

无容器凝固-超塑性热压烧结法制备大尺寸 $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ 非晶氧化物的研究

李仁意^{1,2}, 李建强¹, 李晓禹¹, 马晓光¹, 刘延国³,
孙明³, 李江涛⁴, 贺刚⁴, 赵建玲²

(1. 中国科学院过程工程研究所 湿法冶金清洁生产技术国家工程实验室 中国科学院绿色过程与工程重点实验室, 北京 100190)

(2. 河北工业大学, 天津 300130)

(3. 东北大学秦皇岛分校, 河北 秦皇岛 066004)

(4. 中国科学院理化技术研究所, 北京 100190)

摘要: 无容器凝固方法是一种可以使低非晶形成能力材料玻璃化的新型技术手段, 但制得的材料尺寸多为毫米级, 尺寸约束严重限制了材料的应用。本研究提出利用非晶态物质在过冷液相区内的超塑性进行热压烧结实现大尺寸制备的思路, 首先利用无容器凝固技术获得玻璃非晶原料, 再采用热压烧结的方式, 在非晶材料的过冷液相区 ΔT_x 内施加压力, 使材料发生软化流动从而致密化, 制备出大块的 $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ 非晶氧化物材料, 并研究了烧结压力对样品致密化的影响。结果表明, 烧结压力从 60 MPa 增大至 200 MPa, 粉末颗粒之间出现了显著的烧结现象, 样品变得更加致密, 烧结压力的提升对样品的致密化有着重要的作用。此外, 研究表明烧结温度的提高也会促进样品的致密化。在 200 MPa 压力下, 通过研究收缩曲线, 分析了整个烧结过程分为 3 个阶段, 即加速收缩、快速收缩和收缩停滞。

关键词: $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ 非晶氧化物; 无容器凝固; 热压烧结; 过冷液相区; 大尺寸

中图分类号: TQ171

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)S1-231-05

折射率不仅是材料的一项基本物理性质, 而且是设计光学器件的一项重要参数。折射率大于 2.0 的氧化物玻璃可用于制备一些光学仪器的镜头, 如数码相机、显微镜和内窥镜等, 能显著提升其成像质量。一般来说, 为了提高玻璃材料的折射率, 通常会以重金属氧化物为主要组分, 并且需要添加网络形成体, 但折射率的提升仍然有限。随着材料制备技术的进步, 研究者成功制备出了不含 SiO_2 、 B_2O_3 、 P_2O_5 等传统网络形成体的 TiO_2 ^[1-4]基、 Nb_2O_5 ^[5-7]基、 WO_3 ^[8]基氧化物玻璃, 它们具有超常的光学性能, 例如超高的折射率、低色散等。

由于这些新型氧化物玻璃的非晶形成能力低, 通过传统的熔融冷却的方法难以制备。目前, 通常采用无容器凝固的方法, 该方法可以使熔体在凝固过程中不与容器壁接触, 抑制了与容器壁接触造成的异质形核, 使熔体在深过冷状态下发生快速凝固。气动悬浮结合激光加热是目前新型非晶氧化物的主要无容器制备技术之一。但该方法获得的样品多为毫米级的球形

玻璃, 进一步放大十分困难^[9,10]。尺寸约束严重限制了这类新型非晶氧化物玻璃材料的发展和应用。

利用固态非晶物质在过冷液相区 ΔT_x ($\Delta T_x = T_x - T_g$, T_g 表示玻璃转变温度, T_x 表示晶化温度) 内发生软化流动这一现象, 在 ΔT_x 内对非晶态颗粒施加一定的压力获得高致密度的块体非晶材料, 是一条低温、快速的块体材料温和制备路线。国内外研究工作者利用该方式制备出了 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Re}_2\text{O}_3$ ^[11] (La、Y、Gd)、 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ^[12]、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ ^[13] 等体系的大块透明非晶, 其最大直径可达 20 mm。本课题组在前期工作中, 也利用该方法制备出了高致密度的 $\text{La}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$ ^[14] 大块非晶材料。但对于大块 Nb_2O_5 基新型非晶氧化物的制备还未见报道。与 Al_2O_3 基和 TiO_2 基非晶相比, Nb_2O_5 基非晶的过冷液相区更窄、非晶稳定性更低, 可以预测其超塑性变形和热压烧结十分困难。本研究拟利用非晶在过冷液相区内的超塑性特征, 采用热压烧结制备 $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ 大尺寸的透明非晶材料, 力图突破新型非晶氧化物的尺寸约束。同时利用

收稿日期: 2017-07-10

基金项目: 国家自然科学基金 (51674232, 51671181, 51471158, 51474061); 北京市自然科学基金 (2152032)

作者简介: 李仁意, 男, 1992 年生, 硕士生, 中国科学院过程工程研究所, 北京 100190, 电话: 010-82544953, E-mail: ryli02468@163.com

Gleeble3800 热模拟试验机特有的原位测量中高温塑性变形功能和超大压力（最大 196 kN），研究 La₂O₃-Nb₂O₅ 非晶氧化物的超塑性烧结机理。

1 实验

将纯度为 99.99% 的 Nb₂O₅ 和 La₂O₃ 的粉体按 35%（摩尔分数，下同）La₂O₃-65%Nb₂O₅（缩写为 LNO，下同）称量，混合均匀后，置于高温电阻炉中在 1200 °C 下常压烧结 8 h；取出后将粉体进行二次研磨，并压成直径为 20 mm，厚度为 4 mm 的圆片。将圆片切割成质量为 40 mg 的小块。使用气动悬浮激光加热炉制备非晶球，将这些小块放入扩散喷嘴中，调节气流量使样品悬浮稳定（气体为 99.999% 纯度的氧气），施加激光，使其完全熔融，然后关闭激光，使样品凝固得到直径约为 2 mm 的透明小球。用机械破碎的方式将球体破碎，并筛选出粒度小于 38 μm 的粉末。将粉末分别置于真空热压炉和 Gleeble3800 热模拟试验机内，在其过冷液相区内分别施加 60 和 200 MPa 的压力进行热压烧结，在温度到达保温温度之前加载完成。

X 射线衍射仪（SmartLab）用于检测样品是否为非晶态，差示扫描量热仪（NETZSCH-SAT499F3）用于测定破碎粉末的 T_g 和 T_x，热场发射扫描电子显微镜（JSM-7610F）用于观察样品的断面形貌。

2 结果与讨论

2.1 烧结原料的物相及热分析

图 1 为气动悬浮制备的玻璃球经破碎、研磨获得的粉末的 XRD 图谱，由图可以看出，经气动悬浮获得的粉末依然保持着非晶态结构，避免了原料粉末晶化对烧结致密化过程产生影响。图 2 为气动悬浮法获得的 LNO 玻璃球的 DSC 曲线。由 DSC 曲线测定玻璃球的玻璃化转变温度 T_g 为 738 °C，初始晶化温度 T_x 为 794

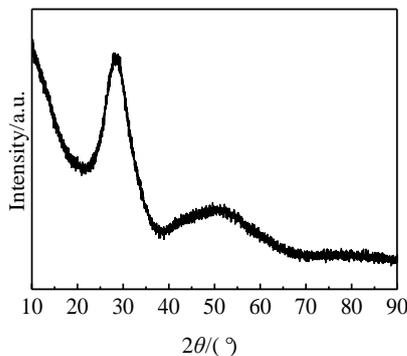


图 1 玻璃球经破碎获得的粉末的 XRD 图谱

Fig.1 XRD pattern of powders acquired by broken marble

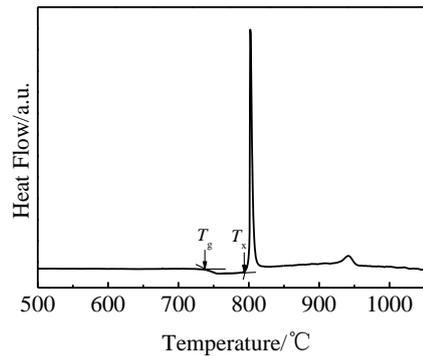


图 2 La₂O₃-Nb₂O₅ 玻璃球的 DSC 曲线

Fig.2 DSC curve of La₂O₃-Nb₂O₅ glass ball

°C。因此实验中选择 760、780、800 °C 作为保温温度。

2.2 压力对烧结致密化的影响

图 3 是 LNO 非晶粉末在不同烧结温度下保温 20 min 的收缩曲线。从收缩曲线可以看出，尽管随着烧结温度的升高，粉末的收缩量有提升，但是收缩都很微弱，收缩速率在 0.0012~0.011 mm/min 之间。图 4 是 LNO 非晶粉末在不同烧结温度下得到的样品的 XRD 图谱。由图中可以看出，样品在 780 °C 出现了晶化的趋势，在 800 °C 下有明显的晶化衍射峰。

图 5 是在不同烧结温度下得到的样品断面的 SEM 照片。粉末颗粒之间的界面清晰可见，基本上没有融合，结合实验得到的收缩曲线和 XRD 结果，可以判断在外加压力 60 MPa 作用下，LNO 非晶粉末在其过冷液相区内基本上不存在烧结的现象。因此，有必要大幅度增大烧结压力，促使 LNO 非晶粉末在过冷液相区内发生变形，从而烧结成致密的块体非晶材料。

由于使用的仪器 Gleeble3800 在测温上的特殊性，

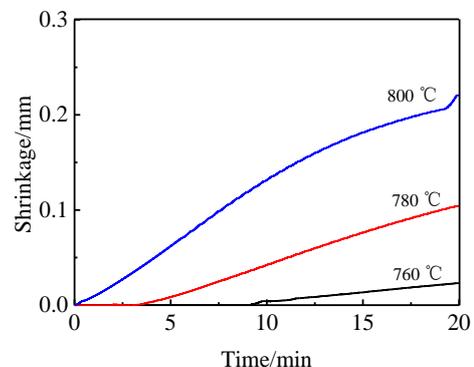


图 3 LNO 非晶粉末在不同烧结温度下的收缩曲线

Fig.3 Shrinkage curves of LNO amorphous powders at different

sintering temperatures

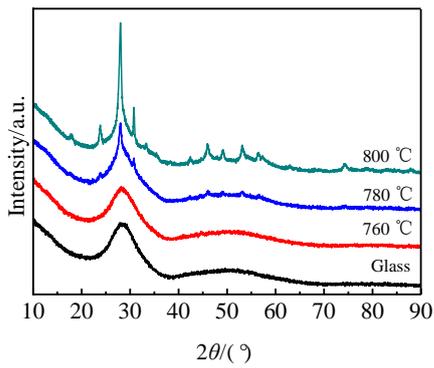


图 4 不同烧结温度下样品的 XRD 图谱

Fig.4 XRD patterns of samples at different sintering temperatures

因此，在热压烧结实验之前需要通过热收缩实验来确定热压烧结所需要的温度。图 6 是先给非晶粉末施加 200 MPa 的压力，然后升温以获得非晶粉末随温度变化的收缩趋势。由图可知，非晶粉末在 575 °C 时开始出现软化的趋势，在 696 °C 左右收缩趋势明显变小，

因此选择烧结温度为 680 和 710 °C（图中红色标注位置对应温度）。

图 7 是非晶粉末在烧结温度 680 和 710 °C 下的收缩曲线。从收缩曲线可以看出，在 200 MPa 压力下，样品出现了明显的收缩。收缩速率在 0.069~0.136 mm/min 之间，显著大于 60 MPa 压力下的热压烧结过程。样品的收缩经过了 3 个阶段，即加速收缩，快速收缩和收缩停滞。在压力增大至 200 MPa 后，样品出现了明显的快速收缩的过程。

图 8 是在 200 MPa 压力下，不同温度烧结得到的样品断面的 SEM 照片。通过样品断面的 SEM 照片可以看出，与图 5 相比，粉末颗粒发生显著的融合，结合实验得到的收缩曲线，可以确定当压力增大至 200 MPa 时，非晶氧化物样品发生了超塑性烧结，压力的提高对烧结有促进作用。

图 9 是在 200 MPa 压力下，不同温度烧结得到的样品的 XRD 图谱，由图中可知，在 680 和 710 °C 下得到的样品都有微弱的晶化。而在 60 MPa 压力下，样品在 780 °C 才开始晶化。该现象一方面说明增加压力会

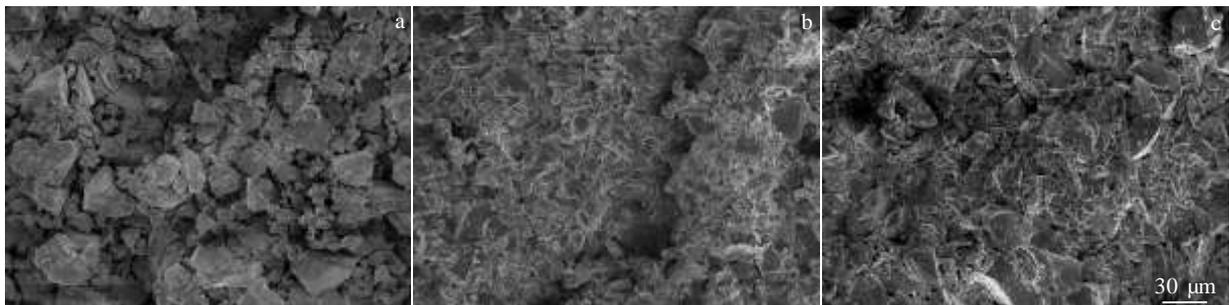


图 5 不同烧结温度下样品断面的 SEM 照片

Fig.5 SEM images of samples sintered at different temperatures: (a) 760 °C, (b) 780 °C, and (c) 800 °C

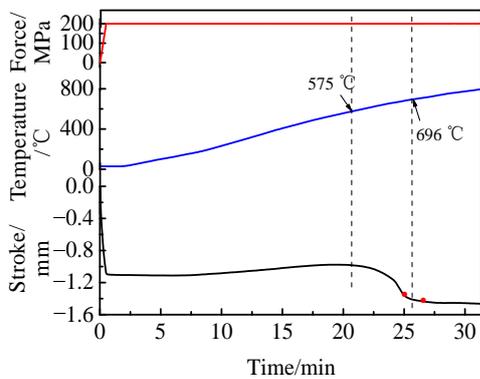


图 6 烧结压力 200 MPa 下非晶粉末的热收缩曲线

Fig.6 Shrinkage curves of sample sintered at 200 MPa

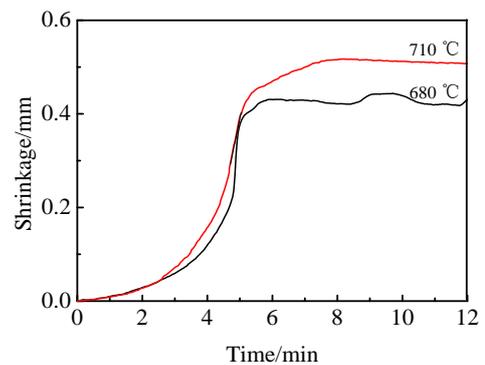


图 7 不同烧结温度下样品的收缩曲线

Fig.7 Shrinkage curves of samples sintered at different temperatures

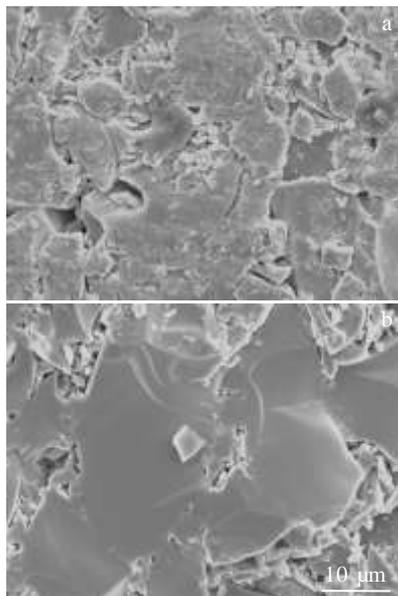


图 8 不同烧结温度下样品断面的 SEM 照片

Fig.8 SEM images of samples sintered at different temperatures:

(a) 680 °C and (b) 710 °C

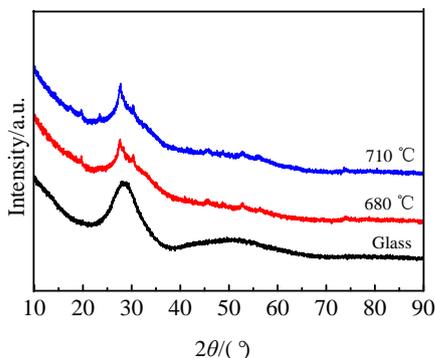


图 9 不同烧结温度下样品的 XRD 图谱

Fig.9 XRD patterns of samples at different sintering temperatures

促进晶化,使非晶粉末在更低的温度开始晶化;另一方面,发生晶化的同时会阻止样品的致密化过程,导致收缩停滞,如图 7 所示。

3 结 论

1) 利用 $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ 氧化物玻璃在过冷液相区内的超塑性,可以在温度、压力等温和制备条件下实现大尺寸块体材料的快速热压烧结。

2) 增大压力和提高温度能够促进超塑性烧结过程。在 680 °C 下烧结压力从 60 MPa 增大至 200 MPa,粉末颗粒之间烧结明显,同时保持非晶态。烧结过程分为加速收缩、快速收缩和收缩停滞 3 个阶段。

参考文献 References

[1] Xiang H, Guan L, Peng Z J *et al. Ceramics International*[J], 2014, 40(3): 4985

[2] Masashi K, Yu J, Atsunobu M *et al. Journal of the American Ceramic Society*[J], 2012, 95(1): 79

[3] Arai Y, Itoh K, Kohara S *et al. Journal of Applied Physics*[J], 2008, 103(9): 094 905

[4] Song Yingcui(宋英翠), Li Jianqiang(李建强), Qiu Ruiyun(邱瑞云) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2013, 42(S1): 115

[5] Masuno A, Inoue H, Yoshimoto K *et al. Optical Materials Express*[J], 2014, 4(4): 710

[6] Ma X G, Peng Z J, Li J Q. *Journal of the American Ceramic Society*[J], 2015, 98(3): 770

[7] Li J Y, Li J Q, Li B *et al. Journal of the American Ceramic Society*[J], 2015, 98(6): 1865

[8] Yoshimoto K, Masuno A, Inoue H *et al. Journal of the American Ceramic Society*[J], 2012, 95(11): 3501

[9] Yoda S, Cho W S, Imai R. *Review of Scientific Instruments*[J], 2015, 86(9): 2127

[10] Masuno A, Watanabe Y, Inoue H *et al. Physica Status Solidi* [J], 2012, 9(9): 2424

[11] Rosenflanz A, Frey M, Endres B *et al. Nature*[J], 2004, 430(7001): 761

[12] Wang L L, Mei L, He G *et al. Journal of the American Ceramic Society*[J], 2011, 94(94): 3800

[13] Mei L, He G, Wang L L *et al. Journal of the European Ceramic Society*[J], 2011, 31(9): 1603

[14] Li Renyi(李仁意), Li Xiaoyu(李晓禹), Li Jianqiang(李建强) *et al. Journal of Inorganic Materials*(无机材料学报)[J], 2018, 33(8): 851

Preparation of the Large-sized $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ Amorphous Oxide by Containerless Solidification-superplastic Hot-press Sintering

Li Renyi^{1,2}, Li Jianqiang¹, Li Xiaoyu¹, Ma Xiaoguang¹, Liu Yanguo³,
Sun Ming³, Li Jiangtao⁴, He Gang⁴, Zhao Jianling²

(1. National Engineering Laboratory for Hydrometallurgical Cleaner Production Technology, Key Laboratory of Green Process and Engineering, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

(2. Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China)

(3. Northeastern University at Qinhuangdao, Qinhuangdao 066004, China)

(4. Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

Abstract: Containerless solidification is a suitable technique to vitrify the materials with low glass-forming ability. But only millimeter scaled amorphous products can be obtained by this method, which severely limits the application of these new glasses. To solve this problem, we proposed a synthetic route to get large-sized glass via hot-press sintering of amorphous oxides at the temperatures in the kinetic window (ΔT_x). First, amorphous oxide was made by the containerless solidification technique. Then, under the external pressure, amorphous oxides powders were sintered by the hot-press in ΔT_x when the glass becomes superplastic. The influences of sintering pressure and temperature on the densification process were investigated. The results show that the samples have higher density and demonstrate significant densification when the sintering pressure is improved from 60 MPa to 200 MPa. The shrinkage process consists of three stages, including accelerating shrinkage, rapid shrinkage and shrinkage stagnation. Under the pressure of 200 MPa, the sintering temperature is as low as 710 °C and the increase of it could promote the densification, demonstrating the moderate and swift features of this synthetic approach.

Key words: $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ amorphous oxide; containerless solidification; hot-press sintering; supercooled liquid region; large-size

Corresponding author: Li Jianqiang, Ph. D., Professor, National Engineering Laboratory for Hydrometallurgical Cleaner Production Technology & Key Laboratory of Green Process and Engineering, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, P. R. China, Tel: 0086-10-82544953, E-mail: jqli@ipe.ac.cn