文章编号:1674-2869(2024)04-0404-06

气悬浮技术制备铝酸钙玻璃及其性能研究

曹秋霞[1],陈美西[1],张 芳*[1],石维亮[1],陆继启[1],文福运[1],赵洪阳*[1],毛召召[2]
1. 等离子体化学与新材料湖北省重点实验室(武汉工程大学),湖北 武汉 430205;
2. 长飞光系统股份有限公司,湖北 武汉 430073

摘 要:铝酸钙玻璃是以Al_2O_3和CaO为主要成分的红外光学玻璃,但因为其具有很强的析晶倾向,导致玻璃形成能力差,在一定程度上影响了该材料在红外成像制导系统、红外激光等光学领域的应用。通过添加微量网络形成体SiO_2,可以提高玻璃的形成能力。本研究利用设备简便、可操作性强、对实验环境的要求较低和便于观察的气悬浮技术快速制备大量$(1-x)CaAlO_3$-$xSiO_2$玻璃微珠,选用4N7级SiO_2制备不同SiO_2摩尔分数的$CaAlO_3$-SiO_2玻璃,对其热学稳定性、晶相结构、微观结构、力学性能以及光学特性进行测试。实验结果表明:在SiO_2摩尔分数为10%,即CAS-2(90%$CaAlO_3$-10%SiO_2)时,热稳定参数ΔT($\Delta T=T_c-T_g$,T_c为玻璃的析晶温度,T_g为玻璃的玻璃化转变温度)最大(ΔT=435 K),玻璃形成能力最强,热稳定性最好。热处理后的CAS-2样品仍为玻璃相,证明了热处理未改变其晶相结构。CAS-2的平均维氏硬度值为639,力学性能相对较好。对样品进行的折射、透射和红外透射性能的光学测试结果也证实了该样品的光学特性良好。

关键词:$CaAlO_3$-SiO_2玻璃;无容器技术;气悬浮技术;光学特性
中图分类号:TB34 **文献标识码**:A **DOI**:10.19843/j.cnki.CN42-1779/TQ.202301009

Preparation of calcium-aluminate glass by air suspension technology and its properties

CAO Qiuxia[1], *CHEN Meixi*[1], *ZHANG Fang**[1], *SHI Weiliang*[1], *LU Jiqi*[1], *WEN Fuyun*[1], *ZHAO Hongyang**[1], *MAO Zhaozhao*[2]
1. Hubei Key Laboratory of Plasma Chemistry and Advanced Materials(Wuhan Institute of Technology), Wuhan 430205, China;
2. Changfei Light System Co., Ltd, Wuhan 430073, China

Abstract: Calcium-aluminate glass, with Al_2O_3 and CaO as its main components, is an infrared optical glass. However, it has a strong crystallization tendency, resulting in poor glass formtion ability which has to some extent affected its applications in the field of optics, such as infrared imaging guidance systems and infrared lasers. By adding trace amounts of network-forming agent SiO_2, the glass-forming ability can be improved. A large amount of $(1-x)CaAlO_3$-$xSiO_2$ glass microspheres were rapidly prepared using the air suspension technology due to its simplicity, high operability, low experimental environment requirements, and ease of observation. Glass composed of $CaAlO_3$-SiO_2 with different SiO_2 molar fractions were prepared using 4N7 grade SiO_2, and their thermal stability, phase structure, microstructure, mechanical properties, and optical characteristics were tested. The experimental results showed that when the SiO_2 molar fraction is 10%, i.e.,

收稿日期:2023-01-18
基金项目:省级大学生创新创业训练计划项目(S202210490015)
作者简介:曹秋霞,硕士研究生。Email:Cao15893914106@163.com
***通信作者**:张 芳,博士,副教授。Email:whzhangf@wit.edu.cn
赵洪阳,博士,教授。Email:zhaohy@wit.edu.cn
引文格式:曹秋霞,陈美西,张芳,等. 气悬浮技术制备铝酸钙玻璃及其性能研究[J]. 武汉工程大学学报,2024,46(4):404-409.

CAS-2（90%$CaAlO_3$-10%SiO_2），the thermal stability parameter ΔT（$\Delta T=T_c-T_g$，T_c is crystallization temperature of glass，T_g is glass transition temperature）is the largest（ΔT=435 K），indicating the strongest glass-forming ability and the best thermal stability. The heat-treated CAS-2 sample remained in the glass phase，demonstrating that the heat treatment did not alter its phase structure. CAS-2 exhibited an average Vickers hardness value of 639，indicating relatively good mechanical properties. Optical tests for refractive index，transmission，and infrared transparency also confirmed the excellent optical characteristics of this sample.

Keywords：$CaAlO_3$-SiO_2 glass；containerless technology；air suspension technology；optical properties

玻璃是一种非晶态固体，热力学角度，它被视为一种亚稳态材料，其内能较晶态材料的内能更高，在一定条件下可转变为结晶态；动力学角度，玻璃熔体在冷却过程中由于黏度的迅速增加，抑制了晶核的形成和长大，使熔体快速转变为非晶态[1]。此外，微晶玻璃利用了玻璃在热力学上的优势，同时成功克服了动力学上的不利因素，从而在热稳定性和结构均匀性方面实现了显著优势[1]。以$CaAlO_3$-SiO_2为基础的微晶玻璃，其制备原理主要依赖于玻璃表面晶化的析晶机制[2]。制备微晶玻璃的常用方法有熔融法、烧结法、溶胶-凝胶法等[3]。

太空环境因具有各种极端环境下特有的特点（如高真空、微重力、强辐射等）而成为开发新型材料的理想环境。但是，太空资源有限、成本高，无法实现在太空环境中开展实验研究。因此，基于太空环境的地基实验——无容器技术逐步发展。无容器技术是一种将样品置于悬浮或者下落的状态下，使悬浮的样品快速凝固的新型材料制备技术。成熟的无容器技术包括静电悬浮、电磁悬浮、声悬浮和气悬浮[6]。气悬浮设备有激光加热系统、气悬浮系统、冷却水系统、实时观测系统以及参数控制系统等5部分[7]。相比于其他几种悬浮技术，气悬浮技术具有设备简便、可操作性强、对实验环境的要求低、便于观察等优势，这些优势使得这项技术更适合制备无机玻璃材料。气悬浮技术的原理是将样品置于稳定的气流中，在气流提供的升力与样品的重力达到平衡，从而实现样品的悬浮。气体从锥形喷嘴喷出后形成气流有效维持样品的稳定悬浮状态，通过激光对悬浮样品进行加热，并配合温度传感器可以实现对加热过程和熔融冷却过程的实时监控。气悬浮技术可以使玻璃熔体不与器壁接触，有效抑制了熔体异质形核，同时可使熔体深度过冷从而快速凝固，是制备形成玻璃能力较差的材料体系的有效技术[8]。气悬浮技术制备的材料直径通常为3~7 mm，该技术非常适宜探索制备新型玻璃材料。利用气悬浮技术已经制备出多种新型重金属氧化物玻璃，这些玻璃不仅具有高折射率，同时还展现出低声子能量和优良的机械性能。因而，气悬浮技术是开发新型玻璃的有效手段。

本文利用气悬浮技术制备了$CaAlO_3$-SiO_2系玻璃微珠，通过改变SiO_2的摩尔分数，探究SiO_2摩尔分数对$CaAlO_3$-SiO_2玻璃光学特性的影响，从而得到某一摩尔分数下光学特性最优的$CaAlO_3$-SiO_2玻璃。

1　实验部分

1.1　材料与仪器

材料：$CaCO_3$（纯度99.9%）、Al_2O_3（纯度99.9%）、SiO_2（纯度99.9%）、无水乙醇。

仪器：天平、压片机、马弗炉、气动悬浮加热系统、X射线衍射仪（X'Pert PRO MPD）、拉曼光谱分析仪（Thermo Fischer DXR）、显微维氏硬度计（Tukon 2500）、差热分析仪（STA 449 F5）、椭偏仪（M-2000v）、紫外-可见-近红外分光光度计（PE lambda 750）、傅里叶变换红外光谱仪（Nicolet iS 10）。

1.2　$CaAlO_3$-SiO_2玻璃的制备

取不同摩尔分数下原料总质量2 g，计算得到不同摩尔分数下原料质量，如表1所示。根据表1给出的原料配比，制作5种样品，SiO_2摩尔分数为5%、10%、15%、20%、25%的样品分别记为CAS-1、CAS-2、CAS-3、CAS-4、CAS-5。

表1　不同SiO_2摩尔分数下原料质量

Tab. 1　The mass of raw materials at different SiO_2 molar fractions

样品	$m(Al_2O_3)$ / g	$m(CaCO_3)$ / g	$m(SiO_2)$ / g
CAS-1	0.722 8	1.216 4	0.060 8
CAS-2	0.695 8	1.179 9	0.124 3
CAS-3	0.667 8	1.141 8	0.190 4
CAS-4	0.638 4	1.102 1	0.259 5
CAS-5	0.630 2	1.038 3	0.331 5

根据表1进行配料，加入适量的无水乙醇，充分搅拌研磨，直至无水乙醇完全挥发，形成粉末状的原料。将得到的粉末在室温下压成直径为25 mm、厚度为3 mm的圆片，在马弗炉中1 400 ℃条件下加热10 h，冷却至室温。然后，将烧结后的圆片切割成小块（约60 mg）置于气悬浮设备中，设备的示意图如图1所示。通入高纯氧气使样品保持悬浮状态，打开激光对准样品中心区域进行加热，使块体原料变成熔融状态，调节气流大小，使熔体在熔融状态下悬浮稳定，在恒定的激光和气流下保持悬浮1 min左右，待熔体均一化后关闭激光，使熔体快速冷却到室温，凝固成一个玻璃球，随后在马弗炉中退火。将不同SiO_2摩尔分数的原料制成多组玻璃微珠样品，对其分别进行测试。

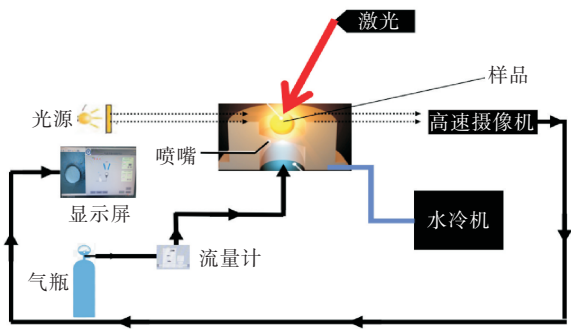


图1 气悬浮和激光控制系统设备示意图

Fig. 1 Schematic diagram of air suspension and laser control system equipment

1.3 表征与测试

采用热分析仪得到差热分析（differential thermal analysis，DTA）图谱，研究SiO_2摩尔分数对玻璃热稳定性的影响。采用X射线衍射仪（X-ray diffractometer，XRD）表征样品的晶相结构。采用拉曼光谱仪（Raman spectrometer，Raman）表征样品的分子结构。采用显微维氏硬度计（microscope Vickers hardness tester，HV）测试样品的维氏硬度，分析其力学性能。实验条件：压痕时间为10 s，压痕载荷为0.98 N，每个样品压痕30次。

样品的光学特性表征：采用椭偏仪测得折射率，采用紫外-可见-近红外分光光度计测得紫外-可见光透射光谱，采用傅里叶变换红外光谱仪测得红外透射光谱，测试波长范围分别为200~600 nm、0~2 500 nm、2~6 μm。

2 结果与讨论

在实际应用中，玻璃需要较好的稳定性和较强的玻璃形成能力。稳定性越好，玻璃可以在较宽的温度范围内使用；玻璃形成能力越强，成功制备大块状的玻璃的可能性越大[9]。由图2(a)可以明显地看出玻璃的玻璃化转变温度（glass transition temperature，T_g）和玻璃的析晶温度（crystallization temperature of glass，T_c），最佳成核温度通常出现在高于T_g的50~100 K之间，在（T_g+50）K、（T_g+75）K、（T_g+100）K下以5 ℃/min的速率热处理3 h，再在结晶峰温度下热处理1.5 h。此时的晶体生长速率较慢，可以使晶体以小颗粒的状态在玻璃中生长。由图2(a)可以明显看出CAS-1、CAS-2、CAS-3、CAS-4、CAS-5样品之间的热转变温度差异较小，可见SiO_2摩尔分数对样品的热稳定性影响很小。

玻璃的形成能力和热稳定性一般可以用热稳定性参数ΔT（$\Delta T=T_c-T_g$）评估，ΔT的值越大，玻璃形成能力和热稳定性越好。通常，当ΔT>373 K时，便认为该玻璃的形成能力和热稳定性良好。由图2(b)可知CAS-3的ΔT值最小，玻璃形成能力最差，热稳定性最差；CAS-2的ΔT值最大，玻璃形成能力最强，热稳定性最好。

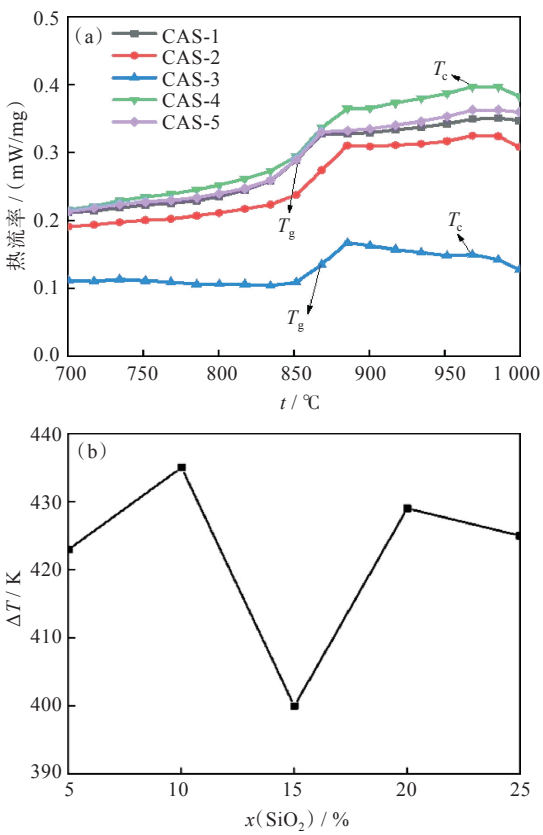


图2 CAS系玻璃各样品：(a)DTA图谱，(b)ΔT

Fig. 2 CAS glass samples: (a)DTA spectra, (b)ΔT

为便于分析玻璃热处理过程中玻璃的析晶行为，对热处理前后的样品进行了XRD表征，如

图3(a)所示。未热处理的样品只有馒头峰，并未见到明显的凸起峰。热处理后，有几个非常清晰的尖峰，说明玻璃中已经析出了晶体。由图3(a)可以看出，CAS-1样品在21°、29°、42.8°、47.6°出现了强度较弱的衍射峰，样品中有微晶相出现；CAS-2、CAS-3和CAS-5则无明显衍射峰，样品均为玻璃相；CAS-4样品在29°出现了1个衍射峰，样品中也有微晶相的存在，说明热处理对晶体结构产生了一定的影响[10]。

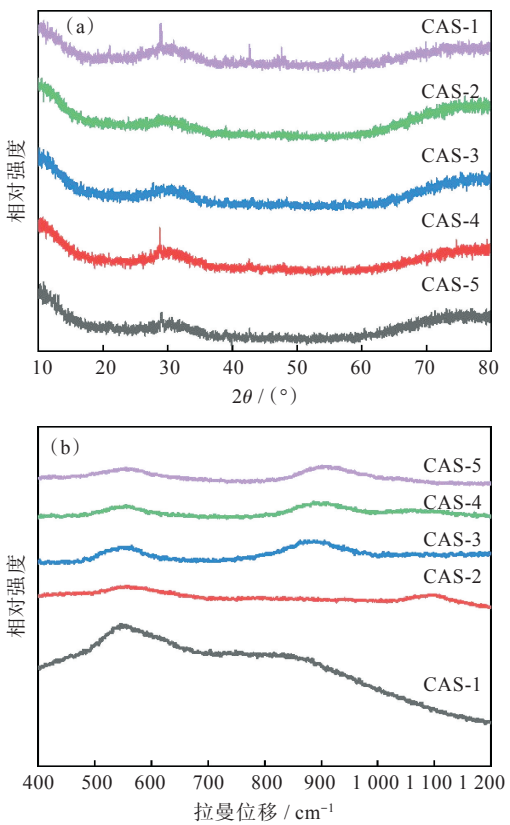


图3　CAS系玻璃样品：(a)XRD图谱，(b)拉曼光谱

Fig. 3　CAS glass samples: (a)XRD patterns, (b)Raman patterns

为了获得玻璃的最大声子能量的信息，研究了掺杂不同SiO_2摩尔分数的CAS系玻璃的拉曼光谱，结果如图3(b)所示。在拉曼光谱中可以划分3个区域：低频区(200~700 cm^{-1})、中频区(700~850 cm^{-1})和高频区(850~1 200 cm^{-1})[11]。在低频区480 cm^{-1}左右有1个明显的特征峰，特征峰表示玻璃网络结构中桥氧的数量。

由图3(b)可以看出，随着SiO_2摩尔分数的增加，特征峰强度呈现先升高后下降的趋势，CAS-5样品中桥氧数量出现了最大值，玻璃网络矩阵中含有更多的[SiO_4]和[AlO_4]单元。随着SiO_2摩尔分数的增大，拉曼峰的形状和位置几乎不变，说明SiO_2摩尔分数对玻璃的声子能量几乎无影响。

基于Raman光谱的实验结果，可以得出：[SiO_4]和[AlO_4]单元较为相似，使得SiO_2的加入能够以[SiO_4]四面体作为网络形成体与[AlO_4]四面体共同形成网络结构，修补铝氧网络结构中的缺陷[12-14]。

维氏硬度分别取各摩尔分数下的5个样品进行测试，取平均值。5个样品的平均维氏硬度分别为679、639、676、638、645。在不同的热处理制度下，试样的维氏硬度均不同，试样中SiO_2摩尔分数为5%时，玻璃的维氏硬度最大，试样中SiO_2摩尔分数为20%时，玻璃的维氏硬度最小，随着SiO_2的摩尔分数的增大，玻璃的维氏硬度呈现先减小后增大再减小的趋势，说明适量SiO_2的加入能够增强玻璃的维氏硬度。

图4(a)显示了不同摩尔分数SiO_2的CAS系玻璃的折射率曲线。由图4(a)可知，在紫外-可见光范围内，随着本征波长的增加，折射率逐渐降低。图4(a)还显示了折射率与入射波长的关系。高折射率会提高发光离子的辐射跃迁概率[15]，使得上转换发光更强。波长色散是玻璃的重要光学特性。一般用阿贝数(V_d)表征玻璃的色散能力，V_d与色散成反比。V_d可根据$V_d=(n_d-1)/(n_f-n_c)$[16]计算，其中n_d、n_f、n_c分别为587.56、486.10、656.30 nm处的折射率[17]。5个样品的V_d分别为70、48、54、85、56。商用光学玻璃的V_d一般在15~100之间[16]，CAS系玻璃均在此范围内，具有优异的光学性能。

图4(b)显示了在0~2 500 nm波长范围内，不同SiO_2摩尔分数的CAS系玻璃的紫外-可见光透射光谱。由图4(b)可以看出，同种基体玻璃的透射光谱曲线基本相同，由于发生紫外吸收现象，导致了它们在紫外波长区域内光的透过率很低。由于一定能量的光子激发氧离子的电子到高能级，使得无色玻璃产生了紫外吸收，玻璃晶化后，桥氧数目减少，玻璃陶瓷的紫外吸收与残余玻璃相中桥氧数量有关，桥氧越少，吸收极限越产生红移，样品在紫外光谱范围内的透射性能越差。在接近可见光波长区域时，光透过率迅速上升，在200~800 nm波长范围内，光透过率较高。

由图4(b)可以看出：在250~500 nm波长范围内透过率持续升高；在1 000 nm之后透过率趋于稳定，且随着SiO_2摩尔分数的增加，玻璃样品的透过率未发生明显改变，所以CAS系玻璃在0~2 500 nm波长范围的透过率不受SiO_2摩尔分数的影响，且透过率高达90%，证明其光学性能优异。

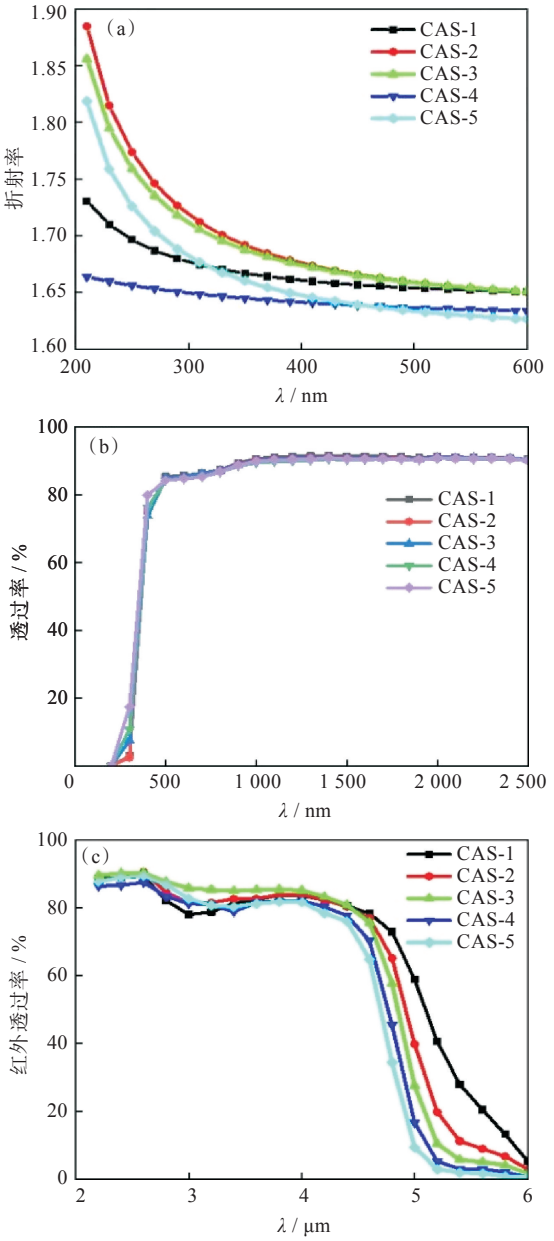


图4 CAS系玻璃各样品:(a)折射率,(b)紫外-可见光透射光谱,(c)红外透射光谱

Fig. 4 CAS glass samples: (a) refractive index, (b) ultraviolet-visible light transmission spectra, (c) infrared transmission spectra

在铝酸钙玻璃中羟基结构以孤立羟基基团、邻近的羟基对和带有氢键的单个羟基等3种基团形式存在[18],不同的羟基结构会引起铝酸钙玻璃在近红外2.9 μm左右的宽带吸收。图4(c)显示了在2~6 μm波长范围内,不同SiO_2摩尔分数的CAS玻璃的红外透射光谱。由图4(c)可以看出,样品在2.9 μm左右出现了羟基吸收峰,在玻璃结构中,羟基与氢键结合会造成振动频率下降,红外吸收峰产生红移,羟基和氢键结合越多,红移值越大,羟基与氢键结合形式越多,羟基的红外吸收范围越宽,使得玻璃在2.9 μm的红外透过率下降。

为定量比较制备过程中激光加热对玻璃红外透射性能的影响,实验过程中用残余水分含量M($M=\frac{1}{L}\lg(T_a/T_b)$,其中:$L$为测定样品的厚度(mm),样品厚度为1.5 mm;T_a为最高透过率;T_b为最低透过率)分析和表征玻璃在2.9 μm左右的红外透射性能。表2是各样品的红外透过率和残余水分含量,从表2中可以看出CAS-3在红外波长区域透过率最好,且羟基含量相对较低,仅次于CAS-4玻璃,虽然CAS-4中羟基含量最少,但是其透过率相对于其他几个样品较低。CAS-3样品的红外透过率性能最好,CAS-2样品次之。

表2 样品的红外透过率和残余水分含量

Tab. 2 Transmittance and residual moisture content of samples

样品	T_a / %	T_b / %	M / %
CAS-1	90.44	76.88	0.047 0
CAS-2	91.51	79.96	0.039 1
CAS-3	92.65	85.23	0.024 2
CAS-4	88.45	82.03	0.020 9
CAS-5	92.46	82.46	0.033 1

综上,CAS-2样品的折射率最高,光学性能较好。

3 结 论

通过气悬浮技术制备了一系列CAS无色透明非晶玻璃,并研究了其结构、热学性能、力学性能和光学性能。其中CAS-2(90%$CaAlO_3$-10%SiO_2)样品的T_g相对较高,ΔT值最大,表明CAS-2玻璃形成能力最强,热稳定性最好,而且具有良好的力学性能,平均维氏硬度为639。此外,CAS-2样品相较于其他样品,具有折射率最高、透过率高达90%以及红外透过率好的特点,证明了其光学特性较好。研究结果表明,该体系玻璃在红外成像制导系统、红外激光等光学设备中有广泛的应用前景。

参考文献

[1] 姜鹏. 煤矸石微晶玻璃的制备与性能研究[D]. 福州:福州大学,2004.

[2] 韩荣荟. CaO-Al_2O_3-SiO_2系统彩色磷渣微晶玻璃组成、结构与性能的研究[D]. 武汉:武汉理工大学,2012.

[3] 何峰,王怀德,邓志国. CaO对CaO-Al_2O_3-SiO_2系统微晶玻璃的析晶程度及性能的影响研究[J]. 中国陶瓷,

2002，38(4)：4-6.

[4] XU C，WANG C Y，YU J D，et al. Structure and optical properties of Er-doped CaO-Al_2O_3（Ga_2O_3）glasses fabricated by aerodynamic levitation [J]. Journal of the American Ceramic Society，2017，100(7)：2852-2858.

[5] 王椎. 无容器凝固-热压烧结法制备大尺寸新型氧化物玻璃[D]. 武汉：武汉理工大学，2019.

[6] YODA S，CHO W S，IMAI R. Aerodynamic levitator for large-sized glassy material production [J]. Review of Scientific Instruments，2015，86(9)：093906.

[7] 王彦卓. 光学温度传感用新型氧化物玻璃的无容器制备与研究[D]. 武汉：武汉工程大学，2022.

[8] ZHANG M H，WEN H Q，YU J D，et al. Investigation of upconversion luminescence in Er^{3+}/Yb^{3+} co-doped Nb_2O_5-based glasses prepared by aerodynamic levitation method [J]. Optical Materials Express，2017，7(9)：3222-3230.

[9] SHI W L，LU J Q，CHEN M X，et al. Preparation of new multi-composition oxide glasses with high refractive index by containerless solidification [J]. MRS Communications，2023，13(1)：129-135.

[10] 王喆，周诗晖，张占辉，等. Dy^{3+}掺杂$NaLaMgWO_6$发光材料的制备与发光性质[J]. 武汉工程大学学报，2023，45(4)：413-417.

[11] 樊振华，谢卫东，韩利雄，等. CaO取代量对MgO-Al_2O_3-SiO_2玻璃结构和性能的影响[J]. 重庆理工大学学报(自然科学)，2022，36(12)：177-183.

[12] MOHAJERANI A，MARTIN V，BOYD D，et al. On the mechanical properties of lead borate glass [J]. Journal of Non-Crystalline Solids，2013，381：29-34.

[13] LIN C C，LIU L G. Composition dependence of elasticity in aluminosilicate glasses [J]. Physics and Chemistry of Minerals，2006，33(5)：332-346.

[14] LOWENSTEIN W. The distribution of aluminum in the tetrahedra of silicates and aluminates [J]. American Mineralogist，1954，39(1/2)：92-96.

[15] 王椎，韩建军，李建强，等. 大尺寸La_2O_3-TiO_2-ZrO_2非晶塑性烧结行为 [J]. 无机材料学报，2019，34(4)：433-438.

[16] ZHANG M H，WEN H Q，PAN X H，et al. Study on novel high refractive index La_2O_3-Lu_2O_3-TiO_2 glasses prepared by aerodynamic levitation method [J]. Materials Letters，2018，222：5-7.

[17] ZHANG M H，WEN H Q，PAN X H，et al. The effect of micro-structure on upconversion luminescence of Nd^{3+}/Yb^{3+} co-doped La_2O_3-TiO_2-ZrO_2 glass-ceramics [J]. Materials Research Express，2018，5(3)：035201.

[18] 赵慧峰，祖成奎，刘永华，等. 铝酸钙玻璃中羟基对红外透过性能的影响[J]. 硅酸盐学报，2015，43(2)：201-204.

本文编辑：苗　变