

DOI: 10.13957/j.cnki.tcx.2020.05.016

钠钙硅玻璃的网络联接程度对力学性能的影响

蒋新朝, 刘树江, 沈建兴

(齐鲁工业大学(山东省科学院)山东省玻璃与功能陶瓷加工与测试技术重点实验室, 山东 济南 250353)

摘要: 玻璃在室温下的粘性弛豫时间非常长, 以至于很难检测到粘性流动, 但在尖锐的金刚石压头下就可以很容易地实现永久性变形, 通过维氏压痕测试对钠钙硅玻璃的裂纹萌生以及永久形变进行研究, 玻璃在测试中产生的形变分为塑性(或剪切)流动和致密化两种不同的变形过程。塑性流动是物质的体积守恒位移, 而致密化是非体积守恒的不可逆压缩。本工作利用压痕法测试了钠钙硅玻璃的力学性能, 特别探讨了玻璃的网络联接程度和施加荷载对其形变和断裂行为的影响。研究表明, 当网络联接程度较低(即非桥氧含量高)时, 玻璃的原子堆积密度较大, 摩尔体积相对较低, 导致更高的弹性模量和泊松比, 其硬度和脆性值也更高, 而韧性值较低, 抗开裂能力相对较弱; 相反, 网络联接程度较高时, 在整个压痕过程中致密化占据优势, 玻璃的致密化程度越高, 其抗开裂能力越强, 这反映在压痕经过退火处理后, 其残留应力降低的程度越大。

关键词: 网络联接程度; 致密化; 抗开裂能力

中图分类号: TQ174.75

文献标志码: A

文章编号: 1000-2278(2020)05-0722-07

Effect of Network Connectivity on Mechanical Properties of Soda Lime Silica Glass

JIANG Xinzhao, LIU Shujiang, SHEN Jianxing

(Key Laboratory of Processing and Testing Technology of Glass & Functional Ceramics of Shandong Province, Qilu University of Technology (Shandong Academy of Sciences), Jinan 250353, Shandong, China)

Abstract: The viscous relaxation time of glass at room temperature is too long that to detect the viscous flow. However, permanent deformation can be easily realized under sharp diamond indenter. Crack initiation and permanent deformation of soda lime silica glass were studied by using a Vickers indentation tester. The deformation of glass is divided into two deformation processes: plastic (or shear) flow and densification. Plastic flow is the volume conservative displacement of material, while densification is the irreversible compression of non-volume conservation. In this work, the mechanical properties of soda lime silica glass were tested by using indentation method, where the influence of the network connectivity and applied load on deformation and fracture behavior of the glass was emphasized. It is found that, when the network connectivity is sufficiently low (i.e. high content of non-bridging oxygen), the glass has high atomic packing density and low molar volume, resulting in high elastic modulus and Poisson's ratio, high hardness and brittleness, low toughness and weak cracking resistance. On the contrary, when the network connectivity is high, densification is the characteristic of the whole indentation process. The higher the degree of densification in the glass, the stronger the crack resistance the glass will have, which is reflected by the great reduction in the residual stress of the indentation after annealing treatment.

Key words: network connectivity; densification; crack resistance

0 引言

玻璃是目前已知的最易碎的材料之一, 玻璃

发生破碎往往是由于其高脆性造成的。近年来, 轻量化玻璃在建筑、汽车、瓶罐、显示器等领域的应用需求不断增长。玻璃的轻量化通常是通过

收稿日期: 2020-06-15。修订日期: 2020-07-22。

基金项目: 山东省重点研发计划(2019GGX102007); 山东省重大科技创新工程(2018YFJH0402, 2019JZZY010357)。

通信联系人: 沈建兴(1963-), 男, 硕士, 教授。

Received date: 2020-06-15.

Revised date: 2020-07-22.

Correspondent author: SHEN Jianxing (1963-), Male, Master, Professor.

E-mail: sjx@qlu.edu.cn

减少玻璃的厚度来获得的。所以如何提高薄玻璃的强度成为一个需要紧迫解决的问题,这也推动了科研人员对提高材料延性的研究和对控制变形和开裂行为的结构特征的理解。这类研究对于氧化物玻璃材料尤其重要,因为氧化物玻璃具有透明度高、成本相对较低、硬度和理论强度高的优点^[1],具有广泛的应用潜力。然而,它们受到脆性断裂趋势的限制^[2],该趋势是由缺陷周围应力的集中引起的,例如表面上的划痕,并且缺乏有效的剪切机制来消除这些应力。一旦裂纹在玻璃表面产生,裂纹尖端就会产生应力集中,从而产生远低于理论强度的应力,导致灾难性的断裂。因此,裂纹的萌生和扩展是玻璃研究人员和玻璃科学工作者十分关心的问题。但是,与氧化物玻璃相比,金属玻璃在许多情况下会通过缺陷周围的塑性变形而耗散更多的机械能^[3],从而导致更高的断裂韧性。金属玻璃和氧化物玻璃的两个主要结构差异是前者组成原子的堆积密度更高;后者的共价键和离子键更强。堆积密度和网络结构均影响材料的变形行为。例如,具有非定向金属结合的高密度材料在受到应力时往往会改变其形状,来抵抗整体体积的变化。相反地,具有更开放的原子结构(由共价键组成)的材料将根据施加应力的方向收缩或膨胀,但它将试图保持其原来的形状。

玻璃表面裂纹的扩展常常通过测量断裂韧性(K_{IC})来进行评估。虽然不同组分的玻璃表现出几近相同的 K_{IC} 值,但在工业和实际使用中,玻璃成分的断裂敏感性差异很大。这一差异被认为是由于裂纹萌生的差异造成的。Wada 等人^[4]提出用裂纹抗性作为评估裂纹的萌生的方法。当玻璃样品用数字显微压痕仪进行压痕实验时,在给定的压痕载荷下,径向裂纹在压痕周围产生。将裂纹抗力定义为径向裂纹萌生的载荷,表示裂纹萌生的难度。压痕测量实验是观察玻璃在接触载荷作用下的力学行为和裂纹形成过程的一种比较简单的方法。Sehgal 和 Ito^[5]使用由 Lawn 和 Marshall 提出的脆性指数作为硬度与断裂韧性^[6]的比值,作为玻璃抗裂性的度量。玻璃在进行压痕实验时,其变形过程非常复杂,玻璃的抗变形能力是塑性流动、致密化和弹性变形三个不同的变形过程的结果。塑性(或剪切)流动是物质的体积守恒位移,而致密化是非体积守恒的不可逆压缩,它在压痕下方产生了密度增加的半球形区域,而弹性变形是卸载后可恢复的可逆压缩。Varshneya^[7]提出了另一种猜想,将变形分为两个不同的过程(静止和偏

移),每个过程都有一个弹性分量。Yoshida 等人^[8]提出了一种方法来量化压痕体积的可恢复部分(即致密体积),这反过来又提供了对塑性流动的间接测量。预测压痕下玻璃的开裂行为,需要更好地研究压痕过程中塑性变形(致密化和剪切流动)对应力场的影响。当泊松比较低时,压痕变形的模式是致密化,随着泊松比的增大,致密化向剪切流动的转变。这种转变伴随着玻璃开裂行为的转变^[9]。Kato 等人^[4,10,11]提出了玻璃破裂与致密化和塑性变形之间的关系。他们发现,裂纹萌生受塑性变形引起的残余应力支配。当塑性变形随着施加的载荷而增加时,残余应力将在某个点达到临界值,并且萌发裂纹。尽管塑性变形随施加的载荷而普遍增加(并且致密化的相对量降低),但所研究的不同组分玻璃表现出的塑性变形程度存在显著差异,从而导致在不同载荷下产生裂纹。

在本工作中,通过压痕法对不同钠钙硅玻璃的裂纹萌生以及永久变形进行研究,讨论了玻璃的组成和各种力学性能之间的关系,此外还研究了致密化对抗开裂能力的影响。

1 实验

1.1 样品的制备

本工作中的玻璃样品采用传统的熔融冷却法制备,玻璃配合料由含有 CaO 、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 MgO 、 Na_2O 和 K_2O 成分的分析纯氧化物和碳酸盐制得,经过充分混合、研磨均匀后,将其置于氧化铝坩埚中,并放于升降式硅钼棒电炉内,加热至 1793 K 后保温 0.5-1.0 h。然后将高温熔体浇铸在预热过的铜模具中成型,迅速将铜模具移入预先加热至各自玻璃转变温度的箱式电阻炉中保温 1 h,进行退火,以消除内应力。玻璃的化学组成见表 1,根据结构单元中的平均非桥氧数将样品分为两类,其中 H1 和 H2 玻璃具有较多的非桥氧,而 L1 和 L2 玻璃的非桥氧含量较少。

1.2 性能测试

1.2.1 维氏硬度

玻璃经过切割、打磨和抛光处理后得到相应的压痕测试样品。这里采用数字显微硬度仪测试玻璃的维氏硬度,载荷分别采用 10 gf、25 gf、50 gf、100 gf、200 gf、300 gf、500 gf 和 1000 gf,保压持续时间为 15 s,每个样品的硬度在不同位置测量 10 次,测试温度为 25 °C,相对湿度为 30%。

硬度由公式(1)可以得到^[12]:

表 1 Na₂O-CaO-SiO₂ 系玻璃的化学组成(mol%)和 NBO/T
Tab.1 Chemical compositions (mol%) of Na₂O-CaO-SiO₂ glasses and NBO/T

Glass ID	SiO ₂ + Al ₂ O ₃	Na ₂ O+K ₂ O	MgO	CaO	NBO/T
H1	72.88	14.91	3.66	8.55	0.71
H2	74.05	16.51	2.99	6.45	0.67
L1	80.64	14.51	3.77	1.08	0.43
L2	81.00	14.00	4.00	1.00	0.41

$$H_V = \frac{P}{2a^2} \quad (1)$$

式中, P 为施加在压头上的峰值载荷, a 为压痕对角线的一半。断裂韧性值是根据压痕过程中产生的角裂纹来进行计算的。当载荷足够高, 以确保 c/a 比>2.5 (c 是从压痕中心到裂纹尖端的距离); 而当 c/a < 2.5 时, 压痕对角两侧的裂纹彼此并不连接。在确定合适的加载范围后, 选择前者从压痕断裂过程来确定断裂韧性, 如式(2)。

$$K_{IC} = \xi \left(\frac{E}{H} \right)^{1/2} \frac{P}{C^{3/2}}, \quad \frac{c}{a} > 2.5 \quad (2)$$

其中, $\xi=0.0018^{[13]}$, P 是压痕载荷, 玻璃的脆性表示为硬度与韧性的比值, 如式(3)^[5]。

$$B = \frac{H_V}{K_{IC}} \quad (3)$$

样品的抗开裂能力定义为对应 50%裂纹发生率的载荷。

1.2.2 压痕致密化

致密化通过热处理后的样品压痕恢复深度来进行评估, 压痕样品在各自的 0.9T_g(°C)温度下热处理 2 h, 再次测量压痕的深度(100 gf 下所测压痕)。将压痕深度变化与处理前压痕深度的比值定义为压痕回复率 RID^[10]。RID 可以用来表示致密化程度, 如式(4)。

$$RID = \frac{d_{before} - d_{after}}{d_{after}} \quad (4)$$

其中, d_{before} 和 d_{after} 分别为热处理前后的努氏压痕深度。

1.2.3 密度

根据 Archimedes 原理, 采用排水法来测量玻璃的密度, 实验样品为块状无泡玻璃。

1.2.4 DSC 测试

玻璃的转变温度(T_g)通过差示扫描量热仪(DSC)在 N₂ 氛围内进行测量, 所有的样品都以 10 K/min 的加热速率下进行。

1.2.5 弹性模量

采用本征力学测量仪来测量样品的弹性性能, E/H 为弹性模量与硬度的比值。

2 结果与讨论

2.1 网络联接和弹性性能

首先, 通过 NBO/T(即玻璃的网络联接程度)来研究玻璃的网络结构和弹性性能之间的关系。由图 1(a)和(b)可知随着非桥氧含量的增加, 玻璃的密度与原子堆积密度增加, 而摩尔体积是逐渐降低的。通过计算原子堆积密度(C_g)可以获得玻璃中自由体积的变化, 原子堆积密度是离子占据的最小理论体积和对应的摩尔体积之比^[12]。

$$C_g = \rho \sum f_i V_i / \left(\sum f_i M_i \right) \quad (5)$$

式中, 对于化学式为 A_xB_y 的第 i 组分, $V_i = 4/3\pi N (x r_A^3 + y r_B^3)$, 其中, N 是阿伏伽德罗数, r_A 和 r_B 是离子半径, f_i 是摩尔分数, M_i 是摩尔质量。玻璃中的有效离子半径通常不能精确地知道。Shannon^[14]列出了卤化物和硫系化合物(包括氧化物)的晶体半径和有效离子半径。Whittaker 等人^[15]表示对于硅酸盐玻璃使用其平均值。例如, 一般窗户玻璃的 C_g 值为 0.52, 纯石英玻璃为 0.45。通过金属玻璃中元素原子半径及其相应金属中的 C_g 值, 可以得到金属玻璃的原子堆积密度。对于多组分(小原子和大原子的混合物)的金属玻璃^[16], 其 C_g 值相对较高(>0.75), 这恰恰与玻璃的弹性模量高度一致。

玻璃的弹性性能一般与网络联接程度和键能相关联。例如在混合碱土玻璃^[17]中, 用 MgO 代替 CaO 时原子堆积密度显著降低, 从 0.487 降至 0.482, 尽管键能 U_{Mg-O} > U_{Ca-O}, 但是弹性模量从 69 GPa 降低至 66 GPa。本工作中, 随着二氧化硅含量的增加, 非桥氧含量和原子堆积密度都是降低的, 弹性模量 E 也是相应减小的, 如图 1(c)所示,

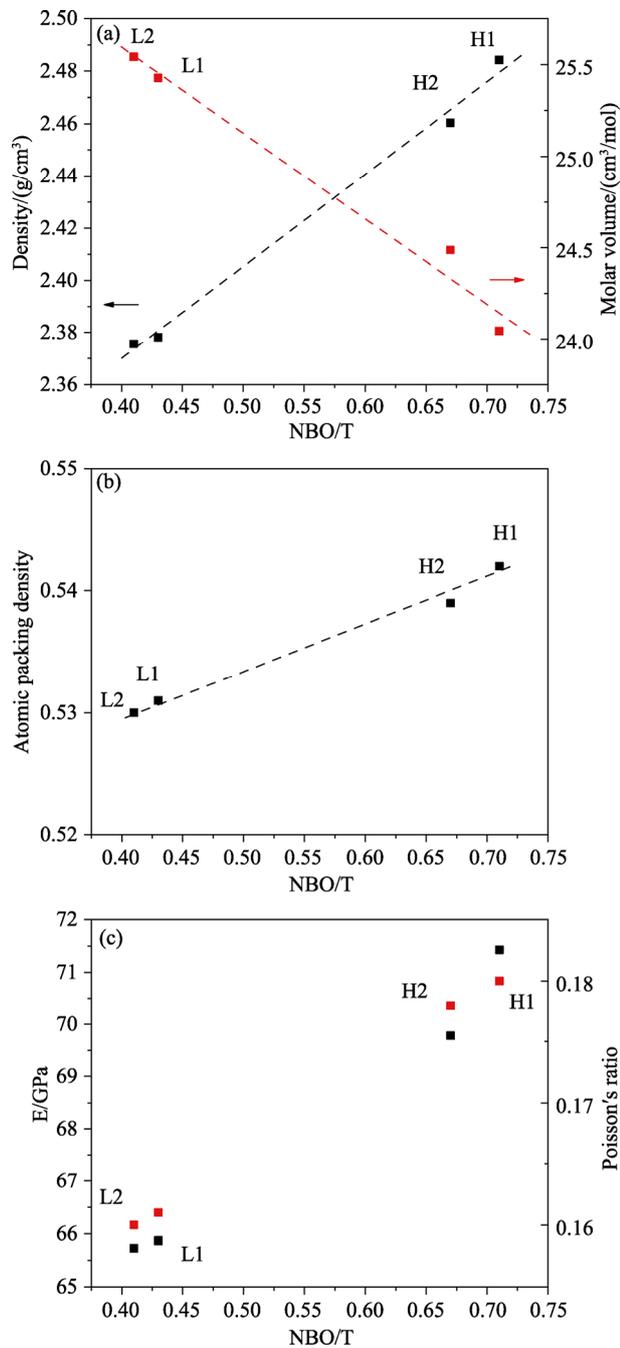


图 1 四种玻璃 NBO/T 分别与(a)密度及摩尔体积, (b)原子堆积密度, (c)弹性模量以及泊松比之间的关系

Fig.1 Properties of the four glasses versus NBO/T: (a) density and molar volume, (b) atomic packing density and (c) elastic modulus and Poisson's ratio

这表明弹性模量相较于键能对于网络联接程度更加敏感。

泊松比反映了材料相对于形状变化抵抗体积变化的阻力, 对于一般的可压缩材料而言其泊松比较小^[18], 而对于不可压缩的物体则趋于 0.5。玻璃的 ν 值一般在 0.1-0.4 的范围内变化, Sellapan 等人^[12]将硅酸盐和硼硅酸盐玻璃的开裂行为与泊

松比联系起来, 将玻璃分为三种: (1)弹性玻璃 $0.15 < \nu < 0.20$, (2)半弹性玻璃 $0.20 < \nu < 0.25$, (3)易开裂玻璃 $0.25 < \nu < 0.30$ 。泊松比同样被用来描述玻璃中可用的自由体积, 由表 1 可以看到样品 L1 和 L2 的二氧化硅含量明显高于样品 H1 和 H2, 而 L1 和 L2 的网络修饰体含量要低于样品 H1 和 H2, 所以后者的自由体积相对较高, 即泊松比较低(如图 1(c)所示), 这表明泊松比与玻璃网络的联接程度和很高的相关性。

2.2 硬度与韧性及脆性

当荷载 $P < 1$ N 时, 硬度随施加的载荷或压痕尺寸的增加而略有下降。这种现象被称为压痕尺寸效应(ISE), 与图 2 一致, 当压痕载荷逐渐增加, 玻璃的硬度先是呈现减少的趋势, 随后达到一个稳定值。维氏硬度是通过显微压痕测试在载荷为 100 gf 下确定的, 它是玻璃抗变形能力的量度。样品的硬度(H_V)、韧性(K_{IC})和脆性(B)分别通过公式(1)、(2)和(3)得到, 测量结果列于表 2 中。图 3 更加直观地反映了网络联接程度与硬度和脆性的关系, 从图中可以看出, 当非桥氧含量逐渐增大时, 玻璃的硬度和脆性值都随之增大, 而韧性值降低。这是由于在非桥氧含量较低时(L1 和 L2), 摩尔体积较大, 原子堆积密度较低, 这意味着玻璃拥有更高的自由体积, 相较于 H1 和 H2, 网络结构更加疏松, 在受到外力的冲击时, 更容易变形, 玻璃网络刚性降低。

3.3 压痕导致的致密化以及抗开裂能力

玻璃具有无规则的网络结构, 存在一定的间隙自由空间。自由空间的大小取决于玻璃的组成。由于网络修饰体如碱金属离子会占据自由空间, 因此拥有大量网络修饰体的玻璃, 其自由体积较小。

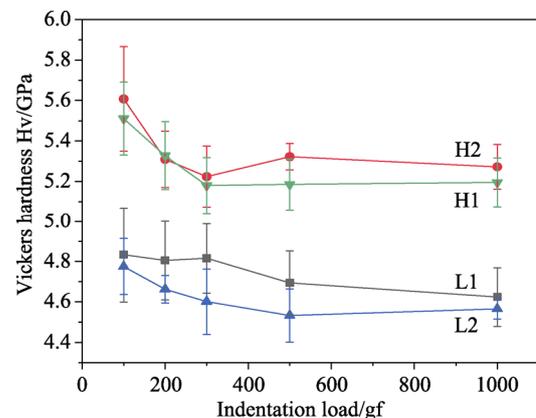


图 2 四种玻璃样品的维氏硬度与载荷的关系
Fig.2 Vickers hardness of the four glass samples versus indentation load

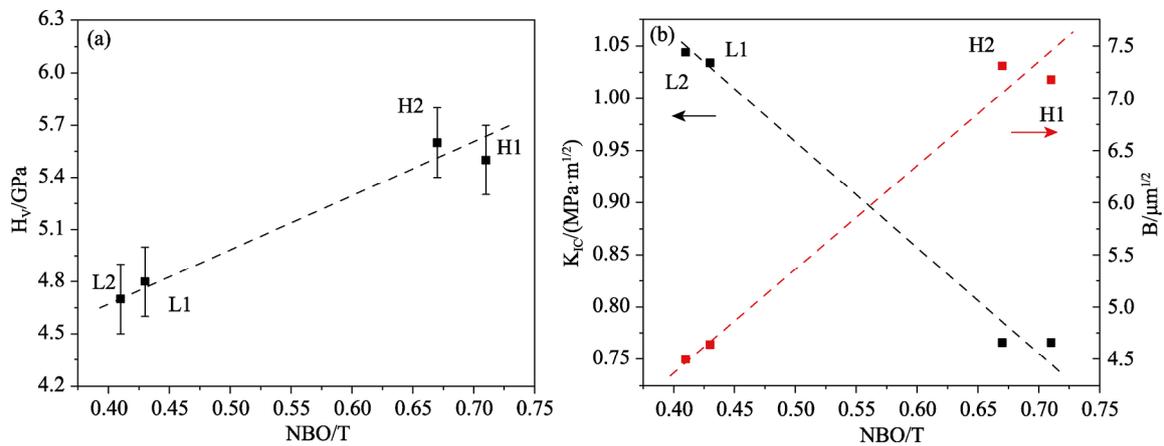


图 3 四种玻璃 NBO/T 分别与(a)硬度, (b)韧性以及脆性之间的关系

Fig.3 Mechanical properties of the four glasses versus NBO/T: (a) hardness and (b) toughness and brittleness

表 2 玻璃样品的特征参数及其力学性能

Tab.2 Characteristic parameters and mechanical properties of the glass samples

Glass ID	$\rho(\text{g}/\text{cm}^3)$	E(GPa)	Hv(GPa)	$K_{IC}(\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2})$	$B(\mu\text{m}^{-1/2})$	ν	CR(gf)	RID (%)	T_g (K)
H1	2.484	71.43	5.5	0.766	7.18	0.180	280	21	819.75
H2	2.460	69.78	5.6	0.766	7.31	0.178	326	25	795.21
L1	2.378	65.87	4.8	1.034	4.64	0.161	906	30	797.39
L2	2.376	65.79	4.7	1.044	4.50	0.160	1206	38	800.41

这些自由空间在承受外部压力时容易收缩, 进而抵消部分机械功。因此, 间隙自由空间越大的玻璃, 其可致密化程度越高。在荷载作用下, 致密化过程已被发现是具有开放结构的玻璃(低泊松比)的主要行为, 而塑性流动在高密度玻璃(高泊松比)中变得越来越重要。一般来说, 抗开裂能力(CR)较大的氧化物玻璃主要通过致密化的方式(而非剪切变形)来抵消荷载作用导致的内应力。表 2 记录了径向裂纹数量为 50%所对应的荷载, CR 与网络连接程度的关系进一步体现在图 4(a), 可以看到, 高的联接程度具有更好抗开裂性。

裂纹的几何形状取决于压痕周围的应力分布, 压痕周围的残余应力是在塑性区和弹性区交界处产生的。而残留的应力 σ 用式(6)^[10]表达:

$$\sigma = K \frac{\Delta V}{V} \quad (6)$$

$$V = \frac{1}{2} \cdot \frac{4}{3} \pi a^3 \quad (7)$$

$$\Delta V = \frac{2}{3} \pi a^2 d_{after}^v \quad (8)$$

其中, K 为体积模量, ΔV 压痕体积, V 为压痕周围塑性区域的体积, a 为压痕长度, d_{after}^v 为玻璃经过退火之后的维氏压痕深度($d_{after}^v=1.34d_{after}$)。

再将公式(7)和(8)带入公式(6)中, 残留的应力 σ 可用 d_{after} 表示, 如式(9):

$$\sigma = 0.427K \frac{d_{after}}{a} \quad (9)$$

类似地, 在公式(9)中的 d_{after} 用未经过退火的玻璃努氏压痕深度 d_{before} 代替, 可得到退火前的残留应力 σ_{ap} , 如式(10):

$$\sigma_{ap} = 0.427K \frac{d_{before}}{a} \quad (10)$$

从图 4(b)可以看出, 随着非桥氧含量的增加, 压痕深度回复率 RID 减少, 即: 在荷载作用下致密化程度是降低的。以往研究表明 E/H 值可以用来描述样品在压痕实验中产生的残余应力场^[19], 我们发现 H1 和 H2 的 E/H 值(H1=12.99, H2=12.46)要略低于 L1 和 L2(L1=13.72, L2=14.00), 故 L1 和 L2 会产生较高的残余应力 σ_{before} , 这与图 4(c)所示的结果一致。而且由图 4(c)可以看到, 玻璃样品经过退火后, 其残留应力都明显减小, 相对于 H1 和 H2 样品, L1 和 L2 的残留应力降低的程度更高, 这也进一步说明 L1 和 L2 在荷载作用下的致密化程度更高。此外, RID 和 CR 值具有很强的相关性, 如图 4(d)所示, 随着压痕深度回复率的增加, 玻璃的抗开裂能力逐渐提高, 说明易于致

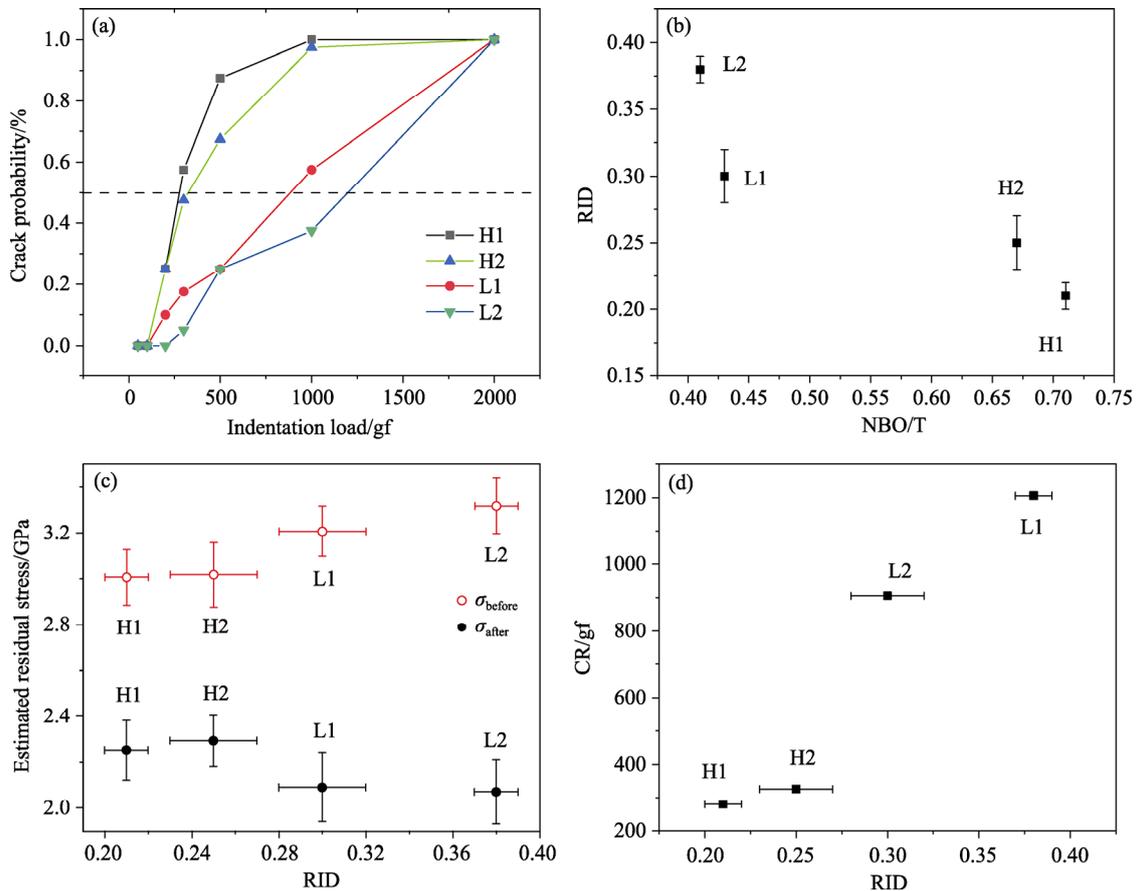


图 4 (a) 不同载荷下产生裂纹的概率; (b) 非桥氧含量与压痕深度回复率之间的关系;

(c) 压痕深度回复率与退火前后残留应力的关系; (d) 不同 RID 玻璃对应的抗开裂能力

Fig.4 (a) Probability of cracks versus indentation load, (b) relationship between the content of non-bridging oxygen and indentation depth recovery rate, (c) relationship between the indentation depth recovery rate and residual stress before and after annealing, (d) anti-cracking ability of different RID glasses

密化的玻璃可以有效降低压痕周围的残余应力，从而提高其抗开裂能力。

3 结 论

在本工作中，利用压痕法测试了钠钙硅玻璃的力学性能，探讨了玻璃的网络联接程度和施加荷载对其形变和断裂行为的影响。网络联接程度较低(即非桥氧含量高)时，大量的修饰体阳离子填充在网络结构的间隙，导致较大的原子堆积密度和较低的摩尔体积，进而具有更高的弹性模量和泊松比，其硬度和脆性值也更高，但是抗开裂能力相对较弱；相反，网络联接程度较高时，在荷载作用下致密化过程占据优势，即玻璃的致密化程度更高，赋予其更优异的抗开裂能力。

参考文献:

[1] KURKJIAN C R, GUPTA P K, BROW R K, et al. The intrinsic strength and fatigue of oxide glasses [J]. Journal

of Non-crystalline Solids, 2003, 316(1): 114-124.

[2] WONDRACZEK L, MAURO J C, ECKERT J, et al. Towards ultrastrong glasses [J]. Advanced Materials, 2011, 23(39): 4578-4586.

[3] ARGON A S. Plastic deformation in metallic glasses [J]. Acta Metallurgica, 1979, 27(1): 47-58.

[4] STRIEPE S, SMEDSKJAER M M, DEUBENER J, et al. Elastic and micromechanical properties of isostatically compressed soda-lime-borate glasses [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2013, 364(1): 44-52.

[5] SEHGAL J, ITO S. A new low-brittleness glass in the soda - lime - silica glass family [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2005, 81(9): 2485-2488.

[6] LAWN B R, MRSHAALL D B. Hardness, toughness, and brittleness: an indentation analysis [J]. Journal of the American Ceramic Society, 1979, 62(7-8): 347-350.

[7] VARSHNEYA A K, MAURO D J, RANGARAJAN B, et al. Deformation and cracking in Ge-Sb-Se chalcogenide glasses during indentation [J]. Journal of

- the American Ceramic Society, 2007, 90(1): 177-183.
- [8] YEAN S, CONG L, YAVUZ C T. Effect of magnetite particle size on adsorption and desorption of arsenite and arsenate [J]. *Journal of Materials Research*, 2005, 20(12): 3255-3264.
- [9] ROUXEL T. Driving force for indentation cracking in glass: composition, pressure and temperature dependence [J]. *Philosophical Transactions of the Royal Society A*, 2015, 373(2038): 20140140.
- [10] KATO Y, YAMAZAKI H, YOSHIDA S, et al. Effect of densification on crack initiation under vickers indentation test [J]. *Journal of Non-crystalline Solids*, 2010, 356(35): 1768-1773.
- [11] KATO S, KAMIKUBO H, HIRANO S, et al. Nonlocal interactions are responsible for tertiary structure formation in staphylococcal nuclease [J]. *Biophysical Journal*, 2010, 98(4): 678-686.
- [12] SELLAPPAN P, ROUXEL T, CELARIE F, et al. Composition dependence of indentation deformation and indentation cracking in glass [J]. *Acta Materialia*, 2013, 61(16): 5949-5965.
- [13] YOSHIDA S, HIDAKA A, MATSUOKA J, et al. Crack initiation behavior of sodium aluminosilicate glasses [J]. *Journal of Non-crystalline Solids*, 2004, 344(1): 37-43.
- [14] 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.
- [15] WHITTAKER E J, MUNTUS R. Ionic radii for use in geochemistry [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1970, 34(9): 945-956.
- [16] ROUXEL T. Elastic properties and short-to-medium-range order in glasses [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2007, 90(10): 3019-3039.
- [17] DERIANO S, ROUXEL T, LEFLOCH M, et al. Structure and mechanical properties of alkali-alkaline earth-silicate glasses [J]. *Physics and Chemistry of Glasses*, 2004, 45(1): 37-44.
- [18] ZHU H, KNOTT J F, MILLS N J, et al. Analysis of the elastic properties of open-cell foams with tetrakaidecahedral cells [J]. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 1997, 45(3): 319-343.
- [19] GUIN J, ROUXEL T, SANGLEBŒUF J, et al. Hardness, toughness, and scratchability of germanium-selenium chalcogenide glasses [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2002, 85(6): 1545-1552.