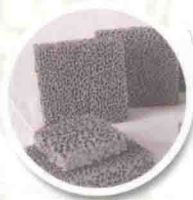


高等学校材料科学与工程类专业“十二五”规划教材

GAOJISHU TAOCI CAILIAO

高技术陶瓷材料

裴立宅 编著



合肥工业大学出版社
HEFEI UNIVERSITY OF TECHNOLOGY PRESS

高等学校材料科学与工程类专业“十二五”规划教材

高技术陶瓷材料

裴立宅 编著

合肥工业大学出版社

内 容 提 要

本书共分五章,系统地介绍了氧化物、氮化物、碳化物、硼化物及硅化物等重要高技术陶瓷材料的基础知识、制备方法、陶瓷的烧结及应用情况,侧重于论述高技术陶瓷材料的组成、结构、制备工艺与性能的关系,重点介绍非氧化物结构陶瓷材料,还加入了近年来国内外关于高技术陶瓷材料研究及应用的最新进展情况的介绍。为了让读者对高技术陶瓷材料这一领域有比较系统的了解,本书还详细地列举了高技术陶瓷材料的应用示例。本书论述深入浅出,信息量大,实践性强。本书可作为高等院校无机非金属材料工程、材料科学与工程、材料化学及材料物理等相关专业的本科生、研究生教材,也可供从事陶瓷材料及相关材料研究、生产应用的工程技术人员阅读参考。

图书在版编目(CIP)数据

高技术陶瓷材料/裴立宅编著. —合肥:合肥工业大学出版社,2015.3

ISBN 978-7-5650-2161-9

I. ①高… II. ①裴… III. ①高技术—陶瓷—无机材料—高等学校—教材 IV. ①TB321

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2015)第 040913 号

高技术陶瓷材料

裴立宅 编著

责任编辑 汤礼广

出 版 合肥工业大学出版社

地 址 合肥市屯溪路 193 号

邮 编 230009

电 话 理工编辑部:0551-62903087

市场营销部:0551-62903198

网 址 www.hfutpress.com.cn

E-mail hfutpress@163.com

版 次 2015 年 3 月第 1 版

印 次 2015 年 6 月第 1 次印刷

开 本 787 毫米×1092 毫米 1/16

印 张 16.75

字 数 394 千字

印 刷 合肥现代印务有限公司

发 行 全国新华书店

ISBN 978-7-5650-2161-9

定价:36.00 元

如果有影响阅读的印装质量问题,请与出版社市场营销部联系调换。



前 言

不同于传统的陶瓷材料，高技术陶瓷材料在组成上远远超过硅酸盐陶瓷材料的范畴，除了氧化物之外，碳化物、氮化物、硼化物、硅化物以及其他盐类和单质都属于高技术陶瓷材料的范畴；从性能上看，高技术陶瓷材料不仅具有熔点高、硬度高、化学稳定性好、耐磨性好、耐高温以及常温和高温力学性能优良等结构陶瓷材料的优点，而且还具有介电性、压电性、铁电性、半导体性、磁性、敏感性、超导性及生物兼容性等功能陶瓷材料的特性，为高新技术的发展提供了关键性材料，在现代工业中已经得到越来越广泛的应用。在特定条件下，高技术陶瓷是唯一能选用的材料，例如内燃机的火花塞，瞬时引爆温度可以达到 2500°C ，并要求材料具有良好的绝缘性和耐腐蚀性，显然金属材料和高分子材料均不能满足其要求。由于高技术陶瓷材料具有结构陶瓷材料或功能陶瓷材料的性能特点，因此它在航天航空、机械、电子、刀具、原子能工业、化工、通信、冶炼、能源、生物医学、超导、传感器、激光、核工业、环境工程等领域具有广泛的应用。作者在进行高技术陶瓷材料的研究及教学过程中一直认为，由于新型陶瓷科学与技术的飞速发展，高技术陶瓷材料的发展日新月异，在高等学校的学生中普及高技术陶瓷材料的基础知识以及介绍其最新进展情况非常重要，它不仅推动我国高技术陶瓷材料的研究和应用，而且有利于对陶瓷专业人才的培养。这也是作者编写本书的目的。

本书属于安徽省省级规划教材 (RC14100032)。本书共分五章，系统介绍了氧化物、氮化物、碳化物、硼化物及硅化物等重要高技术陶瓷材料的基础知识、制备方法、陶瓷的烧结及应用情况，并较详细地列举了高技术陶瓷材料的应用。书中引用了大量国内外最新的科学研究数据，并附有相应的参考文献供读者查阅。本书叙述深入浅出，信息量大，可读性强，可作为无机非金属材料



工程、材料科学与工程、材料化学及材料物理等相关专业的本科生、研究生教材，也可供从事陶瓷材料及相关材料研究、生产应用的工程技术研究人员阅读参考。

本书由安徽工业大学材料科学与工程学院裴立宅教授编著。在撰写本书过程中，作者还参考了国内外一些学者的著作和文献，在此谨向相关作者致以真诚的谢意；同时在此也向在本书撰写、出版过程中给予帮助和支持的所有人员及单位表示感谢。

由于作者水平有限，书中可能会存在一些不当之处，敬请同行、读者批评指正。

作者



目 录

第一章 氧化物陶瓷材料	(1)
1.1 玻璃陶瓷材料	(1)
1.2 钛酸盐陶瓷材料	(13)
1.3 多孔羟基磷灰石陶瓷材料	(24)
参考文献	(29)
第二章 氮化物陶瓷材料	(34)
2.1 氮化硅陶瓷材料	(34)
2.2 Sialon 陶瓷材料	(53)
2.3 氮化硼陶瓷材料	(59)
2.4 氮化铝陶瓷材料	(76)
2.5 氮化镓陶瓷材料	(84)
2.6 氮化钛陶瓷材料	(90)
参考文献	(92)
第三章 碳化物陶瓷材料	(99)
3.1 碳化硅陶瓷材料	(99)
3.2 碳化硼陶瓷材料	(125)
3.3 碳化钛陶瓷材料	(137)
3.4 碳化钨陶瓷材料	(147)
3.5 碳化锆陶瓷材料	(161)
参考文献	(170)



第四章 硼化物陶瓷材料	(180)
4.1 硼化钛	(180)
4.2 硼化锆	(192)
4.3 硼化镁	(205)
4.4 稀土硼化物	(217)
参考文献	(223)
第五章 硅化物陶瓷材料	(230)
5.1 硅化物的种类	(230)
5.2 硅化物的应用	(231)
5.3 硅化物的强韧化	(232)
5.4 稀土硅化物	(234)
5.5 硅化钼	(236)
5.6 硅化钛	(249)
5.7 硅化镍	(253)
参考文献	(256)



第一章 氧化物陶瓷材料

氧化物陶瓷材料具有优良的强度、硬度、绝缘性、热传导、耐高温、耐氧化、耐腐蚀、耐磨及高温强度等特性,在严苛的环境条件下具有良好的高温稳定性与力学性能,在材料工业中倍受瞩目。氧化物陶瓷材料主要包括二元氧化物、玻璃陶瓷、钛酸盐陶瓷及羟基磷灰石陶瓷材料。二元氧化物陶瓷材料主要包括氧化硅、氧化钛、氧化铝、氧化锌及稀土氧化物等,这类陶瓷材料在作为普通的日用陶瓷及高技术陶瓷方面应用广泛,已有多种论著阐述,在本文中不再赘述。

不同于传统的日用陶瓷材料,高技术氧化物陶瓷材料特殊的电、磁、光、热、声、化学、生物、压电、热电、电光、声光及磁学等性能,在高性能结构及功能陶瓷方面具有良好的应用前景,可应用于机械、电子、化工、冶炼、能源、医学、激光、核反应及宇航等领域。玻璃陶瓷、钛酸盐陶瓷及羟基磷灰石陶瓷作为重要的高技术陶瓷材料,在高技术、新技术领域中的地位日趋重要。一些国家,特别是日本、美国和西欧国家,包括我国为了加速新技术革命,为新型产业的发展奠定了物质基础,投入了大量人力、物力和财力研究开发氧化物陶瓷材料,在技术上有了很大突破,目前这些氧化物陶瓷材料已经广泛应用于高技术工业领域。

1.1 玻璃陶瓷材料

玻璃陶瓷(glass-ceramic)又称微晶玻璃、微晶陶瓷,由著名的玻璃化学家和发明家 S. D. Stookey 于 20 世纪 50 年代中期发明,是通过对某些特定组成的基础玻璃,在一定温度下进行受控核化、晶化而制得的一种含有玻璃体的多晶固相材料。玻璃陶瓷的性能主要是由主晶相来决定,主晶相可通过控制成核、晶化以及选择不同的母玻璃组分来实现。玻璃陶瓷兼具玻璃和陶瓷的特点,在热学、化学、生物学、光学以及电学性能方面优于金属及聚合物。

组成和显微结构是玻璃陶瓷成分设计的两个主要影响因素,主成分是成核的决定性因素,对于具有机械和光学性能的玻璃陶瓷来说,显微结构是更为关键的影响因素,与主成分和微晶相聚集情况有关,不同的热处理制度也会对显微结构产生重要影响。控制玻璃的析晶是形成玻璃陶瓷的前提条件,成核是控制结晶的决定性因素。母玻璃中晶体的形成通常经过两个阶段:①亚显微核形成阶段;②亚显微核生长阶段。以上两个阶段分别称为成核和晶体生长。成核受两方面因素影响:①选择化学组成适宜的母玻璃,通常添加一定的成核剂;②控制热处理制度,即加热温度及保温时间。



1.1.1 玻璃陶瓷的制备方法

(1) 熔融法

玻璃陶瓷的制备最早使用的是熔融法,现在仍然广泛使用。此种方法是将各种原料及添加剂混合均匀,于 $1400^{\circ}\text{C}\sim 1550^{\circ}\text{C}$ 高温下熔融,均化后将玻璃熔体成型,退火后在一定温度下进行核化和晶化,以获得晶粒细小、均匀且整体析晶的玻璃陶瓷。熔融法的最大特点是可以沿用任何一种玻璃的成型方法,例如压制、压延、吹制、拉制及浇铸等。与通常的陶瓷成型工艺相比,此法适合制备形状复杂、尺寸精密的制品,便于机械化、自动化生产,所得玻璃陶瓷制品致密度高、组成均匀、无气孔。然而,此法的熔制温度高,所得玻璃陶瓷晶相的数量取决于基础玻璃的整体析晶能力和热处理制度。

(2) 烧结法

传统的熔融法制备玻璃陶瓷存在一定的局限性,例如玻璃熔制温度高、热处理时间长,而烧结法能够克服以上缺点。此法是将玻璃熔体水淬、磨细后得到玻璃粉末,筛分分级后将玻璃粉末制成生坯,再在一定温度下烧结,随炉冷却得到样品。烧结法的特点是基础玻璃的熔融温度比熔融法低,熔融时间短。由于玻璃粉末具有较高的比表面积,比熔融法所得的玻璃更易析晶,不必使用核化剂。另外,此法制备玻璃陶瓷无需经过玻璃形成阶段,所以适于极高温熔制的玻璃以及难以形成玻璃的玻璃陶瓷的制备。目前研究较多的是堇青石、顽辉石和锂铝硅系统的烧结玻璃陶瓷。

(3) 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶技术是低温合成材料的一种新工艺,最早用来制备玻璃,近年来成了玻璃陶瓷制备技术研究热点之一。此法的原理是将组成元素的金属无机或有机化合物作为前驱体,经过水解形成凝胶,这些凝胶经过烘干成为粉末并成型,再在较低温度下进行烧结得到玻璃陶瓷。同熔融法和烧结法相比,此法在制备初期就能进行控制,材料的均匀性能够达到纳米级,甚至分子级水平,可以获得均质高的纯材料。此法制备温度比传统方法大为降低,能够有效防止组分挥发,制备出符合设计要求的玻璃陶瓷,并可扩展基础玻璃的组成范围,制备出传统方法无法制备的玻璃陶瓷。此法的缺点是成本高、周期长,凝胶在烧结过程中收缩较大,所得玻璃陶瓷制品容易变形。

1.1.2 玻璃陶瓷的应用

(1) 机械上的应用

利用玻璃陶瓷耐高温、抗热震、热膨胀可调等力学和热学性能,可以制造出各种满足机械力学要求的材料。利用云母的可削性和定向取向性,可以制备出高强度的和可切削加工性能的玻璃陶瓷。玻璃陶瓷作为机械力学材料可广泛应用于活塞、旋转叶片及炊具,也可作为结构材料用于飞机、火箭、人造卫星上。

(2) 光学上的应用

低膨胀和零膨胀玻璃陶瓷对温度变化不敏感,可在温度变化但要求尺寸稳定的领域得到应用,例如可用于望远镜和激光器的外壳。将低膨胀锂系玻璃陶瓷用于光纤接头,与氧化锆材料相比,在热膨胀系数和硬度方面与石英玻璃光纤更为匹配,易于精密加工,环境稳定性好。



(3) 生物学上的应用

钙铁硅磁体玻璃陶瓷在模拟液中浸泡后,样品表面的硅胶层上可生成与人体组织良好结合的羟基磷灰石,具有良好的生物活性和强磁性能,可起到人体骨骼温热治癌作用。以 $\text{TiO}_2(\text{PO}_4)_3 - 0.9\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 为基础的磷酸盐多孔玻璃陶瓷具有抗菌作用,以云母为主晶相的玻璃陶瓷已成功用作脊骨和牙齿的替代物。具有红外辐射性能的玻璃陶瓷可在医疗保健产品中得到应用,载有银离子并以 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 为骨架的磷酸盐多孔玻璃陶瓷可在抗菌剂方面得到应用,氧化锆增强的 $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ 系玻璃陶瓷可以成为一种新型的牙科材料。

(4) 化工上的应用

玻璃陶瓷因其化学稳定性好、耐腐蚀性优良的特性,可广泛用作化工材料。 $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ 系玻璃陶瓷可用于治理环境污染和新能源领域,例如玻璃陶瓷在喷射式燃烧器中用于消除汽车尾气中的碳氢化合物,也可在硫化钠电池中用作密封剂,在输送腐蚀性液体中用作管道和槽等。

(5) 建筑上的应用

玻璃陶瓷用作新型绿色装饰材料,在建筑装饰材料领域具有良好的发展前景,其装饰效果和理化性能均优于玻璃、瓷砖、花岗岩和大理石板材,其莫氏硬度为 6.5~7.0,抗弯强度 50~60MPa,抗压强度大于 500MPa,密度为 $2.65 \sim 2.70\text{g}/\text{cm}^3$,吸水率为 0,耐酸耐碱性、抗冻性、耐污染性能优良,无放射性污染。

(6) 电子和微电子上的应用

玻璃陶瓷能够达到负膨胀、零膨胀特性,可与众多材料的膨胀特性相匹配,用于各种玻璃陶瓷基板、电容器及高频电路中的薄膜电路和厚膜电路。 $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ 系堇青石基玻璃陶瓷已应用于电子材料和航空领域。采用溶胶-凝胶法制备的铁电玻璃陶瓷在电子、精密部件、航空领域具有广泛的应用前景。含有定向生长的非铁电体极性玻璃陶瓷具有压电和热释电性能,在水声、超声等领域具有广泛的应用前景。

1.1.3 透明玻璃陶瓷

在玻璃陶瓷内,由于光在晶体和玻璃界面上的散射,所以一般不透光,要使玻璃陶瓷具有透明性必须满足两个条件:①晶粒足够小,即使光通过也不发生衍射;②晶体与基质折射率相匹配。透明玻璃陶瓷作为一种新型的功能材料,不仅具有优异的光学性能,而且具有低膨胀度、高机械强度、硬度,良好的热化学稳定性及介电性能,在光电子、激光技术中得到了应用。

(1) β -石英型玻璃陶瓷

β -石英型透明玻璃陶瓷属于 $\text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ 系统,以 β -石英为主晶相,是目前研究较多、较为成功的一种。下面是几种不同膨胀系数透明玻璃陶瓷的组成范围:①热膨胀系数近于零的有 SiO_2 68%~76%, Al_2O_3 17%~24%, Li_2O 2.5%~5%, MgO 0%~3%,在这些组成中添加 TiO_2 1.5%~4%, ZnO 0%~4% 作为晶核剂;②无色耐高温,热膨胀系数为 $10 \times 10^{-7}/^\circ\text{C} \sim 20 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 的有 SiO_2 68%~70%, Al_2O_3 17%~32%, Li_2O 1.5%~3%, MgO 2.5%~7%, ZnO 0%~3%,添加 ZrO_2 3%~6% 作为成核剂;③无碱、热膨胀系数为 $11 \times 10^{-7}/^\circ\text{C} \sim 30 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 的有 SiO_2 64%~75%, Al_2O_3 16%~25%, MgO 3%~10%, ZnO 0%~7%,添加 ZrO_2 3%~6% 作为成核剂。



锂铝硅系统玻璃在合适的温度下热处理能生成均匀分布在C轴方向具有负膨胀性的石英固熔体,而石英固熔体晶粒尺寸为30~60nm,是可见波长的十分之一,且其折射率与玻璃的接近,所以可得到整体透明的制品,热膨胀系数接近于零($7 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$,甚至为负值)、热稳定性较好的玻璃陶瓷,适合于制造尺寸稳定、性能要求高和反射高能量而不产生变形的材料。目前已应用这种材料制造天然镜坯,这类材料的商品名称有国外的 Zerodur、Cervit 和国内的 VO₂,VO₂玻璃陶瓷坯已用于制造上海天文台的直径 1.56m 的天体测量望远镜和北京天文台的直径 2.16m 的天体观察望远镜。

(2) 莫来石型玻璃陶瓷

莫来石型透明玻璃陶瓷属于 SiO₂-Al₂O₃ 系统,以莫来石为主晶相,其主要组成范围是: SiO₂60%~90%,Al₂O₃10%~40%,为了防止失透,需要添加 BaO、Na₂O、K₂O、Rb₂O、Cs₂O 等。莫来石玻璃陶瓷的形成基于材料分相后黏度较低的富铝相及黏度较高的富硅相,晶体的生长受到高黏度富硅相的局限,形成了超细晶体。由于材料为透明体,析出的晶体往往接近单相,因此它可以显示出晶体的一些光性特点,如含 Cr³⁺ 的莫来石玻璃陶瓷中可显示出 Cr³⁺ 的荧光特性,有望研制成可调激光器及太阳能收集器。

未晶化玻璃已发生分相,利用玻璃的分相,通过适当的热处理获得了析出莫来石晶体的透明玻璃陶瓷。未晶化的玻璃的荧光光谱为严重不均匀加宽的宽带光谱,发光弱,其透明玻璃陶瓷发光强度远远高于未晶化玻璃,光谱为锐线发光和宽带发光并存,发光范围从 680nm 到 880nm,发光和吸收之间有足够大的间隙(Stokes 迁移带)。

(3) 掺杂透明玻璃陶瓷

除红宝石和绿宝石等激光材料外,Cr³⁺ 在玻璃基质中的量子效率非常低,而在透明玻璃陶瓷中可以大幅度提高。透明玻璃陶瓷是玻璃和晶体的复合体,同时具有玻璃和陶瓷的优点,是一种很好的发光基质。掺 Cr³⁺ 的透明玻璃陶瓷兼有玻璃易制造和晶体发光率高的优点,同时 Cr³⁺ 玻璃陶瓷具有与绿宝石相似的光谱特性,有望在大功率调谐激光器、太阳能聚光器、窗口材料等方面得到应用。

含 Cr³⁺ 的透明玻璃陶瓷运用了玻璃陶瓷的透明性及 Cr³⁺ 的荧光特性,基于 Cr³⁺ 处于低晶体场中时其⁴T₂→⁴A₂能级分裂与²E→²A₂相当或小于它,具有多重态的高电子能级 E₁、T₁ 及⁴T₂ 可为激光增益做出贡献,可制成宽带的四能级可调激光器。又因 Cr³⁺ 在可见光区有宽广的吸收区(⁴A₂→⁴T₁ 及⁴A₂→⁴T₂ 跃迁),通过 Stokes 效应在 850nm 处发射荧光(⁴T₂→⁴A₂),而这些波段(730~830nm)正是太阳能硅电池的灵敏吸收区,所以利用含 Cr³⁺ 的玻璃陶瓷的透明性和荧光特性可制造出可调谐的激光材料和太阳能集光器,主要集中在含 Cr³⁺ 的莫来石、β-石英固熔体、透锂长石和尖晶石等透明玻璃陶瓷的研究。

对 Mn²⁺ 掺杂 ZnO-B₂O₃-SiO₂ 透明玻璃陶瓷的研究表明在室温下对样品进行紫外灯(λ_{max}=254nm)照射 30min 后观察到了多色长余辉(LLP)现象,且至少可以持续 12h。透明 ZnO-B₂O₃-SiO₂ 玻璃发射出了微红的长余辉,而通过此种玻璃系统制备出的透明玻璃陶瓷在热处理后发射出了黄色或绿色长余辉,长余辉现象的出现是由于热辅助电子-空穴重新组合引起的。

透明玻璃陶瓷不仅具有良好的光学性能,而且在机械强度、介电性能及压电性能等方面有自己的新特点。例如极性透明玻璃陶瓷就是一种具有多种功能的复合型透明玻璃陶瓷,



与压电单晶、压电陶瓷及压电高分子材料相比,非铁电极性玻璃陶瓷具有压电应变常数大、温度及压力稳定性好等优点,不存在老化、退极化的问题,容易制成大体积和异形制品,所以该材料在声表面波、压电和热释电等方面得到了广泛研究,并在水声应用中也取得了一定进展。透明玻璃陶瓷在新型高性能光学材料的研发方面有自己独到的特点,随着人们对其透明机理、显微结构、工艺制度及基础玻璃系统等基础研究工作的不断深入,透明玻璃陶瓷的应用将会更加广泛。为适应光学通讯、光信息处理、近代遥感、激光技术等现代技术的发展,活性光学材料(电光、磁光、声光、压电性及非线性光学材料等)的开发研制将是透明玻璃陶瓷的主要研究方向。

1.1.4 激光玻璃陶瓷

激光玻璃陶瓷是继单晶和玻璃之后又一类新型的固体激光材料,具有声子能量低、化学稳定性好、机械性能优良、稀土离子可溶性大等优点,有望替代玻璃和单晶,在微芯片激光器、光纤放大器、高功率二极管固态激光器以及其他高温、高热冲击、高腐蚀的特殊环境中有着重要应用。

(1) 激光玻璃陶瓷的激光发射原理

根据辐射的量子理论,以基态、激发态和居于二者之间的亚稳态的三能级系统为例,处于基态的低能粒子受到外场激发后跃迁到高能激发态。激发态属于非稳定态,非辐射跃迁概率较高,粒子很快从激发态跃迁到亚稳态。亚稳态的非辐射跃迁概率较低,可获得较长的粒子寿命。在外场激发作用下,不断有基态粒子通过激发态过渡到亚稳态,实现粒子数反转。在某个临界态亚稳态粒子受光子引发呈雪崩状受激跃迁回基态,同时辐射出大量光子,在谐振腔的反馈作用下形成光振荡,对外发射出激光。

基于以上分析,玻璃陶瓷要发射激光,首先要求材料透明,特别是在激光发射波段的透过率达到90%以上,其次在受外部光学或电激发时能产生辐射的发光中心。为了达到透明状态,玻璃中晶粒成分的尺寸需要足够小,甚至达到纳米级,使晶粒的尺寸远小于晶粒之间的距离及入射光波长,或者晶粒与玻璃基质的折射率基本相近。为了实现荧光辐射,通常的做法是添加稀土离子或过渡离子作为发光中心。稀土离子4f电子层具有二能级、三能级、四能级、五能级及更多能级系统,其4f电子层受到外层5d5p层的屏蔽,受外场的影响较小,能够通过层内能级之间的跃迁实现光子发射。因此,镧系元素常被用作激光玻璃陶瓷的掺杂元素。对于激光材料,影响激光性能的因素有:①基质对入射光的吸收和散射;②杂质对入射光的吸收和散射;③粒子内部、同种稀土粒子之间或异种稀土粒子相互间的非辐射跃迁;④OH⁻对稀土粒子的能量弛豫作用。通过设计原料的成分、保证基质气孔极少、透光率极高,达到降低吸收和散射入射光的目的。杂质、OH⁻等会降低激光能量的转换率,应当尽力消除,通过控制玻璃熔炼时的炉内气氛可避免杂质对入射光的吸收或散射,通过外加惰性气体可使水分含量下降。掺杂粒子内部与粒子之间的能量弛豫虽然可以导致能量的损失,但是也可以产生各种发射光谱,所以可根据实际需求,恰当设计并选择基质成分和掺杂粒子的种类与含量。

(2) 激光玻璃陶瓷的种类

根据基质玻璃的成分不同,可以把激光玻璃陶瓷分为硅酸盐玻璃陶瓷、氟氧化物玻璃陶瓷、硼酸盐玻璃陶瓷、磷酸盐玻璃陶瓷、钨酸盐玻璃陶瓷以及硫系化合物玻璃陶瓷。



① 硅酸盐玻璃陶瓷

硅酸盐玻璃陶瓷是以二氧化硅为主要原料,与碱金属氧化物、碱土金属氧化物以及氧化铝等混合熔炼得到玻璃,再晶化制得。由于二氧化硅的存在,硅酸盐玻璃陶瓷具有良好的机械性能和化学稳定性等优点,但也存在声子能量高、可掺杂量低等缺点。最早的玻璃陶瓷是1957年由康宁公司 Stookey 开发的光敏玻璃陶瓷,虽然这类玻璃陶瓷没有应用于激光领域,但是为激光材料的开发提供了新思路。

以 $59.4\text{SiO}_2 \cdot 22.9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 7.8\text{ZnO} \cdot 3.8\text{MgO} \cdot 0.9\text{BaO} - 3.9\text{TiO}_2 - 1.5\text{ZrO}_2$ (摩尔比)为原料,分别掺杂质量分数为 0.01%、0.05%、0.1%、0.5% 的 NiO,在所得玻璃陶瓷中发现宽带红外发光,并且随着热处理温度的升高,红外光谱出现蓝移。随着 NiO 含量的增加,红外光谱发生红移,红移是因为随着 NiO 含量的增加,进入 ZnAl_2O_4 晶体中的 NiO 含量也会相应增加, Ni^{2+} 相互间的能量迁移概率增大从而使得发射长波的概率增大。采用溶胶-凝胶法制得物质的量比为 90% SiO_2 -10% TiO_2 的纳米晶薄膜,通过掺杂 $\text{Er}^{3+} - \text{Yb}^{3+}$ 和 $\text{Nd}^{3+} - \text{Yb}^{3+}$ 可得到硅酸盐玻璃陶瓷,在 808nm 二极管激光器的激发下,可以分别得到绿色(526nm 和 550nm)、红色(650nm)和蓝色(478nm)、绿色(513nm 和 580nm)的上转换可见光,随着烧结温度的升高转化发射强度逐渐增加。

硅酸盐玻璃陶瓷已从最初考虑如何获得激光输出发展到现在如何实现高质量、高功率的激光输出,从如何制得纳米级晶粒的半透明玻璃陶瓷发展到现在微米级透明玻璃陶瓷的开发成功,从仅发射近红外波段的激光发展到当今的紫外至远红外全波段可调谐的激光发射。尽管如此,硅酸盐玻璃陶瓷中依然存在许多问题,例如如何有效控制声子能量、如何设计使析出的晶粒与玻璃基质相配。由于硅酸盐成分结构的复杂性及激光性能的不够理想,从而引起了人们开发新型玻璃陶瓷的设想。

② 氟氧化物玻璃陶瓷

氟氧化物玻璃陶瓷是在氧化物基质玻璃中析出氟化物晶粒而制得的玻璃陶瓷,由于氟化物具有极低的声子能量(500cm^{-1}),而氧化物玻璃基质具有优良的机械性能和稳定的化学性能,两者的结合物将极有可能成为激光材料的合适基体。1975年 Auzel 等首次制出 $\text{Yb}^{3+} - \text{Er}^{3+}$ 氟氧化物玻璃陶瓷,但是由于嵌入玻璃基质中的晶粒尺寸太大($10\mu\text{m}$),并且不均匀,对可见光散射率极高,影响了材料在可见光的上转换,从而限制了这种玻璃陶瓷的广泛使用。

在氟氧化物中单掺杂 Ho^{3+} 和 Tm^{3+} ,陶瓷化之后单掺杂 Ho^{3+} 的受激发射截面增大 20%,是氟化物玻璃的 1.5 倍,单掺杂 Tm^{3+} 的受激发射截面增加 2.5 倍,分别是氟化物玻璃的 2.5 倍、硅酸盐玻璃和锆酸盐玻璃的 1.5 倍。以物质的量组成为 $44\text{SiO}_2 - 28\text{Al}_2\text{O}_3 - 17\text{NaF}_3 - 11\text{YF}_3$ 作为原料,通过 Ho^{3+} 、 Tm^{3+} 、 Yb^{3+} 三元共掺杂,热处理后可得到晶粒尺寸为 20nm 的 YF_3 纳米晶玻璃陶瓷,在 976nm 的外激发下,通过调节各掺杂成分的相对浓度,可以获得红、绿和蓝相对强度可调的上转换光,当各掺杂比为 0.02% Ho^{3+} 、0.1% Tm^{3+} 、0.5% Yb^{3+} 时,可得到白光发射。

氟氧化物玻璃陶瓷的起步虽然较晚,但是由于具有比硅酸盐玻璃陶瓷更为突出的激光性能而引起了人们的关注。然而,氟氧化物玻璃陶瓷的制备依然存在一些问题,例如去除铂金属杂质、除水、脱 OH^- 、防止氟离子的挥发和对设备的腐蚀,以及如何尽量少用氟化铅、氟



化镉等有毒重金属原料而获得高效激光输出。鉴于其优良性能,氟氧化物玻璃陶瓷依然是玻璃陶瓷材料的重要研究方向之一。

③ 其他玻璃陶瓷

硫化物熔点较低、熔炼时极易挥发,污染环境,然而硫化物容易成型、声子能量低($300\sim 400\text{cm}^{-1}$),掺杂后可获得高量子效率,能够用于激光器和光纤放大器。以物质的量组成为 $70\text{GeS}_2-20\text{Ga}_2\text{S}_3-10\text{CsCl}-0.3\text{Er}^{3+}$ 为原料,于 850°C 保温 10h,然后快淬得到玻璃,经 380°C 热处理后制得玻璃陶瓷,可获得上转换绿光和上转换红光,这种上转换是通过双声子过程实现的。

磷酸盐的机械性能、导热性和软化温度虽然不如硅酸盐玻璃,但是磷酸盐具有玻璃发射截面大、荧光寿命长、声子能量适中、不易产生荧光淬灭、增益大等优点,所以得到了广泛应用。日本的保谷公司、Hoya 公司、美国的 Schott 公司在磷酸盐的研究处于领先地位,虽然磷酸盐玻璃获得了广泛的研究和应用,但是关于磷酸盐玻璃陶瓷的研究较少。通过溶胶-凝胶法可以制备出 $\text{KTiOPO}_4/\text{SiO}_2$ 透明玻璃陶瓷,在 $1.064\mu\text{m}$ Nd:YAG 激光器的激发下可以得到肉眼可见的倍频绿光($0.532\mu\text{m}$),这种材料有望应用于非线性光学器件。对 $\text{Cr}^{4+}:\text{Ca}_2\text{GeO}_4$ 透明玻璃陶瓷的研究表明在 1280nm 附近可获得宽带荧光,这种宽带荧光、高量子效率的铬掺杂锗酸盐玻璃陶瓷有望应用于激光器和光纤放大器。

(3) 激光玻璃陶瓷的应用

玻璃陶瓷由于集中了玻璃和单晶的优点,可以作为高抗热冲击性、高抗腐蚀性、高掺杂量、高吸收发射截面和高发射功率的激光工作物质,可以应用于通信信息、工业生产、生化医疗以及军事等领域。

① 频率上转换激光器

上转换一般是指由光子吸收开始的能量转移过程,上转换使得能量超过泵浦光子的一个激发态产生增益,在激发态出现较激发波长更短的发射波长。上转换过程可分为激发态吸收上转换、能量转移上转换、光子雪崩上转换以及同步多光子吸收上转换。相对于玻璃,玻璃陶瓷中的稀土离子处于低声子场的晶粒场中,避开了声子场较高的玻璃环境,降低了离子内部的非辐射跃迁概率,使粒子间的上转换概率大增。

由于上转换发射可以实现红外到可见光及紫外光的转换,引起了国际各研究机构的广泛兴趣。鉴于半导体激光器的迅速发展和商品化,上转换激光玻璃陶瓷通过选择合适的掺杂离子可与半导体激光器很好地耦合,可以实现近红外到白、红、绿、蓝、紫等宽波范围内的激光转换,能够获得高功率和波长可调的激光输出。这一特性可在光盘技术、信息技术、彩色显示、彩色打印、三维显示器、生物医学诊断和 underwater 通讯等方面得到了广泛应用。

② 光纤放大器

激光发射是指辐射通过受激发射产生的光放大,可以用于光纤放大器。随着集成化、小型化的激光器和光纤通信的发展,各种放大器层出不穷。玻璃陶瓷激光放大器相对于玻璃激光放大器,由于稀土离子进入晶粒环境可以得到光谱平坦、能量高的发射光谱,可以有效实现增益大容量通讯信号。对掺 Er^{3+} 、 Nd^{3+} 、 Ho^{3+} 、 Pr^{3+} 、 Dy^{3+} 、 Tm^{3+} 等的光纤放大器的研究表明,可以实现 $1.3\mu\text{m}$ 和 $1.5\mu\text{m}$ 的光纤信号放大,其中 Dy^{3+} 的 ${}^5\text{F}_{11/2}\rightarrow{}^6\text{H}_{15/2}$ 跃迁、 Nd^{3+} 的 ${}^4\text{F}_{3/2}\rightarrow{}^4\text{I}_{13/2}$ 跃迁、 Pr^{3+} 的 ${}^1\text{G}_4\rightarrow{}^3\text{H}_5$ 跃迁用于 $1.3\mu\text{m}$ 光纤信号的放大。 Tm^{3+} 的 ${}^3\text{F}_4\rightarrow{}^3\text{H}_4$



跃迁和 Er^{3+} 的 ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ 跃迁可以用于 $1.5\mu\text{m}$ 光纤信号的放大, Ho^{3+} 的跃迁可以用于 $2.8\mu\text{m}$ 的光纤放大器, 从而使得玻璃陶瓷材料在中远红外通讯窗口都可实现信号放大, 完全可以用于大气激光通讯和水中激光通讯。

目前已经获得的激光玻璃陶瓷的性能可能还无法达到其他类型的固体激光器, 但是激光玻璃陶瓷由于集中了玻璃和单晶的部分优势, 所以激光玻璃陶瓷在大部分领域也具有有良好的应用前景, 例如工业领域的激光加工、激光表面热处理、激光雕刻、激光打孔等, 生化医疗领域的激光育种、激光美容、激光无创或微创手术、激光三维检测等, 军事领域的激光雷达、激光测距、激光制导、激光武器以及激光太空卫星通信等。

1.1.5 铁电玻璃陶瓷

铁电玻璃陶瓷是由高介电常数的铁电相与玻璃相组成的具有铁电性能的功能材料, 已应用于国防尖端技术、工业、建筑及生物医药等各个领域。

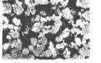
(1) 铌酸盐铁电玻璃陶瓷

铌酸盐铁电玻璃陶瓷根据析出晶体的结构可以分为: ① 钨青铜型, 例如铌酸锶钡 ($\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$, x 为 $0.25 \sim 0.75$)、偏铌酸铅 (PbNb_2O_6)、铌酸钡钠 ($\text{Ba}_2\text{NaNbO}_5$)、铌酸钾锂 ($\text{K}_3\text{Li}_2\text{Nb}_2\text{O}_{15}$) 等; ② 钙钛矿型, 例如铌酸钾 (KNbO_3)、铌酸钠 (NaNbO_3)、钽铌酸钾固溶体 ($\text{K}(\text{Ta}_x\text{Nb}_{1-x})\text{O}_3$) 等。此类玻璃陶瓷在高储能密度电容器、光电、压电及非线性光学等领域具有广阔的应用前景。对 $\text{Na}_2\text{O} - \text{PbO} - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{SiO}_2$ 系玻璃陶瓷的析晶行为分析表明, 经过 850°C 保温 3h 处理后所得玻璃陶瓷的介电常数 ($\epsilon_r > 600$) 高, 主晶相为 NaNbO_3 , 也含有 PbNb_2O_6 晶相, 此种玻璃陶瓷的介电常数高是由纳米 NaNbO_3 和纳米 PbNb_2O_6 引起的。采用 $\text{Na}_2\text{O} - \text{PbO} - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{SiO}_2$ 玻璃陶瓷可以制备出性能优良的多层结构电容器, 储能密度达 $8\text{J}/\text{cm}^3$ 。鉴于 PbO 对环境和人体的危害, 可以采用 SrO 替代 PbO , 热处理温度对晶体析出和介电性能影响较大。 SrO 替代 PbO , 摩尔分数为 6% 时, 于 900°C 保温 3h 热处理后, 样品的相对介电常数达 600, 介电损耗基本不变。此类玻璃陶瓷材料具有高介电常数和高击穿强度等特点, 成为高储能密度电容器介质材料的研究重点。

铌酸盐铁电玻璃陶瓷在光电、压电及非线性光学等领域也有重要应用。对 $\text{LiNbO}_3 - \text{SiO}_2$ 系玻璃陶瓷的铁电及光学性能分析表明, 经过 600°C 、保温 1h 热处理可以获得纳米尺寸 ($13 \sim 50\text{nm}$) 的透明玻璃陶瓷, 相对介电常数达 140, 介电损耗为 0.063 (100kHz), 是一种理想的光电材料。对于 $60\text{B}_2\text{O}_3 - 30\text{Na}_2\text{O} - 10\text{Nb}_2\text{O}_5$ 系玻璃陶瓷的铁电性能分析表明, $500^\circ\text{C} \sim 550^\circ\text{C}$ 热处理后样品析出 NaNbO_3 晶相, 大于 550°C 时析出 Nb_2O_5 和 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 两种新相, 550°C 保温 4h 热处理后样品的相对介电常数达 $35 \sim 40$ (1kHz), 相变温度为 $270^\circ\text{C} \sim 315^\circ\text{C}$, 此种玻璃陶瓷可以用作压电调节元件。

(2) 钛酸盐铁电玻璃陶瓷

钛酸盐铁电玻璃陶瓷是以钙钛矿结构为主晶相的铁电材料, 通式为 ABO_3 , 其中 A 代表二价或一价阳离子, B 代表四价或五价阳离子。典型的钙钛矿型铁电晶体有 BaTiO_3 和 PbTiO_3 , 以 BaTiO_3 和 PbTiO_3 为主晶相的铁电玻璃陶瓷受到人们的广泛关注。在 BaTiO_3 基玻璃中添加 Al_2O_3 和 BaF_2 , 有利于增加纳米功能相 BaTiO_3 , 可以消除材料微观组织中的枝状晶体, 提高相对介电常数和击穿强度, 其储能密度可以达到 $0.90\text{J}/\text{cm}^3$ 。对 $33\text{BaCO}_3 - 34\text{TiO}_2 - 11\text{Al}_2\text{O}_3 - 22\text{SiO}_2$ 系玻璃的研究表明, 钡硅摩尔比对析出晶体及介电性能影响较大,



增加钡硅摩尔比可以促进主晶相 BaTiO_3 及第二相 $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 晶体的形成,相对介电常数增加,容易形成枝状晶体降低击穿强度,钡硅比为 0.97 时,玻璃陶瓷材料的击穿强度可以达到 $5.01 \times 10^4 \text{ V/mm}$ 。

钛酸锶钡既有 BaTiO_3 的高介电常数和低介质损耗的特点,也有 SrTiO_3 结构稳定的特性,是理想的介电材料,在电容器、铁电存储器领域具有潜在的应用前景。将 $20.3\text{BaO} - 26.7\text{SiO}_2 - 0.7\text{B}_2\text{O}_3$ 玻璃添加到 $\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{TiO}_3$ 陶瓷中,随着玻璃含量的增加,所得玻璃陶瓷材料的击穿强度增加,介电常数降低。当添加量的摩尔分数为 5% 时,所得玻璃陶瓷的击穿强度达 $2 \times 10^4 \text{ V/mm}$,相对介电常数达 800,储能密度高达 0.89 J/cm^3 ,是 $\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{TiO}_3$ 陶瓷 (0.37 J/cm^3) 的 2.4 倍,击穿强度是影响储能密度最为显著的因素。 AlF_3 和 MnO_2 对 $\text{BaO} - \text{SrO} - \text{TiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ 系玻璃陶瓷介电性能的影响分析表明,添加摩尔分数 4% AlF_3 的样品在 1100°C 时保温 2h,所得玻璃陶瓷的相对介电常数达 280,介电损耗为 0.025,击穿强度为 $4.02 \times 10^4 \text{ V/mm}$;添加摩尔分数 1% 的 MnO_2 样品所得玻璃陶瓷的介电损耗低于 0.010,击穿强度达 $6.01 \times 10^4 \text{ V/mm}$ 。

(3) 铋层钙钛矿铁电玻璃陶瓷

此类铁电材料具有二维伸展的 $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ 层和钙钛矿结构层的交叠结构,通式为 $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}(\text{A}_{m-1}\text{B}_m\text{O}_{3m+1})^{2-}$,其中 A 和 B 代表离子半径和化合价都适合的离子,m 为 1~5。 $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ 、 $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 、 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ 和 $\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 是典型的铋层状铁电晶体,具有良好的抗疲劳特性、较高的居里温度而成为铁电随机存储器理想的玻璃陶瓷材料。对 $(100-x)(\text{Li}_2\text{O} - 2\text{B}_2\text{O}_3) - x(\text{SrO} - \text{Bi}_2\text{O}_3 - 0.7\text{Nb}_2\text{O}_5 - 0.3\text{V}_2\text{O}_5)$ 系铋层钙钛矿铁电玻璃陶瓷的研究表明,随着频率的增加,所得玻璃陶瓷的相对介电常数峰值向高温区移动,介电常数在小于 650°C 时增加较为明显,峰值的移动范围为 30°C ($100 \sim 100 \text{ kHz}$),在析晶温度开始点附近存在介电反常现象。掺杂 Sm_2O_3 的 $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9 - \text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_9$ 系玻璃陶瓷也具有良好的铁电性能,掺杂 Sm_2O_3 使样品由萤石型转变为层状钙钛矿型结构,相对介电常数为 45。此类材料由顺电相转变为铁电相时,Nb-O 和 Bi-O 之间有更强的杂化作用,即 Bi-O 杂化间接增强了 Nb-O 杂化,降低了原子间的短程排斥力,使体系的总能量降低,有利于铁电畸变的形成,因此在铁电存储器、光电器件领域具有广泛的应用前景。

铁电玻璃陶瓷具有的优良特性使其在高新技术领域的应用日益广泛,然而,铁电玻璃陶瓷的能量储存密度还不够高,材料的储能密度取决于击穿强度和相对介电常数,这与显微结构密切相关。含铅的铁电玻璃陶瓷材料虽然具有良好的性能,但是铅污染环境。因此,开展多元体系玻璃陶瓷及无铅铁电玻璃陶瓷的研究,研究玻璃陶瓷的组成、结构和性能的内在关系,获得高体积分数的纳米铁电晶体,提高材料的击穿强度,增加材料的储能密度是目前重要的研究方向。在铁电玻璃陶瓷的制备方面,目前也正向降低制备温度、简化工艺过程、降低成本和提高玻璃陶瓷综合性能的方向发展。

1.1.6 磁性生物玻璃陶瓷

将具有磁性的元素引入到生物玻璃陶瓷中,可以制备出磁性生物玻璃陶瓷,获得结构和性质类似于人体组织的生物材料,现已成为生物材料开发和研究中活跃的领域之一。此类材料植入人体后,表面溶解,与体液发生化学反应,形成类骨磷灰石层,并与人体组织形成化学键,促进组织修复。在交变磁场作用下,磁体内的分子状态不断变化,通过反复磁化所产



生的能量损失,即磁滞损耗使用温度上升可以进行肿瘤热疗。磁性生物玻璃陶瓷可以作为示踪剂、造影剂、靶向释药载体、骨缺修复材料及盖髓剂等应用于医学领域。

(1) $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 磁性生物玻璃陶瓷

$\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 玻璃陶瓷具有良好的磁性,在生物医学方面具有良好的应用前景。此类玻璃陶瓷的典型化学组成为 40% $\text{Fe}_2\text{O}_3-20\%\text{CaO}-40\%\text{SiO}_2$ (质量分数),所用原料为 Fe_2O_3 、 CaCO_3 和 SiO_2 ,采用熔融法于 1550℃ 时熔融 2h 可以制备出 $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 玻璃,并于 700℃ 核化 1h,1000℃ 晶化 2h 可以获得 $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 玻璃陶瓷,主晶相为磁铁矿。磁性分析结果显示在 1550℃ 时熔融 2h 所得玻璃没有磁性,而所得玻璃陶瓷具有磁性。铁含量对于 $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 玻璃陶瓷的磁学性能具有重要影响, $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 玻璃陶瓷的磁化强度与铁含量成正比。

(2) 掺杂 B_2O_3 、 P_2O_5 和 Na_2O 的 $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 磁性生物玻璃陶瓷

由于 $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 体系玻璃陶瓷所需熔融温度高,而且所得玻璃陶瓷的生物活性不太高,从而影响了其应用,所以需要降低熔融温度,提高所得玻璃陶瓷的生物活性。 P_2O_5 是常用的玻璃网络形成剂, Na_2O 和 B_2O_3 是常用的玻璃陶瓷网络修饰剂,将这些氧化物加入玻璃陶瓷中,可以降低材料的熔融温度,改善玻璃陶瓷的性能。对掺入 1% (质量分数)的 B_2O_3 和 P_2O_5 的 40 $\text{Fe}_2\text{O}_3-30\text{CaO}-30\text{SiO}_2$ 玻璃陶瓷的分析表明,在玻璃陶瓷中掺入 1% (质量分数)的 B_2O_3 和 P_2O_5 可以降低磁铁矿的晶化温度,有利于抑制其他晶体的生成,提高磁学性能。在 690℃ 核化 60min、940℃ 晶化 2h 后所得玻璃陶瓷中,磁铁矿的粒径为 90.5nm,最大含量可达 31.1%,饱和磁化强度可以达到 $100\text{A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$ 。

(3) 掺杂锂、锰、锌磁性生物玻璃陶瓷

磁铁矿为尖晶石铁氧体,具有良好的磁性,多数磁性生物活性玻璃陶瓷是以这种铁氧体为磁性晶相。除了磁铁矿外,其他类型的铁氧体 also 具有良好的磁性。将锂与铁引入到生物活性玻璃陶瓷中,可以制备出化学组成为 60.5% $\text{Fe}_2\text{O}_3-23.7\%\text{P}_2\text{O}_5-11.6\%\text{Li}_2\text{O}-3.4\%\text{SiO}_2-0.4\%\text{Al}_2\text{O}_3$ (质量分数)的玻璃陶瓷,此种生物玻璃陶瓷中除了含有磁铁矿 Fe_3O_4 外,还含有锂铁氧体 LiFe_2O_4 ,可用作磁流体治疗癌症。

将锂、锰和铁引入生物活性玻璃陶瓷中,采用两步熔融法可以制备出含 Fe_2O_3 分别为 4% 和 8% 的 25% $\text{Li}_2\text{O}-8\%\text{MnO}_2-20\%\text{CaO}-2\%\text{P}_2\text{O}_5-45\%\text{SiO}_2$ (物质的量分数)磁性生物活性玻璃陶瓷。首先将原料在 1450℃ 熔融 2h,然后取出淬冷形成玻璃,将玻璃干燥后研磨成粉末,再于 1450℃ 熔融 2h,倒入 400℃ 的钢质磨具中,在该温度下退火 2~4h,从而制备出了磁性生物活性玻璃陶瓷。 Fe_2O_3 颗粒在材料中作为核化剂降低了活化能,所得玻璃陶瓷以锂锰铁氧体为主。锂锰铁氧体均匀分散在基质里面,含 4% 的 Fe_2O_3 玻璃陶瓷中,铁氧体平均尺寸为 40nm,在含有 8% 的 Fe_2O_3 玻璃陶瓷中,锂锰铁氧体的尺寸范围为数微米到 5nm。含 4% Fe_2O_3 的玻璃陶瓷在 27℃ 时具有超顺磁效应,在 -269℃ 时具有铁磁行为,而含 8% Fe_2O_3 的玻璃陶瓷在以上两种温度下都具有铁磁效应。

1.1.7 利用工业废渣制备玻璃陶瓷

煤矸石、粉煤灰和尾矿渣是三种重要的工业废弃物,对环境造成了严重污染。目前,粉煤灰的综合利用率仅为 30%,主要用于水泥原料或筑路、回填等中低技术利用领域;煤矸石与尾矿渣的利用也基本处于空白状态。另外,玻璃行业中大量的废弃玻璃也得不到充分利