

特约专栏

无容器凝固技术与新材料研究

王伟, 张明辉, 汪超越, 贺欢, 潘秀红, 李勤, 余建定

(中国科学院上海硅酸盐研究所 高性能陶瓷和超微结构国家重点实验室, 上海 200050)

摘要: 无容器技术是新材料开发中新颖的超常技术。通过空间微重力或地面上的静电力、电磁力、声波力和气动力等来悬浮并稳定试样, 实现新材料制备及其物性和结构的研究。无容器技术避免了器壁的异质形核, 易获得深过冷和实现快速凝固, 能制备常规技术无法获得的新型功能材料。由于无需容器, 开辟了超高温熔体热物性测试的新方法。无容器技术和空间微重力、高精度精密结构分析和超级计算机模拟仿真相结合, 必定为我国新材料的研发及设计理论的探索提供崭新的科学平台。

关键词: 无容器技术; 功能材料; 热物性; 微重力

中图分类号: TB34 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2017)12-0902-10

Novel Materials Research Using Containerless Processing

WANG Wei, ZHANG Minghui, WANG Chaoyue, HE Huan,
PAN Xiuhong, LI Qin, YU Jianding

(State Key Laboratory of High Performance Ceramics and Superfine Microstructure, Shanghai Institute of Ceramics,
Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

Abstract: Containerless processing is a new technology in the development of new materials. It uses the microgravity or electrostatic force, electromagnetic force, acoustic force and aerodynamic force to levitate the samples for fabricating novel materials and studying its physical properties and structure. Because containerless processing avoids the heterogeneous nucleation from the container wall, it is easy to get deep cooling and form new functional materials which cannot be fabricated by conventional methods. As no containers is needed, it opens up a new method for measuring thermophysical properties for ultra-high temperature melt. Combining containerless processing with space microgravity, high-energy precision structural analysis devices and supercomputer simulation, a new materials research frontier will be established in China.

Key words: containerless processing; functional materials; thermophysical properties; microgravity

1 前言

在重力场影响下, 熔体中由于有浮力、对流、分凝和器壁效应的出现, 对材料熔化凝固的制备过程具有重要影响, 容易造成组份不均匀、沉降、分层和缺陷, 进

而影响材料的使用性能。在空间微重力环境中, 避免了重力场的影响, 为材料的熔化和凝固过程提供了一个崭新的环境, 开辟了材料科学研究的新领域, 具有重要的科学和技术意义^[1,2]。

无容器材料加工技术起源于微重力环境下开展新材料的制备和凝固机理的研究。无容器材料加工过程使物体处于一个与周围无任何接触的状态, 从而避免了坩埚等加热容器对材料的接触与污染, 有效地抑制了异质形核, 是开展深过冷、亚稳态材料研究和制备新型功能材料的有效手段。目前, 无容器悬浮技术主要有声悬浮、磁悬浮、气悬浮、电磁悬浮和静电悬浮等方式(图1)。

空间无容器悬浮实验最早可追溯到1977年, 欧洲航天局(ESA)进行了首次空间无容器材料科学实验。从此, 利用无容器技术来开发新型功能材料成为世界航天强国

收稿日期: 2017-03-16

基金项目: 中科院仪器研制装置项目(No. Y25YQ1110G); 国家自然科学基金项目(51602330, 51472263); 中国科学院国际合作局对外合作重点项目(Y35YQ1110G); 上海市青年科技英才扬帆项目(16YF1413100, 17YF1421500); 中科院上海硅酸盐所创新基金(Y37ZC4140G)

第一作者: 王伟, 男, 1986年生, 助理研究员

通讯作者: 余建定, 男, 1955年生, 研究员, Email:
yujianding@mail.sic.ac.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2017.12.04

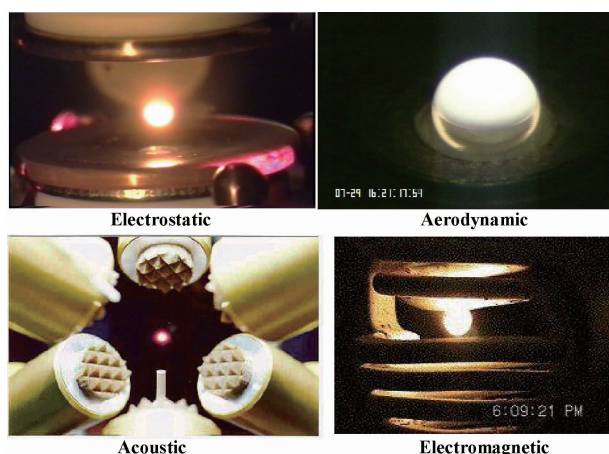


图 1 静电悬浮、气体悬浮、声悬浮、电磁悬浮炉照片

Fig. 1 Photos of electrostatic, aerodynamic, acoustic and electromagnetic levitator furnace

发展新材料的战略决策。目前,国际空间站已建立了无容器在轨科学实验平台;美国航天局和加拿大航天局共同开发了声悬浮无容器设备 Space Drums 进行燃烧试验;ESA 和德国航天局(DLR)共同开发了电磁悬浮炉,并于 2014 年发射上天;日本宇宙航空开发研究机构(JAXA)于 20 世纪 90 年代开始研发静电悬浮炉,在 2015 年 8 月发射至国际空间站 KIBO 实验舱,主要用于空间微重力环境下无机氧化物等材料的热物性精确测量和材料制备实验。中国空间站在 2020 年左右建成以后,也将安装我国的静电悬浮装置进行材料科学实验。

无容器技术能够避免坩埚对材料表面的接触与污染、抑制异质形核、获得深过冷和实现快速凝固,是制备新型亚稳相材料和超功能材料的有效实验技术,对于研究高温熔体的无容器凝固过程具有重要的理论与实践意义。悬浮无容器技术是当前新材料开发中最具潜力的超常手段之一,但由于航天发射的成本很高,空间科学探索的实验资源也十分有限,限制了空间无容器材料科学研究的可持续发展。因此,模拟空间环境特殊效应的地面方法应运而生。

早在 1975 年, Happe 等将无容器激光加热技术用于玻璃材料的熔制,实现了材料的无容器制备^[3]。1991 年, Herlach 等揭示了无容器熔体在凝固过程中的深过冷现象,并利用无容器技术的特点制备高纯金属材料^[4]。Xu 等利用落管无容器技术制备和研究了块体金属非晶材料^[5]。至此,无容器实验技术及其在高纯金属及其非晶材料科学中的应用达到了顶峰。2002 年,多元合金的无容器凝固过程及其微结构的研究得到了重视,Wei 等对深过冷状态对合金的微观结构和性能的影响规律进行了研究^[6]。2006 年, Yu 等将无容器技术引入氧化物无机

功能材料的制备领域^[7],利用气悬浮成功地制备了新型 BaTi_2O_5 玻璃,具有 TiO_5 的五配位玻璃结构,通过加热析晶处理,发现了两种新型亚稳相晶体结构^[8,9]。并进一步利用无容器技术开发了新型 $\text{La}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 系玻璃,其折射率接近钻石,有望在固体浸没透镜等光学领域获得应用,此外, $\text{La}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 体系的玻璃形成区域也得到了确定^[10,11]。Li 等在无容器玻璃组合光子晶体、无容器凝固过程中的相分离等领域做了较多工作,进一步拓展了无容器技术在新型无机功能材料中的应用范围^[12,13]。近年来, Zhang 和 Pan 等利用气悬浮技术开发了一系列上转换发光稀土掺杂重金属氧化物玻璃,通过优化基质玻璃成份、稀土掺杂浓度、热处理工艺,显著提高了发光强度,得到了红、绿、蓝上转换发光输出,系统研究了结构、成分、热处理对发光强度的影响规律,阐明了发光机理,提出了提高发光性能的理论模型,为新型稀土掺杂重金属氧化物玻璃在固态激光器、光学温度测量、激光防伪等领域的应用提供了重要的理论指导^[14-17]。在生物陶瓷、氧化物单晶、触发形核、高温熔体的物性测试及其结构的在线实时分析等新材料的前沿领域,无容器技术也逐渐得到应用和推广,并将取得大量原创性研究成果。

2 无容器技术和装置

地面无容器技术是通过外场作用力来抵消实验样品自身重力,实现样品的无接触、无器壁的实验处理方法。不同于传统的有容器技术,无容器消除了由于样品与器壁间的作用而导致的内应力,实验条件无需考虑器壁的耐温、耐腐蚀、表面状态等性能,是开发新型高性能材料、高纯致密材料、新型亚稳和非晶相、研究快速凝固过程和深过冷熔体结构的有效实验手段。尤其值得注意的是,无容器技术在开发新型功能玻璃领域具有独特的优势,处于无容器状态的熔体只受表面张力的约束,自然形成球形。

无容器悬浮技术主要起控制和维持作用,熔体靠自身的表面张力自然形成球形,通过悬浮技术,样品可以获得长时间的无容器状态。目前,技术比较成熟的悬浮无容器技术主要有:气悬浮^[18-20]、静电悬浮^[7,21]、电磁悬浮^[22]和声悬浮^[23,24]。此外,根据实验需要,可将多种悬浮技术进行联合使用。

2.1 气悬浮装置

气悬浮装置是通过控制流过喷嘴的气流使样品处于稳定的无容器状态。在气流与样品的作用过程中,气流会给样品一个压力,这个压力值与气体的动量、密度、样品的尺寸、气流状态(层流或者紊流)等因素有关。气悬浮无容器状态主要有两种稳定形式,分别是竖直气流

和倾斜气流^[25]。喷嘴为气悬浮装置的关键结构,不同尺寸和重量的样品需要使用不同大小和形状的喷嘴。常见的喷嘴类型有会聚-平面型、会聚-发散石英型和会聚-发散金属型^[26]。会聚-发散型金属喷嘴由于能够获得稳定的悬浮作用,其最大特点在于能够自动调整作用于样品上的力,不需要复杂的反馈系统。因此,即使样品在轴向和径向偏离平衡位置,喷嘴仍能够自动调整样品所受到的作用力,从而使样品返回平衡位置。样品在径向方向上所受到的作用力和所具有的势能如下所述^[26]:当样品在径向发生偏离时,喷嘴内的气体压力分布发生改变,样品移动方向上的气压增大,反方向的气压减小,所形成的压力差作用在样品上,产生一个与样品移动方向相反的作用力,使样品回到平衡位置。喷嘴中样品在轴向所受到的作用力和相应的势能如下所述^[26]:样品的平衡位置为 X_0 ,当样品远离喷嘴而偏离平衡位置时,在未达不稳定的平衡状态 X_0 之前,样品将受到一个朝向平衡位置的作用力,使之回到平衡位置。如果偏离位移超过了 X_0 ,在自然状态下,样品将会被冲出喷嘴。当样品朝向喷嘴方向移动而偏离平衡位置时,样品将受到一个使之回到平衡位置的作用力。综上所述,样品在喷嘴中的运动和所受到的作用力类似于弹簧振子,在一定的位移范围内,能够通过自身的调节回复到平衡位置。

气悬浮无容器系统组成一般包括气悬浮系统、炉体系统、激光加热系统、实时观察系统、参数测量及操控系统等,必要时还可添加真空系统。图2为典型的气悬浮无容器设备简图。此外,气悬浮激光加热设备既可以设计为大气气氛的简易型结构,也可以设计为可抽真空气氛的密闭式结构;悬浮炉体可根据需要进行更换,进一步拓展了气悬浮无容器激光加热设备在材料开发中的应用范围。气悬浮对样品没有特殊要求,适用范围广,而且可以在保护气氛下进行材料的无容器实验,悬浮力

也较大,可独立进行加热,尤其适于高熔点样品的熔化凝固实验。

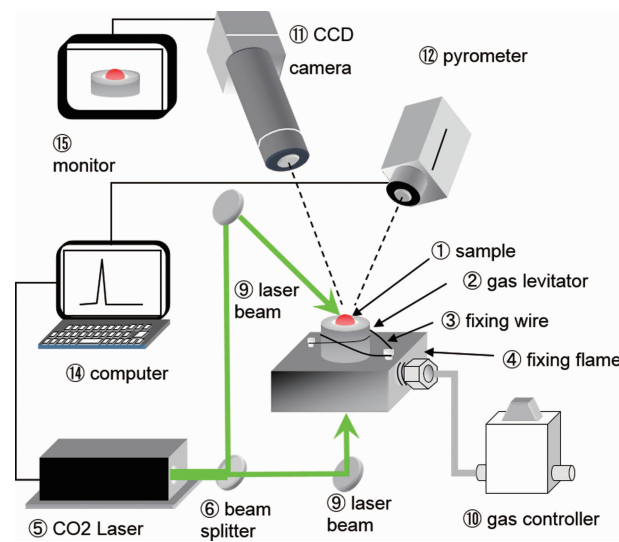


图2 气悬浮无容器设备示意图

Fig. 2 The sketch of aerodynamic levitation furnace

2.2 静电悬浮装置

静电悬浮是利用静电场中带电样品所受到的库仑力来实现样品悬浮和位置控制的技术,图3是静电悬浮原理图。静电悬浮中要实现实验样品位置控制,必须使样品带足够的电荷^[27]。带电量的控制可以通过3种方式进行,首先是通过高压电极引起的静电感应带电;其次是通过深紫外光源照射样品表面,通过光电效应带电;再次是通过给样品预热,使其通过热电子发射带电。这3种带电方式是实现样品的稳定悬浮的前提条件^[21, 28]。在地面实验中,静电悬浮成功实现了对金属、半导体和绝缘体等绝大多数样品的稳定悬浮,并对其热物性进行了测试,从而避免了器壁接触对实验结果的不良影响^[29-31]。

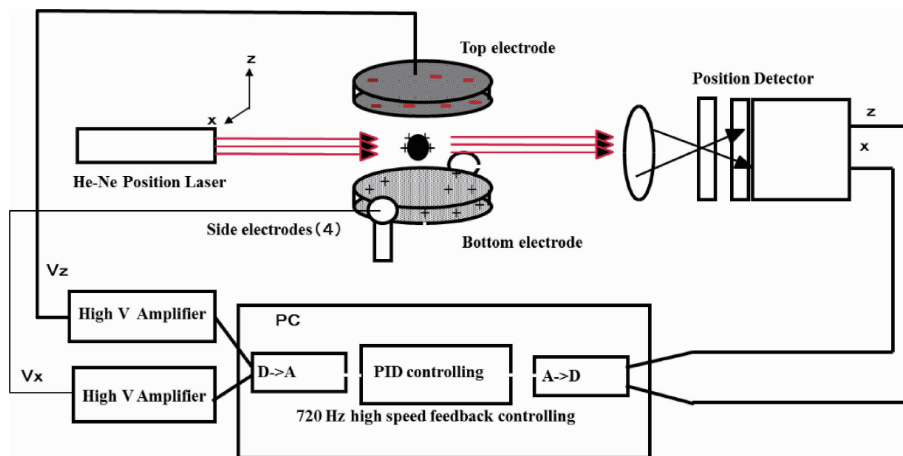


图3 静电悬浮炉的原理图^[21]

Fig. 3 The principle schematic of electrostatic levitation^[21]

西北工业大学的魏炳波院士研究团队 2010 年研制了单轴稳定控制的静电悬浮炉, 通过理论和实验研究优化了电场分布、位置探测、试样电荷控制以及悬浮电压等参数, 成功实现了镁合金、石墨和绿豆等材料的稳定悬浮^[32]。2014 年该团队对静电场进行了几何优化, 成功实现了空气气氛下 Ti-6Al-4V 合金和真空条件下 Ir 稳定悬浮^[33]。中科院上海硅酸盐研究所余建定研究员团队成功研发了 3000 °C 以上的超高温激光加热静电悬浮炉, 此实验装置主要由腔体、电极系统、位置激光系统、加热激光系统等组成。腔体为圆环柱形, 四周设计有多个圆形中空窗口, 并通过螺钉压紧镜片实现密封, 窗口外边对应放置用于位置控制、加热、测温、观察的仪器元件等。一根中空柱形杆安装于腔体下方, 中间有一根长顶杆, 且可带着试样自由上下移动。电极系统由一对主电极和两对侧电极构成, 其中主电极分为上下两块电极, 主要用于样品竖直方向的位置控制, 位于主电极中间水平面上的侧电极固定在圆形板上, 可以实现样品水平方向位置的调整。位置激光系统由两束 He-Ne 激光器构成, 照射到样品的激光夹角为 80°, 经过聚光镜, 投射于探测器上。激光加热系统由波长为 10 μm 的 4 台 CO₂ 激光器组成, 从 4 个方向对样品加热, 三束水平方向激光的光路夹角为 120°, 炉体正上方一束激光通过硬光路垂直照射样品, 能够快速高效地对各种材料进行预热和加热熔化^[34]。该装置成功实现了 C 和 SiC 的稳定悬浮, 并且可以实现一定距离的位置控制, 成功实现了高熔点金属单质 Zr、Hf、Ta 的稳定悬浮和加热, 并进行了热物性测试。

2.3 电磁悬浮装置

电磁悬浮装置是使导电样品在高频交变电磁场的作用下表面产生感应涡流, 此涡流与外磁场相互作用产生洛伦兹力用以抵消重力, 从而实现样品的无容器状态。

同时, 导电样品中的涡流会产生焦耳热, 可对样品进行加热。电磁悬浮能够在真空环境下工作, 但是不能用于非导电样品的无容器处理, 而且加热和悬浮不能分开^[35]。

2.4 声悬浮装置

声悬浮装置是在高能驻波声场中, 利用声波的非线性效应产生声辐射压力来抵消样品的重力, 并使样品定位在最小声压节点上, 实现无容器悬浮。声悬浮包括单轴式、三轴式和单轴干扰式 3 种方式, 悬浮样品的尺寸要远小于半波长 ($\lambda/2$), 一般需要小于 $\lambda/4 \sim \lambda/3$ 。声悬浮可用于任何材料, 悬浮稳定性较好, 但是不能在真空环境下工作, 受温度影响较大, 且容易在熔体内部产生超声空化效应。

静电悬浮技术克服了电磁悬浮仅适用于导体和高导电率的半导体样品悬浮的缺点, 避开了环绕线圈对其它功能的影响。悬浮样品内部扰动极小且液滴变形小, 形状近似圆球, 稳定性强, 有利于液态合金的深过冷及快速凝固研究。静电悬浮技术同样适用于真空和加压气体环境, 但是需要注意气体环境中由于电极间高压引起的放电问题。

3 静电悬浮无容器技术的应用

3.1 BiFeO₃ 纳米晶体的空间静电悬浮制备

1997 年日本 JAXA 利用 TR-1A 探空火箭搭载的静电悬浮炉 (图 4) 首次对无机氧化物材料 BiFeO₃ 进行了微重力环境下的悬浮凝固制备^[36]。BiFeO₃ 是目前广泛关注的多铁材料之一, 其在室温以上同时具有铁电性和铁磁性。多铁性材料由于是集铁和电于一体的多功能材料, 在信息存储、自旋电子学和传感器以及驱动器领域具有很大的应用前景。

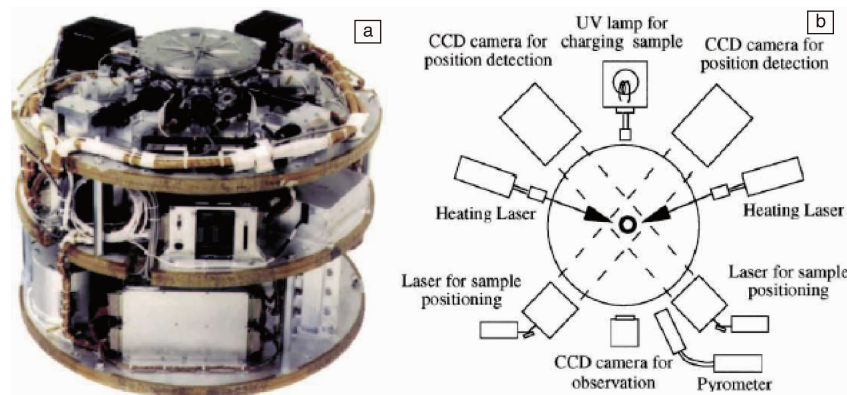


图 4 探空火箭中的静电悬浮炉照片 (a), 静电悬浮炉的结构示意图 (b)^[7]

Fig. 4 Picture of the electromagnetic levitator furnace on board the sounding rocket (a), schematic diagram of the electromagnetic levitator furnace configuration (b)^[7]

从 Bi_2O_3 - Fe_2O_3 的二元相图中可知, BiFeO_3 在温度高于 960°C 时, 处于 Fe_2O_3 和液相的两相共存区域, 是不一致熔融化合物。固相烧结反应时, 由于烧结温度较低, 纯相 BiFeO_3 难于合成, 容易生成 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 、 $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ 等物相^[37]。液相凝固制备时, 由于 Fe_2O_3 和 Bi_2O_3 比重相差很大, 容易组份不均和分层。所以期待通过微重力环境来抑制或消除密度不同引起的分层和组份不均, 从而能够合成地面难以制备的单相高性能材料。Yu 等开展了大量实验, 研究重力对 BiFeO_3 熔体凝固过程中的影响, 分析了 BiFeO_3 在 Pt 坩埚中以不同降温速度凝固和落管中凝固的实验结果^[38]。不同重力水平下获得的 BiFeO_3 外形和显微组织形貌完全不同, Pt 坩埚凝固的样品发生了相分离, 而落管实验的样品没有观察到 Fe_2O_3 和 Bi_2O_3 的相分离组织, 从而证明微重力可以抑制密度不同引起的浮力对流, 能够制备组份均匀的高性能材料。

图 5 显示了 BiFeO_3 在搭载探空火箭的静电悬浮炉中进行无容器实验过程中, 样品在释放、加热、熔化、冷却时的位置控制。试样的位置在加热和冷却过程中发生变动, 主要是由于在加热过程中元素的蒸发, 导致了表面的电荷释放, 位置控制的精度降低。但最终样品还是在电场控制范围之内, 没有飘移出电场控制场。利用红外测温仪测得的加热温度略低于 1353 K , 位于 Fe_2O_3 和液相共存区。图 6 的断面光学显微组织、成份分布和微



图 5 BiFeO_3 在微重力条件下合成^[39]

Fig. 5 BiFeO_3 fabricating under microgravity^[39]

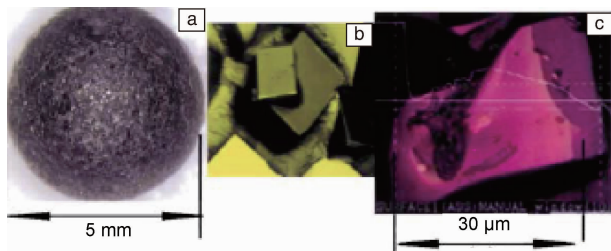


图 6 微重力下凝固试样形貌 (a), 试样表面的立方相的 Fe_2O_3 晶体 (b) 和 (c)^[7]

Fig. 6 Morphology of the sample solidified in the microgravity experiment (a), and the cubic-like Fe_2O_3 crystals observed on the sample surface (b) and (c)^[7]

结构照片, 显示了空间微重力状况下凝固形成的两相共存的组织和地面上的凝固组织截然不同, 形成一种特殊的均匀致密显微组织。进一步利用高分辨率透射电镜分析, 发现其微观组织中有尺寸在 10 nm 的微晶分布在玻璃态基体上 (图 7)。这种特殊的纳米晶体组织导致了其特殊的磁性, 在低温下观察到了电子玻璃态磁性转变, 这一现象, 最近在 BiFeO_3 的单晶体中也得到了验证^[7]。

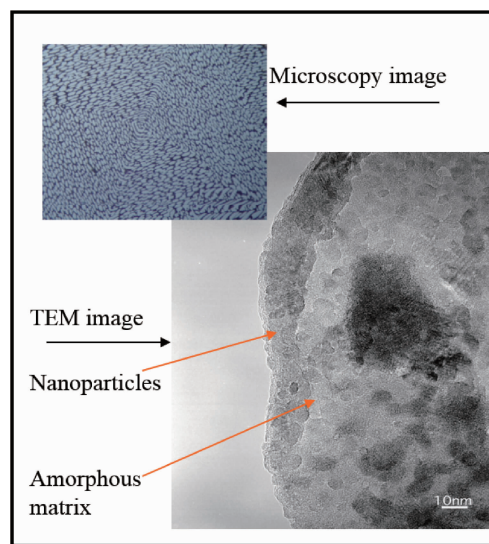


图 7 微重力条件下合成的 BiFeO_3 微观结构^[39]

Fig. 7 Microstructure of BiFeO_3 solidified in microgravity^[39]

3.2 BaTiO_3 单晶体的地面静电悬浮制备

BaTiO_3 是目前商业电子领域中最优异的介电材料, 具有良好的铁电、压电、热敏和绝缘等综合性能, 在电子学、热学、光学等领域有大规模的应用。 BaTiO_3 具有 5 种晶体结构, 目前研究主要集中在具有高介电常数的钙钛矿结构的 p- BaTiO_3 , 关于低介电常数的六方体 h- BaTiO_3 报道较少。h- BaTiO_3 是一种亚稳相, 通常在 1703 K 稳定存在。Yu 等利用无容器技术成功制备出了 h- BaTiO_3 单晶。其制备过程为, 首先将 BaTiO_3 粉体在 200 MPa 下压致密, 坯体在 1573 K 下高温烧结后, 通过气悬浮技术制备出直径约 2 mm 的球形样品。然后在静电悬浮炉中利用 CO_2 激光器将悬浮样品加热到 1897 K , 保温几分钟后以 300 K/s 速度降温到室温, 最终获得半透明蓝色球体^[40]。图 8 是静电悬浮制备的 h- BaTiO_3 样品的光学照片和劳厄衍射斑点。电子探针显微分析表明样品的组份符合 $\text{BaTiO}_{2.84}$, 表明较快速度降温时, 氧元素缺失严重, 导致样品显蓝色和晶胞参数增大。光学显微镜下没有观察到晶界, X 射线劳厄衍射结果证实其为单晶, 生长方向为 (001)。

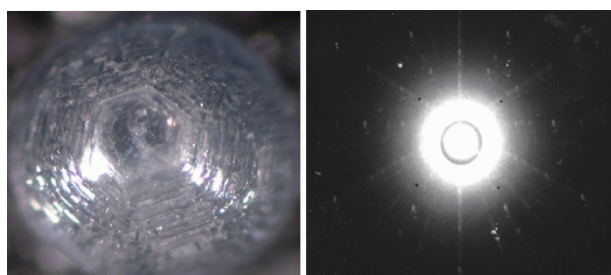


图 8 静电悬浮制备的 h-BaTiO₃ 球状单晶的光学照片以及 (001) 晶面的劳厄衍射斑点^[40]

Fig. 8 Optical photograph and Laue diffraction spots of (001) crystal plane of h-BaTiO₃ fabricated by the electromagnetic levitator furnace^[40]

h-BaTiO₃ 单晶的无容器生长过程有别于传统的晶体生长方法，即熔体和器壁无任何接触，籽晶是通过控制熔体温度自发形成。通过对无容器技术制备单晶生长过程研究，可以丰富和完善晶体生长理论^[41]。图 9 是 h-BaTiO₃ 单晶生长过程的 CCD 图像。熔体开始降温时，可以在熔体的底部首先观察到籽晶形成区域（黑色区域），随着温度的下降，籽晶不断长大，黑色的区域逐渐变大，0.8 s 后整个熔体区域都变成黑色，晶体生长完成。此观察证实了无容器单晶制备过程中籽晶由熔体提供。

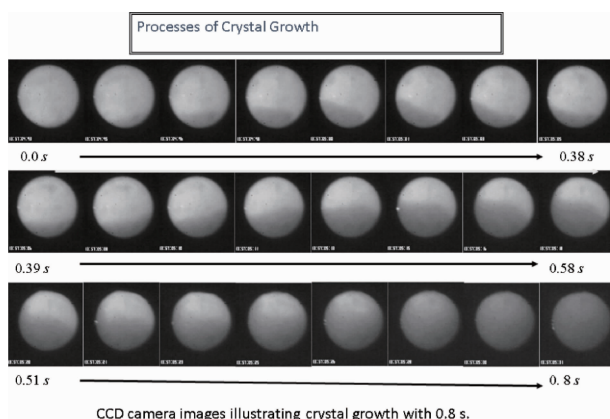


图 9 无容器技术制备的 h-BaTiO₃ 晶体生长时长 0.8 s 内的 CCD 图像^[41]

Fig. 9 CCD camera images illustrating containerless processed h-BaTiO₃ crystal growth within 0.8 s^[41]

室温下的介电常数测试表明（图 10），无容器技术制备的这种含有氧缺陷的 h-BaTiO₃ 介电常数超过 10⁵，巨介电常数主要由缺陷构成的界面 Maxwell-Wagner 效应引起。h-BaTiO₃ 的巨介电常数使其在研制超大容量的存储器方面显示了非常广阔的应用前景。

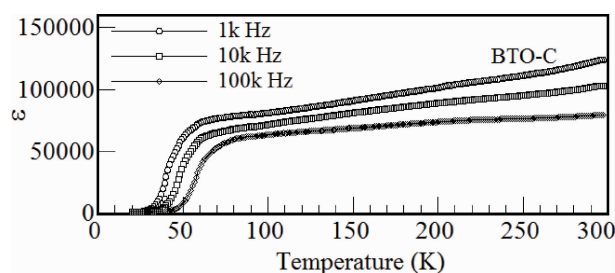


图 10 无容器技术制备的 h-BaTiO₃ 的介电常数和温度关系^[41]

Fig. 10 Dielectric constant ε as a temperature function of samples of containerless processed h-BaTiO₃^[41]

3.3 静电悬浮在热物性参数测量中的应用

热物性参数是指材料在热学过程中所表现出来的反映各种热力学特性的参数总称，系统地反映了材料的载热能力和热输运能力，包括密度、比热、粘度、熔点、定压热熔、表面张力等^[42]。热物性参数的传统测量方法是采用坩埚热电偶接触式测量，会存在坩埚污染、温区分布不均匀等问题^[43]。无容器技术为高温熔体和深过冷熔体的热物性参数测量提供了良好的技术手段，消除了普通测试方法中的测试误差，防止了坩埚器壁的杂质混入，可以对深过冷熔体进行直接测量，并且由于降低了过冷熔体中由固-液共存相所导致的测试误差，从而大大提高了测试精度。测试过程不需要坩埚承载熔体，从而可以实现超高温材料的热物性参数测试。

静电悬浮炉中，高速相机实时观察悬浮样品，从而获取整个实验过程中样品的半径变化，通过图像解析和处理得到半径数值，结合红外测温仪的温度数值，可得出相应温度下的样品体积，根据公式(1)可获得密度数值：

$$\rho = m/v = 3m/(4\pi r^3) \quad (1)$$

Yu 等利用静电悬浮炉研究了 BaTiO₃ 固态和液态下的密度随温度变化规律。图 11 是固态 BaTiO₃ 在 1220 ~ 1893 K 以及液态 BaTiO₃ 在 1300 ~ 2025 K 的密度变化，其中固态的密度变化通过线性拟合得出如式(2)函数关系^[41]：

$$\rho_s(T) = 5.04 \times 10^3 - 0.21(T - T_m) \text{ (kg} \cdot \text{m}^{-3}) \text{ (1220 ~ 1893 K)} \quad (2)$$

其中 $T_m = 1893 \text{ K}$ ，体积变化 $V_s(T)$ 和 V_m 的关系可以通过式(2)得出：

$$V_s(T)/V_m = 1 + 4.2 \times 10^{-5}(T - T_m) \quad (3)$$

液态的密度变化通过线性拟合得出如式(4)函数关系：

$$\rho_l(T) = 4.04 \times 10^3 - 0.34(T - T_m) \text{ (kg} \cdot \text{m}^{-3}) \text{ (1300 ~ 2025 K)} \quad (4)$$

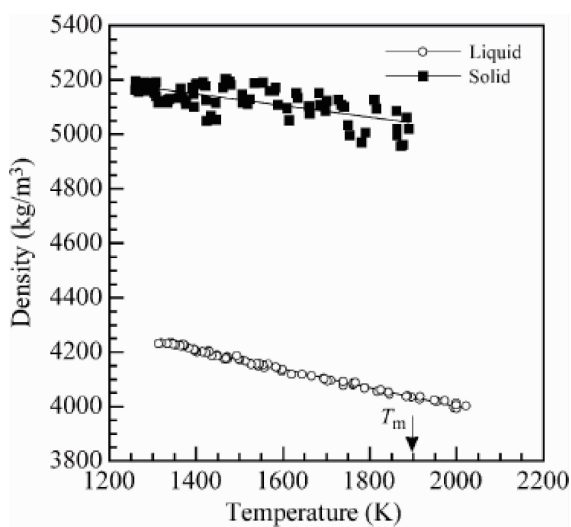


图 11 通过静电悬浮技术测量的 BaTiO_3 的高温固体、液体、深过冷态的密度^[41]

Fig. 11 Density of high-temperature solid and undercooled BaTiO_3 versus temperature measured by containerless technology^[41]

$$V_L(T)/V_m = 1 + 8.4 \times 10^{-5} (T - T_m) \quad (5)$$

通过上述公式可以计算出 BaTiO_3 室温下的密度是 $5376 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, 阿基米德法测量的密度为 $5.2 \sim 5.4 \text{ g/cm}^3$, Lee 等报道液态 BaTiO_3 的密度变化范围是 $4.6 \sim 4.2 \text{ g/cm}^3$, 固态 BaTiO_3 密度为 $5.1 \sim 4.9 \text{ g/cm}^3$, 测试结果较一致^[44]。

静电悬浮是利用液滴振动法测量材料的表面张力。通过在高压电极上叠加输入频率 ω_c 的正弦振荡信号, 使样品产生振荡, 当振荡频率与样品特征振荡频率相一致时, 由瑞利方程可得到样品的表面张力^[45]:

$$\gamma = \frac{1}{8} \rho r_0^3 \omega_c^2 \quad (6)$$

其中, r_0 为样品半径, ρ 为熔体密度, Y 为总体修正系数。表面张力的测量依赖于样品半径及密度, 实时图像处理技术能得到半径随温度变化关系, 进而得到表面张力随温度

的变化关系。Ishikawa 等利用静电悬浮炉测量了高熔点金属单质 Zr、Nb、Ru、Rh、Hf、Ir 表面张力^[46]。

静电悬浮测量粘度的方法和表面张力一样, 也是对悬浮样品施加一个特征振荡频率 ω_c 的正弦电压激励, 使熔体产生连续变形, 撤去电压, 由光电探测器记录振荡得到信号衰减时间 τ 。将衰减时间 τ 带入公式(7)即可得到粘度数值^[47]:

$$\eta = \frac{\rho r_0^2}{5\tau} \quad (7)$$

其中, r_0 为样品半径, ρ 为熔体密度。Ishikawa 等利用静电悬浮技术同样也测量了大量高熔点金属单质的粘度随温度的变化规律^[46]。

4 气体悬浮技术的应用

4.1 BaTi_2O_5 亚稳结构调控和性能研究

BaTi_2O_5 由于不含有任何的网形成体, 如 SiO_2 、 B_2O_3 等, 常规的玻璃制备方法很难将其制备成玻璃。无容器由于消除了容壁的异质形核, 能够获得深过冷熔体, 从而能够制备出常规方法无法获得的新型块体玻璃。Yu 等利用空气悬浮技术, 成功制备出了 BaTi_2O_5 玻璃球, 研究表明其具有优异的光电性能^[8]。

稀土掺杂后, 利用空气悬浮技术仍然可以将 BaTi_2O_5 制备成玻璃, 并随着稀土种类的改变而呈现不同的颜色(图 12a)。新的结构很可能对应着新的性能, 光学测试表明, 未掺杂的 BaTi_2O_5 玻璃折射率高于 2.0, 随着镧元素掺杂量的提高, 折射率由 2.1 提升到 2.3(图 12b), 远大于普通的硅酸盐和硼酸盐玻璃。传统的高折射率玻璃大部分含有氧化铅, 对于环境保护和人体健康不利。因此, 利用气悬浮技术制备的高折射光学玻璃替代传统的光学材料, 在光学镜头、高密度光学存储、回归反射器件方面有潜在的应用。值得一提的是, 鉴于无容器技术的独特优势, 有望发现和开发出更多新型高折射率材料体系, 并得到推广和应用。

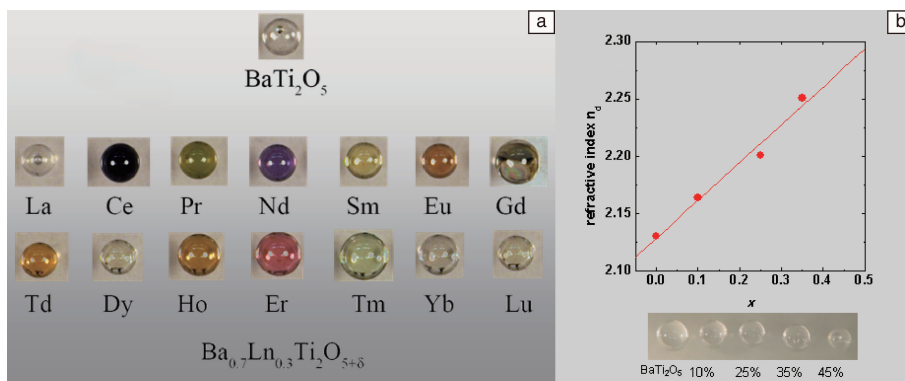


图 12 掺杂稀土的 BaTi_2O_5 玻璃(a), BaTi_2O_5 折射率随着镧掺杂量增大的变化趋势(b)

Fig. 12 Photo of BaTi_2O_5 glasses doped with rare-earth ions(a), refractive index of BaTi_2O_5 varying with doping of Lu(b)

玻璃体的热性能如图 13 所示, 960 K 对应玻璃转变温度, 位于 1001, 1038 和 1150 K 的 3 个放热峰, 分别对应 α 、 β 和 γ 相的析出, 其中 α 和 β 为新型亚稳相, γ 为稳定相, 表明利用无容器技术可以制备出具有新型结构和物性的亚稳相。BaTi₂O₅ 玻璃的室温下的介电常数 ε 数值小于 100, 介电损耗 $\tan \sigma$ 小于 0.01; 随着温度提高, 100 Hz 下样品的 ε 数值从 10^2 变到了 10^6 , 当玻璃相中析出 α 相时, ε 数值从 10^6 快速升到 1.5×10^7 。随着 α 相转变成 β 相, ε 下降到 1×10^7 , 此变化在 20 s 完成, 在介电常数曲线上形成一个尖峰, 证明 α 相是具有巨介电常数的新亚稳相^[8]。

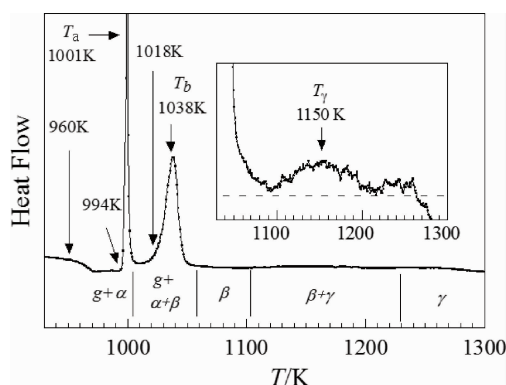


图 13 BaTi₂O₅ 玻璃的 DSC 曲线^[8]

Fig. 13 DSC curve of BaTi₂O₅ glass, showing the glass phase transition and three successive phase transitions^[8]

Yu 等对 BaTi₂O₅ 玻璃进行了中子和 X 射线衍射分析, 并通过反蒙特卡罗(RMC)模拟仿真, 证明了玻璃体结构中存在五配位的 TiO₅ 结构(图 14)^[9]。Ti-O₅ 的多面体连接方式是由共角、边和共面相互关联, 其中共角 65%、共边 32%、共面 3%。

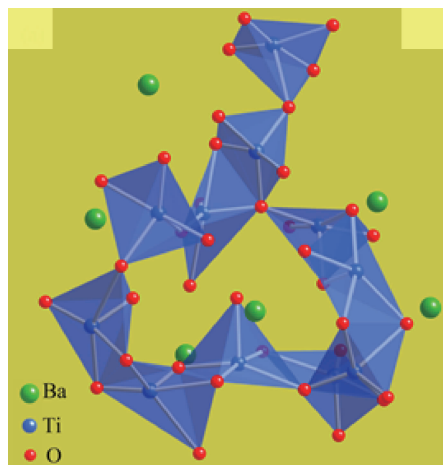


图 14 TiO₅ 多面体通过共角、边和共面相互关联^[9]

Fig. 14 TiO₅ polyhedral linked by edge-sharing, corner-sharing and face-sharing^[9]

4.2 Y₃Al₅O₁₂(YAG) 亚稳相光纤的制备

镧系或过渡族元素掺杂的光纤在通讯领域有大规模应用。目前, 大部分的光纤激光器都是铒或钕掺杂的硅酸盐玻璃, 因其在 4 μm 以上波长有很强的吸收而限制了其在红外波长的应用。一些氧化物在红外波段具有很高的透过率, 因此这些氧化物做成的玻璃光纤会在红外波段具有广泛的应用前景。但是, 不含有二氧化硅的氧化物熔体的粘度低, 拉丝过程容易析晶且易断, 熔点高, 很难找到合适的熔炼坩埚。

YAG 是一种综合性能优异的激光基质材料, 具有热导率高、化学性能稳定等优点, 以单晶和透明陶瓷的形式, 在高功率激光器、光通讯等领域广泛应用。YAG 熔点高, 熔体粘度低, 普通的光纤技术很难制备非晶 YAG 光纤。无容器技术可以获得深过冷的熔体, 能够制备常规方法制备不出的亚稳材料。Weber 等通过气悬浮和玻璃拉丝技术相结合, 成功开发出了制备非晶氧化物光纤的气悬浮装置, 实验装置如图 15 所示, 试样通过气体在中空的圆锥形喷嘴中悬浮, CO₂ 激光器加热熔化, 光学测温仪测量熔体温度, 通过在特定的温度引入一个直径 100 μm 的针来达到拉丝目的^[48]。利用此装置成功制备出 YAG、Al₂O₃:SiO₂、Mg₂SiO₄、CaAl₂O₄、LaAlO₃ 等玻璃光纤, 该方法扩大了玻璃光纤的种类, 为开发新型的激光装置奠定了基础, 随着技术的进一步提升, 新型的氧化物非晶光纤在光纤通讯、光纤激光器等领域将会有重要应用。

4.3 熔体结构的分析

通过 X 射线、同步辐射、中子等射线入射到悬浮的熔体, 产生相互作用, 后端通过特定的接收器收集信号, 结合傅里叶变换得到熔体的分布函数, 可以分析熔体向亚稳态的转变机理, 进一步计算出键长和配位数等参数^[49-53]。

Kohara 等用气体悬浮技术合成了具有不充足网络形成体的 Mg₂SiO₄ 玻璃, 结合中子、X 射线、拉曼光谱对其结构进行了表征, 研究表明 Mg-O 多面体充当网络形成体, Mg 离子同时具有很高的配位数, 离子基团间的相互作用降低了 Mg₂SiO₄ 熔体的粘度, 这些亚稳材料的研究为探索行星间亚稳材料的形成机理指明了方向^[53]。Navrotsky 等用气体悬浮技术研究了核反应应用的原料 UO₂ 熔体性能, 结晶的 UO₂ 具有和氧化铈以及氧化钍一样的萤石结构, 温度接近熔点时, UO₂ 内部结构发生扭曲引起较高的离子导电性和热熔。随着温度的升高, U-O 键之间的距离增加, 熔化过程 U 的配位数大约减少了 16%, 且熔体主要是由不相连的 UO₇ 和 UO₆ 多面体组成^[54]。Skinner 等利用气体悬浮技术结合同步 X 射线衍射对 UO₂ 熔体进行了详细的结构表征, UO₂ 在高温时, O²⁻ 亚晶格

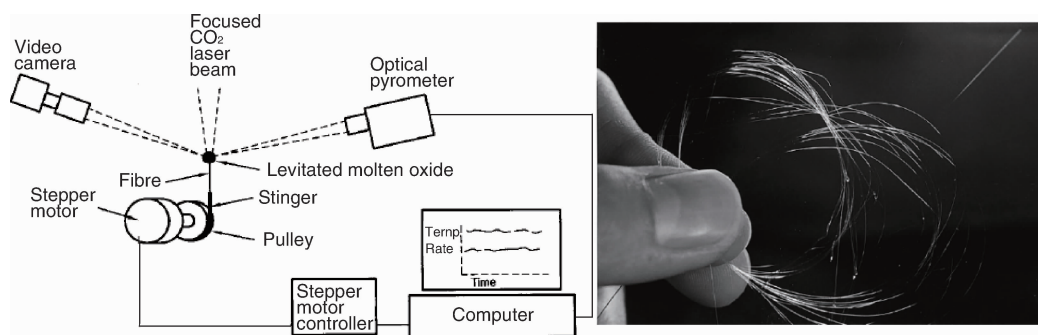


图 15 气体悬浮技术制备非晶氧化物光纤的装置示意图以及制备的 YAG 非晶光纤^[48]

Fig. 15 Diagram of the apparatus used to make fibers from levitated drops of the undercooled molten oxides and the YAG glass fiber^[48]

产生扭曲, U^{4+} 亚晶格受影响较少, 此时 r_{UO} 和 r_{UU} 分别为 $2.22 \pm 0.01 \text{ \AA}$ 和 $3.88 \pm 0.10 \text{ \AA}$, 分子动力学模拟得到同样的结论^[55]。这些研究结果对理解 UO_2 熔化以及熔体如何和容器反应有重要的意义。

5 结 语

无容器技术由于抑制异质形核、获得深过冷和实现快速凝固, 是制备新型功能材料的超常手段; 在新型发光材料、超高折射率光学材料、巨介电常数铁电材料等新材料研发领域获得了显著的科学成果。另外, 由于不受容器的器壁和熔点的影响, 在超高温熔体热物性的测量领域也具有独特的优势, 对于核电站的高温材料的热物性的测试获得了越来越多应用需求。

目前航天先进国家采用的无容器材料科学研究的战略方针为: 在空间站上利用无容器技术进行高精度热物性测试, 地面上通过无容器技术和同步辐射 X 射线和中子衍射大型科学装置进行精细熔体结构测试, 结合大型计算机的数值模拟计算来揭示过冷熔体的凝固机理, 为设计新型功能材料提供工艺和理论依据。

国际空间站的无容器实验装置已经开始服役, 2022 年前后完成的我国空间站的无容器材料实验柜的初步设计方案也已基本完成, 中国的同步衍射和中子衍射大型科学装置的数量和水平正在不断地提高。无容器技术和空间微重力技术、高能量结构分析技术和超级计算机仿真技术相结合, 为我国新材料的研发和新材料的设计理论的探索提供了崭新的科学平台。

参考文献 References

[1] Ai Fei, Liu Yan, Zhou Yanfei, et al. *Journal of Japanese Society Microgravity Apply* [J], 2007 (24): 23–25.
[2] Zhou Yanfei(周燕飞), Tang Lian'an(唐连安), Ai Fei(艾飞), et al. *Journal of Inorganic Materials*(无机材料学报)[J], 2003, 18 (1): 211–214.

[3] Happe R A, Topol L E. *Journal of the Electrochemical Society* [J], 1975 (122): C259.
[4] Herlach D M. *Annual Review of Materials Science* [J], 1991 (21): 23–44.
[5] Xu Yingfan, Wang Wenhui. *Journal of Materials Science* [J], 1991, 26(6): 1677–1682.
[6] Han X J, Wei B. *Metallurgical and Materials Transactions A* [J], 2002, 33 (4): 1221–1228.
[7] Yu J D, Koshikawa N, Arai Y, et al. *Journal of Crystal Growth* [J], 2001, 231 (4): 568–576.
[8] Yu J D, Arai Y, Masaki T, et al. *Chemistry of Materials* [J], 2006, 18(8): 2169–2173.
[9] Yu J D, Kohara S, Itoh K, et al. *Chemistry of Materials* [J], 2009, 21(2): 259–263.
[10] Arai Y, Itoh K, Kohara S. *Journal of Applied Physics* [J], 2008, 103 (9): 094901–094905.
[11] Kaneko M, Yu J D, Masuno A. *Journal of the American Ceramic Society* [J], 2012, 95 (1): 79–81.
[12] Song Y C, Li J Q, Qiu R Y, et al. *Rare Metal Materials and Engineering* [J], 2013, 42(1A): 115–118.
[13] Ma X G, Li J Q, Peng Z J, et al. *Rare Metal Materials and Engineering* [J], 2015 (44): 60–64.
[14] Zhang M H, Liu Y, Yu H M, et al. *Optical Materials Express* [J], 2015, 5(4): 676–683.
[15] Zhang M H, Wen H Q, Yu H M, et al. *Journal of Alloy Compound* [J], 2016(672): 7–12.
[16] Pan X H, Yu J D, Liu Y, et al. *Journal of Alloy Compound* [J], 2011, 509 (27): 7504–7507.
[17] Pan X H, Yu J F, Liu Y, et al. *Journal of Luminescence* [J], 2012, 132 (4): 1025–1029.
[18] Millot F, Rifflet J, Wille G, et al. *Journal of the American Ceramic Society* [J], 2002, 85 (1): 187–192.
[19] Arai Y, Aoyama T, Yoda S. *Review of Scientific Instruments* [J], 2004 (75): 2262–2265.
[20] Sakai I, Murai K, Jiang L, et al. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* [J], 2005 (144–147): 1011–1013.
[21] Rhim W K, Chung S K, Barber D, et al. *Review of Scientific Instru-*

- ments [J], 1993, 64 (10): 2961–2970.
- [22] Notthoff C, Franz H, Hanfland M, *et al.* *Review of Scientific Instruments* [J], 2000, 71 (10): 3791–3796.
- [23] Xie W J, Cao C D, Lu Y J, *et al.* *Physical Review E* [J], 2002, 66 (6): 061601–061610.
- [24] Xie W J, Wei B B. *Chinese Physical Letter* [J], 2001, 18 (1): 68–70.
- [25] Nordine P C, Atkins R M. *Review of Scientific Instruments* [J], 1982, 53 (9): 1456–1464.
- [26] Paradis P F, Babin F, Gagne J M. *Review of Scientific Instruments* [J], 1996, 67 (1): 262–270.
- [27] Paradis P F, Ishikawa T, Lee G W, *et al.* *Materials Science Engineering R* [J], 2014 (76): 1–53.
- [28] Ishikawa T, Paradis P F, Yoda S. *Review of Scientific Instruments* [J], 2001, 72 (5): 2490–2495.
- [29] Paradis P F, Ishikawa T, Yoda S. *Journal of Applied Physics* [J], 2005, 26 (4): 1031–1049.
- [30] Kim T H, Gangopadhyay A K, Xing L Q, *et al.* *Applied Physics Letters* [J], 2005, 87 (25): 251924.
- [31] Paradis P F, Ishikawa T, Lee G W, *et al.* *Materials Science and Engineering: R: Reports* [J], 2014 (76): 1–53.
- [32] Hu L, Wang H, Xie W, *et al.* *Science China Physics, Mechanics and Astronomy* [J], 2010, 53 (8): 1438–1444.
- [33] Hu L, Wang H, Li L, *et al.* *Science China Technological Sciences* [J], 2013, 56 (1): 53–59.
- [34] Yu Jianding(余建定), Mao Zhaozhao(毛召召), Duan Jiao(段蛟). China, CN106268568A [P]. 2017–01–04.
- [35] Zhu Yuying(朱玉英), Li Qiang(李强), He Yunhua(何云华), *et al.* *Materials Review(材料导报)*, 2009, 23(7): 78–81.
- [36] Yoda S, Koshikawa N, Nakamura T, *et al.* *J Jpn Soc Microgravity Appl*[J], 2000, 17: 76–86.
- [37] Mukherjee J L, Wang F F Y. *Journal of the American Ceramic Society* [J], 1971, 54 (1): 31–34.
- [38] Yu J D, Arai Y, Koshikawa N, *et al.* Containerless solidification of BiFeO_3 oxide under microgravity [C] // USA: *SPIE's 44th Annual Meeting*, 1999: 226–233.
- [39] Yoda S, Yu J D, Kumar M V. *Applied Physics Letters* [J], 2012, 100 (10): 1441–1443.
- [40] Yu J D, Paradis P F, Ishikawa T, *et al.* *Chemistry of Materials* [J], 2004, 16 (21): 3973–3975.
- [41] Yu J D, Ishikawa T, Paradis P F. *Journal of Crystal Growth* [J], 2006, 292 (2): 480–484.
- [42] Chen Liaozen(陈廖曾), Fu Zhiyong(付志勇), Deng Lijuan(邓丽娟), *et al.* *China Measurement & Testing Technology(中国测试)* [J], 2010, 6 (5): 5–8.
- [43] Langstaff D, Gunn M, Greaves G N, *et al.* *Review of Scientific Instruments* [J], 2013, 84 (1): 573.
- [44] Lee K J, Lee C H, Lee G W, *et al.* *Thermochimica Acta* [J], 2012, 542 (16): 37–41.
- [45] Feng J Q, Beard K V. *Series A: Mathematical and Physical Sciences* [J], 1990, 430 (1878): 133–150.
- [46] Ishikawa T, Paradis P F. *Measurement Science & Technology* [J], 2009, 16 (2): 443–451.
- [47] Ishikawa T, Paradis P F, Itami T, *et al.* *Journal of Chemical Physics* [J], 2003, 118 (17): 7912–7920.
- [48] Weber J K R, Felten J J, Cho B, *et al.* *Nature* [J], 1998, 393 (6687): 769–771.
- [49] Benmore C J, Weber J K R, Sampath S, *et al.* *Journal of Physics: Condensed Matter* [J], 2003, 15 (31): S2413.
- [50] Shankar K, David L P. *Journal of Physics: Condensed Matter* [J], 2000, 12 (12): R145–R176.
- [51] Weber J K R, Benmore C J, Jennings G, *et al.* *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research* [J], 2010, 624 (3): 728–730.
- [52] Hennet L, Cristiglio V, Kozaily J, *et al.* *The European Physical Journal Special Topics* [J], 2010, 624 (3): 728–730.
- [53] Kohara S, Suzuya K, Takeuchi K, *et al.* *Science* [J], 2004, 303 (5664): 1649–1652.
- [54] Navrotsky A. *Nuclear Materials Science* [J], 2014, 346 (6212): 916–917.
- [55] Skinner L B, Benmore C J, Weber J K R, *et al.* *Science* [J], 2014, 346 (6212): 984–987.

(编辑 惠琼)