

文章编号: 1004-0609(2005)08-1272-06

湿化学法合成 YAG 纳米粉体及透明陶瓷^①

闻 雷¹, 孙旭东², 其 鲁¹, 马伟民³

(1. 北京大学 化学与分子工程学院, 北京 100871;

2. 东北大学 材料与冶金学院, 沈阳 110004; 3. 沈阳大学 机械工程学院, 沈阳 110041)

摘 要: 分别以 AlCl_3 和 YCl_3 的混合溶液为母盐, 碳酸氢铵(AHC)或氨水(AW)为沉淀剂, 采用共沉淀法制备了 YAG 超微粉。AHC 法得到的沉淀物经 900 °C 煅烧 2 h 后, 全部转变为 YAG 相, 没有 YAM 和 YAP 等中间相生成。1 100 °C 煅烧 2 h 后获得的 YAG 粉体分散性好, 一次颗粒尺寸为 80 nm, 具有良好的烧结活性, 使用 0.5% (质量分数) 的正硅酸乙酯(TEOS)作为烧结添加剂, 经过 1 700 °C 真空烧结 5 h 后, 获得了 YAG 半透明陶瓷。AW 法煅烧过程中出现了 YAP 相, 得到的粉体团聚严重, 烧结体密度很低。

关键词: YAG; 透明陶瓷; 纳米粉; 湿化学法

中图分类号: TQ 174. 75

文献标识码: A

Nanocrystalline YAG powders and translucent ceramics by wet-chemical method

WEN Lei¹, SUN Xu-dong², QI Lu¹, MA Wei-min³

(1. College of Chemistry and Molecular Engineering,
Peking University, Beijing 100871, China;

2. School of Materials and Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110004, China;

3. School of Mechanical Engineering, Shenyang University, Shenyang 110004, China)

Abstract: By using the mixture of aluminum and yttrium chloride and ammonium hydrogen carbonate (AHC) or ammonia water (AW) as the reagent and precipitants, respectively, the nanocrystalline yttrium aluminum garnet (YAG) powder was synthesized by the co-precipitation method. The precursor obtained through the AHC method completely was transformed to YAG phase after calcining at 900 °C for 2 h, and no intermediate YAM or YAP phase was detected during calcining. YAG powders obtained by calcining the carbonate precursor at 1 100 °C are well dispersed, the primary particle diameter is about 80 nm and the YAG powders have high sinterability. Translucent YAG ceramics were fabricated after vacuum sintering at 1 700 °C for 5 h using 0.5% tetraethyl orthosilicate(TEOS) as sintering aid addition. YAP phase is formed during calcining the hydroxide precursor by AW method. The resultant YAG powders are severely agglomerated and caused low density of the sintered body.

Key words: YAG; translucent ceramic; nanocrystalline powder; wet-chemical method

钇铝石榴石(yttrium aluminum garnet, YAG)具有优良的光学性能和稳定的化学性能, 作为结构材料和功能材料得到了广泛应用^[1-3]。YAG 单晶体通常采用 Czochralski 法来生长, 但其过程十分复

杂, 条件苛刻^[4], 因此许多学者研究通过烧结方法获得 YAG 透明多晶体的方法, 以降低成本, 提高晶体的性能。目前采用共沉淀法得到 YAG 纳米粉体, 再经过烧结制取 YAG 透明陶瓷的方法得到了

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50172010)

收稿日期: 2005-01-07; 修订日期: 2005-04-26

作者简介: 闻 雷(1974-), 男, 博士。

通讯作者: 闻 雷, 博士; 电话: 010-62755290; E-mail: wenleicn1974@163.com

广泛重视。Li等^[5]采用 $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为原料,以 NH_4HCO_3 为沉淀剂,得到了YAG纳米粉体,并在1700℃下烧结得到了YAG透明体。Tokumatsu等^[6]采用了以胍(联氨, $(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)为沉淀剂的共沉淀制备了YAG粉体。沉淀法需要对反应过程仔细加以控制,才能得到性能优良的YAG纳米粉体,为此本文作者开展了共沉淀法合成YAG粉体及透明陶瓷的研究,并对沉淀物煅烧过程中的不同物相变化的原因进行了分析。

共沉淀法可以采用正向或反向滴定两种方式。正向滴定是将沉淀剂滴入到盐溶液中,反向滴定则与之相反,其主要差别在于滴定过程中pH值变化趋势的不同^[7]。采用不同的沉淀剂和滴加次序时,沉淀物具有不同的化学组成,最终YAG粉体的烧结性能也有很大差别。

AlCl_3 和 YCl_3 与 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 作用时,由于 Al^{3+} 和 Y^{3+} 形成沉淀的初始pH值不相同,在正向滴定过程中,首先形成 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 沉淀,然后形成 $\text{Y}_2(\text{OH})_{6-x}\text{Cl}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 沉淀。而在反向滴定过程中,由于氨水溶液具有较高的pH值(12),在盐溶液滴加的瞬间立即形成了沉淀,两种离子被同时沉淀下来,因而反向滴定的沉淀物具有更高的均匀程度^[8]。

使用 NH_4HCO_3 作为沉淀剂时,沉淀产物取决于加入方式和速度^[8,9]。在慢速滴定时(滴速为2 mL/min),由于AHC溶液中具有较高浓度的 CO_3^{2-} , Y^{3+} 与碳酸氢铵反应生成 $\text{Y}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 正盐^[10,11]。而 Al^{3+} 与碳酸氢铵在不同的反应条件下,将得到碳酸铝铵($\text{NH}_4\text{AlO}(\text{OH})\text{HCO}_3$, AACH)或勃姆石($\gamma\text{-AlOOH}$)两种不同的反应产物^[12],影响产物组成的关键是滴加方式和速度。向 AlCl_3 水溶液中滴加碳酸氢铵时, AlCl_3 发生水解而生成 $\gamma\text{-AlOOH}$ 凝胶。反之,把 AlCl_3 溶液滴入碳酸氢铵溶液中时,只要 AlCl_3 溶液的滴加速度较慢, Al^{3+} 周围便会存在大量的 NH_4HCO_3 ,此时, Al^{3+} 将与 NH_4HCO_3 作用生成 $\text{NH}_4\text{AlO}(\text{OH})\text{HCO}_3$ 。

不同滴定方式下的沉淀物具有不同的组成,最终产物的烧结性能也将会有明显的差异。文献[12]表明, $\text{NH}_4\text{AlO}(\text{OH})\text{HCO}_3$ 的煅烧产物分散性较好,能够得到活性较高的 Al_2O_3 粉体,而通过煅烧 $\text{Y}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 也能够获得高活性的 Y_2O_3 粉体^[14,15]。因此,AHC法沉淀物的理想组成为 $\text{Y}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{AlO}(\text{OH})\text{HCO}_3$,相应实验的反应条件为反向慢速滴加。

1 实验

1.1 样品的制备

实验原料为 $\text{AlCl}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 Y_2O_3 粗粉(99.99%,质量分数)、 NH_4HCO_3 、氨水(25%,质量分数)、 HNO_3 (67%,质量分数)。将 Y_2O_3 溶解于盐酸中,制成 YCl_3 溶液。 AlCl_3 溶液中 Al^{3+} 的浓度通过等离子发射光谱ICP测定。仔细量取一定量的两种溶液,以保证Y和Al的摩尔比为3:5,将两种溶液混合作为母盐溶液。混合溶液中 Al^{3+} 的浓度为0.15 mol/L,碳酸氢铵沉淀剂的浓度为1.5 mol/L,氨水浓度为1 mol/L。

将母盐溶液滴入到 NH_4HCO_3 (AHC)或氨水(AW)溶液中,滴定速度小于2 mL/min,在滴定同时不断搅拌,滴定结束后时效1 h。然后,用蒸馏水清洗4次,除去反应副产物,再用无水乙醇清洗2次以防止其在烘干过程中产生严重团聚。沉淀物在烘箱中80℃干燥36 h之后装入石英坩埚内,在流动的 O_2 气氛中,于900~1100℃的不同温度下煅烧。煅烧后的粉料加入0.5%(质量分数)的正硅酸乙酯(TEOS),以高纯 ZrO_2 球磨24 h,球磨介质为无水乙醇。球磨后的粉料在800℃的流动氧气气氛下煅烧2 h,以除去球磨过程中带入的有机杂质。800℃煅烧后的粉料采用钢模双向压制成型,压制压力为200 MPa,压制后的坯体直径为13 mm,厚度为3 mm。烧结采用VSF-7型真空炉,真空度大于1 mPa。

1.2 测试方法

采用日本理学D/MAX-RB型X射线衍射仪检测不同煅烧条件下的物相变化。采用阿基米德法测定烧结后试样的密度。采用Philips EM420型透射电子显微镜(TEM)观察沉淀物及其在不同煅烧条件下的粉体一次颗粒形貌。

2 结果与分析

2.1 沉淀物煅烧过程中的物相变化

图1所示为AW法得到的沉淀物在煅烧过程中的物相变化。由图1可见,沉淀物为非晶态,在900℃煅烧2 h后,产物中存在YAG和YAP相。随着煅烧温度的提高,YAP相逐渐减少,在1000℃煅烧2 h后,全部转化为YAG相,反应过

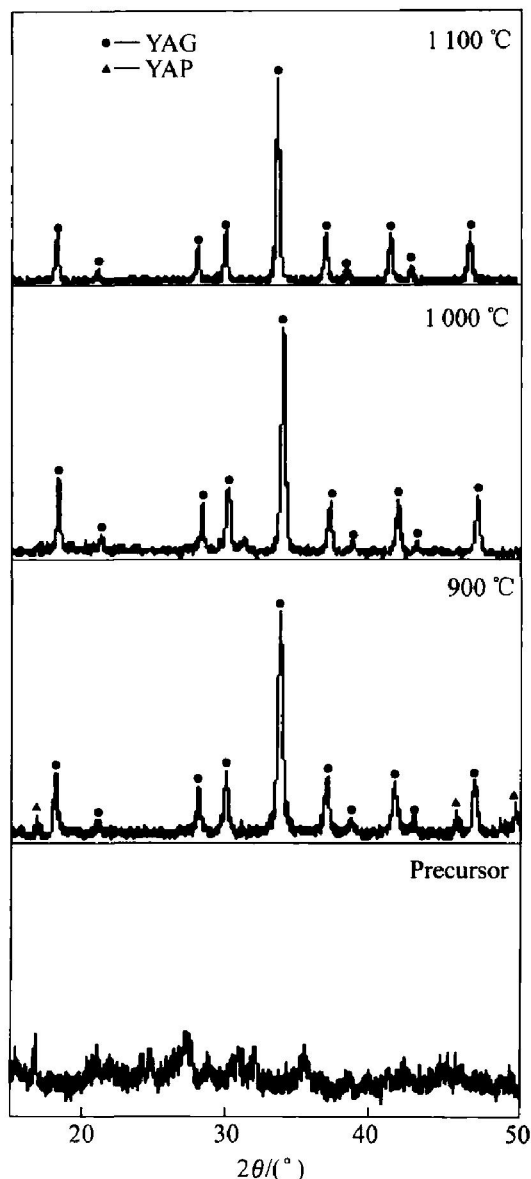


图 1 AW 法不同温度煅烧产物的 X 射线衍射谱

Fig. 1 XRD patterns of precursor and calcined powders synthesized by AW method at different temperatures

程中没有出现 YAM 相。

图 2 所示为 AHC 法得到的沉淀物在煅烧过程中的物相变化。从图 2 可看出, 沉淀物为非晶态, 在 900 °C 煅烧 2 h 后, 全部转化为 YAG 相, 没有出现 YAM 和 YAP 等中间相。共沉淀法中物相的变化与 Li 等的研究结果相符合。可见, AHC 法在较低的温度就能获得均匀单一的 YAG 纳米粉, 这是由于沉淀物的不同组成所致。

采用 AW 法和 AHC 法得到的沉淀物分别为 $\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot 0.3\text{Y}_2(\text{OH})_{6-x}\text{Cl}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Y}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} \cdot \text{NH}_4\text{AlO}(\text{OH})\text{HCO}_3$, 而 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和 $\text{NH}_4\text{AlO}(\text{OH})\text{HCO}_3$ 具有不同的分解温度。根据 Li^[13] 等的研究, 纯净 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 干凝胶在煅烧过程

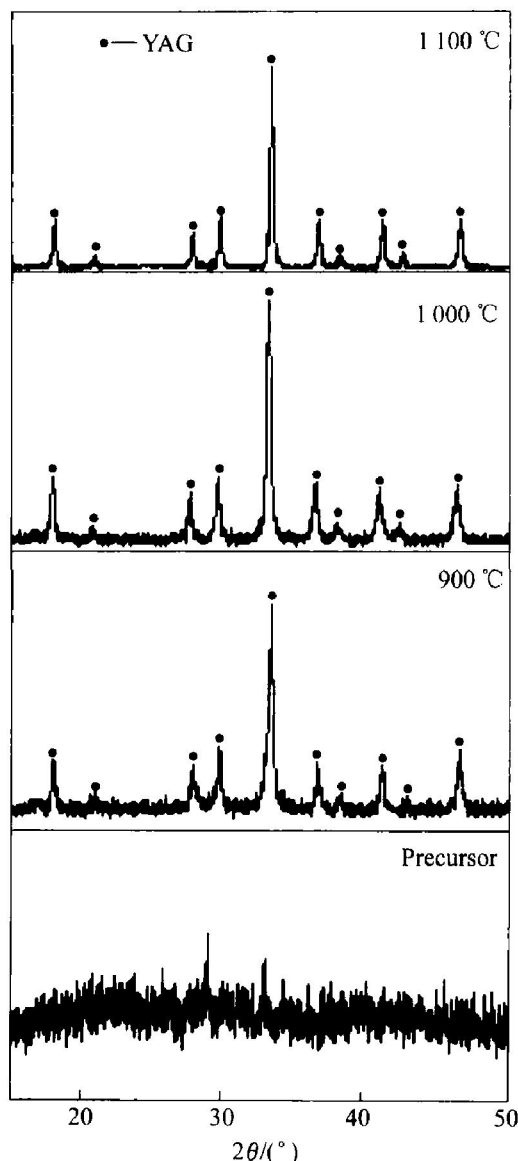
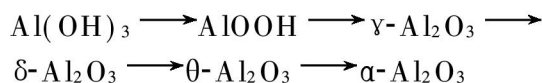


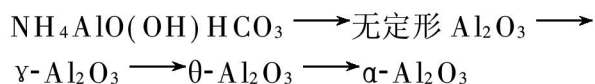
图 2 AHC 法不同温度煅烧产物 X 射线衍射谱

Fig. 2 XRD patterns of precursor and calcined powders synthesized by AHC method at different temperatures

中需经历 AlOOH , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 等中间相而最终转变为稳定晶型的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 其相转变次序为



其中 AlOOH 的形成温度为 440 °C, 转变为 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的温度为 500 °C, $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的开始形成温度分别为 800、900 和 1100 °C。经 1200 °C 煅烧 1 h 后, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 可完全转变为稳定晶型的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。而 $\text{NH}_4\text{AlO}(\text{OH})\text{HCO}_3$ 煅烧时的物相转变温度却不同于 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 凝胶, 根据 SUN 等^[12] 的研究, $\text{NH}_4\text{AlO}(\text{OH})\text{HCO}_3$ 煅烧过程中的物相变化为



400 °C 左右时反应生成无定形 Al_2O_3 , $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的形成温度为 800 °C, 而 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 开始形成的温度为 1050 °C。经过 1100 °C、1 h 煅烧, $\text{NH}_4\text{AlO}(\text{OH})\text{HCO}_3$ 可完全转化为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{NH}_4\text{AlO}(\text{OH})\text{HCO}_3$ 转变为 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的温度均比 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 约低 100 °C。因此, 煅烧 YAG 沉淀物时, $\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot 0.3\text{Y}_2(\text{OH})_{6-x}\text{Cl}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 比 $\text{Y}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} \cdot \text{NH}_4\text{AlO}(\text{OH})\text{HCO}_3$ 煅烧时的 Al_2O_3 相生成晚并且相对量要少, 所以最终的煅烧产物也就生成了一部分 Al 含量较少的 YAP (YAlO_3) 相, 然后少量的 YAP 再与 Al_2O_3 生成 YAG ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) 相。

2.2 沉淀物及其 YAG 纳米粉的形貌

图 3 和 4 所示分别为采用两种沉淀剂得到的沉淀物及其煅烧产物的 TEM 像。使用氨水作为沉淀剂时, 形成颗粒非常细小的沉淀物, 颗粒直径大约为 20 nm。沉淀物在溶液中形成凝胶, 干燥后的凝胶非常坚硬, 形成大量的硬团聚体, 难以破碎。煅烧后的产物团聚仍然十分严重, 粉体形貌很不规则, 1100 °C 煅烧后颗粒尺寸约为 200~600 nm。

采用 AHC 法制备沉淀物的形态与 AW 法相似, 颗粒直径大约为 40 nm。但沉淀物结构松散, 经过不同温度煅烧后, 产物依然保持松散的状态。AHC 法获得的 YAG 纳米粉分散较好, 粉体基本为球形, 1100 °C 煅烧后颗粒尺寸约为 40~100 nm。

2.3 YAG 纳米粉的烧结

对两种方法得到的 YAG 纳米粉体进行了烧结性比较, 所用粉体均为 1100 °C 煅烧沉淀物 2 h 得到的 YAG 粉体。烧结过程中加入 0.5% 正硅酸己酯 (TEOS) 作为烧结添加剂。生坯的密度分别为 49.08% (AW method) 和 47.57% (AHC method), 烧结后的相对密度分别为 91.0% (AW method) 和 99.1% (AHC method)。AW 法滴定得到的粉体由于含有很多的团聚体, 得到的粉体烧结性很差。图 5 所示为烧结体断口的 SEM 像。由图 5 可看出, 采用 AW 法得到的烧结体内含有大量气孔, 没有完全致密。同时也说明, 采用氨水为沉淀剂时, 难以得到具有良好烧结活性的 YAG 粉体。而采用 AHC 法得到粉体的烧结体具有均匀的微观组织, 气孔很少。

AHC 法得到的 YAG 陶瓷已经呈现半透明状态, 图 6 所示为烧结体的实物照片。由图 6 可以清

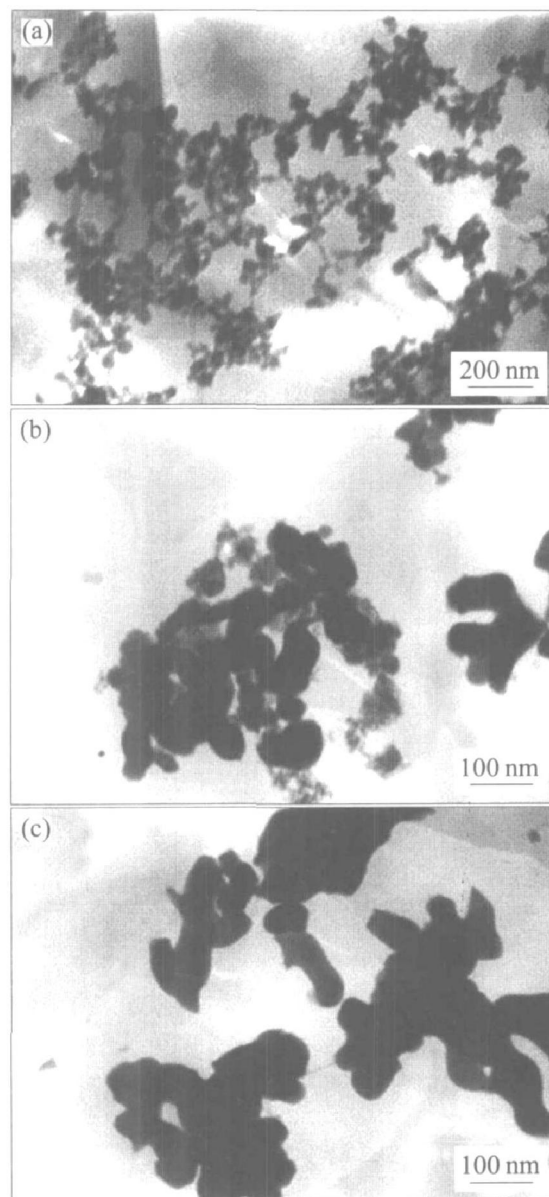


图 3 采用 AW 法滴定的沉淀物与煅烧产物的 TEM 像

Fig. 3 TEM images of precursor and powders synthesized by AW method

(a) —Precursor; (b) —Calcined at 1000 °C for 2 h;
(c) —Calcined at 1100 °C for 2 h

楚地看到纸面上的字迹。

3 结论

1) 分别以 AlCl_3 和 YCl_3 的混合溶液为母盐, 碳酸氢铵 (AHC 法) 和氨水 (AW 法) 为沉淀剂, 采用共沉淀法制备了 YAG 纳米粉体。

2) AHC 法得到的沉淀物经过 900 °C 煅烧后, 全部转变为 YAG 相, 没有 YAM 和 YAP 等中间相生成, 煅烧得到的 YAG 纳米粉体分散性好。AW 法煅烧过程中出现了 YAP 相, 得到的粉体团聚严重。

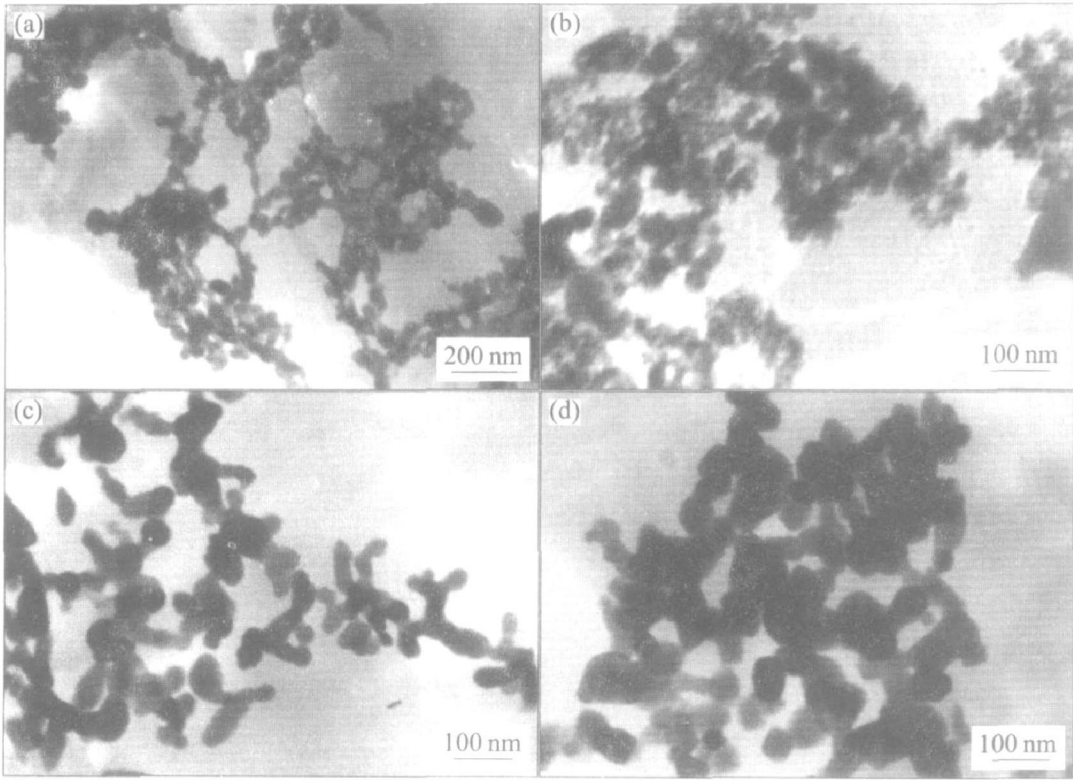


图 4 AHC 法滴定时的沉淀物与煅烧产物的 TEM 像

Fig. 4 TEM images of precursor and powders synthesized by AHC method at different temperatures
(a) —Precursor; (b) —Calcined at 900 °C for 2 h;
(c) —Calcined at 1 000 °C for 2 h; (d) —Calcined at 1 100 °C for 2 h

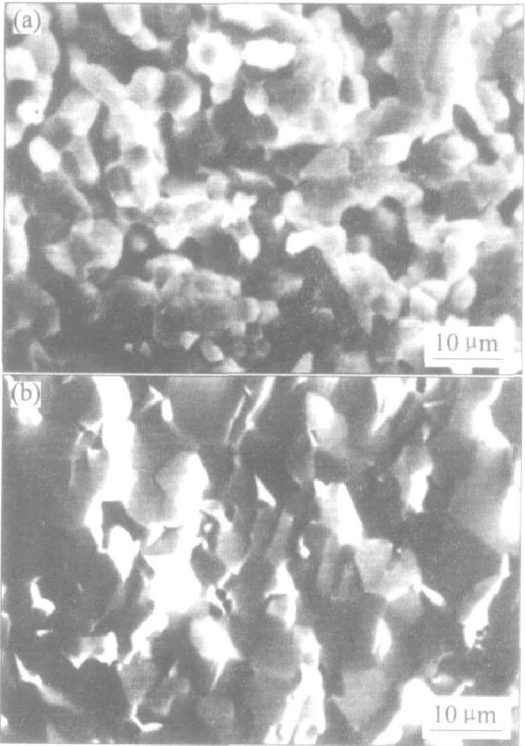


图 5 烧结体断口的 SEM 像

Fig. 5 SEM images fracture surfaces of YAG ceramics synthesized
(a) —AW method; (b) —AHC method

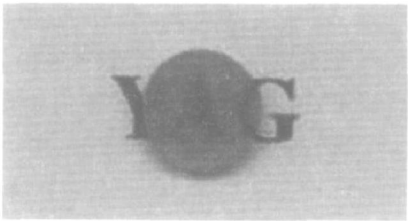


图 6 YAG 半透明陶瓷的实物照片

Fig. 6 Appearance of mirror-polished translucent YAG ceramics

3) AHC 法得到的沉淀物经 1 100 °C 煅烧 2 h 后获得的 YAG 粉体具有良好的烧结性能, 加入 0.5% TEOS 作为烧结添加剂, 经过 1 700 °C 真空烧结, 获得了 YAG 半透明陶瓷。

4) AW 法得到的 YAG 粉体, 由于大量团聚体的存在, 导致烧结体的致密程度很低, 难以得到透明 YAG 陶瓷。

REFERENCES

[1] Li J G, Lee J H, Mori T. Crystal phase and sinterability of wet-chemically derived YAG powders[J]. J

- Ceram Soc Jpn, 2000, 108(5): 439 - 444.
- [2] 王介强, 陶珍东, 郑少华, 等. 制备条件对固相反应法制取 YAG 多晶体透光性的影响[J]. 中国有色金属学报, 2003, 13(2): 432 - 436.
- WANG Jie-qiang, TAO Zhen-dong, ZHENG Shao-hua, et al. Influence of fabrication conditions on transparency of YAG polycrystalline by solid-state reaction method[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2003, 13(2): 432 - 436.
- [3] Mah T, Parthasarathy T A, Lee H D. Polycrystalline YAG; structural or functional[J]. Journal of Ceramic Processing Research, 2004, 5(4): 369 - 379.
- [4] Yokoyama T. Single crystal for solid state laser material[J]. Bull Ceram Soc Jpn, 1988, 23(5): 461 - 63.
- [5] Li J G, Ikegami T, Lee J H. Low-temperature fabrication of transparent yttrium aluminum garnet (YAG) ceramics without additives [J]. J Am Ceram Soc, 2000, 83(4): 961 - 963.
- [6] Tachiwaki T, Yoshinaka M, Hirota K. Novel synthesis of $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG) leading to transparent ceramics [J]. Solid State Communication, 2001, 119(10 - 11): 603 - 606.
- [7] Voigt J A. An Integrated Study of Ceramic Processing of Yttria[M]. Ames: Department of Chemical and Engineering, Iowa State University, 1986.
- [8] Li J G, Ikegami T, Lee J H. Co-precipitation synthesis and sintering of yttrium aluminum garnet (YAG) powders: the effect of precipitant[J]. J Euro Ceram Soc, 2000, 20(14 - 15): 2395 - 2405.
- [9] Li J G, Ikegami T, Lee J H. A wet-chemical process yielding reactive magnesium aluminate spinel ($MgAl_2O_4$) powder[J]. Ceramics International, 2001, 27(4): 481 - 489.
- [10] Li J G, Ikegami T, Lee J H. Reactive yttrium aluminate garnet powder via coprecipitation using ammonium hydrogen carbonate as the precipitant[J]. Journal of Materials Research, 2000, 15(9): 1864 - 1867.
- [11] Li J G, Ikegami T, Lee J H. Characterization of yttrium aluminate garnet precursors synthesized via precipitation using ammonium bicarbonate as the precipitant[J]. Journal of Materials Research, 2000, 15(11): 2375 - 2386.
- [12] Sun X D, Li J G, Zhang F. Synthesis of nanocrystalline α - Al_2O_3 powders from nanometric ammonium aluminium carbonate hydroxide[J]. J Am Ceram Soc, 2003, 86(8): 1321 - 1325.
- [13] Li J G, Sun X D. Synthesis and sintering behavior of a nanocrystalline α -alumina powder[J]. Acta Materialia, 2003, 48(12): 3103 - 3112.
- [14] Saito N, Matsuda S, Ikegami T. Fabrication of transparent yttria ceramics at low temperature using carbonate-derived powder [J]. J Am Ceram Soc, 1998, 81(8): 2023 - 28.
- [15] Huang Z G, Sun X D, Xiu Z M. Precipitation synthesis and sintering of yttria nanopowders[J]. Materials Letters, 2004, 58(15): 2137 - 2142.

(编辑 李艳红)