

文章编号: 1000-324X(2007)04-0577-06

方石英的析晶与无定形化

徐常明¹, 王士维¹, 黄校先¹, 郭景坤¹, 周国红^{1,2}

(1. 中国科学院 上海硅酸盐研究所, 上海 200050; 2. 中国科学院 研究生院, 北京 100049)

摘 要: 石英是一种重要的结构和功能材料, 在航天飞行器、半导体、电子通讯和光学器件等领域得到重要应用, 但是高温下方石英的析晶限制了它的进一步应用. 本文综述了不同研究人员对不同形态石英与石英基复合材料析晶行为及其差异的研究成果和所持的不同观点, 再从“表面析晶”的角度分别对不同形态石英析晶行为的差异性与不同工艺因素对石英基复合材料的影响机制进行了系统阐述. 最后, 结合作者的工作, 进一步介绍了方石英无定形化方面的最新研究成果.

关 键 词: 不同形态石英; 石英基复合材料; 方石英; 析晶; 无定形化

中图分类号: TQ171 **文献标识码:** A

Crystallization and Amorphization of Cristobalite

XU Chang-Ming¹, WANG Shi-Wei¹, HUANG Xiao-Xian¹, GUO Jing-Kun¹, ZHOU Guo-Hong^{1,2}

(1. Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China; 2. Graduate University of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Silica is an important structural and functional material, which is widely applied in the fields of aero craft, semiconductor, electronic telecommunication, and optical devices. However, the crystallization of cristobalite at elevated temperature has restricted its further application. In the present paper, current research results on the crystallization behavior of cristobalite in silica with different morphologies (bulk, powder, fiber and gel) and different silica matrix composites and different opinions on the mechanism of the crystallization behavior were reviewed. The mechanism of the crystallization behavior was recognized by the surface crystallization in the paper. In addition, the latest research results on the amorphization of cristobalite were also introduced.

Key words different morphologies silica; silica matrix composites; cristobalite; crystallization; amorphization

1 引言

石英是一种重要的结构和功能材料, 它以其优异的介电性能和抗热震性能在航天飞行器的透波天线罩和战略导弹端头帽等领域得到应用. 但是, 石英及其复合材料在高温下很容易生成方石英相. 方石英由高温冷却时, 在大约 267°C 附近会发生 β -相到 α -相的二级相变. 在这个过程中, 方石英热膨胀系数会突然下降, 同时产生约 2.8% 的体积变化效应^[1,2]. 所以, 由于方石英的热膨胀系数不匹

配和体积变化效应而在复合材料内部产生空隙和应力, 这就会使得复合材料力学性能严重下降. 再者, 由于方石英本身的热学性能和电学性能都比较差, 因此, 方石英在复合材料内部的析出也会使复合材料的综合性能下降, 进而限制其应用. 目前, 石英及其复合材料中的析晶这一问题已成为限制国内航天飞行器和关键武器系统发展的重要瓶颈之一.

本工作首先介绍了不同研究人员关于石英及其复合材料析晶的研究成果与析晶机制所持的不

收稿日期: 2006-09-03, 收到修改稿日期: 2006-10-30

作者简介: 徐常明 (1979-), 男, 博士. 通讯联系人: 王士维, 研究员. E-mail: swwang51@mail.sic.ac.cn

同观点,再结合作者的部分工作,从“表面析晶”的角度对不同形态石英及其复合材料中的析晶行为进行了认识.最后,本文进一步介绍了作者在方石英无定形化方面的最新研究成果.

2 对不同形态石英及其复合材料析晶差异性的认识

2.1 不同形态石英的析晶行为

不同形态石英(块体、粉体、纤维和凝胶)由于制备工艺、杂质含量、表面状态和结构不同而对性能及方石英的析晶行为都存在不同的影响.温广武等人^[3]系统研究了石英块体、石英粉体和石英纤维的等温析晶行为及其动力学.他们发现,在不同的温度下热处理相同的时间后,石英块体、石英粉体和石英纤维的析晶量依次增加、析晶能力依次变强.他们认为,石英粉体和纤维由于具有较大的比表面积和较高的表面活性,成核势垒也较低,因此,析晶能力要高于石英块体;此外,较高的杂质含量和较低的氧空位浓度也是促进析晶的重要因素.由于石英粉体和纤维比表面积大、羟基含量高,这也就使得石英熔点和转变温度降低,因此方石英成核析晶最大速度所对应的温度 T_m 也降低,即: $T_{\text{bulk}} > T_{\text{powder}} > T_{\text{fiber}}$.此外,通过对不同形态石英的等温动力学研究发现,这三种形态石英的析晶行为符合传统的 Averami 方程:

$$f=1-\exp(-kt^n), \text{ 或 } \ln \ln(1-f)^{-1} = \ln k + n \ln t$$

其中, f 为析晶分数; t 为保温时间; k 为成核势垒及长大活化能有关的常数; n 为与析晶机理、成核位置以及长大维数有关的常数.根据数据拟合的结果,温广武等人认为石英块体、石英粉体和石英纤维的 n 值分别为 1.65、1.68 和 1.92;活化能分别为 495.4、445.2 和 429.8 kJ·mol⁻¹.

与此同时, Wang 等人也对石英凝胶的析晶和烧结行为进行了研究^[4],其结果表明石英凝胶的析晶也符合 Averami 方程,其 n 值和活化能分别为 1.51 和 570 kJ·mol⁻¹.石英凝胶中的羟基和松散的网络结构阻碍了方石英的析晶与烧结所得块体的致密化.相对于石英玻璃块体、石英粉体和石英纤维而言,石英凝胶具有更难析晶的特点.这一特性也为本文作者的工作所证实.作者发现^[5],石英凝胶在 1350°C 空气中热处理 5h 后才开始出现析晶.

2.2 石英基复合材料中的析晶行为

对于石英基复合材料中的析晶,不同的研究人员发现不同的烧结条件和工艺参数对析晶存在着

不同的影响,下面做一简单回顾.

首先,不同研究人员发现不同增韧补强相的加入对石英基复合材料中的析晶存在着不同影响.郭景坤、贾德昌等人分别发现碳纤维和石墨颗粒的加入对复合材料里面的析晶能够起到促进作用^[6,7].他们认为大量的纤维表面以及晶态石墨的表面为方石英的成核与析晶提供了异常有利的条件,从而促使复合材料中石英析晶速度大大增加.但另一方面,韩欢庆通过透射电镜观察发现^[8],碳纤维主要被无定形的石英包围着,方石英主要分布在无定形的基体中.他据此认为 C_f/SiO_2 界面的存在并未给方石英的成核析晶提供有利条件.贾德昌等还进一步认为,除了温度是公认的影响石英析晶的决定因素外,高温下的保温时间也是不可忽略的因素^[9].在相同保温时间情况下,含碳纤维多的复合材料由于碳纤维导热快而造成复合材料实际高温保持时间要更长,从而引发析晶;并且,当纤维含量更多时这一问题会更加突出.

另外,姚俊杰、吴洁华和本文作者先后发现,在热压烧结和无压烧结的情况下, Si_3N_4 和 AlN 颗粒的加入对石英基体的析晶存在较为明显的抑制作用^[10-12].周玉等人也研究了多种添加剂,如 Al_2O_3 、 $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{La}_2\text{O}_3$ 、 TiO_2 、 B_2O_3 和 Si_3N_4 等对方石英粉末析晶的影响.他们发现^[13],除了 La_2O_3 和 Si_3N_4 表现出一定的促进石英粉末析晶的作用外,其他添加剂均表现出一定的抑制作用.其主要的机理是这些添加剂溶入石英粉体表面层,增加表面层的网络结构强度、杂化网络结构或提高体系的粘度,并且在不同的温度下,这些添加剂抑制析晶的能力会有所起伏.

第三,除了温度、时间和添加剂外,不同研究人员分别发现气氛对不同形态石英及其复合材料的析晶也分别存在不同的影响. Wagstaff 和 Hlavac 等人^[14-17]系统研究了不同 H_2O 和 O_2 含量的气氛对不同杂质含量、还原性状态以及表面状态的石英玻璃的影响及其动力学.研究表明,气氛中 H_2O 和 O_2 含量的提高能够促进各类商品牌号的石英玻璃析晶成核速率增大;随着处理时间增加,析晶量基本呈线性增加的关系.本文作者也发现^[5,18],在相同的热处理条件下,不同形态石英及其复合材料在空气中热处理所发生的析晶比在真空中热处理要显著得多.比如,在 1350°C 于真空中热处理 0.5h 时,石英纤维及 $\text{SiO}_{2f}/\text{SiO}_2$ 复合材料的析晶较少,而在空气中以同样条件进行处理时,则存在显著的析晶.

以上研究情况表明, 不同的添加物、工艺参数和烧结环境对石英基复合材料中的析晶存在着不同的影响, 因而不同的研究人员对析晶的本质也存在着不同的理解. 这些不同的影响以及不同的理解反映了石英及其复合材料中析晶的影响因素的复杂性, 或者说我们对石英析晶的本质因素还不了解. 在本文中, 作者将通过对前人研究结论的分析以及在方石英无定形化研究结果的基础上, 试图对不同形态石英及其复合材料中的析晶行为及其差异做一比较全面的解释.

2.3 对不同形态石英析晶差异性的认识

通常认为玻璃的析晶有两种类型: 体积成核析晶与表面成核析晶^[19]. 体积析晶指晶体生长开始于母相体内的成核位置, 包括均匀成核和非均匀成核两种. 表面析晶指晶体生长从玻璃-大气界面处开始(即成核), 而且宏观生长方向垂直于此界面. 对于不存在分相现象的纯石英玻璃而言, 它的体积析晶主要是均相成核. Uhlmann 的理论估算结果^[20]和 Wagstaff 的实验结果^[21,22]都表明体积析晶是个发生概率很低、速度也非常缓慢的过程. 体积析晶的晶体生长过程是个原子不断在晶核上堆积、成长的过程, 因此, 它的等温生长过程符合线性规律. 这就是温广武^[3]所认为的化学计量型(SiO_2 型)的石英析晶速度符合线性方程的根本原因, 与 Wagstaff 的实验结果^[14,22]也是相一致的. 体积析晶对石英及其复合材料中析晶的贡献通常非常少, 在结构陶瓷的制备工艺条件范围内一般可以不予考虑. 因此, 可以认为表面析晶是决定石英及其复合材料中析晶行为及其差别的主导因素.

从表面析晶的角度来看, 外界环境中的 O_2 或 H_2O 等氧化性气氛对石英块体及石英基复合材料析晶影响的过程是其往石英内部渗透、扩散, 并与石英网络结构发生作用生成方石英的过程. 当环境中存在氧化性气氛(O_2 或 H_2O)时, 其较高的浓度能够促进 O_2 或 H_2O 往石英内部网络结构中的扩散从而与之发生作用析晶长大, 这种扩散满足菲克定律, 方石英的析晶速度因此表现出非线性规律. 对于缺氧型的非化学计量比石英(SiO_{2-x} 型)而言, 为了达到析晶开始发生的状态, 它首先需要消耗一定量的 O_2 或 H_2O 才能满足形成方石英晶体所必要的化学计量比(1:2), 而在还原性状态下这一过程的发生必然被延缓, 这就是 Wagstaff、Ainslee 和 Hlavac 等人^[21,23,24]所认为的, 在还原性状态下 SiO_{2-x} 型石英难以析晶并且析晶速率缓慢的原因. 不同商品牌号的石英玻璃内部由于氢的含

量各不相同, 在氧气氛下处理达到形成方石英晶体所必要的化学计量比所需要消耗的氧不同, 因此, 它们的析晶能力也就各不相同.

对于石英纤维, 温广武等人已指出它具有较强的析晶能力, 并且认为这是由于它具有较高的比表面积和表面活性, 成核势垒也比较低, 且羟基的存在也会降低石英纤维的成核析晶温度^[3]. 但是, 作者的实验结果和分析对上述论点提出了置疑: 首先, 通过 N_2 吸附的 BET 比表面测试发现, 石英纤维的比表面与石英粉体的相比相差无几, 两者分别约为 2.26 和 $4.04\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 即石英纤维的比表面仅约为石英粉体的一半左右; 其次, 虽然从红外图谱可知道无定形石英纤维中确实存在较多的自由 H_2O 或羟基, 但是研究红外图谱也能发现, 石英纤维在经历了高温热处理这一过程后, 内部的自由 H_2O 或羟基在很大程度上能被除去, 因此, 自由 H_2O 或羟基对石英析晶温度的降低作用应该比较有限; 再者, 由于石英纤维内部还存在较多的在生产过程中溶解的保护性 H_2 或还原性 Si-H 和 Si^* 等基团或原子, 它们的存在也应该能降低或延缓方石英析晶的发生. 因此, 并不能简单地认为石英纤维的析晶能力较强这一现象与温广武所提出的各项因素(比如高比表面、表面活性和杂质含量、低氧空位浓度和成核势垒等)有关. 事实上, 通过 Brückner 对石英纤维网络结构特征的描述^[25]以及周万城等人对石英纤维的结构表征^[26]知道, 石英纤维内部存在层状或架状结构, 这种结构相对较为疏松并且在这些结构表面上存在大量的断键或悬挂键. 作者认为, 这种疏松结构的存在使得外界的 O_2 很容易通过层与层之间或架状结构之间的间隙进入纤维内部, 而纤维内部的这些断键或悬挂键由于处在激发状态而易于与外界渗透进入的 O_2 发生作用, 表现为析晶行为, 这与干福熹认为大量断键的存在有利于析晶的发生的观点是一致的^[19].

对于以 Sol-Gel 等方式制备的石英凝胶(干凝胶或气凝胶), 前文的介绍表明它具有难以析晶的特点. 但另一方面, 对石英凝胶的大量研究^[27-29]表明其也具有颗粒非常小(在纳米量级)、结构极其疏松且表面存在大量的羟基等特点. 按照温广武的观点和作者的上述分析, 疏松的网络结构应当有利于外界 O_2 的渗入且羟基的存在也有利于降低石英凝胶析晶的温度, 使得石英凝胶具有更显著的析晶趋向, 这与 Wang 和本文作者的其他实验事实^[4,5]似乎是相冲突的. 作者认为, 石英凝胶虽然存在着因结构疏松易使外界 O_2 渗入从而更易于发生析晶

的可能性,但是与石英纤维内部的层状和架状结构相比,石英凝胶的 Si-O-Si 网络结构仍然显得更加疏松,并且石英凝胶颗粒互相之间形成的空间网络结构也非常疏松.在热处理过程中,石英凝胶颗粒与邻近颗粒之间的相互连接较少,这就使得颗粒之间难以发生传质,烧结、长大等物理过程因而受到限制,石英凝胶颗粒内部网络结构中的 Si-O 键之间也就难以因致密化而相互桥接和键合,从而难以达到析晶所需要的 Si、O 化学计量比.所以,石英凝胶表现出难以析晶的特性.此外,由于石英气凝胶颗粒表面及其内部结构存在着极其丰富的羟基, Si-O 键之间首先必须以去除悬挂于 Si-O-Si 网络结构上的羟基为前提,这是需要消耗大量外界能量的过程.所以,大量羟基的存在不但不利于促进析晶过程,反而阻碍了析晶.

2.4 对不同石英基复合材料析晶差异性的认识

对石英基复合材料中析晶,作者认为也可以从表面析晶的角度来分析.在热压烧结过程中,烧结炉内部由于真空度不是非常高或者纤维本身就吸附有一定量的 O_2 ,因此,少量 O_2 的存在总是不可避免的.在石英基体软化并在热压压力作用下烧结致密化之前, O_2 的作用能够促使石英颗粒发生表面析晶现象,如图 1 所示.此外,热压压力的作用会使石英颗粒相互之间发生刮擦而产生新鲜的表面,形成断键,这就有利于 O_2 与之发生作用,从而促进析晶.在热压烧结过程中,如果升温速率和压力增加能使石英颗粒在发生比较明显的表面析晶之前就达到完全致密化,那么就有利于减少表面析晶的发生.作者关于热压压力的增加对 SiO_{2f}/SiO_2 复合材料析晶行为存在不同影响的研究结果^[30]就证实了这点.这与周玉^[13]等人所认为的 $Al_2O_3(+$

$La_2O_3)$ 、 TiO_2 和 B_2O_3 等添加剂对方石英析晶的促进机制在于这些添加剂能够溶入石英粉体表层,增强表面层的网络结构强度、杂化网络结构的观点是一致的^[13].此外,齐共金等人的研究结果也可以进一步证实上述机制.他们发现^[30],在约 $800^\circ C$ 还原性气氛下以 CVI 方法制备的 $3D-SiO_{2f}/Si_3N_4$ 复合材料,分别在 1400 和 $1600^\circ C$ 的温度下处理后仍无析晶现象发生.这就是因为前驱体聚氮硅烷在低温下裂解后的产物,与石英纤维表面或渗入纤维 Si-O-Si 网络后与网络结构内部的层状或架状结构表面的断键或悬挂键发生化学键合,从而避免了外界的氧化性气氛与石英纤维接触或渗透进入石英纤维的网络结构,极大地降低了因 O_2 与石英纤维网络的作用而发生表面析晶的可能性.

对于 C_f/SiO_2 复合材料,除了在石英基体中能观察到方石英外,在界面处也能观察到方石英的存在.这是因为碳纤维轴向膨胀系数非常小,而径向热膨胀系数非常大.在 C_f/SiO_2 复合材料热压烧结完毕后的冷却过程中,由于碳纤维径向的收缩大于石英基体的收缩而产生空隙.这时,炉内的少量空气就很容易由此空隙进入基体并在基体表面诱发析晶.对于姚俊杰、吴洁华以及作者^[10-12]所报道的 Si_3N_4 和 AlN 等第二相颗粒对石英基体析晶抑制的机理,可以归因于第二相颗粒的加入减少了石英颗粒间的自由表面,在同样的烧结条件下也就相应地能减少方石英的析晶.对于周玉等人^[13]所报道的第二相颗粒的加入能促进石英基体的析晶这一现象,可能是因为第二相颗粒的弹性模量比石英基体要高,因此在热压过程中有时也会因为颗粒间的刮擦作用而使石英颗粒产生新鲜的表面,因而与 O_2 作用而促进析晶.

通过对以上不同石英基复合材料析晶行为的分析结果,可以用“表面析晶”的观点解释不同体系石英基复合材料的不同析晶行为.在石英基复合材料中的实际烧结制备中,为了减少方石英的析晶,应当避免高温下的体内成核析晶,尽量减少外界条件对表面成核析晶的影响.

3 方石英的无定形化

石英及其复合材料中方石英的析出极大地限制了其综合性能的提高,从而影响相关器件在更苛刻条件下的应用.在石英及其复合材料的制备和使用过程中,我们希望能抑制方石英的析出或者通过适当的工艺来实现它在析出后的无定形化. 1993

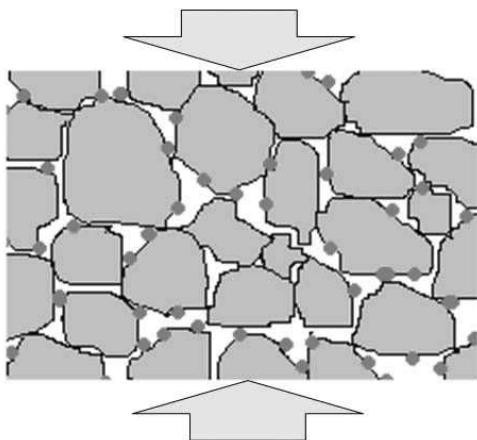


图 1 石英基复合材料中的表面析晶示意图

Fig. 1 Scheme of surface crystallization of cristobalite in silica matrix composites

年, Gratz 等人^[32]率先在 Science 杂志报道了以冲击波 (Shock wave) 技术模拟地壳的高压条件, 在高于 23GPa 压力下实现了方石英的无定形化. 但这种技术显然不具备常规可操作性而无法用于石英基复合材料的制备及其实际应用中, 而且也无法实现对实际服役过程中方石英原位析晶的抑制以及所形成方石英的原位无定形化.

作者在实验中发现^[33], 在 1350°C 空气中热处理 0.5h 后部分晶化的石英纤维能够在 1050~1350°C 真空热处理 0.5h 后发生无定形化转变 (如图 2 所示). 同样, 在 1350°C 空气中热处理 3h 后完全晶化的石英纤维和部分晶化的石英粉体在 5%H₂-95%Ar 混合气的流动气氛中于 700 和 1200°C 两个温度下进行热处理后也能发生一定程度的无定形化转变 (如图 3 所示). 作者认为, 石英纤维及石英粉体的晶化是由于在空气中热处理时 O₂ 渗透进入石英网络内部并与之发生作用所致; 在真空或空气中进行二次热处理的过程中, 石英纤维内部因在生产过程中所溶解的保护性气体 H₂ 或者外界还原性混合气中的 H₂, 以及石英网络中固有的 Si* 原子或 Si-H 键, 在二次热处理时的高温下会与石英网络结构中的

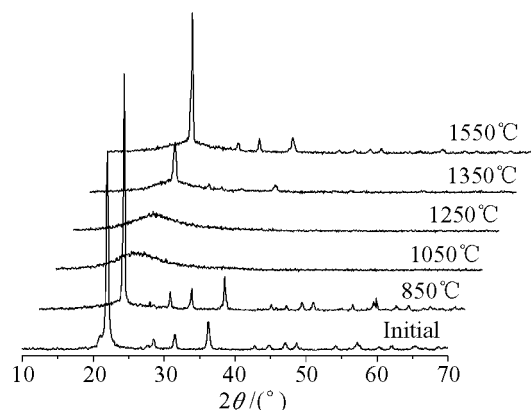
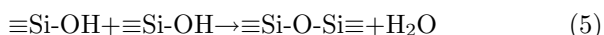
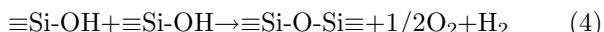
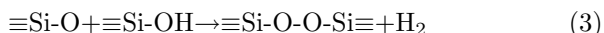
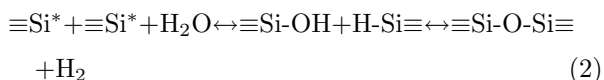
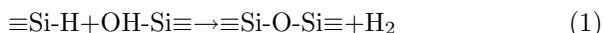


图 2 部分晶化的石英纤维 (1350°C×0.5h, 初始样品) 及其在 850~1050°C 的温度范围内于真空中热处理 0.5h 后所得产物的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of the partially-crystallized silica fiber (1350°C×0.5h, initial sample) and the resultant products obtained by heat-treating in the temperature range of 850–1550°C in vacuum for 0.5h

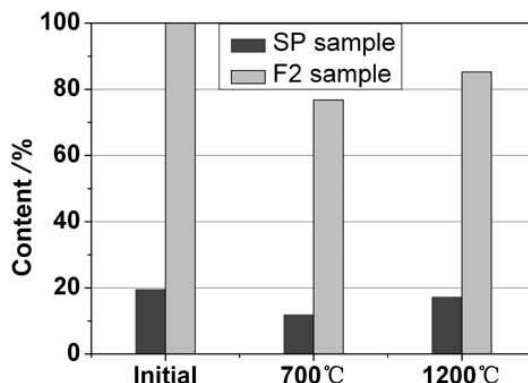


图 3 完全晶化的石英纤维 (1350°C×3h, F2 样品) 和部分晶化的石英粉体 (1350°C×3h, SP 样品) 分别在 700 和 1200°C 于真空中热处理 6h 后的石英含量

Fig. 3 Crystalline content of cristobalite in fully crystallized silica fibers (1350°C×3h, F2 sample) and partially crystallized silica powders (1350°C×3h, SP sample) obtained by heat-treating at 700°C and 1200°C in vacuum for 6h, respectively

Si-O-O-Si 键、处于游离态的分子 O₂ 或因 Si-O-O-Si 键断裂可能发生如下反应而失去氧, 石英网络因而由富氧时的 Si-O-O-Si 结构因转变为 Si-O-Si 结构而得到松弛. 具有规则晶体结构的方石英因失去氧而发生坍塌, 从而转变为具有长程无序网络结构的无定形石英, 此时 Si/O 值也升高.

4 研究展望

从对方石英的析晶行为研究并结合方石英无定形化的初步研究结果可知, 从“表面析晶”的角度可以系统地认识不同形态石英及其复合材料的析晶行为. 但是, 对于无序的石英网络结构转变成规则点阵结构以及在方石英的无定形化过程中规则点阵结构是如何转变成无序网络结构这两个转变过程的详尽机制以及 O₂ 或羟基在其中所起到的作用还缺乏详尽了解. 因此, 对于方石英的析晶及其无定形化过程的具体机理的研究还有待进一步深入.

参考文献

- [1] 叶瑞伦, 方永汉, 陆佩文, 编著. 无机材料物理化学, 第 1 版. 北京: 建筑工业出版社, 1986.
- [2] 陆佩文, 等编著. 硅酸盐物理化学, 第 1 版. 南京: 东南大学出版社, 1991.
- [3] 温广武, 雷廷权, 周 玉. 材料科学与工艺, 2001, **9**(1): 1–5.
- [4] Wang L H, Tsai B J. *Mater. Lett.*, 2000, **43** (5): 309–314.
- [5] 徐常明. 石英基透波材料的制备与方石英的无定形化研究. 中国科学院上海硅酸盐研究所博士学位论文, 2006.

- [6] 郭景坤, 马利泰, 茅志琼, 等. 材料科学进展, 1990, **4** (2): 188–192.
- [7] 贾德昌. 固体火箭技术, 2000, **23**(3): 54–57.
- [8] 韩欢庆. 几种 SiO_2 基复合材料的组织结构与性能. 哈尔滨工业大学硕士学位论文, 1995.
- [9] 贾德昌, 周 玉, 雷廷权, 等. 宇航材料工艺, 2001, **4**: 30–35.
- [10] 姚俊杰. 氮化硅颗粒补强石英天线窗复合材料的制备. 中国科学院上海硅酸盐研究所硕士学位论文, 1996.
- [11] 吴洁华, 李包顺, 黄校先, 等. 功能材料与器件学报, 1999, **5** (2): 115–120.
- [12] 徐常明, 王士维, 黄校先, 等 (XU Changming, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2006, **21** (4): 935–938.
- [13] 周 玉. 航天防热复合材料及其应用研究. 见: 国家自然科学基金委员会工程与材料科学部编, 国家杰出青年科学基金实施十周年纪念文集 (材料科学分册). 北京. 2004. 97–98.
- [14] Wagstaff F E, Brown S D, Cutler I B, *et al.* *Phys. Chem. Glass*, 1964, **5** (63): 76–81.
- [15] Wagstaff F E, Richards K J. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1965, **48** (7): 382–383.
- [16] Wagstaff F E, Richards K J. *ibid.*, 1966, **49** (3): 118–121.
- [17] Hlavac J, Vaskova L. *Silikaty*, 1965, **9** (3): 237–242.
- [18] Xu C-M, Wang S W, Huang X X, *et al.* *Ceram. Int.*, 2007, **33** (4): 669–673.
- [19] 邱关明, 黄良钊, 编著. 玻璃形成学, 第 1 版. 北京: 兵器工业出版社. 1988.
- [20] Uhlmann A R. New York: Plenum Press. 1969. 172–197.
- [21] Wagstaff F E. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1968, **51** (8): 449–452.
- [22] Wagstaff F E. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1969, **52** (12): 650–654.
- [23] Ainslee N G, *et al.* Symposium on nucleation and crystallization on glasses and melts. Edited by M. K. Reser, G. Smith, and H. Insley. The American Ceramic Society, Inc., Columbus, Ohio, 1962. 97–107.
- [24] Uhlmann D R, Hays J F, Turnbull D. *Phys. Chem. Glass*, 1966, **7** (5): 159–168.
- [25] Brückner R. *J. Non-Cryst. Solids*, 1970, **5**: 123–175.
- [26] 周万城, 傅恒志, 张立同, 等. 硅酸盐学报, 1995, **23**: 565–570.
- [27] 沈 军, 王 珏, 吴 翔. 物理, 1994, **23** (8): 483–487.
- [28] Kukovecz A, Konya Z, Kiricsi I, *et al.* *J. Mol. Struct.*, 2001, **563–564**: 409–412.
- [29] Riegel B, Hartmann I, Kiefer W, *et al.* *J. Non-cryst. Solids*, 1997, **211**: 294–298.
- [30] Xu C-M, Wang S W, Huang X X, *et al.* *Key Eng. Mater.*, 2006, **326–328**: 1236–1239.
- [31] Qi G J, Zhang C R, Hu H F, *et al.* *J. Cryst. Growth*, 2005, **284**: 293–296.
- [32] Gratz A J, Deloach L D, Clough T M. *Science*, 1993, **(259)**: 663–666.
- [33] Xu C-M, Wang S W, Huang X X, *et al.* *J. Mater. Res.*, 2005, **20** (8): 1943–1946.