

高结晶度透明微晶玻璃研究新进展

卢安贤, 胡晓林, 郝小军

(中南大学材料科学与工程学院, 湖南 长沙 410083)



卢安贤

摘要:透明微晶玻璃既具有陶瓷固有的耐高温、耐腐蚀、高绝缘、高强度等特性,也具有比晶体材料制备工艺简单、易做成大尺寸以及受杂质影响小的优点,同时,还具有玻璃的光学特性,在固体激光器、红外发生器、红外探测器、红外整流罩、核成像与核探测、高能粒子探测、X射线断层扫描、防护面具、照明和信息等军民领域都有极为重要的应用,是一类对国家安全和国民经济可持续发展具有重大意义的新一代材料,可望替代国内目前不能生产及制备技术和性能与国外差距较大的透明晶体和透明陶瓷材料,是当前材料领域研究和应用方面的重要前沿方向。简要介绍了高结晶度透明微晶玻璃研究新进展,主要包括稀土掺杂 $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ (NCS)、 $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (MAS)、 $\text{TeO}_2-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{ZnO}$ (TBZ)、 $\text{Gd}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (GSO)、 $\text{Gd}_2\text{O}_3-\text{Ga}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2$ (GGG) 等体系透明微晶玻璃的研究现状和发展趋势。

关键词:微晶玻璃; 高结晶度; 高透光率; 研究进展

中图分类号: TQ171.1 文献标识码: A 文章编号: 1674-3962(2016)12-0927-05

Present Progress in the Research of High Crystallinity and Transparent Glass Ceramics

LU Anxian, HU Xiaolin, HAO Xiaojun

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

Abstract: High crystallinity and transparent glass-ceramic has a wide range of applications in solid state laser, infrared generator, infrared detector, infrared domes, nuclear imaging and detecting, high-energy particle detectors, CT scanner, window masks, lighting and information fields, and so on, due to its many excellent properties, such as the inherent characteristics of high temperature resistance, corrosion resistance, high insulation and high strength similar to transparent ceramics. Compared with the crystals with high transmittance, the transparent glass-ceramic, it has also many advantages, including simple process, large size and less influence from impurity. Obviously, high crystallinity and transparent glass-ceramic is a kind of new generation materials with great significance to national security and sustainable development of national economy, and can be expected to replace transparent crystal and transparent ceramic materials which are difficult to prepare by using present technology and equipment. In this paper, much progress of development in high crystallinity and transparent glass ceramics is briefly introduced, focusing on the research status and trend of $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ (NCS), $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (MAS), $\text{TeO}_2-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{ZnO}$ (TBZ), $\text{Gd}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (GSO) and $\text{Gd}_2\text{O}_3-\text{Ga}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2$ (GGG) systems.

Key words: glass ceramics; high crystallinity; high transmittance; research progress

1 前言

稀土离子掺杂固体光功能材料在固体激光器、安全和医疗影像、透明装甲、透红外以及光学透镜等领域有着广泛的应用,在国家安全和国民经济发展中具有举足

轻重的地位,是材料研究领域的一个重要方向。

固体光功能材料分为有机固体光功能材料和无机固体光功能材料,主要包括单晶、透明陶瓷和玻璃。稀土离子掺杂单晶材料透明度高、发光性能优良,但具有各向异性、力学性能差、易开裂等缺陷,难以制得大尺寸和复杂形状制品,因而限制了其广泛应用。稀土离子掺杂透明陶瓷中的晶相含量高,其化学稳定性和机械性能优良,能够制得大尺寸与复杂形状制品,但其制备需在高温高压条件下进行,对设备要求高,且陶瓷中气孔难以完全排除;除此之外,稀土离子掺杂透明陶瓷对杂质

收稿日期: 2015-12-25

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51172286, 51672310)

第一作者: 卢安贤, 男, 1960年生, 教授, 博士生导师,

Email: axlu@mail.csu.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2016.12.07

敏感,对原料纯度要求高,也难以得到大规模广泛应用。玻璃制备工艺流程简单,易获得大尺寸形状复杂产品,原料组成范围宽,对杂质的敏感度也较低,但玻璃中声子能量高,光输出较低。传统上将玻璃进行晶化处理,可制得透明微晶玻璃,其光输出有所提高,但对于大多数透明微晶玻璃来说,其晶粒尺寸为纳米级,结晶度较低,导致其单色性差、发光效率不高,同时玻璃的耐辐照性能差,在密度和光产额等方面难以满足需求,应用上受到极大地限制。

高结晶度透明微晶玻璃是近几年研究出来的一类新材料,其晶相含量高,结晶度达 70% 以上,部分材料的结晶度高达 97%^[1]。由于析晶过程中晶相与残余玻璃相化学组成相近,折射率差异小,成分连续变化,因而在可见光区具有高透过率。在基础玻璃组成中掺入稀土离子,可赋予微晶玻璃特殊的发光性能(如激光性能、荧光性能)。高结晶度透明微晶玻璃具有制备流程简单,易制得形状各异产品,具有优良的化学稳定性及机械性能,因而极具开发研究和应用前景^[2]。

2 研究现状与新进展

微晶玻璃是由适当组成的基础玻璃经核化-晶化处理而制得的多相固体材料,其微观结构通常由玻璃相与晶相组成。由于大部分微晶玻璃的晶相与玻璃相组成存在较大差异,应力双折射大,当入射光通过微晶玻璃时就会产生强的光散射,因此,大多数微晶玻璃在可见光区是不透明的。要获得透明微晶玻璃,要么析出微晶体的尺寸应小于可见光波长,要么析出晶粒间的光学各向异性要小,晶相与玻璃相间的折射率要相近。到目前为止,制得的透明微晶玻璃很多,但微晶玻璃中晶相含量较低(3%~70%)、玻璃相含量较高(高于 30%)、晶粒大小多为纳米级。例如,早期开发的析出主晶相为尖晶石和莫来石的铝硅酸盐体系透明微晶玻璃^[3,4],其结晶度约为 30~40 vol%,玻璃相达 60~70 vol%,晶粒尺寸 10~50 nm,因晶粒尺寸小于可见光波长,微晶玻璃有很高的透过率。但由于其结晶度较低,玻璃相含量较高,因此,这些透明微晶玻璃性能上更接近于玻璃,与晶体和透明陶瓷存在较大差异,使其应用受到限制。

早期开发的较高结晶度透明微晶玻璃主要集中在铝硅酸盐体系,包括 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-Li}_2\text{O-ZrO}_2$ 和 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-ZnO-ZrO}_2$ 体系透明微晶玻璃^[5]。 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-Li}_2\text{O-ZrO}_2$ 体系中的代表产品为 Zerodur 微晶玻璃,主晶相为含碱金属型 β -石英固溶体 $\text{Li}_{2-2x} \cdot \text{Mg}_x \text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$,结晶度为 70 vol%,晶粒尺寸约 50 nm。该产品以其接近于零的热膨胀系数及优良的光学均匀性、

热稳定性和可机加工性而享誉全世界,广泛应用于激光陀螺仪、大型天文望远镜、精密数控机床、高档厨具、防火窗、燃气灶等军民领域。需要指出的是,由于 β -石英固溶体属高温不稳定晶相,在 900 °C 以上温度下将转变为 β -锂辉石型微晶体,因此,如将含 β -石英固溶体的微晶玻璃在高于 900 °C 下处理, β -石英固溶体将转变为 β -锂辉石,晶粒尺寸可达 3.2 μm ,结晶度可达 93 vol%,但此时微晶玻璃将失去透明性。 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-ZnO-ZrO}_2$ 体系微晶玻璃含主晶相为非碱金属型 β -石英固溶体 $\text{Mg}_x \text{Zn}_y \text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$,晶粒尺寸高达 10 μm 。由于晶粒尺寸大,表明结晶很充分,结晶度应很高。另据文献报导,由于晶相与晶相、晶相与玻璃相间的折射率相差很小,微晶玻璃有较好的透过率。以上两种微晶玻璃,其基础玻璃的熔制温度都在 1650 °C,需高温搅拌熔化,制备条件要求高。此外,这些微晶玻璃主要用作结构材料,尚未见到稀土离子掺杂方面的研究报导。

在稀土离子掺杂高结晶度透明微晶玻璃方面,美国超快光谱与激光研究院 Bykov 等人研究了掺 Cr^{4+} 离子的 $\text{CaO-GeO}_2\text{-Li}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 体系透明微晶玻璃的制备工艺和性能特征^[6],他们通过对基础玻璃进行热处理,获得了含 Ca_2GeO_4 、 LiBGeO_4 晶相的透明微晶玻璃,晶粒尺寸小于 1 μm ,文献没有报导微晶体含量,但由于晶粒尺寸较大,微晶体含量应比析出纳米晶的微晶玻璃要高。他们发现,这种微晶玻璃在 1000~1600 nm 显示出宽带光发射,发光中心位置在 1260 nm,与 $\text{Cr}^{4+}:\text{Ca}_2\text{GeO}_4$ 、 $\text{Cr}^{4+}:\text{LiBGeO}_4$ 晶体的发光特性相类似。论文结论部分提到,要进一步优化热处理制度,以减小晶粒尺寸,表明微晶玻璃在可见光区的透过率不高。

2.1 稀土离子掺杂 NCS 体系高结晶度透明微晶玻璃

2008 年,Zanotto 等人通过组分设计以及严格控制基础玻璃的均匀核化与微晶体生长过程,制得晶粒尺寸达微米级(5~7 μm)、结晶度高达 97 vol% 的 $\text{Na}_2\text{O-CaO-SiO}_2$ (NCS)体系高结晶度透明微晶玻璃^[1]。由于晶相和玻璃相化学组成相近,折射率相差较小,因此微晶玻璃的透明度较高。随后,有作者报导了类似研究结果^[7],但这些研究未涉及稀土离子掺杂对 NCS 玻璃析晶、结构、基本理化性能和特征光谱性能影响方面的研究。

李婧、梅宇钊等人采用传统熔融冷却方法制备了 Nd^{3+} 、 Yb^{3+} 离子掺杂的 NCS 体系基础玻璃^[8,9],研究了 Nd^{3+} 掺杂对微晶玻璃的析晶行为、组织结构、透明性能以及光谱性能间的关系。

通过核化-晶化二步法可控析晶方法,成功制备了掺杂 Nd_2O_3 的 NCS 系高结晶度透明微晶玻璃(见图 1)^[10],微晶玻璃的主晶相为 $\text{Na}_6\text{Ca}_3\text{Si}_6\text{O}_{18}$,结晶度为 84.35 ± 5 vol%,

晶粒大小为 $0.5 \sim 2 \mu\text{m}$, 3 mm 厚试样的透光率达 80% 以上, 晶相与玻璃相之间成分连续变化, 两者组成差异较小是 NCS 微晶玻璃具有优良透明性能的主要原因。利用吸收和发射光谱研究了 Nd^{3+} 掺杂 NCS 体系高结晶体透明微晶玻璃的吸收和发射特性, 微晶玻璃的最强发射峰位于 1060 nm 。利用 $J-O$ 理论分析了 Nd^{3+} 掺杂 NCS 系统的光谱性能和光谱参数。发现在 NCS 体系中形成纳米晶核后,

其 $J-O$ 参数 Ω_2 从 $4.86 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ 增大到 $8.86 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, 光谱质量因子 (Ω_4/Ω_6) 随热处理时间的增加而降低, $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ 跃迁的荧光分支比则持续增大。经组成和工艺的优化处理, 制得的高结晶体透明 NCS 微晶玻璃的发射截面 $0.368 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$, Ω_4/Ω_6 值为 1.07 , 介于 $0.9 \sim 1.1$ 之间, 优于 $\text{Nd}^{3+} : \text{YAG}$ 晶体 ($\Omega_4/\Omega_6 = 0.54$) 和 $\text{Nd}^{3+} : \text{YAG}$ 陶瓷 ($\Omega_4/\Omega_6 = 0.56$)。

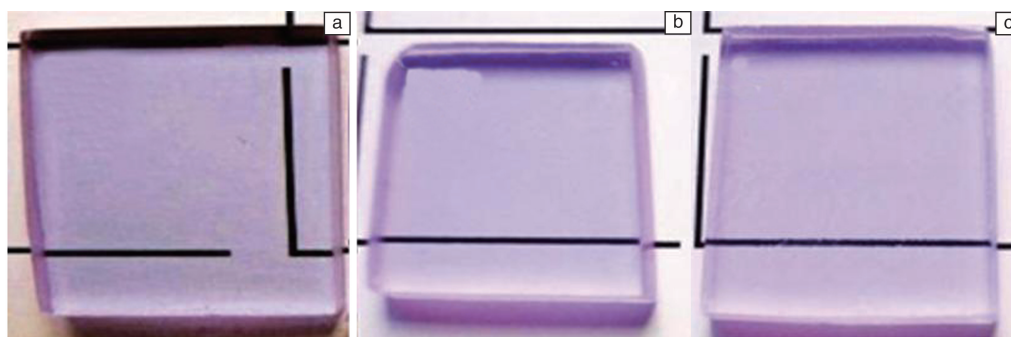


图 1 Nd^{3+} 掺杂 $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ (NCS) 玻璃 (a) 和微晶玻璃 (b ~ c)

Fig. 1 Nd^{3+} doped $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ (NCS) glass (a) and glass ceramics (b ~ c)

通过核化-晶化二步法可控析晶方法, 成功制得掺杂 Yb_2O_3 的 NCS 系高结晶体透明微晶玻璃 (见图 2) [11], 微晶玻璃的主晶相为 $\text{Na}_4\text{Ca}_4\text{Si}_6\text{O}_{18}$, 结晶度为 $87.03 \pm 5 \text{ vol}\%$, 晶粒大小为 $2 \sim 15 \mu\text{m}$, 3 mm 厚试样的透光率达 80% 以上。 Yb^{3+} 掺杂 NCS 微晶玻璃的吸收峰位于 975 nm , 对应于 $^2F_{7/2} - ^2F_{5/2}$ 能级间的受激发跃迁; 最强发射峰位于 975 nm , 对应于 $^2F_{5/2} - ^2F_{7/2}$ 能级间的辐射跃迁。随着热处理的进行, 试样的吸收截面和发射截面增加, 基础玻璃及微晶玻璃的荧光寿命在 $1.66 \sim 1.00 \text{ ms}$ 之间,

荧光寿命较长, 有利于发光时的储能。试样激发态最小粒子数 β_{\min} 随着热处理的进行呈现出先减小后增加的趋势; 饱和泵浦强度 I_{sat} 随着热处理进行呈现减小的趋势; 最小泵浦强度 I_{\min} 也呈现出先减小后增加的趋势。经组成和工艺的优化处理后, 制得 Yb^{3+} 掺杂 NCS 微晶玻璃的荧光寿命 τ_f 为 1.44 ms , 激发态最小粒子数 β_{\min} 为 0.094 , 饱和泵浦强度 I_{sat} 为 10.22 kW/cm^2 , 最小泵浦强度 I_{\min} 为 0.96 kW/cm^2 。这些性能表明对基础玻璃进行热处理有利于其发光性能的提高。



图 2 Yb^{3+} 掺杂 NCS 玻璃 (a) 和微晶玻璃 (b ~ c)

Fig. 2 Yb^{3+} doped NCS glass (a) and glass ceramics (b ~ c)

比较发现, Yb^{3+} 掺杂 NCS 玻璃比 Nd^{3+} 掺杂 NCS 玻璃有更强的析晶倾向, Nd^{3+} 、 Yb^{3+} 掺杂 NCS 透明微晶玻璃分别含 $84.35 \pm 5 \text{ vol}\%$ 的 $\text{Na}_4\text{Ca}_4\text{Si}_6\text{O}_{18}$ 和 $87.03 \pm 5 \text{ vol}\%$ 的 $\text{Na}_4\text{Ca}_4\text{Si}_6\text{O}_{18}$, 后者晶粒尺寸大于前者, 两种微晶体都以 $[\text{SiO}_4]$ 六元环为基本结构单元。微晶玻璃在 $400 \sim 1100 \text{ nm}$ 间的透过率都在 80% 以上, 并显示出 Nd^{3+} 、 Yb^{3+} 离子的

发光特征, 表明高结晶体透明微晶玻璃可用作激光介质的潜在可能性 [12]。

2.2 稀土离子掺杂 MAS 体系高结晶体透明微晶玻璃

郝小军等人根据堇青石 ($\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$) 的化学组成, 设计 MAS 体系基础玻璃的组成, 并添加少量 B_2O_3 、 ZnO 降低基础玻璃的熔制温度。通过优化基础玻璃配方, 成功制备

出无色透明、无缺陷的基础玻璃^[13,14]。玻璃组成中 MgO 、 Al_2O_3 与 SiO_2 3 者比例稍稍偏离堇青石 $\text{Mg}_2(\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18})$ 的化学计量比, 这有利于微晶体的析出。研究了添加 B_2O_3 、 ZnO 对 MAS 玻璃形成及析晶行为的影响。通过核化-晶化二步法可控析晶方法, 制备出晶相为堇青石、晶粒大小 $5 \sim 10 \text{ nm}$ 的微晶玻璃。图 3 中, C 号试样的结晶度约 87 vol%、晶粒大小 $5 \sim 10 \text{ nm}$ 、2 mm 厚微晶玻璃在可见光区的透过率约 70%、密度为 2.477 g/cm^3 、折射率为 1.529、热膨胀系数为 $1.435 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 、维氏硬度达 8.1 GPa。

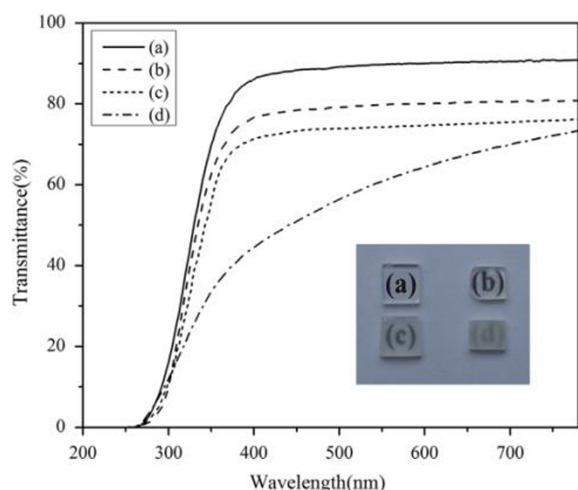


图 3 MAS 玻璃(a)和微晶玻璃(b~d)实物照和 2 mm 试样的透过率

Fig. 3 Photographs of MAS glass(a) and glass ceramics(b~d) and transmittance of samples with 2 mm thickness

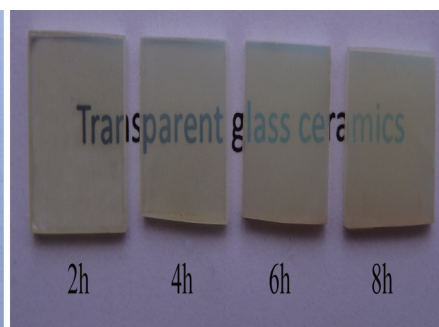
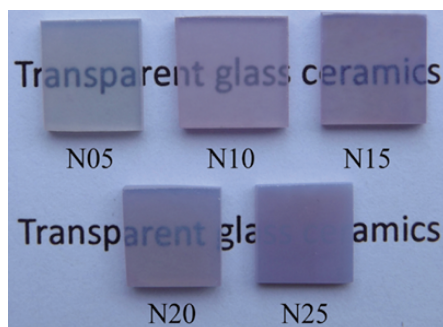


图 4 Nd^{3+} 、 Yb^{3+} 掺杂 TBZ 微晶玻璃

Fig. 4 Nd^{3+} and Yb^{3+} doped TBZ glass ceramics

2.4 GSO 和 GGG 体系玻璃与微晶玻璃

罗辉林等人基于 Gd_2SiO_5 晶体的化学组成^[16,17], 研究了以 Gd_2O_3 、 SiO_2 为主要组成的 Gd_2O_3 - SiO_2 - B_2O_3 体系基础玻璃和微晶玻璃的制备技术。发现高 B_2O_3 含量玻璃中析出纳米级 GdBO_3 晶相, 而高 Gd_2O_3 含量的玻璃中析出纳米级 $\text{Gd}_{4.67}(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ 晶相; 同时, 随着 Gd_2O_3 含量的增加, 析出主晶相由 GdBO_3 转变为 $\text{Gd}_{4.67}(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ 。

同时, 成功制备出以氧化钆和氧化镱为主要组成及

在 MAS 基础玻璃组成中, 添加 ZnO 、 B_2O_3 后制得微晶玻璃的结晶度可达 92 vol%, 在可见光区的透过率约 69%。此外, 已成功制得 Nd^{3+} 、 Yb^{3+} 掺杂 MAS 高结晶度透明微晶玻璃, 其结构与性能正在测试研究中。由于这类材料优良的综合性能, 预计可获得广泛应用。

2.3 稀土离子掺杂 TBZ 体系高结晶度透明微晶玻璃

胡晓林等人成功地制备出不同 Nd^{3+} 含量的 TBZ 基础玻璃, Nd_2O_3 掺杂量分别为 0.5%, 1.0%, 1.5%, 2.0% 及 2.5% (wt%)。研究发现, Nd^{3+} 掺杂微晶玻璃的晶相为 $\text{Bi}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$, 结晶度: $23.37 \sim 89.49 \pm 5 \text{ vol}\%$ ^[15]。随着钕含量的增加, 微晶玻璃析晶能力逐渐增强, 晶粒尺寸呈现逐渐增大趋势。光谱测量结果表明, 在 $400 \sim 900 \text{ nm}$ 范围, 微晶玻璃出现 8 个吸收峰, 吸收强度随着 Nd^{3+} 含量的增加而增强; 在 $850 \sim 1400 \text{ nm}$ 荧光光谱中, 微晶玻璃出现 3 个荧光峰, 荧光辐射强度随钕含量的增加呈现先增强后减弱的趋势, 最强荧光峰位于 1062 nm。氧化钕含量为 1.0 wt% 的微晶玻璃, 其荧光强度出现最大值; 随着 Nd^{3+} 含量的增加, 微晶玻璃的荧光寿命从 194 μs 降低到 86 μs , 出现明显的荧光发射自猝灭现象。同时, 成功制得 Yb^{3+} 、 Y^{3+} 掺杂 TBZ 透明微晶玻璃 (见图 4), 析出晶相为 $\text{Y}_2\text{Te}_6\text{O}_{15}$, 由于 Yb^{3+} 部分取代 $\text{Y}_2\text{Te}_6\text{O}_{15}$ 中的 Y^{3+} 而发生 XRD 衍射峰向高角度方向偏移, 且随着热处理时间延长偏移量逐渐增大, 微晶玻璃的结晶度低于 70 vol%。

含 3 种不同网络形成体 SiO_2 、 GeO_2 、 B_2O_3 的 Gd_2O_3 - Ga_2O_3 - SiO_2 、 Gd_2O_3 - Ga_2O_3 - GeO_2 及 Gd_2O_3 - Ga_2O_3 - B_2O_3 体系基础玻璃。在 Gd_2O_3 - Ga_2O_3 - SiO_2 玻璃中掺入 0.5%, 1%, 2%, 3%, 4% (wt%) 的 Nd_2O_3 , 在 $400 \sim 900 \text{ nm}$ 吸收光谱区, 玻璃出现 8 个吸收峰, 主吸收峰强度随着 Nd^{3+} 含量的增加而增强; 在 $850 \sim 1400 \text{ nm}$ 荧光光谱中, 出现了 3 个荧光峰, 荧光强度随钕含量的增加呈现先增强后减弱的趋势, 其中氧化钕含量在 3 wt% 时荧光强度出现最大值, Nd^{3+} 含量过高时 (4 wt%), 发生浓度淬灭

效应而使荧光辐射强度降低; 玻璃的荧光寿命随着 Nd^{3+} 含量的增加而降低, 当 Nd^{3+} 含量由 3% 增大到 4% 时, 荧光寿命出现快速下降。在 $\text{Gd}_2\text{O}_3-\text{Ga}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2$ 体系中, 随着 GeO_2 含量的增加, 析出晶相由 $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ 逐步转变 $\text{Gd}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ 。添加一定含量的 BaO , 玻璃中可析出少量 BaGeO_3 晶相, 微晶玻璃保持较高的透明度。对 $\text{Gd}_2\text{O}_3-\text{Ga}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ 体系玻璃进行微晶化处理, 玻璃中析出针状 GdBO_3 晶体。尽管可以制得 GSO 和 GGG 体系玻璃与微晶玻璃, 但微晶玻璃的结晶度都不高。

3 结 语

到目前为止, 仅少数几个体系的高结晶度透明微晶玻璃的开发研究获得成功, 其制备技术难度很大, 探索性很强。主要原因有 3 个: 一是相当多组成体系的基础玻璃和微晶玻璃不容易制得, 如以 Gd_2O_3 、 Ga_2O_3 为主要组成的 $\text{Gd}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3$ 与 $\text{Gd}_2\text{O}_3-\text{Ga}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2$ 玻璃, 稀土掺杂 MAS、TBZ 微晶玻璃等, 国内外研究及相关报导都极少见; 二是制得玻璃的析晶规律尚未完全掌握或发现, 如尽管可以制得以 Gd_2O_3 、 Ga_2O_3 为主要组成的 $\text{Gd}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3$ 与 $\text{Gd}_2\text{O}_3-\text{Ga}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2$ 玻璃, 但其高结晶度透明微晶玻璃至今没有开发成功; 三是析出晶粒尺寸小于可见光波长时, 微晶玻璃有低光学散射, 透过率很高, 但通常微晶玻璃的结晶度不高, 玻璃相较多; 或者析出晶相的组成与玻璃相组成相近, 晶相与晶相之间、晶相与玻璃相间的折射率差异很小, 这样的微晶玻璃有低光学散射和高透过率, 晶粒尺寸可达微米级, 结晶度很高, 但要确保玻璃析晶过程中组成连续均匀地变化(即生长成微晶体的组成、含量与玻璃相减少的组成、含量相同或相近), 技术上难度很大。尽管如此, 基于现有研究基础和经验, 在结晶度和透明度方面的改进与提高空间都存在, 因此, 作者对高结晶度透明微晶玻璃的开发研究充满信心与期待。

参考文献 References

- [1] Berthier T, Fokin V M, Zanotto E D. *Journal of Non-Crystalline Solids* [J], 2008 (354): 1721-1730.
- [2] Lu A X. *Comments on Inorganic Chemistry* [J], 2012 (32): 277-288.
- [3] Beall G H, Duke D A. *Journal of Materials Science* [J], 1969, 4: 340-352.
- [4] Schreyer W, Schairer J F. *Crystalline Materials* [J], 1961, 116(1-6): 60-82.
- [5] Filho M P S, Campos E, Moreira J P, et al. *Materials Science Forum* [J], 2014, 798-799: 369-374.
- [6] Bykov A B, Sharonov Y M, Petricevic V, et al. *Journal of Non-Crystalline Solids* [J], 2006 (352): 5508-5514.
- [7] Wang S M, Kuang F H, Ge C C, et al. *Advanced Materials Research* [J], 2010, 105-106: 597-599.
- [8] Li Jing(李婧). *Dissertation for Master(硕士论文)* [D]. Changsha: Central South University(中南大学), 2011.
- [9] Mei Yuzhao(梅宇钊). *Dissertation for Master(硕士论文)* [D]. Changsha: Central South University(中南大学), 2012.
- [10] Li J, Mei Y Z, Gao C, et al. *Journal of Non-Crystalline Solids* [J], 2011, 357(7): 1736-1740.
- [11] Mei Yuzhao(梅宇钊), Chen Xingjun(陈兴军), Wang Keqiang(王克强), et al. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学报)* [J], 2012, 7: 1991-1997.
- [12] Lu A X, Hu X L, Lei Y J, et al. *Ceramics International* [J], 2014, 40: 11-16.
- [13] Hao X J, Hu X L, Luo Z W, et al. *Ceramics International* [J], 2015, 41(10): 14130-14136.
- [14] Hao X J, Luo Z W, Hu X L, et al. *Journal of Non-Crystalline Solids* [J], 2015, 10: 017.
- [15] Lu A X, Hu X L, Luo Z W, et al. Some New Advances of the Glasses and Ceramics in CSU[C]//*Proceedings of the 24th International Congress on Glass*. Shanghai (Accepted, Oral Presentation)
- [16] Luo Huilin(罗辉林). *Dissertation for Master(硕士论文)* [D]. Changsha: Central South University(中南大学), 2014.
- [17] Luo H L, Hu X L, Liu W Z, et al. *Journal of Non-Crystalline Solids* [J], 2014, 389: 86-92.

(本文为本刊约稿, 编辑 盖少飞)

[1] Berthier T, Fokin V M, Zanotto E D. *Journal of Non-Crystalline Sol-*