

La₂O₃ 掺杂对二硅酸锂微晶玻璃析晶行为和力学性能的影响

罗志伟^{1,2}, 卢安贤^{1,2}, 韩立国^{1,2}

(1. 中南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410083;

2. 中南大学 有色金属材料科学与工程教育部重点实验室, 长沙 410083)

摘 要 以 P₂O₅ 和 ZrO₂ 为复合成核剂, Sb₂O₃ 为澄清剂, 通过传统熔体冷却法制得掺稀土 La₂O₃ 的 SiO₂-Li₂O-K₂O-B₂O₃ 系统基础玻璃。利用 DSC、XRD、SEM 和力学性能测试等方法研究 La₂O₃ 含量对玻璃析晶行为、析出晶相种类及微晶玻璃力学性能的影响。结果表明: La₂O₃ 含量对基础玻璃的第一析晶峰对应的温度影响较大, 对第二析晶峰对应的温度影响不明显; 当 La₂O₃ 的含量小于 0.40% (摩尔分数) 时, La₂O₃ 的引入不改变微晶玻璃主晶相类型; 当 La₂O₃ 含量增加到 0.80% 时, La₂O₃ 直接参与晶相组成, 析出 LaPO₄ 晶相; 同时, La₂O₃ 的引入提高了二硅酸锂晶相的析出温度; 当 La₂O₃ 含量为 0.40% 时, 微晶玻璃的抗弯强度和弹性模量达到最高值, 分别为 328 MPa 和 143 GPa; 当 La₂O₃ 含量小于 0.40% 和大于 1.20% 时, 微晶玻璃的断裂韧性随 La₂O₃ 的增加变化较小; 当 La₂O₃ 含量为 0.40%~1.20% 时, 微晶玻璃的断裂韧性随 La₂O₃ 含量的增加而大幅度增加, 最大断裂韧性达到 3.34 MPa·m^{1/2}。

关键词: 氧化镧; 二硅酸锂; 微晶玻璃; 力学性能

中图分类号: TQ 171

文献标识码: A

Effects of doping La₂O₃ on crystallization and mechanical properties of lithium disilicate glass-ceramics

LUO Zhi-wei^{1,2}, LU An-xian^{1,2}, HAN Li-guo^{1,2}

(1. School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China;

2. Key Laboratory of Non-ferrous Metal Materials Science and Engineering, Ministry of Education, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The SiO₂-Li₂O-K₂O-B₂O₃ glasses doping La₂O₃ were prepared by traditional melting quenching method, using P₂O₅ and ZrO₂ as complex nucleating agent and Sb₂O₃ as clarifying agent. The effects of La₂O₃ content on the crystallization behavior, the crystalline phase and the mechanical properties of the glass-ceramics were investigated by using of DSC, XRD, SEM and mechanical property tester. The results show that, the change of La₂O₃ content mainly influences the exothermic peak temperature rather than the second exothermic peak temperature. When La₂O₃ content is lower than 0.40% (mole fraction), the doping content of La₂O₃ does not change the main crystal phase type in the glass-ceramics. However, when the La₂O₃ content increases to 0.80%, the La₂O₃ directly involves in the lattice construction of LaPO₄ micro-crystals. At the same time, La₂O₃ doping increases the precipitation temperature of Li₂Si₂O₅ phase. When the La₂O₃ content is 0.40%, the glass-ceramics has the highest bending strength and elastic modulus, which are 328 MPa and 143 GPa, respectively. When La₂O₃ content is lower than 0.40% and higher than 1.20%, the fracture toughness of the glass-ceramics changes slightly with increasing La₂O₃ content. However, when La₂O₃ content is 0.40%~1.20%, the fracture toughness increases obviously with increasing La₂O₃ content, the biggest fracture toughness of the glass-ceramics reaches up to 3.34 MPa·m^{1/2}.

Key words: La₂O₃; lithium disilicate; glass-ceramics; mechanical properties

以二硅酸锂为主晶相的微晶玻璃具有较高的机械强度^[1]、优良的可机械加工性能、良好的化学稳定性以及完美的半透明光泽, 广泛应用于牙齿修复、磁盘基板等方面。国内外对含二硅酸锂晶相的微晶玻璃已有较多的研究, 如 CLAUSBRUCH 等^[2]、APEL 等^[3]、HOLAND 等^[4]和 ZHENG 等^[5-6]分别研究 P_2O_5 、 ZrO_2 及热处理制度等对多元二硅酸锂系统微晶玻璃析晶及力学性能的影响, 这些研究从不同的角度探讨以二硅酸锂为主晶相的一类微晶玻璃, 并试图通过改变工艺参数以提高其力学性能, 同时发现偏硅酸锂作为过渡的亚稳相并在进一步的热处理后转变成稳定的二硅酸锂晶相。此外, 也有一些更早期的研究涉及二硅酸锂微晶玻璃的析晶机理^[7-10]。在力学性能研究方面, 对二硅酸锂系微晶玻璃的抗弯强度研究较多, 但对其断裂韧性的研究较少。目前, 对于微晶玻璃的增韧已有一定的研究^[11-14], 如表面强化增韧、纤维增韧、金属颗粒增韧、 ZrO_2 增韧和自增韧等。其中, ZrO_2 增韧微晶玻璃的研究近年来引起了人们的重视, 但由于 ZrO_2 在玻璃中的溶解度较小, 使得 ZrO_2 的增韧作用十分有限。而稀土 La_2O_3 在一些玻璃中有较大的溶解度, 且可大幅度地增加微晶玻璃(如 $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$) 的断裂韧性^[15], 有可能克服 ZrO_2 在玻璃系统中溶解度较小这一弱点。

本研究以 $\text{SiO}_2\text{-Li}_2\text{O-K}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ 为基础玻璃组成, P_2O_5 和 ZrO_2 为复合形核剂, Sb_2O_3 为澄清剂, 研究 La_2O_3 的引入及其含量变化对微晶玻璃析晶行为以及力学性能的影响, 以期通过添加稀土氧化物来改善该体系微晶玻璃的力学性能, 获得高强度、高韧性微晶玻璃材料的制备技术并拓展其应用领域。

1 实验

1.1 基础玻璃的制备

本研究以 $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O-K}_2\text{O}$ 为基础玻璃系统, P_2O_5 为形核剂, Sb_2O_3 为澄清剂, 研究 La_2O_3 含量的变化对玻璃析晶行为和力学性能的影响。其中, SiO_2 和 ZrO_2 为分析纯氧化物, La_2O_3 采用湖南稀土研究所生产的 5N 试剂, 而 B_2O_3 、 P_2O_5 、 K_2O 和 Li_2O 分别由分析纯的 H_3BO_3 、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 、 K_2CO_3 和 Li_2CO_3 引入, SiO_2 和 Li_2O 的摩尔比固定为 2.40:1, 引入 La_2O_3 的含量(摩尔分数)分别为 0、0.40%、0.80%、1.19% 和 1.58%, 对应的试样编号分别为 0、1、2、3 和 4。

表 1 基础玻璃的化学组成

Table 1 Compositions of precursor glasses

Sample No.	Mole fraction/%						
	B_2O_3	SiO_2	P_2O_5	K_2O	Li_2O	ZrO_2	La_2O_3
0	2.33	65.50	1.16	1.80	27.31	1.90	0.00
1	2.32	65.24	1.16	1.79	27.20	1.89	0.40
2	2.31	64.98	1.16	1.78	27.09	1.88	0.80
3	2.30	64.72	1.15	1.78	26.98	1.88	1.19
4	2.29	64.47	1.15	1.77	26.88	1.87	1.58

根据表 1 所列的玻璃化学组成, 得出对应原料的引入量。准确称取各配方相应的原料, 按 200 g 玻璃配制混合料。将混合料充分研磨、混匀, 过孔径为 0.2 mm 的筛, 然后置于 500 mL 石英坩锅中, 在硅钼电炉中以 3 °C/min 的升温速率升到 1 500 °C, 保温 3 h, 出料后迅速倒入不锈钢模具中, 移至电阻炉中在 500 °C 温度下退火 0.5 h, 随炉冷却到室温。

1.2 差热分析(DSC)

将基础玻璃样品用玛瑙研钵研磨成粉末, 过孔径为 74 μm 的筛, 采用德国耐驰公司生产的 NETZSCH STA 449C 型热分析仪进行差热分析。实验气氛为氩气, 升温速率为 10 °C/min, 测试温度范围为室温至 1 000 °C。

1.3 微晶玻璃的制备

根据 DSC 测试结果, 确定基础玻璃的核化温度为 525 °C, 晶化温度高于 650 °C。将制得的基础玻璃在电阻炉中进行核化和晶化处理, 升温速率为 5 °C/min, 然后随炉冷却到室温。

1.4 X 射线衍射分析(XRD)

将制得的微晶玻璃制成粉末, 过孔径为 50 μm 的筛, 采用日本理学电机株式会社生产的 Rigaku D/max 2550 PC 型全自动 X 射线衍射仪测定各个样品的 X 射线衍射图谱。实验条件: Cu 靶, 扫描范围 10°~80°, 扫描速度为 8 (°)/min, 测试温度为室温。

1.5 显微结构观察(SEM)

取表面洁净的小块微晶玻璃试样, 在 5% HF 溶液浸泡 3min 腐蚀, 利用去离子水清洗后喷金处理, 用 KYKY-2800 型扫描电子显微镜观察样品的显微结构。

1.6 力学性能测试

采用三点弯曲法测量微晶玻璃样品的抗弯强度,

样品尺寸为 $4\text{ mm} \times 4\text{ mm} \times 30\text{ mm}$, 跨距为 25 mm , 在测试试样抗折强度的同时利用静态声波法测量玻璃的弹性模量。用单边切口梁法测定断裂韧性 K_{IC} , 样品尺寸为 $25\text{ mm} \times 2\text{ mm} \times 4\text{ mm}$, 试件中央开一个宽 0.2 mm 、深 2 mm 的切口。抗弯强度和断裂韧性均取 3 次测试的平均值。

2 结果与分析

2.1 La_2O_3 对基础玻璃析晶行为的影响

玻璃样品的 DSC 曲线如图 1 所示。从图 1 中可以看出, 各试样的玻璃转变温度(θ_g)都在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 左右, 且随着 La_2O_3 含量的增加略微有上升。各样品均有明显的放热峰, 表明都有较强的析晶倾向。其中, 玻璃样品 0、1 和 2 有两个明显的放热峰(第一析晶峰和第二析晶峰), 样品 3 和 4 的第一析晶峰很微弱。随着 La_2O_3 含量的增加, 第一析晶峰对应的温度也增大, 且增加幅度较大, 而第二析晶峰温度略有增加, 但变化不是很明显。由表 2 可看出, 当 La_2O_3 的摩尔分数从 0 增加到 1.58% 时, 第一析晶峰温度值由 $637.9\text{ }^\circ\text{C}$ 上升到 $732.1\text{ }^\circ\text{C}$, 增幅为 $94.2\text{ }^\circ\text{C}$ 。第二析晶峰温度由 $779.0\text{ }^\circ\text{C}$ 上升到 $798.7\text{ }^\circ\text{C}$, 增幅只有 $19.7\text{ }^\circ\text{C}$ 。

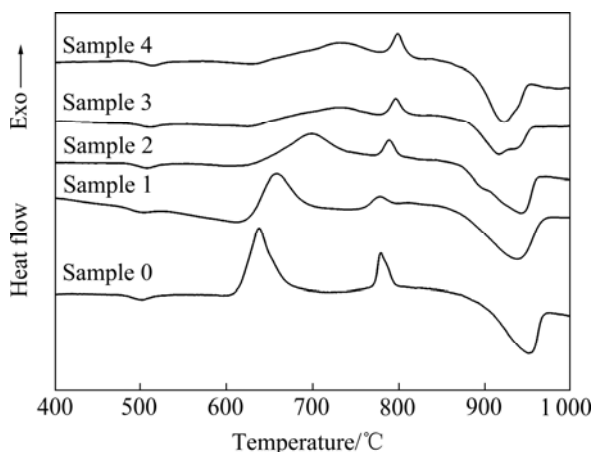


图 1 玻璃样品的 DSC 曲线

Fig.1 DSC curve of glasses samples studied

总体上看, La_2O_3 的引入起抑制该系统玻璃析晶的作用, 随着 La_2O_3 含量的增加, 玻璃的析晶变得更加困难。这是因为 La^{3+} 离子进入玻璃的网络结构中, 提高网络连接程度, 使玻璃的结构更加致密, 玻璃的析晶活化能增大^[16]。UHLMANN^[17]认为, 析晶初始温度 θ_s 与玻璃转变温度 θ_g 的差值可以反映玻璃的稳定性, $(\theta_s - \theta_g)$ 越大, 玻璃越稳定。所以, 在玻璃中加入

少量的 La_2O_3 后, 会降低玻璃的析晶倾向, 使玻璃的稳定性提高。从表 2 还可以看出, 从试样 0 到 3, 样品的析晶峰温度幅度变化很大, 而试样 3 到 4 的析晶峰温度变化幅度则较小。这表明当 La_2O_3 的含量低于 0.80% 时, La_2O_3 含量的增加对玻璃的析晶有较大的抑制作用, 而当 La_2O_3 含量高于 0.80% 时, 继续增加 La_2O_3 含量, 对玻璃析晶的影响逐渐减弱。可能的原因是由于当 La^{3+} 达到一定浓度后, 多余的 La^{3+} 不再进入玻璃网络结构, 而是作为网络外体离子进入网络空隙, 使玻璃粘度有所下降, 因此, La_2O_3 含量增加对析晶的影响也就不是很明显。

由于第一析晶峰对应的晶相为偏硅酸锂, 第二析晶峰对应的晶相为二硅酸锂以及偏硅酸锂向二硅酸锂转变^[3-6]。因此, La_2O_3 的引入对偏硅酸锂晶相的析出有较大影响, 而对二硅酸锂析出的作用较弱。

表 2 玻璃样品 DSC 测试的特征温度值

Table 2 Characteristic temperatures of glasses samples analyzed by DSC

Sample No.	Glass transformation temperature, $\theta_g/^\circ\text{C}$	First exothermic peak, $\theta_1/^\circ\text{C}$	Second exothermic peak, $\theta_2/^\circ\text{C}$
0	488.1	637.9	779.0
1	493.2	658.4	778.4
2	498.1	699.1	789.0
3	504.8	729.6	796.6
4	503.9	732.1	798.7

2.2 La_2O_3 含量对微晶玻璃析出物相的影响

根据样品 DSC 曲线显示的特征温度并参考相关资料, 确定玻璃的热处理制度如表 3 所列。

表 3 玻璃样品的热处理制度

Table 3 Heat treatment schedule of glasses samples

Sample	Nucleation	Crystallization
0-2	$525\text{ }^\circ\text{C}$, 1 h	$650\text{ }^\circ\text{C}$, 1 h + $780\text{ }^\circ\text{C}$, 2 h
3-4	$525\text{ }^\circ\text{C}$, 1 h	$730\text{ }^\circ\text{C}$, 1 h + $800\text{ }^\circ\text{C}$, 2 h

按表 3 所列的热处理温度对基础玻璃进行热处理, 得到微晶玻璃样品的 XRD 谱如图 2 所示。由图 2 可知, 在表 3 所列热处理制度下, 各试样微晶玻璃析出的主晶相都为二硅酸锂, 没有出现偏硅酸锂晶相, 表明偏硅酸锂只是一个高温下不稳定的晶相, 在高温下, 偏硅酸锂将转变成二硅酸锂晶体; 次晶相随着

La_2O_3 含量的增加发生变化。当样品中不含 La_2O_3 时, 析出的次晶相为 β -方石英, La_2O_3 含量为 0.40% 时, 次晶相为磷石英和 α -石英晶体。由文献[18]可知, 非晶态的 SiO_2 转变成磷石英和石英晶体的温度较低, β -方石英的转变温度相对较难。 La_2O_3 的加入使高温型 β -方石英晶体的析出变得困难, 转而析出低温型的磷石英和石英晶体。当 La_2O_3 含量达到 0.80% 时, 除了主晶相二硅酸锂和次晶相磷石英外, 同时还析出另外一个晶相磷酸镧, 且随 La_2O_3 含量的增加, 磷酸镧晶相的含量继续提高。

因此, 当样品中 La_2O_3 的含量较低时 ($\leq 0.40\%$), La_2O_3 并没有改变微晶玻璃的主晶相组成, 也没有参与晶相的形成, 而是存在于玻璃相中; 随着 La_2O_3 含量的进一步的增加 ($\geq 0.80\%$), La_2O_3 开始参与晶相组成, 并以磷酸镧晶相的形式析出。总体上看, La_2O_3 的引入使主晶相二硅酸锂的析出温度升高, 使次晶相 β -方石英的析出变得困难, 转而析出低温型的磷石英。

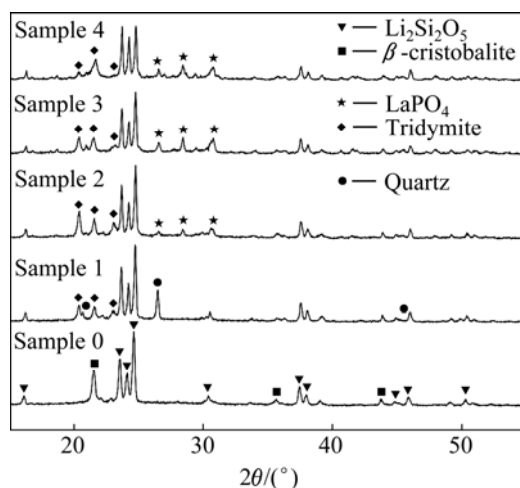


图 2 微晶玻璃样品 0~4 的 XRD 谱

Fig.2 XRD patterns of glass-ceramics samples 0-4

2.3 La_2O_3 对微晶玻璃显微结构及力学性能的影响

微晶玻璃样品的力学性能测试结果如图 3 所示。从图 3 可以看出, 微晶玻璃的抗弯强度和弹性模量都呈先显著增加, 接着明显降低, 最后趋于缓慢变化的趋势。当 La_2O_3 含量为 0.40% 时, 抗弯强度和弹性模量达到最高值, 分别为 328 MPa 和 143 GPa; 但随着 La_2O_3 含量的继续增加, 抗弯强度和弹性模量开始下降, La_2O_3 含量达到 0.80% 以上时, 抗弯强度和弹性模量反而比不含 La_2O_3 微晶玻璃的低; 当 La_2O_3 含量为 0~0.40% 时, 微晶玻璃的断裂韧性随 La_2O_3 的增加略微增加; 当 La_2O_3 含量大于 1.20% 时, 微晶玻璃的断裂

韧性略微减小; 微晶玻璃的断裂韧性随 La_2O_3 的增加变化逐渐减小; 而 La_2O_3 含量为 0.40%~1.20% 时, 玻璃的断裂韧性随 La_2O_3 含量的增加而大幅度增加, 最大断裂韧性达到 $3.34 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 。

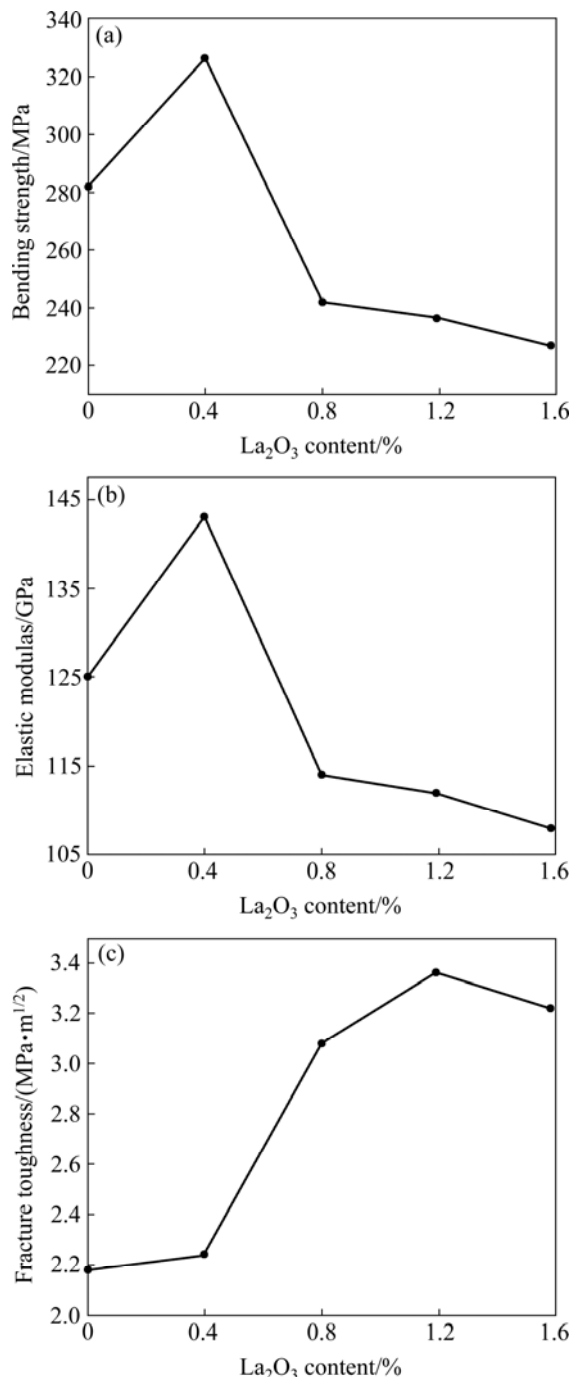


图 3 微晶玻璃样品力学性能

Fig.3 Mechanical properties of glass-ceramics samples: (a) Bending strength; (b) Elastic modulus; (c) Fracture toughness

图 4 所示为微晶玻璃试样的 SEM 像。由图 4(a) 和(b)可以看出, 样品 0 和 1 中大量析出的是类似球状的二硅酸锂晶体, 直径大约在 $0.1\sim 0.5 \mu\text{m}$ 之间, 实际

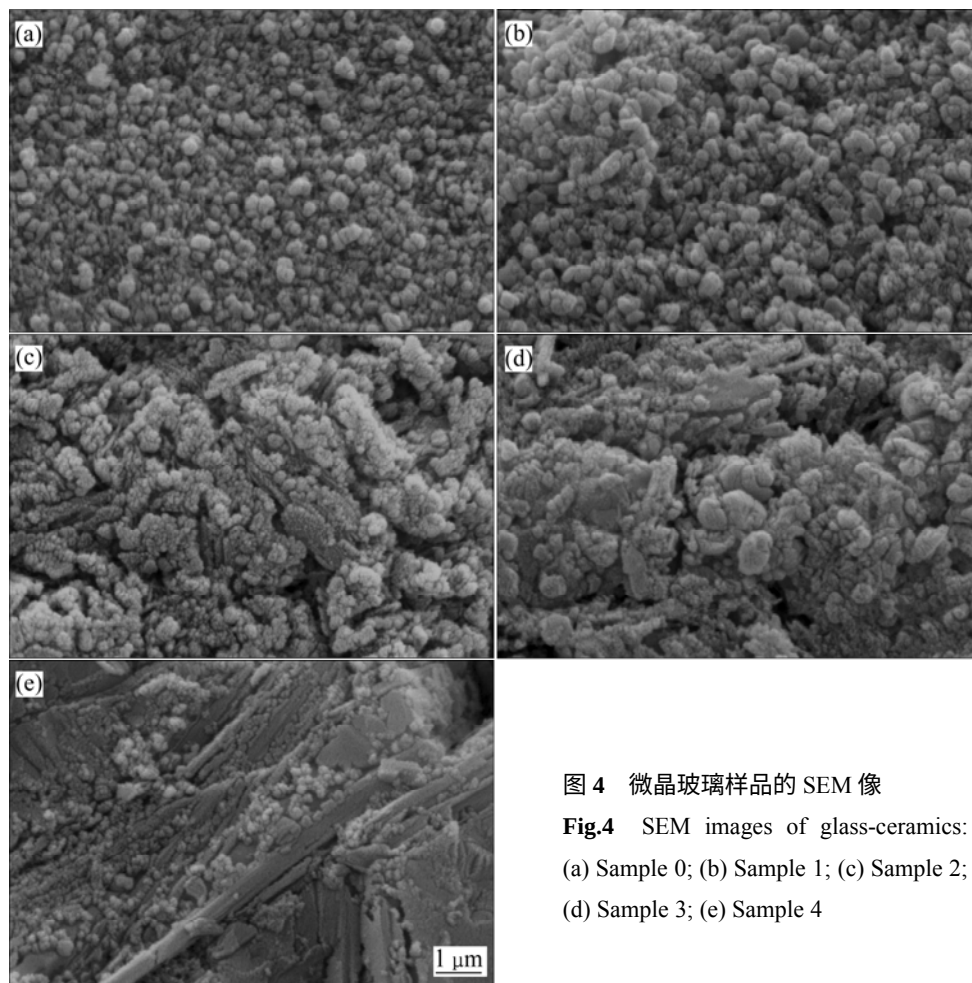


图 4 微晶玻璃样品的 SEM 像

Fig.4 SEM images of glass-ceramics:

(a) Sample 0; (b) Sample 1; (c) Sample 2;
(d) Sample 3; (e) Sample 4

上每一个球状的晶体又是由更小的晶粒聚集形成的，二硅酸锂晶体的间隙中含有少量的方石英晶体、磷石英或石英晶体。由图 4(c)、(d)和(e)可看出，细小的晶粒聚集组成较大的晶体，细小晶粒的尺寸较小，但聚集体的尺寸相对较大，同时，微晶玻璃中还有一些纤维状的聚集体存在。

从显微结构分析可知，样品 0 和 1 的晶粒为球状，且分布均匀，所以抗弯强度和弹性模量较大。样品 2、3 和 4 的晶体较为粗大，与残余玻璃相间的热膨胀系数差也较大，容易出现缺陷，所以抗弯强度和弹性模量反而下降。另一方面，由于有一些纤维状的聚集体存在，能够起到类似纤维增韧或者晶须增韧的作用，从而使样品 2、3 和 4 有较大的断裂韧性。

BRODKIN 等^[19]指出：当二硅酸锂微晶玻璃中的偏硅酸锂和 β -方石英晶相不存在或极少存在时，正磷酸锂晶相的体积分数小于 5%，二硅酸锂晶相的体积分数在 35%~60%之间，微晶玻璃具有最佳的抗弯强度。本研究的微晶玻璃析出的主晶相都只有二硅酸锂晶体，且含量较高，没有偏硅酸锂晶相，且正磷酸锂

和方石英晶相均较少，因此，抗弯强度都比普通微晶玻璃高(不小于 200 MPa)，最高可达 328 MPa。

综合上述力学性能可知，在微晶玻璃系统中加入少量 La_2O_3 (0.40%)能大幅度提高微晶玻璃的抗弯强度和弹性模量；继续增加 La_2O_3 的含量，微晶玻璃的抗弯强度和弹性模量值反而下降。另一方面，加入 La_2O_3 的含量高于 0.80%时，较大提高微晶玻璃的断裂韧性；继续增加 La_2O_3 的含量，断裂韧性变化不很明显。

3 结论

1) 随着 La_2O_3 含量的增加，基础玻璃的第一析晶峰温度逐渐上升，峰形变宽变钝并趋于消失，第二析晶峰温度逐渐小幅度上升，但峰形变化不明显。

2) La_2O_3 的含量不大于 0.40%时， La_2O_3 并没有改变微晶玻璃的主晶相组成，也不参与晶相的组成；当 La_2O_3 含量增加到 0.80%以上时， La_2O_3 参与晶相组成，并以磷酸镧晶相的形式析出。

3) La_2O_3 的引入提高亚稳态的偏硅酸锂晶体向二硅酸锂稳定相转变的温度, 使 β -方石英晶体的析出变得困难, 而以磷石英和石英的形式从玻璃中析出。

4) 当 La_2O_3 含量为 0.40% 时, 微晶玻璃的抗弯强度和弹性模量达到最高值, 分别为 328 MPa 和 143 GPa; 当 La_2O_3 含量小于 0.40% 和大于 1.20% 时, 微晶玻璃的断裂韧性随 La_2O_3 的增加变化较小; 当 La_2O_3 含量为 0.40%~1.20% 时, 微晶玻璃的断裂韧性随 La_2O_3 含量的增加而大幅度增加, 最大断裂韧性达到 $3.34 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 。

REFERENCES

- [1] MCMILAN P W. 微晶玻璃[M]. 王仞千, 译. 北京: 中国建筑工业出版社, 1988: 183.
MCMILAN P W. Glass ceramics[M]. WANG Ren-qian, transl. Beijing: China Architecture Press, 1988: 183.
- [2] CLAUSBRUCH S C, SCHWEIGER M, HOLAND W, RHEINBERGER V. The effect of P_2O_5 on the crystallization and microstructure of glass-ceramics in the $\text{SiO}_2\text{-Li}_2\text{O-K}_2\text{O-ZnO-P}_2\text{O}_5$ system[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2000, 263/264: 388-394.
- [3] APEL E, HOEN C, RHEINBERGER V, HOLAND W. Influence of ZrO_2 on the crystallization and properties of lithium disilicate glass-ceramics derived from a multi-component system[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2007, 27(2/3): 1571-1577.
- [4] HOLAND W, APEL E, HOEN C, RHEINBERGER V. Studies of crystal phase formations in high-strength lithium disilicate glass-ceramics[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2006, 352(38/39): 4041-4050.
- [5] ZHENG X, WEN G W, SONG L, HUANG X X. Effects of P_2O_5 and heat treatment on crystallization and microstructure in lithium disilicate glass ceramics[J]. Acta Materialia, 2008, 56(3): 549-558.
- [6] ZHENG X, WEN G W, SONG L. Effects of P_2O_5 and sintering temperature on microstructure and mechanical properties of lithium disilicate glass-ceramics[J]. Acta Materialia, 2007, 55(6): 3583-3591.
- [7] FUSS T, RAY C S, LESHNER C E, DAY D E. In situ crystallization of lithium disilicate glass: Effect of pressure on crystal growth rate[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2006, 352(21/22): 2073-2081.
- [8] KUCHLER R, KANERT O, VEREGT T, JAIN H. Effect of devitrification on ion motion in lithium-disilicate glass[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2007, 353(43): 3940-3946.
- [9] ANSPACH O, KEDING R, RUSSEL C. Oriented lithium disilicate glass-ceramics prepared by electrochemically induced nucleation[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2005, 351(8/9): 656-662.
- [10] SOARES P C, ZANOTTO E D, FOKIN V M, JAIN H. TEM and XRD study of early crystallization of lithium disilicate glasses[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2003, 331(1/3): 217-227.
- [11] 程慷果, 万菊林, 梁开明. 云母微晶玻璃的热压强化和韧化[J]. 硅酸盐学报, 1998, 26(3): 403-406.
CHENG Kang-guo, WAN Ju-lin, LIANG Kai-ming. Strengthening and toughening of Mica-containing glass-ceramics by hot-pressing technique[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 1998, 26(3): 403-406.
- [12] 孙孝华, 王开志, 刘良先, 曹显良, 李胜旗, 王明东. SiC 晶须增韧的钨尾矿微晶玻璃[J]. 中国有色金属学报, 1997, 7(4): 106-109.
SUN Xiao-hua, WANG Kai-zhi, LIU Liang-xian, CAO Xian-liang, LI Sheng-qi, WANG Ming-dong. SiC whisker toughened tungsten tailings glass-ceramics[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 1997, 7(4): 106-109.
- [13] 程慷果, 万菊林, 梁开明. 氧化锆增韧微晶玻璃的制备[J]. 硅酸盐学报, 1998, 26(3): 365-368.
CHENG Kang-guo, WAN Ju-lin, LIANG Kai-ming. Fabrication of ZrO_2 toughened glass-ceramics[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 1998, 26(3): 365-368.
- [14] 罗学涛, 张立同. 氮化硅陶瓷自增韧技术进展[J]. 复合材料学报, 1997, 14(3): 1-8.
LUO Xue-tao, ZHANG Li-tong. Technological development of in-situ toughened silicon nitride ceramics[J]. Acta Materialia Compositae Sinica, 1997, 14(3): 1-8.
- [15] 迟玉山, 沈菊云, 陈学贤, 缪之训. La_2O_3 在 $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$ 微晶玻璃中的作用[J]. 无机材料学报, 2002, 17(2): 348-352.
CHI Yu-shan, SHEN Ju-yun, CHEN Xue-xian, MIU Zhi-xun. Role of La_2O_3 in $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$ glass-ceramics[J]. Journal of Inorganic Materials, 2002, 17(2): 348-352.
- [16] 满金仓, 南雪景, 谷秀梅. Li_2O 、 La_2O_3 含量对 $\text{Li}_2\text{O-La}_2\text{O}_3\text{-Ta}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ 系统玻璃析晶性能的影响[J]. 大连轻工业学院学报, 2000, 19(3): 161-163.
MAN Jin-cang, NAN Xue-jing, GU Xiu-mei. Effect of Li_2O and La_2O_3 content on the crystallization of $\text{Li}_2\text{O-La}_2\text{O}_3\text{-Ta}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ system glass[J]. Journal of Dalian Institute of Light Industry, 2000, 19(3): 161-163.
- [17] UHLMANN D R. Glass formation[J]. J Non-Cryst Solids, 1977, 25(1): 42-85.
- [18] 肖万生, 陈晋阳, 彭文世, 翁克难. 方石英的亚稳态形成机制探讨[J]. 矿物岩石, 2003, 23(4): 5-10.
XIAO Wan-sheng, CHEN Jin-yang, PENG Wen-shi, WENG Ke-nan. Discussion on metastable formation mechanism of cristobalite[J]. Journal of Mineral Petrol, 2003, 23(4): 5-10.
- [19] BRODKIN D, ORANGE W, PANZERA C, MEAD B, PANZERA P, HOLLY M. lithium disilicate glass-ceramics. US 6802894 B2[P]. 2004-10-12.

(编辑 李艳红)