锂铝硅透明微晶玻璃析晶动力学研究

彭志钢[1,2],袁 坚[1,2],杜晓欧[2],郑伟宏[1,2],张茂森[2],薛瑞锋[2],史连莹[2]
(1. 武汉理工大学硅酸盐建筑材料国家重点实验室,武汉 430070;2. 河北省沙河玻璃技术研究院,邢台 054100)

摘要:本文利用经典方程(Johnson-Mehl-Avrami)分析了非化学计量的锂铝硅 Li_2O-Al_2O_3-SiO_2-ZrO_2-P_2O_5 透明微晶玻璃的析晶动力学,采用 DSC、XRD 和 SEM 研究了晶化温度对玻璃析晶行为的影响。结果表明:在较低的起始析晶温度下 $Li_2Si_2O_5$ 和 Li_2SiO_3 析出,随晶化温度的升高,主晶相转变为 $LiAlSi_4O_{10}$,Li_2SiO_3 晶相消失,晶体尺寸变小,在 550 nm 处微晶玻璃透过率由 89.3% 升高到 90.6%;利用 Kissinger 方法计算出的 $Li_2Si_2O_5$ 和 $LiAlSi_4O_{10}$ 的析晶活化能分别为 349.5 kJ/mol 和 184.2 kJ/mol,平均晶体生长指数分别为 3.05 和 1.42。

关键词:Li_2O-Al_2O_3-SiO_2-ZrO_2-P_2O_5; 透明微晶玻璃; 析晶动力学; 析晶行为; 活化能
中图分类号:TQ171 **文献标志码**:A **文章编号**:1001-1625(2022)11-3819-07

Crystallization Kinetics of Lithium Aluminum Silicate Transparent Glass-Ceramics

PENG Zhigang[1,2], *YUAN Jian*[1,2], *DU Xiaoou*[2], *ZHENG Weihong*[1,2], *ZHANG Maosen*[2], *XUE Ruifeng*[2], *SHI Lianying*[2]
(1. State Key Laboratory of Silicate Materials for Architectures, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China;
2. Shahe Glass Technology Research Institute, Xingtai 054100, China)

Abstract: The crystallization kinetics of lithium aluminum silicate Li_2O-Al_2O_3-SiO_2-ZrO_2-P_2O_5 transparent glass-ceramics was analyzed by using the classical equation (Johnson-Mehl-Avrami). The influence of crystallization temperature on the crystallization behavior of glass was studied by DSC, XRD and SEM. The results show that $Li_2Si_2O_5$ and Li_2SiO_3 precipitate at lower initial crystallization temperature. With the increase of crystallization temperature, the main crystal phase changes to $LiAlSi_4O_{10}$, Li_2SiO_3 disappears and the crystal size decreases, and the transmittance of glass-ceramics increases from 89.3% to 90.6% at 550 nm. The activation energies of crystallization of $Li_2Si_2O_5$ and $LiAlSi_4O_{10}$ are calculated by Kissinger method to be 349.5 kJ/mol and 184.2 kJ/mol, and the average crystal growth indices are 3.05 and 1.42, respectively.

Key words: Li_2O-Al_2O_3-SiO_2-ZrO_2-P_2O_5; transparent glass-ceramics; crystallization kinetics; crystallization behavior; activation energy

0 引 言

微晶玻璃是由母体玻璃通过受控析晶制备出的一种微晶相和残余玻璃相共存的功能材料。与母体玻璃相比,微晶玻璃具有更佳的力学性能,如硬度高、弹性模量大、断裂韧性好等,得到了广泛的应用[1]。

$Li_2Si_2O_5$ 微晶玻璃的晶相含量高,晶体尺寸大,且晶体间呈现互锁的交织状态,对裂纹的扩展起到阻碍作用[2-3],因此具有较高的断裂韧性和化学稳定性,被广泛应用于生物领域,如牙齿[4-7],但透明度较差。如能进一步提高透明度,将极大拓展其应用范围,如移动终端的前后盖玻璃、笔记本显示屏保护玻璃、车载显示用触摸屏玻璃等[8]。

收稿日期:2022-08-13;**修订日期**:2022-08-30
基金项目:硅酸盐建筑材料国家重点实验室(武汉理工大学)开放基金(2011DA105356)
作者简介:彭志钢(1983—),男,高级工程师。主要从电子玻璃/微晶玻璃方面的研究。E-mail:gangzhp@163.com
通信作者:袁 坚,博士,教授。E-mail:248725407@qq.com

通过非化学计量的组成设计,结合微晶化工艺控制,制备纳米级的晶体,可提高二硅酸锂微晶玻璃的透明度[9-12]。本文采用析晶动力学方法研究 Li_2O-Al_2O_3-SiO_2-ZrO_2-P_2O_5 玻璃的析晶机理,分析热处理工艺对玻璃析晶行为、微观结构的影响,可为制备高透明度的含 $Li_2Si_2O_5$ 相微晶玻璃提供一定理论支持。

目前差示扫描量热(DSC)分析被广泛用于研究玻璃的析晶过程[13-14],以往的研究多数基于 Johnson-Mehl-Avrami(JMA)模型来获得析晶动力学参数[15]。本文采用非等温 DSC 法对锂铝硅透明微晶玻璃的析晶动力学进行研究,并采用不同方法计算了基础玻璃的析晶活化能和晶体生长指数。

1　实　验

1.1　玻璃样品制备

Li_2O-Al_2O_3-SiO_2-ZrO_2-P_2O_5 玻璃组成设计如表 1 所示,采用分析纯原材料 SiO_2、Al_2O_3、Li_2CO_3、$NaNO_3$、ZrO_2、$NH_4H_2PO_4$,分别引入对应的氧化物,澄清剂采用 Sb_2O_3 与 $NaNO_3$ 配合使用,能有效消除气泡。

表 1　Li_2O-Al_2O_3-SiO_2-ZrO_2-P_2O_5 玻璃组成

Table 1　Chemical composition of Li_2O-Al_2O_3-SiO_2-ZrO_2-P_2O_5 glass

Composition	$SiO_2 + Al_2O_3$	$Li_2O + Na_2O$	MgO + ZnO	ZrO_2	Sb_2O_3	P_2O_5
Mass fraction/%	65 ~ 80	8 ~ 15	1 ~ 5	2 ~ 7	0.5	1 ~ 5

精确称取各原料于研钵中充分混合均匀,于高温搅拌炉中 1 600 ℃下用铂金坩埚熔制 6 ~ 8 h 得到澄清和均化良好的玻璃液,浇铸成形后退火消除热应力,得到无气泡、透明均匀的基础玻璃。根据 DSC 曲线制定热处理制度,将样品以 5 ℃/min 的速率升温至核化温度 540 ℃,保温 4 h,再以同样速率升温至晶化温度 670 ℃和 785 ℃,保温 1 h,得到微晶玻璃样品。

1.2　测试方法

DSC 测试:将基础玻璃磨粉过 200 目(0.075 mm)筛,用德国耐驰差热分析仪(DSC-404F3)测试析晶峰。测试条件为,室温 ~ 1 000 ℃,升温速率 5 ℃/min、10 ℃/min、15 ℃/min、20 ℃/min,参考物为高纯 Al_2O_3 粉末。

XRD 测试:将微晶样品磨粉过 200 目(0.075 mm)筛,使用日本理学公司生产的 X 射线衍射仪(D/max3B)进行测试。测试条件为,管压 40 kV,管流 30 mA,扫描范围 10° ~ 70°,扫描速度 1 (°)/min,采样间隔 0.02°。

FESEM 测试:选择玻璃样品的断面,用 5%(质量分数)的 HF 侵蚀 30 s 后超声清洗干净,对断面进行喷金处理,使用 JSM-7800F 型 SEM 观察微晶玻璃的显微结构。

2　结果与讨论

2.1　基础玻璃 DSC 曲线

图 1 为升温速率分别为 5 ℃/min、10 ℃/min、15 ℃/min、20 ℃/min 时基础玻璃的 DSC 曲线。可知不同升温速率下析晶峰位有明显的变化,随升温速率的增大,析晶峰温度向高温方向偏移,第一析晶峰由 665.4 ℃增大到 720.2 ℃,增加 54.8 ℃,第二析晶峰由 756.8 ℃增大到 790.5 ℃,增加 33.7 ℃。出现上述峰位变化是因为当升温速率相对较低时,玻璃转变为晶相的时间较充分,析晶峰温度较低,瞬时转变速率小,析晶峰较为平缓;当升温速率相对较高时,玻璃结晶的时间较少,析晶峰温度增大,瞬时转变速率大,析晶峰尖锐[16]。表 2 列出了不同升温速率下的玻璃转变温度和析晶峰温度。

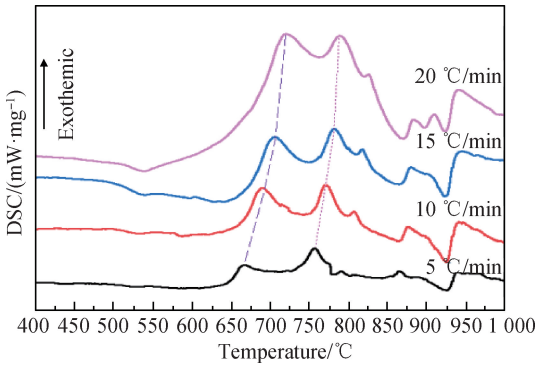


图 1　不同升温速率下基础玻璃 DSC 曲线

Fig. 1　DSC curves of basic glass under different heating rates

表 2　不同升温速率下玻璃转变温度和析晶峰温度

Table 2　Glass transition temperature and crystallization peak temperature at different heating rates

Heating rate/(℃ · min^{-1})	5	10	15	20
Glass transition temperature T_g/℃	487.6	498.3	506.5	512.4
First crystallization peak temperature T_{p1}/℃	665.4	672.4	705.6	720.2
Second crystallization peak temperature T_{p2}/℃	756.8	770.4	782.5	790.5

2.2　微晶玻璃析晶行为

以 10 ℃/min 升温速率下 DSC 曲线上的特征温度为参考确定析晶温度,通常较合适的核化温度为 T_g ~ (T_g +50 ℃),设计如表 3 所示的晶化热处理过程。

表 3　样品不同热处理过程

Table 3　Different heat treatment processes of samples

Sample	Nucleation temperature/℃	Nucleation time/h	Crystallization temperature/℃	Crystallization time/h
L0	0	0	0	0
L1	540	4	670	1
L2	540	4	785	1

图 2 为不同热处理条件下微晶玻璃的 XRD 谱,由图可知,在 670 ℃处理时材料的主晶相为 $Li_2Si_2O_5$ 和 Li_2SiO_3,当温度升高至 785 ℃时,材料主晶相为 $LiAlSi_4O_{10}$ 和 $Li_2Si_2O_5$,Li_2SiO_3 消失,说明 $Li_2Si_2O_5$ 比 Li_2SiO_3 更稳定,析晶温度范围更宽。Li_2SiO_3 通常在较低的温度出现,通过晶化温度的控制,其可以全部转化为 $Li_2Si_2O_5$,可以用反应式(1)来表示。

$$Li_2SiO_3(晶体) + SiO_2(玻璃) \longrightarrow Li_2Si_2O_5(晶体) \quad (1)$$

因此偏硅酸锂相在热处理过程中起到过渡相的作用,即存在反应式(2):

$$Li_2SiO_3(晶体) + 7SiO_2(玻璃) + Al_2O_3(玻璃) \longrightarrow 2LiAlSi_4O_{10}(晶体) \quad (2)$$

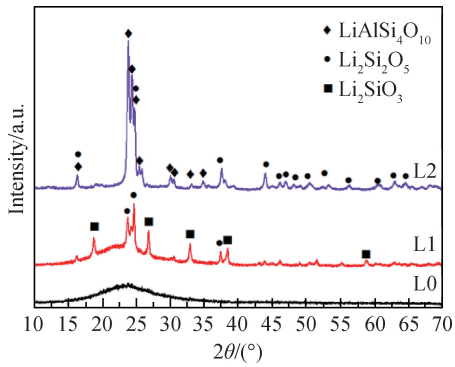
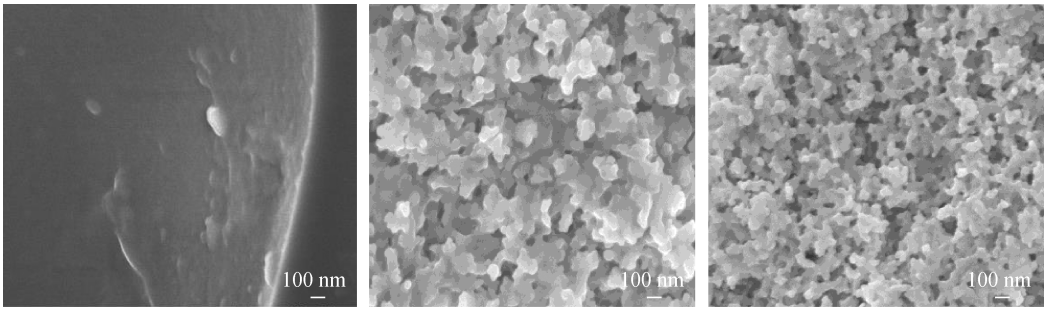


图 2　不同热处理条件下微晶玻璃的 XRD 谱

Fig. 2　XRD patterns of glass-ceramics under different heat treatment conditions

图 3 为基础玻璃及不同析晶温度下微晶玻璃的 FESEM 照片,从图中看出,没有热处理的样品 L0 无晶体析出,当热处理温度由 670 ℃升到 785 ℃时,晶体尺寸变得更细小,结合 XRD 分析,此时易发生晶体转变,785 ℃时晶体尺寸为 50 ~ 100 nm,晶体含量更高,分布更均匀,通过 JADE 软件分析计算,在 670 ℃热处理条件下晶体结晶度约为 42%,而在 785 ℃热处理条件下晶体结晶度约为 84%,此时玻璃依然保持高的透明性,这与一些高结晶度的透明微晶玻璃类似[17]。



(a) L0　　(b) L1　　(c) L2

图 3　L0、L1 和 L2 玻璃样品的 FESEM 照片

Fig. 3　FESEM images of glass sample L0, L1 and L2

2.3　微晶玻璃光学性能分析

透明度对透明微晶玻璃的使用有很大的影响,尤其是在特定产品上要求具有非常高的可见光透过率,如手机盖板玻璃。制备透明微晶玻璃需满足以下条件[18]:微晶颗粒与母体玻璃的折射率接近,微晶颗粒的尺寸须远小于可见光的波长值,微晶颗粒和母体玻璃对光的吸收都不明显。

图 4 为热处理后样品的透过率曲线及实物照片,可以看出随晶化温度的升高,玻璃的透过率呈先降低后升高的趋势,主要原因为晶体种类的变化和晶体尺寸的变大。微晶玻璃的透明度/浑浊度可用 Rayleigh-Gans 方程(见式(3))[19]表述。

$$\sigma_p \approx \frac{2}{3}\rho V m^4 \gamma^3 (n\Delta n')^2 \tag{3}$$

式中:σ_p 代表综合浑浊度;ρ 代表晶体密度;V 代表晶体体积;$m = 2\pi/\lambda$ 代表光波长(λ)的函数;γ 代表微晶颗粒半径;n 代表晶体折射率;$\Delta n'$代表微晶玻璃与母体玻璃折射率差。从式(3)可以看出,晶体颗粒尺寸越大,折射率差值越大,微晶玻璃的浑浊度越大,透明度越低。Li_2SiO_3 晶体折射率为 1.541,$Li_2Si_2O_5$ 晶体折射率为 1.543,基础玻璃折射率为 1.524。670 ℃时 Li_2SiO_3 晶体和 $Li_2Si_2O_5$ 晶体的析出增大了微晶玻璃的折射率,使微晶玻璃与基础玻璃的折射率差变大,从而导致透过率降低,影响了光学性能,此时微晶玻璃在 550 nm 处的透过率约为 89.3%;785 ℃时,Li_2SiO_3 相消失,主晶相为 $LiAlSi_4O_{10}$和少量 $Li_2Si_2O_5$,晶体尺寸小于 100 nm,且透锂长石折射率为 1.51,平衡了微晶玻璃折射率,微晶玻璃透明度变好,透过率升高,在 550 nm 处透过率为 90.6%。

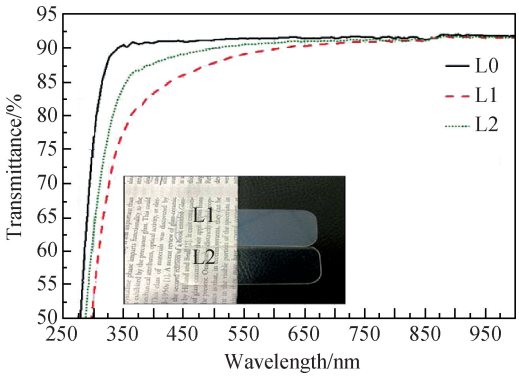


图 4　热处理后样品的透过率曲线及实物照片

Fig. 4　Transmittance curves and actual photo of samples after heat treatment

2.4　基础玻璃析晶活化能计算

基础玻璃热处理过程中,玻璃态逐渐向晶态转化,此过程需要一定的能量——活化能来克服结构单元在重排时的势垒。势垒越高,所需的析晶活化能越大,玻璃的析晶倾向越小;相反,势垒越低,所需的析晶活化能越小,玻璃析晶倾向越大。因此,析晶活化能在一定程度上能反映玻璃析晶能力,本文通过目前被广泛认可的 Ozawa 方程和 Kissinger 方程来计算析晶活化能。

晶体结晶与成核速率之间的关系可通过 JMA 转变动力学方程[20]来描述。

$$-\ln \alpha(1-x) = dt^N \tag{4}$$

式中:α 为差热分析的升温速率;x 为时间 t 时对应温度下的结晶百分数;N 为 Avrami 指数,即晶体生长指数,是与成核和生长机制有关的常数;d 是反应速率常数,与析晶活化能相关。

Ozawa[21-22]根据热分析理论及 JMA 方程,推导出理论计算公式,如式(5)所示。

$$\ln \alpha = -\frac{E}{RT_p} + C_1 \tag{5}$$

式中:T_p 为 DSC 曲线上对应的析晶峰温度;E 为析晶活化能;R 为气体常数;C_1 为常数。以 $\ln \alpha$ 对 $1/T_p$ 作图可得斜率为 $-E/R$ 的直线,可通过式(5)获得 E。

Kissinger[23]根据非等温 DSC 热分析理论及 JMA 方程,推导出理论计算公式,如式(6)所示。

$$\ln\left(\frac{T_p^2}{\alpha}\right) = \frac{E}{RT_p} + \ln\left(\frac{E}{R}\right) - \ln \beta \tag{6}$$

式中:β 为频率因子,$\ln(E/R) - \ln \beta$ 部分可计为常数。以 $\ln(T_p^2/\alpha)$ 对 $1/T_p$ 作图可得斜率为 E/R 的直线,E 也可通过式(6)获得。

晶体生长指数(N)可通过式(7)计算获得[24],E 采用 Kissinger 方程(式(6))计算的值。

$$\ln \Delta T = -\frac{NE}{RT_i} + C_2 \tag{7}$$

式中:T_i 为 DSC 曲线上任意一点所对应的温度;ΔT 为 T_i 处温度与参比试样温度差;C_2 为常数。以 $\ln \Delta T$ 对 $1/T_i$ 作图可得斜率为 $-NE/R$ 的直线,可计算出 N。

图 5 和图 6 分别为采用 Ozawa 法和 Kissinger 法计算的不同析晶峰对应的析晶活化能,第一析晶峰温度(T_{p1})下晶体的析晶活化能(E_1)在 184.2 ~ 200.5 kJ/mol,第二析晶峰温度(T_{p2})下晶体的析晶活化能(E_2)在 349.5 ~ 367.9 kJ/mol,两者误差在 10% 以内,这主要是由计算方法不同引起的。从 Kissinger 法计算的析晶活化能的结果来看,具有较低析晶活化能(E_1 = 184.2 kJ/mol)的 $Li_2Si_2O_5$ 在低温析出,具有较高活化能(E_2 = 349.5 kJ/mol)的 $LiAlSi_4O_{10}$ 则在高温析出。

图 7 和图 8 为采用 Kissinger 法计算的不同升温速率下不同析晶峰对应的晶体生长指数,具体数值见表 4,可以看出 $Li_2Si_2O_5$ 和 $LiAlSi_4O_{10}$ 的平均晶体生长指数分别为 3.05 和 1.42。N 可以表示为 $N = M + 1$[25],M 表示晶粒生长维数,$M = 1$ 表明玻璃为表面析晶,$M = 2$ 表明玻璃为二维析晶,$M \geqslant 3$ 表明玻璃为整体析晶。根据析晶峰对应的晶体生长指数,第一析晶峰对应的主晶相 $Li_2Si_2O_5$ 为二维析晶方式,第二析晶峰对应的主晶相 $LiAlSi_4O_{10}$ 偏向表面析晶方式。

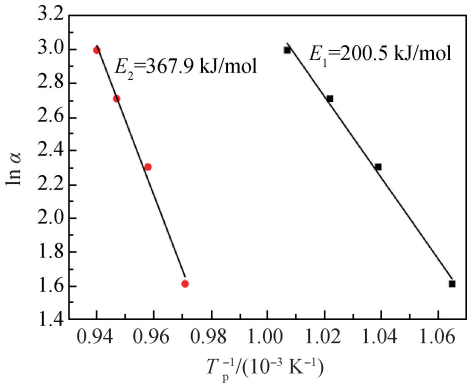


图 5　采用 Ozawa 方法计算的 E 值

Fig. 5　E value calculated by Ozawa method

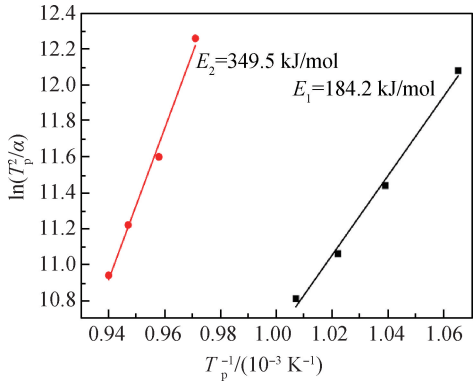


图 6　采用 Kissinger 方法计算的 E 值

Fig. 6　E value calculated by Kissinger method

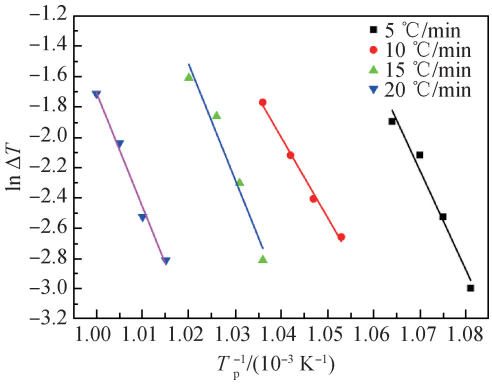


图 7　第一析晶温度下晶体生长指数

Fig. 7　Crystal growth index at first crystallization temperature

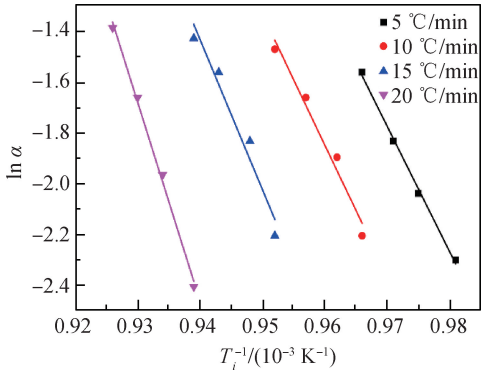


图 8　第二析晶温度下晶体生长指数

Fig. 8　Crystal growth index at second crystallization temperature

表 4　析晶活化能(E)和晶体生长指数值(N)

Table 4　Crystallization activation energy (E) and crystal growth index value (N)

Crystalline phase	E/(kJ · mol^{-1})		N				
	Ozawa method	Kissinger method	α = 5 ℃/min	α = 10 ℃/min	α = 15 ℃/min	α = 20 ℃/min	Average
$Li_2Si_2O_5$	200.5	184.2	2.98	2.38	3.43	3.41	3.05
$LiAlSi_4O_{10}$	367.9	349.5	1.18	1.23	1.41	1.87	1.42

3 结 论

(1)在微晶玻璃析晶过程中出现过渡相 Li_2SiO_3,785 ℃时 Li_2SiO_3 消失,主晶相为 $LiAlSi_4O_{10}$和 $Li_2Si_2O_5$,微晶玻璃在 550 nm 处透过率由 89.3% 上升到 90.6%。

(2)当热处理温度由670 ℃升到785 ℃时,晶体尺寸变得更细小,785 ℃时晶体尺寸为50~100 nm,晶体含量更高。670 ℃热处理时晶体结晶度约为42%,而785 ℃热处理时晶体结晶度约为84%。

(3)通过 Kissinger 法计算,第一析晶峰下主晶相 $Li_2Si_2O_5$ 析晶活化能为 184.2 kJ/mol,平均晶体生长指数为3.05;第二析晶峰下主晶相 $LiAlSi_4O_{10}$析晶活化能为 349.5 kJ/mol,平均晶体生长指数为1.42。

参 考 文 献

[1] 程金树,李 宏,汤李缨,等.微晶玻璃[M].北京:化学工业出版社,2006.
CHEN J S, LI H, TANG L Y, et al. Glass-ceramics[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006 (in Chinese).

[2] VICHI A, SEDDA M, FABIAN FONZAR R, et al. Comparison of contrast ratio, translucency parameter, and flexural strength of traditional and "augmented translucency" zirconia for CEREC CAD/CAM system[J]. Journal of Esthetic and Restorative Dentistry, 2015, 28: S32-S39.

[3] SOARES V O, SERBENA F C, MATHIAS I, et al. New, tough and strong lithium metasilicate dental glass-ceramic[J]. Ceramics International, 2021, 47(2): 2793-2801.

[4] KIM D, KIM H J, YOO S I. Effects of microstructures on the mechanical properties of lithium disilicate glass-ceramics for the SiO_2-Li_2O-P_2O_5-K_2O-ZnO system[J]. Materials Science and Engineering: A, 2021, 804: 140564.

[5] WANG L, LIU Y H, SI W J, et al. Friction and wear behaviors of dental ceramics against natural tooth enamel[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2012, 32(11): 2599-2606.

[6] 李建伟.硅酸锂生物活性玻璃陶瓷的制备及其性能表征[D].长春:长春理工大学,2014.
LI J W. Lithium silicate bioactive glass ceramic preparation and characterization[D]. Changchun: Changchun University of Science and Technology, 2014 (in Chinese).

[7] HARIANAWALA H H, KHEUR M G, APTE S K, et al. Comparative analysis of transmittance for different types of commercially available zirconia and lithium disilicate materials[J]. The Journal of Advanced Prosthodontics, 2014, 6(6): 456-461.

[8] ZHENG W H, LI C Q, YUAN J, et al. The crystallization and fracture toughness of transparent glass-ceramics with various Al_2O_3 additions for mobile devices[J]. Journal of Wuhan University of Technology-Mater Sci Ed, 2022, 37(3): 378-384.

[9] WEN G, ZHENG X, SONG L. Effects of P_2O_5 and sintering temperature on microstructure and mechanical properties of lithium disilicate glass-ceramics[J]. Acta Materialia, 2007, 55(10): 3583-3591.

[10] 张皓杰,刘敬肖,单正杰,等.二硅酸锂微晶玻璃结构调控及性能[J].大连工业大学学报,2019,38(3):211-215.
ZHANG H J, LIU J X, SHAN Z J, et al. Microstructure regulation and properties of lithium disilicate glass ceramics[J]. Journal of Dalian Polytechnic University, 2019, 38(3): 211-215 (in Chinese).

[11] WANG F, GAO J, WANG H, et al. Flexural strength and translucent characteristics of lithium disilicate glass-ceramics with different P_2O_5 content[J]. Materials & Design, 2010, 31(7): 3270-3274.

[12] BAI Y, PENG L, ZHU Q S. The preparation of the lithium disilicate glass-ceramic with high translucency[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2017, 457: 129-134.

[13] 杨秋红,姜中宏.玻璃析晶动力学判据研究[J].硅酸盐学报,1994(5):419-426.
YANG Q H, JIANG Z H. The study of criterion for glass crystallization kinetics[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 1994(5): 419-426 (in Chinese).

[14] FOKIN V M, CABRAL A A, REIS R M C V, et al. Critical assessment of DTA-DSC methods for the study of nucleation kinetics in glasses[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2010, 356(6/7/8): 358-367.

[15] HOLAND W, RHEINBERGER V, APEL E, et al. Mechanisms of nucleation and crystallisation in high strength glass-ceramics[J]. Physics and Chemistry of Glasses-European Journal of Glass Science and Technology Part B, 2007, 48(3): 97-102.

[16] 沈 祥,聂秋华,徐铁峰,等. $GeSe_2$-Ga_2Se_3-CsI 玻璃的制备与析晶动力学研究[J].光子学报,2008,37(1):111-114.
SHEN X, NIE Q H, XU T F, et al. Fabrication and crystallization behavior of $GeSe_2$-Ga_2Se_3-CsI glasses[J]. Acta Photonica Sinica, 2008, 37(1): 111-114 (in Chinese).

[17] 卢安贤,胡晓林,郝小军.高结晶度透明微晶玻璃研究新进展[J].中国材料进展,2016,35(12):927-931.
LU A X, HU X L, HAO X J. Present progress in the research of high crystallinity and transparent glass ceramics[J]. Materials China, 2016, 35(12): 927-931 (in Chinese).

[18] HÖLAND W, BEALL G H. Glass-ceramic technology[M]. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2012.

[19] MARGHUSSIAN V K. Nano-glass ceramics: processing, properties and applications[M]. Oxford: William Andrew, Elsevier, 2015.

[20] SHAO H, LIANG K M, PENG F. Crystallization kinetics of $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ glass-ceramics[J]. Ceramics International, 2004, 30(6): 927-930.

[21] OZAWA T. Estimation of activation energy by isoconversion methods[J]. Thermochimica Acta, 1992, 203: 159-165.

[22] OZAWA T. Kinetics of glass crystallization[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 1970, 31(2): 301-305.

[23] KISSINGER H E. Reaction kinetics in differential thermal analysis[J]. Analytical Chemistry, 1957, 29(11): 1702-1706.

[24] 熊德华,程金树. $R_2O-Al_2O_3-SiO_2$ 系微晶玻璃析晶动力学研究[J]. 武汉理工大学学报,2009,31(22):40-43+47.
XIONG D H, CHENG J S. Crystallization kinetics of $R_2O-Al_2O_3-SiO_2$ glass-ceramics[J]. Journal of Wuhan University of Technology, 2009, 31(22): 40-43+47 (in Chinese).

[25] XIONG D H, CHENG J S, LI H. Composition and crystallization kinetics of $R_2O-Al_2O_3-SiO_2$ glass-ceramics[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2010, 498(2): 162-167.

(上接第 3805 页)

[43] 殷海荣,王明华,方　俊. 溶胶-凝胶制备 $Li_2O-Al_2O_3-SiO_2$ 微晶玻璃的研究进展[J]. 硅酸盐通报,2006,25(4):146-149+179.
YIN H R, WANG M H, FANG J. Development of $Li_2O-Al_2O_3-SiO_2$ system glass-ceramic prepared by sol-gel method[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2006, 25(4): 146-149+179 (in Chinese).

[44] 章　钊,李　宏,杜　芸,等. 硅/微晶玻璃阳极键合工艺对键合强度的影响[J]. 武汉理工大学学报,2009,31(24):5-8.
ZHANG Z, LI H, DU Y, et al. Influence of silicon/glass-ceramic anodic bonding technology on bonding intensity[J]. Journal of Wuhan University of Technology, 2009, 31(24): 5-8 (in Chinese).

[45] SHOJI S, KIKUCHI H, TORIGOE H. Low-temperature anodic bonding using lithium aluminosilicate-β-quartz glass ceramic[J]. Sensors and Actuators A: Physical, 1998, 64(1): 95-100.