

## 含 Co、Ni、Fe 锂铝硅玻璃的析晶机制

郭兴忠<sup>1,2</sup>, 杨辉<sup>1,2</sup>, 沈哲<sup>1</sup>, 陈明形<sup>3</sup>, 项延杭<sup>3</sup>

- (1. 浙江大学 材料科学与工程学系, 杭州 310027;
2. 浙江大学 绿色建材与应用技术工程研究中心, 杭州 310027;
3. 温州市康尔微晶器皿有限公司, 温州 325802)

**摘要:** 以 Li<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>(锂铝硅)微晶玻璃为研究对象, 采用 DTA、XRD、IR 和 SEM 等测试技术研究含 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 锂铝硅玻璃的析晶动力学和晶化过程, 分析着色剂成分 Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 对锂铝硅玻璃晶化过程及结构的影响机制。结果表明: 着色剂成分不仅决定锂铝硅微晶玻璃的着色度, 而且还影响锂铝硅玻璃的析晶过程和显微结构; 着色剂的加入可提高锂铝硅玻璃的析晶温度, 但降低析晶动力学参数, 且高 Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量的降幅大于高 Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量的。着色剂对锂铝硅玻璃析晶能力的影响主要与着色离子的离子半径、电场强度及对断裂硅氧四面体联结能力有关。

**关键词:** 微晶玻璃; 锂铝硅酸盐; 着色剂; 析晶动力学

中图分类号: TQ 171

文献标识码: A

## Crystallization mechanism of lithium aluminosilicate glass containing Co, Ni and Fe

GUO Xing-zhong<sup>1,2</sup>, YANG Hui<sup>1,2</sup>, SHEN Zhe<sup>1</sup>, CHEN Ming-xing<sup>3</sup>, XIANG Yan-hang<sup>3</sup>

- (1. Department of Materials Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China;
2. Green Constructional Materials and Applied Technology Engineering Research Center, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China;
3. Wenzhou Kanger Crystalline Vessel Limited Company, Wenzhou 325802, China)

**Abstract:** The crystallization process and kinetics of Li<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> (LAS) glass ceramic containing colouring agent such as Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub> were investigated using differential thermal analysis, X-ray diffractometry, infrared and scanning electron microscope, and the effects of Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on the crystallization mechanism of LAS glass were analyzed. The results show that the colouring agent not only changes the colority of LAS glass and also affects the crystallization process and microstructure of LAS glass. The addition of colouring agent increases the crystallization temperature of LAS glass and decreases the crystallization mechanism parameter, and the effect of Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on the crystallization mechanism is much more than that of Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. The effect mechanism of colouring agent on the crystallization of LAS glass is related to the ion radius, field energy of colouring ions and their connection to the broke SiO<sub>4</sub>.

**Key words:** glass ceramic; lithium aluminosilicate; colouring agent; crystallization kinetics

微晶玻璃是一种兼有玻璃和陶瓷结构及性能的多相多晶材料,因其具有力学强度高、热膨胀可调、耐热冲击、低介电损耗的特点,在诸多领域得到广泛应用,尤其是在高档电器配套面板、光电子基板、建筑装饰材料等领域已得到大量推广使用<sup>[1-2]</sup>。随着科技的发展以及人们生活水平的提高,微晶玻璃逐步从实用性向注重产品性能、外观设计、色彩、材质转变。提高产品综合性能,调制上乘色彩满足个性化要求,已成为微晶玻璃的发展方向之一。微晶玻璃的着色不仅与微晶玻璃体系、着色剂组成有关,还与晶核剂、其它成分以及热处理制度有关。其中黑色是最难着色的颜色之一,处理不当都可能导致黑色向深黑色、蓝黑色、褐色等偏差,这也是为何国内高档黑色微晶玻璃制品基本都被国外占据的主要原因。

Macalik 等<sup>[3]</sup>研究了含 Fe、Co、Mn 的 Na-Ca-Si 玻璃的着色过程<sup>[3]</sup>,张志勇等<sup>[4]</sup>研究了 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CoO、NiO、MnO<sub>2</sub> 等过渡金属氧化物及热处理对锂铝硅玻璃的着色的影响<sup>[4]</sup>,何峰等<sup>[5]</sup>研究了钙铝硅系黑色烧结合装饰微晶玻璃的混合着色效应,邢军等<sup>[6]</sup>研究了金沙尾矿微晶玻璃的制备,张培新等<sup>[7]</sup>研究了赤泥微晶玻璃的制备及结构。目前,国内外对玻璃着色的研究集中在着色剂成分的选择与组合及其对玻璃着色度的影响,关于着色剂对玻璃析晶机制的影响研究鲜有报道。对黑色微晶玻璃的研究主要是尾矿、废泥及烧结合装饰微晶玻璃,对高性能黑色微晶玻璃的研究还不多。为此,本文作者在以往研究含复合晶核剂微晶玻璃<sup>[8-10]</sup>的基础上,开展对黑色锂铝硅微晶玻璃的研究,重点分析着色剂成分 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 一定时,Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相对含量对锂铝硅玻璃析晶动力学的影响机制。

## 1 实验

### 1.1 实验条件及玻璃制备

以 4.5%Li<sub>2</sub>O, 19%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 66%SiO<sub>2</sub> 等为主要原料,配以晶核剂(TiO<sub>2</sub>+ZrO<sub>2</sub>+P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)、助熔剂、着色剂(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、澄清剂等添加剂,制成 FCN-1 和 FCN-2 两种样品。两种样品除着色剂外,其它组分完全相同。FCN-1 样品的着色剂成分为 0.18%Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、0.91%Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、0.46%Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FCN-2 样品的着色剂成分为 0.18%Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、0.64%Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、0.73%Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。着色剂成分的确定主要是考虑到 Fe 离子存在变价(Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup>)致色,而 Co 离子和 Ni 离子不存在变价。所以,保持 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量不变,仅改变了 Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的相对含量。

熔制玻璃时,将两种样品的原料成分称量好,研磨混均,将混合料放入高温玻璃熔炉中,熔制温度为

1 610~1 650 °C,熔制时间为 4~6 h。熔制完备后,将熔融液倒入预热模具中成型,经 550 °C 温度退火 1 h,消除内应力;然后以 1 °C/min 的冷却速度冷却至室温,获得平板状玻璃制品,切割成条备用。

据观察及测试,FCN-1 锂铝硅玻璃颜色为黑色,但略为偏深蓝黑色,FCN-2 锂铝硅玻璃颜色基本为黑色,色泽纯正。核化晶化后,锂铝硅微晶玻璃的颜色基本不变。

### 1.2 析晶动力学研究

采用德国耐驰公司 NETZSCH STA 409 热分析仪(differential thermal analysis, DTA)分析不同升温速率下玻璃的析晶峰温度的变化,测试条件为:升温速率 5、10、15、20 °C/min 和 25 °C/min, N<sub>2</sub> 气氛。利用析晶峰温度与升温速率的关系确定玻璃析晶动力学参数。

### 1.3 分析测试技术

采用日本理学 D/max-RA 型 X 射线衍射仪、Nicolet 公司的 AVATAR 360FT-IR 傅立叶变换红外光谱仪(Infrared, IR)和 Sirion 场致发射扫描式电子显微镜分析含着色剂 LAS 微晶玻璃在核化晶化后的晶相组成及形貌特征。扫描电镜所用样品先经抛光,再经 2% HF 腐蚀 30 s 后镀金处理。

## 2 结果与讨论

### 2.1 着色剂成分对玻璃析晶温度的影响

图 1 所示为不同升温速度下(5~25 °C/min)含着色剂锂铝硅玻璃的 DTA 曲线,相应的析晶峰温度( $T_p$ )列于表 1。

从图 1 和表 1 可看出,随着升温速度的增加,含着色剂锂铝硅玻璃的析晶峰温度增加,在相同升温速度下,FCN-1 玻璃试样的析晶峰都高于 FCN-2 玻璃试样,析晶峰更为尖锐,且半高宽明显小于 FCN-2 玻璃试样。前期研究不加着色剂时,不同升温速度下锂铝硅玻璃的析晶峰温度在 1 084~1 129 K 之间<sup>[10]</sup>,与之相比,含着色剂锂铝硅玻璃的析晶温度较高,说明着色剂成分 Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 不但可以着色,而且还影响锂铝硅玻璃的析晶。

### 2.2 着色成分对析晶动力学的影响

本文采用 Kissinger 方程计算玻璃的动力学参数。在非等温条件下的固态相变反应动力学方程<sup>[11]</sup>为

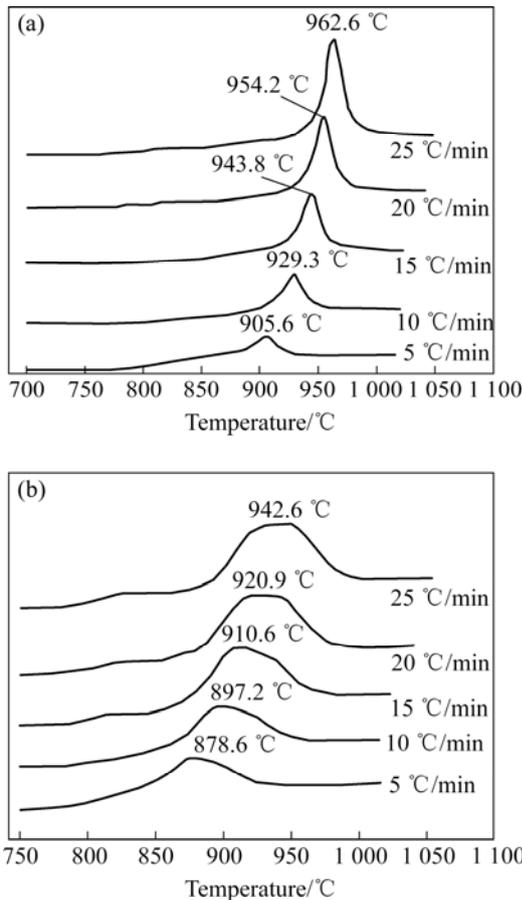


图 1 不同升温速度下含着色剂锂铝硅玻璃的 DTA 谱

Fig.1 DTA curves of LAS glass containing colorization agent at different heating rates: (a) FCN-1 sample; (b) FCN-2 sample

表 1 锂铝硅玻璃在不同升温速率下的析晶峰温度

Table 1 Crystallization peak temperatures of LAS glass samples at different heating rates

Heating rate/(°C·min <sup>-1</sup> )	Temperature/K	
	FCN-1 glass	FCN-2 glass
5	1 178.6	1 151.6
10	1 202.3	1 170.2
15	1 216.8	1 183.6
20	1 227.2	1 193.9
25	1 235.6	1 215.5

$$dx/dt=K(1-x)^n \quad (1)$$

式中  $n$  为反应级数, 即晶体生长指数;  $x$  为相转变分数;  $K$  为析晶动力学参数。Kissinger 证明  $K$  服从 Arrhenius 关系<sup>[12]</sup>:

$$K=K_0\exp(-E/(RT)) \quad (2)$$

式中  $K_0$  为有效频率因子;  $E$  为析晶活化能;  $R$  为气体常数;  $T$  为绝对温度。

Kissinger 公式<sup>[13]</sup>表示为

$$\ln(T_p^2/\varphi)=E/(RT_p)+\ln(E/R)-\ln K_0 \quad (3)$$

式中  $T_p$  为 DTA 曲线主析晶峰温度;  $\varphi$  为升温速率。各制品在不同升温速率下的 DTA 曲线析晶峰  $T_p$  值, 作  $\ln(T_p^2/\varphi)-1/T_p$  曲线, 由此可求得析晶活化能  $E$  和频率因子  $K_0$ , 进而可求得动力学参数  $K$ 。

在析晶活化能  $E$  已知的条件下, 晶体生长指数  $n$  可以通过 Augis-Bennett 方程<sup>[14]</sup>获得:

$$n=2.5 RT_p^2/(\Delta TE) \quad (4)$$

式中  $\Delta T$  为 DTA 析晶放热峰半高宽时的温度间隔,  $n$  接近 1, 为表面晶化;  $n$  接近 2, 为二维生长晶化;  $n$  接近 3, 为体积晶化;  $n$  接近 4, 为均匀形核晶化。

根据 Kissinger 方程作  $\ln(T_p^2/\varphi)-(1/T_p)$  曲线, 如图 2 所示。从图 2 中计算出含着色剂锂铝硅玻璃的活化能、有效频率因子等动力学参数, 见表 2。与不加着色剂锂铝硅玻璃相比, 加入着色剂成分后, 锂铝硅玻璃的析晶活化能  $E$ 、有效频率因子  $K_0$  以及析晶动力学参数  $K$  都减小, 这表明着色剂在锂铝硅玻璃着色的同时, 还影响锂铝硅玻璃的析晶机制。

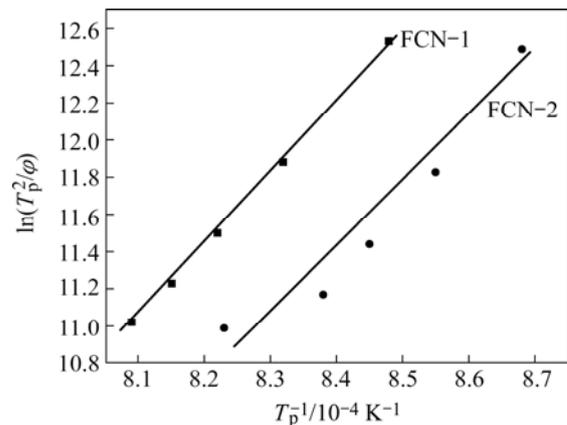


图 2 含着色剂锂铝硅玻璃的  $\ln(T_p^2/\varphi)-(1/T_p)$  关系

Fig.2 Relationship between  $\ln(T_p^2/\varphi)$  and  $(1/T_p)$  from Kissinger equation of LAS glass samples containing colorization agent:  $T_p$ —Crystallization peak temperature;  $\varphi$ —Heating rate

根据 Kissinger 方程可知: 玻璃晶化由热力学参数—析晶活化能  $E$  和动力学参数—有效频率因子  $K_0$  共同决定<sup>[15]</sup>。较小的  $E$  值和较大的  $K_0$  值对应了较高的

析晶动力学参数  $K$ , 表明玻璃的析晶能力较强。从表 2 中看出, 与不加着色剂相比, FCN-1 和 FCN-2 样品的  $K$  值较小, 说明加入着色剂在一定程度上降低了锂铝硅玻璃的析晶能力, FCN-1 样品的析晶能力比 FCN-2 样品的降低幅度更大。

表 2 含着色剂锂铝硅玻璃的析晶动力学参数

Table 2 Crystallization kinetics of black LAS glass containing colorization agent

Crystallization parameter	$E/$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )	$K_0/\text{min}^{-1}$	$n$	$K$ ( $\varphi=5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ )
FCN-1 glass	322.7	$0.28 \times 10^{14}$	4.05	0.139
FCN-2 glass	281.7	$0.88 \times 10^{12}$	2.53	0.147
Ref.[10]	427.5	$3.00 \times 10^{19}$	2.76	0.223

从表 2 中看出, FCN-1 样品的晶体生长指数  $n$  接近 4, 说明其析晶为均匀形核析晶, 而 FCN-2 样品的  $n$  接近 3, 说明其为体积晶化。不加着色剂锂铝硅玻璃的  $n$  大于 FCN-2 样品, 但小于 FCN-1 样品。可见, 着色剂成分可以改变锂铝硅玻璃的析晶方式,  $\text{Co}_2\text{O}_3$  比  $\text{Ni}_2\text{O}_3$  更能改变锂铝硅玻璃的形核能力及晶体生长方式。

### 2.3 着色成分对玻璃晶化的影响

图 3 所示为 700 °C 保温 1 h 核化、850 °C 保温 2 h 晶化后含着色剂锂铝硅微晶玻璃的 XRD 谱。由图可以看出, 在相同核化晶化条件下, FCN-1 和 FCN-2 样品都出现了两种晶相:  $\text{Li}_x\text{Al}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_2$  ( $x=0\sim 1$ ) 和  $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ , FCN-2 样品的析晶峰尖锐, 强度更大。

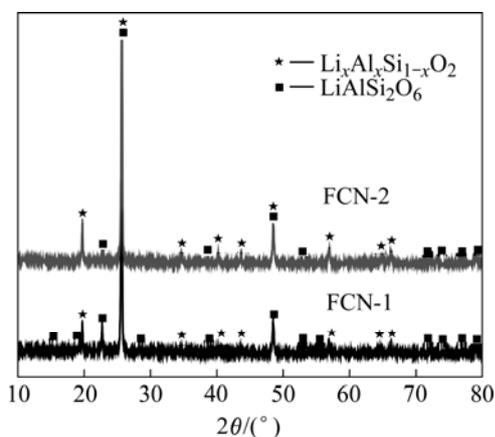


图 3 含着色剂锂铝硅微晶玻璃的 XRD 谱

Fig.3 XRD patterns for crystallization of LAS glass samples containing colorization agent

$\text{Li}_x\text{Al}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_2$  是一种六方结构的锂铝硅酸盐, 其 JCPDS-PDF 卡号为 40-0073, 晶体结构参数为  $a=0.5162\text{ nm}$ ,  $c=0.5456\text{ nm}$ ; 其晶体结构与高温型石英 ( $\beta$ -石英固熔体) 相似, 是一种低温稳定相。  $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$  是四方结构的锂辉石, 其 JCPDS-PDF 卡号为 71-2058, 晶体结构参数为  $a=0.7534\text{ nm}$ ,  $c=0.9158\text{ nm}$ ; 其晶体结构与  $\beta$ -锂辉石 (35-0797,  $a=0.7539\text{ nm}$ ,  $c=0.9148\text{ nm}$ ) 极为相近, 属于高温稳定相。分析结果表明, 在 850 °C 晶化温度下, 低温稳定型六方锂铝硅酸盐晶体向高温稳定型四方  $\beta$ -锂辉石转变, 两种晶型同存; 要获得单相的  $\beta$ -锂辉石, 则需进一步提高晶化温度, 或引入氟化物等降低锂铝硅玻璃的晶化温度<sup>[3]</sup>; 着色成分基本不影响锂铝硅玻璃主晶相的形成及结构。

图 4 所示为 700 °C 保温 1 h 核化、850 °C 保温 2 h 晶化后含着色剂锂铝硅微晶玻璃样品的 IR 谱。由图可见, 在 1050  $\text{cm}^{-1}$  处的特征峰上形成了两个小肩峰 (1060 和 1010  $\text{cm}^{-1}$ ), 这主要是  $[\text{SiO}_4]$  中的 Si—O—Si、Si—O—Al 伸缩振动引起的吸收带。760  $\text{cm}^{-1}$  处的特征峰主要是 O—Si—O、O—Al—O 伸缩振动引起的吸收带, 而 560  $\text{cm}^{-1}$  附近的特征峰主要是 Si—O—Si 弯曲振动以及  $[\text{CoO}_4]$  和  $[\text{NiO}_4]$  振动引起的吸收带。根据以往的研究得知, 小肩峰的出现, 证明玻璃发生晶型转变, 根据前面的 X 射线衍射分析, 应该是发生了低温型  $\text{Li}_x\text{Al}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_2$  向高温型  $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$  的转变。

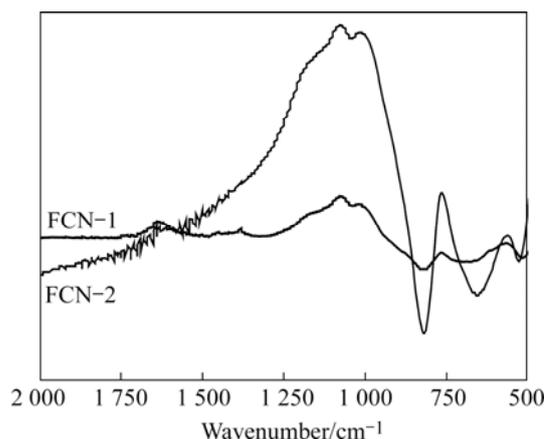


图 4 含着色剂锂铝硅微晶玻璃的 IR 谱

Fig.4 Infrared (IR) of LAS glass ceramic containing colorization agents

图 5 所示为含着色剂锂铝硅玻璃经 850 °C 处理 2 h 后的 SEM 像。由图可见, 两种玻璃样品的晶粒都呈球状, 尺寸在 30~50 nm 之间, 分布范围窄, 但结晶还不十分完整, 有玻璃相存在。图 5(b) 所示 FCN-2

样品中存在孔隙, 这主要与腐蚀时间过长有关; 与 FCN-1 样品(图 5(a))相比, FCN-2 样品晶粒更大, 结晶相更多, 这可能与析晶方式为体积析晶和较高的析晶动力学参数  $K$  有关。

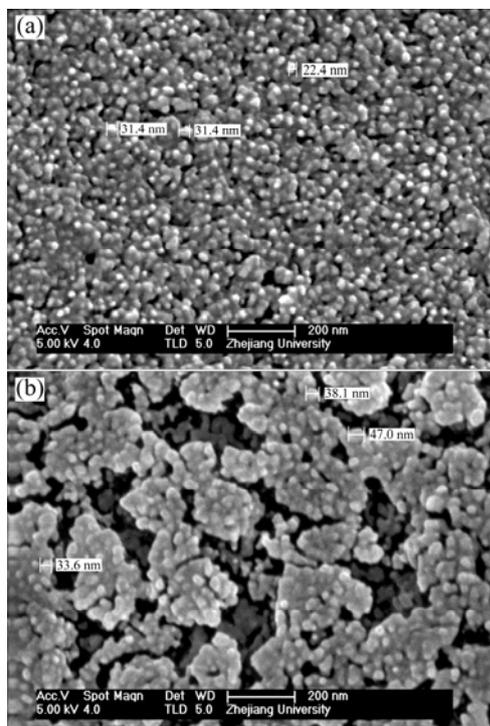


图 5 LAS 微晶玻璃的 SEM 像

Fig.5 SEM images of LAS glass ceramics: (a) FCN-1 glass ceramic; (b) FCN-2 glass ceramic

本研究中采用  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Co}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ni}_2\text{O}_3$  组成混合着色剂进行锂铝硅玻璃的着色。在氧化气氛中, Fe、Co、Ni 离子分别以  $[\text{FeO}_4]/[\text{FeO}_6]$ 、 $[\text{CoO}_4]$ 和 $[\text{NiO}_4]$ 存在于硅酸盐玻璃中。Fe<sup>3+</sup>的吸收带为 300~400 nm, Fe<sup>2+</sup>为 650~1 000 nm, Co<sup>3+</sup>为 400~800 nm, Ni<sup>3+</sup>为 400~600 nm, 4 种离子在可见光范围(390~770 nm)产生强烈的组合吸收, 从而使锂铝硅玻璃呈黑色。

在硅酸盐玻璃结构中, 着色离子总是处于氧离子包围之中, 形成不同的配位状态。这些配位体在影响离子的光谱特性同时, 必然会对基础玻璃结构产生作用。Fe<sup>3+</sup>的离子半径为 0.064 nm, Co<sup>3+</sup>为 0.065 nm, Ni<sup>3+</sup>为 0.069 nm, 是玻璃网络结构的中间离子, 形成的四配位体或六配位体可使硅氧四面体重新联结起来, 从而降低了锂铝硅玻璃的析晶能力; Co<sup>3+</sup>的离子半径小于 Ni<sup>3+</sup>, 其电场强度大于 Ni<sup>3+</sup>, 其硅氧四面体的联结能力较强, 所以更能降低锂铝硅玻璃的析晶能

力, 这与前面的析晶动力学分析相吻合。

## 4 结论

1) 着色剂  $\text{Co}_2\text{O}_3$  和  $\text{Ni}_2\text{O}_3$  不仅可以进行锂铝硅玻璃的着色, 还能影响玻璃的析晶过程, 即提高锂铝硅玻璃的析晶峰温度, 降低锂铝硅玻璃的析晶能力; 其中  $\text{Co}_2\text{O}_3$  的影响作用大于  $\text{Ni}_2\text{O}_3$  的。

2) 着色剂可改变锂铝硅玻璃的晶体生长方式, 但不改变低温稳定型六方锂铝硅酸盐晶体向高温稳定型四方  $\beta$ -锂辉石的转变过程。含着色剂锂铝硅微晶玻璃的晶粒呈球状, 分布在 30~50 nm 之间,  $\text{Ni}_2\text{O}_3$  相对含量高能促进锂铝硅微晶玻璃的晶粒长大, 提高结晶度。

3) Fe、Co、Ni 在可见光范围发生混合吸收组成, 实现锂铝硅玻璃的着色, 4 种离子的离子半径、电场强度及对断裂硅氧四面体联结能力决定了其对锂铝硅玻璃析晶过程的影响。

4) 着色剂含量在 1.5% 左右时, 对锂铝硅玻璃的熔制、澄清、成型等过程影响不大, 但由于其在着色的同时改变玻璃的析晶过程, 对玻璃的晶化过程带来影响, 需要修改晶化制度, 从而制备出高性能颜色纯正的黑色微晶玻璃制品。

## REFERENCES

- [1] James P F. Glass ceramics: new compositions and uses [J]. J Non-Cryst Solids, 1995(181): 1-15.
- [2] Beall G H, Pinckney L R. Nanophase glass-ceramics [J]. J Am Ceram Soc, 1999, 82(1): 5-16.
- [3] Macalik B, Morawska K T. Coloration processes in soda-lime silicate glasses[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 2002, 191: 379-381.
- [4] 张志勇, 张 龙. 锂铝硅透明微晶玻璃着色研究 [J]. 玻璃与搪瓷, 2001, 29(4): 13-17.  
ZHANG Zhi-yong, ZHANG Long. Study on the colouration of  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  transparent glass ceramics [J]. Glass and Porcelain, 2001, 29(4): 13-17.
- [5] 何 峰, 姜广辉, 郝先成.  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  系黑色装饰微晶玻璃的研究[J]. 材料科学与工艺, 2005, 13(2): 150-153.  
HE Feng, LOU Guang-hui, HAO Xian-cheng. Studied on  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  system black decorated glass-ceramics [J]. Materials Science and Technology, 2005, 13(2): 150-153.
- [6] 邢 军, 宋守志, 徐小荷. 金矿尾砂微晶玻璃的制备[J]. 中国有色金属学报, 2001, 11(2): 319-322.  
XING Jun, SONG Shou-zhi, XU Xiao-he. Preparation of gold

- tailings glass-ceramic [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metal, 2001, 11(2): 319-322.
- [7] 张培新, 林荣毅, 闫加强.  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-Fe}_2\text{O}_3$  系微晶玻璃的晶化过程[J]. 中国有色金属学报, 2000, 10(5): 752-756.  
ZHANG Pei-Xin, LIN Rong-Yi, YAN Jia-Qiang. Crystallization on  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-Fe}_2\text{O}_3$  glass-ceramic [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metal, 2000, 10(5): 752-756.
- [8] Guo X Z, Yang H, Cao M. Nucleation and crystallization behavior of  $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  system glass ceramic containing little fluorine and no-fluorine [J]. J Non-Crystal Solids, 2005, 351: 2133-2137.
- [9] Guo X Z, Yang H, Cao M, Han C, Song F F. Crystallinity and crystallization mechanism of lithium aluminosilicate glass by X-ray diffractometry [J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2006, 16: 593-597.
- [10] Guo X Z, Yang H, Han C, Song F F. Crystallization and microstructure of  $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  glass containing complex nucleating agent [J]. Thermochimica Acta, 2006, 444(2): 201-205.
- [11] Matusta K. Kinetic study on crystallization of glass by DTA criterion on application of Kissinger plot [J]. J Non-Crystal Solid, 1980, 38/39: 741-746.
- [12] Matusta K, Komatsu T, Yokota R. Kinetics of non-isothermal crystallization process and activation energy for crystal growth in amorphous materials [J]. J Mater Sci, 1984, 1: 291-292.
- [13] Kissinger H E. Reaction kinetics in differential thermal analysis [J]. J Anal Chem, 1957, 29: 1702.
- [14] Augis J A, Bennett J E. Calculation of the Avrami parameters for heterogeneous solid state reactions using a modification of the Kissinger method [J]. J Therm Analyse, 1978, 13: 283-292.
- [15] 杨秋红, 姜中宏. 玻璃析晶动力学判据的研究 [J]. 硅酸盐学报, 1994, 22(5): 419-426.  
YANG Qiu-hong, JIANG Zhong-hong. The study of criterion for glass crystallization kinetics[J]. J Chin Ceram Soc, 1994, 22(5): 419-426.

(编辑 陈爱华)