

# 氟对锂铝硅系统玻璃结构及析晶的影响

## Effect of Fluorine on Structure and Crystallization of Lithium Aluminosilicate Glasses

郑伟宏, 林墨洲, 程金树, 汤李缨

(武汉理工大学 硅酸盐材料工程教育部重点实验室, 武汉 430070)

ZHENG Wei hong, LIN Mo zhou, CHENG Jin shu, TANG Li ying

(Key Laboratory of Silicate Materials Science and Engineering( Ministry of Education), Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

**摘要:** 通过引入氟以降低锂铝硅玻璃的高温黏度, 使“温度-黏度”曲线适应浮法工艺的需求, 并采用激光拉曼光谱、XRD、高温旋转黏度计等测试手段研究氟对锂铝硅系统玻璃的结构及随后析晶的影响。结果表明: 氟的引入使母体玻璃网络结构中的 $[\text{Si}(\text{Al})\text{O}_4]$ 四面体相互之间形成的环结构向小环结构发展,  $[\text{Si}(\text{Al})\text{O}_4]$ 四面体之间的相互连接程度降低,  $\text{Si}(\text{Al})-\text{O}-\text{Si}(\text{Al})$ 键的振动减弱, 从而能有效地降低母体玻璃的高温黏度。随着氟引入量从 0.00mol 增加到 0.28mol, 母体玻璃在晶化过程中析出的主晶相并未发生改变, 皆为 $\beta$ -锂辉石固溶体, 且析出的主晶相含量随氟引入量的增加而增加。此外, 结合 Raman 光谱分析可以发现, 试样中有微量的锐钛矿晶相析出。

**关键词:** 锂铝硅微晶玻璃; 玻璃结构; 黏度; 析晶

中图分类号: T Q171 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2010)04-0022-04

**Abstract:** The fluorine was introduced to the lithium aluminosilicate glasses for decreasing viscosity and melting temperature for float process. The influence on the structure and crystallization of lithium aluminosilicate glasses with various fluorine dopants was investigated by means of Raman spectroscopy, XRD and high temperature viscosity test. The results showed that the addition of fluorine induced the average  $\text{Si}(\text{Al})\text{O}_4$  ring structures shifted progressively to smaller rings and the degree of connection of  $\text{Si}(\text{Al})\text{O}_4$  tetrahedron was decreased in the three-dimensional glass network. The viscosity of initial glasses was effectively decreased with fluorine dopants. When the addition of fluorine increased from 0.00mol to 0.28mol, the crystallinity of specimens was increased but the main phase was still  $\beta$ -spodumene. Moreover, the Raman spectra showed that the anatase precipitated as minor phase after heat-treated.

**Key words:** lithium aluminosilicate glass-ceramic; structure of glass; viscosity; crystallization

锂铝硅( $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ , LAS)平板微晶玻璃广泛应用于微电子、航天航空、国防军工等尖端技术领域及各类民用领域<sup>[1-3]</sup>。而在各类生产方法中, 浮法具有能耗低、产量高、质量优等优点, 是生产 LAS 平板微晶玻璃的最佳工艺。目前国外几大玻璃公司, 如德国肖特公司、英国皮尔金顿公司, 正积极开展浮法锂铝硅微晶玻璃的研究<sup>[4]</sup>。LAS 系统微晶玻璃由于  $\text{SiO}_2$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  质量分数较高, 即 $(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3) \% > 85\%$ , 使得母体玻璃具有较高的黏度, 导致生产过程中熔制工艺和成型工艺难于进行<sup>[5]</sup>。在先前的研究中曾向 LAS 系统玻璃中引入少量氟, 结果表明氟是有效的晶核剂, 能改善成核和析晶过程<sup>[6-9]</sup>, 但氟化物也可作为助熔剂被引入到玻璃中从而降低高温黏度<sup>[10]</sup>。关于氟

的引入对 LAS 系统玻璃结构的影响, 以及对后期晶化工艺的影响等研究较少。

本工作主要采用激光 Raman 光谱, 并结合 XRD 及高温黏度测试, 研究 LAS 系统玻璃中引入大于 1% 质量分数的氟对母体玻璃结构和黏度的影响, 使“温度-黏度”曲线能同浮法工艺相匹配。并就母体玻璃结构和黏度的改变同晶化过程之间的关系进行探讨, 以解决 LAS 微晶玻璃浮法工艺的析晶控制问题。

### 1 实验

#### 1.1 玻璃试样的制备

LAS 微晶玻璃的基础组成如表 1 所示, 其中

$\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  摩尔比为 1: 1: 4, 采用外加法依次添加 0. 07, 0. 14, 0. 28mol 的氟, 其中氟以  $\text{MgF}_2$  的形式引入。原料采用化学纯级的  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,

$\text{ZnO}$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{KN O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  和  $\text{MgF}_2$  等化合物。  
玻璃配合料经过充分均匀混合后, 置于刚玉坩埚

表 1 LAS 微晶玻璃的组成(质量分数/ %)

Table 1 Design composition of the LAS glass ceramics (mass fraction/ %)

No	$\text{Li}_2\text{O}$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$	$\text{ZnO}$	$\text{MgO}$	$\text{TiO}_2$	$\text{ZrO}_2$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{B}_2\text{O}_3$	$\text{Sb}_2\text{O}_3$	$\text{MgF}_2/\text{mol}$
LASF0	2.8	18.25	55.70	0.6	0.6	1.6	1.6	0.2	0.2	0.5	0.2	—
LASF1	2.8	18.25	55.70	0.6	0.6	1.6	1.6	0.2	0.2	0.5	0.2	0.035
LASF2	2.8	18.25	55.70	0.6	0.6	1.6	1.6	0.2	0.2	0.5	0.2	0.07
LASF3	2.8	18.25	55.70	0.6	0.6	1.6	1.6	0.2	0.2	0.5	0.2	0.14

内, 于硅钼炉中以 5 °C/min 升温至 1640 °C, 保温 3~ 5h 进行充分熔制澄清。将部分玻璃液进行水淬, 其余玻璃液倒在预热的石墨模具上进行成形。将成形后的玻璃放入 550 °C 的马弗炉内保温 1h 进行退火, 然后随炉冷却。根据前期研究工作<sup>[11]</sup>, 采用“两步法”制备微晶玻璃, 母体玻璃试样以 5 °C/min 加热到 600 °C, 保温 2h 进行成核, 随后以 5 °C/min 加热到 820 °C, 保温 2h 进行晶化。

1.2 测试方法

采用 VAD-H 型高温黏度仪对高温玻璃液进行“温度-黏度”曲线测定; 采用 RM-1000 型 Raman 光谱仪对母体玻璃以及晶化保温后的微晶玻璃试样进行拉曼光谱测试, 以 632.8nm 的 He-Ne 激光器为激光源, 数据分辨率为  $1\text{cm}^{-1}$ , 所测得的 Raman 谱图进行扣背底处理; 将微晶玻璃研磨成小于 300 目的微粉, 在 D/max-RB 型 X 射线衍射仪上进行 X 射线衍射分析, 选用 Cu 靶,  $\text{K}\alpha$  射线, 扫描电压 35kV, 电流为 30mA, 扫描范围 10~ 70°, 扫描速度  $15(^{\circ})/\text{min}$ 。

2 结果与讨论

2.1 氟引入对母体玻璃结构的影响

LASF 系母体玻璃试样的 Raman 谱图如图 1 所示,  $200\text{cm}^{-1}$  以下的振动峰由于背散射强烈而没有列出。从图 1 中可以看出, 母体玻璃试样的 Raman 谱图都呈较宽的包络线状。在该系统玻璃中  $\text{Al}^{3+}$  为四配位, 以  $[\text{AlO}_4]$  四面体的形式参与形成玻璃网络<sup>[12]</sup>。其中  $460\text{cm}^{-1}$  附近的振动峰是由于硅酸盐网络结构中的  $\text{Si}(\text{Al})-\text{O}-\text{Si}(\text{Al})$  对称伸缩振动所引起的,  $1040\text{cm}^{-1}$  附近的振动峰是由于  $\text{Si}(\text{Al})-\text{O}-\text{Si}(\text{Al})$  反对称伸缩振动所引起的。 $920\text{cm}^{-1}$  附近的振动峰是对应于  $[\text{TiO}_4]$  四面体进入硅酸盐网络中形成的  $\text{Ti}-\text{O}-\text{Si}$  键所引起的振动<sup>[13]</sup>。

从 Raman 谱图来看, 各振动峰的形状非常相似,

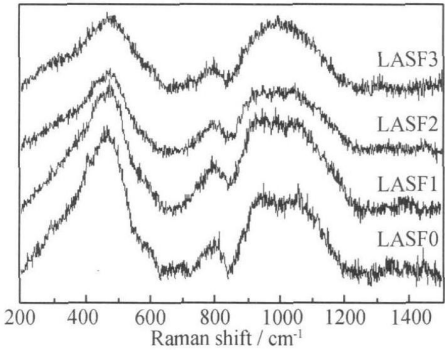


图 1 LASF 系母体玻璃试样的 Raman 谱图  
Fig. 1 Raman spectra of LASF initial glass sample

但是振动峰的强度和位置发生了改变, 因而氟的引入对母体玻璃结构产生了一定的影响。为了更加准确地分析氟对母体玻璃结构的影响, 采用“高斯”拟合方法对 Raman 谱图进行去卷积处理, 由此可以获得更加丰富的结构信息。因为都采用“高斯”的方法进行拟合, 所以仅列出 LASF0 试样 Raman 谱图的拟合结果。拟合结果如图 2 所示。

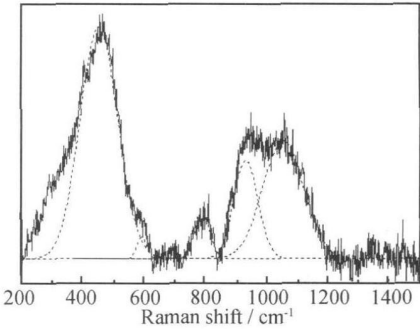


图 2 LASF0 母体玻璃试样的 Raman 谱图  
Fig. 2 Raman spectrum of LASF0 initial glass sample

表 2 为拟合后的 LASF 系母体玻璃 Raman 谱图的峰位、峰宽和峰高值。从表 2 中可以看出, 随着氟的引入量从 0. 00mol 增加到 0. 28mol, LASF0 试样中原

先位于  $456\text{cm}^{-1}$  处的振动峰向  $469\text{cm}^{-1}$  移动且强度减弱, 峰形宽化, 说明形成玻璃网络结构中的  $[\text{Si}(\text{Al})\text{O}_4]$  四面体内部的  $\text{Si}(\text{Al})-\text{O}-\text{Si}(\text{Al})$  键角分布的平均值降低,  $[\text{Si}(\text{Al})\text{O}_4]$  四面体相互之间组成的连续的结构(比如六元  $[\text{Si}(\text{Al})\text{O}_4]$  四面体环或更大的环)发生塑性断裂,  $[\text{Si}(\text{Al})\text{O}_4]$  四面体之间组成的环结构向小环结构发展<sup>[14, 15]</sup>, 由此可知氟的引入改变了玻璃网络结

构中环结构的分布情况。LASF0 试样中原先位于  $1055\text{cm}^{-1}$  处的振动峰向  $1029\text{cm}^{-1}$  处移动且峰形宽化, 这是由于玻璃网络结构中出现非桥氧所致, 说明  $\text{Si}(\text{Al})-\text{O}-\text{Si}(\text{Al})$  键受周围环境或其他化学键的影响导致振动减弱, 玻璃网络的连接程度降低。  $920\text{cm}^{-1}$  附近的振动峰强度减弱且峰形宽化, 表明母体玻璃内部  $\text{Ti}-\text{O}-\text{Si}$  键的振动减弱。

表 2 LASF 系母体玻璃 Raman 光谱的峰位、峰宽和峰高值  
Table 2 Peak position, width, and height of the Raman spectra of LASF initial glasses

LASF0			LASF1			LASF2			LASF3		
Peak/ $\text{cm}^{-1}$	Width/ $\text{cm}^{-1}$	Height	Peak/ $\text{cm}^{-1}$	Width/ $\text{cm}^{-1}$	Height	Peak/ $\text{cm}^{-1}$	Width/ $\text{cm}^{-1}$	Height	Peak/ $\text{cm}^{-1}$	Width/ $\text{cm}^{-1}$	Height
456	111	2261	465	115	1975	466	123	1252	469	143	1146
594	31	214	590	49	294	590	29	94	602	26	89
791	49	443	791	77	691	791	60	394	791	57	313
925	78	973	923	81	897	920	78	520	923	88	457
1055	132	1161	1045	172	1390	1040	177	924	1029	180	1002

为了印证 Raman 分析的合理性, 对 LASF0 和 LASF3 试样的高温黏度进行测试, 结果如图 3 所示。从图 3 可以看出, 随着氟的引入, LASF3 母体玻璃试样的高温黏度降低, 黏度随温度的变化速率变小。可见氟的引入降低了母体玻璃的高温黏度。  $\text{F}^-$  的半径 ( $0.136\text{nm}$ ) 与  $\text{O}^{2-}$  半径 ( $0.14\text{nm}$ ) 非常接近, 因此  $\text{F}^-$  能取代玻璃网络结构中的  $\text{O}^-$ , 反映在结构上相当于用两个硅氟键 ( $-\text{Si}-\text{F}$ ) 取代一个硅氧键 ( $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ ), ( $-\text{Si}-\text{F}$ ) 群的出现意味着硅氧网络的断裂<sup>[16]</sup>。而黏度测试从另外一个侧面证明, 氟的引入能使大型的硅氧四面体解聚, 导致母体玻璃结构变得疏松, 网络连接程度降低, 从而能起到降低黏度和熔制温度的作用, 对熔制和成形工艺较为有利, 能和浮法工艺相适应。可见, 黏度测试的结果很好地印证了 Raman 光谱的分析。

2.2 氟引入对析晶的影响

图 4 为 LASF 系微晶玻璃试样的 XRD 谱图。从图 4 中可以看出, 在相同的晶化热处理温度下, 随着氟引入量从  $0.00\text{mol}$  增加到  $0.28\text{mol}$ , LASF 系母体玻璃试样中析出的主晶相没有发生改变, 都为  $\beta$ -锂辉石固溶体。在晶化过程中未发现氟化物的析出, 且随着氟引入量的增加, XRD 谱图的衍射峰强度逐渐增强, 说明母体玻璃中析出的主晶相含量逐渐增加。由 XRD 分析结果可知, 引入大于 1% 质量分数的氟并没有影响析出的主晶相的种类, 且氟的引入有利于晶相的形成和生长。郭兴忠等人<sup>[8, 9]</sup> 研究了少量 F 对 LAS 微晶玻璃析晶的影响, 结果表明 F 的引入能降低析晶活化能, 因而不会发生晶相转变现象。

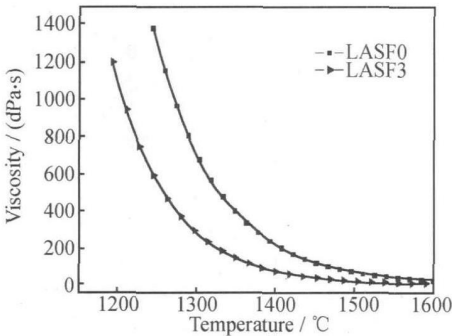


图 3 LASF 系母体玻璃的高温黏度曲线

Fig. 3 The viscosity temperature curves of LASF initial glass

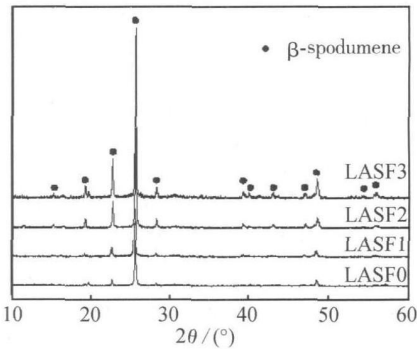


图 4 LASF 系微晶玻璃试样的 XRD 图谱

Fig. 4 XRD patterns of LASF glass ceramics

图 5 为 LASF 系微晶玻璃试样的 Raman 谱图。

图 5 中 185, 288, 334, 482, 780, 853, 1090 $\text{cm}^{-1}$  附近的振动峰对应于  $\beta$ -锂辉石的振动峰<sup>[12]</sup>, 表明试样晶化后析出了  $\beta$ -锂辉石晶相, 其中 482 $\text{cm}^{-1}$  附近的振动峰是由于  $\beta$ -锂辉石晶相中的  $\text{Si(Al)}-\text{O}-\text{Si(Al)}$  对称伸缩振动所引起的, 1090 $\text{cm}^{-1}$  附近的振动峰是由于  $\text{Si(Al)}-\text{O}-\text{Si(Al)}$  反对称伸缩振动所引起的。随着氟引入量的增大, 185, 334, 482, 853, 1090 $\text{cm}^{-1}$  附近的振动峰强度增大且峰形变得更加尖锐, 说明母体玻璃中析出的主晶相  $\beta$ -锂辉石的含量升高, 这与 XRD 的测试结果是相符合的。氟的引入导致母体玻璃的高温黏度降低, 致使晶化过程中离子迁移扩散穿过相界的扩散活化能降低, 由此活化自由能的能量位垒降低, 从而结晶化自由能降低, 母体玻璃析晶变得更加容易。再者, 氟的引入可能使母体玻璃成核速率提高, 致使母体玻璃中成核阶段形成的晶核数目较多, 有利于析晶。因而 LASF3 试样在晶化热处理后析出的主晶相含量较高。

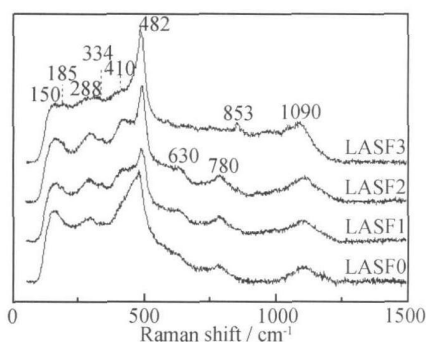


图 5 LASF 系微晶玻璃试样 Raman 光谱图

Fig. 5 Raman spectra of LASF glass ceramics

对比母体玻璃的 Raman 谱图可知, 原先位于 920 $\text{cm}^{-1}$  附近的振动峰消失, 在 150, 410, 630 $\text{cm}^{-1}$  附近出现新的振动峰。其中 920 $\text{cm}^{-1}$  附近的振动峰对应于  $\text{Ti}-\text{O}-\text{Si}$  键的振动, 该峰的消失表明钛离开了硅酸盐玻璃的网络结构并开始形成新的晶相。其中 150 $\text{cm}^{-1}$  附近的振动峰是由锐钛矿中  $\text{O}-\text{Ti}-\text{O}$  弯曲振动所引起的, 410 $\text{cm}^{-1}$  附近的振动峰是由  $\text{O}-\text{Ti}-\text{O}$  对称弯曲为主, 反对称伸缩振动为辅所引起的振动, 630 $\text{cm}^{-1}$  附近的振动峰由  $\text{O}-\text{Ti}-\text{O}$  键的对称伸缩引起的拉曼振动<sup>[13,17]</sup>。可见, LASF 系微晶玻璃试样在晶化处理后除了析出  $\beta$ -锂辉石外, 还析出了锐钛矿晶相。锐钛矿晶相一般在核化阶段析出并作为晶核存在于玻璃内部, 且在晶化热处理过程中原先析出的晶核不断生长。

但是 XRD 测试结果仅表明试样中析出了  $\beta$ -锂辉石晶相, 而无法测试出锐钛矿晶相的生成, 这可能是由

于析出的锐钛矿尺寸太小( $< 20\text{nm}$ ) 或含量小于 XRD 的探测限度( $< 1\%$ )。在本实验过程中, 通过对微晶玻璃试样的 Raman 光谱进行分析, 可以发现晶化后试样中有少量锐钛矿晶相析出。Roos C 及 Nordmann A 等人利用透射电镜对含  $\text{TiO}_2$  的 LAS 系统玻璃晶化过程进行研究, 发现晶化后玻璃中有  $\text{TiO}_2$  析出<sup>[18,19]</sup>。

### 3 结论

(1) 氟的引入可以降低 LAS 母体玻璃的高温黏度, 有利于浮法工艺成形。随着氟引入量的增加, 母体玻璃网络结构中的  $[\text{Si(Al)O}_4]$  四面体之间相互连接程度降低, 环状结构向小环结构发展,  $\text{Si(Al)}-\text{O}-\text{Si(Al)}$  键振动减弱, 玻璃网络连接程度降低。

(2) 随着氟引入量从 0.00mol 增加到 0.28mol, 晶化处理后母体玻璃中析出的主晶相都为  $\beta$ -锂辉石固溶体, 且析出的主晶相含量增加。

(3) 通过对 Raman 光谱的研究表明, 晶化处理后, 母体玻璃内部有少量锐钛矿晶相析出, 这一发现是对 XRD 测试结果的有益补充。

### 参考文献

- [1] JAMES P F. Glass ceramics: new composition and uses [J]. J Non Cryst Solids, 1995, 181(1): 1- 15.
- [2] BEALL G H, PINCKNEY L R. Nanophase glass ceramics [J]. J Am Ceram Soc, 1999, 82(1): 5- 15.
- [3] AMAULT L, GERLAND M, RIVIERE A. Microstructural study of two LAS-type glass ceramics and their parent glass [J]. J Mater Sci, 2000, 35(9): 2331- 2345.
- [4] SIEBERS F, BEUDT H W, RUDINGER B, et al. Optically detectable, floatable arsenic and antimony-free, glazable lithium aluminosilicate glass [P]. USA Patent: 0259767. 2007-11-08.
- [5] ZHENG W H, CHENG J S, TANG L Y, et al. Effect of  $\text{Y}_2\text{O}_3$  addition on viscosity and crystallization of the lithium aluminosilicate glasses [J]. Thermochim Acta, 2007, 456(1): 69- 74.
- [6] HU A M, LIANG K M, PENG F, et al. Crystallization and microstructure changes in fluorine containing  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  glasses [J]. Thermochim Acta, 2004, 413(1): 53- 55.
- [7] GUO X Z, YANG H, HAN C, et al. Nucleation of lithium aluminosilicate glass containing complex nucleation agent [J]. Ceramics International, 2007, 33(7): 1375- 1379.
- [8] GUO X Z, YANG H, HAN C, et al. Crystallization and microstructure of  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  glass containing complex nucleating agent [J]. Thermochimica Acta, 2006, 444(2): 201- 205.
- [9] GUO X Z, YANG H, CAO M. Nucleation and crystallization behavior of  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  system glass ceramic containing little fluorine and no fluorine [J]. J Non Cryst Solids, 2005, 351(24): 2133- 2137.

泡方向压缩曲线的平台阶段产生应变软化现象,并且产生局部变形;垂直发泡方向上没有出现应变软化现象,而且为均匀变形。

(2) 随着 ER 含量增加 PU/ER IPN 硬泡的压缩性能显著提高,压缩行为表现出明显差异;在所研究应变率范围内, PUE30 的压缩表现出明显的应变率效应。

(3) 根据变形带理论得出 PU/ER IPN 硬泡压缩变形过程中弹性区域及变形带厚度随 ER 含量及应变率的变化规律,并得到实验验证。结果证明, PU/ER IPN 硬泡的压缩变形机理可以用变形带理论解释。

#### 参考文献

- [1] TU Z H, SHIM V P W, LIM C T. Plastic deformation modes in rigid polyurethane foam under static loading[J]. International Journal of Solids and Structures, 2001, 38: 9267- 9279.
- [2] 林玉亮, 卢芳云, 王晓燕, 等. 低密度聚氨酯泡沫压缩行为实验研究[J]. 高压物理学报, 2006, 20(1): 88- 92.
- [3] 卢子兴, 田常津, 谢若泽. 硬质聚氨酯泡沫塑料压缩力学性能[J]. 材料研究学报, 1994, 8(5): 452- 456.
- [4] FABRICE S M, LAURENT C, EMANUELLE C. Mechanical properties of high density polyurethane foams: I. effect of the density[J]. Composites Science and Technology, 2006, 66: 2700 - 2708.
- [5] GIBSON L J, ASHBY M F. The mechanics of three dimension cellular materials [J]. Proceedings of Royal Society A, 1982,
- (上接第 25 页)
- [10] 张彪. 氟化物在玻璃中的作用[J]. 玻璃, 1987, (2): 21- 22.
- [11] 楼贤春, 程金树, 郑伟宏, 等. 锂铝硅系统微晶玻璃热处理制度优化研究[J]. 玻璃, 2005, 32(3): 7- 10.
- [12] SHARMA S K, SIMONS B. Raman study of crystalline polymorphs and glasses of spodumene composition quenched from various pressures[J]. Am Mineral, 1981, 66(1): 118- 126.
- [13] BAE S J, KANG U, DYMSHITS O S, et al. Raman spectroscopy study of phase transformations in titanite containing lithium aluminosilicate glasses doped with CoO[J]. J Non Cryst Solids, 2005, 351(37): 2969- 2978.
- [14] GALEENER F L, BARRIO R A, MARTINEZ E, et al. Vibrational decoupling of rings in amorphous solids[J]. Phys Rev Lett, 1984, 53(25): 2429- 2432.
- [15] OKUNO M, ZOTOV N, SCHMUCKER M, et al. Structure of  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  glasses Combined X ray diffraction, IR and Raman studies[J]. J Non Cryst Solids, 2005, 351(12): 1032- 1038.
- [16] 西北轻工业学院. 玻璃工艺学[M]. 北京: 中国轻工业出版社,

382: 43- 59.

- [6] BREZNY R, GREEN D J. The effect of cell size on the mechanical behaviour of cellular materials [J]. Acta Metallurgica Materials, 1990, 38: 2517- 2526.
- [7] BASTAWROS A F, SMITH H F, EVANS A G. Experimental analysis of deformation mechanisms in a closed cell aluminium alloy foam [J]. Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 2000, 48: 301- 322.
- [8] CASCAVAL C N, ROSU D, ROSU L, et al. Thermal degradation of semi interpenetrating polymer networks based on polyurethane and epoxy maleate of bisphenol A [J]. Polymer Testing, 2003, 22: 45- 49.
- [9] 尚蕾, 黄奕刚, 王建华, 等. 聚氨酯/环氧树脂互穿网络聚合物的性能研究[J]. 化学研究与应用, 2005, 17(4): 552- 553.
- [10] 秦川丽, 蔡俊, 唐冬雁, 等. PU/VER IPN 材料阻尼性能的研究[J]. 材料工程, 2003, (7): 36- 40.
- [11] ZHANG Y, HOURSTON D J. Rigid interpenetrating polymer network foams prepared from a rosir based polyurethane and an epoxy resin[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1998, 69: 271- 281.
- [12] 杨雨润, 陈永林, 张志平, 等. 聚氨酯/环氧树脂互穿网络硬质泡沫塑料反应过程和微观结构[J]. 功能高分子学报, 2003, 16(2): 159- 165.

收稿日期: 2009-04-24; 修订日期: 2010-01-15

作者简介: 花兴艳(1979-), 女, 博士, 研究方向为高分子材料, 联系地址: 辽宁大连中国人民解放军 91550 部队 94 分队(116023), E-mail: zpzgraduate@163.com

1982.

- [17] 肖萍, 郑少波, 尤静林, 等. 钛氧化物结构及其拉曼光谱表征[J]. 光谱学与光谱分析, 2007, 27(5): 936- 939.
- [18] ROOS C, BECKER O, SIEBERS F. Microstructure and stresses in a keatite solid solution glass ceramic[J]. J Mater Sci, 2007, 42(1): 50- 58.
- [19] NORDMANN A, CHENG Y B. Crystallization behaviour and microstructural evolution of a  $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  glass derived from spodumene mineral[J]. J Mater Sci, 1997, 32(1): 83- 89.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50802065)

收稿日期: 2009-04-29; 修订日期: 2009-10-27

作者简介: 郑伟宏(1981-), 男, 讲师, 从事特种玻璃及微晶玻璃方面的研究, 联系地址: 武汉理工大学硅酸盐材料工程教育部重点实验室(430070), E-mail: zhengweihong@whut.edu.cn