

高结晶度透明微晶玻璃的制备

李 婧, 梅宇钊, 罗志伟, 卢安贤

(中南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410083)

摘 要: 制备掺杂 Nd_2O_3 的 $\text{Na}_2\text{O-CaO-SiO}_2(\text{NCS})$ 系高结晶度透明微晶玻璃。通过 DSC 测定, 确定基础玻璃的核化与晶化制度。采用 XRD、FTIR 和 SEM 等方法研究 NCS 系微晶玻璃的结晶性能、组织结构和透明性能。结果表明: NCS 系玻璃经热处理后析出成分接近于 $\text{Na}_6\text{Ca}_3\text{Si}_6\text{O}_{18}$ 的微晶体。当玻璃在 $(630\text{ }^\circ\text{C}, 10\text{ h})+(800\text{ }^\circ\text{C}, 1\text{ h})$ 条件下处理时, 结晶度达 79.86%, 晶粒为球形, 尺寸为 $1\sim 2\text{ }\mu\text{m}$, 3 mm 厚试样在 710 nm 波长下的透光率为 68.8%; 继续延长热处理时间, 晶相和玻璃相的化学组成连续变化, 玻璃几乎完全析晶, 晶粒尺寸达 $250\text{ }\mu\text{m}$, 3 mm 厚试样在 710 nm 波长下的透光率达 65.5%。

关键词: 微晶玻璃; 钠钙硅酸盐; 析晶; 微观结构

中图分类号: TQ321

文献标志码: A

Preparation of transparent glass-ceramics with high crystallinity

LI Jing, MEI Yu-zhao, LUO Zhi-wei, LU An-xian

(School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The transparent Nd_2O_3 doped $\text{Na}_2\text{O-CaO-SiO}_2(\text{NCS})$ glass-ceramics with high crystallinity were prepared. The nucleation and crystallization conditions of precursor glass were determined by DSC. The crystal phase, crystallite size, morphology and transparency were examined by XRD, IR, SEM and UV-VIS. The results show that the compositions of crystals are close to $\text{Na}_6\text{Ca}_3\text{Si}_6\text{O}_{18}$ when NCS glass is heat-treated under different conditions. When the NCS glass is heat-treated at $(630\text{ }^\circ\text{C}, 10\text{ h})+(800\text{ }^\circ\text{C}, 1\text{ h})$, the spherical crystals with grain size of about $1\sim 2\text{ }\mu\text{m}$ are obtained, the crystallinity and the transmittance of 3 mm thick sample reach up to 79.86% and 68.8% at $\lambda=710\text{ nm}$, respectively. By prolonging the thermal treatment time, the crystallization is almost complete with grain size about $250\text{ }\mu\text{m}$, and the transmittance of 3 mm thick sample still remains 65.5% at $\lambda=710\text{ nm}$.

Key words: glass-ceramics; sodium calcium silicate; crystallization; microstructure

透明微晶玻璃是通过对基础玻璃进行热处理而获得的一种既含一定量晶相又含残余玻璃相的透明材料。因其较好的力学性能和独特的光谱性能而成为研究的热点^[1-3]。随着科研工作者对其基础玻璃系统的工艺制度、析晶机理及显微结构等基础研究工作的不断深入, 透明微晶玻璃的应用前景将会更加广阔。高结晶度、高可见-红外光透过率的透明微晶玻璃可望替代传统的透明陶瓷, 在固体激光器、红外发生器、红

外探测器、红外整流罩、核成像断层扫描仪、坦克窗、士兵防护面具、信息和照明等军用和民用领域有重要的应用前景^[4-7]。

近年来, 国内外科研工作者已经对多种体系的微晶玻璃进行了研究, 常要求析出纳米尺寸的晶粒来保持体系的透明性能。如含 LaF_3 、 PbF_2 、 NaYF_4 和 LiTaO_3 等纳米晶透明微晶玻璃^[8-11]成为光功能材料的研究热点, 而纳米尺寸 β -石英固溶体作为主晶相的锂铝硅微

晶玻璃也是低膨胀材料的主要研究对象^[1]。BERTHIER等^[3]于2008年首次制备晶粒尺寸为5~7 μm的新型高透明微晶玻璃,正是玻璃相与晶相之间很小的折射率差异保持体系的高透明性。

本文作者研究掺杂Nd₂O₃的Na₂O-CaO-SiO₂(NCS)系微晶玻璃的结晶性能、微观结构和透明性能。通过控制基础玻璃的核化与晶化制度,制备晶粒尺寸可达250 μm的高结晶度透明微晶玻璃,微晶体的成分接近于Na₆Ca₃Si₆O₁₈,与玻璃相组成相近。这种新型大晶粒、高结晶度透明微晶玻璃有望代替晶体和透明陶瓷,其制备方法也有可能推广到其他体系的高结晶度微晶玻璃的制备。

1 实验

制备了添加Nd₂O₃(2%,质量分数)的53SiO₂-30CaO-17Na₂O系玻璃(NCS)。玻璃的化学组成很接近于准二元CaOSiO₂-Na₂OSiO₂中固溶体形式的(Na₂O·2CaO·3SiO₂(N₁C₂S₃)-Na₂O·CaO·2SiO₂(N₁C₁S₂))。选用分析纯Na₂CO₃、CaCO₃和SiO₂作为原材料,纯度不低于99.0%。将配合料充分研磨、混匀,过孔径0.2 mm筛子,然后置于150 mL刚玉坩埚中,在硅钼电炉中以5 °C/min升到1 500 °C,保温2 h。将熔制好的玻璃液浇注到预热温度为580 °C的钢模具中成型,以获得块状玻璃样品。将玻璃试样放入电阻炉中,于580 °C温度下进行精密退火,并随炉冷却到室温。所获得的基础玻璃无气泡,呈透明的紫色。

通过对基础玻璃进行DSC分析和热膨胀系数测定,来确定该玻璃体系玻璃的软化、晶体析出等相变过程的特征温度。将少量玻璃试样在玛瑙研钵中研磨成粉末,用Netzsch DTA 449PC示差扫描量热仪进行DSC分析,升温过程中采用高纯Ar保护,升温速率为10 K/min。随机取样,将玻璃加工成20 mm×5 mm×5 mm的矩形棒,采用日本TAS100型热分析仪测定其线膨胀系数,升温速度为10 °C/min,测试温度为室温到1 000 °C。

根据DSC曲线和热膨胀收缩曲线反映的转变温度,确定最佳的核化与晶化工艺参数,得到一系列晶相为Na₆Ca₃Si₆O₁₈的微晶玻璃。采用RigaKu公司生产的D/Max 2500型18 kW转靶X射线衍射仪测定经热处理后各微晶玻璃试样粉末的X射线衍射谱,以确定试样中晶相种类和含量,并利用Jade 5分析软件计算

微晶玻璃的析晶度。

表1所列为各样品的热处理制度和析出晶相。取边长约为3 mm的块状微晶玻璃样品,将样品1、2、3、6、12其中一面进行抛光处理,然后在4%HF溶液中浸泡60~70 s进行腐蚀,超声波清洗后进行表面喷金处理。再取试样13的新鲜断面,未经腐蚀下清洗喷金处理。采用荷兰FEI公司生产的Sirion 200型场发射扫描电镜观察样品的显微结构。

将少量基础玻璃和微晶玻璃样品在玛瑙研钵中研磨成粒径小于75 μm的粉末,加入溴化钾溶液,混匀后,压成d 10 mm的圆片,然后在Thermo scientific Nicolet 6700 FT-IR型红外光谱仪上测定各粉末压片的红外吸收光谱,光谱测定波数范围为400~2 000 cm⁻¹。

利用日本日立U-3310型紫外可见光谱仪测量玻璃的透光性能,试样用砂纸磨平后抛光,尺寸为15 mm×15 mm×3 mm。

2 结果与讨论

2.1 DSC分析和热处理制度的确定

图1所示为玻璃的DSC曲线和热膨胀曲线。从玻璃的DSC曲线可以看出,NCS体系的玻璃化转变温度(θ_g)为626 °C,在805.1 °C左右分别出现放热峰。线膨胀收缩曲线显示的 θ_g 为600.05 °C,这个温度比DSC测的温度要低,这是因为在测定收缩曲线过程中,玻璃始终受到顶杆所施加的力。玻璃的膨胀软化温度为644.05 °C。成核通常在粘度为10¹⁰~10¹¹ Pa·s时的温度下保持一段时间^[12],这个粘度介于 θ_g (相当于粘度10^{12.4} Pa·s)和 θ_f (相当于粘度10⁸~10¹⁰ Pa·s)之间,所以选取核化温度 θ_n 为630 °C。

为确定最佳核化时间(t_n),将NCS玻璃在630 °C分别保温6、8、10和12 h后升温至800 °C保温1 h,制备了微晶玻璃4~7。基础玻璃中析出的晶体是固溶体(s/s),化学式为Na_{4+2x}Ca_{4-x}[Si₆O₁₈](0≤x≤1)。该固溶体由两个Na取代Ca来形成^[13-14]。根据图2(a)的XRD谱线分析,样品晶相接近于钠钙硅酸盐Na₆Ca₃Si₆O₁₈,其中,样品3的非晶态馒头峰最为平缓,晶态峰强度最高。为了更直观地研究样品的析晶度随核化时间的变化,利用Jade 5分析软件对XRD谱进行拟合,计算微晶玻璃的析晶度,如图2(b)所示。此法在很大程度上避免了人为误差,其计算结果比剪称质量法更准确。但因计算原理采用的是近似计算方

表1 NCS系玻璃的热处理制度和析出晶相

Table 1 Heat treatment system and phases composition of NCS glass

Sample No.	Nucleation temperature/°C	Nucleation time/h	Crystallization temperature/°C	Crystallization time/h	Phase
0	—	—	—	—	Glass
1	630	0	—	—	Glass
2	630	5	—	—	Glass
3	630	10	—	—	Glass
4	630	6	800	1	Glass, sodium calcium silicate
5	630	8	800	1	Glass, sodium calcium silicate
6	630	10	800	1	Glass, sodium calcium silicate
7	630	12	800	1	Glass, sodium calcium silicate
8	630	10	750	6	Glass, sodium calcium silicate
9	630	10	780	2	Glass, sodium calcium silicate
10	630	10	820	0.5	Glass, sodium calcium silicate
11	630	10	800	7/6	Glass, sodium calcium silicate
12	630	10	800	2	Sodium calcium silicate

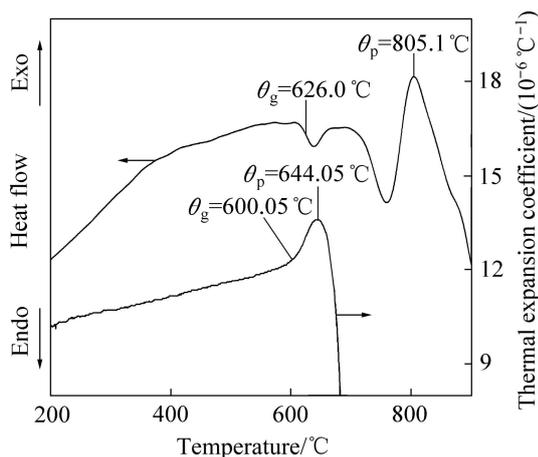


图1 玻璃的DSC曲线与热膨胀曲线

Fig.1 DSC and expansion curves of glass

法,存在一定的误差,其误差范围为 $\pm 5\%$ 。虽然存在误差,但分析结果中析晶度的变化趋势与XRD谱吻合。由此可以看出,微晶玻璃的析晶度受基础玻璃核化时间的影响很大,随着核化时间的延长,析晶度逐渐增大,当核化时间为10 h时,析晶度达到最大值,之后析晶度随核化时间的延长而不再增加。因此,对于NCS玻璃,其最佳核化时间(t_n)应为10 h。

根据玻璃在805.1 °C左右出现较尖锐的放热

峰,制定了4种不同的热处理制度:在630 °C保温10 h后,分别于750、780、800和820 °C保温至样品透明性能开始降低。研究发现,750 °C和780 °C分别需保温6 h(样品8)和2 h(样品9),结晶度分别为75.79%和78.43%,玻璃的析晶速度缓慢,晶粒长大需要较长时间。经820 °C热处理0.5 h(样品10)后结晶度已接近71.01%,过快的析晶速率导致样品的结晶度难以控制、容易失透。图3所示为微晶玻璃8~10的XRD谱。因为800 °C晶化时晶粒的生长速度适当,为了得到高结晶度、透明性良好、结构稳定的NCS微晶玻璃样品,确定该温度为最佳晶化温度。

为了在保证透明性能的基础上得到最高的结晶度,在透明样品6的基础上继续延长晶化时间,制备了样品11和12,分别是在800 °C晶化70 min和120 min。图4所示为NCS基础玻璃和微晶玻璃6、11和12的宏观形貌。由图4可以看出,基础玻璃透明,没有气泡。而热处理后的微晶玻璃透明性能下降,出现明显的不规则气泡。这种缺陷可能是因为基础玻璃本身存在肉眼不可见的气泡等缺陷,由于缺陷附近的能量相对较高,离子迁移更容易,随着晶化过程的进行,气泡不断长大,最终形成较大的不规则气泡。样品11首先在能量较高的表面出现缺陷,样品12则在表面和内部

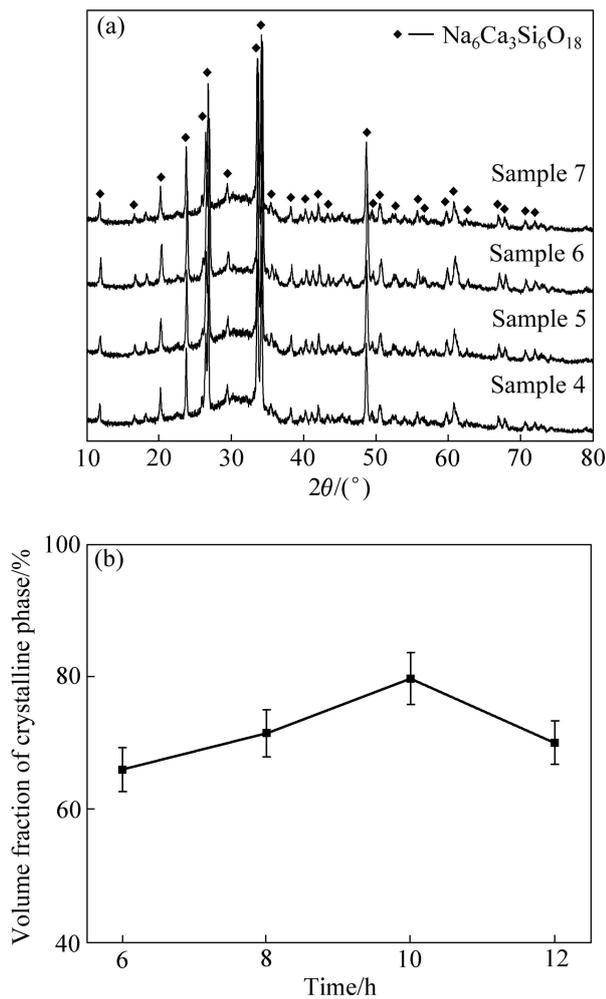


图 2 微晶玻璃 4~7 的 XRD 谱和析晶度随核化时间变化趋势
Fig.2 XRD patterns of glass-ceramics samples 4~7(a) and volume fraction of crystalline phases as function of nucleation time(b)

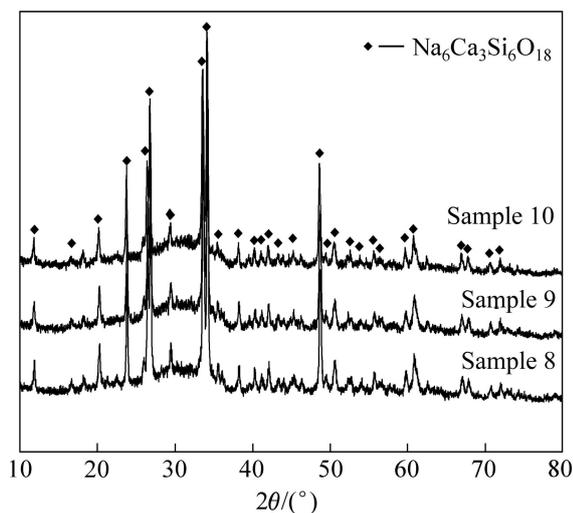


图 3 微晶玻璃 8~10 的 XRD 谱
Fig.3 XRD patterns of glass-ceramics samples 8~10

均匀地分布了大量的气泡。图 5 所示为微晶玻璃 6、11 和 12 的 XRD 谱, 结果显示, 样品在 800 °C 晶化后晶相接近于钠钙硅酸盐 $\text{Na}_6\text{Ca}_3\text{Si}_6\text{O}_{18}$ 。随着晶化时间的延长, 玻璃相持续减少, 试样晶化 2 h 后已没有明显的非晶峰, 几乎完全析晶, 但样品仍存在较高的透光性能。

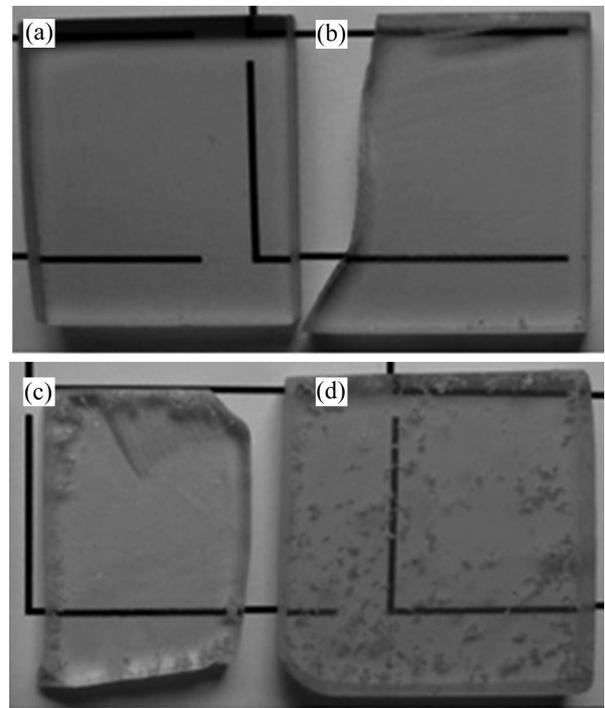


图 4 NCS 玻璃和微晶玻璃的宏观形貌
Fig.4 Macro morphology of NCS glass and glass-ceramics: (a) Sample 1; (b) Sample 6; (c) Sample 11; (d) Sample 12

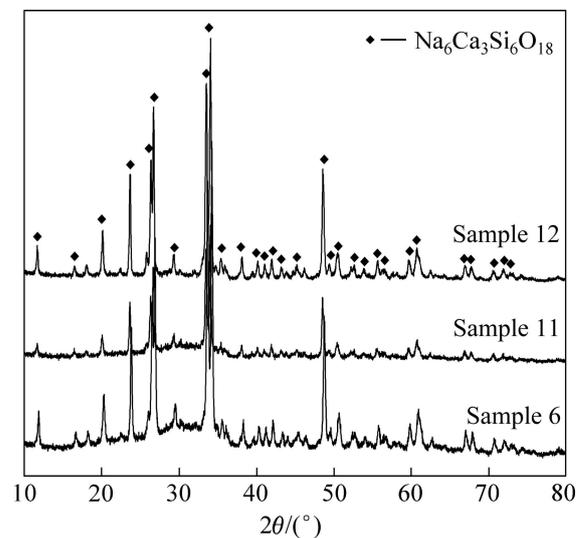


图 5 微晶玻璃 6、11 和 12 的 XRD 谱
Fig.5 XRD patterns of glass-ceramics samples 6, 11 and 12

2.2 NCS 玻璃和微晶玻璃的红外光谱分析

图 6 所示为 NCS 玻璃样品 0、2、3、6 和 12 在 $400\sim 2\,000\text{ cm}^{-1}$ 区域的红外光谱。从图中可以看出, NCS 玻璃和微晶玻璃的红外光谱大体相似, 存在 3 个较宽的吸收带, 分别位于 $1\,100\sim 900\text{ cm}^{-1}$, $800\sim 700\text{ cm}^{-1}$, $650\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 。其中, 在 $1\,100\sim 900\text{ cm}^{-1}$ 范围内呈现强度较高且吸收峰形状较宽的吸收带, 此吸收峰由 Si—O 不对称伸缩振动所引起。在该范围出现多峰分裂(2~3 个谱带), 是由于 $[\text{SiO}_4]$ 中 4 个 Si—O 键的不同键强所引起^[15-16]。基础玻璃和在 $630\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理 5 h(样品 2)和 10 h(样品 3)微晶玻璃样品, 都只有 2 个吸收较弱的谱带, 分别位于 $1\,017$ 和 938 cm^{-1} 。两峰分裂不深, 位置和形状一致。基础玻璃 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 晶化 1 h(样品 6)和 2 h(样品 12)后的样品两带分裂明显、谱带变窄, 其中, $1\,017\text{ cm}^{-1}$ 的谱带向高频偏移, 并分裂出两个峰, 分别位于 $1\,035$ 、 $1\,066\text{ cm}^{-1}$; 938 cm^{-1} 的谱带则向低频偏移至 914 cm^{-1} 。在 $800\sim 700\text{ cm}^{-1}$ 弱吸收区, 有 1~2 个谱带, 归属于 Si—Si 伸缩振动。试样 0、2 和 3 在这个吸收区仍然保持一致, 只有一个宽的谱带位于 722 cm^{-1} 。试样 6 和 12 有两个弱的锐峰位于 731 和 694 cm^{-1} 。在 $650\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 中强吸收区, 有 2~3 个谱带, 属 O—Si—O 弯曲振动及 Si—O—Si 弯曲振动与 Ca—O 和 Na—O 伸缩振动相耦合。基础玻璃呈现分裂差的两个带, 位于 494 和 477 cm^{-1} 。随着核化时间的延长, 这两个带向高频移动, 分裂程度加剧。晶化热处理后, 样品存在 3 个谱带, 分别位于 620 、 529 和 454 cm^{-1} , 谱带分裂明显, 相对强度增大。

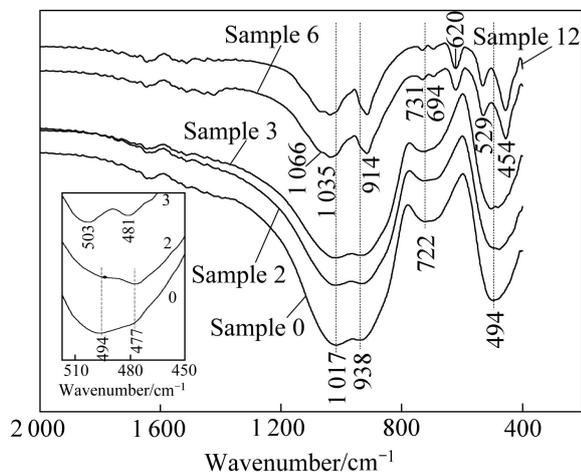


图 6 NCS 玻璃和微晶玻璃在 $400\sim 2\,000\text{ cm}^{-1}$ 区域的红外光谱

Fig.6 FTIR spectra for NCS glass and glass-ceramics at $400\sim 2\,000\text{ cm}^{-1}$

从基础玻璃及其微晶玻璃的红外光谱看出, 基础玻璃经 $630\text{ }^\circ\text{C}$ 核化处理后, 形成的晶核并没有引起 SiO_2 的富集^[11], 只对 Si—O—Si 弯曲振动与 Ca—O 和 Na—O 伸缩振动相耦合区造成影响。这是因为 Na_2O 作为形核剂, 在热处理中出现钠的聚集而形成初始的晶核。 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 晶化处理后析出了钠钙硅酸盐固溶体, 样品有序度的升高引起谱带数目的增加。固溶体成分接近于 $\text{Na}_6\text{Ca}_3\text{Si}_6\text{O}_{18}$, 而基础玻璃中 Na 为 Ca 的 1.13 倍, 这就造成了残余玻璃相中 Na—O 和 Ca—O(非桥氧)键比例不同于基础玻璃, 使微晶玻璃样品在 $650\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 范围内的红外吸收明显不同于玻璃态的。

2.3 热处理制度对显微形貌和性能的影响

图 7(a)~(f)为微晶玻璃 1、2、3、6 和 12 的 SEM 像。接近于钠钙硅酸盐晶体组成的基础玻璃使均匀形核变得容易, 结构调整需要的能量少。由图 7 可知, 原始玻璃在刚加热至 $630\text{ }^\circ\text{C}$ 时结构开始调整、发生分相, 呈现均匀的液滴状, 这些小的液滴在玻璃形核时都是有利的形核位置^[17]。样品在 $630\text{ }^\circ\text{C}$ 保温 5 h 后, 形成纳米晶核, 继续延长至 10 h 后, 晶核增多。将核化 10 h 后的样品升高温度在 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 继续保温 1 h 后, 玻璃相中均匀分布着尺寸为 $1\sim 2\text{ }\mu\text{m}$ 、晶相接近于钠钙硅酸盐 $\text{Na}_6\text{Ca}_3\text{Si}_6\text{O}_{18}$ 的固溶体, 微晶玻璃的透光率在 $\lambda=710\text{ nm}$ 时为 68.8%。进一步保温后晶体成分无明显变化, 晶粒尺寸达 $250\text{ }\mu\text{m}$ 左右。相变过程中富集钠的晶核不断增长, 这样导致了基础玻璃中形成贫钠区, 在晶体周围扩散区的作用下, 固溶体被迫改变成分使其更接近于玻璃相的成分^[18]。因为晶相与玻璃相在成分上的高度相似, HF 酸在腐蚀母体玻璃相时, NCS 晶相也会有一定的腐蚀。样品 6 的晶体表面因腐蚀而不够光滑, 晶界状态不明显说明样品尚未完全析晶, 这与 XRD 测试的结果对应(见图 7(d))。样品 12 则因晶粒尺寸过大, 在玻璃相腐蚀后脱落, 只可观察到明显的晶界(见图 7(e))。试样 12 未腐蚀的断面形貌, 晶粒为球形, 结构致密, 显示了很高的结晶度, 与 XRD 测试中几乎完全析晶的结果吻合(见图 7(f))。

NCS 基础玻璃经 $630\text{ }^\circ\text{C}$ 核化 10 h 和 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 晶化 2 h 热处理后, 几乎完全析晶, 但 3 mm 厚试样的透光率仍有 65.5%($\lambda=710\text{ nm}$)。原因是在相变过程中, 晶相和玻璃相的化学组成连续变化, 从而导致晶相和玻璃相之间极小的折射率差异, 使 NCS 微晶玻璃具有较高的透明性。

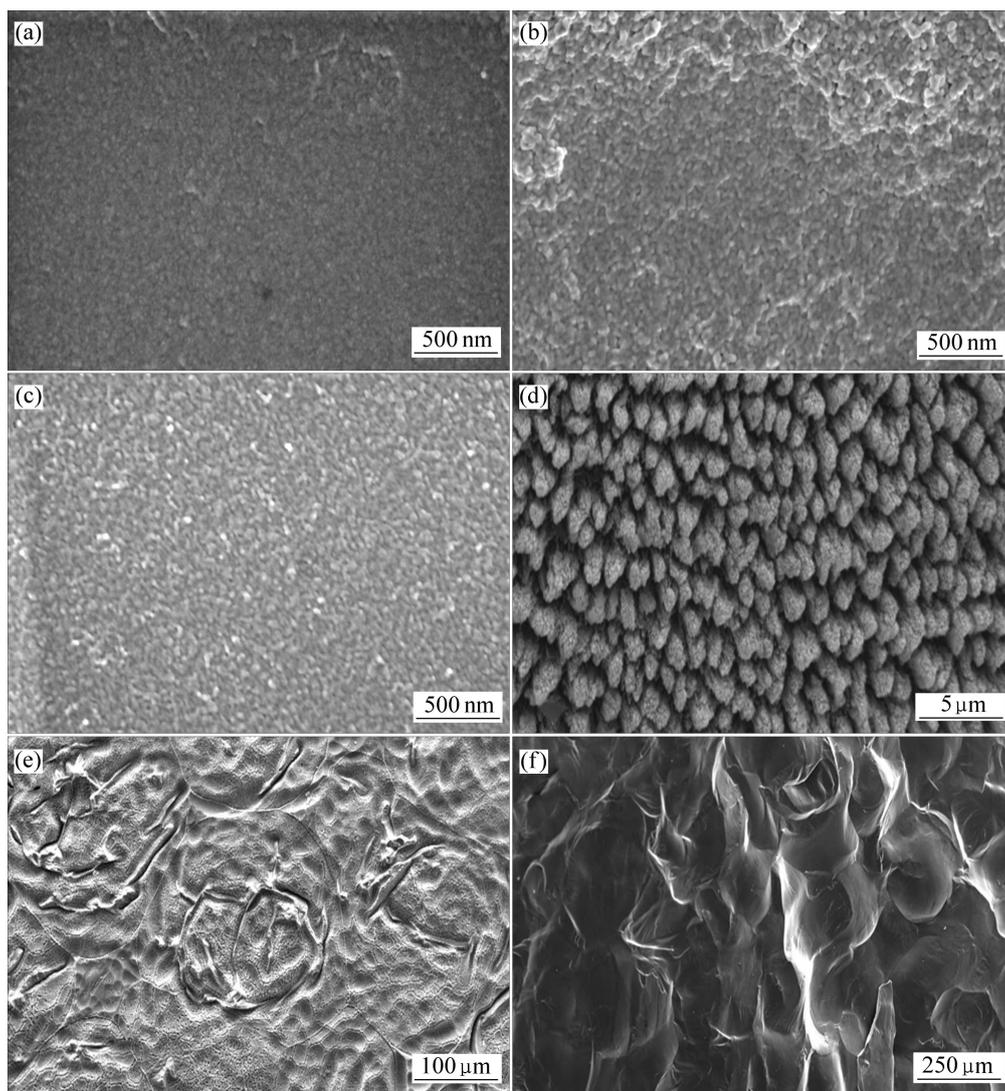


图 7 NCS 微晶玻璃的 SEM 像

Fig.7 SEM images of NCS glass-ceramics: (a) Sample 1; (b) Sample 2; (c) Sample 3; (d) Sample 6; (e) Corrosion surface of sample 12; (f) Fracture surface of sample 12

3 结论

1) NCS 基础玻璃 630 °C 核化处理后, 析出了纳米级别的晶核。结构的细微起伏对 Si—O 四面体影响较小。进一步晶化处理后获得高结晶度的透明微晶玻璃, 玻璃结构中有序度的升高引起红外谱带数目的增加。

2) NCS 基础玻璃在不同的热处理条件下析出成分都接近于 $\text{Na}_6\text{Ca}_3\text{Si}_6\text{O}_{18}$ 的微晶体。当玻璃在(630 °C, 10 h+800 °C, 1 h)条件下处理时, 制得的微晶玻璃结晶度达 79.68%, 晶粒尺寸为 1~2 μm, 透光率达 68.8%。

3) 由于相变中晶相和玻璃相的化学组成连续变化, 当玻璃完全析晶且其球状晶粒尺寸达 250 μm 时, NCS 微晶玻璃仍有 65.5%的透明度。

REFERENCES

- [1] 李要辉, 曹建尉, 卢金山, 梁开明. 锂铝硅微晶玻璃结构与性能热稳定性研究[J]. 无机材料学报, 2009, 24(5): 1031-1035.
LI Yao-hui, CAO Jian-wei, LU Jin-shan, LIANG Kai-ming. Stability of microstructure and properties of transparent $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ glass-ceramics[J]. Journal of Inorganic Materials, 2009, 24(5): 1031-1035.
- [2] TICK P A, BORRELLI N F, REANEY I M. The relationship between structure and transparency in glass-ceramic materials[J].

- Optica Materials, 2000, 15: 81–91.
- [3] BERTHIER T, FOKIN V M, ZANOTTO E D. New large grain, highly crystalline, transparent glass-ceramics[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2008, 354(15/16): 1721–1730.
- [4] 顾 牡, 孙心媛, 黄世明, 金鑫杰, 刘 波, 刘小林, 倪 晨. 透明 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-CaF}_2$ 微晶玻璃中 Tb^{3+} 的发光性能研究[J]. 人工晶体学报, 2009, 38(2): 321–325.
GU Mu, SUN Xin-yuan, HUANG Shi-ming, JIN Xin-jie, LIU Bo, LIU Xiao-lin, NI Chen. Study on the luminescence properties of Tb^{3+} in transparent $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-CaF}_2$ glass ceramic[J]. Journal of Synthetic Crystals, 2009, 38(2): 321–325.
- [5] WEI G C. Transparent ceramics for lighting[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2009, 29: 237–244.
- [6] SANDS J M, FOUNTZOULAS C G, GILDE G A, PATEL P J. Modelling transparent ceramics to improve military armour[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2009, 29: 261–266.
- [7] 张常建, 肖卓豪, 卢安贤. 透明微晶玻璃的研究现状与展望[J]. 材料导报, 2009, 23(7): 38–43.
ZHANG Chang-jian, XIAO Zhuo-hao, LU An-xian. Investigation progress and application of transparent glass-ceramics[J]. Materials Review, 2009, 23(7): 38–43.
- [8] YU Yun-long, CHEN Da-qin, MA En, WANG Yuan-sheng, HU Zhong-jian. Spectroscopic properties of Nd^{3+} doped transparent oxyfluoride glass ceramics[J]. Spectrochimica Acta: Part A, 2007, 67: 709–713.
- [9] PISARSKA J, RYBA-ROMANOWSKI W, DINMINAK-DZIK G, GORYCZKA T, PISARSKI W A. Near-infrared luminescence of rare earth ions in oxyfluoride lead borate glasses and transparent glass-ceramic materials[J]. Optica Applicata, 2008, 38: 212–216.
- [10] SANTANA-ALONSO A, YANES A C, MÉNDEZ-RAMOS J, DEL-CASTILLO J, RODRÍGUEZ V D. Sol-gel transparent nano-glass-ceramics containing Eu^{3+} -doped NaYF_4 nanocrystals[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2010, 356: 933–936.
- [11] TARAFDER A, ANNAPURNA K, CHALIHA R S, TIWARI V S, GUPTA P K, KARMAKAR B. Structure, dielectric and optical properties of Nd^{3+} -doped LiTaO_3 transparent ferroelectric glass-ceramic nanocomposites[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2010, 489: 291–28.
- [12] 程金树, 李 宏, 汤李纓, 何 峰. 微晶玻璃[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006: 81–113.
CHENG Jin-shu, LI Hong, TANG Li-yin, HE Feng. Glass-ceramic[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006: 81–113.
- [13] SOBOLEVA E N, YURITSYN N S, UGOLKOV V L. Kinetics of crystal nucleation of $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2$ -based solid solutions in glasses of the $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{-CaSiO}_3$ pseudobinary join[J]. Glass Physics and Chemistry, 2004, 30(6): 481–486.
- [14] OHSATO B H, TAKEUCHI Y. Structural study of the phase transition of $\text{Na}_2\text{Ca}_4[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ [J]. Acta Crystallographica, 1990, 46: 125–131.
- [15] KONDRATOWICZ T. Structural changes in sodium-calcium-silicate glass after adding Si_3N_4 [J]. Optica Applicata, 2007, 37(1/2): 41–50.
- [16] 闻 铭, 梁婉雪, 章正刚, 黄进初. 矿物红外光谱学[M]. 重庆: 重庆大学出版社, 1988: 104–111.
WEN Lu, LIANG Wan-xue, ZHANG Zheng-gang, HUANG Jing-chu. The infrared spectroscopy of minerals[M]. Chongqing: Chongqing University Press, 1988: 104–111.
- [17] 曹建尉, 李要辉, 徐 博, 梁开明. $\text{Na}_2\text{O-CaO-SiO}_2\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ 微晶玻璃制备及晶化行为的研究[J]. 硅酸盐通报, 2009, 28(z1): 14–18.
ZAO Jian-wei, LI Yao-hui, XU Bo, LIANG Kai-ming. Preparation and crystallization behavior of glass-ceramics[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2009, 28(z1): 14–18.
- [18] FOKIN V M, POTAPOV O V, ZANOTTO E D, SPIANDORELLO F M, UGOLKOV V L, PEVZNER B Z. Mutant crystals in $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2$ glasses[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2003, 331: 240–253.

(编辑 李艳红)