

NaF-CaF₂-Al₂O₃-SiO₂ 微晶玻璃的 析晶动力学和显微组织

陈媛媛, 卢安贤

(中南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410083)

摘要: 采用传统熔体冷却法制备了掺铋 NaF-CaF₂-Al₂O₃-SiO₂ 体系玻璃, 并通过优化热处理工艺获得了透明氟氧化物微晶玻璃。通过 DSC、XRD 和 TEM 等方法研究了引入碱金属氧化物和碱土金属氧化物对玻璃形成能力的影响, 采用动力学方法分析了 NaF-CaF₂-Al₂O₃-SiO₂ 系统玻璃的析晶机制, 探讨了热处理制度、玻璃析晶行为和显微结构的关系。研究表明: 碱金属氧化物的引入降低了该系统玻璃的形成能力, 而碱土金属氧化物的添加提高了玻璃的析晶稳定性; 该系统玻璃的析晶过程主要受扩散控制, 其主晶相为 CaF₂, 析晶活化能为 345.8 kJ/mol, 晶粒尺寸随晶化温度升高逐渐增大, 晶粒数量随保温时间延长逐渐增多。通过优化热处理制度, 获得了晶粒尺寸小于 50 nm、结晶度约为 30% 的透明微晶玻璃。

关键词: 氟氧化物玻璃; 析晶行为; 热处理工艺; 显微组织; 透明微晶玻璃

中图分类号: TB 321

文献标识码: A

Crystallization kinetics and microstructures of NaF-CaF₂-Al₂O₃-SiO₂ glass-ceramics

CHEN Yuan-yuan, LU An-xian

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

Abstract: The Yb³⁺-doped transparent oxyfluoride glass in NaF-CaF₂-Al₂O₃-SiO₂ system was prepared by conventional melt-quenching method and the transparent oxyfluoride glass-ceramics was obtained by optimized heat treating. The influences of introducing alkali metals oxides and alkaline earth oxides on glass-forming ability were investigated by differential thermal analysis (DTA), X-ray diffraction (XRD) analysis and transmission electron microscopy (TEM). The crystallization mechanism of NaF-CaF₂-Al₂O₃-SiO₂ system glass was analyzed by kinetics method, and the influences of heat treating conditions on the crystallization behavior and the microstructures of this system glass-ceramic were studied. The results show that the glass-forming ability is weakened with introducing alkali metals oxides, while the crystallization stability is improved by introducing alkaline earth oxides. In addition, the main crystal phase of the glass-ceramics is CaF₂ and its crystallization activation energy is 345.8 kJ/mol. The size of CaF₂ grains increases with increasing crystallization temperature and the amount of crystals increases with increasing holding time. A novel transparent Yb³⁺-doped glass-ceramics is obtained by optimizing heat treating, in which the grain size is less than 50 nm and the crystallization degree is about 30%.

Key words: oxyfluoride glass; crystallization behavior; heat treating process; microstructure; transparent glass-ceramics

氟氧化物微晶玻璃同时具有氧化物玻璃优良的力学性能以及氟化物玻璃所特有的低声子能量和高稀土

混溶性等优点, 在上转换光纤放大器、激光器、三维显示器^[1]、太阳能集光器材料^[2]、激光陀螺以及高温观

察窗^[3]等方面有着广泛的应用,是当前高科技领域一类非常重要的光功能玻璃材料。

对于光功能玻璃来说,具有较低声子能量往往可以提高玻璃中稀土离子的发光效率,从而提高材料的光学性能。硅酸盐玻璃的声子能量较高,高达 $1\ 100\ \text{cm}^{-1[4]}$ 左右;氟化物玻璃的声子能虽然较低,约为 $600\ \text{cm}^{-1[4]}$,但其制备条件苛刻,化学稳定性差,且原料价格昂贵;而稀土掺杂的单晶材料,虽然其性能优良,但制备周期较长,原料及设备成本较高^[5],这些因素限制了其在实际中的应用与推广。氟氧微晶玻璃的声子能量为 $230\ \text{cm}^{-1[4]}$,是一种理想的稀土离子掺杂基质。1993年,WANG和OHWAK^[6]报道了第一块氟氧化物微晶玻璃 $\text{Pb}_x\text{Cd}_{1-x}\text{F}_2:\text{Er}^{3+}$,其上转换强度与最好的单晶材料相当,并比氟化物玻璃的强度高两倍以上,具有更优异的化学和力学性能。 $\text{Yb}^{3+}\text{-Tm}^{3+}$ 、 $\text{Er}^{3+}\text{-Tm}^{3+}$ 和 $\text{Yb}^{3+}\text{-Er}^{3+}$ 共掺系统也被广泛地研究。陈晓波等^[7]研究了 Yb^{3+} 和 Er^{3+} 共掺的氟氧化物微晶玻璃的上转换敏化发光现象,发现其上转换机理主要为 Yb^{3+} 和 Er^{3+} 离子间的能量传递,而不是 Er^{3+} 离子的步进多光子吸收。LIU等^[8]研究了含 LaF_3 微晶的单掺 Yb^{3+} 离子透明微晶玻璃,发现在室温和 $980\ \text{nm}$ 光的激发下,其发射强度随 Yb^{3+} 掺杂的浓度提高而增强,当 Yb^{3+} 浓度达到4%时,其发射强度由于浓度猝灭效应而急剧降低。据报道^[9]: $\text{CaF}_2:\text{Yb}^{3+}$ 单晶具有较宽的发射带,在可调谐激光器和超短脉冲激光器方面具有较好的应用前景。

目前,关于透明氟氧化物微晶玻璃的报道较多,研究重点集中在材料的光谱性能及其应用方面。本文作者通过对 $\text{NaF-CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系统玻璃析晶动力学的研究,探明了其析晶机理,通过分析热处理工艺对玻璃的析晶行为与显微结构的影响,优化微晶玻璃的热处理制度,为获得理想性能的透明氟氧化物微晶玻璃提供理论依据与工艺参数。

表1 基础玻璃配方及熔制结果

Table 1 Composition and melting results of precursor glasses (mole fraction, %)

Sample	SiO_2	Al_2O_3	CaF_2	NaF	K_2O	Na_2O	CaO	Doped additionally Yb_2O_3	Sample appearance
F1	50	20	20	10	—	—	—	2	Transparent
F2	50	20	15	10	—	—	5	2	Transparent
F3	50	20	15	10	—	5	—	2	Devitrified
F4	50	20	15	10	5	—	—	2	Devitrified

1 实验

1.1 基础玻璃及微晶玻璃的制备

本实验设计了4组基础玻璃配方,其成分如表1所列。在配方F1的基础上,由 CaO 、 Na_2O 和 K_2O 分别部分替代其中的 CaF_2 设计了F2、F3和F4配方。制备玻璃样品所需的碱金属和碱土金属氧化物由其碳酸盐引入,其使用的氧化物、氟化物以及碳酸盐均为分析纯粉末试剂。按表1给出的各组分比(摩尔分数)精确称取(精确到 $0.01\ \text{g}$)混合料 $80\ \text{g}$,充分混合均匀后放入刚玉坩埚中,移至硅碳棒电炉中升温到 $1\ 350\ ^\circ\text{C}$ 熔化 $2\ \text{h}$ 。将完全熔化和澄清后的玻璃液倒入预热的铁模具中,然后放入马弗炉中,在 $530\ ^\circ\text{C}$ 温度下退火,保温 $1.5\ \text{h}$ 以消除玻璃的内应力。随炉冷后得到基础玻璃试样。将制得的玻璃在马弗炉中进行热处理后得到一系列氟氧化物微晶玻璃。

1.2 差热分析

将基础玻璃样品采用玛瑙研钵研磨成粉末,过 $149\ \mu\text{m}$ 筛,采用德国生产的449C综合热分析仪测定DSC曲线,升温速率分别为 5 、 10 、 15 和 $20\ ^\circ\text{C}/\text{min}$,测定温度范围为室温至 $1\ 200\ ^\circ\text{C}$ 。

1.3 X射线衍射分析

将在不同热处理条件下获得的微晶玻璃制成取粉末试样,过 $149\ \mu\text{m}$ 筛,采用日本理学公司生产的3014型X射线分析仪测定各试样的XRD谱。实验条件: Cu 靶,扫描范围 $10^\circ\sim 80^\circ$,测试温度为室温。

1.4 透射电镜观察

将热处理后的试样磨成 $0.1\ \text{mm}$ 厚的薄片,经超声波圆片切割机切成 $d\ 3\ \text{mm}$ 的圆片,在磨样盘上将

其厚度磨至 80 μm 以下, 再在凹坑仪上形成凹坑, 然后, 用 PIPS 离子减薄仪进行减薄, 形成薄区, 扣上铜环, 采用 JEOL2001 高分辨的透射电镜观察样品的微观结构。

2 结果与分析

2.1 碱或碱土金属对玻璃形成能力的影响

表 1 所列的样品 F1 为无气泡且无条纹的透明玻璃。在 F1 配方的基础上, 分别由 5%(摩尔分数)的 CaO、Na₂O 和 K₂O 替代部分 CaF₂, 制备了 F2、F3 和 F4 玻璃, 其中 F2 外观良好, 而 F3 和 F4 在玻璃液浇注成型过程失透。显然, 碱或碱土金属氧化替代部分 CaF₂ 后, 对玻璃的形成能力具有明显影响。其原因主要是由于碱和碱土金属氧化物的引入都会使玻璃中的氧含量增加, 而碱金属氧化物 Na₂O 和 K₂O 比碱土金属氧化物 CaO 给出游离氧的本领更强, 能提供更多的游离氧, 由 [SiO₄] 和 [AlO₄] 多面体形成的玻璃网络结构更容易被削弱, 熔体冷却过程中质点调整为晶格结构更容易, 使得玻璃熔体在冷却过程中就会出现自发析晶现象。因此, 试样 F3 和 F4 形成玻璃的能力小于试样 F2 的。

F1 与 F2 试样都获得外观良好的基础玻璃, 下面比较了其热稳定性。杨秋红和姜中宏^[10]在 Johnson-Mehl-Avrami(JMA) 方程的基础上提出一种判断玻璃热稳定性的新方法, 该方法将各种判据统一起来, 具有较好的普遍性和代表性, 在氟锆酸盐和钛酸盐等玻璃体系中都得到了很好的验证。根据 JMA 方程, 动力学反应速率参数 $k(T) = \nu \cdot \exp[-E/(RT)]$, 玻璃的形成是一个动力学过程, 采用参数 $k(T)$ 作为玻璃稳定性判据是合理的, 但玻璃的形成能力与其自身的结构特性也有关系, 综合考虑动力学因素和热力学因素, 杨秋红等在 $k(T)$ 中引入一个稳定因子 $A = \Delta T/T_p$, 提出了新判据 $k_y(T)$:

$$k_y(T) = \nu \cdot \exp\{-E/(RT)\} \cdot (\Delta T/T_p) \quad (1)$$

表 2 α 为 15 °C/min 时试样 F1 和 F2 玻璃试样特征温度和 $k_y(T_g)$ 、 $k_y(T_p)$ 、 $k_y(T_x)$ 值

Table 2 Characteristic temperatures and $k_y(T_g)$, $k_y(T_p)$, $k_y(T_x)$ of samples F1 and F2 at $\alpha=15$ °C/min

Sample	T_g/K	T_x/K	T_p/K	$\Delta T/K$	$E/(kJ \cdot mol^{-1})$	ν/min^{-1}	$k_y(T_g)$	$k_y(T_p)$	$k_y(T_x)$
F1	883.35	950.95	977.55	67.6	329.7	2.76×10^{17}	1.24×10^{16}	1.54×10^{16}	1.67×10^{16}
F2	898.45	976.15	1 012.65	77.7	266.4	2.51×10^{13}	1.62×10^{12}	2.02×10^{12}	2.22×10^{12}

$$\ln(T_p^2/\alpha) = E/(RT_p) + \ln(E/R) - \ln \nu \quad (2)$$

式中 ν 为频率因子; E 为析晶活化能; R 为气体常数; T 可任意取值, 如 T 可取值 T_g 、 T_p 和 T_x 等; α 为升温速率。

在不同的升温速率下, 测得 T_p 值, 根据式(2)采用 $\ln(T_p^2/\alpha)$ 对 $1/T_p$ 作图, 再进行直线拟合, 得到斜率为 E/R 的直线, 由直线的斜率和截距求出 E 和 ν , 并根据式(1)求出 $k_y(T)$ 。 $k_y(T)$ 越小, 玻璃越稳定; $k_y(T)$ 越大, 玻璃越易析晶。其中 ν 值是玻璃内部结构的反映, 也是玻璃粘度的一种反映, 一般来说, 较稳定的玻璃, 其 ν 值也较小^[10]。

表 2 所列为试样 F1 与 F2 在 $\alpha=15$ °C/min 时的特征温度及其 $k_y(T_g)$ 、 $k_y(T_p)$ 和 $k_y(T_x)$ 值。通过对比可以看出, 试样 F2 的 $k_y(T_g)$ 、 $k_y(T_p)$ 、 $k_y(T_x)$ 、 E 和 ν 值都小于试样 F1 的, 说明玻璃 F2 更稳定。以 CaO 替代部分 CaF₂ 后, 一方面, 玻璃 F2 中的 O 含量有所增大, 可能会提供一定的游离氧削弱玻璃网络; 另一方面, 这种替换必然使得结构中 F/O 比降低。由于 Ca—F 的键强小于 Ca—O 键的键强, CaF₂ 中的 Ca²⁺ 比 CaO 中的 Ca²⁺ 离子对 ≡Si—O—和 ≡Al—O—键有更强的消弱作用, 因此, F/O 比的降低又会引起玻璃网络结构的增强。本文作者认为, 在所研究的玻璃体系中, 后一种因素占主导地位。因此, 玻璃 F2 比 F1 具有更高的稳定性^[11]。

2.2 析晶动力学

图 1 所示为基础玻璃 F1 的 DSC 曲线, 玻璃化转变温度(T_g)为 602 °C, 691 °C 处出现析晶峰(T_x), 对应于 CaF₂ 晶体的析出, 这在后面的 XRD 谱线中得到证实。

析晶活化能 E_a 和 Avrami 指数 n 是研究玻璃析晶动力学的两个重要参数。玻璃在析晶过程中, 晶格质点重排需要克服一定的势垒, 就是析晶活化能, 它可以反映析晶的难易。Avrami 指数 n 反映了晶化转变过程中的形核和长大机制。本文作者测定了试样 F1 在 5、10、15 和 20 °C/min 的升温速度下的 DSC 曲线, 采用

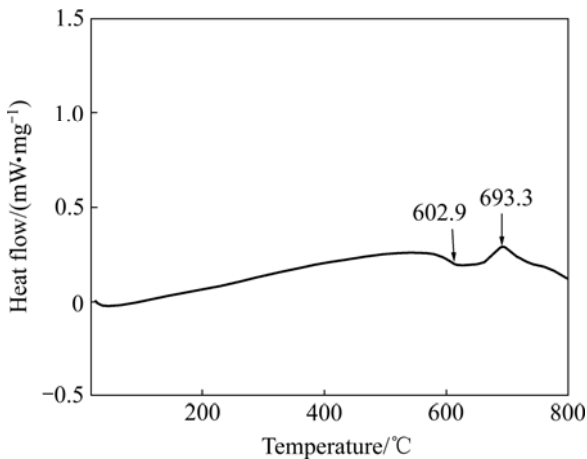


图1 升温速率为 10 °C/min 时基础玻璃 F1 的 DSC 曲线
 Fig.1 DSC curve of precursor glass F1 measured at heating rate of 10 °C/min

Ozawa^[8, 12]方程计算玻璃的析晶活化能 E_a 和 Avrami 指数 n :

Ozawa 方程:

$$\frac{d(\ln \alpha)}{d(1/T_p)} = -\frac{E_a}{R} \quad (3)$$

$$\left. \frac{d\{\ln[-\ln(1-\varphi)]\}}{d(\ln \alpha)} \right|_{T_x} = -n \quad (4)$$

式中 α 为升温速率; T_p 为析晶峰温度; E_a 为析晶活化能; R 为气体常数; n 为 Avrami 指数; φ 为 T_x 时试样的析晶体积分数。析晶体积分数 $\varphi = A_T / A_\infty$, A_∞ 为 DSC 曲线中析晶放热峰的总面积; A_T 为析晶起始温度至温度 T_x 的放热峰面积。根据方程(3)由 $\ln \alpha$ 对 $1/T_p$ 作点, 并根据趋势进行直线拟合, 求得直线的斜率 $-E_a/R$, 根据方程(4) $\ln[-\ln(1-x)]$ 对 $\ln \alpha$ 作点经拟合后的直线斜率为 $-n$ 。图2所示为根据方程(3)拟合的直线, 根据 Ozawa 方程计算的 $E_a = 345.8$ kJ/mol, 该 E_a 值与固体中原子扩散活化能^[13]相当, 晶体生长过程应该是由扩散机制控制。在试样成分一定的情况下, 温度对扩散的影响最为重要, 且服从指数关系, 也就是说在析晶过程中, 晶体的长大速率与加热温度应该是呈指数关系的^[14]。图3所示为不同温度下的 Avrami 指数 n 值。 n 可以表示为^[15]: $n=a+bc$, 其中 a 决定成核速率, 当 $a=0$, 表明成核速率为零; 当 $a>1$ 时, 成核速率增大; 当 $a<1$ 时, 成核速率减小。 b 值决定析晶机制, 当 $b=0.5$ 时, 表明析晶受扩散机制所控制; 而当 $b=1$ 时, 析晶受界面所控制。 c 表示晶粒生长维数, c 为 1、2 和 3 分别代表一维、二维以及三维生长。对于整体析晶来说, 晶核的形成遍布整个试样, 因此每个晶粒

都向着三维方向生长^[16-17]。根据 n 值计算公式和图3给出的 n 值, 可以得出 $c=3$, $b=0.5$, $a<1$, 且随着温度升高, a 值也呈减小趋势, 说明形核速率在不断地减小, 趋向于零形核。因此, 样品在晶化过程中其微晶体呈三维生长方式, 主要受扩散控制。但随着温度的升高, 其形核速率不断降低, 当温度上升到 690 °C 以上时, 已趋于零形核, 不再形成新的晶核, 只有已形成晶核的长大。

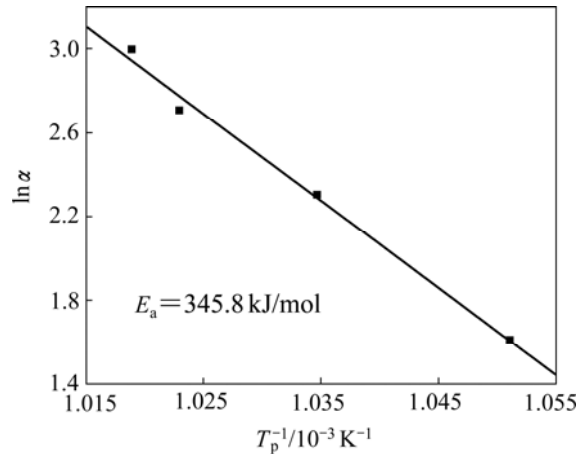


图2 Ozawa 方程计算的析晶活化能 E_a
 Fig.2 Apparent activation energy obtained by Ozawa equation

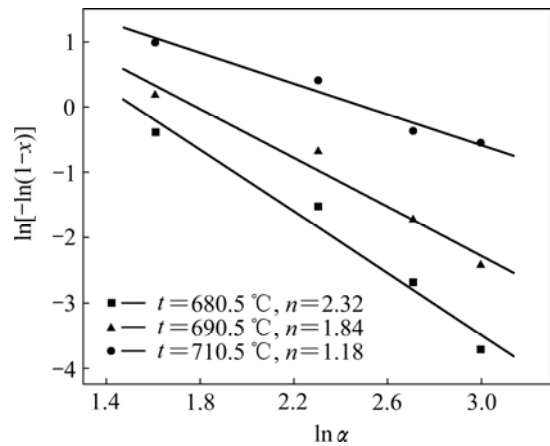


图3 不同温度下 Ozawa 方程计算的 Avrami 指数 n
 Fig.3 Avrami exponent n calculated by Ozawa equation at different temperatures

2.3 热处理制度对微晶玻璃结构的影响

为了获得透明的微晶玻璃, 一是要使析出晶相与玻璃相的折射率尽可能相接近; 二是析出晶体的晶粒尺寸应小于可见光波长的^[18-19]。晶粒的大小和析晶程度可以通过热处理工艺来得到控制, 在晶化过程中应该选取适宜的晶化温度、保温时间并控制均匀的温度

场, 保证制得透明的微晶玻璃。本研究所制备的试样中还有相当量的氟化物和一定量 Yb³⁺ 离子, 氟化物在加热过程中往往会从玻璃基体中分相出来, 起着晶核剂的作用^[20], 而 Yb³⁺ 也有促进形核的作用^[12], 因此, 所研制的玻璃在加热过程中应有较强的成核能力, 可以采用一步法热处理制度对其进行微晶化处理。参照 DSC 相关数据, 将试样从室温直接加热到晶化温度, 探索热处理制度对试样 F1 结构的影响。不同温度下处理后试样的外观如表 3 所列。

表 3 F1 试样在不同热处理制度下处理后的外观

Table 3 Appearance of sample F1 after different heat treating conditions

Heat treating	Sample appearance
670 °C, 2 h	Transparent, without obvious changes
690 °C, 2 h	Transparent, without obvious changes
690 °C, 8 h	Transparent, without obvious changes
710 °C, 2 h	Partly devitrified

图 4 所示为基础玻璃 F1 在不同热处理温度下所获得试样的 XRD 谱, 与 PDF 卡片比对可确定析出晶相类型, 利用 Jade5.0 软件对 XRD 谱进行衍射峰和非晶峰强度拟合, 根据衍射峰强度与总强度的比值可得到样品的结晶度。从图 4 中可看出, 对基础玻璃 F1 进行 670 °C 保温 2 h 热处理后, 试样外观透明, 其 XRD 可见微弱析晶峰, 其析出晶相为 CaF₂ 晶体, 结晶度只有 3% 左右; 经过 690 °C 保温 2 h 处理的试样, 其 XRD 谱可见为较明显的 CaF₂ 衍射峰, 外观形貌仍旧保持透

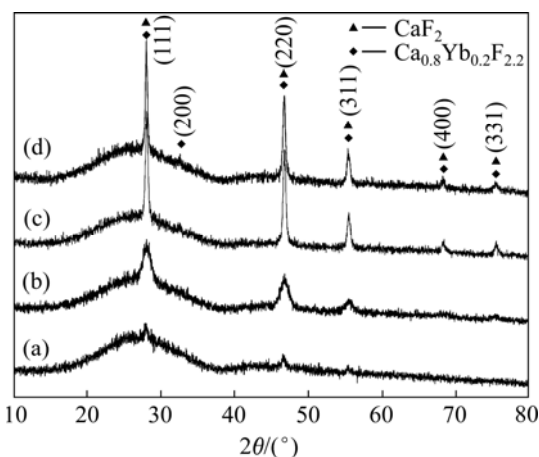


图 4 在不同热处理温度下试样 F1 的 XRD 谱

Fig.4 XRD patterns of F1 sample after different heat treating temperatures: (a) 670 °C, 2 h; (b) 690 °C, 2 h; (c) 690 °C, 8 h; (d) 710 °C, 2 h

明, 结晶度约为 17%; 经过 690 °C 保温 8 h 后的试样仍然透明, 其衍射峰随着保温时间延长而变得尖锐, 且除了 CaF₂ 相之外还出现了 Ca_{0.8}Yb_{0.2}F_{2.2} 相的衍射峰, 试样结晶度有较大幅度的提高, 达到 30%, 说明随着保温时间的增长, 试样中晶体长大, 数量显著增多; 而经过 710 °C 保温 2 h 处理的试样不再透明, 内部多处明显的白色条纹, 微晶玻璃试样中含 CaF₂ 和 Ca_{0.8}Yb_{0.2}F_{2.2} 两种晶相, 结晶度约为 18%。试样出现的不透明现象应该是由 CaF₂ 晶体长大, 尺寸大于可见光波长, 光通过时由散射引起的能量损失较大造成的, 这在透射电镜的观察中得到进一步的证实。

目前许多研究已经表明, 稀土发光离子在氟氧化物玻璃中的氟化物晶体析出时会充当晶核剂的角色, 且可以通过取代阳离子的格位进入氟化物晶体中。而本研究中通过提高晶化温度或延长保温时间, 均会出现 Ca_{0.8}Yb_{0.2}F_{2.2} 相, 显然是 Yb³⁺ 离子进入 CaF₂ 晶体形成萤石结构的固溶体。参考 BEGGIORA 等^[21]对 Er³⁺ 离子进入析出 PbF₂ 提出的两种可能的电荷补偿机制, 并结合 Ca_{0.8}Yb_{0.2}F_{2.2} 的组成, Yb³⁺ 可能是通过 F⁻ 间隙机制而进入氟化物晶体的格位, 缺陷方程如下:

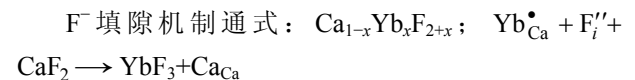


图 5 所示为基础玻璃 F1 在不同的热处理制度晶化以后的 TEM 像。由图 5 可看出, 基础玻璃呈现出显然的无定形结构(见图 5(a)); 试样在 670 °C 热处理 2 h 已经开始析晶, 晶体数量非常少, 尺寸比较小, 约 40 nm 左右(见图 5(b)); 随着晶化温度提高, 保温时间延长, 经 690 °C 保温 8 h 后, 晶粒数量明显增多, 尺寸变化不大(见图 5(c)); 试样经 710 °C 保温 2 h 处理后(见图 5(d)), 晶粒已经明显长大(大于 100 nm), 而晶粒数量却不如图 5(c) 中的多。由此可以看出, 晶粒数量受保温时间的影响比较显著, 且随着热处理温度的升高晶粒长大得比较明显, 数量的增多却不是优势。

结合动力学分析、XRD 谱和 TEM 像可发现, 在 680~690 °C 范围内, n 值为 1.5~2.5, 此时玻璃具有一定的形核速率, 随温度升高, 结晶度逐渐增大; 经 690 °C 保温 8 h 后, 晶粒数量明显增多, 结晶度可增至 30% 以上; 而在 690~710 °C 温度范围内, Avrami 指数 n 变小, 玻璃的成核速率降低至零, 只是已存在的晶粒慢慢长大, 因此在这一温度范围内升高温度时, 微晶玻璃的结晶度没有明显变化, 而晶粒尺寸较大。

从以上分析可看出, 为了获得晶粒细小、结晶度较高的掺 Yb³⁺ 的 NaF-CaF₂-Al₂O₃-SiO₂ 体系微晶玻璃, 玻璃试样应该选择在相对较低的温度下进行长时间的热处理, 一方面, 较低的温度抑制了原子的迁移速度,

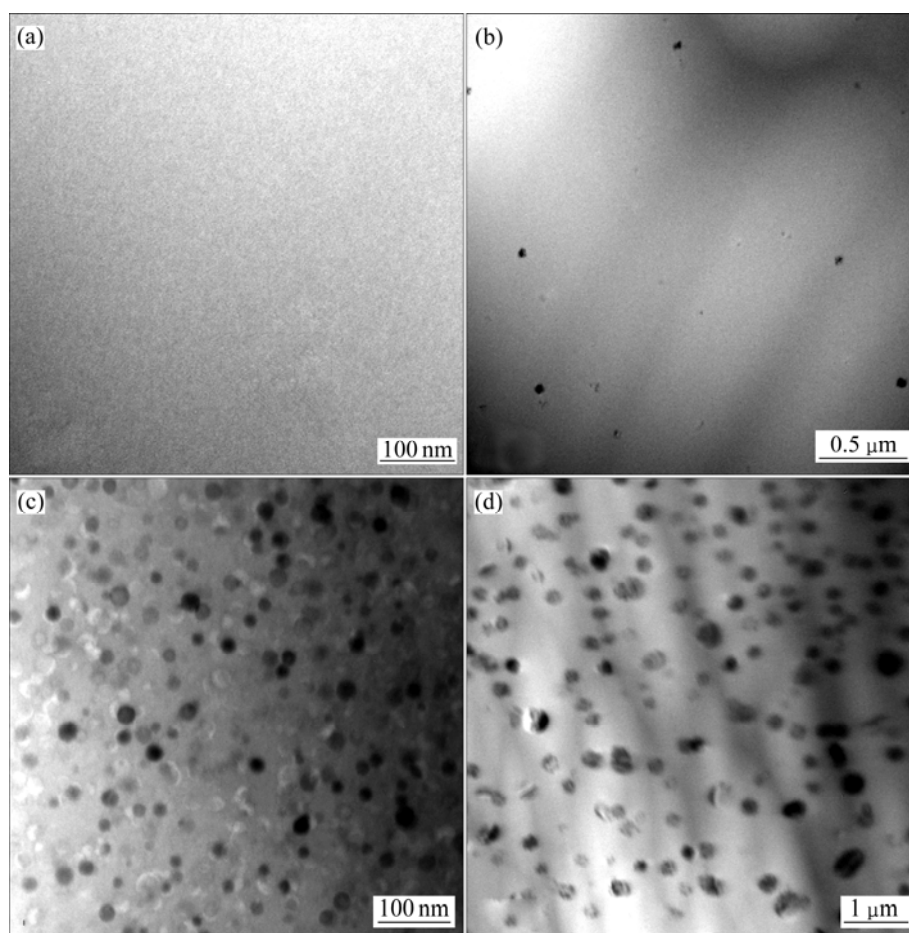


图5 试样F1的TEM像

Fig.5 TEM images of sample F1: (a) Precursor glass; (b) 670 °C, 2 h; (c) 690 °C, 8 h; (d) 710 °C, 2 h

晶粒不会长得很大；另一方面，热处理较长时间可使母体玻璃中充分成核。因此，通过控制适当的晶化温度和保温时间，可实现 Yb^{3+} 掺入 CaF_2 晶体以及对玻璃的可控结晶，得到掺镱的透明氟氧化物微晶玻璃。

3 结论

1) 在 $\text{NaF-CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系统中，引入 Na_2O 和 K_2O 等碱金属氧化物削弱 $[\text{SiO}_4]$ 和 $[\text{AlO}_4]$ 多面体形成的玻璃网络结构，从而降低了玻璃的形成能力，使得玻璃在熔制过程出现自发析晶现象。

2) CaO 部分替代 CaF_2 后，由于 CaF_2 中的 Ca^{2+} 离子比 CaO 中的 Ca^{2+} 离子对玻璃网络的削弱作用更强，因此玻璃中硅氧网络结构得到加强，玻璃的析晶稳定性提高。

3) 采用 Ozawa 法计算的 CaF_2 晶体在掺镱 $\text{NaF-CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系统玻璃中的析晶活化能为

345.8 kJ/mol。

4) 对该系统玻璃而言，晶粒向三维生长，析晶由扩散机制控制，随温度的升高，Avrami 指数 n 减小，形核速率减小，最终趋向于零形核。

5) 经 690 °C 保温 8 h 晶化处理后，获得粒径小于 50 nm，结晶度为 30% 左右的透明微晶玻璃，其主晶相为 CaF_2 ，同时有部分 Yb^{3+} 固溶的 $\text{Ca}_{0.8}\text{Yb}_{0.2}\text{F}_{2.2}$ 晶相。

REFERENCES

- [1] 李庆福, 黄世华. 透明氟氧化物玻璃陶瓷研究进展[J]. 半导体光电, 2002, 23(6): 87-90.
LI Qing-fu, HUANG Shi-hua. Present situation and future trend of glass ceramics material[J]. Semiconductor Optoelectronics, 2002, 23(6): 87-90.
- [2] REISFELD R. Potential uses of chromium (III)-doped transparent glass ceramics in tunable lasers and luminescent solar concentrators[J]. Mater Sic Eng, 1985, 71(1): 375-382.
- [3] 范仕刚, 余明清, 赵春霞, 陈广乐, 刘杰, 何黎. 超低膨

- 胀微晶玻璃产业现状及发展趋势[J]. 新材料产业, 2007(7): 57-60.
- FAN Shi-gang, YU Ming-qing, ZHAO Chun-xia, CHEN Guang-le, LIU Jie, HE Can. The present state and development trend of ultra low-expansion glass ceramic industry[J]. *Advanced Materials Industry*, 2007(7): 57-60.
- [4] 张军杰, 段忠超, 何东兵, 戴世勋, 胡丽丽. 频率上转换掺稀土氧氟纳米微晶玻璃的研究进展[J]. 激光与光电子进展, 2005, 42(6): 1-7.
- ZHANG Jun-jie, DUAN Zhong-chao, HE Dong-bin, DAI Shi-xun, HU Li-li. Progress and study on rare earth ions doped oxyfluoride glass ceramics for up conversion luminescence[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2005, 42(6): 1-7.
- [5] 王小坤, 曾智江, 朱三根, 龚海梅. 激光陶瓷的研究进展[J]. 中国陶瓷工业, 2006, 13(2): 42-46.
- WANG Xiao-kun, ZENG Zhi-jiang, ZHU San-gen, GONG Hai-mei. Progress in transparent polycrystalline laser ceramics[J]. *China Ceramic Industry*, 2006, 13(2): 42-46.
- [6] WANG YH, OHWAK J. New transparent vitro-ceramics codoped with Er³⁺ and Yb³⁺ for efficient frequency up-conversion[J]. *Appl Phys Lett*, 1993, 63(24): 3268-3270.
- [7] 陈晓波, 张光寅, SAWANOBORI N, 冯 衍, 李美仙, 毕诗章, 聂玉昕, 孙寅官. TmYb 共掺氟氧化物玻璃的间接上转换敏化发光的研究[J]. 物理学报, 1999, 48(5): 948-954.
- CHEN Xiao-bo, ZHANG Guang-yin, SAWANOBORI N, FENG Yan, LI Mei-xian, BI Shi-zhang, NIE Yu-xin, SUN Yin-guan. The indirect upconversion sensitization luminescence research of Tm, Yb co-doped oxyfluoride glasses[J]. *Acta Physica Sinica*, 1999, 48(5): 948-954.
- [8] LIU Feng, WANG Yuan-sheng, CHEN Da-qin, YU Yun-long. Investigation on crystallization kinetics and microstructure of novel transparent glass ceramics containing Nd: NaYF₄ nano-crystals[J]. *Mater Sci Eng B*, 2007, 136: 106-110.
- [9] BENSALAH A, MORTIERA M, PATRIARCHEB G, GREDIN P, VIVIEN D. Synthesis and optical characterizations of undoped and rare-earth-doped CaF₂ nanoparticles[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2006, 179: 2636-2644.
- [10] 杨秋红, 姜中宏. 玻璃析晶动力学判据研究[J]. 硅酸盐学报, 1994, 22(5): 419-425.
- YANG Qiu-hong, JIANG Zhong-hong. The study of criterion for glass crystallization kinetics[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 1994, 22(5): 419-425.
- [11] 乔旭升. 镧系掺杂碱土氟硅酸盐透明发光微晶玻璃的制备与性能研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2007: 75-78.
- QIAO Xu-sheng. Preparation and properties of lanthanide-doped fluorosilicate transparent glass-ceramics with luminescence behaviors[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2007: 75-78.
- [12] CHEN Da-qing, WANG Yuan-sheng, YU Yun-long, MA En. Influence of Yb³⁺ content on microstructure and fluorescence of oxyfluoride glass ceramics containing LaF₃ nano-crystals[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2007, 101: 464-469.
- [13] 徐祖耀, 李鹏兴. 材料科学导论[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1986: 301.
- XU Zu-yao, LI Peng-xing. Introduction of material science[M]. Shanghai: Shanghai Science and Technical Press, 1986: 301.
- [14] 陆佩文. 无机材料科学基础[M]. 武汉: 武汉工业大学出版社, 1996: 95.
- LU Pei-wen. Fundamental of inorganic material science[M]. Wuhan: Wuhan University of Technology Press, 1996: 95.
- [15] JAIN R, SAXENA N S, BHANDARI D, SHARMA S K, RAO K V R. Crystallization kinetics of Cu_xTi_{100-x}(x=43, 50 and 53) glasses[J]. *Physica B*, 2001, 301: 341-348.
- [16] 作花济夫. 玻璃非晶态科学[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 1983: 284.
- SUMIO S. Amorphous glass science[M]. Beijing: China Construction Industry Press, 1983: 284.
- [17] 张培新, 林荣毅, 闫加强. SiO₂-Al₂O₃-CaO-Fe₂O₃ 系微晶玻璃的晶化过程[J]. 中国有色金属学报, 2000, 10(5): 752-756.
- ZHANG Pei-xin, LIN Rong-yi, YAN Jia-qiang. Crystallization on SiO₂-Al₂O₃-CaO-Fe₂O₃ glass-ceramic[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2000, 10(5): 752-756.
- [18] 裴立宅. 透明玻璃陶瓷[J]. 山东陶瓷, 2005, 28(2): 20-23.
- PEI Li-zhai. Transparent glass ceramics[J]. *Shandong Ceramics*, 2005, 28(2): 20-23.
- [19] MCMILLAN P W. Glass-ceramics[M]. 2nd ed. London: Academic Press, 1979: 65.
- [20] 程金树. 微晶玻璃[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006: 97.
- CHENG Jin-shu. Glass ceramic[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006: 97.
- [21] BEGGIORA M, REANEY I M, ISLAM M S. Structure of the nanocrystals in oxyfluoride glass ceramics[J]. *Applied Physics Letters*, 2003, 83(3): 467-469.

(编辑 李艳红)