

DOI: 10.13957/j.cnki.tcx.2023.02.005

## 云母微晶玻璃的切削性能评价及其强度提升研究

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

(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:** 微晶玻璃是由特定组成的基础玻璃进行热处理得到具有致密微晶相和玻璃相的多晶复合材料, 大量微小晶体和玻璃相赋予微晶玻璃特殊性能和优异的力学性能, 因而微晶玻璃比玻璃材料具备更加优异的综合性能。其中, 云母微晶玻璃除拥有一般微晶玻璃具有的优异性能, 还具有独特的可切削特点, 使其在生物医学、航天工程、化工及电子器件等领域得到了广泛的应用。先介绍了云母微晶玻璃结构组成、分类及制备工艺, 并归纳了云母微晶玻璃切削性测试方法; 然后, 对云母微晶玻璃强度提升方法进行了阐述说明; 最后, 对云母微晶玻璃的发展趋势进行了总结。

**关键词:** 可切削微晶玻璃; 云母微晶玻璃; 可切削性; 力学性能

中图分类号: TQ174.75

文献标志码: A

文章编号: 1000-2278(2023)02-0247-12

## Evaluation of Machinability and Strength Enhancement of Mica Glass Ceramics

GE Shutian<sup>1</sup>, XIAO Zhuohao<sup>1</sup>, CHENG Ling<sup>1</sup>, KONG Yong<sup>1</sup>, LI Xiuying<sup>1</sup>,  
DONG Hongbo<sup>2</sup>, KONG Lingbing<sup>1</sup>

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

**Abstract:** Micrystalline glass is a kind of polycrystalline composite material, with dense micrystalline phase and glass phase derived from specific basic glass through heat treatment. A large number of tiny crystals and glass phase endows micrystalline glass with excellent mechanical strength and other special properties, as compared with glasses. Among them, mica glass-ceramics not only have excellent properties common to ordinary glass-ceramics, but also have unique machinable characteristics, so that they have been widely used in biomedical, aerospace engineering, chemical and electronic devices and so on. The structure composition, classification and preparation technology of mica glass-ceramics are systematically introduced, while the machinability test methods of mica glass-ceramics are summarized and the strength improvement methods of mica glass-ceramics are described. Finally, the development trend of mica glass-ceramics is discussed.

**Key words:** machinable glass ceramics; mica glass ceramics; machinability; mechanical properties

### 0 引 言

微晶玻璃又称玻璃陶瓷(Glass-ceramics)是由适当玻璃原料熔炼后经过热处理控制结晶而制成的由微小晶体和玻璃相所组成的一种无孔隙的复

合材料, 其显微结构、性能和生产方法与普通玻璃和陶瓷既有差别但又集中了这两者的优点。微晶玻璃具有很多优良性能, 如优异的电学、力学、光学和热力学等, 它的膨胀系数变化范围大、机械强度高、化学稳定性和热稳定性好、使用温度高及

收稿日期: 2023-01-08。

修订日期: 2023-02-14。

基金项目: 国家自然科学基金(52172070, 51962013); 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。

Received date: 2023-01-08.

Revised date: 2023-02-14.

Correspondent author: XIAO Zhuohao (1978-), Male, Ph.D., Professor.

E-mail: xiaozhuohao@126.com

坚硬耐磨等。因此微晶玻璃在国防、航空、建筑、电子、光学、化工、机械及生活等领域作为结构材料、技术材料、光学材料、电绝缘材料等获得广泛应用。其中,可切削微晶玻璃不仅具有一般微晶玻璃的优越性能,还有良好的可切削特性,扩展了微晶玻璃的应用领域。20世纪70年代, Hench 等<sup>[1]</sup>成功制备出可切削微晶玻璃,同年, Grossman 等<sup>[2]</sup>也成功地制备出  $K_2O-MgF_2-MgO-SiO_2$  微晶玻璃,其用部分氧化铝取代氧化镁,在 1100 °C 下进行晶化处理,制得含氟云母微晶体的可切削微晶玻璃 (Macor),两者均可用普通机加工工具进行切削、打磨等,为可切削微晶玻璃奠定了基础。

研究表明,可切削微晶玻璃之所以具有优异的可切削性,源于其云母晶体优良的基面解理特性和层间较弱的交叉结合,所以也称为云母微晶玻璃。云母微晶玻璃是由片状或针状云母晶体和玻璃相形成的复相材料,具有电学性能优异、耐高温、抗热震性好、化学稳定性高、密度小、耐磨损、不导电、不导磁以及可切削性和生物相容性优异等优点。目前,可切削微晶玻璃已在生物医学、航空、电子产品、精密仪器、工业工程等领域实现了广泛应用,尤其是在高端科技领域,如精密电绝缘体、真空引线、微波型部件的窗口、场离子显微镜的样品支架、地震仪的筒管、伽马射线望远镜的框架和航天飞机上的边界保持器等特殊领域具有不可替代的作用。

本文从云母微晶玻璃的结构与分类入手,深入分析了其可切削性原理,对当前常见可切削微晶玻璃的组成特点和制备工艺进行了详细的介绍,并总结了热压增强、 $ZrO_2$  增强和纤维增强等对可切削微晶玻璃增强的途径。

## 1 结构与分类

### 1.1 云母晶体结构

云母相晶体类型主要有氟金云母相 ( $KMg_3AlSi_3O_{10}F_2$ ,  $NaMg_3AlSi_3O_{10}F_2$ ,  $Ca_{0.5}Mg_3AlSi_3O_{10}F_2$ ,  $Ba_{0.5}Mg_3AlSi_3O_{10}F_2$ )、四硅云母 ( $KMg_{2.5}Si_4O_{10}F_2$ ) 和锂云母  $\{(Na,K)(Li,Al)_3[(Al,Si)_4O_{10}](OH,F)_2\}$  等 3 种<sup>[3]</sup>。其中,氟金云母相微晶玻璃是最早研发成功的可切削微晶玻璃,也是大部分工业应用中使用最广泛的微晶玻璃。图 1 为氟金云母<sup>[4]</sup>和四硅云母<sup>[5]</sup>、锂云母的晶体结构图。通过该结构图可以看出,这三种晶体结构双层面都是通过钾离子沿着  $c$  轴方向链接在一起。其中,氟金云母和四硅云母的双层之

间由镁和氟离子相连,而锂云母的双层之间由镁和锂离子相连;双层和双层之间都由钾离子链接;四硅云母相比氟金云母相少了铝离子,其中的平面网全由  $[SiO_4]$  四面体组成,氟金云母相中部分  $[SiO_4]$  四面体被  $[AlO_4]$  代替,故氟金云母相也称“三硅云母”。从图中可以了解到,虽然三种云母晶体的组成成分略微不同,但是整体都是层状结构,且层间均由钾离子链接。而这种云母相结构中(001)晶面结合力薄弱,成为良好的解理面,在外力作用下,晶体中发生的裂纹易在多个晶片中扩展,这样有利于抑制裂纹的扩展,使其在进行切削时不发生破裂,从而具有优异的可切削性。

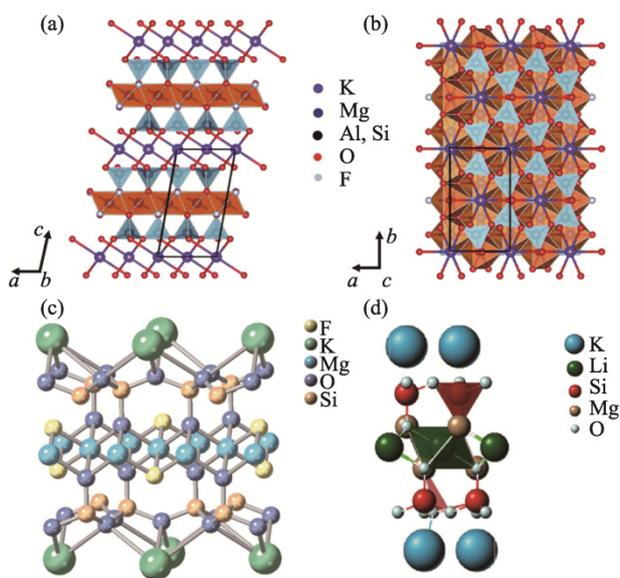


图 1 氟金云母(a)~(b)<sup>[4]</sup>和四硅云母(c)<sup>[5]</sup>、锂云母(d)的晶体结构图

Fig. 1 Crystal structures of different mica: (a)–(b) fluorophore mica<sup>[4]</sup>, (c) tetrasil mica<sup>[5]</sup> and (d) lithium mica

### 1.2 云母微晶玻璃的分类

近年来,研究者在上述三种晶体类型的基础上,研发出多种云母微晶玻璃,在玻璃组成、析晶机理和性能方面,取得一定的发展。以下将介绍几种典型云母微晶玻璃。

#### 1.2.1 氟金云母微晶玻璃

氟金云母微晶玻璃是第一个发明成功的可切削微晶玻璃,其主要成分为  $SiO_2$ 、 $MgO$ 、 $F$ 、 $Al_2O_3$ 、 $B_2O_3$ 、 $K_2O$ ,此成分的基础玻璃易析出氟金云母相,具有良好的可切削性。与天然云母相比,氟金云母微晶玻璃具备许多优异的性能,如可耐 1200 °C 以上的高温,电阻率比天然云母高约 1000 倍,并且其电绝缘性好、高温下真空放气极低,以及耐酸碱、透明、可分割和富有弹性,是电机、

电器、电子、航空等现代工业和高技术的重要非金属绝缘材料。正是有这些优异的性能,使研发者不断在其基础上,通过改变其配方和制备工艺,研发出不同类型的微晶玻璃,使可切削微晶玻璃的应用越来越广泛。

### 1.2.2 钡云母微晶玻璃

钡云母微晶玻璃中有两种钡云母晶体:金云母型钡云母( $Ba_{0.5}Mg_3AlSi_3O_{10}F_2$ )和钡镁脆云母( $BaMg_3Al_2Si_3O_{10}F_2$ ),云母微晶玻璃由于云母晶体(001)晶面的层间离子键合强度较弱,决定了该类型微晶玻璃不容易获得高的机械强度。乔冠军等<sup>[6]</sup>研究发现,通过改变钡云母微晶玻璃的晶相,可以显著提高其机械性能,特别是抗压强度可得到大幅度提升,如表 1<sup>[6]</sup>。

Uno 等<sup>[24]</sup>也研究发现,在钡云母微晶玻璃中加入磷灰石,可抑制钡云母晶粒的生长;不加磷灰石的玻璃,在冷却的时候更易于析晶,使得晶粒粗大。当磷灰石含量超过 10 wt.% 的时候,即可抑制钡云母晶体的析出。通过磷灰石的添加,Uno 等获得了抗弯曲强度最高为 350 MPa 的云母微晶玻璃,相比较传统的可切削微晶玻璃,强度

得到了较大提升,通过对样品进行 SEM 和 TEM 显微结构分析,发现样品中钡云母晶体十分细小并且交错程度较高,这可能是强度提高的原因。

氧化铝含量对钡云母晶体的析出影响也有显著影响。Henry 等<sup>[8-9]</sup>研究发现,在  $8SiO_2-yAl_2O_3-4MgO-2MgF_2-BaO$  体系中,当  $y=1.5$  时,玻璃经热处理后析出的块状钡云母晶体非常细小;当  $y>1.75$  时,析出晶相转变为钡镁脆云母相,形态为细小的羽毛状,不易交错;而当  $y>2$  时,同时析出富铝硅的堇青石、莫来石和钡长石相等多种类相。可见,高含量氧化铝的钡云母微晶玻璃中,由于杂相多,其云母晶体不易形成交错的卡片状组织,很难获得良好的可切削性;因此,钡云母微晶玻璃中低含量氧化铝,是使其获得良好可切削性的前提。

Maiti 等<sup>[10]</sup>发现钡含量对云母微晶玻璃的物相和力学性能也有显著影响,如表 2 所示。当碳酸钡含量为 12 wt.% 时,微晶玻璃的主相为钡云母相和氟金云母相;当碳酸钡含量为 20 wt.% 时,主晶相为钡云母、顽辉石和铝硅酸钡,并随着钡含量的增加,析晶后微晶玻璃的显微硬度值逐渐升高,可加工性参数逐渐降低。

表 1 不同晶相的钡云母微晶玻璃性能<sup>[6]</sup>  
Tab. 1 Properties of barium mica glass with different crystal phases<sup>[6]</sup>

Crystalline phases	Knoop-hardness/ ( $kg \cdot mm^{-1}$ )	Bending-strength/ MPa	Fracture-toughness/ ( $MPa \cdot m^{1/2}$ )	Machinability
Ba-mica	386	117	2.16	Good
Ba-mica,enstatite	324	168	2.30	Good
Ba-mica,cordierite	373	229	2.74	Good
Ba-mica,enstatite and tricalcium phosphate	296	129	2.74	Very good

表 2 不同碳酸钡含量的云母微晶玻璃性能<sup>[10]</sup>  
Tab. 2 Properties of mica glass-ceramics with different contents of barium carbonate<sup>[10]</sup>

BaCO <sub>3</sub> wt.%	Crystallization temperatures/ °C	Principal crystalline phase	Machinability/m	Vickers hardness/(Hv)
0%	800	KF	0.145	425
	900	KF, E	0.170	380
	1000	KF, E	0.210	365
	1100	KF, E	0.250	325
12%	800	BF, KF, B	0.075	485
	900	BF, KF, B, H	0.100	450
	1000	BF, KF, H, E	0.150	415
	1100	BF, KF, H, E	0.210	360
20%	800	BF, B, E	0.040	510
	900	BF, B, E	0.070	475
	1000	BF, B, E	0.125	430
	1100	BF, B, E	0.170	385

(KF: potassium fluorophlogopite. BF: barium fluorophlogopite. M: mullite. E: enstatite. B: barium aluminium silicate. H: alpha-hexacelsian)

### 1.2.3 钙云母微晶玻璃

钙云母是一种氟金云母型云母，它是由钙离子置换钾离子而得到，化学分子式为  $\text{Ca}_{0.5}\text{Mg}_3\text{Si}_3\text{-AlO}_{10}\text{F}_2$ 。由于钙云母微晶玻璃的稳定性极强，因此。此微晶玻璃较易用熔融法制得，但在热处理时，经常只是表面析晶而整体析晶程度较低<sup>[11]</sup>。之所以会出现难以整体析晶的情况，是因为氧化钙的含量过多，降低了玻璃的不混溶趋势，晶核形成较为困难<sup>[12]</sup>。通过在组成中加入少量的  $\text{K}_2\text{O}$  或  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、减少  $\text{CaO}$  或  $\text{SiO}_2$  的量，可有利于钙云母的析出<sup>[13-14]</sup>。

添加成核剂也可以促使钙云母晶体生成。Uno 等<sup>[15]</sup>制备了成核剂  $\text{ZrO}_2$  含量为 8.25 wt.% 的钙云母微晶玻璃，具有良好的可切削性，其强度最高可达到 500 MPa，是目前报道的抗弯强度最高的可切削微晶玻璃。显微结构分析发现，氧化锆相分散在钙云母晶体之间，是该材料具有优异性能的原因<sup>[3]</sup>。李红等<sup>[16]</sup>所制备的  $\text{ZrO}_2$  钙云母微晶玻璃，其抗弯强度可达 235 MPa，分析认为是由于  $\text{ZrO}_2$  的相变，实现了对微晶玻璃材料的增强和增韧。

### 1.2.4 锂云母微晶玻璃

锂云母( $\text{LiMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}\text{F}_2$ )微晶玻璃制备非常困难，因为  $\text{Li}^+$  离子太小，无法进入 12 配位的云

母晶体层间位置，并置换  $\text{K}^+$  离子形成这种锂云母，所以锂云母微晶玻璃中锂云母多为氟金云母固溶体( $\text{LiKMg}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$ )<sup>[17-18]</sup>。Henry 等<sup>[9]</sup>指出，当微晶玻璃经过热处理析晶出氟金云母相后，随着氧化锂的含量随着增加，导致锂辉石逐渐析出，但是如果使用更多的氧化锂代替氟金云母中的氧化镁， $\text{Li}^+$  和  $\text{Si}^{4+}$  离子会双重置换  $\text{Mg}^{2+}$  和  $\text{Al}^{3+}$  而得到金云母型锂云母。方平安等<sup>[17]</sup>以天然锂云母为主要原理，辅以氢氧化铝和硝酸钾等，制备云母微晶玻璃，发现在 700 °C 热处理时出现云母晶体；热处理温度升高至 750 °C 时生成  $\beta$ -锂辉石，继续升高温度至 850 °C ~ 950 °C 时，锂辉石与玻璃相产生反应，转变成云母类固溶体；当热处理温度升至 950 °C 以上时，云母晶体逐渐长大，可获得锂云母为主相的微晶玻璃。Denry 等<sup>[19]</sup>发现不同的添加剂对锂云母微晶玻璃的析晶和显微结构产生显著影响，如图 2 所示。通过对比  $\text{CaF}_2$ 、 $\text{AlPO}_4$ 、 $\text{ZrO}_2$  等不同成核剂的作用效果，发现  $\text{CaF}_2$  能够促进微晶玻璃中锂云母晶体( $\text{KLiMg}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$ )的生长，较大的云母晶体有利于抑制微晶玻璃的裂纹扩展；而磷酸铝的添加尽管不能促进云母晶体的生长，但可以显著提高晶体的成核，并降低基础玻璃的转变温度和析晶温度。

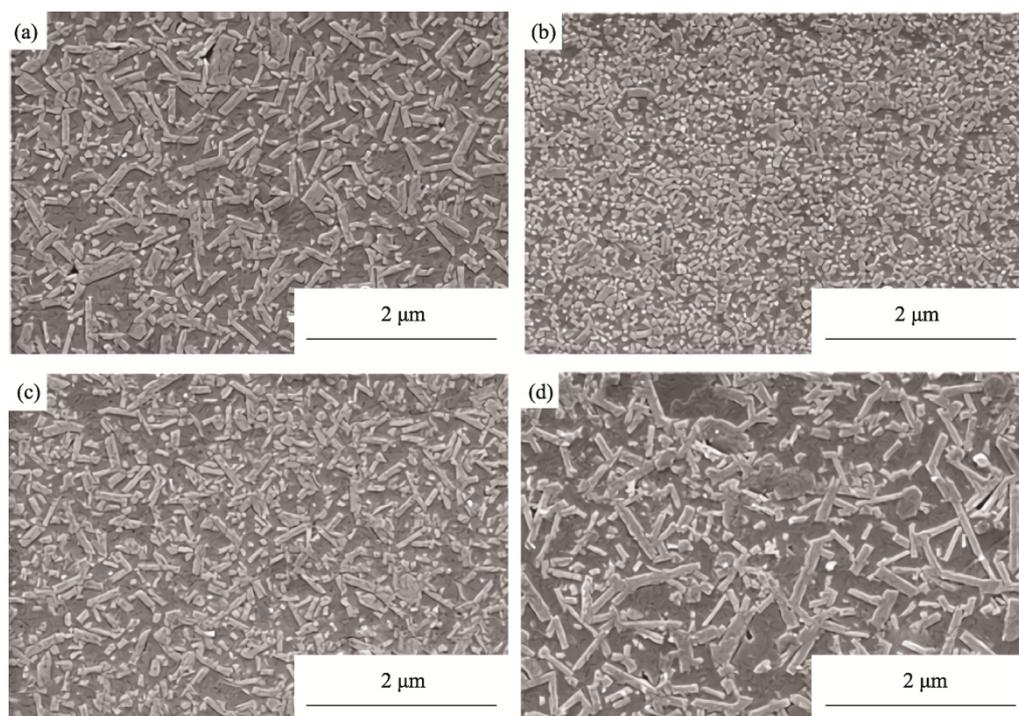


图 2 不同添加剂条件下  $\text{Li}_2\text{O-K}_2\text{O-SiO}_2\text{-MgO-F}$  的 SEM 图<sup>[20]</sup>: (a) 原始玻璃; (b) 1%  $\text{AlPO}_4$ ; (c) 1%  $\text{ZrO}_2$ ; (d) 2%  $\text{CaF}_2$   
Fig. 2 SEM images of  $\text{Li}_2\text{O-K}_2\text{O-SiO}_2\text{-MgO-F}$  with different additives<sup>[20]</sup>: (a) reference glass, (b) 1%  $\text{AlPO}_4$ , (c) 1%  $\text{ZrO}_2$  and (d) 2%  $\text{CaF}_2$

Taruta 等<sup>[20]</sup>在制备  $\text{Li}(1+x)\text{Mg}_3\text{AlSi}_3(1+x)\text{O}_{10}\text{F}_2$  微晶玻璃的过程中, 为了促进锂云母晶体的大量形成, 添加了 5.1 wt.% 的  $\text{MgF}_2$ , 获得了晶体直径小于 50 nm 具有互锁微结构的透明锂云母微晶玻璃。

### 1.2.5 复合相云母微晶玻璃

复合相云母微晶玻璃是指通过调整配方组成或可控热处理, 使得微晶玻璃获得云母晶相之外的第二相, 从而提升微晶玻璃的综合性能。为了更有效控制第二相的生成, 通常在云母微晶玻璃的基础上, 添加第二相形成材料, 以便有效得到所需复合相, 如掺杂钾长石、锂辉石、堇青石、尖晶石等。

张临安等<sup>[21]</sup>以钾长石为原料, 采用熔融晶化法制备了白榴石, 并掺入氟金云母玻璃中进行烧结, 当掺杂量为 50 wt.% 时, 抗折强度提高了一倍, 效果显著。王永志等<sup>[22]</sup>通过调节锂辉石晶相的含量及热处理制度, 得到  $\beta$ -锂辉石/云母微晶玻璃, 当  $\beta$ -锂辉石引入量在 40 wt.% 左右时, 微晶玻璃具有良好的可切削性、低热膨胀和高强度;  $\beta$ -锂辉石含量超过 50 wt.% 后, 就不再具有良好的可切削性。

Taruta 等<sup>[23]</sup>在云母基玻璃中加入堇青石相配比  $\text{MgO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  和一定量的  $\text{SiO}_2$ <sup>[23]</sup>, 制备出堇青石/云母微晶玻璃, 强度随着云母基玻璃的含量增加而提高, 当含量达到 40 wt.% 时, 强度达到最高, 并且可加工性也良好, 但硬度降低。同时, 发现在未加云母玻璃和加 40 wt.% 云母玻璃的样品中, 后者热处理产生堇青石相的温度更低, 说明云母玻璃的加入, 促使了堇青石相的析出。Taruta 等<sup>[24]</sup>又通过在云母基玻璃中添加  $\text{MgO}$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  发现, 其与加入堇青石相的微晶玻璃相似, 产生尖晶石相的温度降低, 使其在更低的温度就能析出尖晶石相。后面用同样的方法<sup>[25]</sup>, 制备出了氟金云母/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  微晶玻璃, 析出了大量云母晶体, 具有一定的可切削性, 抗弯强度与氧化铝陶瓷相当, 在 400 MPa ~ 500 MPa 之间。

## 2 微晶玻璃的可切削性评价

微晶玻璃的可切削性是指在常温可以使用普通的工具和机械加工设备等对微晶玻璃进行切削加工的能力, 通过传统的加工手段如刨、磨、钻、锯等都可以实现对微晶玻璃的加工而获得具有一定形状的精密切件, 这是其他微晶玻璃不具备的独特性能<sup>[26]</sup>。微晶玻璃的这种可切削性, 是当裂纹扩展到邻近的晶体时, 通过偏转一定角度再在

其结合力较弱的结构面间进行扩展, 由于裂纹在扩展过程中形成了大面积的新界面而降低了裂纹扩展的动力, 同时裂纹在晶界处的偏转改变了裂纹前进的方向, 所以微晶玻璃在进行切削时并不会发生破裂, 从而展示出良好的可切削性<sup>[27]</sup>。云母微晶玻璃的可切削性受晶体的交错程度、体积分数和晶体组织结构等因素影响。一般来说, 晶体的交错程度越高、体积分数越大, 其可切削性越好<sup>[28]</sup>。有研究指出, 云母晶体在微晶玻璃中的体积分数至少达到 1/3, 才能赋予微晶玻璃良好的可切削性<sup>[29]</sup>。

云母微晶玻璃中的晶体结构有许多种类, 常见的有“纸牌屋”结构、“卷心菜”结构、针状结构、片状结构、棍棒状结构等<sup>[9, 30-33]</sup>, 如图 3 所示。图 3(a)是典型的纸牌屋结构, 由大量约 1  $\mu\text{m}$  ~ 2  $\mu\text{m}$  厚度的纸牌状晶体互相交错而成, 从其更微观的结构 [见图 3(b)]可以看出, 这种晶体是由一层层约 50 nm 的“纸片”叠加而形成的。图 3(c)的卷心菜结构, 由大量弯曲“叶子”组成, 其中, 单个“叶子”宽约 200 nm, 这些“叶子”彼此交叉叠加在一起, 层状结构更加明显。这两种具有大量层状结构并交错成形的晶体结构, 正是云母微晶玻璃典型的形态, 并且这种大块层状结构的晶体, 具有足够的效果来防止裂纹的产生和扩展<sup>[34]</sup>, 以达到良好的可切削性。

对于微晶玻璃的可切削性测试, 当前的方法主要有硬度测试、脆性测试、钻孔测试、切削测试及 CAD/CAM 测试等, 其测试方法和原理如表 3 所示。硬度测试的方法是, 先测试出维氏硬度值  $H_v$ , 由公式转换为 GPa 单位:  $H_v(\text{GPa}) = (9.81/1000) \times H_v$ , 再代入公式求得切削性能  $\mu_1$  和可加工性参数  $m$ :  $\mu_1 = H_v 2.25$ ,  $m = 0.643 H_v \sim 0.122 H_v$ <sup>[35]</sup>, 较高的  $m$  值和较低的  $\mu_1$  值, 则表明具有优异的可切削性<sup>[36]</sup>。或通过测试脆性参数, 进行判断可切削性: 脆性参数  $B = H_v / K_{ic}$  (维氏硬度与断裂韧性的比值) 来预测云母基玻璃陶瓷的可切削性, 一般认为  $B$  值越小可切削性能越好,  $B$  值至少要小于  $4.3 \mu\text{m}^{-1/2}$  才具有良好的可切削性<sup>[3]</sup>。

很多研究者也会使用钻孔测试来检验可切削性, 在一定时间内, 以钻孔的深度作为评价标准, 每一个样品均采用新钻头, 钻孔周围未能出现可视裂纹, 加工过程中未出现崩裂现象<sup>[37-39]</sup>。但是每个实验者使用的钻头和对材料在尺寸、质量上, 又不相同, 相互之间缺乏对比性。表 3 是几种典型的可切削微晶玻璃及其在不同钻孔条件下的钻孔速度。

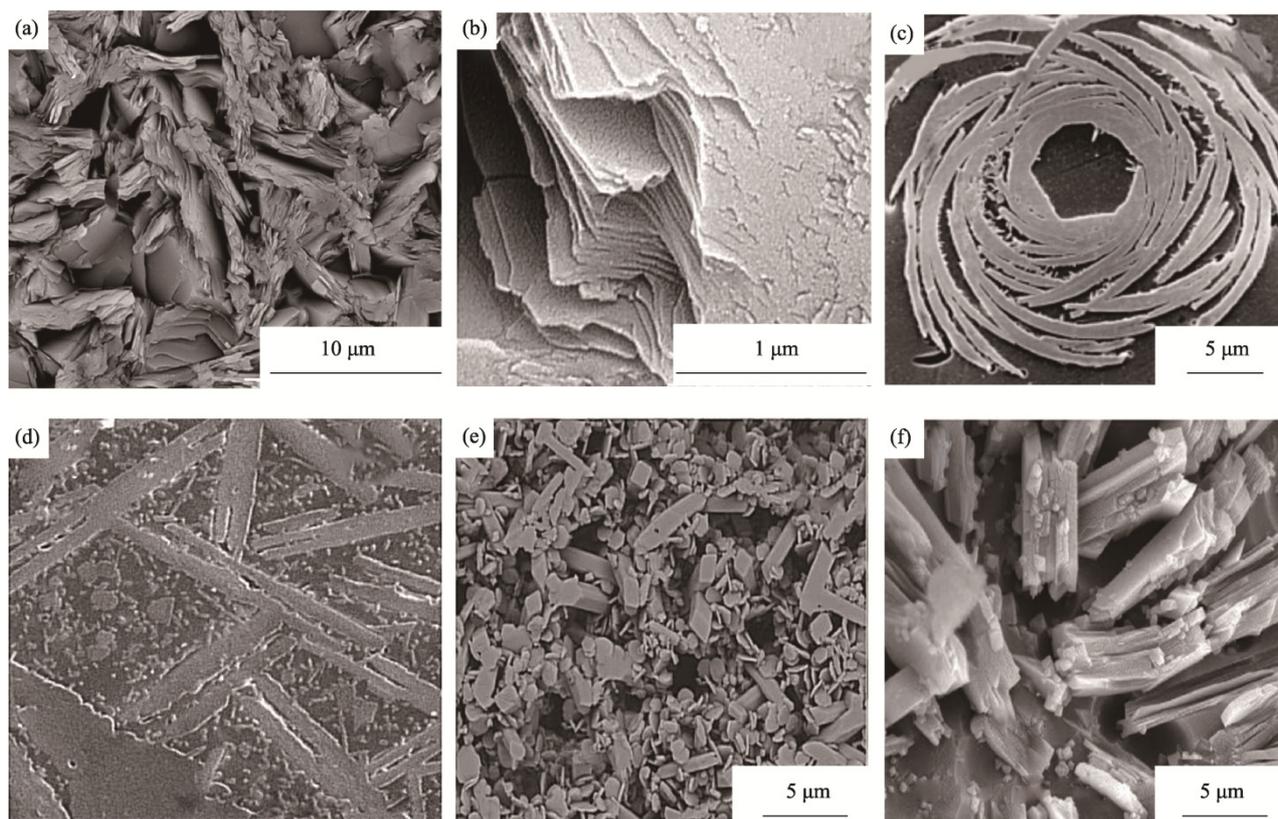


图3 可切削云母微晶玻璃中独特的晶体形貌: (a)~(b)纸牌屋结构<sup>[33]</sup>; (c)卷心菜结构<sup>[32]</sup>; (d)针状结构<sup>[9]</sup>; (e)薄片状结构<sup>[30]</sup>; (f)棍棒状结构<sup>[31]</sup>

Fig. 3 Unique crystal morphologies in machinable mica microcrystalline glass: (a)–(b) house of cards structure<sup>[33]</sup>, (c) cabbage structure<sup>[32]</sup>, (d) needle structure<sup>[9]</sup>, (e) sheet structure<sup>[30]</sup> and (f) stick structure<sup>[31]</sup>

表3 几种可切削微晶玻璃的钻孔条件和单位时间的钻孔速度

Tab. 3 Drilling conditions and drilling rates per unit time for several machinable glass-ceramics

Principal crystal phase	Diameter of bit/mm	Axial force/N	Speed/(r·min <sup>-1</sup> )	Drilling speed/(mm·min <sup>-1</sup> )
Fluorophore mica	5.000	—	100	6.40–16.40 <sup>[28]</sup>
Fluorophore mica	3.000	—	480	2.00–11.00 <sup>[39]</sup>
Calcium mica	2.300	392.0	800	10.40 <sup>[16]</sup>
Barium mica, cordierite	3.000	49.0	300	7.00 <sup>[6]</sup>
Tetrasilicone mica	3.175	—	2200	1.50 <sup>[2]</sup>
Calcium mica, zirconia	—	39.2	800	10.38 <sup>[16]</sup>

除了钻孔之外,通常也采用相对切削性系数 $K_r$ 表示可切削性, $K_r=v60/(v60)$ , $v60$ 为刀具寿命定为60 min,切削某种材料所允许的速度,而 $(v60)$ 是切削 $\sigma_b=0.637$  GPa的45钢的刀具寿命定为60 min时的切削速度,以45钢作为其他材料的对比标准, $K_r>1.0$ 时,其切削性能比45钢好,反之则差,一般认为 $K_r<0.5$ 时,属于难以切削的

材料<sup>[40]</sup>。由于可切削微晶玻璃在生物医疗方面使用较广,可以使用CAD/CAM技术进行测试,CAD/CAM原理是通过数字化技术使用计算机辅助设计与制造,连接相应机器对微晶玻璃进行切削、钻孔、打磨等操作制作牙齿,可切削性好的材料制作出来的牙冠在发育沟、边缘等上尺寸与模型吻合,以此来检测材料的可切削性<sup>[16]</sup>。

### 3 可切削微晶玻璃的制备工艺

#### 3.1 熔融法

熔融法是微晶玻璃最常使用的制备方法之一<sup>[41-43]</sup>。首先,将一定的原料配比好,并且混合均匀,送入炉中在 1450 °C ~ 1550 °C 下熔融 2 h 以上,再浇注倒入进模具里(模具采用 600 °C 预热的石墨模具),立刻退火(通常在 500 °C ~ 600 °C 马弗炉中退火处理 1 h ~ 2 h),用来消除残余热应力;然后,随炉冷却至室温,可得到基础玻璃。基础玻璃进行热处理后,通过成核析晶成为微晶玻璃材料,热处理通常采用两步法的晶化制度,在 600 °C ~ 700 °C 核化 1 h ~ 2 h,接着在 900 °C ~ 1100 °C 晶化 2 h ~ 5 h。该方法工艺成熟,易于操作,至今为止,大部分微晶玻璃的生产仍采用这种方法,但由于热应力的影响,较大体积的微晶玻璃样品容易出现裂纹和破裂,并且该方法受成玻范围限制,其工艺设计及配方组成,都需要精心设计<sup>[44]</sup>。

#### 3.2 烧结法

烧结法是将熔融法、溶胶—凝胶法或其他方法制备的玻璃、研磨至合适的粒度,与预复合的物质混合均匀后,经热处理析晶而获得微晶玻璃的方法<sup>[45]</sup>。它是先将原料均匀混合后,在高温下进行熔融(1450 °C ~ 1550 °C 之间),然后将熔融的玻璃倒入水中,水淬形成大量的玻璃碎片,将玻璃碎片研磨过筛,再通过粉末冶金法,压制成所需要的形状,最后通过热处理析晶得到可切削微晶玻璃。相比于熔融法等其他方法,此方法灵活性大,没有成玻范围的限制,根据需求,可以制备出更加复杂形状的产品。并且此方法有利于与其他材料,如与金属和纤维结合,成为复合材料;但此方法的弊端在于,工序较多,在烧结过程中容易开裂,变形,产生气泡<sup>[28]</sup>。

#### 3.3 溶胶—凝胶法

溶胶—凝胶法是用含有高化学活性组分的化合物作为前驱体,与其他原料混合均匀后,在一定条件下进行水解、和缩合等化学反应,形成稳定的溶胶体系后,再经陈化、聚合而形成三维网络结构的凝胶。凝胶经过干燥、烧结即可获得微晶玻璃。相比传统熔融方法,溶胶凝胶法制备的微晶玻璃具有均匀性好、纯度更高、成分挥发少及化学计量损失更低等特点<sup>[46]</sup>。但该方法也存在一些问题,由于需要大量的金属醇盐作为硅源和

铝源,且制备周期较长,导致制备的成本居高不下;同时,由于凝胶中存在大量微孔,使得干燥的过程中产生收缩而形成裂纹,力学性能过低<sup>[47]</sup>等。

### 4 可切削微晶玻璃的强化

可切削微晶玻璃具有优异的可切削性、高震热性及良好的生物相容性,在人体骨骼、牙齿、光学、航空等领域的应用非常广泛。然而,作为脆性材料,微晶玻璃的强度依然是需努力提高的目标,在保证可切削性的前提下,如何提高强度和韧性,是当下材料科学的研究热点。近年来,研究者们采用了多种方式对可切削微晶玻璃进行改性研究,在原料配方和制备工艺等方面进行改良,提升了其强度和韧性,以下介绍四种典型的增强增韧方法。

#### 4.1 热压增强

热压是将晶化后样品放入圆柱形或长条形模具中,在 900 °C ~ 1100 °C 下进行热压变形处理,可使晶体形成定向排列的微观结构,有助于提高其力学性能。Habelitz 等<sup>[48]</sup>对样品进行热挤压后,在 900 °C ~ 1100 °C 进行热处理,其断裂韧性、努普硬度及弹性模量在垂直于挤压方向的数值比平行于挤压方向的数值分别高出了 250%、30% 和 15%。程慷果等<sup>[49]</sup>将样品在热处理 950 °C 晶化 3 h 后,并经过 1000 °C 热压后,样品强度和韧性达到了 390 MPa 和 2.92 MPa·m<sup>1/2</sup>,提高了 2 倍多。Denry <sup>[50-51]</sup>以 SiO<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub>-K<sub>2</sub>O-LiF-MgF<sub>2</sub>-MgO 体系进行研究,用热压法制备的微晶玻璃,断裂韧性为 1.96 MPa·m<sup>1/2</sup>,可切削性较好。田清波等<sup>[52]</sup>发现,对云母微晶玻璃从 950 °C 至 1150 °C 加压 20 MPa 进行实验,云母和莫来石相互交错,温度为 1150 °C 时,晶体发生定向排列,在热压过程中,玻璃相产生了黏性流动,片层状云母晶体在外力作用下随之发生转动,足够的热压时间和晶体偏转空间有利于形成晶体高度定向排列的微观结构,使材料的力学性能得到了显著提高。通过表 4 的抗弯强度和断裂韧性对比,可切削微晶玻璃在经热压后,其抗弯强度提高近 1 ~ 4 倍,断裂韧性提高近 1 ~ 3 倍,说明热压对可切削微晶玻璃的增强增韧提高效果显著。

#### 4.2 氧化锆颗粒增强

在微晶玻璃中引入少量 ZrO<sub>2</sub> 时,它仅起到成核剂的作用;当达到一定量的时候,才会产生增

表 4 可切削微晶玻璃热压前后的强度和韧性对比  
Tab. 4 Strength and toughness of machinable glass-ceramics before and after hot pressing

Mica crystal phase	Before hot pressing		After hot pressing		Ref.
	Bending strength/MPa	Fracture tough-ness/(MPa·m <sup>1/2</sup> )	Bending strength/MPa	Fracture tough-ness/(MPa·m <sup>1/2</sup> )	
Fluorophore mica	185.0	1.46	390.0	2.92	[51]
Fluorophore mica	91.0	0.83	380.0	2.80	[53]
Fluorophore mica	151.0	—	240.0	—	[54]
Lithium mica	—	1.51±0.21	—	1.96±0.19	[51]
Fluorophore mica	97.0±7.8	1.30	211.0±26.4	2.60	[55]

韧作用，强度也会得到一定提高<sup>[56-57]</sup>。正因为 ZrO<sub>2</sub> 的增韧作用，使其应用于许多微晶玻璃材料中<sup>[58-59]</sup>。ZrO<sub>2</sub> 作为成核剂，起到了促进云母晶体的析出并降低了析晶温度，当它的含量达到 3% 时，会直接析出，形成新的成核点，促进云母晶体的产生<sup>[59]</sup>。李红等<sup>[13, 16]</sup>的研究发现，加入 ZrO<sub>2</sub> 可以起到增韧作用，热处理中析出的四方型和单斜型 ZrO<sub>2</sub> 粒子，这种亚稳四方氧化锆的析出会抑制云母晶体在生长的时候变粗，让它转变为树枝条状结构，这种生长可以使断裂偏移，使能量扩散，类似脱粘纤维的增韧机制，有效地减缓裂纹扩散，从而提高韧性。

Yang 等<sup>[56]</sup>研究了 ZrO<sub>2</sub> 对氟硅云母微晶玻璃的影响。如图 4(a)、(b)所示，通过 BSE 可以看到 ZrO<sub>2</sub> 晶粒镶嵌于云母微晶玻璃中，并保存完整、排列整齐、紧凑，由图 4(c)可以看出，断口表面切割的不仅是云母晶粒，还有 ZrO<sub>2</sub> 晶粒。由于 ZrO<sub>2</sub> 晶粒的断裂强度高于云母晶粒，氟硅云母玻

璃陶瓷的抗弯强度随着 ZrO<sub>2</sub> 晶粒数量的增加而提高。此外，还观察到晶间断裂，残余的 ZrO<sub>2</sub> 晶粒与云母晶粒之间的界面未被破坏，说明 ZrO<sub>2</sub> 晶粒与云母晶粒之间的结合强度较高。

另有文献<sup>[57]</sup>将 40 wt.% 的 ZrO<sub>2</sub> 与云母基础玻璃混合后，用烧结法进行热处理，发现 ZrO<sub>2</sub> 的微晶玻璃抗弯强度和断裂韧性分别为 446 MPa 和 4.8 MPa·m<sup>1/2</sup>，均是没加 ZrO<sub>2</sub> 微晶玻璃的 4 倍多，可证明 ZrO<sub>2</sub> 确实可以通过相变增韧来提升云母微晶玻璃的韧性。通过多个实验，可以发现 ZrO<sub>2</sub> 的加入，对可切削微晶玻璃的裂纹起到了抑制作用，当材料受到一定的外应力时，材料中的 ZrO<sub>2</sub> 削弱了裂纹的扩展，吸收了裂纹扩展的能量，从而起到增强增韧的作用。但是否完全由 ZrO<sub>2</sub> 本身引起，还需要进一步研究。有文献在云母—磷灰石微晶玻璃<sup>[60]</sup>中发现，ZrO<sub>2</sub> 本身相变增韧影响很小，主要是由 ZrSiO<sub>4</sub> 及 ZrO<sub>2</sub> 的裂纹偏转所引起。

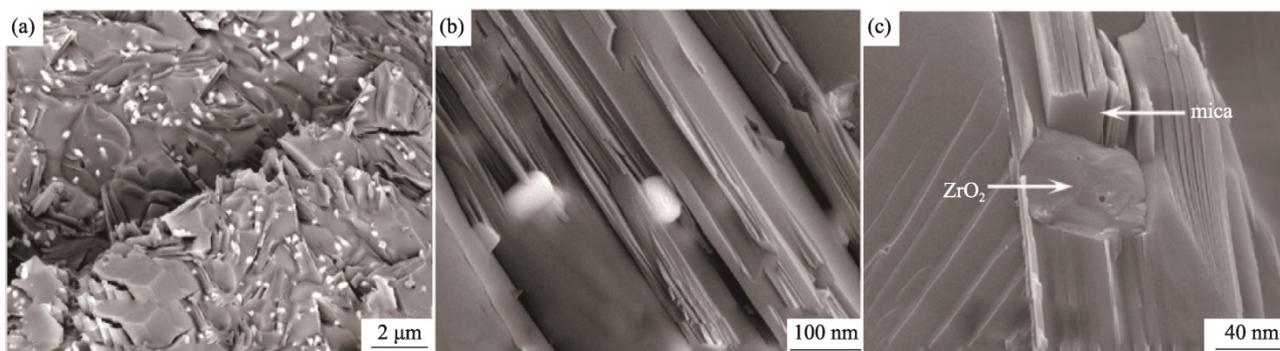


图 4 (a)~(b) ZrO<sub>2</sub> 晶粒分布在微晶玻璃上的 BSE 图片；(c) 云母晶粒和 ZrO<sub>2</sub> 晶粒分布在微晶玻璃断口上的 SEM 图片<sup>[56]</sup>  
Fig. 4 (a)–(b) Distribution and size of ZrO<sub>2</sub> on glass-ceramics (BSE image). (c) Fracture surface SEM images of microcrystalline glass<sup>[56]</sup>

### 4.3 纤维增韧增强

在微晶玻璃中加入纤维, 可改良微晶玻璃的脆性, 并显著提高其强度和韧性<sup>[45]</sup>。微晶玻璃和纤维制成的复合材料, 当外力作用于此材料时, 材料基体可以将外力给予负荷进行分散, 从而起到强化作用, 并且还可以阻止裂纹的扩展<sup>[47]</sup>。林广新等<sup>[61]</sup>用氟金云母微晶玻璃作为基体并添加碳纤维进行实验, 发现当试样中的碳纤维含量达到 5.56% 时, 微晶玻璃的弯曲强度为 47.1 MPa, 与未添加碳纤维相比, 提高了 4 倍多, 其断裂韧性为  $1.1 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ , 提升 5 倍以上。赵康等<sup>[62]</sup>用陶瓷前驱体作为芯层纺丝液, 制得同轴静电纺丝得到纤维, 同时制备氟金云母玻璃粉, 将两者混合后熔融水淬, 球磨时加入 5% 聚乙烯醇水, 压制成型, 并在  $950 \text{ }^\circ\text{C} \sim 1150 \text{ }^\circ\text{C}$  烧结  $1 \text{ h} \sim 4 \text{ h}$ , 即得到纤维可加工微晶玻璃, 材料的最大弯曲强度为 304 MPa, 断裂韧性为  $2.15 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ , 并具有良好的可加工性, 在医疗修复、口腔、人工骨替换等多个领域有广阔的应用前景。

### 4.4 离子交换增强

离子交换是溶液中的离子与某种离子交换剂上的离子进行交换的作用或现象, 是借助于固体离子交换剂中的离子与稀溶液中的离子进行交换, 以达到提取或去除溶液中某些离子的目的。这是目前一种成熟的化学强化技术, 微晶玻璃采用此技术, 玻璃中的碱离子在熔盐中与其他尺寸较大的阳离子交换, 从而在玻璃近表面产生压应力, 压应力抑制了玻璃近表面裂纹的发展, 导致玻璃的强化。Takita 等<sup>[63]</sup>使用  $\text{ZrO}_2/\text{云母}$  复合材料在  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  熔融钾盐中进行离子交换, 发现复合材料近表面云母夹层中的  $\text{Na}^+$  被  $\text{K}^+$  交换, 云母中的  $\text{Na}^+$  被释放到熔盐中, 熔盐中的  $\text{K}^+$  被渗透到无定形相中, 形成了其他晶体如钾辉石、铝镁石等, 再经力学测试发现, 复合材料的断裂韧性 ( $3.5 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ) 和弯曲强度 (322 MPa) 分别提高到  $5.6 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  和 447 MPa, 提高显著。

## 5 结语和展望

云母微晶玻璃具有良好的可切削性和高强度的力学性能, 其种类繁多, 并有多种测试云母微晶玻璃可切削性方法及强度提升途径, 使云母微晶玻璃广泛应用于工业当中, 但目前仍存在不少问题: 首先, 云母微晶玻璃的组成体系较多, 其成分设计上较为灵活, 并且熔融温度过高, 普遍

在  $1450 \text{ }^\circ\text{C}$  以上, 热处理温度时间也较长, 反应复杂, 容易出现其他相, 材料内部分散不均匀, 得不到预期性能, 而且目前大部分云母微晶玻璃的可切削性和高强度性很难同时具备, 往往出现切削性好、强度低或强度高、切削性差的情况; 其次, 目前大多数研究是围绕玻璃组成和析晶机理展开, 对组织和性能之间的关系以及制备工艺方面的研究还较少, 并且对不同类型的云母微晶玻璃在实际应用方面缺少针对性研究; 最后, 云母微晶玻璃的制备对原料要求严格, 大部分使用分析纯或化学纯原料, 成本较高。所以, 如何研发出低成本、低熔点、高强度兼优异可切削性、分散均匀的云母微晶玻璃是未来发展的重点。

### 参考文献:

- [1] HENCH L L, FREIMAN S W. Advances in Nucleation and Crystallization in Glasses [M]. Columbus: The American Ceramic Society, 1971.
- [2] GROSSMAN D G. Machinable glass-ceramics based on tetrasilic mica [J]. Journal of the American Ceramic Society, 1972, 55(5): 446-449.
- [3] 向其军, 刘咏, 盛小娴. 可切削云母基玻璃陶瓷的研究概况 [J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2006, 11(1): 7-11.  
XIANG Q J, LIU Y, SHENG X X. Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy, 2006, 11(1): 7-11.
- [4] MA Z, SKUMRYEV V, GICH M. Magnetic properties of synthetic fluorophlogopite mica crystals [J]. Materials Advances, 2020, 1(5): 1464-1471.
- [5] 章为夷, 高宏. 氟硅酸盐玻璃陶瓷——组织、制备和性能 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2011.
- [6] 乔冠军, 王永兰, 金志浩, 等. 以 Ba 云母为主晶相的可切削玻璃陶瓷 [J]. 无机材料学报, 1996, 11(1): 29-32.  
QIAO G J, WANG Y L, JIN Z H, et al. Journal of Inorganic Materials, 1996, 11(1): 29-32.
- [7] UNO T, KASUGA T, NAKAJIMA K. High-strength mica-containing glass-ceramics [J]. Journal of the American Ceramic Society, 1991, 74(12): 3139-3141.
- [8] HENRY J, HILL R G. Influence of alumina content on the nucleation crystallization and microstructure of barium fluorophlogopite glass-ceramics based on  $8\text{SiO}_2\cdot y\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 4\text{MgO}\cdot 2\text{MgF}_2\cdot \text{BaO}$  Part II Microstructure, microhardness and machinability [J]. Journal of Materials Science, 2004, 39(7): 2509-2515.
- [9] HENRY J, HILL R G. Influence of alumina content on the nucleation crystallization and microstructure

- of barium fluorphlogopite glass-ceramics based on  $8\text{SiO}_2 \cdot y\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{MgO} \cdot 2\text{MgF}_2 \cdot \text{BaO}$  Part I Nucleation and crystallization behaviour [J]. *Journal of Materials Science*, 2004, 39(7): 2499–2507.
- [10] MAITI P K, MALLIK A, BASUMAJUMDAR A, et al. Influence of barium oxide on the crystallization, microstructure and mechanical properties of potassium fluorophlogopite glass-ceramics [J]. *Ceramics International*, 2012, 38(1): 251–258.
- [11] TARUTA S, MUKOYAMA K, SUZUKI S S, et al. Crystallization process and some properties of calcium mica-apatite glass-ceramics [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2001, 296(3): 201–211.
- [12] 秦小梅, 孙祥云, 苏雷, 等.  $\text{ZrO}_2$ -云母复相微晶玻璃的微观组织研究[J]. *金属学报*, 2003, 39(2): 145–149.  
QIN X M, SUN X Y, SU L, et al. *Acta Metallurgica Sinica*, 2003, 39(2): 145–149.
- [13] 李红, 冉均国, 苟立.  $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-F}$  系可切削微晶玻璃的晶化机理研究[J]. *材料科学与工程*, 2002, 20(1): 28–30.  
LI H, RAN J G, GOU L. *Journal of Materials Science and Engineering*, 2002, 20(1): 28–30.
- [14] TARUTA S, SAKATA M, YAMAGUCHI T, et al. Crystallization process and some properties of novel transparent machinable calcium-mica glass-ceramics [J]. *Ceramics International*, 2008, 34(1): 75–79.
- [15] UNO T, KASUGA T, NAKAYAMA S, et al. Microstructure of mica-based nanocomposite glass-ceramics [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1993, 76(2): 539–541.
- [16] 李红. 以钙云母为主相的高强度可切削牙科微晶玻璃的研究 [D]. 四川大学, 2002.
- [17] 方平安, 吴召平. 锂云母微晶玻璃中的晶相与显微结构演变[J]. *硅酸盐通报*, 2002, 21(5): 3–7.  
FANG P A, WU Z P. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2002, 21(5): 3–7.
- [18] DENRY I L, LEJUS A M, THÉRY J, et al. Preparation and characterization of a new lithium-containing glass-ceramic [J]. *Materials Research Bulletin*, 1999, 34(10/11): 1615–1627.
- [19] DENRY I L, HOLLOWAY J A. Effect of additives on the microstructure and thermal properties of a mica-based glass-ceramic [J]. *Journal of Biomedical Materials Research*, 2002, 63(2): 146–151.
- [20] TARUTA S, SUZUKI M, YAMAKAMI T, et al. Preparation and ionic conductivity of transparent glass-ceramics containing a large quantity of lithium-mica [J]. *Journal of Non-crystalline Solids*, 2008, 354(10/11): 848–855.
- [21] 张临安, 胡志强, 聂铭歧, 等. 以钾长石制备白榴石及对牙科玻璃陶瓷的增强作用[J]. *大连工业大学学报*, 2015, 34(6): 472–475.  
ZHANG L A, HU Z Q, NIE M Q, et al. *Journal of Dalian Polytechnic University*, 2015, 34(6): 472–475.
- [22] 王永志, 陆雷, 赵莉. 云母/ $\beta$ -锂辉石可加工复合材料的制备与性能研究[J]. *硅酸盐通报*, 2011, 30(1): 167–171.  
WANG Y Z, LU L, ZHAO L. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2011, 30(1): 167–171.
- [23] TARUTA S, HAYASHI T, KITAJIMA K. Preparation of machinable cordierite/mica composite by low-temperature sintering [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2004, 24(10/11): 3149–3154.
- [24] TARUTA S, SHINKAWA H, SAKAI M, et al. Preparation and mechanical properties of machinable spinel/mica composites [J]. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 2005, 113(2): 185–187.
- [25] TARUTA S, FUJISAWA R, KITAJIMA K, et al. Preparation and mechanical properties of machinable alumina/mica composites [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2006, 26(5): 1687–1693.
- [26] 孙颖, 王忠义, 田杰谟, 等. 牙科可切削云母微晶玻璃呈色的研究[J]. *中华口腔医学杂志*, 2003, 38(2): 137–139.  
SUN Y, WANG Z Y, TIAN J M, et al. *Chinese Journal of Stomatology*, 2003, 38(2): 137–139.
- [27] 马新沛, 李光新, 沈莲, 等. 可切削微晶玻璃的热处理与微观结构[J]. *金属热处理*, 2001, 26(12): 5–7.  
MA X P, LI G X, SHENG L, et al. *Heat Treatment of Metals*, 2001, 26(12): 5–7.
- [28] 田清波.  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-F}$  系可加工玻璃陶瓷制备工艺, 相变机理及性能研究[D]. 东北大学, 2002.
- [29] GROSSMAN D G. Machining a machinable glass-ceramic [J]. *Vacuum*, 1978, 28(2): 55–61.
- [30] WEI W, LIU Y, TAN Y N, et al. A mica/nepheline glass-ceramic prepared by melting and powder metallurgy at low temperatures [J]. *Materials Today Communications*, 2017, 11: 87–93.
- [31] YU L P, XIAO H N, CHENG Y. Influence of magnesia on the structure and properties of  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-3SiO}_2\text{-F}$  glass-ceramics [J]. *Ceramics International*, 2008, 34(1): 63–68.
- [32] GEBHARDT A, HÖCHE T, CARL G. TEM study on the origin of cabbage-shaped mica crystal aggregates in machinable glass-ceramics [J]. *Acta Materialia*, 1999, 47(17): 4427–4434.
- [33] RASHWAN M, CATTELL M J, HILL R G. The effect of barium content on the crystallization and microhardness

- of barium fluormica glass-ceramics [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2019, 39(7): 2559–2565.
- [34] MUKHERJEE D P, DAS S K. Influence of  $\text{TiO}_2$  content on the crystallization and microstructure of machinable glass-ceramics [J]. *Journal of Asian Ceramic Societies*, 2016, 4(1): 55–60.
- [35] WANG P, YU L P, XIAO H N, et al. Influence of nucleation agents on crystallization and machinability of mica glass-ceramics [J]. *Ceramics International*, 2009, 35(7): 2633–2638.
- [36] GHASEMZADEH M, NEMATI A. Role of  $\text{MgF}_2$  on properties of glass-ceramics [J]. *Bulletin of Materials Science*, 2012, 35(5): 853–858.
- [37] 蒋维瑞. 金云母微晶玻璃[J]. *华东化工学院学报*, 1989, 15(5): 637–644.  
JIANG W R. *Journal of East China Institute of Chemical and Technology*, 1989, 15(5): 637–644.
- [38] 李红, 冉均国, 苟立, 等. 云母基高强度可切削微晶玻璃的研究[J]. *生物医学工程学杂志*, 2004, 21(1): 54–56.  
LI H, RAN J G, GOU L, et al. *Journal of Biomedical Engineering*, 2004, 21(1): 54–56.
- [39] 马新沛, 李光新, 沈莲, 等. 低熔点可加工微晶玻璃的研究[J]. *西安交通大学学报*, 1999, 33(6): 50–54.  
MA X P, LI G X, SHEN L, et al. *Journal of Xi'an Jiaotong University*, 1999, 33(6): 50–54.
- [40] 王瑞刚, 潘伟, 蒋蒙宁, 等. 可加工陶瓷及工程陶瓷加工技术现状及发展[J]. *硅酸盐通报*, 2001(3): 27–35.  
WANG R G, PANG W, JIANG M N, et al. *Bulletin of The Chinese Ceramic Society*, 2001(3): 27–35.
- [41] LI L, YU H. Research on bioactive glass-ceramics [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1989, 112(1): 156–160.
- [42] CHEN X, HENCH L L, GREENSPAN D, et al. Investigation on phase separation, nucleation and crystallization in bioactive glass-ceramics containing fluorophlogopite and fluorapatite [J]. *Ceramics International*, 1998, 24(5): 401–410.
- [43] CHENG K, WAN J, LIANG K. Effect of fluorine source on crystallization of  $\text{R}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{F}$  ( $\text{R}=\text{K}^+, \text{Na}^+$ ) glasses [J]. *Materials Science and Engineering A*, 1999, 271(1/2): 167–171.
- [44] 邱丽莉, 梁开明.  $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgO}-\text{K}_2\text{O}-\text{MgF}_2$  系玻璃陶瓷析晶机理及断裂机制[J]. *硅酸盐学报*, 2014, 42(6): 693–697.  
QIU L L, LIANG K M. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2014, 42(6): 693–697.
- [45] 田清波, 李春珍, 李海文, 等. 云母微晶玻璃复合材料的进展[J]. *材料导报*, 2019, 33(13): 2191–2196.  
TIAN Q B, LI C Z, LI H W, et al. *Materials Reports*, 2019, 33(13): 2191–2196.
- [46] TOHIDIFAR M R, ALIZADEH P, RIELLO P. Nucleation and crystallization behaviors of nano-crystalline lithium-mica glass-ceramic prepared via sol-gel method [J]. *Materials Research Bulletin*, 2012, 47(6): 1374–1378.
- [47] 武丽华, 陈福, 张向春. 可机械加工生物活性微晶玻璃的研究现状及进展[J]. *陶瓷*, 2008(12): 15–19.  
WU L H, CHEN F, ZHANG X C. *Ceramics*, 2008(12): 15–19.
- [48] HABELITZ S, CARL G, RÜSSEL C, et al. Mechanical properties of oriented mica glass ceramic [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1997, 220(2): 291–298.
- [49] 程慷果, 万菊林, 梁开明. 高强度高韧性云母微晶玻璃的热压制备和力学性能[J]. *机械工程学报*, 1998, 34(3): 61–64.  
CHENG K G, WAN J L, L K M. *Journal of Mechanical Engineering*, 1998, 34(3): 61–64.
- [50] DENRY I L, HOLLOWAY J A. Effect of post-processing heat treatment on the fracture strength of a heat-pressed dental ceramic [J]. *Journal of Biomedical Materials Research*, 2004, 68B(2): 174–179.
- [51] DENRY I L, HOLLOWAY J A. Effect of heat pressing on the mechanical properties of a mica-based glass-ceramic [J]. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, 2004, 70(1): 37–42.
- [52] 田清波, 孔德钰, 张萌, 等. 热压对云母微晶玻璃微观结构及显微硬度的影响[J]. *人工晶体学报*, 2014, 43(9): 2319–2323.  
TIAN Q B, KONG D Y, ZHANG M, et al. *Journal of Synthetic Crystals*, 2014, 43(9): 2319–2323.
- [53] CHENG K, WAN J, LIANG K. Enhanced mechanical properties of oriented mica glass-ceramics [J]. *Materials Letters*, 1999, 39(6): 350–353.
- [54] 马新沛, 李光新, 沈莲, 等. 单轴热压加载下云母微晶玻璃的晶体定向排列[J]. *西安交通大学学报*, 2003, 37(7): 726–730.  
MA X P, LI G X, SHENG L, et al. *Journal of Xi'an Jiaotong University*, 2003, 37(7): 726–730.
- [55] HABELITZ S, CARL G, RÜSSEL C. Processing, microstructure and mechanical properties of extruded mica glass-ceramics [J]. *Materials Science & Engineering A*, 2001, 307(1/2): 1–14.
- [56] YANG H, WU S, HU J, et al. Influence of nano- $\text{ZrO}_2$  additive on the bending strength and fracture toughness of fluoro-silicic mica glass-ceramics [J]. *Materials & Design*, 2011, 32(3): 1590–1593.

- [57] 梁开明, 程慷果. 云母微晶玻璃/Y-TZP 复相材料的制备和力学性能[J]. 无机材料学报, 1998, 13(3): 315-319.  
LIANG K M, CHENG K G. Journal of Inorganic Materials, 1998, 13(3): 315-319.
- [58] 田清波, 王玥, 尹衍升. 氧化锆含量对SiO<sub>2</sub>-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-K<sub>2</sub>O-ZrO<sub>2</sub>-F玻璃析晶性能的影响(英文)[J]. 硅酸盐学报, 2005, 33(2): 245-248.  
TIAN Q B, WANG Y, YIN Y S. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2005, 33(2): 245-248.
- [59] MONTAZERIAN M, ALIZADEH P, YEKTA B E. Pressureless sintering and mechanical properties of mica glass-ceramic/Y-PSZ composite [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2008, 28(14): 2687-2692.
- [60] MONTAZERIAN M, ALIZADEH P, YEKTA B E. Processing and properties of a mica-apatite glass-ceramic reinforced with Y-PSZ particles [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2008, 28(14): 2693-2699.
- [61] 林广新, 林永涓, 吴叙勤, 等. 碳纤维增强可切削金云母微晶玻璃复合材料的制备及其特性[J]. 材料研究学报, 1991, 5(4): 358-361.  
LIN G X, LIN Y W, WU X Q, et al. Materials Science Progress, 1991, 5(4): 358-361.
- [62] 赵康, 汤玉斐, 徐雷, 等. 同轴微纳米复合陶瓷纤维增强可加工微晶玻璃的制备方法: CN103449729A [P]. 2013-12-18.
- [63] TAKITA Y, YAMAKAMI T, YAMAGUCHI T, et al. Chemical strengthening of zirconia/swelling mica composites by ion-exchange in molten salts [J]. Journal of Asian Ceramic Societies, 2021, 9(2): 598-608.

(编辑 梁华银)