

DOI: 10.13957/j.cnki.tcx.2022.06.005

高硬度透明微晶玻璃的研究进展与应用

孔 勇¹, 肖卓豪¹, 程 灵¹, 葛舒天¹, 李秀英¹, 董洪波², 孔令兵¹

(1. 景德镇陶瓷大学, 江西 景德镇 333403; 2. 临沂大学, 山东 临沂 276005)

摘 要: 微晶玻璃是一种由基础玻璃经可控热处理而得到的具有一定晶相含量及部分残余玻璃相的新型材料, 与相同组成的陶瓷材料具有类似的显微结构, 但由于微晶玻璃在制备过程中很容易实现零气孔和全致密, 因而微晶玻璃可获得比陶瓷更为优异的综合性能。大部分微晶玻璃析晶后均为不透明状态, 通过控制晶体尺寸及含量, 或通过组成设计对析出晶体的折射率进行调节, 部分体系的微晶玻璃可实现半透明甚至高透明。由于透明微晶玻璃既具有玻璃在成型和光学性能方面的优势, 又具有陶瓷在机械性能和稳定性等方面的优点, 因而在军事、工业生产、生物技术、日常生活等领域得到了广泛的应用。系统介绍了微晶玻璃的透明机理、组成体系及制备工艺, 并对 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 、 $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 、 $\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 等体系透明微晶玻璃研究进展及应用现状进行了深入讨论。

关键词: 透明微晶玻璃; 高硬度; 透光率

中图分类号: TQ174.75

文献标志码: A

文章编号: 1000-2278(2022)06-0994-13

Research Progress and Application Status of High Hardness Transparent Glass-ceramics

KONG Yong¹, XIAO Zhuohao¹, CHENG Ling¹, GE Shutian¹, LI Xiuying¹, DONG Hongbo², KONG Lingbing¹

(1. Jingdezhen Ceramic University, Jingdezhen 333403, Jiangxi, China; 2. Linyi University, Linyi 276005, Shandong, China)

Abstract: Glass-ceramics consist of a certain content of crystalline phase in residual glass phase obtained from the glasses through controlled heat treatment. It has a similar microstructure with ceramic materials of the same composition. However, because glass-ceramics could have zero porosity and full density, they have superior properties than the conventional ceramics. Most glasses are opaque after crystallization. By controlling the crystal size and content or adjusting the refractive index of the precipitated crystals through composition design, glass-ceramics of some systems could have translucency or even high transparency. Transparent glass-ceramics are widely used in military, industrial production, biotechnology, daily life and other fields, because they have the advantages of both glass in molding and optical properties and ceramics in mechanical properties and stability. Transparent mechanism, composition system and preparation process of glass-ceramics are systematically introduced, while the research progress and application status of $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, $\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ and other transparent glass-ceramics are discussed in depth.

Key words: transparent glass-ceramics; high hardness; transmittance

0 引 言

氧化物玻璃具有光学透过率高、成型容易、

生产成本低廉等优势, 在高速列车、航空飞行器、船舰舷窗、高层建筑等应用领域得到了广泛的应用。随着 5G 时代的到来, 市场对于智能穿戴设

收稿日期: 2022-10-24。

修订日期: 2022-11-01。

基金项目: 国家自然科学基金(51962013, 52172070); 江西省科技厅项目(20192ACB20018, 20192ACB80004, 20201BBE51011, jxsq2019201036); 景德镇市科技项目(2021ZDGG006)。

通信联系人: 肖卓豪(1978-), 男, 博士, 教授;
董洪波(1972-), 男, 博士, 教授。

Received date: 2022-10-24.

Revised date: 2022-11-01.

Correspondent author: XIAO Zhuohao (1978-), Male, Ph.D., Professor; DONG Hongbo (1972-), Male, Ph.D., Professor.

E-mail: xiaozhuohao@126.com, donghbo@163.com

备用电子显示屏的需求与日俱增。然而, 常规的玻璃材料受限于非紧密排列的无规则网络结构, 对于以 $[\text{SiO}_4]$ 为主要结构单元的硅酸盐氧化物玻璃, 其显微硬度一般最大不超过石英玻璃(7.0 GPa)^[1]。因此, 面对自然界对硅酸盐玻璃最常见的摩擦对象石英砂(9.2 GPa)^[2], 玻璃表面被磨花甚至被磨损在理论上是不可避免的。如何进一步提高玻璃材料的表面硬度, 使得玻璃在具备高透明度的同时兼具优秀的耐磨损能力是玻璃科学研究的热点方向之一。尽管材料科学家已通过物理钢化、表面离子交换等化学钢化方法成功显著提高了玻璃的强度, 将普通氧化物玻璃的抗弯强度从 100 MPa 以下提高到了 400 MPa 以上^[3-4], 大幅度加强了其使用的安全性, 但在长期的研究过程中, 高光学透过率、高硬度的玻璃材料依然未能取得突破性进展。

通过热处理工艺使玻璃中原位析出微纳米晶体, 是实现玻璃硬度和耐磨能力提升的重要方法。早在 18 世纪法国化学家鲁米汝尔^[5]就开始对微晶玻璃进行研究, 直到 20 世纪 50 年代, 任职于康宁公司的 Stookey^[6]偶然间发现过高温处理后的感光玻璃具有比普通玻璃更高的机械强度、更低的气孔率以及更优良的电绝缘性, 此后, 微晶玻璃才开始被更多研究者关注。尽管微晶玻璃的各项性能普遍高于传统玻璃, 但大部分的微晶玻璃析晶后透明度显著降低, 从而使其应用范围大受受限。现有研究表明, 部分体系的微晶玻璃在经过可控热处理后, 可以兼具高光学透过率和高显微硬度, 甚至可以媲美透明陶瓷, 由于透明微晶玻璃在制备工艺和处理成本上相比透明陶瓷更具优势, 因而在透明装甲、通信设备、智能穿戴设备等对耐磨性和透明度有严格要求的领域得到了广泛应用。本研究对高硬度透明微晶玻璃的相关理论和制备工艺进行了较为深入的讨论, 对目前常见的高硬度透明微晶玻璃体系进行了系统分析, 并对透明微晶玻璃的发展趋势进行了展望。

1 理论背景

1.1 光学透过率

当光线照射在微晶玻璃上时, 其表面会发生折射和反射现象, 并且会在布满晶粒、玻璃相、晶界、杂质的内部发生光的散射和吸收行为。图 1 展示了光线透过微晶玻璃时可能出现的光

的折射、散射、吸收和透过。根据光学理论, 光线经过微晶玻璃后的透过率与入射光存在如下关系^[7]:

$$I_0 = I_R + I_A + I_T \quad (1)$$

$$T_\lambda = \frac{I_T}{I_0} \quad (2)$$

式中: I_0 为入射光强, I_R 为反射光强, I_A 为吸收光强, I_T 为透射光强, T_λ 为透光率。由此可见, 当反射和吸收光强减少时, 其透射光强就会增大, 且透光率与透射光强成正比, 即穿过微晶玻璃的透射光强度越大, 其透过率越高。对于微晶玻璃, 入射光的衰减主要来自于材料内部的吸收。从图 1 中可知, 微晶玻璃中大量微纳米晶体是导致其光学透过率低的主要原因, 由于每一个晶粒都会对入射光产生散射, 因而散射是影响微晶玻璃光学透过率的核心因素。

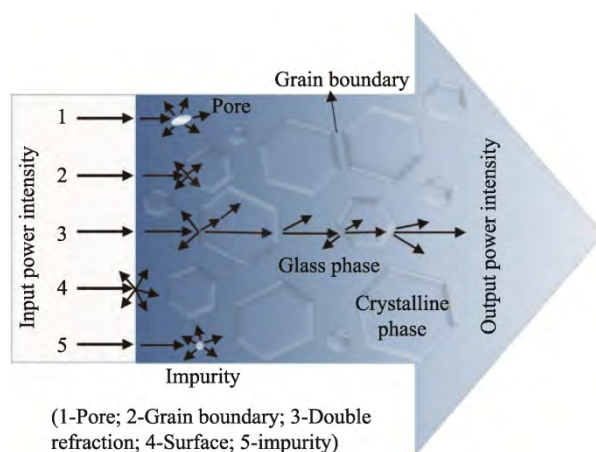


图 1 透明微晶玻璃可能的光散射源

Fig. 1 Possible light scattering sources of transparent glass-ceramics

根据 Rayleigh 散射理论, 散射作用的强弱可用散射截面来衡量, 微晶玻璃中由晶体散射引起的散射截面可表示为:

$$S = \frac{128\pi^5 d^6}{3\lambda^4} \left[\frac{(n_2/n_1)^2 - 1}{(n_2/n_1)^2 + 2} \right]^2 \quad (3)$$

式中: S 为散射体引起的散射截面, d 为散射体的直径, λ 为入射光波长, n_2 、 n_1 分别为散射体以及基体的折射率。由公式可以看出, 要减少由散射引起的光衰减, 要么减少晶粒尺寸, 要么缩小晶相与玻璃相之间的折射率差。研究表明保持微晶玻璃的透明性需确保晶粒尺寸小于入射波长的 1/10 以上, 理想的晶粒尺寸应当小于 30 nm^[8]。

此外,当 n_2/n_1 接近于 1 时,散射体引起的散射截面接近于零,此时微晶玻璃中的晶粒大小及含量对光学透过率的影响最低。因此,从理论上而言,要获得透明微晶玻璃材料,既可以通过精确控制晶粒尺寸来实现,也可以通过设计与调控析出晶体的折射率、缩小其与残留玻璃相之间的折射率差来实现。

1.2 硬度

在固体材料研究领域内,硬度可以理解作为一种固体材料为抵抗另一种固体深入其内部而不产生残余形变的能力,是衡量材料耐刮擦与耐磨损能力的重要指标,一般可用莫氏硬度、显微硬度、研磨硬度等方法来表示,通常使用维氏硬度来表征玻璃表面抵抗形变能力的大小。此方法是利用金刚石制作而成的正方椎体压头,以一定的负荷力在玻璃表面压入印痕,测得其印痕对角线长度,再根据式(4)计算硬度值^[9]:

$$HV = \frac{0.1891F}{L^2} \quad (4)$$

式中:HV 为维氏硬度,F 为试验力(N),L 为压痕对角线长度(mm)。

为方便计算,通常将硬度单位(Hv)通过式(5)转化为 GPa:

$$1 \text{ Hv} = 1 \text{ kgf} \cdot \text{mm}^{-2} \approx 9.8 \text{ N} \cdot \text{mm}^{-2} \approx 9.8 \times 10^{-3} \text{ GPa}$$

玻璃的硬度主要取决于其化学组成以及内部网络结构。一般来讲,网络形成体离子使玻璃硬度增加,而网络外体离子则会降低玻璃硬度,且硬度会随离子半径的减小和原子价的上升增加^[10]。此外,晶体的硬度本身要比玻璃高,所以通过合适的热处理制度使玻璃析出不同晶相的晶体,可以增加其硬度,进而达到提升耐磨性的目的。

2 微晶玻璃的制备及提升硬度的途径

2.1 熔融析晶法

最早的微晶玻璃是通过熔融析晶法制得,该方法具有处理过程可控、成分均匀、致密度高等优点而被沿用至今,成为现阶段制备高性能透明微晶玻璃的主要方法。在研究中,普遍采用的方式是以差热分析为指导,根据其吸放热效应引起的温度变化获得玻璃转变温度以及核化与晶化温度,进而确定与之配套的热处理制度。王少华等^[11]在保证透明度的情况下,通过熔融析晶法

制备了显微硬度为 7.3 GPa 的透明微晶玻璃釉料。Zhang 等^[12]通过熔融析晶法制备了以 P_2O_5 为成核剂的 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (LAS)系透明微晶玻璃,其硬度最高可达 8.8 GPa。

2.2 溶胶—凝胶法

溶胶—凝胶法(Sol-gel)是指将正硅酸乙酯或其他硅酸盐等原料与水、醇类充分混合,同时加入酸或碱性催化剂进行水解、缩合反应,得到稳定透明凝胶,再经干燥、烧结的一种材料制备工艺。通常用于制备形状各异的超导薄膜、高温超导纤维等^[13],相较于传统固体熔融法,其合成温度低、分子化学均匀性好,但由于该方法存在成本高、生产周期长且制备成品易收缩变形等缺陷而不宜在微晶玻璃领域进行大范围推广。

2.3 烧结法

烧结法是指将玻璃水淬后的颗粒在特定模具中成型后再置于高温下进行二次热处理,使玻璃碎粒软化、粘结并析晶而获得制品的方法。与熔融法相比,该方法制备成本低、周期短,但使用烧结法制备微晶玻璃时,由于玻璃碎粒具有大量高能量的表面,很容易为析晶提供成核位点,因而非常容易在其表面快速析晶并使晶粒异常长大,从而很难获得高透过率微晶玻璃。

2.4 离子交换

离子交换是目前较为成熟的一种化学强化工艺,指在玻璃的转变温度以下,熔盐中的大半径离子取代玻璃结构中小半径离子而发生“填充效应”^[14-15],并在玻璃表面产生压应力,最终实现玻璃增强的过程。如图 2 所示,将玻璃浸泡在 $\text{KNO}_3/\text{RbNO}_3$ 等液态熔盐中,在化学位梯度作用下熔盐中的 K^+ 或 Rb^+ 离子同玻璃表面的一价 Li^+ 或 Na^+ 进行离子交换,使玻璃的整体机械性能得以加强。一般而言,玻璃的强度在通过离子强化处理后可实现成倍提升,尽管显微硬度也有一定程度的提高,但提升幅度并不如强度显著。此外,对于微晶玻璃而言,由于在热处理过程中一价离子很容易迁移而进入晶格结构,其能量相比非晶态时相对较低,很难再与熔盐中的一价离子发生离子交换,所以增强效果不如玻璃材质明显。

有研究表明,对于微晶玻璃而言,对其进行离子交换工艺后,其表层晶体会遭到部分破坏甚至完全消失,即出现表面的非晶化现象^[17-19],这也是离子交换对微晶玻璃表面硬度提升幅度不大的原因之一。表 1 列举了几个不同体系微晶玻璃在经过离子交换前后显微硬度的变化情况。

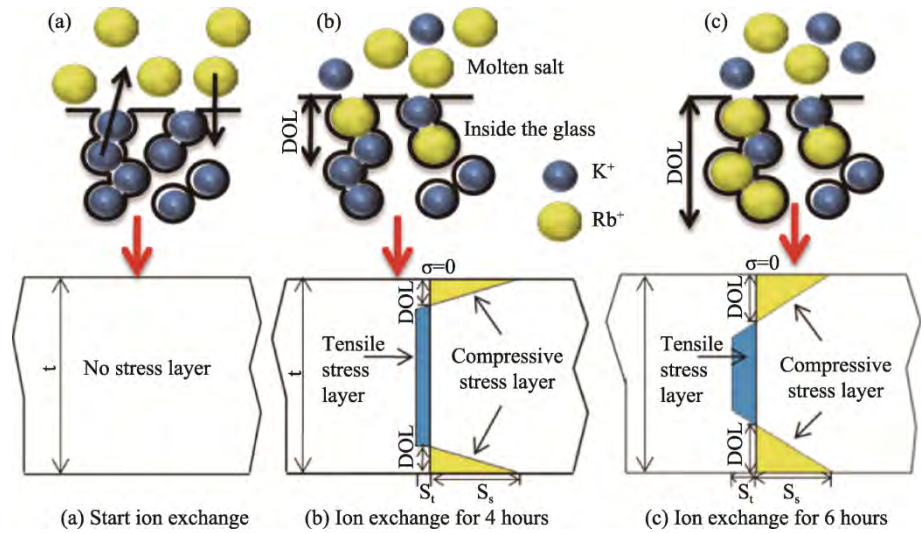


图 2 硝酸铷盐离子交换机理图^[16]
Fig. 2 Mechanism of ion exchange of rubidium nitrate^[16]

3 透明微晶玻璃的主要体系

理论上，只要控制好晶粒尺寸，并对晶相与残留玻璃相之间的折射率差进行合理调控，所有的微晶玻璃体系都可以获得高透过率。然而，很多玻璃在热处理过程中析晶速度过快，很难通过热处理工艺控制其晶体尺寸；此外，热处理过程中所析出晶体的折射率只能在较小的范围内进行调节，同时要求析出晶体的组成与残留玻璃相的组成尽可能一致，对于很多主晶相为非单一晶相的微晶玻璃体系而言，显然是难以做到的。当前研究较多的高硬度透明微晶玻璃体系主要有 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2(\text{LAS})$ 、 $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2(\text{MAS})$ 、

$\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2(\text{ZAS})$ 、 $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2(\text{NCS})$ 、 $\text{Y}-\text{Al}-\text{Si}-\text{O}-\text{N}(\text{ON})$ 、 $\text{Na}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2(\text{NMAS})$ 等，常见透明微晶玻璃组成体系及工艺参数与性能如表 2 所示。

3.1 LAS 体系透明微晶玻璃

早在 1961 年，Shigeo^[35]就以 ZrO_2 为晶核剂制备了膨胀系数小于 $0.9 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ LAS 系透明微晶玻璃。1971 年，Nicholas 等^[36]指出通过玻璃铁电相控制结晶可制备具有光电效应的透明微晶玻璃，但由于控制结晶时，不能有效对玻璃成分进行改变，故无法较好匹配玻璃与晶相之间的折射率。1973 年，Pirooz 等^[37]通过添加成核剂 TiO_2 、 ZrO_2 制备 LAS 系微晶玻璃，发现其表面压应力层的生成使热膨胀系数远低于玻璃，且抗弯强度达

表 1 微晶玻璃离子交换前后硬度值
Tab. 1 Hardness of the glass-ceramics before and after ion exchange

Glass-ceramic composition system	Main crystal phase	Molten salt used and treatment system	Hardness/GPa		Ref.
			Before ion-exchange	After ion-exchange	
$\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$	$\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$	95 wt.% NaNO_3 + 50 wt.% KNO_3 : 410 $^\circ\text{C}/6 \text{ h}$	7.78	8.87	[12]
$\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$	$\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$	RbNO_3 : 470 $^\circ\text{C}/4 \text{ h}$	5.71	6.40	[16]
$\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$	$\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$	NaNO_3 : 450 $^\circ\text{C}/6 \text{ h}$	6.87	7.45	[20]
$\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$	β -Quartz solid solution	KNO_3 : 420 $^\circ\text{C}/6 \text{ h}$	5.15	8.22	[21]
$\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Na}_2\text{O}$	NaAlSiO_4	KNO_3 : 450 $^\circ\text{C}/6 \text{ h}$	6.40	7.47	[22]
$\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$	MgAl_2O_4	KNO_3 : 450 $^\circ\text{C}/6 \text{ h}$	7.78	8.56	[23]
$\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Na}_2\text{O}$	NaAlSiO_4	KNO_3 : 460 $^\circ\text{C}/4 \text{ h}$	5.95	7.52	[24]
$\text{ZnO}_2-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Zn}_2\text{TiO}_4/\alpha\text{-Zn}_2\text{SiO}_4$	KNO_3 : 410 $^\circ\text{C}/4 \text{ h}$	6.60	7.80	[14]

表 2 常见透明微晶玻璃组成体系及参数
Tab. 2 Common transparent glass-ceramic composition system and parameters

Sys.	Hardness /GPa	Main crystal phase	Nucleation agent	Grain size/nm	Processing parameters
LAS	9.30 ^[25]	Spodumene	TiO ₂ , ZrO ₂ , P ₂ O ₅	—	Sintering: 1570 °C/4 h–1590 °C/2 h Heat treatment: 760 °C/2 h–860 °C/2 h
	8.87 ^[12]	Li ₂ Si ₂ O ₅	P ₂ O ₅ , ZrO ₂	32.94	Heat treatment: 570 °C/4 h–725 °C/1.5 h Chemical enhancement (NaNO ₃ + KNO ₃): 410 °C/6 h
	10.90 ^[26]	β-Quartz solid solution	ZrO ₂ , SnO ₂	43.00	Sintering: 1650 °C/3 h Annealing: 700 °C/2 h
MAS	8.10 ^[27]	α-Cordierite	—	5–10	Sintering: 1580 °C/2 h Annealing: 680 °C/2 h Heat treatment: 820 °C/10 h–1030 °C/6 h
	12.20 ^[28]	α-Cordierite	ZrO ₂	100–200	Sintering: 1590 °C/0.5 h–1628 °C/2 h Annealing: 820 °C
	9.30 ^[29]	MgAl ₂ O ₄	TiO ₂ , ZrO ₂	25.57 ± 3.00	Sintering: 1600 °C/2 h Annealing: 750 °C/2 h
ZAS	8.10 ^[14]	Zn ₂ TiO ₄ /α-Zn ₂ SiO ₄	TiO ₂ , ZrO ₂	10.60 ± 0.80	Sintering: 1620 °C/3 h Annealing: 650 °C/5 h Heat treatment: 780 °C/10 h Chemical enhancement: (NaNO ₃) 460 °C/4 h+ (KNO ₃) 460 °C/4 h
	8.76 ^[30]	ZnAl ₂ O ₄	TiO ₂	20–30	Sintering: 1650 °C/4 h Annealing: 500 °C/5 h Heat treatment: 973 °C/2 h–1074 °C/3 h
NCS	7.40 ^[31]	Na ₄ Ca ₄ (Si ₆ O ₁₈)	ZrO ₂	5000–7000	Sintering: 1550 °C/2.5 h Annealing: 550 °C/6 h Heat treatment: 600–900 °C/10 h
ON	9.20 ^[32]	Al ₆ O ₃ N ₄	—	< 1000	Sintering: 1520–1650 °C/2 h Heat treatment: 1000 °C/4 h+1350 °C/8 h Atmosphere: N ₂
	11.00 ^[33]	Mullite	—	5000	Sintering: 1600 °C/2 h Annealing: 900 °C/2 h Heat treatment: 950 °C/4 h+1300 °C/6 h Atmosphere: N ₂
	13.20 ^[34]	Si ₃ N ₄ /Y ₂ SiAlO ₅ N	—	5000	Sintering: 1800 °C/2 h Annealing: 1000 °C/1 h Atmosphere: N ₂
NMAS	7.78 ^[23]	MgAl ₂ O ₄	TiO ₂ , ZrO ₂	50–70	Sintering: 1550 °C/6 h Annealing: 650 °C/2 h Heat treatment: 650 °C/4 h–700 °C/2 h Chemical enhancement (KNO ₃): 500 °C/8 h

到 550 MPa, 大大提升了微晶玻璃的抗热冲击能力, 遗憾的是, 厚度较大时, 光的散射会使微晶玻璃发朦, 呈现半透明状态。1974 年, 我国第一次报道了 LAS 系微晶玻璃为基础的透明微晶玻璃^[38]被研制成功, 且同时具备传统玻璃的透明度及微晶玻璃的优良特性。1975 年, Norbert 等^[39]在 LAS 系微晶玻璃中添加稀土钕离子, 保证其透明度的同时, 提高了发光、诱导发射能力, 可用于微波激励器等激光制品。1981 年, 王曼莉等^[25]利用天然锂辉石为原料制得了以锂辉石、β-石英固溶体为主晶相的透明微晶玻璃, 天然原料中拥

有的多种高场强杂质离子使晶核数量不断增加, 从而使得晶体不易长大, 将粗大晶粒对微晶玻璃透明度的影响降到了最低。在合适的热处理条件下, 其抗折强度为 450 MPa, 硬度最高达 9.3 GPa。1984 年, 王曼莉等^[40]发现 Fe₂O₃ 在锂铝硅系统中掺杂会引起铁离子与固溶体之间的发生离子置换, 促进其晶核形成, 防止晶体的过度粗化, 使微晶玻璃能够保持良好的透明度。1995 年, 陈建华等^[41]通过设计成分组成研制出了主晶相为 β-石英的 LAS 系透明微晶玻璃, 在保证透明度大于 85% 的同时, 使热膨胀系数降低至 $(0 \pm 5) \times$

$10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ 以内。2008 年, 晶牛微晶集团^[42]首创浮法透明航天微晶玻璃制备工艺, 大大提升了透明微晶玻璃的耐磨性能。

2022 年, 周志强等^[43]以锂辉石为原料探究氧化铝含量变化对 LAS 微晶玻璃结构和性能的影响, 实验表明, 较高氧化铝含量可以生成细小晶粒, 从而获得更高的可见光透过率。同年, Zhang 等^[12]对主晶相为 $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$ 的锂铝硅酸盐透明微晶玻璃进行了化学强化, 其中, 图 3(a)、(b)展示了不同 P_2O_5 和 Na_2O 比例样品的透射光谱图, 透过率达 85% 以上, 且经过 6 h、410 $^{\circ}\text{C}$ 混合熔盐离子溶液离子交换后, 其硬度最高可达 8.87 GPa, 较强化前提升约 14%, 同时也证实离子交换并不会改变微晶玻璃的透明度^[14]。

发朦(Haze)现象, 即微晶玻璃虽然透明度较高, 但不够透彻, 会有种玻璃被蒙上薄纱的朦胧感。通过分析 XRD 发现, 发朦现象是由于 β -锂辉石固溶体晶粒长大, 达到可见光的长度, 进而发生了散射, 呈现出发朦现象^[44]。同时, 发朦样品的晶核剂含量较低, 核化后不能产生足够的晶核, 由此可见, 晶核剂的含量是影响微晶玻璃透明度的一个重要因素。

张金浩等^[26]研究的 SnO_2 逐步替代 ZrO_2 对 LAS 系微晶玻璃力学性能及透明度影响实验表明, SnO_2 过量产生的沉淀物可以促进结晶及晶粒细化, 其中晶粒细化是影响透明度的重要因素, 这与前期相关研究^[45]结果一致。当替代量为

0.8 mol% 时, 晶粒大小仅有 43 nm, 结晶度为 78%, 此时透明度达到最大值 84%, 弯曲强度为 96 MPa, 维氏硬度高达 10.9 GPa。

3.2 MAS 体系透明微晶玻璃

MAS 体系微晶玻璃是透明微晶玻璃领域中研究的热点之一, 其显著特点是表面具有很高的显微硬度和耐磨性。2015 年, 郝晓军等^[27]成功制备了以 α -堇青石为主晶相的 MAS 系透明微晶玻璃, 对其结晶过程分析后发现, 延长晶化时间有利于晶体尺寸和结晶度的增加, 但透光率也会随之降低。不同热处理样品如图 4(a)所示, 从样品(c)的 TEM 图如图 4(b)、(c)所示。从图中可看出, 微晶玻璃微观结构致密, 晶体尺寸小、结晶度较高, 微晶玻璃维氏硬度可达 8.1 GPa 光学透过率可到 80% 以上。2016 年, Sabrina 等^[28]发现, 改变 ZrO_2 含量也会引起 MAS 微晶玻璃力学性能的提升, 其制备的微晶玻璃维氏硬度值最高可达 12.2 GPa。随后, 黄江海等^[29]研究了各类成核剂以及热处理制度对 MAS 微晶玻璃结晶性能的影响, 结果表明, 单一 ZrO_2 添加时存在熔融温度较高的缺陷, 而加入 SnO_2 既有利于降低熔融温度, 也兼具诱导成核的作用, 且对微晶玻璃透明度的影响不大。选择此两者作为以 MgAl_2O_4 尖晶石为主晶相的 MAS 系微晶玻璃的成核剂, 通过熔融析晶技术成功制备了显微硬度为 9.3 GPa, 抗折强度为 170 MPa 的无色透明微晶玻璃。Leonardo 等^[46]

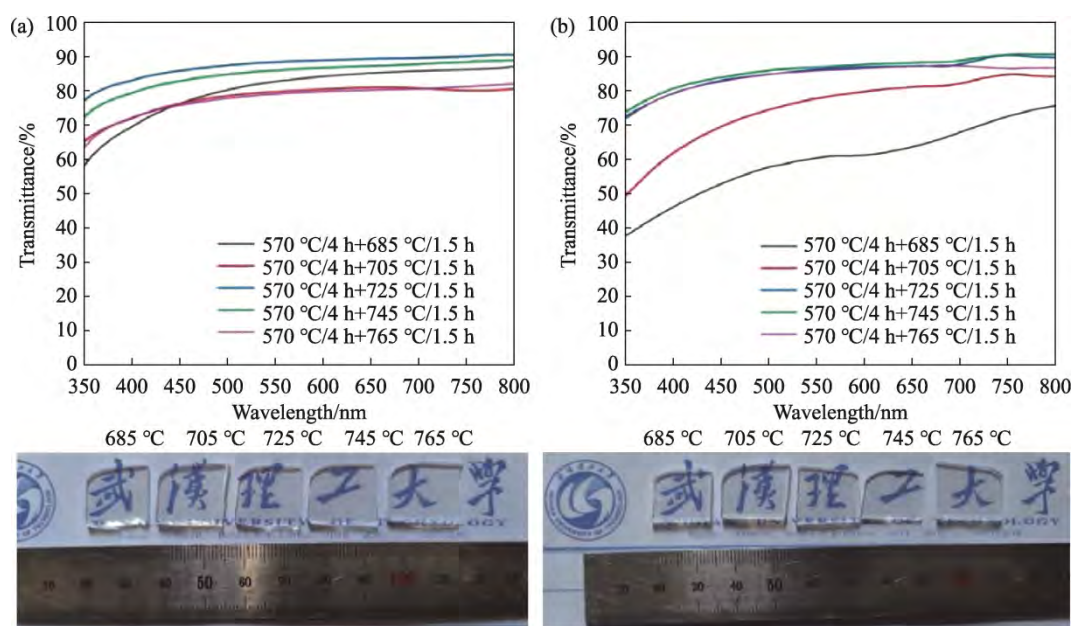


图 3 透明微晶玻璃(a)和(b)在不同结晶温度下的透射率曲线^[12]

Fig. 3 Transmittance curves of transparent glass ceramics (a), (b) at different crystallization temperatures^[12]

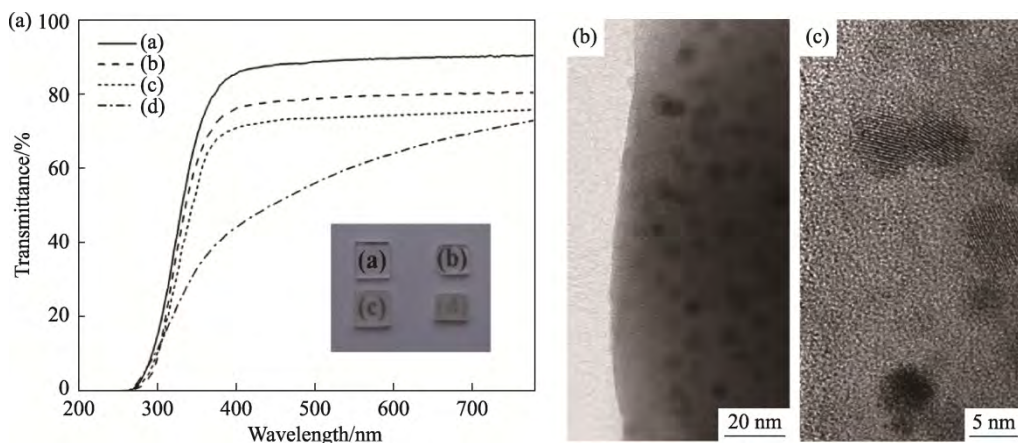


图 4 MAS 玻璃(a)与微晶玻璃(b~d)样品图、2 mm 透过率曲线及(c)样品 TEM 图^[27]
Fig. 4 Transmittance curves of MAS glass (A) and glass-ceramics (b-d) samples (2 mm in thickness).
(B, C) Representative TEM images^[27]

在前人研究的基础上通过精密热处理制度,成功制备了显微硬度最高达 10 GPa 的高硬度 MAS 系透明微晶玻璃。

3.3 ZAS 系透明微晶玻璃

基于 ZAS 系的透明微晶玻璃具备优异的热稳定性、光学及机械性能,可在光纤、传感器、激光器^[47]等结构中得到应用。2007 年,侯朝霞^[48]通过熔融法及两步热处理制备出主晶相为锌尖晶石、可见光区透过率为 87%且近红外光区为 92%的 ZAS 系透明微晶玻璃,运用体视学分析方法得出晶界宽度值越大、晶粒越小,光的散射损失越小,则光透过率越高的结论。2011 年,汤李缨等^[49]通过增加 ZnO 含量逐步取代体系中的 MgO 来探究其对微观结构与透光性能的影响,研究发现,ZnO 含量的增加,使晶粒更加细小均匀,提升了整体析晶度,且当 ZnO 含量为 2 wt.%时,粒径降低至 27 nm,其透过率大于 85%。2021 年,王思浩等^[14]利用 TiO₂ 诱导相分离,使锌铝硅酸盐玻璃析出具有高硬度的尖晶石晶相,并同钛的氧化物反应,形成了稳定的 Zn₂TiO₄ 晶相,该晶相的硬度为 10.3 GPa^[50],且热稳定性较高。图 5(a)展示了不同热处理样品及相应透过率曲线,其最高透过率接近 90%,图 5(b)则显示了不同热处理样品经纯 NaNO₃ 熔盐、纯 KNO₃ 熔盐及两步熔盐处理后的硬度变化趋势,使含有 Zn₂TiO₄/α-Zn₂SiO₄ 纳米晶的微晶玻璃在两步离子交换后的整体硬度由 7.4 GPa 提升至 8.1 GPa。在 ZAS 系微晶玻璃中,晶粒大小与结晶度同样存在着密切关系。2022 年,易兰林等^[30]利用热电耦合场可控主晶相晶粒大小和尺寸的这一特点,通过在结晶过程中施加电场,

使主晶相 ZnAl₂O₄ 晶粒的分布均匀,降低其团聚概率,从而减少过大晶粒形成,细化晶粒,达到提高透过率的目的。研究表明,在 3 h 的结晶时间内,未施加电场样品的透光率为 55%,维氏硬度为 7.83 GPa,而在 1200 V·cm⁻¹ 的电场强度下,获得了透光率为 76%、维氏硬度为 8.76 GPa 的透明微晶玻璃。

3.4 NCS 系透明微晶玻璃

钠钙硅体系的透明微晶玻璃具有高透明度、高析晶度的特点,同时由于其熔制温度相对较低,因而可以通过稀土离子掺杂实现优异的发光性能,可作为激光介质材料在大功率固体激光器、空间太阳能等应用领域。2008 年,Thiana 等^[51]根据玻璃基质与晶体组合物在结晶时的同步变化这一原理,制备出具有微米级大晶粒尺寸且结晶度高达 97%的 NCS 透明微晶玻璃,如图 6(a)、(d)、(e)所示。通过分析晶体形貌对透明度的影响,发现在保证两者折射率差异较小的前提下,立方状晶粒样品 4(b)的透过率为 85%,要比球状晶粒样品 4(c)高约 20%。Muniz 等^[52]以 CaF₂ 作晶核剂制备了主晶相为 CaF₂ 且晶粒尺寸为 20 nm 的 NCS 透明微晶玻璃,拥有超过 90%的优异透过率,这与其玻璃相和 CaF₂ 晶体的折射率几乎一致是分不开的。2016 年,Wang 等^[53]探究了不同 Nd³⁺ 浓度及结晶度对 NCS 透明微晶玻璃激光性能的影响,发现结晶度为 85%时微晶玻璃的光散射最低,透过率依然可以达到 85%,同时减少了能量的消耗,有利于激光的稳定输出。2021 年,Chen 等^[31]探究了 ZrO₂ 对 NCS 系透明微晶玻璃结晶行为及硬度的影响,发现随 ZrO₂ 含量的增加,在相同热处理条件下,样品硬度值由 6.98 GPa 提升

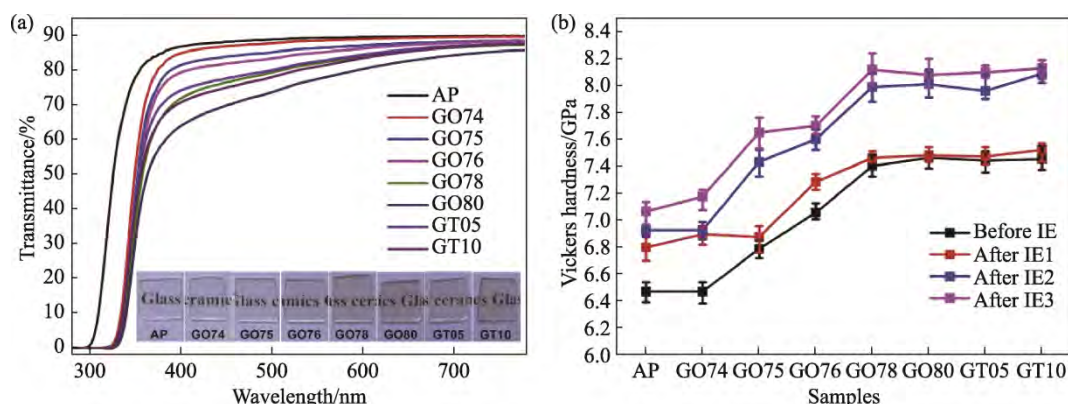


图 5 ZAS 系纳米晶尖晶石透明微晶玻璃不同热处理样品透射率曲线(a)和离子交换前后样品维氏硬度趋势图(b)^[14]
Fig. 5 Transmittance curves (a) and Vickers hardness curves (b) of the ZAS nano-spinel transparent glass-ceramics after heat treatment at different conditions^[14]

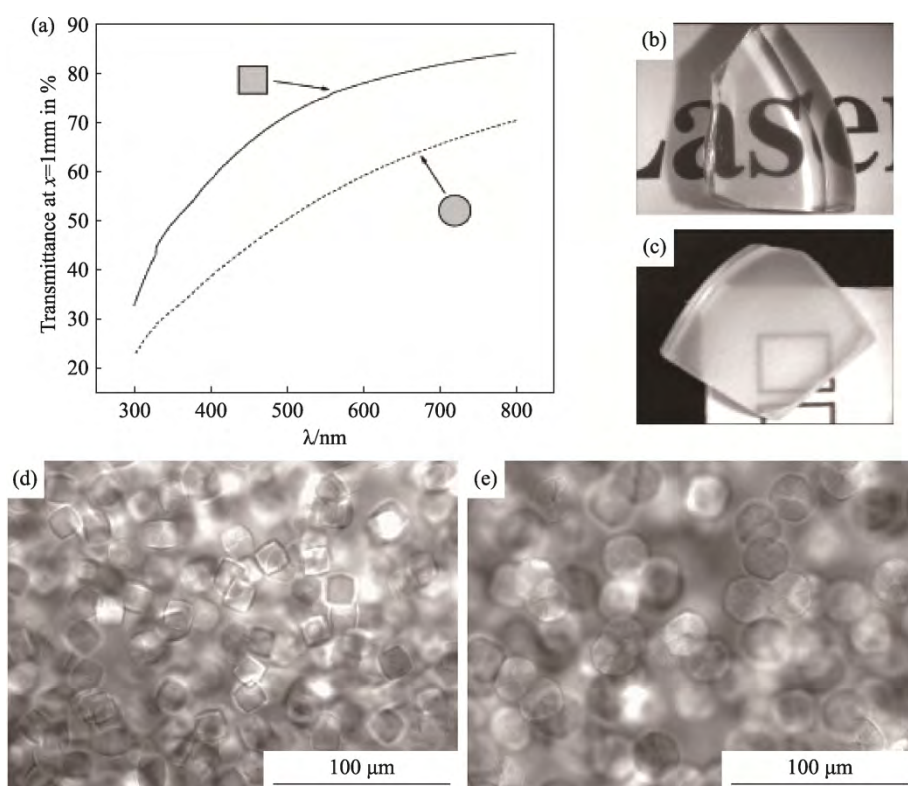


图 6 高结晶度硅酸钙钠透明微晶玻璃不同晶体形状样品透射率光谱(a)、具有立方状(b)和球状(c)晶体的样品图及其光学显微图(d)、(e)^[51]

Fig. 6 High crystallinity sodium calcium silicate transparent glass-ceramics with different crystal shapes^[51]: (a) transmittance spectra, (b) sample diagrams with cubic crystals, (c) spherical crystals and (d), (e) optical microscopy

至 7.40 GPa; 且随热处理温度的升高, 不同 ZrO_2 含量样品的硬度均有一定程度的增加。尽管 NCS 体系微晶玻璃的显微硬度可以通过各种掺杂及热处理工艺的优化实现一定程度的提升, 但是由于该体系所析出的主晶相本身显微硬度低, 因此很难获得高硬度的透明微晶玻璃材料。

3.5 氧氮微晶玻璃

氧氮微晶玻璃最大特点是硬度非常高, 在透明装甲中可得到实际应用, 但在可见光区的透过

率不是太高, 呈现灰白色或浅黑色的半透明状。1996 年, Vomacka 等^[54]通过高温 X 射线衍射法对热处理过程中的样品进行连续扫描, 以此来监测氮氧玻璃中 $Y_3Al_5O_{12}$ 的结晶行为, 结果表明, 在不同温度下可生成不同种类的晶体, 其中在 1000 °C 处理 6 h 后的样品硬度为 10.39 GPa, 且呈透明状。2013 年, 罗志伟等^[32]在硅酸盐玻璃中引入氮原子, 进行适当热处理后, 获得了主晶相为 $Al_6O_3N_4$ 半透明氧氮微晶玻璃, 研究发现, 显微

硬度、断裂韧性的增加同残余玻璃相中氮的富集有着紧密联系,当氮含量为 30 mol%时,其硬度为 9.2 GPa,抗折强度为 129 MPa。同年,罗志伟等^[55]又将 F 引入 Y-Si-Al-O-N 体系,通过设计合适的阳离子比探究了氧氮微晶玻璃的性能随氟和氮含量变化的规律。研究表明,虽然一定 F 含量的增加,有助于微晶玻璃的析晶,但显微硬度以及抗折强度却呈下降趋势;一定 N 含量的增加,有利于抗折强度的增加,但显微硬度却未见明显变化。制得了主晶相为 $Y_2Si_2O_7$ 的微晶玻璃,其硬度为 8.8 GPa,抗折强度为 196 MPa。2014 年,瞿高等^[33]通过在原有 Y-Al-Si-O-N 基础上引入 6 mol% ZrO_2 ,获得了主晶相为长条状莫来石的半透明微晶玻璃,将硬度提升至 11 GPa,此时的氮含量为 18 mol%。Sainz 等^[34]讨论了 Al/Si 比和氮含量对于微晶玻璃性能的影响,发现较低的 Al/Si 比以及适当的高氮含量有利于硬度的提升,制备出的硬度为 13.2 GPa 白色半透明氧氮微晶玻璃,可作为保护涂层用于金属部件中。

4 高硬度透明微晶玻璃的应用

由于透明微晶玻璃既具有玻璃在成型和光学性能方面的优势,又具有陶瓷在机械性能和稳定性等方面的优点,因而兼具玻璃和陶瓷材料的应用潜力,同时在透明装甲、穿戴设备、移动通信等领域具有其独特的性能优势。随着众多高硬度透明微晶玻璃体系和种类的不断被研发,其必将在工业生产和生活的各个方面得到越来越广泛的应用。

4.1 透明装甲

透明装甲是位于车(机)身前方或侧方便于人员观测以及进行防御的重要光学窗口,要求能够抵御单次或多次子弹冲击,且同时具备较高的光学透明度,不仅在军事领域,在私人安全、商业运输等领域也同样扮演着越来越重要的作用。传统装甲窗口由多层玻璃及聚合物层构成,生产成本高且质量大,严重影响移动速度,新材料的设计和应用将在一定程度上解决这类问题。2009 年,王雄高^[56]指出 AREVA 公司生产的一种具有和陶瓷相似特性的低成本微晶玻璃经加工塑型后可在装甲窗口中得到应用。2012 年,Grubicic 等^[57]报道了一种较新的透明装甲系统结构,如图 7 所示,该结构由钝化弹头的打击层(微晶玻璃或玻璃)、吸收能量的中间层(玻璃或聚甲基丙烯酸甲

酯)以及收容散弹的内衬层(聚碳酸酯)组成,其中透明微晶玻璃的应用,不仅使打击层具备良好的光学透明度,且较高的硬度特性提升了耐刮擦以及整体的子弹钝化等抗冲击能力,使装甲设备在极为苛刻的环境条件下仍具备优良的视野及安全性能。2014 年,瞿高等^[33]制备了可在透明装甲中应用的氧氮透明微晶玻璃,其硬度可达 11 GPa。2017 年,Benitez 等^[58]同样指出,块状微晶玻璃熔制温度低、易加工,可替代多晶铝酸镁尖晶石(PMAS),应用在打击层中,承受高能量的弹道冲击载荷。

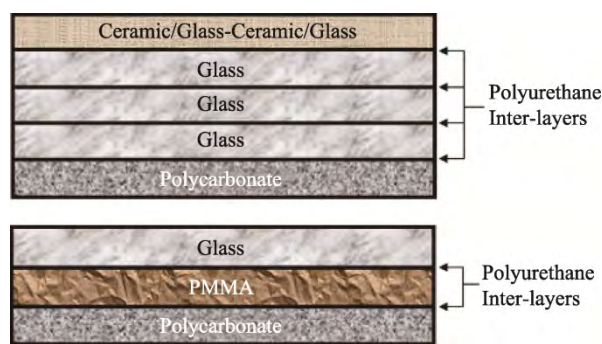


图 7 复合透明装甲结构示意图^[57]
Fig. 7 Structures of composite transparent armors^[57]

4.2 移动设备

以手机为代表的众多移动设备是互联网传递信息的主要载体,频繁接触使用导致设备外层盖板极易出现磨损或裂纹现象。图 8(a)为当前主流手机的内部结构,为确保触摸屏的可靠性和精度以及显示的细腻度,要求盖板玻璃不仅具有高的光学透过率同时必须具有高的耐刮擦能力。当前主流手机用盖板多为高铝硅系玻璃^[59],这类玻璃透明度高,能够耐受较高温差,通过强化处理后已足够满足普通应用场景的要求。然而,为满足个性化的市场需求以及更为极端的使用条件,制备更薄、更轻、更耐磨的高透明盖板玻璃已成为众多研究者的目标。部分研究已经制备出了具有高耐磨和抗刮擦特性的透明微晶玻璃,但由于制作工艺复杂、成本较高,目前只在少部分高端电子设备上得到应用,未涉及到大众群体。Pinckney 等^[60]将以尖晶石固溶体为主晶相的透明微晶玻璃应用在计算机显示屏玻璃基板的半导体薄膜上,使得设备化学耐久性得到大幅提升,延长了使用寿命。2022 年,华为技术有限公司发布的 Mate 50 系列手机,搭载了主晶相为硅酸锂的 LAS 系微晶盖板玻璃^[61-62],如图 8(b)所示。由于采用

复杂工艺对透明微晶玻璃进行了强化,大幅提升了屏幕抵抗裂纹扩展的能力。据报道^[63],该盖板微晶玻璃能够承受约 320 N 的重物压力,整机耐摔性能提升近 10 倍。

4.3 牙科应用

牙科修复用微晶玻璃因其制备成本低、透明度可调、着色简单、可加工性及生物相容性优异而逐渐取代传统金属及陶瓷等材料,成为该领域最具发展潜力的材料之一,其中,二硅酸锂微晶玻璃已形成了系列商业化产品。当前牙科用商业化二硅酸锂系列微晶玻璃产品中,最具成效的是义获嘉伟瓦登特公司(Ivoclar-Vivadent)的 IPS 系列产品 and 美国登士柏公司(Dentsply)的 Celtra Degu 产品,两者在国际微晶玻璃义齿材料领域的市场占有率超过 80%。义获嘉公司早在 1990 年就推出了第一代基于二硅酸锂微晶玻璃的产品 IPS·Empress,其弯曲强度约为 160 MPa ~ 180 MPa,由于强度低其应用受限;其后,通过各种添加剂技术和工艺优化对材料的微观结构进行精细控制,充分利用棒状 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 晶体的互锁结构来提升材料性能,于 1998 年推出其第二代产

品 IPS·Empress 2,弯曲强度可达到 350 MPa,断裂韧性为 $3.14 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$;随后,在精确控制晶相与非晶相的基础上,于 2005 年推出了 IPS e·max Press 产品,材料中 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 晶相的体积含量为 70%,其弯曲强度达到了 400 MPa。材料研究人员对二硅酸锂微晶玻璃已开展了系统深入的研究,获得了很多有意义的规律和结论。2008 年,王富等^[64]通过分析不同热处理条件对二硅酸锂微晶玻璃结构的影响,指出晶化温度的提升有助于使二硅酸锂晶体转变为棒状晶体,形成互锁结构,促使其抗折强度提升至 300 MPa。2014 年, Maria 等^[65]兼顾美观以及机械性能,制备了强度为 400 MPa,且与天然牙齿外观和功能相近的 LAS 系半透明微晶玻璃。2015 年, Peng 等^[66]将 70%二硅酸锂晶体嵌入玻璃基质中,增强了牙冠的半透明性,实现了强度为 400 MPa、维氏硬度为 5.9 GPa 二硅酸锂微晶玻璃材料的制备,大大提升了耐用性及美观度。2017 年,白杨^[67]制备了透光率最高 52%、弯曲强度最高 455 MPa、断裂韧性最高为 $2.98 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 的二硅酸锂微晶玻璃(见图 9),由于具有较好的光学透过率及优异的可加工性,

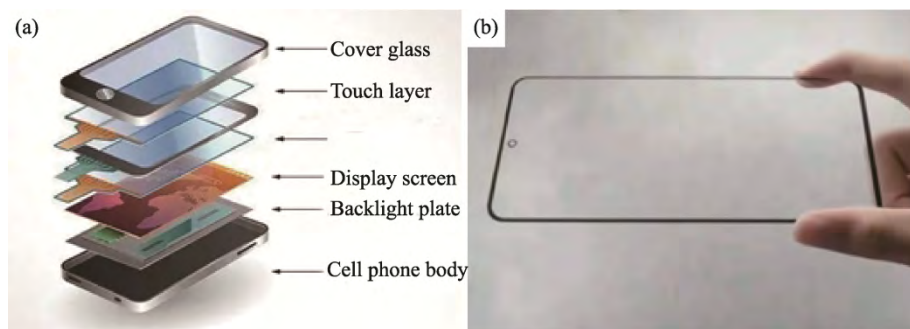


图 8 手机屏幕结构(a)和 HUAWEI Mate 50 手机微晶玻璃盖板(b) ^[63]
Fig. 8 Mobile screen structure (a) and HUAWEI Mate 50 mobile glass ceramic cover (b) ^[63]



图 9 硅酸锂微晶玻璃光学照片^[67]: (a) 切削前的硅酸锂微晶玻璃; (b) CAD/CAM 切削的硅酸锂微晶玻璃单冠;
(c) CAD/CAM 切削的硅酸锂微晶玻璃二元桥牙冠

Fig. 9 Optical photos of lithium silicate glass-ceramics ^[67]: (a) lithium silicate glass ceramics before cutting, (b) single crown of lithium silicate glass ceramics cut by CAD/CAM and (c) CAD/CAM cut lithium silicate glass ceramics two unit bridge crown

满足了部分牙科修复领域对于透光率以及力学性能的要求,拓展了其在牙科上的应用。2021 年, Viviane 等^[68]利用 P_2O_5 诱导生成主晶相为 Li_2SiO_3 的 LAS 系半透明微晶玻璃,通过控制晶体尺寸在 50 nm 之内,实现了抗折强度为 (350 ± 40) MPa,显微硬度为 8.7 GPa 的二硅酸锂微晶玻璃的制备。

5 结语与展望

到目前为止,尽管存在一定数量可被查阅的高硬度透明微晶玻璃相关的研究成果,但这依然不能满足市场的实际应用需求。制约其发展的原因首先是因为对析出晶体尺寸的实际调控效果与理论依然存在较大差距,使得高析晶度高透过率微晶玻璃的制备较难,而低析晶度又无法保证微晶玻璃的耐磨性能,因而除个别组成体系外,目前大部分微晶玻璃的透明度与显微硬度依然很难完美兼顾;其次是通过调控析出晶体与残留玻璃相的折射率差以降低微晶玻璃的散射截面的方法尽管理论上可行,但是如何确保对晶体折射率改性的掺杂离子顺利进入晶格结构而不进入残留玻璃相中,目前依然缺乏相关的理论指导;第三是透明微晶玻璃的制备对原材料的要求比较严格,由于天然矿物原料中或多或少存在着色离子等杂质而导致微晶玻璃材料呈现不可预期的颜色,因此,目前所制备的透明微晶玻璃大多使用分析纯或化学纯原料,成本较高。

参考文献:

- [1] KURKJIAN C R, KAMMLOTT G K. Indentation behaviour of soda-lime glass, fused silica, and single-crystal quartz at liquid nitrogen temperature [J]. Journal of the American Ceramic Society, 1995, 78(3): 737–744.
- [2] WANG H P, CAO Q, PENG Q, et al. Atomistic Study of Mechanical Behaviors of Carbon Honeycombs [J]. Nanomaterials, 2019, 9(1): 109.
- [3] SUN H, SHÖDEMANN S, DUGNANI R. Characterization of shallow stress-profiles in chemically strengthened soda-lime glass [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2019, 510: 130–142.
- [4] MACRELLI G. Chemically strengthened glass by ion exchange: Strength evaluation [J]. International Journal of Applied Glass Science, 2018, 9(2): 156–166.
- [5] HÖLAND W, BEALL G H. Glass-Ceramic Technology, Third Edition [M]. New Jersey: John Wiley & Sons, 2019.
- [6] MCMILAN P W. 微晶玻璃[M]. 王仞千,译. 北京: 中国建筑工业出版社, 1988.
- [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(13): 38–43, 53. ZHANG C J, XIAO Z H, LU A X. Materials Reports, 2009, 23(13): 38–43, 53.
- [8] GEORGE H B, LINDA R P. Nanophase glass-ceramics [J]. Journal of American Ceramic Society, 1999, 82(1): 5–16.
- [9] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. GB/T 4340.1-2009, 金属维氏硬度试验 第 1 部分: 试验方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.
- [10] 赵彦钊, 殷海荣. 玻璃工艺学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.
- [11] WANG S H, LI X N, WANG C, et al. Anorthite-based transparent glass-ceramic glaze for ceramic tiles: Preparation and crystallization mechanism [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2022, 42(3): 1132–1140.
- [12] ZHANG T H, ZHANG Z M, HAN J J, et al. The structure and properties of chemical strengthened transparent lithium disilicate glass ceramics with various P_2O_5 contents [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2022, 588: 121626.
- [13] 王焯, 李晨, 徐博. 溶胶—凝胶法的基本原理、发展及应用现状[J]. 化学工业与工程, 2009, 26(3): 273–277. WANG J, LI C, XU B. Chemical Industry and Engineering, 2009, 26(3): 273–277.
- [14] GUO Y L, WANG J, RUAN J, et al. Microstructure and ion-exchange properties of glass-ceramics containing $ZnAl_2O_4$ and β -quartz solid solution nanocrystals [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2021, 41(10): 5331–5340.
- [15] LI X C, MENG M, LI D, et al. Strengthening and toughening of a multi-component lithium disilicate glass-ceramic by ion-exchange [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2020, 40(13): 4635–4646.
- [16] SHAN Z J, LIU J X, LIU M, et al. Surface strengthening of lithium disilicate glass-ceramic by ion-exchange using Rb, Cs nitrates [J]. Ceramics International, 2018, 44(11): 12466–12471.
- [17] ŁACZKA K, CHOLEWA K K, ŚRODA M, et al. Glass-ceramics of LAS ($Li_2O-Al_2O_3-SiO_2$) system enhanced by ion-exchange in KNO_3 salt bath [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2015, 428: 90–97.
- [18] REDKOV A V, LIPOVSKII A A, TAGANTSEV D K. Micro-Raman spectroscopy study of glass-ceramics with gradient of volume fraction of crystalline phase [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2016, 99(8): 2485–2492.

- 2558–2560.
- [19] BEALL G H, COMTE M, DEJNEKA M J, et al. Ion-exchange in glass-ceramics [J]. *Frontiers in Materials*, 2016, 3: 41.
- [20] ZHENG W H, GAO Z P, HUANG M, et al. Chemical strengthening of lithium aluminosilicate glass-ceramic with different crystallinity [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2022, 598: 121940.
- [21] LU J W, WANG H F, ZHU J J, et al. Preparation and characterization of high-strength glass-ceramics via ion-exchange method [J]. *Materials*, 2021, 14(19): 5477.
- [22] 元田委, 袁坚, 郑伟宏, 等. 碱金属氧化物引入量对 $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 微晶玻璃结构及其化学增强效果的影响[J]. *硅酸盐通报*, 2019, 38(5): 1522–1526, 1555.
- YUAN T W, YUAN J, ZHENG W H, et al. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2019, 38(5): 1522–1526, 1555.
- [23] 周颖. 掺 ZrO_2 微晶玻璃的制备与性能研究[D]. 武汉理工大学, 2018.
- [24] GUO Y L, LIU C, WANG J, et al. Effect of ZrO_2 crystallization on ion exchange properties in aluminosilicate glass [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2020, 40(5): 2179–2184.
- [25] 王曼莉, 诸培南, 孙淑文, 等. 用天然锂辉石制备透明微晶玻璃的研究[J]. *玻璃与搪瓷*, 1981(3): 1–8.
- WANG M L, ZHU P N, SUN S W, et al. *Glass Enamel & Ophthalmic Optics*, 1981(3): 1–8.
- [26] ZHANG J H, HUANG J H, YU Y J, et al. Effect of substitution of ZrO_2 by SnO_2 on crystallization and properties of environment-friendly $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system (LAS) glass-ceramics [J]. *Ceramics International*, 2022, 48(15): 21396–21402.
- [27] HAO X J, HU X L, LUO Z W, et al. Preparation and properties of transparent cordierite-based glass-ceramics with high crystallinity [J]. *Ceramics International*, 2015, 41(10): 14130–14136.
- [28] SEIDEL S, DITTMER M, WISNIEWSKI W, et al. Effect of the ZrO_2 concentration on the crystallization behavior and the mechanical properties of high-strength $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glass-ceramics [J]. *Journal of Materials Science*, 2017, 52(4): 1955–1968.
- [29] HUANG J H, ZHANG J H, YU Y J, et al. Transparent $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glass-ceramics prepared with ZrO_2 and SnO_2 as nucleating agents [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2022, 588: 121585.
- [30] YI L L, ZHANG R X, KONG F H, et al. Refinement of ZnAl_2O_4 crystal in $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glass-ceramics by application of thermoelectric coupling field [J]. *Ceramics International*, 2022, 48(10): 14618–14625.
- [31] CHEN B X, HAN N, CAO X, et al. Microstructure and crystallization properties of $\text{Na}_2\text{O-CaO-SiO}_2$ glass system with different ZrO_2 content [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2021, 573: 121137.
- [32] 罗志伟. 稀土掺杂氧氮玻璃及其微晶玻璃的制备、表征与性能[D]. 中南大学, 2013.
- [33] 瞿高. Y-Al-Si-O-N 基氧氮玻璃及其微晶玻璃的制备与性能[D]. 中南大学, 2014.
- [34] SAINZ M A, MIRANZO P, OSENDI M I. Sintering behaviour and properties of YAlSiO and YAlSiON glass-ceramics [J]. *Ceramics International*, 2011, 37(5): 1485–1492.
- [35] SHIGEO K. Transparent crystalline glass: 3241985 [P]. 1966-5-22.
- [36] BORRELLI N F, LAYTON M M. Dielectric and optical properties of transparent ferroelectric glass-ceramic systems [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1971, 6(3): 197–212.
- [37] PIROOZ P. Method of forming transparent glass ceramic with compression layer: 3854919 [P]. 1974-12-17.
- [38] 透明微晶玻璃组. $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系透明微晶玻璃的试制[J]. *无机材料学报*, 1974(1): 27–36.
- TRANSPARENT GLASS CERAMICS GROUP. *Journal of Inorganic Materials*, 1974(1): 27–36.
- [39] NORBERT N. Transparent glass-ceramic laserable articles containing neodymium: 3928229 [P]. 1975-12-23.
- [40] 王曼莉, 郎·斯蒂文斯, 彼德·诺特. 掺铁透明微晶玻璃的显微结构和晶体化行为[J]. *玻璃与搪瓷*, 1984(3): 1–9.
- WANG M L, STEVENS R, KNOTT P. *Glass Enamel & Ophthalmic Optics*, 1984(3): 1–9.
- [41] 陈建华. 超低膨胀锂铝硅透明微晶玻璃组成的研究[J]. *盐城工业专科学校学报*, 1995, 8(2): 6–10, 25.
- CHEN J H. *Journal of Yancheng College of Technology*, 1995, 8(2): 6–10, 25.
- [42] 李延生. 晶牛首发浮法透明航天微晶玻璃[N]. *中国企业报*, 2008-12-02(04).
- [43] ZHOU Z Q, HE F, SHI M J, et al. Influences of Al_2O_3 content on crystallization and physical properties of LAS glass-ceramics prepared from spodumene [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2022, 576: 121256.
- [44] 陈建华, 孙方明. 锂铝硅透明微晶玻璃的发朦现象研究[J]. *玻璃与搪瓷*, 1995(6): 1–4.
- CHEN J M, SUN F M. *Glass Enamel & Ophthalmic Optics*, 1995(6): 1–4.
- [45] GHASEMZADEH M, NEMATI A, BAGHSHAHI S. Effects of nucleation agents on the preparation of transparent glass-ceramics [J]. *Journal of the European*

- Ceramic Society, 2012, 32(11): 2989–2994.
- [46] SANT'ANA GALLO L, CÉLARIÉ F, BETTINI J, et al. Fracture toughness and hardness of transparent $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glass-ceramics [J]. *Ceramics International*, 2022, 48(7): 9906–9917.
- [47] SIROTA M, GALUN E, GOLDSHTEIN A, et al. Glass ceramics for laser systems: 7507683 [P]. 2009-3-24.
- [48] 侯朝霞. 锌铝硅透明微晶玻璃的体视学研究[J]. *硅酸盐学报*, 2007(6): 760–764.
- HOU Z X. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2007(6): 760–764.
- [49] 汤李缨, 王静, 程金树, 等. ZnO 对 $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 微晶玻璃结构与透光性能的影响[J]. *硅酸盐学报*, 2011, 39(1): 147–151.
- TANG L Y, WANG J, CHENG J S, et al. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2011, 39(1): 147–151.
- [50] PERFLER L, KAHLENBERG V, JAKOPIC G, et al. Thermal expansion, mechanical and optical properties of gallium and aluminum substituted Zn_2TiO_4 spinels [J]. *Materials Research Bulletin*, 2017, 95: 367–379.
- [51] 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): 1721–1730.
- [52] MUNIZ R F, SOARES V O, MONTAGNINI G H, et al. Thermal, optical and structural properties of relatively depolymerized sodium calcium silicate glass and glass-ceramic containing CaF_2 [J]. *Ceramics International*, 2021, 47(17): 24966–24972.
- [53] WANG S M, KUANG F H, YE Q, et al. Laser properties of Nd_2O_3 doped $\text{Na}_2\text{O-CaO-SiO}_2$ transparent glass-ceramics for space solar energy [J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2016, 32(6): 583–586.
- [54] VOMACKA P, BABUSHKIN O. Crystallization of $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ from an oxynitride glass monitored by high-temperature X-ray diffractometry [J]. *Journal of European Ceramic Society*, 1996, 16(11): 1263–1269.
- [55] 罗志伟, 卢安贤, 瞿高, 等. Y-Al-Si-O-N-F 氧氟氮微晶玻璃的显微结构与力学性能[J]. *中国有色金属学报*, 2013, 23(4): 1099–1106.
- LUO Z W, LU A X, QU G, et al. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2013, 23(4): 1099–1106.
- [56] 王雄高. 透明装甲材料[J]. *国外坦克*, 2009(5): 44–51.
- WANG X G. *Foreign Tank*, 2009(5): 44–51.
- [57] GRUJICIC M, BELL W C, PANDURANGAN B. Design and material selection guidelines and strategies for transparent armor systems [J]. *Materials & Design*, 2012, 34: 808–819.
- [58] BENITEZ T, GÓMEZ S Y, DE OLIVEIRA A P N, et al. Transparent ceramic and glass-ceramic materials for armor applications [J]. *Ceramics International*, 2017, 43(16): 13031–13046.
- [59] 夏文宝, 姜宏, 鲁鹏. 触摸屏盖板玻璃的发展及应用前景[J]. *玻璃与搪瓷*, 2014, 42(1): 37–42, 32.
- XIA W B, JIANG H, LU P. *Glass Enamel & Ophthalmic Optics*, 2014, 42(1): 37–42, 32.
- [60] PINCKNEY L R. Transparent, high strain point spinel glass-ceramics [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1999, 255(2/3): 171–177.
- [61] 原保平, 于天来, 聂小兵. 微晶玻璃、微晶玻璃制品及其制造方法: ZL202011440450.4 [P]. 2021-03-09.
- [62] 凤凰网. 华为公开“透明微晶玻璃制备方法”专利, 抗摔、抗压、耐划[EB/OL]. <https://tech.ifeng.com/c/84T3wvyLPYf>, 2021-03-09.
- [63] 新浪网. 华为 Mate50 “巅峰相见” 昆仑玻璃 “坚若磐石” [EB/OL]. <https://news.sina.com.cn/sx/2022-09-07/detail-imqqsmrn8100982.shtml>, 2022-09-07.
- [64] 王富, 陈吉华, 高静. 晶化热处理对新型牙科玻璃陶瓷微观结构和性能的影响[J]. *功能材料*, 2009, 40(3): 455–458.
- WANG F, CHEN J H, GAO J. *Journal of Functional Materials*, 2009, 40(3): 455–458.
- [65] LACZKA M, LACZKA K, CHOLEWA K K, et al. Mechanical properties of a lithium disilicate strengthened lithium aluminosilicate glass-ceramic [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2014, 97(2): 361–364.
- [66] PENG Z X, RAHMAN M I A, ZHANG Y, et al. Wear behavior of pressable lithium disilicate glass ceramic [J]. *Journal of biomedical materials research. Part B, Applied biomaterials*, 2016, 104(5): 968–978.
- [67] 白杨. 高透性牙科二硅酸锂微晶玻璃的设计与开发[D]. *中国科学院大学*, 2017.
- [68] SOARES V O, SERBENA F C, OLIVEIRA G S, et al. Highly translucent nanostructured glass-ceramic [J]. *Ceramics International*, 2021, 47(4): 4707–4714.

(编辑 梁华银)