

文章编号: 1004-0609(2004)08-1394-06

## 结晶析出法制备 YAG 超细粉

闻 雷<sup>1</sup>, 孙旭东<sup>1</sup>, 马伟民<sup>2</sup>, 修稚萌<sup>1</sup>

(1. 东北大学 材料与冶金学院, 沈阳 110004; 2. 沈阳大学 机械学院, 沈阳 110041)

**摘 要:** 研究了结晶析出法制备 YAG 超细粉的工艺, 采用铝和钇的硝酸盐或硫酸盐混合溶液为原料, 蒸发去水获得硝酸盐或硫酸盐的混晶体。结果表明: 硝酸盐混晶体经 1 100 °C 煅烧可获得 YAG 粉体, 加入 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 籽晶可使 YAG 相形成温度下降约 100 °C; 硫酸盐混晶体经 1 300 °C 煅烧 2 h 后也可获得 YAG 粉体; 硝酸盐混晶体煅烧得到的 YAG 粉体团聚严重, 烧结体最大相对密度仅为 74.3%; 硫酸盐混晶体煅烧得到的 YAG 粉体团聚较少, 粉体平均粒径约为 300 nm, 烧结体密度为 95.2%。

**关键词:** 结晶析出法; YAG; 超细粉; Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 籽晶

中图分类号: TQ 174.75

文献标识码: A

## Synthesize of ultrafine YAG powders using crystallization method

WEN Lei<sup>1</sup>, SUN Xu-dong<sup>1</sup>, MA Wei-min<sup>2</sup>, XIU Zhi-meng<sup>1</sup>

(1. School of Materials and Metallurgy,

Northeastern University, Shenyang 110004, China;

2. College of Mechanical Engineering,

Shenyang University, Shenyang 110041, China)

**Abstract:** Synthesize of ultrafine YAG powder using crystallization method was investigated. The results show that YAG powder can be obtained by calcining the mixed solution of aluminum and yttrium nitrates at 1 100 °C. Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> crystal seed can decrease the forming temperature of YAG phase by 100 °C. YAG powder is also fabricated by calcining the aluminum and yttrium sulfates at 1 300 °C. YAG powders obtained by nitrates crystallization method are severely agglomerated, the maximum relative density of the sintered body is only 74.3%. YAG powder obtained by sulfates crystallization method is less agglomerated, the primary diameter of the powder is 300 nm, and the relative density of the powder is 95.2%.

**Key words:** crystallization method; YAG; ultrafine powders; Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> crystal seeds

钇铝石榴石 YAG(yttrium aluminum garnet) 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的应用<sup>[1, 2]</sup>。YAG 粉体的常规制备方法是采用氧化物粉体间的固相反应法, 通常需要反复的球磨和长时间的高温煅烧以消除 YAM(Y<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>9</sub>) 和 YAP(YAlO<sub>3</sub>) 中间相<sup>[3-6]</sup>。为了克服这一缺点, 许多学者研究了 YAG 粉体的低温制备方法。Glushkova等<sup>[4]</sup>采用氨水作为沉淀

剂, 煅烧氢氧化物先驱物获得了 YAG 粉末; Sekita 等<sup>[7, 8]</sup>将尿素与氯化钇和氯化铝的混合溶液加热得到的沉淀物在 1 000 °C 煅烧得到了 YAG 粉末; Tachiwaki 等<sup>[9]</sup>采用了以肼(联氨, (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>•H<sub>2</sub>O) 为沉淀剂的共沉淀法制备了 YAG 粉体; Li 等<sup>[1, 10, 11]</sup>使用 NH<sub>4</sub>Al(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>•H<sub>2</sub>O 或 Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 和 Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>•6H<sub>2</sub>O 为原料, 以 NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> 作为沉淀剂, 使用共沉淀法制备了 YAG 粉体。上述方法虽然易于控制粉

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50172010)

收稿日期: 2004-01-05; 修订日期: 2004-04-06

作者简介: 闻 雷(1974-), 男, 博士研究生。

通讯作者: 马伟民, 博士; 电话: 024-83674383; E-mail: wenlei1974@hotmail.com

体的组成, 并且粉体烧结性良好, 但操作复杂, 产量很低。本文作者研究了采用结晶析出法大量制备 YAG 粉体的工艺。

## 1 实验

### 1.1 方法

实验原料为  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$  粗粉 (99.99%), 将  $\text{Y}_2\text{O}_3$  溶解于硝酸中, 制成  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$  溶液。 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  溶液中的  $\text{Al}^{3+}$  的浓度通过 ICP(等离子发射光谱)测定。仔细量取一定量的 2 种溶液, 以保证钇与铝的摩尔比为 3:5, 将 2 种溶液混合作为母盐溶液。混合溶液中  $\text{Al}^{3+}$  的浓度为  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 溶液中水分蒸发完成时得到  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  和  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$  的混晶体, 在箱式炉中不同温度下煅烧混晶体。硫酸盐混晶体的制备基本同上, 但由于  $\text{Y}_2(\text{SO}_4)_3$  在水中的溶解度较低 ( $5.02 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ), 故硫酸盐混合溶液中, 盐离子的浓度较低,  $\text{Al}^{3+}$  的浓度为  $0.15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。通常认为, 由于混合的 2 种盐在水中的溶解度及热分解的温度不同, 共熔法不易获得良好的混合。因此, 为了使原料得到更好的混合, 混晶体在  $600^\circ\text{C}$  煅烧 1h 后采用球磨 24 h 的方法来提高原料的混合程度。

本文研究了  $\text{Y}_2\text{O}_3$  籽晶对于硝酸盐混晶体煅烧过程中 YAG 相形成的影响, 按文献[12]的方法制备的  $\text{Y}_2\text{O}_3$  超细粉作为籽晶直接加入到混晶体中,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  籽晶的平均粒径约为  $60 \text{ nm}^{[12]}$ 。

煅烧后的粉料以高纯  $\text{ZrO}_2$  球球磨 24 h, 以减轻其中的团聚, 球磨介质为无水乙醇。球磨后的粉料在  $800^\circ\text{C}$  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。 $800^\circ\text{C}$  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  $1 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 。

采用 Philips EM420 型透射电子显微镜 (TEM) 观察原料粉体形貌, 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, 采用日本岛津 SHIMADZU SSX-500 型扫描电子显微镜 (SEM) 观测烧结体的断口形貌。

### 1.2 籽晶的选择

在粉体的化学法制备过程中, 籽晶对于煅烧过程中相的形成具有很大的作用。在煅烧硝酸盐混晶

体的过程中,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  或  $\text{Y}_2\text{O}_3$  籽晶都能促进 YAG 相的形成, 但由于  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  和  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$  分解温度的不同, 两者的作用也不全相同。

$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  和  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$  分解成  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{Y}_2\text{O}_3$  的过程中,  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  与  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$  的热分解温度不同,  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  的分解温度约为  $120^\circ\text{C}$ , 约  $250^\circ\text{C}$  时分解完毕。而  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$  的分解是一个相对较长的过程, 要持续到  $500^\circ\text{C}$  以上才能完成, 所以分解过程中  $\text{Al}_2\text{O}_3$  首先生成, 而且生成速度很快, 而  $\text{Y}_2\text{O}_3$  生成较晚, 形成速度较慢。加入  $\text{Al}_2\text{O}_3$  籽晶时, 随着  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  分解的进行, 分解生成的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  籽晶上析出, 而此时由于未达到  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$  的分解温度, 所以没有  $\text{Y}_2\text{O}_3$  在籽晶上析出, 随着温度的进一步升高,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  析出量逐渐减少, 当温度达到  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$  的分解温度时, 开始有  $\text{Y}_2\text{O}_3$  析出, 直到  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$  全部分解。此时形成的颗粒主要由 3 部分组成。加入  $\text{Al}_2\text{O}_3$  籽晶后, 假设颗粒为球形, 球体的核心部分为  $\text{Al}_2\text{O}_3$  籽晶, 中间层为  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  分解出的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 最外层为  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$  分解出的  $\text{Y}_2\text{O}_3$ 。如图 1(b) 所示, 加入  $\text{Y}_2\text{O}_3$  籽晶后最后所形成的颗粒则是以  $\text{Y}_2\text{O}_3$  为核心的, 颗粒的中间层和最外层依次为  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{Y}_2\text{O}_3$ 。YAG 的生成是依靠  $\text{Y}^{3+}$  和  $\text{Al}^{3+}$  之间的相互扩散来完成的。加入  $\text{Al}_2\text{O}_3$  籽晶时, 颗粒核心部分的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  与最外层的  $\text{Y}_2\text{O}_3$  的距离相对较大, 所以生成 YAG 所需  $\text{Y}^{3+}$  或  $\text{Al}^{3+}$  的扩散自由程也相对较远, 对于扩散同样的距离需要更高的扩散温度和更长的保温时间, 在同样的煅烧温度下, 容易有过渡性化合物产生, 若升高煅烧温度或延长保温时间又容易使粉体颗粒长大, 从而降低粉体的烧结性能。所以与加入  $\text{Al}_2\text{O}_3$  籽晶相比, 在同样的温度下进行高温煅烧后,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  籽晶的效果更好。因此本实验中加入  $\text{Y}_2\text{O}_3$  籽晶, 其加入量为总质量的 2%。

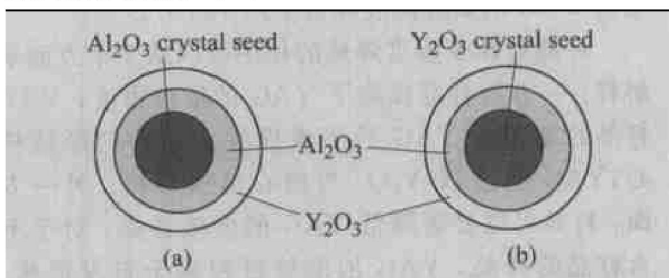


图 1 加入不同籽晶时 YAG 颗粒的形成示意图

Fig. 1 Schematics of YAG particles with different crystal seeds

(a) — $\text{Al}_2\text{O}_3$  crystal seed;

(b) — $\text{Y}_2\text{O}_3$  crystal seed

## 2 结果与讨论

### 2.1 混晶体煅烧过程中的物相变化

图 2 所示为不加籽晶时硝酸盐混晶体煅烧过程中的物相变化。可以看出, 在 800 °C 煅烧 2 h 后, X 射线衍射谱为很宽的非晶衍射峰, 表明此时的粉体是非晶态, 到 1 000 °C 开始出现微晶。

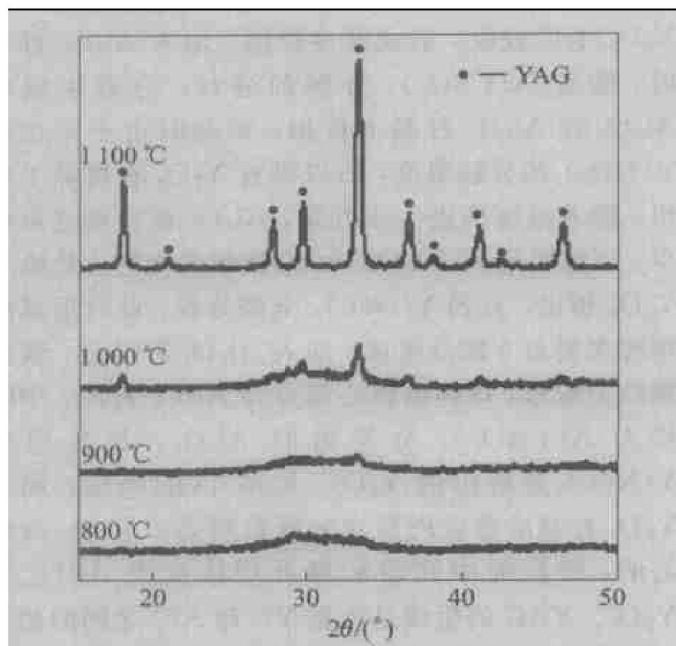


图 2 钇铝硝酸盐混晶产物在不同温度下煅烧 2 h 的物相变化

**Fig. 2** Phase transformation of yttrium and aluminum nitrates calcined at different temperatures for 2 h

混合溶液中加入 2.0%  $Y_2O_3$  籽晶后在不同温度下煅烧 2 h 的物相变化如图 3 所示, 可以看出, 加入籽晶后混晶体在 1 000 °C 即可完全转变为 YAG, 与不加籽晶混晶体的相变过程相比, 完全转变为 YAG 的最终温度降低了约 100 °C。

籽晶对相变温度降低的作用可以从 2 个方面来解释: 一方面籽晶提高了 YAG 的形核密度,  $Y_2O_3$  籽晶的加入为 YAG 的形成提供了非均匀形核核心, YAG 能够以  $Y_2O_3$  为核心迅速形核; 另一方面, 籽晶可以显著降低 YAG 的形核势垒, 对于不含籽晶的样品, YAG 的形核过程属于自发形核, 而加入籽晶后的样品属于非自发形核, 其临界形核功远远小于自发形核, 这使得加入籽晶的样品在较低温度下形核成为可能。所以, 添加籽晶后相变温度的降低是形核密度的提高和形核势垒降低综合作用的结果。

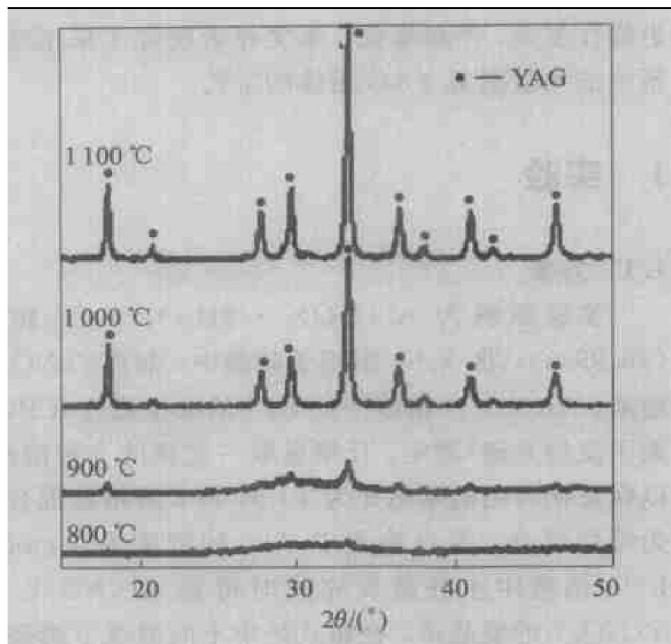


图 3 加入 2.0%  $Y_2O_3$  籽晶后钇铝硝酸盐混晶产物在不同温度下煅烧 2 h 的物相变化

**Fig. 3** Phase transformation of yttrium and aluminum nitrates with 2.0%  $Y_2O_3$  crystal seeds calcined at different temperatures for 2 h

### 2.2 YAG 粉体的形貌

图 4 所示为钇铝硝酸盐加籽晶和不加籽晶的混晶体不同温度煅烧后的粉体形貌。可以看出, 硝酸盐结晶析出法得到的粉体团聚现象严重, 而且颗粒尺寸较大, 粒径也不均匀。加入籽晶后的粉体颗粒尺寸相对较均匀, 但仍有很严重的团聚现象存在。粉体 X 射线衍射的差异并没有在煅烧粉体的形貌上引起太大的差异。

### 2.3 母盐种类的影响

与硝酸盐相比, 硫酸盐具有更高的分解温度。With<sup>[13]</sup> 的研究也表明硫酸盐共熔法中 YAG 相的形成需要更高的温度。本实验中, 混晶体经过 1 300 °C 煅烧 3 h 后, 转变为 YAG 相(图 5)。

与硝酸盐的煅烧产物相比, 硫酸盐的煅烧产物具有较好的形貌, 粉体粒径约为 300 nm, 形状规则, 没有大的团聚体(图 6)。因此, 可以认为, 母盐的种类对于结晶析出法制备的 YAG 粉体的性能有很大的影响。

### 2.4 YAG 粉体的烧结性能

表 1 所列为硝酸盐结晶析出法得到粉体的烧结体的相对密度。烧结过程使用了 0.5% (质量分数) 的 TEOS 作为烧结添加剂。烧结体的相对密度较

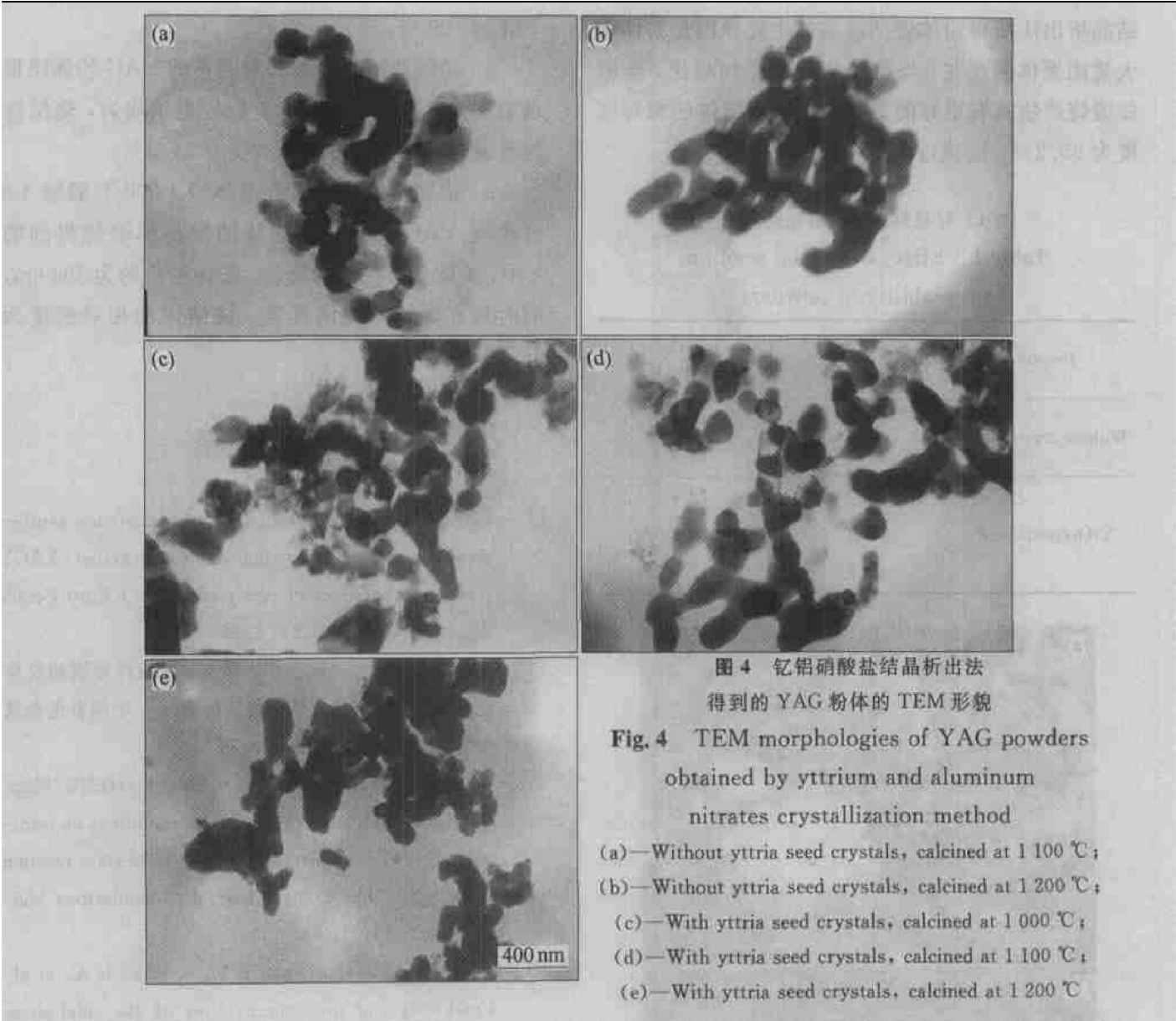


图 4 钇铝硝酸盐结晶析出法得到的 YAG 粉体的 TEM 形貌

Fig. 4 TEM morphologies of YAG powders obtained by yttrium and aluminum nitrates crystallization method

- (a)—Without yttria seed crystals, calcined at 1 100 °C;  
(b)—Without yttria seed crystals, calcined at 1 200 °C;  
(c)—With yttria seed crystals, calcined at 1 000 °C;  
(d)—With yttria seed crystals, calcined at 1 100 °C;  
(e)—With yttria seed crystals, calcined at 1 200 °C

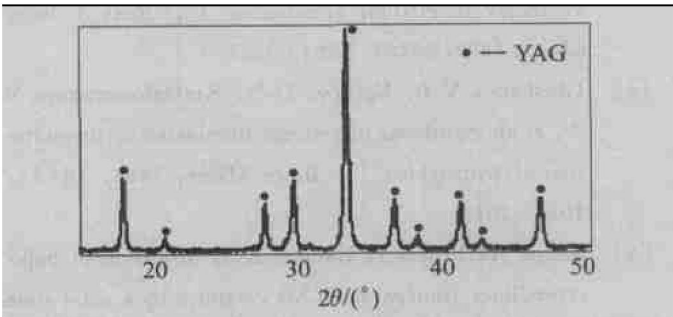


图 5 硫酸盐混晶体在 1 300 °C煅烧 3 h 后的 XRD 谱

Fig. 5 XRD spectrum of yttrium and aluminum sulfates calcined at 1 300 °C for 2 h

低, 其中密度最大的烧结体仅为理论密度的 74.3%。这表明采用硝酸盐结晶析出法所制备的粉体的烧结性能普遍较低, 只有采用进一步的工艺措施才能改善粉体的烧结性, 提高烧结体密度。加入籽晶可以提高粉体的烧结活性, 使烧结体的相对密度提高, 这可能是由于加入籽晶后起到异质形核

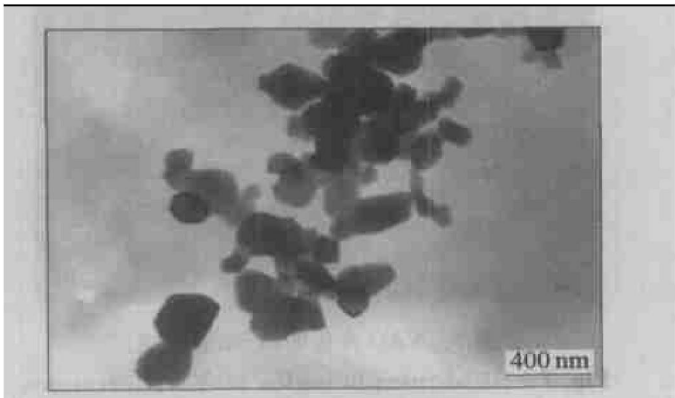


图 6 钇铝硫酸盐结晶析出法得到的 YAG 粉体的 TEM 形貌

Fig. 6 TEM morphology of YAG powders obtained by yttrium and aluminum sulfates crystallization method

作用, 所制备出的粉体粒度较细, 活性较高所致。图 7(a) 所示为添加  $Y_2O_3$  籽晶后烧结体的断口形

貌, 烧结体内含有大量的气孔。可以认为, 硝酸盐结晶析出法所得粉体烧结性差的主要原因是粉体中大量团聚体的存在。与硝酸盐煅烧产物相比, 硫酸盐煅烧产物具有更好的烧结性能, 烧结体的相对密度为 95.2%, 已接近致密(图 7(b))。

表 1 籽晶对粉体烧结性的影响

**Table 1** Effect of crystal seed on sinterability of powders

| Powder                                     | Calcining temperature/ °C | Relative density/ % |
|--------------------------------------------|---------------------------|---------------------|
| Without crystal seed                       | 1 100                     | 69.2                |
|                                            | 1 200                     | 65.2                |
| Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> crystal seed | 1 000                     | 72.1                |
|                                            | 1 100                     | 74.3                |
|                                            | 1 200                     | 67.2                |

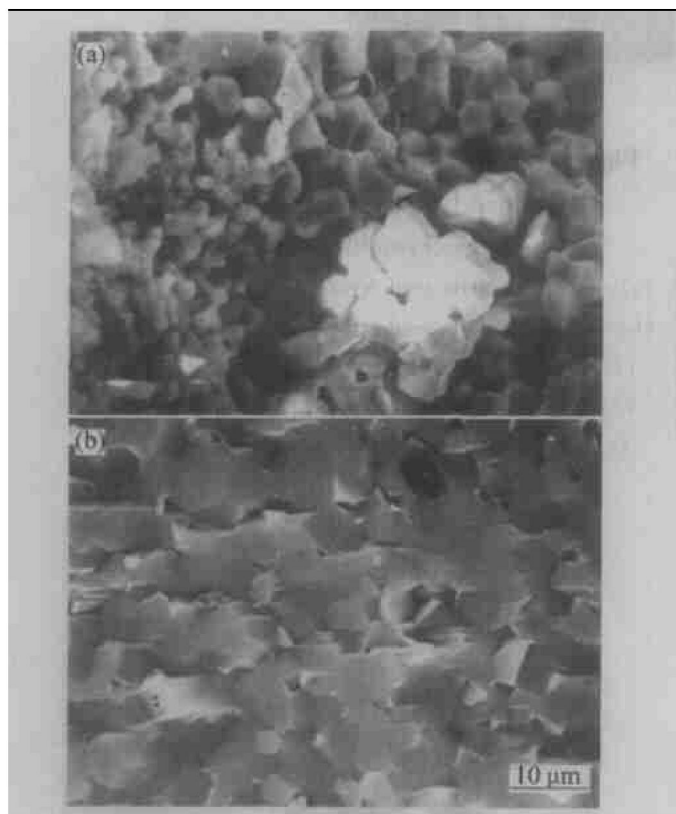


图 7 YAG 陶瓷断口 SEM 形貌

**Fig. 7** SEM morphologies of YAG ceramics

- (a) —Powders produced by nitrates crystallization method;  
(b) —Powders produced by sulfates crystallization method

### 3 结论

1) 铝和钇硝酸盐混晶体经 1 100 °C 煅烧可获

得 YAG 粉体, 加入 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 籽晶可使 YAG 相形成温度下降约 100 °C。

2) 硝酸盐结晶析出法所制备的 YAG 粉体团聚现象严重, 颗粒尺寸较大, 粒径也不均匀, 烧结性能普遍较低, 相对密度最大仅为 74.3%。

3) 铝和钇的硫酸盐混晶体经 1 300 °C 煅烧 3 h 可获得 YAG 粉体, 硫酸盐的混晶体煅烧得到的 YAG 粉体具有良好的形貌, 粉体粒径约为 300 nm, 同时具有更好的烧结性能, 烧结体的相对密度为 95.2%。

### REFERENCES

- [1] 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.
- [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] Neiman A Y, Tkachenko E V, Kvichko L A, et al. Conditions and macromechanisms of the solid-phase synthesis of yttrium aluminates [J]. Russ J Inorg Chem, 1980, 25(9): 1294-1297.
- [4] Glushkova V B, Egorova O N, Krzhizhanovskaya V A, et al. Synthesis of yttrium aluminates by precipitation of hydroxides [J]. Inorg Mater, 1983, 19(7): 1015-1018.
- [5] Ikesue A, Frusta I, Kamata K. Fabrication of polycrystalline, transparent YAG ceramics by a solid-state reaction method [J]. J Am Ceram Soc, 1995, 78(1): 225-228.
- [6] Ikesue A, Kinshita T, Kamata K. Fabrication and optical properties of high-performance polycrystalline Nd:YAG ceramics for solid-state lasers [J]. J Am Ceram Soc, 1995, 78(4): 1033-40.
- [7] Sekita M, Haneda H, Shirasaki S. Optical spectra of undoped and rare-earth (= Pr, Nd, Eu, and Er) doped transparent ceramic Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> [J]. J Appl Phys, 1991, 69(6): 3709-3718.

- [ 8] Sekita M, Haneda H, Yanagitani T. Induced emission cross section of Nd:  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  ceramics[ J]. J Appl Phys, 1990, 67( 1): 453 - 458.
- [ 9] Tachiwaki T, Yoshinaka M, Hirota K. Novel synthesis of  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ( YAG) leading to transparent ceramics[ J]. Solid State Communications, 2001, 119( 10 - 11): 603 - 606.
- [ 10] 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.
- [ 11] Li J G, Lee J H, Mori T. Crystal phase and sinterability of wet-chemically derived YAG powders[ J]. J Ceram Soc Japan, 2000, 108( 5): 439 - 444.
- [ 12] WEN Lei, SUN Xu-dong, XIU Zhi-meng. Synthesis of nanocrystalline yttria powder and fabrication of transparent YAG ceramics[ J]. J Euro Ceram Soc, 2004, 24( 9): 2681 - 2688.
- [ 13] de With G, van Dik H J A. Translucent  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  ceramics[ J]. Mat Res Bull, 1984, 19( 2): 1669 - 1674.
- ( 编辑 李向群)