$ZnO \cdot Al_2O_3 \cdot nSiO_2$ 玻璃抗裂纹萌生能力反常演化的结构起源探索

徐美姿,王兵兵,顾少轩,黄 欣,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:为探究 $ZnO \cdot Al_2O_3 \cdot nSiO_2$ 玻璃抗裂纹萌生能力(C_R)随 SiO_2 含量变化的演化规律,制备了一系列不同 n 值($n=2,2.35,2.5,2.65,3,3.5$)的样品。基于 C_R 和结构表征发现,C_R 随着 n 的增加呈先增大后减小的反常演化,并于 $n=2.5$ 时出现极值(31.1 N)。这是源于随着 n 增大:(1)原子堆积份数逐渐减小,可致密化体积逐渐增加,从而导致 C_R 逐步提高;(2)Al—O 多面体结构单元含量逐步减少,导致 C_R 逐步下降;(3)考虑到相界面对裂纹生长的强阻挡能力,中程异构分相(富 Al 和富 Si 相)致相界面数量呈先增多后减少的变化趋势,导致 C_R 产生类似的非单调演化。上述三个因素的竞争和协同作用是该体系中 C_R 呈反常演化的结构起源,但考虑到极值点附近较小的组分变化,中程异构致相界面数量随 n 增加呈现的非单调演变才应是 C_R 呈反常演化的主要结构根源。

关键词:锌铝硅酸盐玻璃;抗裂纹萌生能力;玻璃结构;原子堆积份数;Al—O 多面体;相界面
中图分类号:TQ171 **文献标志码**:A **文章编号**:1001-1625(2022)11-4067-08

Structural Origin Revealing of Abnormal Evolution of Crack Initiation Resistance in $ZnO \cdot Al_2O_3 \cdot nSiO_2$ Glasses

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

Abstract: To explore the evolution law of crack initiation resistance (C_R) in $ZnO \cdot Al_2O_3 \cdot nSiO_2$ ($n=2$, 2.35, 2.5, 2.65, 3, 3.5) glasses varies with SiO_2 content, series of glass samples were prepared by the conventional melt-quenching method. By characterizing C_R and the microstructure of these aluminosilicate glasses in detail, the results shows that an abnormal evolution that C_R increases first and then decreases with the increase of SiO_2 content, and arrives the maximum value of 31.1 N at $n=2.5$. With the increase of n: (1) the atomic packing density decreases gradually, which induces the increase in C_R due to the increase in volume available for densification; (2) the quantity of Al—O polyhedra decreases, which leads to the drop in C_R due to the higher damage resistance of Al—O polyhedra compared to the SiO_4 units; (3) considering the strong retarding upon crack initiation originated from phase interfaces, the non-monotonic change in the quantity of phase interfaces induces the corresponding abnormal evolution in C_R for the aluminosilicate glasses. The competition and synergy of the above three factors are the structural origin of the abnormal evolution of C_R in this system. Finally, considering the insignificant change in composition near the maximum value, the non-monotonic change in the quantity of phase interfaces varies with n should be the main structual origin of the abnormal evolution in C_R.

Key words: zinc aluminosilicate glass; crack initiation resistance; glass structure; atomic packing density; Al—O polyhedron; phase interface

0 引 言

氧化物玻璃因具有优异的光学性能、热学和化学稳定性而被广泛应用于太阳能电池基板、平板显示等领

收稿日期:2022-04-20;**修订日期**:2022-06-07
基金项目:国家自然科学基金(52172007)
作者简介:徐美姿(1996—),女,硕士研究生。主要从事氧化物玻璃力学性能的研究。E-mail:740225106@qq.com
通信作者:陶海征,博士,教授。E-mail:thz@whut.edu.cn

域,但其脆性限制了该类材料更广泛的应用。一般来说,玻璃材料的脆性越大,越容易萌生裂纹。抗裂纹萌生能力可表征材料在接触尖锐物体时承受载荷而不萌生径向裂纹的能力[1]。因此,作为玻璃科学和工艺的热点研发方向,如何通过成分设计使玻璃具有高抗裂纹萌生能力的研究受到越来越多科研人员的关注。

Rosales-Sosa 等[2]采用气动悬浮技术制备的组分为 $60Al_2O_3 \cdot 40SiO_2$ 的二元铝硅酸盐玻璃表现出极高的抗裂纹萌生能力。但二元铝硅酸盐玻璃具有极低的玻璃形成能力和较高的熔融温度,必须使用特殊技术(如气动悬浮技术)制备,但限制了样品生长尺寸,无法实际应用[3]。然而,在二元铝硅酸盐玻璃中加入 ZnO[4-5]可以显著提高玻璃的形成能力,降低玻璃的熔融温度,同时弹性模量、剪切模量等力学性能没有明显降低。Cormier 等[6]对锌铝硅酸盐玻璃的结构进行了详细研究,但未见锌铝硅酸盐玻璃抗裂纹萌生能力方面的系统研究和报道。

为此,本文以 $ZnO \cdot Al_2O_3 \cdot nSiO_2$ 玻璃为研究对象,探究熔融-淬冷法制备的锌铝硅酸盐玻璃抗裂纹萌生能力(C_R)随 n 值变化的演化规律。采用显微维氏硬度仪对玻璃 C_R 进行了详细表征,采用 X 射线衍射仪和场发射扫描电子显微镜对样品结构进行了详细表征,深入分析了玻璃 C_R 随组分演变规律的微观机理。该工作为具有高 C_R 玻璃材料的开发提供了组分设计的新思路。

1　实　验

1.1　配方设计

图 1 为 $ZnO\text{-}Al_2O_3\text{-}SiO_2$ 三元平衡相图[7]和玻璃形成区[6],相图中三角形代表本工作样品组成点。样品组成选在摩尔分数 $x(ZnO)/x(Al_2O_3)=1$ 的点上,此时玻璃网络中所有[AlO_4]的负电荷理论上由 Zn^{2+} 补偿,玻璃网络名义上完全聚合,具有较高的强度[8]。从相平衡的关系来看,当样品组成点落在相界线上时,平衡冷却条件下会析出相界线两边相区对应的晶相。熔体快速冷却时虽然无晶相产生,但玻璃网络结构中会产生与晶相结构类似的中程结构。当样品组成点离开相界线时,玻璃中程结构的种类和比例会发生变化,从而对玻璃 C_R 产生影响,故样品组成点选在相界线附近[9]。结合锌铝硅三元玻璃的玻璃形成区[6]和温度梯度图[7],本研究选取了如图 1 三角形所示的组分,并详细分析了 $ZnO \cdot Al_2O_3 \cdot nSiO_2$($n=2,2.35,2.5,2.65,3,3.5$)玻璃的 C_R 随组分变化的规律。

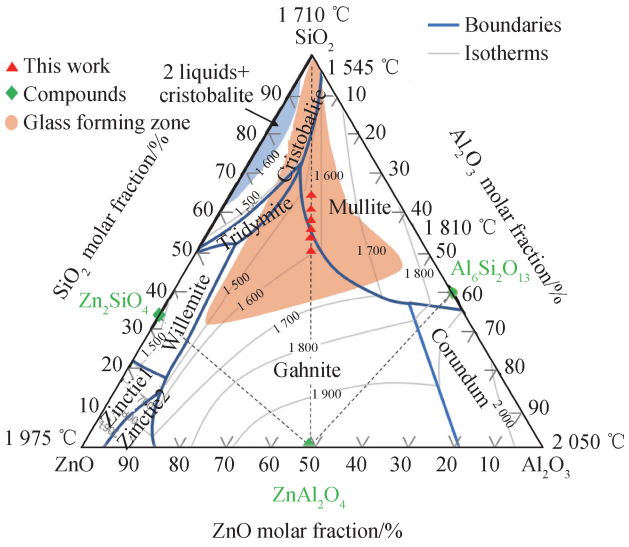


图 1　$ZnO\text{-}Al_2O_3\text{-}SiO_2$ 三元平衡相图[7]和玻璃形成区[6]

Fig. 1　Ternary phase diagram of $ZnO\text{-}Al_2O_3\text{-}SiO_2$ system[7] and the glass forming zone[6]

1.2　样品制备

通过熔融-淬冷法制备了一系列组分为 $ZnO \cdot Al_2O_3 \cdot nSiO_2$ 的玻璃样品,样品组成见表 1。Shevchenko 等[7]在研究 $ZnO\text{-}Al_2O_3\text{-}SiO_2$ 三元相图时注意到 ZnO 在高温下会挥发,推测与 ZnO 在高温下出现

ZnO(slag)═══Zn(gas) +0.5O_2(gas)反应有关,故在配料时,ZnO 的实际摩尔比例比名义组成多 1%,以保证样品组分的准确性。根据化学计量比称取总质量为 100 g 的 Al_2O_3、ZnO 和 SiO_2(AR)粉末,在研钵中研磨 30 min 后转移至铂铑坩埚中,置于 1 620 ℃的高温炉中保温 2 h,升温速率为 10 ℃/min。将熔体浇铸到预热至 350 ℃的石墨模具中冷却成形,并转移到已加热至 650 ℃的马弗炉中退火 2 h 以消除内应力,之后随炉冷却。将样品抛光到置于 40 倍光学显微镜下无明显划痕,供后续性能检测使用。

1.3　表征测试

采用 Prodigy 7 全谱直读等离子体发射光谱仪(ICP,美国 TELEDYNE LEEMAN LABS)对玻璃样品进行定量分析。元素相对标准偏差小于 2%,测试结果见表 1。

表 1　ZnO · Al_2O_3 · $nSiO_2$ 玻璃的名义组成、实际组成、密度(ρ)和原子堆积份数(C_g)

Table 1　Nominal and actual composition, density (ρ) and atomic packing density (C_g) of ZnO · Al_2O_3 · $nSiO_2$ glasses

Nominal composition ZnO · Al_2O_3 · $nSiO_2$	Actual chemical composition (molar fraction)/%			ρ/(g · cm^{-3})	C_g
	ZnO	Al_2O_3	SiO_2		
n = 2	24.86	24.97	50.17	3.044 ± 0.009	0.439
n = 2.35	22.79	22.94	54.27	2.970 ± 0.005	0.429
n = 2.5	22.07	22.16	55.77	2.934 ± 0.008	0.427
n = 2.65	21.39	21.43	57.18	2.916 ± 0.006	0.426
n = 3	19.84	19.92	60.24	2.850 ± 0.007	0.424
n = 3.5	17.98	18.11	63.91	2.800 ± 0.010	0.418

采用 RU-200B/D/MAX-RB 型转靶 X 射线衍射仪(日本理学 Rigaku 公司)表征样品物相,扫描范围(2θ)为 10° ~70°。

采用显微维氏硬度测试仪(Q10A +,奥地利 QNESS)获得样品的 C_R。每个载荷下进行 20 次硬度压痕测试,统计出现径向裂纹的角总数除以压痕拐角总数(每个压痕 4 个),获得特定载荷下的裂纹萌生概率。逐步增加载荷,以确保裂纹萌生概率从 0% 增加到 100%。根据裂纹萌生概率随载荷的变化绘制散点图,并采用 Weibull 函数进行拟合,将裂纹萌生概率为 50% 时对应的载荷定义为 C_R 的数值[10]。图 2 是 ZnO · Al_2O_3 · 2.5SiO_2 玻璃样品裂纹萌生概率随载荷变化的 Weibull 函数拟合曲线及 95% 上下置信限曲线,图中点为实测值,线为拟合曲线,定义 95% 上下置信限最大偏差为数值误差。

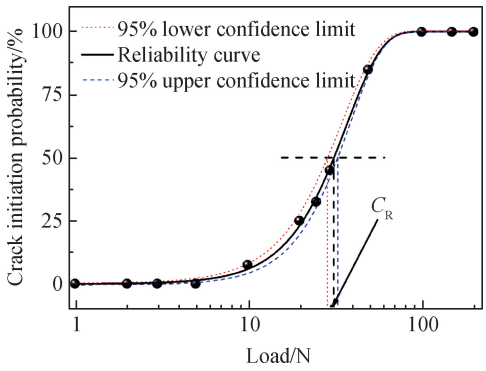


图 2　ZnO · Al_2O_3 · 2.5SiO_2 玻璃样品裂纹萌生概率随载荷变化的 Weibull 函数拟合曲线及 95% 上下置信限曲线

Fig. 2　Weibull function fitting curve and 95% upper and lower confidence limit curves of relationship between crack initiation probability and load of ZnO · Al_2O_3 · 2.5SiO_2 glass

采用阿基米德排水法测定样品密度(ρ),每个组分测量 10 个样品取平均值,测试结果见表 1。

采用场发射扫描电子显微镜(JSM 7610F Plus)表征样品微观结构,样品表面经 HF(4%,体积分数)溶液刻蚀 30 s[11]。

2　结果与讨论

XRD 证明制备的样品均为玻璃态,并通过 ICP 成分分析确保了组分的准确性,因此由名义组成命名制备的玻璃样品。

断裂是材料失效的主要形式之一,然而断裂中的裂纹萌生和裂纹扩展是两种不同的现象,并由不同的力学参数表征。断裂韧性(K_{IC})为材料抵抗裂纹扩展的常数,常用 I 型裂纹应力强度因子的临界值来表示[10]。压痕过程中变形区周围储存的残余应力会导致径向裂纹的萌生,因此大量研究集中在设计具有大自由体积

的玻璃,以促进压头下方的局部致密化来耗散应力;或使用具有多重配位数的网络形成体,从而在外力作用下通过局部网络形成体配位数的变化来消散应力[12]。此外,玻璃的结构异质性也可以提高 C_R[13]。To 等[10]对于氧化物玻璃的 K_{IC} 与 C_R 关系研究表明,二者没有明确的关系,且不应互换使用。

图 3 为玻璃样品在不同载荷下的显微维式压痕光学照片,代表指定载荷下裂纹出现概率超过 50% 的压痕图片。浅色图片展示的是没有裂纹萌生的压痕照片,而深色照片展示的是有裂纹萌生的压痕照片。

图 4 为玻璃样品 C_R 随 SiO_2 含量(n)的演化规律。发现,与已报道的 Al_2O_3-SiO_2 准二元系统[2]和 MgO-Al_2O_3-SiO_2 准三元系统[12]中 C_R 演化规律(即,随着 SiO_2 含量增加,C_R 均单调下降)不同,本研究中玻璃 C_R 随着 SiO_2 含量(n)的增加呈先增大后减小的反常演化规律;且当 $n=2.5$ 时,C_R 达到极值(31.1 N)。因此,下文对该现象出现的结构起源和物理机制进行了探索。

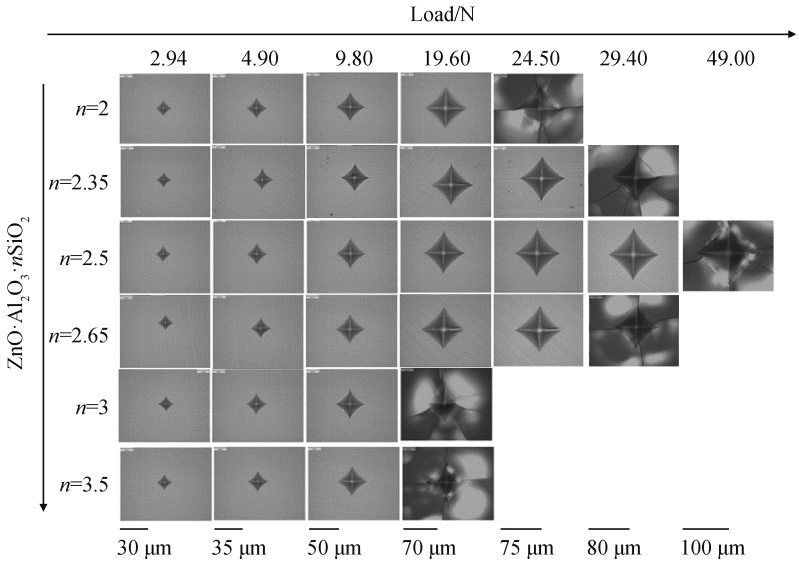


图 3　ZnO · Al_2O_3 · $nSiO_2$ 玻璃样品在不同载荷下的显微维式压痕光学照片

Fig. 3　Microscopic Vickers indentation images of ZnO · Al_2O_3 · $nSiO_2$ glasses under different loads

2.1　原子堆积份数

原子堆积份数(C_g)可量化所含原子或离子的体积占材料有效体积的百分比。式(1)为文献[2]给出的传统原子堆积份数计算方法。

$$C_g=\rho\cdot\frac{\sum f_iV_i}{\sum f_iM_i} \tag{1}$$

式中:ρ 为密度,g/cm^3;f_i 为第 i 个成分所占的摩尔分数;M_i 为第 i 个成分的摩尔质量,g/mol;V_i 为第 i 个成分的离子体积,cm^3/mol。以氧化物 A_mO_n 为例,$V_i=4N_A\pi(mr_A^3+nr_O^3)/3$,其中 N_A 为阿伏伽德罗常数;r_A 为阳离子半径,nm;r_O 为氧离子半径,nm。

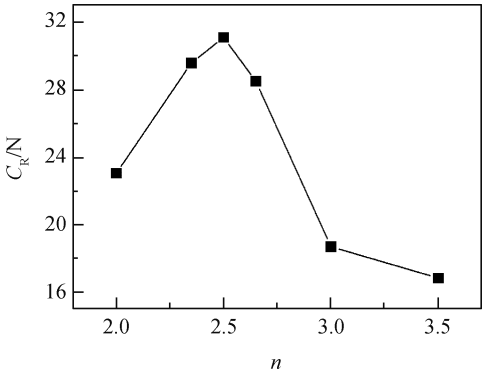


图 4　ZnO · Al_2O_3 · $nSiO_2$ 玻璃样品 C_R 随 SiO_2 含量(n)的演化规律

Fig. 4　Variation of C_R of ZnO · Al_2O_3 · $nSiO_2$ glasses with SiO_2 content (n)

然而,与氧化物晶体近程结构相比,玻璃中的近程结构可能发生了重大变化。如,与蓝宝石(即 Al_2O_3)晶体中全部六配位的 Al^{3+} 不同,玻璃中 Al^{3+} 可以是四、五或六配位,四、五配位的 Al^{3+} 均可看作网络形成体,六配位的 Al^{3+} 则起到电荷平衡体的作用[14];Zn^{2+} 可以[ZnO_4]形式参与玻璃网络的形成,也可以六配位于网络间隙位置参与电荷补偿,或断网起到修饰体的作用[4]。在探索的系列玻璃组分中,作为网络修饰体的 Zn^{2+} 应较少,计算中忽略不计。因此,须以玻璃结构中离子的实际配位方式和近程序进行计算,方可反映玻璃的实际 C_g。Cormier 等[6]对 ZnO · Al_2O_3 · $nSiO_2$ 体

系玻璃的^{27}Al MQ-MAS 研究表明,当 n 从 2 增加至 6.25 时,六配位的 Al^{3+} 含量约为 2%,保持不变,并根据电荷守恒和物料守恒来推算体系中[ZnO_4]和作为电荷平衡体 Zn^{2+} 的占比。网络形成体以 AO_2 表示,电荷平衡体以 B 表示,以 $n=2$ 为例,其化学式可改写为 $0.04ZnO_2 \cdot 1.96AlO_2 \cdot 2SiO_2[0.04Al \cdot 0.96Zn]$。$Al^{3+}$、$Si^{4+}$ 和 O^{2-} 的有效半径采用 Gross 等[15]报道的数据,Zn^{2+} 和 O^{2-} 的有效半径采用 Calas 等[16]报道的数据及 Shannon[17]的离子半径表,具体值见表 2(表中 Zn^{IV} 为四配位 Zn^{2+},Zn^{VI} 为六配位 Zn^{2+},Al^{IV} 为四配位 Al^{3+},Al^{VI} 为六配位 Al^{3+},Si^{IV} 为四配位 Si^{4+})。并根据改写化学式进行 C_g 的计算,计算结果见表 1。

文献[12]表明,C_g 越小,材料的可致密化空间越大,则预示着材料具有更高的 C_R。由表 1 可见,ZnO · Al_2O_3 · $nSiO_2$ 体系玻璃 n 从 2 增加至 3.5 时,其 C_g 从 0.439 逐渐降低至 0.418,并未出现 C_R 对应突变,故仅以 C_g 的变化无法解释本工作中玻璃 C_R 随组成出现的非单调反常演化规律。

表 2　用于计算的阳离子半径和氧离子半径

Table 2　Ionic radii and oxygen radii used for calculations

Cation	Zn^{IV}	Zn^{VI}	Al^{IV}	Al^{VI}	Si^{IV}
Ionic radius/nm	0.060	0.074	0.039	0.054	0.026
Oxygen radius/nm	0.135	—	0.144	—	0.131

2.2　含 Al 结构单元占比

最近,Frankberg 等[18]报道了纯氧化铝玻璃的本征高韧性。文献[19-20]表明,与由[SiO_4]组成的高脆性石英玻璃不同,非晶态 Al_2O_3 主要由[AlO_4]、[AlO_5]和少量六配位的[AlO_6]单元组成。Frankberg 等[18]认为,在非晶态 Al_2O_3 玻璃中 Al—O 键配位数容易发生变化导致局部应力容易消散并累积成宏观塑性流动,从而表现出高的抗裂纹萌生能力。因此,与由[SiO_4]单元构成的石英玻璃相比,主要由[AlO_4]和[AlO_5]单元构成的非晶态 Al_2O_3 玻璃表现出更高的抗裂纹萌生能力。

本工作与 Cormier 等[6]研究的玻璃体系一致,且本工作中 n 为 2.5 和 3 时的样品组分和制备方法与 Cormier 等研究的 ZAS 50-25(ZAS 代表 ZnO · Al_2O_3 · SiO_2 玻璃,前两位数代表 SiO_2 的摩尔分数,后两位数字代表 Al_2O_3 的摩尔分数)和 ZAS 60-20 样品的组分和制备方法完全一致。文献[6]中组分为 ZAS 75-12 的样品也位于摩尔分数 $x(ZnO)/x(Al_2O_3)=1$ 的线上,其组分为 ZnO · Al_2O_3 · $6.25SiO_2$。这三个样品组分的^{27}Al MQ-MAS 研究可较好说明位于摩尔分数 $x(ZnO)/x(Al_2O_3)=1$ 组分点的 Al^{3+} 的四、五、六配位情况。Cormier 等[6]对本工作探索的 ZnO · Al_2O_3 · $nSiO_2$ 体系玻璃的^{27}Al MQ-MAS 研究表明,当 n 从 2 增加至 6.25 时,[AlO_4]占比从 78% 增加至 80%,[AlO_5]占比从 20% 减少至 18%。因此,本工作探索的系列组分玻璃中 Al 主要以[AlO_4]和[AlO_5]单元的形式存在,同时随着 n 的增大,玻璃组分中 Al_2O_3 占比减少,导致[AlO_4]和[AlO_5]在玻璃结构单元中占比减小,预示着玻璃的 C_R 会随着 n 值的增加而降低。

结合前面 C_g 和 C_R 随 n 的变化关系,这两个相反因素的竞争作用可能是 C_R 随 n 值变化出现非单调反常演化的原因。但是仔细分析相图(图 1),考虑到组分小的 n 值变化,可能还存在下文所分析的相界面原因。

2.3　相界面数量

已有研究[13,21]表明,对于存在中程异构的玻璃而言,当受到外力冲击时,因应力集中产生的裂纹萌生驱动力被玻璃中程异构形成的相界面有效阻挡吸收,从而导致裂纹萌生概率降低。铝硅酸盐玻璃存在中程结构的微不均匀性[22],且关于玻璃与玻璃初始析出晶体的红外光谱研究[9]表明,玻璃中的微不均匀区与析出的初晶原子排列有相似性。为厘清ZnO-Al_2O_3-SiO_2 体系中的中程结构,对玻璃样品进行了热处理。热处理制度为:升温速率 5 ℃/min,790 ℃保温 2 h,900 ℃保温 1 h,之后随炉冷却。图 5 是 ZnO · Al_2O_3 · $nSiO_2$ 样品热处理后的 XRD 谱。

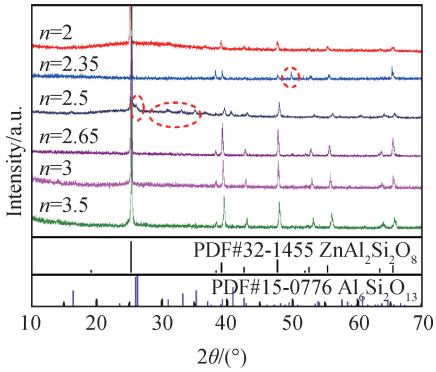


图 5　ZnO · Al_2O_3 · $nSiO_2$ 样品热处理后的 XRD 谱

Fig. 5　XRD patterns of ZnO · Al_2O_3 · $nSiO_2$ samples after heat-treatment

XRD 谱表明:所有热处理后的样品在 25.3°、38.3°和 47.7°等位置出现尖锐的衍射峰,与标准卡片(PDF #32-1455,$ZnAl_2Si_2O_8$)完美匹配,说明析出了 β-石英固溶体衍生物;$n=2.35$,2.5 时的玻璃在 26.3°、35.3°和 50.8°等位置出现一些微弱的衍射峰,与标准卡片(PDF#15-0776,$Al_6Si_2O_{13}$)匹配良好,说明析出了莫来石(化学通式为 $Al_2(Al_{2+2x}Si_{2-2x})O_{10-x}(0\leqslant x\leqslant 1)$)[23]。Cormier 等[6]和 Tkalcec 等[24]基于 TEM 和变温 XRD 的分析进一步证实了上述晶相归属的合理性。

当 $n=2$ 时,样品热处理后只析出了 β-石英固溶体衍生物。Tkalcec 等[24]研究表明,$ZnAl_2Si_2O_8$ 的结构为 β-石英中一半的 Si^{4+} 被 Al^{3+} 取代所形成,[SiO_4]和[AlO_4]交替排列,Zn^{2+} 对带负电的[AlO_4]进行电荷补偿,随着热处理温度升高,该相进一步分解形成尖晶石和石英。由此可推测所制备的玻璃中存在与 $ZnAl_2Si_2O_8$ 结构相似的[(Si,Al)O_4]聚阴离子团;且 $n=2$ 时,Si/Al 化学计量比为 1,无多余 Si^{4+} 形成富[SiO_4]聚阴离子团,故玻璃结构主要为[(Si,Al)O_4]聚阴离子团在三维空间无序且均匀的排列。Angeli 等[25]以 ^{27}Al 3Q-MAS 核磁共振谱证实了铝硅酸盐玻璃中存在[SiO_4]和[AlO_4]交替排列的阴离子团,证实了上述推测的合理性。

当 $n=2.35$,2.5 时,样品热处理时 β-石英固溶体衍生物从[(Si,Al)O_4]聚阴离子团中析出,此时玻璃中 Si/Al 化学计量比大于 1,玻璃在形成[(Si,Al)O_4]聚阴离子团后,多余的 Si^{4+} 倾向于形成富[SiO_4]聚阴离子团。由于熔体在高温时的扩散系数较大且玻璃中含有较多的 Zn^{2+} 和 Al^{3+},故熔体“冻结”形成玻璃时,富[SiO_4]聚阴离子团固溶了一定含量的 Zn^{2+} 和 Al^{3+},并降低了其黏度,在热处理时离子更易重排,从而导致了图 5 所示的莫来石的析出。

但当 n 进一步增加至 2.65、3 或 3.5 时,富[SiO_4]聚阴离子团比例增加,固溶在富[SiO_4]聚阴离子团中的 Zn^{2+} 和 Al^{3+} 含量因 n 的增多而减少,导致富[SiO_4]聚阴离子团黏度快速增大,故在本工作热处理条件下,富[SiO_4]聚阴离子团难以析出莫来石晶相,仅形成了 β-石英固溶体衍生物(图 5)。

基于扫描透射电子显微镜和固态核磁共振技术,Moesgaard 等[22]和 Liao 等[26]证实了铝硅酸盐玻璃中存在中程异构结构,其具有高度异质性的富[SiO_4]聚阴离子团和[(Si,Al)O_4]聚阴离子团,证实了上述结构分析的合理性。

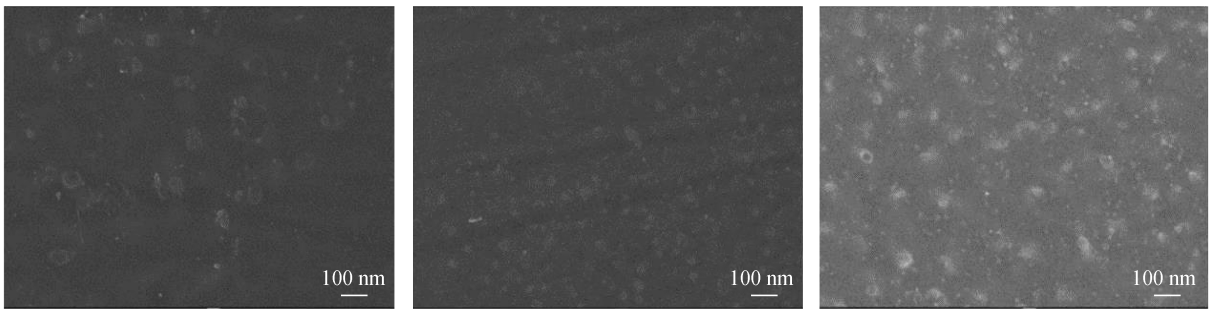
随着 n 值的变化,中程结构种类和比例均发生变化并导致相界面数量发生变化,从而影响玻璃的 C_R。当 $n=2$ 时,玻璃中程结构主要为[(Si,Al)O_4]聚阴离子团,几乎不存在富[SiO_4]聚阴离子团,形成的相界面数量较少,导致玻璃 C_R 较低。当 $n=2.35$ 时,因[(Si,Al)O_4]聚阴离子团和富[SiO_4]聚阴离子团发生纳米尺度的分相,相界面数量增多,从而增加了玻璃的 C_R。当 $n=2.5$ 时,富[SiO_4]聚阴离子团所占比例增加,由相图及 XRD 谱可知,$n=2.5$ 时玻璃样品的组分正好落在相界线上,熔体冷却时更容易析出相界线两边的晶相[9],因中程异构形成的相界面数量最多,将使玻璃 C_R 出现极值。当 n 继续增加至 2.65、3 和 3.5 时,玻璃中 Si/Al 化学计量比远大于 1,玻璃在形成[(Si,Al)O_4]聚阴离子团后,多余的 Si^{4+} 倾向于形成富[SiO_4]聚阴离子团,随着 n 的增加,富[SiO_4]聚阴离子团所占比例增加。但此时组分偏离相界线,熔体冷却时仅析出一种晶相,由此可合理推测玻璃中的中程异构程度减小并导致形成的分相界面数量减少,C_R 随之减小。

基于富[SiO_4]聚阴离子团和[(Si,Al)O_4]聚阴离子团耐 HF 溶液腐蚀性的差异(与含 Al 的[(Si,Al)O_4]聚阴离子团相比,富[SiO_4]聚阴离子团具有更弱的耐 HF 溶液腐蚀性[27]),选取相界线附近的 $n=2.35$,2.5 的组分点和远离相界线的 $n=3$ 的组分点样品进行 SEM 测试,图 6 为这三个样品的 SEM 照片。

图 6 表明,$n=2.35$,2.5,3 的样品均存在纳米级的液滴状分相。在硅酸盐玻璃中,HF 溶液对富[SiO_4]聚阴离子团区的腐蚀更强[27],在腐蚀过程中富[SiO_4]阴聚离子团区先溶解,故图中滴状相簇应为含 Zn 电荷平衡体[(Si,Al)O_4]阴聚离子团富集区;$n=2.35$,3 的样品中的滴状相簇尺寸在 60~70 nm,而 $n=2.5$ 的样品的滴状相簇尺寸在 30~40 nm;较小的相簇尺寸可形成更多的相界面,通过阻挡裂纹萌生有效提高材料 C_R。图 6 中 $n=2.5$ 的玻璃样品因形成的颗粒尺寸最小且相界面数量最多,证实了上述分析的合理性。

综上所述,原子堆积份数、铝氧多面体结构单元数量和中程异构差异引起相界面数量变化,这三个因素的竞争和协同作用应是 $ZnO\cdot Al_2O_3\cdot nSiO_2$ 玻璃中 C_R 随着组分变化出现反常演化的起源;但考虑到 ZnO-Al_2O_3-SiO_2 相图(图 1)中相界面附近较小的组分变化,原子堆积份数和铝氧多面体结构单元数量的变化应较小。此外,考虑到相界面数量小的变化对提升 C_R 的显著效果[21],中程异构相界面数量随组分的变化

可能是本文探索的 ZnO · Al_2O_3 · $nSiO_2$ 玻璃 C_R 出现反常演化的主要结构起源。



(a) n=2.35　　(b) n=2.5　　(c) n=3

图 6　n = 2.35,2.5 和 3 的玻璃样品的 SEM 照片

Fig. 6　SEM images of samples with n = 2.35, 2.5 and 3

3　结　论

通过熔融-淬冷法制备了一系列组分为 ZnO · Al_2O_3 · $nSiO_2$ (n = 2,2.35,2.5,2.65,3,3.5)的玻璃样品,采用显微维氏硬度仪对玻璃 C_R 详细表征发现:随着 n 的增加,C_R 呈先增大后减小的趋势,并于 n = 2.5 时出现极值点(31.1 N)。通过 X 射线衍射仪和场发射扫描电子显微镜对结构解析发现:原子堆积份数、铝氧多面体结构单元数量以及富[SiO_4]聚阴离子团和[(Si,Al)O_4]聚阴离子团结构单元分相形成的相界面数量三个因素的竞争和协同作用是 ZnO · Al_2O_3 · $nSiO_2$ 系列玻璃 C_R 呈现反常演化的结构起源。进一步考虑到极值点(n = 2.5)处较小的组分变化,相界面数量的非单调变化应是 C_R 呈现反常演化的主要结构起源。该发现给出了一种通过组分设计显著提升玻璃材料抗裂纹萌生能力的方法,对开发高抗裂纹萌生能力的玻璃材料具有重要的指导意义。

参　考　文　献

[1] JANUCHTA K, STEPNIEWSKA M, JENSEN L R, et al. Breaking the limit of micro-ductility in oxide glasses[J]. Advanced Science, 2019, 6(18): 1901281.

[2] ROSALES-SOSA G A, MASUNO A, HIGO Y, et al. Crack-resistant Al_2O_3-SiO_2 glasses[J]. Scientific Reports, 2016, 6: 23620.

[3] 丰　盛,单志涛,潘瑞琨,等. 基于气动悬浮激光加热技术 YAG 熔体高温热物理性能评测[J]. 无机材料学报,2018,33(12):1297-1302.
FENG S, SHAN Z T, PAN R K, et al. Thermo-physical property of YAG melt measured by aerodynamic levitation technique[J]. Journal of Inorganic Materials, 2018, 33(12): 1297-1302 (in Chinese).

[4] MEA G D, GASPAROTTO A, BETTINELLI M, et al. Chemical durability of zinc-containing glasses[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 1986, 84(1/2/3): 443-451.

[5] 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.

[6] 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.

[7] SHEVCHENKO M, JAK E. Integrated experimental phase equilibria study and thermodynamic modelling of the binary ZnO-Al_2O_3, ZnO-SiO_2, Al_2O_3-SiO_2 and ternary ZnO-Al_2O_3-SiO_2 systems[J]. Ceramics International, 2021, 47(15): 20974-20991.

[8] JANUCHTA K, YOUNGMAN R E, GOEL A, et al. Discovery of ultra-crack-resistant oxide glasses with adaptive networks[J]. Chemistry of Materials, 2017, 29(14): 5865-5876.

[9] 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.
ZHANG L M, HUANG X H, SONG X L. Fundamentals of materials science[M]. 2nd ed. Wuhan: Wuhan University of Technology Press, 2008 (in Chinese).

[10] TO T, JENSEN L R, SMEDSKJAER M M. On the relation between fracture toughness and crack resistance in oxide glasses[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2020, 534: 119946.

[11] 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).

[12] 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.

[13] 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).

[14] 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).

[15] GROSS T M, WU J, BAKER D E, et al. Crack-resistant glass with high shear band density[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2018, 494: 13-20.

[16] CALAS G, GALOISY L, CORMIER L, et al. The structural properties of cations in nuclear glasses[J]. Procedia Materials Science, 2014, 7: 23-31.

[17] SHANNON R D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides[J]. Acta Crystallographica Section A, 1976, 32(5): 751-767.

[18] FRANKBERG E J, KALIKKA J, GARCÍA FERRÉ F, et al. Highly ductile amorphous oxide at room temperature and high strain rate[J]. Science, 2019, 366(6467): 864-869.

[19] LEE S K, LEE S B, PARK S Y, et al. Structure of amorphous aluminum oxide[J]. Physical Review Letters, 2009, 103(9): 095501.

[20] 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).

[21] CUI K K, ZHANG Y Y, FU T, et al. Toughening mechanism of mullite matrix composites: a review[J]. Coatings, 2020, 10(7): 672.

[22] MOESGAARD M, KEDING R, SKIBSTED J, et al. Evidence of intermediate-range order heterogeneity in calcium aluminosilicate glasses[J]. Chemistry of Materials, 2010, 22(15): 4471-4483.

[23] SCHNEIDER H, FISCHER R X, SCHREUER J. Mullite: crystal structure and related properties[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2015, 98(10): 2948-2967.

[24] TKALCEC E, KURAJICA S, IVANKOVIC H. Crystallization behavior and microstructure of powdered and bulk $ZnO-Al_2O_3-SiO_2$ glass-ceramics[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2005, 351(2): 149-157.

[25] ANGELI F, DELAYE J M, CHARPENTIER T, et al. Investigation of Al-O-Si bond angle in glass by ^{27}Al 3Q-MAS NMR and molecular dynamics[J]. Chemical Physics Letters, 2000, 320(5/6): 681-687.

[26] LIAO K, HARUTA M, MASUNO A, et al. Real-space mapping of oxygen coordination in phase-separated aluminosilicate glass: implication for glass stability[J]. ACS Applied Nano Materials, 2020, 3(6): 5053-5060.

[27] SPIERINGS G A C M, DIJK J. The dissolution of $Na_2O-MgO-CaO-SiO_2$ glass in aqueous HF solutions[J]. Journal of Materials Science, 1987, 22(5): 1869-1874.

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。