

热压烧结法制备大尺寸 $\text{La}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$ 非晶材料的研究

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

(1. 河北工业大学 材料科学与工程学院, 天津 300130; 2. 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; 3. 中国科学院 理化技术研究所, 北京 100190)

摘要: $\text{La}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 非晶氧化物是一种具有优异光学性能的材料, 有着广泛的应用前景, 但其非晶形成能力较差, 通过无容器凝固制备的材料尺寸通常在 10 mm 以下。为了获得大尺寸 $\text{La}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 非晶氧化物材料, 本研究在 $\text{La}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 氧化物体系中加入少量 SiO_2 。先通过气动悬浮技术制备非晶粉末, 然后用真空热压烧结的方式制备出了高致密度的大块 $\text{La}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$ 材料, 并用 XRD、SEM 等技术手段进行表征。结果表明: SiO_2 可以提高 $\text{La}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 体系的非晶形成能力, 通过气动悬浮技术获得的原料粉末呈完全非晶态, 通过热压烧结方式获得的块体材料高度致密, 仅存在少量的气孔。烧结样品有微弱的晶化, 晶化是其无法完全致密的一个重要原因。通过研究烧结曲线, 分析了 $\text{La}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$ 非晶粉末的烧结机制。烧结的 $\text{La}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$ 材料在可见光区域的折射率大于 2.2, 具有优异的光学性能。

关键词: 非晶氧化物; 气动悬浮; 热压烧结; 大尺寸; 致密

中图分类号: TQ171 文献标识码: A

Large-sized $\text{La}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$ Amorphous Oxide Fabricated by Hot Press Sintering

LI Ren-Yi^{1,2}, LI Xiao-Yu², LI Jian-Qiang², ZHAO Jian-Ling¹, MA Xiao-Guang², HE Gang³, LI Jiang-Tao³

(1. School of Materials Science and Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China; 2. 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; 3. Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

Abstract: $\text{La}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ amorphous oxide has prospective applications because of its remarkable optical properties. However, due to its poor glass-forming abilities, it is difficult to prepare this material in a traditional way. The containerless solidification method can overcome this shortcoming, but the formed material size is generally restricted to be less than 10 mm. In order to obtain large-sized $\text{La}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ amorphous oxide, a small amount of SiO_2 was added to the $\text{La}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ oxide system to form the amorphous oxide powders by aerodynamic levitation furnace. Subsequently, the high-density $\text{La}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$ materials were fabricated by vacuum hot press sintering. Compositions and microstructure properties were systematically studied by XRD and SEM. The results showed that SiO_2 could improve the glass-forming ability of $\text{La}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$. The raw powders made by aerodynamic levitation furnace were completely non-crystal, while the sintered samples had weak crystallization, which affected fully densification of sintered samples. There was a small amount of porosity in the high-density product made by vacuum hot press sintering. In addition,

收稿日期: 2016-11-08; 收到修改稿日期: 2016-12-23

基金项目: 国家自然科学基金(51674232, 51471158, 51432004); 北京市自然科学基金(2152032, 2131006)

National Natural Science Foundation of China (51674232, 51471158, 51432004); Beijing Natural Science Foundation (2152032, 2131006)

作者简介: 李仁意(1992-), 男, 硕士研究生. E-mail: ryli@ipe.ac.cn

通讯作者: 李建强, 研究员. E-mail: jqli@ipe.ac.cn; 赵建玲, 教授. E-mail: zhaojl@hebut.edu.cn

sintering densification mechanism of the $\text{La}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$ amorphous powders was analyzed. Finally, the optical property of hot pressed $\text{La}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$ material was investigated. It is found that $\text{La}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$ material still keeps high refractive index of above 2.2 in the visible light region. Small amount addition of SiO_2 species improves the glass-forming abilities, yet decreases the refractive index slightly.

Key words: amorphous oxide; aerodynamic levitation; hot-press sintering; large-size; densification

近些年来,随着材料制备技术的进步,制备出了一类低非晶形成能力的非晶氧化物,主要有 Al_2O_3 基^[1-3]、 TiO_2 基^[4-6]、 Nb_2O_5 基^[7-9]、 WO_3 基^[10]等二元非晶体系,它们通常具有优异的性能,比如高折射率和高介电常数等。但是这类新型非晶氧化物含有少量的或者不含传统玻璃网络形成体,非晶形成能力较低,通过传统的熔融冷却法难以制备。目前,这类非晶氧化物可以采用无容器凝固方法制备,尤其是基于气动悬浮和激光加热熔化的无容器凝固技术,但是通过该技术制备的样品多为毫米级的球形玻璃,进一步放大尺寸十分困难^[11-13],尺寸约束严重限制了这类材料的应用。

固态非晶物质加热到过冷液相区($\Delta T_x = T_x - T_g$, 其中, T_g 表示玻璃转变温度, T_x 表示晶化温度)内会发生软化流动,利用这一现象,在过冷液相区内对非晶态颗粒施加一定压力获得高致密度的块体非晶材料。2004 年,美国 3M 公司 Rosenflanz 等^[14]利用该方式制备出了 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Re}_2\text{O}_3$ (La、Y、Gd)块体非晶材料。中国科学院理化技术研究所李江涛团队^[15-17]随后也采用该方法制备出 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 等体系的大块透明非晶,其直径可达 20 mm。但对于大块 TiO_2 基非晶氧化物体系的制备还未见报道。与 Al_2O_3 基非晶相比, TiO_2 基非晶的烧结更加困难,主要表现在: (1) 动力学窗口 ΔT_x (过冷液相区)更窄,而且非晶稳定性差,一旦发生析晶,形核和生长的速度更快; (2) 与 Al_2O_3 基非晶相比,在动力学窗口内的超塑性变形能力较弱。因此,在烧结过程中需要更精细地协调温度和压力等参数,以确保在致密化的同时避免析晶。

本课题组基于无容器凝固技术制备低非晶形成能力玻璃材料的多年研究,在前期工作中,利用气动悬浮法成功制备 $\text{La}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 系玻璃材料^[6]。本工作在 $\text{La}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 材料中添加少量的 SiO_2 , 提升其非晶形成能力,首先用气动悬浮方法获得完全非晶的玻璃球,再通过非晶热压烧结的方式制备出高致密度的块体材料,成功制备高致密度的块体 $\text{La}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$ 非晶材料,并研究了 $\text{La}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$ 非晶氧化物的超塑性烧结机理。旨在为后续制备完全不含传统玻璃网络形成体的大块 $\text{La}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 非晶材

料提供指导。

1 实验方法

将纯度为 99.99% 的 TiO_2 、 La_2O_3 以及 SiO_2 的原料粉体按摩尔分数 30.8% La_2O_3 -59.2% TiO_2 -10% SiO_2 (缩写为 LTS, 下同)称量,在玛瑙研钵中研磨至均匀后,在 1200℃ 下焙烧 8 h; 取出后将粉体进行二次研磨,冷压成型为 $\phi 20 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$ 的圆片。将圆片切割成质量为 60 mg 的小块。将这些小块放入气动悬浮装置的喷嘴中,先用激光预熔成球状,随后调节气流量使样品悬浮稳定(所用气体为纯度为 99.999% 的氧气),再次施加激光,使其完全熔融,并保持加热融化 0.5 min,以除去熔体的气泡。然后关闭激光,使样品快速凝固成直径约为 3 mm 的玻璃球。

用机械破碎的方式将玻璃球破碎、研磨,并用不锈钢筛子筛选出粒度小于 38 μm (400 目)的粉末。将粉末置于直径为 20 mm 的石墨模具中,放入热压烧结炉内,进行真空热压烧结,以 10 K/min 的速率升温,烧结温度为 860℃ 和 870℃,保温 20~30 min,烧结压力为 60 MPa。用磨抛机将样品表面的石墨层磨掉,得到较规整的圆片形样品。

用 SmartLab 型 X 射线衍射仪(XRD)检测烧结前后样品是否为非晶态,用 NETZSCH-SAT499F3 型差示扫描量热仪(DSC)对烧结原料进行热分析,用 JSM-7610F 型热场发射扫描电子显微镜(SEM)观察烧结后样品的断面形貌。

2 结果与讨论

2.1 烧结原料的热分析以及显微结构

图 1 为利用气动悬浮装置制备的 LTS 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 795℃,初始晶化温度 T_x 为 882℃,玻璃球的过冷液相区宽度 ΔT 为 87℃。未添加 SiO_2 的 30.8% La_2O_3 -69.2% TiO_2 玻璃球的过冷液相区宽度为 62℃。通过对比可知,添加少量 SiO_2 有助于提高材料的过冷液相区宽度,从而提高其非晶形成能力。

图 2 为非晶粉末的 SEM 照片,从中可以看出,

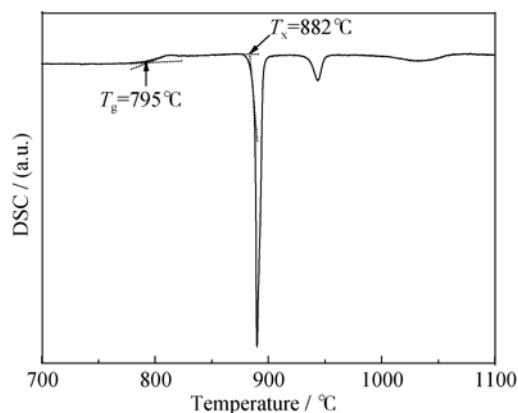
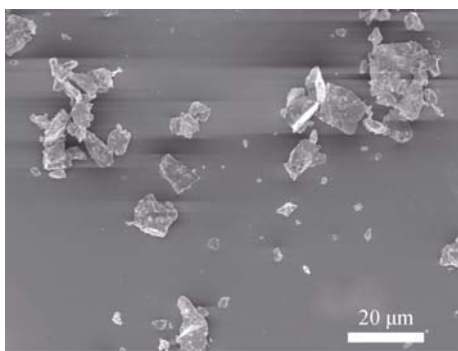
图 1 $\text{La}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$ 玻璃球的 DSC 曲线Fig. 1 DSC curve of $\text{La}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$ glass ball

图 2 非晶粉末的 SEM 照片

Fig. 2 SEM image of amorphous powders

经研磨, 过 $38\ \mu\text{m}$ 筛子筛分之后获得的烧结原料粉末粒度范围在 $1\sim 38\ \mu\text{m}$, 呈不规则颗粒形状。

2.2 大块致密 LTS 非晶氧化物的制备

2.2.1 烧结温度对 LTS 非晶粉末烧结的影响

图 3 是 $60\ \text{MPa}$ 压力下不同温度烧结得到的样品的 XRD 图谱, 由图中可以看出, 由气动悬浮技术制备的原料粉体呈完全非晶态, 避免了原料粉末晶化对热压烧结的影响, 除了微弱的晶化峰, 热压烧结样品具有与非晶原料粉末类似的非晶态特征。

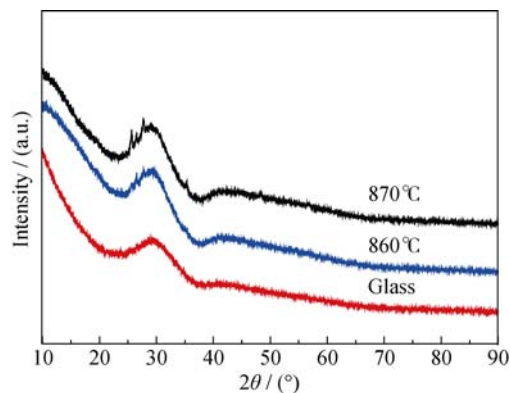


图 3 不同温度烧结样品的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of samples sintered at different temperatures

图 4 是 $60\ \text{MPa}$ 压力下不同温度烧结得到样品的断面 SEM 形貌, 图 4(a)为 860°C 烧结样品的 SEM 断面形貌, 从图中可以看出, 样品断面非常致密, 颗粒发生了变形, 说明在外加压力的作用下, 非晶原料粉末在其过冷液相区内发生软化变形, 从而实现了快速致密化。图 4(b)为样品断面形貌某一区域的局部放大图, 从图中可以看出, 个别区域还是存在微量的孔隙, 孔隙大小不超过 $10\ \mu\text{m}$ 。图 4(c, d) 为 870°C 烧结样品断面不同区域的 SEM 形貌, 样品已经高度致密化, 但在某些区域仍然存在极其少量的孔隙。结合 XRD 图谱来看, 这些孔隙的存在有可能是因为在烧结过程中原料颗粒之间的微量气体无法完全排除, 部分区域出现微弱晶化导致个别颗粒之间无法融合, 从而无法实现完全致密化。虽然样品中仍存在少量的空隙, 但通过非晶热压烧结法可获得致密的块体非晶氧化物材料。结合 XRD 图谱可知, 样品在 860°C 就出现了微弱的晶化, 且温度升高对气孔的减小并没有明显的作用。因此, LTS 非晶粉末热压烧结温度应控制在 860°C 以下。

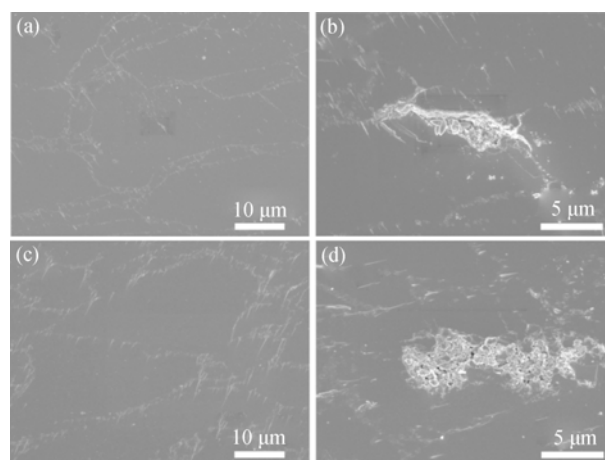


图 4 不同温度烧结样品的断面 SEM 照片

Fig. 4 Fracture SEM images of samples sintered at different temperatures

(a, b) 860°C ; (c, d) 870°C

2.2.2 烧结压力对 LTS 非晶粉末烧结的影响

图 5 是 860°C 在不同烧结压力下样品的收缩曲线, 从收缩曲线上可以看出, 烧结压力从 $30\ \text{MPa}$ 增大至 $90\ \text{MPa}$, 样品完成收缩的时间从 $55\ \text{min}$ 缩减至 $20\ \text{min}$, 烧结压力增大会促使收缩加快, 样品完成收缩时间变短, 可以避免长时间保温带来的晶化的影响。

2.3 LTS 非晶粉末热压烧结机理研究

描述热压烧结致密化的模型大致可以分为两类: 物质流动模型和物质扩散模型。热压烧结温度一般

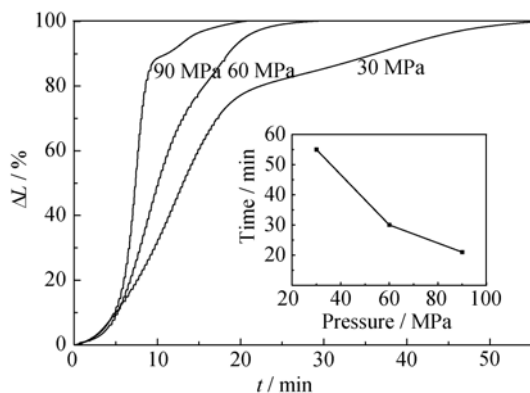


图 5 LTS 非晶粉末在不同烧结压力下的收缩曲线

Fig. 5 Shrinkage curves of LTS amorphous powders sintered at different pressures

The inset shows the dependence of shrinkage time on applied pressure

较低,靠扩散传质是无法实现快速致密化的。而流动传质速率快,可使坯体在较低温度下较快地获得致密的烧结体^[18]。本研究热压烧结的原料是非晶态粉末,其烧结温度更低(低于 1000℃),扩散对烧结致密化的贡献可以忽略。因此,主要分析流动传质对 LTS 非晶粉末致密化的影响规律。

流动传质过程可分为粘性流动和塑性流动。大量研究表明,传统玻璃粉末的烧结是在大量液相的参与下完成的,粘度较低,烧结是以粘性流动为主要传质过程^[19]。施剑林等^[20]认为热压烧结 Na-Beta-Al₂O₃ 的温度比常压烧结温度低,其主要靠塑性流动实现致密化。热压烧结的塑性流动致密化速率公式为:

$$\frac{d\theta}{dt} = \frac{3\gamma}{2\eta r} \left(1 + \frac{Pr}{2\gamma}\right) (1-\theta) \left[1 - \frac{fr}{\sqrt{2} \left(1 + \frac{Pr}{2\gamma}\right)} \ln \frac{1}{1-\theta}\right] \quad (1)$$

式中 θ 为相对密度, t 为烧结时间, P 为外加压力, r 为颗粒半径, η 为粘度, f 为粉末的屈服应力。当烧结温度较高时,粉末的屈服应力减小,使得 $f \ll P$, 若同时忽略粉末的表面张力 γ 的作用,则式(1)可以表示为:

$$\frac{d\theta}{dt} = \frac{3P}{4\eta} (1-\theta) \quad (2)$$

解之,得一级近似:

$$\ln \frac{1}{1-\theta} = \frac{3P}{4\eta} t + C \quad (3)$$

图 6 是通过烧结压力为 60 MPa、保温温度为 860℃的收缩曲线计算出的相对密度 θ 与时间 t 的关系,根据 $\ln[1/(1-\theta)] \sim t$ 曲线斜率,可以将烧结过程分为三个阶段:烧结初期(I)、中期(II)和后期(III),

可以看出,样品在升温阶段就已经开始收缩,而样品的大部分收缩是在保温阶段完成的。图 7 为烧结初期 $\ln[1/(1-\theta)]$ 与时间 t 的关系曲线。梅林等^[21]通过非晶热压烧结制备了大块 Al₂O₃-La₂O₃-ZrO₂(ALZ,下同)玻璃,并研究了 ALZ 非晶粉末的热压烧结机理。本研究烧结初期的曲线和 ALZ 非晶粉末热压烧结初期变化趋势相近,LTS 非晶粉末有可能是通过塑性流动机制来实现初期致密化的。图 8 为 LTS 非晶粉末在烧结中期 $\ln[1/(1-\theta)]$ 与时间 t 的关系曲线,非晶粉末进入烧结中期,粘度 η 保持不变,对该段数据进行线性拟合,可以发现 $\ln[1/(1-\theta)]$ 与时间 t 表现出较好的线性关系,符合塑性流动致密化公式,其斜率 $k=0.13626$ 。因此,可以由式(3)估算出 860℃ 时非晶的粘度 $\eta=3P/4k=1.98 \times 10^{10}$ Pa·s。该值远远大于同温度下硅酸盐玻璃的粘度,这也说明 LTS 非晶粉末的烧结机制并非为粘性流动。据文献报道^[20],在烧结末期,非晶粉末进一步致密化主要是靠扩散来排除闭气孔。

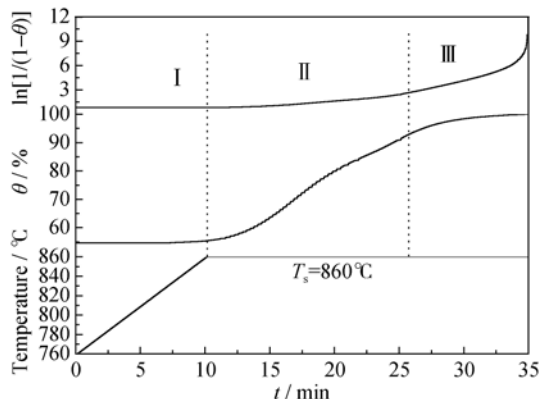


图 6 烧结温度 T_s 、相对密度 θ 及 $\ln[1/(1-\theta)]$ 与烧结时间 t 的关系

Fig. 6 Relationships between sintering temperature T_s , relative density θ and $\ln[1/(1-\theta)]$ and the sintering time t

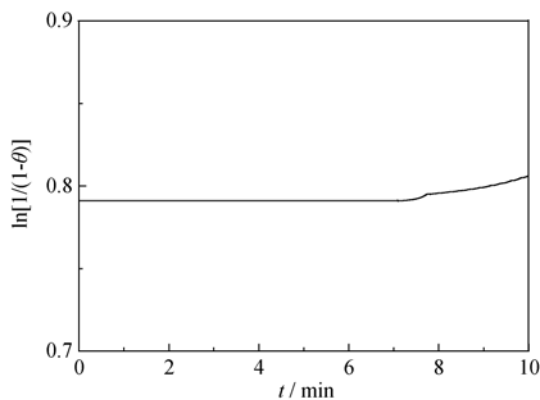
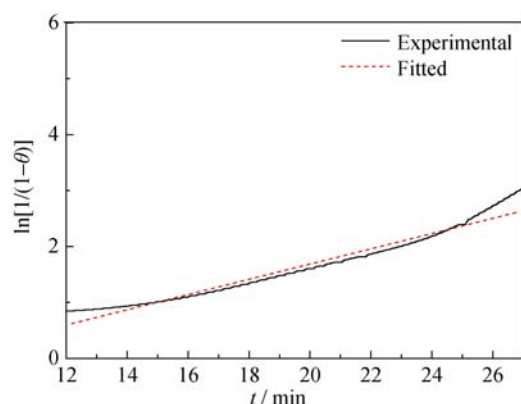


图 7 烧结初期的 $\ln[1/(1-\theta)] \sim t$ 曲线

Fig. 7 $\ln[1/(1-\theta)] \sim t$ curve of initial sintering stage

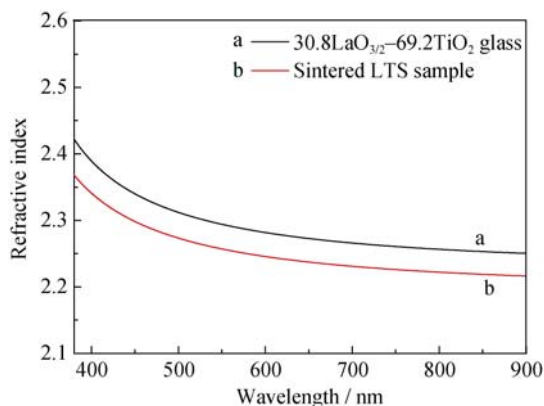
图 8 烧结中期的 $\ln[1/(1-\theta)] \sim t$ 曲线Fig. 8 $\ln[1/(1-\theta)] \sim t$ curve of intermediate sintering stage

2.4 SiO_2 对材料性能的影响

图 9 是 60MPa、860℃ 下烧结的样品与由气动悬浮获得的 $30.8\text{LaO}_{3/2}\text{-}69.2\text{TiO}_2$ 玻璃球的折射率, 从图中可以看出, 添加 SiO_2 会降低材料的折射率, 但是在可见光区域, 折射率仍大于 2.2。由此可见, 添加少量 SiO_2 在促进 LTS 块体非晶材料烧结的同时仍保留优异光学性能。

3 结论

采用无容器凝固方法制备了 $\text{La}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$ 非晶烧结原料, 再用热压烧结获得了较致密的块体非晶材料, 并研究了原料样品的热稳定性、非晶状态, 烧结样品的物相、断面形貌以及烧结过程, 结果表明: 利用无容器凝固-热压烧结的方式可以制备高致密度的 $\text{La}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$ 大块非晶材料, 无容器凝固技术制备的粉末呈完全非晶态, 添加 SiO_2 可以提高组分的非晶稳定性, 提升其玻璃形成能力, 增

图 9 $30.8\text{LaO}_{3/2}\text{-}69.2\text{TiO}_2$ 玻璃球和 60 MPa、860℃ 下烧结样品的折射率Fig. 9 Refractive index curves of $30.8\text{LaO}_{3/2}\text{-}69.2\text{TiO}_2$ glass ball and sample sintered at 60 MPa and 860℃

大烧结压力会加快收缩过程。样品的烧结过程分为初期、中期和末期三个阶段, 大部分的收缩是在保温阶段完成的。由于烧结温度比较低, 样品快速致密化是靠流动传质来实现的, LTS 非晶粉末的热压烧结机制比较符合塑性流动。添加少量 SiO_2 会略微降低材料的折射率, 但 LTS 在可见光区域的折射率大于 2.2, 仍具有优异的光学性能。

参考文献:

- [1] WEBER J K R, FELTEN J J, CHO B, *et al.* Glass fibres of pure and erbium- or neodymium-doped yttria-alumina compositions. *Nature*, 1998, **393**(6687): 769–771.
- [2] NASIKAS N K, SEN S, PAPATHEODOROU G N. Structural nature of polyamorphism in $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ glasses. *Chemistry of Materials*, 2011, **23**(11): 2860–2868.
- [3] WEBER J K R, ABADIE J G, KEY T S, *et al.* Synthesis and optical properties of rare-earth-aluminum oxide glasses. *Journal of the American Ceramic Society*, 2002, **33**(85): 1309–1311.
- [4] MASUNO A, INOUE H, YU J, *et al.* Refractive index dispersion, optical transmittance, and Raman scattering of BaTi_2O_5 glass. *Journal of Applied Physics*, 2010, **108**(6): 063520–1–5.
- [5] ARAI Y, ITOH K, KOHARA S, *et al.* Refractive index calculation using the structural properties of $\text{La}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$ glass. *Journal of Applied Physics*, 2008, **103**(9): 094905–1–6.
- [6] XIANG H, GUAN L, PENG Z, *et al.* Preparation of high refractive index $\text{La}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ glass by aerodynamic levitation technique and effects of Bi_2O_3 substitution on its thermal and optical properties. *Ceramics International*, 2014, **40**(3): 4985–4988.
- [7] MASUNO A, INOUE H, YOSHIMOTO K, *et al.* Thermal and optical properties of $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ high refractive index glasses. *Optical Materials Express*, 2014, **4**(4): 710–718.
- [8] MA X, PENG Z, LI J. Effect of Ta_2O_5 substituting on thermal and optical properties of high refractive index $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ glass system prepared by aerodynamic levitation method. *Journal of the American Ceramic Society*, 2015, **98**(3): 770–773.
- [9] LI J, LI J, LI B, *et al.* An upconversion niobium pentoxide bulk glass codoped with $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ fabricated by aerodynamic levitation method. *Journal of the American Ceramic Society*, 2015, **98**(6): 1865–1869.
- [10] YOSHIMOTO K, MASUNO A, INOUE H, *et al.* Transparent and high refractive index $\text{La}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$ glass prepared using containerless processing. *Journal of the American Ceramic Society*, 2012, **95**(11): 3501–3504.
- [11] MASASHI K, YU J, ATSUNOBU M, *et al.* Glass formation in $\text{LaO}_{3/2}\text{-TiO}_2$ binary system by containerless processing. *Journal of the American Ceramic Society*, 2012, **95**(1): 79–81.
- [12] MASUNO A, INOUE H. High refractive index of $0.30\text{La}_2\text{O}_3\text{-}$

- 0.70Nb₂O₅ glass prepared by containerless processing. *Applied Physics Express*, 2010, **3(10)**: 102601–1–3.
- [13] YODA S, CHO W S, IMAI R. Aerodynamic levitator for large-sized glassy material production. *Review of Scientific Instruments*, 2015, **86(9)**: 2127.
- [14] ROSENFLANZ A, FREY M, ENDRES B, *et al.* Bulk glasses and ultrahard nanoceramics based on alumina and rare-earth oxides. *Nature*, 2004, **430(7001)**: 761–764.
- [15] WANG L, MEI L, HE G, *et al.* Preparation of Ce: YAG glass-ceramics with low SiO₂. *Journal of the American Ceramic Society*, 2011, **94(94)**: 3800–3803.
- [16] MEI L, HE G, WANG L L, *et al.* Fabrication of transparent LaAlO₃/t-ZrO₂ nanoceramics through controlled amorphous crystallization. *Journal of the European Ceramic Society*, 2011, **31(9)**: 1603–1609.
- [17] MEI L, LIU G H, HE G, *et al.* Controlled amorphous crystallization: an easy way to make transparent nanoceramics. *Optical Materials*, 2012, **34(6)**: 981–985.
- [18] 王丽丽. 非晶烧结-控制晶化法制备纳米功能陶瓷及性能研究. 北京: 北京科技大学博士学位论文, 2012.
- [19] LIU SHI-QUAN, XU SHU-HUI, YUAN YI-SONG, *et al.* The sinter of glass powder. *Glass & Enamel*, 1995, **23(5)**: 34–38.
- [20] SHI JIAN-LIN, LIN ZU-XIANG, YANG ZHI-ZHOU. Hot pressed Na-Beta-Alumina II. Densification mechanism of hot pressed Na-Beta-Al₂O₃. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 1987, **15(3)**: 241–247.
- [21] 梅 林. 非晶烧结-晶化法制备纳米结构稀土铝酸盐透明陶瓷. 北京: 中国科学院研究生院博士学位论文, 2011.