文章编号:2095-1922(2017)01-0168-08

doi:10.11717/j.issn:2095 - 1922.2017.01.21

晶核剂对 $MgO - Al_2 O_3 - SiO_2$ 系 微晶玻璃析晶的影响

徐长伟,于 欣,张家宝,李 盈,刘 博

(沈阳建筑大学材料科学与工程学院,辽宁 沈阳 110168)

摘 要目的研究单掺和复掺晶核剂条件下主晶相为堇青石的 $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ 微晶玻璃的析晶性能. 方法 以工业级化学试剂为主要原料,采用熔融法制备了 $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ 系微晶玻璃. 运用 X 射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)等测试 手段进行析晶分析. 结果 TiO_2 和 ZrO_2 单掺和复掺均有利于微晶玻璃析晶过程的进行,但并不会改变微晶玻璃主、次晶相的种类,主晶相为 $\alpha-$ 堇青石,次晶相为镁铝钛酸盐. 随着 ZrO_2 含量的增加,析晶温度、析晶活化能逐渐降低,动力学析晶参数逐渐升高;随着 TiO_2 含量的增加,析晶温度、析晶活化能矩、降低后升高,动力学析晶参数先升高后降低. 结论 TiO_2 和 ZrO_2 均可作为 $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ 系微晶玻璃的晶核剂, TiO_2 较 ZrO_2 更有利于促进 $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ 系微晶玻璃的析晶,且析出的晶体数量更多,柱状的 $\alpha-$ 堇青石晶体形态更为完整. 当 TiO_2 和 ZrO_2 复掺时,最有利于促进体系析晶.

关键词 晶核剂;堇青石;微晶玻璃;析晶

中图分类号 TB32 文献标志码 A

Effect of Nucleating Agent on Crystallization Properties of MgO-Al₂O₃ -SiO₂ Glass-Ceramics

XU Changwei, YU Xin, ZHANG Jiabao, LI Ying, LIU Bo

(School of Materials Science and Engineering, Shenyang Jianzhu University, Shenyang, China, 110168)

Abstract: The paper studied on the effect of crystal nucleation agent on the crystallization of MgO-Al $_2$ O $_3$ -SiO $_2$ system glass ceramics. MgO-Al $_2$ O $_3$ -SiO $_2$ glass-ceramics were prepared by melting method with industrial chemical reagents as main raw materials. The effect of nucleating agent on crystallization properties were investigated by X-ray powder diffraction (XRD) and scanning election microscope (SEM). The results showed that the addition of nucleating agent was beneficial to the crystallization process of glass powder and was helpful to improve the properties of glass-ceramics, but it would not change the type of the primary and secondary crystalline phase. With the increase of the ZrO $_2$ content, the crystallization temperature and crystallization activation energy

收稿日期:2016-09-05

基金项目:国家十二五科技支撑计划项目(2012BAJ20B03)

作者简介:徐长伟(1972—),男,教授,博士,主要从事工业废渣建材资源化利用等方面研究.

were decreased, the crystallization kinetic parameters was gradually increased. With the increase of the ${\rm TiO_2}$ content, the crystallization temperature and crystallization activation energy firstly decreased and then increased, the crystallization kinetic parameters was firstly increased and then decreased. The crystallization properties of MgO-Al $_2$ O $_3$ -SiO $_2$ glass-ceramics were affected more significantly when ${\rm ZrO}_2$ and ${\rm TiO}_2$ were added together. The conclusion is that both ${\rm TiO}_2$ nucleating agent and ${\rm ZrO}_2$ can be used as MgO-Al $_2$ O $_3$ -SiO $_2$ glass ceramics, ${\rm TiO}_2$ is more conducive to promote the crystallization of MgO-Al $_2$ O $_3$ -SiO $_2$ glass ceramics, crystal and the number of precipitation more columnar alpha cordierite crystal structure is more complete. When the ${\rm TiO}_2$ and ${\rm ZrO}_2$ were mixed, the most advantageous to promote the crystallization of the system.

Key words: nucleating agent; cordierite; glass-ceramics; crystallization properties

微晶玻璃是一种采用特殊工艺制得的以 玻璃为基体,内部含有微晶相的新型无机非 金属材料[1]. 除力学性能和电学性能优良 外,微晶玻璃还具有许多特殊的性能:如光 学、热学和生物学性能等. 因此, 微晶玻璃在 诸如光学和电子、机械工程及生物医药等领 域得到了广泛的应用[2]. 微晶玻璃又名玻璃 陶瓷. 陶瓷内部含有大量的晶态物质,微晶玻 璃基体内部同样含有大量细小的晶相,但二 者最大的不同之处在于晶相的来源:陶瓷内 部的晶相大部分是经由组分直接引入:而微 晶玻璃内部的细小晶相一般是由玻璃相经过 成核和晶体长大而产生的,还有一些晶相是 由已产生的晶相通过固态相变而形成 的[3-4].此外,微晶玻璃在性能方面上与陶 瓷也存在很大的差别:陶瓷强度低、易碎,而 且一般不具有特殊性能;而微晶玻璃强度 则高出很多,且一般具有多种特殊性能.这就 使得微晶玻璃能够在更广阔的领域得到 应用.

董青石微晶玻璃由于具有许多优良的特性,受到了广泛的关注. 近年来,专家学者们主要在以下几个领域对该微晶玻璃进行研究:①制备方法的改进;②添加晶核剂;③研究受控晶化行为;④碱金属及碱土金属氧化物的引入对材料性能的影响;⑤添加烧结助剂,研究其对材料晶化行为和性能的影响;⑥析晶动力学的研究;⑦堇青石微晶玻璃复合材料的研制;⑧利用矿渣制备堇青石基微晶

玻璃^[5-6].目前常用合成堇青石基微晶玻璃的方法主要有三种:熔融法、烧结法和溶胶 - 凝胶法.一般采用烧结法时并不需要使用晶核剂,不过当采用熔融法时,就需要添加晶核剂^[7-8].常用于镁铝硅系统的晶核剂主要有TiO₂、ZrO₂、Cr₂O₃、P₂O₅、CeO₂等.有研究表明以TiO₂为晶核剂,采用两步热处理法,制备出的堇青石微晶玻璃具有硬度高、密度大,低弹性模量等特点^[9-15].TiO₂的加入对堇青石微晶玻璃的析晶机制和主晶相产生了影响. 当玻璃配料中不含TiO₂时,微晶玻璃只能进行表面析晶,且主晶相只有一种,为α-堇青石;而加入TiO₂后,由于TiO₂的促进作用,微晶玻璃变为整体析晶,主晶相也随之发生变化,增加了镁铝钛酸盐相.

董青石微晶玻璃以其低介电常数、低热膨胀系数和高化学稳定性等优异性能成为了微晶玻璃中的研究重点,如何才能制备出高含量的α-堇青石,同时尽可能降低制备温度更是研究的重中之重,因此对堇青石微晶玻璃的析晶性能进行研究就显得非常重要. 笔者以工业级化学试剂为主要原料,采用熔融法制备了堇青石微晶玻璃. 探究了晶核剂对堇青石微晶玻璃析晶性能的影响,为获得高质量的微晶玻璃提供了参考依据.

1 原材料和试验方法

1.1 原材料

笔者所用的具体原材料信息见表 1.

表 1 实验原材料表 **Table 1** Table of raw materials

原材料	分子质量/u	质量分数/%
MgO	40.30	≥98.5
Al_2O_3	101.96	≥99.0
${\rm SiO_2}$	60.08	≥99.0
B_2O_3	69.66	≥98.0
CaF_2	78.08	≥98.5
${\rm TiO_2}$	79.90	≥98.0
ZrO_2	123.22	≥98.0
Cr ₂ O ₃	151.99	≥99.0

1.2 制备微晶玻璃

以 MgO、 SiO_2 和 Al_2O_3 为主要原料, B_2O_3 作为助熔剂, CaF_2 作为澄清剂, TiO_2 和

ZrO₂ 作为晶核剂,制备堇青石微晶玻璃.每组玻璃的配比如表 2 所示. 按照表 2 中质量分数的比例配料,将称量好的配合料倒入研钵中进行充分的研磨,过 1.67 μm 筛子反复筛选 4~5 次,确保配合料均匀混合,后将配合料置于刚玉坩埚中,在箱式电阻炉中以8℃/min的升温速率升温到 1 500℃后保温4h,关闭电阻炉,将玻璃液倒入水中水淬急冷,收集水淬后的玻璃颗粒进行烘干以用于差热分析备用. 将玻璃配合料装填于耐火材料模具内,放入马弗炉中,以 8 ℃/min 的升温速率升温到 1 500 ℃后保温 4h,然后退火至核化温度以下 50 ℃再升温至核化温度保温 2h,随后随炉冷却至室温,制得微晶玻璃^[16].

表 2 玻璃的配料组成

 Table 2
 Compositions of the glass samples

%

组	w(基础玻璃)	$w(\mathrm{TiO}_2)$	$w(\operatorname{ZrO}_2)$	$w(\mathrm{TiO}_2+\mathrm{ZrO}_2)$	$w(B_2O_3)$	$w(CaF_2)$
1	88	6	0	0	3	3
2	87	7	0	0	3	3
3	86	8	0	0	3	3
4	88	0	6	0	3	3
5	87	0	7	0	3	3
6	86	0	8	0	3	3
7	88	0	0	3 + 3	3	3
8	87	0	0	3.5 + 3.5	3	3
9	86	0	0	4 + 4	3	3

1.3 测试方法

(1)析晶温度、析晶活化能及动力学析 晶参数的确定

将制得的水淬玻璃颗粒用玛瑙研钵磨成粉末,取 10 mg 放入差热分析坩埚,升温区间 $0 \sim 1~300~$ C,升温速率选取 10~C/min、15~C/min和 20~C/min. 根据 DSC 数据,进行差热分析. 差热分析曲线上最陡峭的吸热峰值所对应的温度作为析晶温度 (t_p) ,根据升温速率及析晶温度值以及 Kissinger 方程计算析晶活化能(E)及动力学析晶参数(v).

Kissinger 方程:

$$\ln\left(\frac{T_{\rm p}^2}{\alpha}\right) = \frac{E}{RT_{\rm p}} + \ln\frac{E}{R} - \ln\nu. \tag{1}$$

式中: α 为差热分析的升温速率; t_p 为 DSC 曲线上析晶放热峰峰值温度.

以 $\ln(T_p^2/\alpha)$ 为纵坐标, $1/T_p$ 为横坐标作图,所得直线的斜率为 E/R, 截距为 $\ln(E/R)$ – $\ln v$. 由此可以求出 E 和 v.

(2)差示扫描量热分析(DSC)

将玻璃试样用玛瑙研钵研磨成粉末,过 $1.67 \mu m$ 筛子,称取质量 10 mg,用德国耐驰公司生产的 SAT409PCLuxx 型同步热分析仪进行分析. 升温区间选为 $0 \sim 1 300 \, ^{\circ} \, ^{\circ}$,升

温速度分别根据各部分实验需求选取.

(3)X 射线衍射分析(XRD)

将试样研磨过 2.5 μm 筛子,采用日本岛津 7000 型 X 射线衍射仪对制备的微晶玻璃试样进行晶相分析. 测试条件为: Cu 靶 K 辐射,扫描速度 5°/min,工作电压 40 kV,工作电流 30 mA,扫描范围 5°~90°.

(4)显微形貌分析(SEM)

采用日本日立公司产 S—4800 型扫描电子显微镜(SEM)观察试样的显微结构,微晶玻璃试样在观察前需要经过一定的前处理,

首先磨平后再抛光处理,经1%氢氟酸溶液腐蚀2 min,用超纯水清洗,烘干.因微晶玻璃不导电,因此要对其表面进行喷金处理.

2 结果与讨论

2.1 基础玻璃析晶动力学分析

为进行析晶动力学分析,对各微晶玻璃 试样进行 DSC 测试. 图 1 为各试样分别在 $10 \, \mathbb{C}/\min \, 15 \, \mathbb{C}/\min \, 和 \, 20 \, \mathbb{C}/\min \, 的升温 速率下的 DSC 曲线. 各曲线从上到下升温速率逐渐增大.$

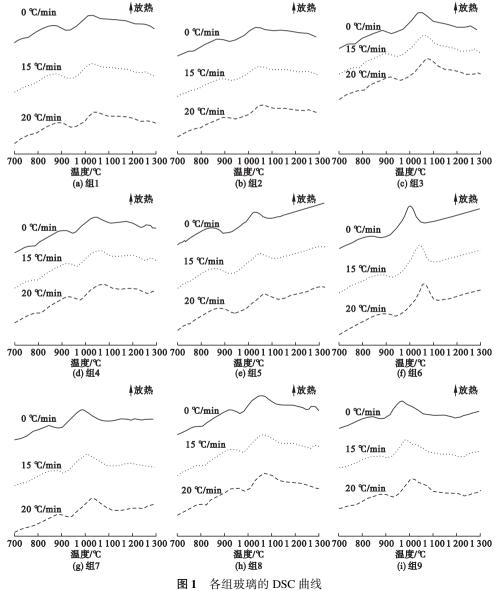


Fig. 1 DSC curves of glass samples

根据图1可知,组1和组2在三个升温 速率下所得到的 DSC 曲线线型很相似,只是 α-堇青石的析晶放热峰的位置有所不同. 组2析晶放热峰的位置略低于组1.组3在 三个升温速率下的析晶峰温度值要小于组1 和组2,说明组3在较低温度下就可以析出 α-堇青石. 另外,组3所得 DSC 曲线析晶峰 较尖锐,说明该试样析晶较容易.组4相对于 组3而言,析晶峰温度有所降低.不过,析晶 峰温度随试样数增加而逐渐降低的趋势并不 会一直持续,在组5继续保持降低趋势后,组 6 则呈现出了升高的趋势. 组 7 的析晶峰温 度相对于组6而言要低很多,甚至低过组5 所测得的数值. 而组 8 所测得的析晶峰温度 值略高于组7.说明组8 主晶相 α - 革青石的 析出要难于组 7. 所有组中析晶峰温度最 低的为组9,在三个升温速率下,其析晶峰 温度均小于1300℃. 说明组9是最易析出 α-堇青石的. 并且在相同的升温速率下,复

掺晶核剂时实验的制备温度最高可以降低 83 ℃.

为了求出 E 和 v,需以 $\ln(T_p^2/\alpha)$ 为纵坐标, $1/T_p$ 为横坐标进行直线拟合(见图 2).

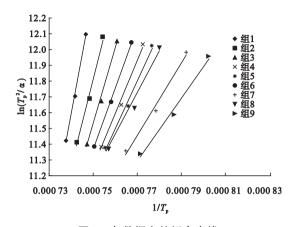


图 2 各数据点的拟合直线

Fig. 2 Fitting straight line of data points

参照拟合直线,根据 Kissinger 方程可以求得各试样在不同升温速率下的 E 和 v,如表 3 所示.

表3 各组玻璃配料的析晶温度、析晶活化能及动力学析晶参数

Table 3 Crystallization temperature crystallization activation and kinetic crystallization parameter of the glass batchs

组	$T_{ m p}/{ m K}$	$E/(kJ \cdot mol^{-1})$	v∕min ⁻¹
1	1 340	278.3	5.2×10^{11}
2	1 326	251.6	3.5×10^{15}
3	1 335	269.9	1.3×10^{13}
4	1 360	632.2	3.7×10^{19}
5	1 347	461.5	4.6×10^{19}
6	1 339	404.2	9.8×10^{22}
7	1 283	222. 1	2.7×10^{22}
8	1 265	190.3	4.3×10^{22}
9	1 247	165.5	3.8×10^{21}
·	·		·

2.2 晶核剂对析晶性能的影响

2.2.1 ZrO₂ 对微晶玻璃析晶性能的影响

由实验可知,采用熔融法制备堇青石微晶玻璃时,一般需要经历以下阶段:从室温逐渐升温至950~1000℃时,玻璃液浑浊甚至产生一定量的气泡;在此后相当长的温度区域内,随着温度的升高,玻璃液澄清均匀化,玻璃液内部开始形成晶核,并伴随着晶体的

析出. 温度继续升高, 玻璃液相黏度降低, 有利于晶体的生长[17]. 而微晶玻璃的成核既是一个热力学过程又是一个动力学过程, 既要有克服成核势垒所需要的过冷度, 又要有一定的动力学参数[18]. 因此晶核剂的种类及掺量不同, 对微晶玻璃的析晶性能存在一定影响. 由表 3 可知, 随着 ZrO₂ 含量的增加, 析晶温度、析晶活化能逐渐降低, 动力学析晶参

数逐渐升高,其原因在于 ZrO₂ 含量的增加 使得游离氧的数量增加,促进玻璃结构变得疏松,玻璃液黏度降低,因此有利于晶体的析出^[19].

2.2.2 TiO₂ 对微晶玻璃析晶性能的影响

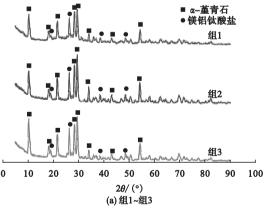
由表 3 可知,随着 TiO₂ 含量的增加,析 晶温度、析晶活化能先降低后升高,动力学析 晶参数先升高后降低. 这是由于 TiO₂ 加入为 成核提供了基础,促进晶体的生长;随着 TiO₂ 加入量的提高,成核受阻,晶体生长受限,同时 也造成大量杂质及次晶相的形成^[20].

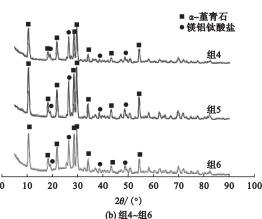
2.2.3 $TiO_2 + ZrO_2$ 对微晶玻璃析晶性能的 影响

TiO₂ + ZrO₂ 复掺时, 明显降低了析晶温度及活化能, 掺量为 4% + 4% 时效果最明显. 并且在制备过程中, 气泡较少, 成型较好.

2.3 晶核剂对微晶玻璃晶相的影响

将微晶玻璃进行 XRD 分析,得到 X 射线衍射图谱如图 3 所示.





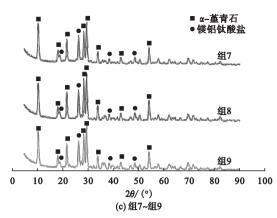


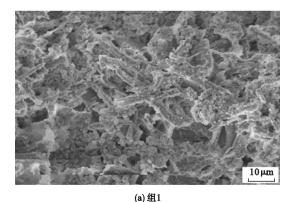
图 3 不同晶核剂微晶玻璃的 XRD 图

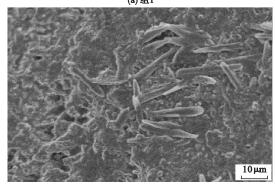
Fig. 3 XRD patterns of glass-ceramics with different nucleating agents

图 3 为 9 组玻璃试样在晶化处理后的 XRD 分析结果. 通过图谱分析可知, 各玻璃试样的主晶相均为 α – 堇青石, 次晶相均为 镁铝钛酸盐, 说明晶核剂的种类及掺量的改变并不会改变主、次晶相的种类.

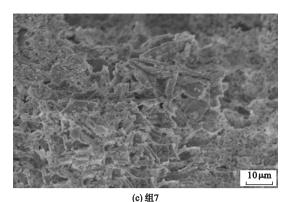
2.4 晶核剂对微晶玻璃显微形貌的影响

图 4 为 1、4、7 三组玻璃样品在晶化处理 后的SEM形貌. 从图中可以看出, 析出的晶





(b) 组4



(6)组/

图 4 不同晶核剂微晶玻璃的 SEM 照片 Fig. 4 SEM micrographs of glass-ceramics with

different nucleating agents 体尺寸在 10 μm 级,符合微晶晶体的尺寸要

体尺寸在 10 μm 级,符合倾晶晶体的尺寸要求.组 1 析出柱状的 α – 堇青石晶体,在其周围析出粒状镁铝钛酸盐,并且析出量较多.组 4 在 α – 堇青石基体上析出微小的镁铝钛酸盐,数量较少.组 7 析出片状和板条状 α – 堇青石,同样在 α – 堇青石周围有粒状镁铝钛酸盐析出.说明在相同掺量的条件下,以TiO₂ 作为晶核剂制备堇青石微晶玻璃的析晶效果较 ZrO₂ 好. 总掺量不变,TiO₂ 和 ZrO₂以1:1进行复掺时,析出的晶体结构比单掺TiO₂ 时更加致密化.

3 结 论

- (1) TiO₂ 和 ZrO₂ 均可作为 MgO Al₂O₃ SiO₂ 系微晶玻璃的晶核剂,其掺入均可降低该体系的析晶温度、析晶活化能,提高析晶动力学参数,促进该体系的析晶. 当 TiO₂ 和 ZrO₂ 复掺时,最有利于促进体系析晶.
- (2) TiO_2 较 ZrO_2 更有利于促进 $MgO Al_2O_3 SiO_2$ 系微晶玻璃的析晶,且析出的晶体数量更多,柱状的 α 堇青石晶体形态 更为完整.
- (3)TiO₂和 ZrO₂作为晶核剂,不管单掺还是复掺,并未改变主、次晶相的构成,主晶相均为 α 堇青石,次晶相均为镁铝钛酸盐.

参考文献

[1] 吕长征,彭康,杨华明.尾矿制备微晶玻璃的

- 研究进展[J]. 硅酸盐通报,2014,33(9): 2238-2240.
- (Lü Changzheng, PENG Kang, YANG Huaming. Research progress on preparation of tailings glass-ceramics[J]. Bulletin of the Chinese ceramic society, 2014, 33(9):2238 2240.)
- [2] 刘军,欧洋,徐长伟,等. 助熔剂对一次烧结法制取建筑微晶玻璃烧结性的影响[J]. 沈阳建筑大学学报(自然科学版),2008,24(3):435-437.
 - (LIU Jun, OU Yang, XU Changwei, et al. Effect of the flux on sintering properties of tailings architecture glass-ceramic produced by one time sintering forging [J]. Journal of Shenyang jianzhu university (natural science), 2008, 24 $(3):\!435-\!437.$)
- [3] 吴玉敏,王占涛,罗青宏,等. Al₂O₃ 对 Na₂O-CaO-Al₂O₃-SiO₂ 系微晶玻璃烧结和性能的影响[J]. 材料导报,2013,27(22):324 326. (WU Yumin, WANG Zhantao, LUO Qinghong, et al. Effects of Al₂O₃ on sintering and properties of Na₂O-CaO-Al₂O₃-SiO₂ glass ceramics[J]. Materials review, 2013, 27 (22): 324 326.)
- [4] 何峰,谢峻林,王怀德,等. CaO-Al₂O₃-SiO₂ 系微晶玻璃烧结过程研究[J]. 中国建材科 技,2013,6(6):24-27. (HE Feng, XIE Junlin, WANG Huaide, et al. Sintering process of CaO-Al₂O₃-SiO₂ system glass ceramic[J]. China building materials science & technology,2013,6(6):24-27.)
- [5] 程金树, 肖子凡, 谢俊. K₂O、MgO 对 CaO Al₂O₃ SiO₂ 系微晶玻璃烧结及晶化的影响 [C]//中国硅酸盐学会玻璃分会 2009 年全国玻璃科学技术年会论文集. 武汉:中国硅酸盐学会,2014:179 181. (CHENG Jinshu, XIAO Zifan, XIE Jun. K₂O,
 - 盐学会,2014:179 181.

 (CHENG Jinshu, XIAO Zifan, XIE Jun. K₂O, the influence of MgO on sintering and crystallization of CaO-Al₂O₃-SiO₂ glass ceramics [C]//China Glass Ceramic Society Branch in 2009 the National Glass Science and Technology Annual Conference. Wuhan: China Glass Ceramic Society Branch,2014:179 181.)
- [6] 程金树,李宏,汤李缨,等. 微晶玻璃[M]. 北京:化学工业出版社,2011:12-14. (CHENG Jinshu, LI Hong, TANG Liying, et al. Micro crystal glass[M]. Beijing:Chemical Industry Press,2011:12-14.)
- [7] 夏龙,温广武,宋亮,等. 铝源对溶胶凝胶法制备锂辉石相微晶玻璃特性的影响[J]. 硅酸盐学报,2009(8):1367-1372.
 - (XIA Long, WEN Guangwu, SONG Liang

- et al. Effects of aluminum sources on the properties of prepared by sol gel method [J]. Journal of ceramics, 2009 (8):1367 1372.)
- [8] 卢安贤, 王宇, 肖卓豪. 碱金属氧化物对MgO-Al₂O₃-SiO₂系统微晶玻璃析晶和性能的影响[J]. 中南大学学报,2015,39(1):42-46. (LU Anxian, WANG Yu, XIAO Zhuohao. Effects of alkali metal oxides on crystallization and properties of MgO-Al₂O₃-SiO₂ system glass ceramics[J]. Journal of central south university,2015,39(1):42-46.)
- [9] 程金树. 结晶动力学 MgO Al₂O₃ SiO₂ 系 透明玻璃陶瓷[J]. 绿色建筑材料,2012,509: 127 134. (CHENG Jinshu. Crystallization kenitics of

(CHENG Jinshu. Crystallization kenitics of MgO-Al $_2$ O $_3$ -SiO $_2$ transparent glass-ceramics [J]. Green building materials, 2012, 509: 230 – 234.)

- [10] 邢军,宋守志,刘渭萍,等. MgO Al₂O₃ SiO₂ 系玻璃受控晶化研究[J]. 东北大学学报,2013,21(5):558 561.
 (XING Jun, SONG Shouzhi, LIU Weiping, et al. Study on controlled crystallization of MgO-Al₂O₃-SiO₂ system glass[J]. Journal of northeastern university, 2013, 21 (5): 558 561.)
- [11] 李聿德. 烧结堇青石微晶玻璃的物相和显微结构变化[J]. 玻璃与搪瓷, 2011, 14(3): 22-26.

 (LI Yude. The change of the phase and microstructure of sintered glass ceramics[J]. Glass

and enamel, 2011, 14(3): 22 - 26.

- [12] 骆杰耀,宝志琴,李家志. 堇青石基微晶玻璃晶化过程若干问题的研究[J]. 无机材料学报,2011,9(2):96 101. (LUO Jieyao, BAO Zhiqin, LI Jiazhi. Study some problems of cordierite based glass ceramics crystallization[J]. Journal of inorganic materials,2011,9(2):96 – 101.)
- [13] 杨秋红,姜中宏. 玻璃析晶动力学判据研究 [J]. 硅酸盐学报,2009,22(5):419-426. (YANG Qiuhong, JIANG Zhonghong. Study on the kinetics of crystallization of glass [J]. Journal of ceramics,2009,22(5):419-426.)
- [14] 曹颖,印万忠,王国胜. 堇青石基微晶玻璃的

- 研究新进展[J]. 材料导报,2012,26(7):42-45.
- (CAO Ying, YIN Wanzhong, WANG Guosheng. The research progress of cordierite based glass ceramics [J]. Materials review, 2012, 26 (7):42 45.)
- [15] 何峰,郑媛媛,邓恒涛,等. Na₂O 对 MAS 系 玻璃熔体性质及微晶玻璃结构的影响[J]. 武汉理工大学学报,2013,35(1):13 16. (HE Feng, ZHENG Yuanyuan, DENG Hengtao, et al. Effects of Na₂O on the properties and structure of glass melt in MAS system [J]. Journal of Wuhan university of technology,2013,35(1):13 16.)
- [16] 孟雷,陈奇. 生物微晶玻璃的最新进展[J]. 硅酸盐通报,2014,3:60-63.
 (MENG Lei, CHEN Qi. The latest progress of biological glass ceramics[J]. Silicate bulletin, 2014,3:60-63.)
- [17] 苗鸿雁,孙正球,谈国强. 溶胶 凝胶法制备生物微晶玻璃的研究进展[J]. 材料导报,2012,20(1):54-60.
 (MIAO Hongyan, SUN Zhengqiu, TAN Guoqiang. Study of the bioglass-ceramic prepared by sol-gel processing [J]. Materials review,2012,20(1):54-60.)
- [18] 周俊,王焰新. 裂纹玻璃晶化法制备建筑装饰 用微晶玻璃[J]. 材料科学与工艺,2012,16 (1):135 – 138. (ZHOU Jun,WANG Yanxin. Preparation of glass ceramics for building decoration by crack glass
- ceramics for building decoration by crack glass crystallization method [J]. Materials science and technology,2012,16(1):135 138.)
 [19] 何峰,钮峰,娄广辉,等. 烧结法建筑装饰微晶玻璃冲蚀磨损研究[J]. 武汉理工大学学报,
 - 2013,25(3):17 19.

 (HE Feng, NIU Feng, LOU Guanghui, et al. Study on erosion wear of building decoration ceramics by sintering process[J]. Journal of Wuhan university of technology, 2013, 25(3):17 19.
- [20] 麦克米伦. 微晶玻璃[M]. 北京:中国建筑工业出版社,2013.
 (Mcmillan. Glass ceramic[M]. Beijing: China Building Industry Press,2013.)