 ZnO 含量增多玻璃析晶温度降

低的重要原因。

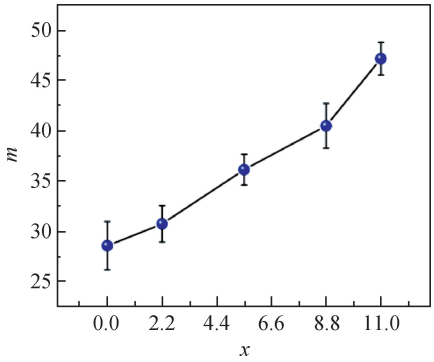


图 6　$x$ZnO · (11 − $x$)MgO · 22$Al_2O_3$ · 67$SiO_2$ 玻璃的 $m$ 值

Fig. 6　$m$ value of $x$ZnO · (11 − $x$)MgO · 22$Al_2O_3$ · 67$SiO_2$ glasses

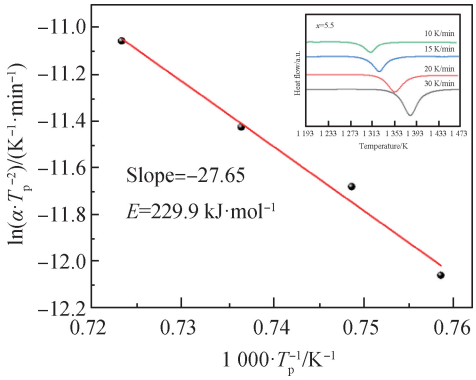


图 7　$x$ = 5.5 时玻璃的 ln($\alpha \cdot T_p^{-2}$)-1 000 · $T_p^{-1}$ 关系图,插图为相应玻璃样品以不同速率升温时的 DSC 曲线

Fig. 7　Plot of ln($\alpha \cdot T_p^{-2}$) against 1 000 · $T_p^{-1}$ for glass at $x$ = 5.5, inset shows the DSC curves of corresponding glass at different rates

## 3　结　论

(1)随着 ZnO 替换量的增多,玻璃转变温度($T_g$)逐步下降。这是由于 $Zn^{2+}$ 比 $Mg^{2+}$ 场强略弱,且 $Zn^{2+}$ 多一层电子的屏蔽作用,$Zn^{2+}$ 的引入将导致玻璃网络骨架键合强度减弱,从而导致玻璃的总键能减弱。

(2)随着 ZnO 替换量的增多,析晶峰由单峰变双峰,这是由较高含量的 ZnO 促进玻璃分相引起的;同时,ZnO 的加入使玻璃体系在 $T_g$ 以上黏度下降得更快速,且使析晶活化能降低,有助于离子的扩散、迁移和重排,从而引起析晶峰温度前移。

## 参　考　文　献

[1]　李子煌,高运周,范仕刚,等. 超低膨胀微晶玻璃中飞秒激光直写波导探索[J]. 硅酸盐通报,2021,40(11):3784-3790.
LI Z H, GAO Y Z, FAN S G, et al. Femtosecond laser direct written waveguides in ultra-low expansion glass-ceramics[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2021, 40(11): 3784-3790 (in Chinese).

[2]　王　琰,高运周,陶海征,等. 铝酸钙准二元玻璃硬度和抗碎裂性组成依赖的结构起源探究[J]. 硅酸盐通报,2021,40(10):3504-3510.
WANG Y, GAO Y Z, TAO H Z, et al. Structural origin revealing of dependence of hardness and crack resistance on composition in CaO-$Al_2O_3$ pseudo-binary glass system[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2021, 40(10): 3504-3510 (in Chinese).

[3]　丁志松,王兵兵,王振涛,等. 铝硅准二元玻璃硬度和抗碎裂性演化的结构起源[J]. 硅酸盐学报,2022,50(4):894-901.
DING Z S, WANG B B, WANG Z T, et al. Structural origin of hardness and crack resistance in aluminosilicate glass[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2022, 50(4): 894-901 (in Chinese).

[4]　DITTMER M, RÜSSEL C. Colorless and high strength MgO/$Al_2O_3$/$SiO_2$ glass-ceramic dental material using zirconia as nucleating agent[J]. Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials, 2012, 100B(2): 463-470.

[5]　SEIDEL S, DITTMER M, HÖLAND W, et al. High-strength, translucent glass-ceramics in the system MgO-ZnO-$Al_2O_3$-$SiO_2$-$ZrO_2$[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2017, 37(7): 2685-2694.

[6]　DENG B H, SHI Y, ZHOU Q, et al. Revealing the structural role of MgO in aluminosilicate glasses[J]. Acta Materialia, 2022, 222: 117417.

[7]　SMEDSKJAER M M, YOUNGMAN R E, MAURO J C. Impact of ZnO on the structure and properties of sodium aluminosilicate glasses: comparison with alkaline earth oxides[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2013, 381: 58-64.

[8]　CORMIER L, DELBES L, BAPTISTE B, et al. Vitrification, crystallization behavior and structure of zinc aluminosilicate glasses[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2021, 555: 120609.

[9]　MIRHADI B, MEHDIKHANI B, ASKARI N. Effect of zinc oxide on microhardness and sintering behavior of MgO-$Al_2O_3$-$SiO_2$ glass-ceramic system[J]. Solid State Sciences, 2012, 14(4): 430-434.

[10]　DUMAS T, PETIAU J. EXAFS study of titanium and zinc environments during nucleation in a cordierite glass[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 1986, 81(1/2): 201-220.

[11] KE X F, SHAN Z T, LI Z H, et al. Toward hard and highly crack resistant magnesium aluminosilicate glasses and transparent glass-ceramics[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2020, 103(6): 3600-3609.

[12] YUE Y Z, VON DER OHE R, JENSEN S L. Fictive temperature, cooling rate, and viscosity of glasses[J]. The Journal of Chemical Physics, 2004, 120(17): 8053-8059.

[13] SOLIMAN A A. Thermal stability of $Cu_{0.3}(SSe_{20})_{0.7}$ chalcogenide glass by differential scanning calorimetry[J]. Thermochimica Acta, 2004, 423(1/2): 71-76.

[14] LEŚNIAK M, PARTYKA J, SITARZ M. Impact of ZnO on the structure of aluminosilicate glazes[J]. Journal of Molecular Structure, 2016, 1126: 251-258.

[15] WEIGEL C, LE LOSQ C, VIALLA R, et al. Elastic moduli of $XAlSiO_4$ aluminosilicate glasses: effects of charge-balancing cations[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2016, 447: 267-272.

[16] NEUVILLE D R, CORMIER L, MASSIOT D. Al coordination and speciation in calcium aluminosilicate glasses: effects of composition determined by 27Al MQ-MAS NMR and Raman spectroscopy[J]. Chemical Geology, 2006, 229(1/2/3): 173-185.

[17] 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 Z T, GU S X, DING Z S, et al. Atomic-scale structural origin of reverse relationship between hardness and glass transition temperature of peraluminous aluminosilicate glasses with alkaline earth ions[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2022, 50(4): 879-885 (in Chinese).

[18] TOPLIS M J, KOHN S C, SMITH M E, et al. Fivefold-coordinated aluminum in tectosilicate glasses observed by triple quantum MAS NMR[J]. American Mineralogist, 2000, 85(10): 1556-1560.

[19] GREAVES G N, SEN S. Inorganic glasses, glass-forming liquids and amorphizing solids[J]. Advances in Physics, 2007, 56(1): 1-166.

[20] GUI H, LI C, LIN C W, et al. Glass forming, crystallization, and physical properties of $MgO-Al_2O_3-SiO_2-B_2O_3$ glass-ceramics modified by ZnO replacing MgO[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2019, 39(4): 1397-1410.

[21] BECHGAARD T K, SCANNELL G, HUANG L P, et al. Structure of MgO/CaO sodium aluminosilicate glasses: Raman spectroscopy study[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2017, 470: 145-151.

[22] NEUVILLE D R, CORMIER L, MASSIOT D. Al environment in tectosilicate and peraluminous glasses: a $^{27}Al$ MQ-MAS NMR, Raman, and XANES investigation[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2004, 68(24): 5071-5079.

[23] 张联盟,黄学辉,宋晓岚. 材料科学基础[M]. 2版. 武汉:武汉理工大学出版社,2008:189-190.
ZHANG L M, HUANG X H, SONG X L. Fundamentals of material science[M]. 2nd ed. Wuhan: Wuhan University of Technology Press, 2008: 189-190 (in Chinese).

[24] KISSINGER H E. Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis[J]. Journal of Research of the National Bureau of Standards, 1956, 57(4): 217-221.

乔 昂,男,博士,研究员,博士生导师,武汉理工大学硅酸盐建筑材料国家重点实验室“极端玻璃态实验室”团队成员。主要从事新型特种玻璃的制备、结构与形成机理研究,入选湖北省“青年拔尖人才培养计划”、中国科协“第六届青年人才托举工程”、武汉市“武汉英才·优秀青年人才”等,获“第三届中国硅酸盐学会优秀博士学位论文奖”“中国建筑材料联合会·中国硅酸盐学会建筑材料科学技术奖一等奖”等。

陶海征(1973—),男,教授,博士生导师,绿色建筑材料及制造教育部工程研究中心主任。聚焦“玻璃非晶态材料”,在 *Adv Mater*, *Sci Adv* 等国内外知名刊物发表学术论文200多篇;获授权发明专利40多项;与中国建材集团等国际知名企业合作,开发出系列具有自主知识产权的特种玻璃新产品;带领团队获得的成果“长波红外玻璃的组分设计和可控制备方法”于2020年获“中国建筑材料联合会·中国硅酸盐学会科学技术奖”一等奖。