

文章编号: 1004-0609(2003)02-0432-05

制备条件对固相反应法制取 YAG 多晶体透光性的影响^①

王介强¹, 陶珍东¹, 郑少华¹, 郝哲², 孙旭东³

(1. 济南大学 材料科学与工程学院, 济南 250022; 2. 沈阳大学 建筑工程学院, 沈阳 110004;

3. 东北大学 材料与冶金学院, 沈阳 110006)

摘 要: YAG(钇铝石榴石)多晶体在不同制备条件下, 对固相反应过程中的物相变化、YAG 烧结体透明程度、密度和显微组织进行了观测和分析。结果表明: Y^{3+} 的扩散速率是决定固相反应进程的主要因素, 将高活性的 Y_2O_3 纳米微粒与 Al_2O_3 粉均匀混合, 可促进固相反应的完成, 使获得 YAG 透明体的烧结温度降低 100~200 °C, 保温时间也显著缩短; 气孔和晶界对光的反射和散射是 YAG 多晶体透光性降低的主要原因, 采用真空烧结可提高 YAG 烧结体的密度, 改善晶体结构的均匀度, 有利于提高 YAG 多晶体的透光性。

关键词: YAG 多晶体; 固相反应; 制备条件; 透光性

中图分类号: TG 151

文献标识码: A

YAG(yttrium aluminum garnet) 是钇铝石榴石的简称, 其化学式为 $Y_3Al_5O_{12}$, 是由 Y_2O_3 与 Al_2O_3 反应生成的一种复杂氧化物, 属立方晶系, 具有石榴石结构。YAG 晶体对可见光和红外光有良好的透光性, 并且具有熔点高、硬度大、物理化学性能稳定的特点^[1, 2], 不仅可用来制造高温红外探测用窗、核辐射记录用透明材料和电真空仪表部件等, 还可制取激光晶体^[3, 4]。YAG 透明单晶因其制取成本的昂贵而限制了其应用, 因此研制低成本的 YAG 透明多晶体具有重要的实际意义。许多研究者^[5-7]采用固相反应法制取了 YAG 透明多晶体, 其制备过程多采用了较高的烧结温度和较长的保温时间, 一般忽视了其它因素对烧结制品透光性的影响。本文作者以自制的 Y_2O_3 纳米微粒和日本大明公司生产的 $\alpha-Al_2O_3$ 为原料, 采用固相反应法在相对较低的烧结温度下制取了 YAG 透明多晶体, 并系统研究了制取工艺以及制备条件对烧结制品透光性的影响。

1 实验

本实验中的原料为日本大明公司生产的 $\alpha-Al_2O_3$ 和自制的 Y_2O_3 。日本大明公司生产的两种粒级 $\alpha-Al_2O_3$ 粉体的纯度均达 99.99%, 其中一种粉体的平均尺寸为 140 nm, 另一种粉体的平均尺寸为 400 nm。自制的 Y_2O_3 粉分别为采用不同途径的湿化

学法制得^[8]: 以 $Y(NO_3)_3$ 为母盐, 氨水为沉淀剂, 由沉淀法制得 Y_2O_3 颗粒, 该方法简记为 YNA, 其颗粒尺寸不均, 形状不规则; 以 $Y_2(SO_4)_3$ 为母盐, 氨水为沉淀剂, 由沉淀法制得 Y_2O_3 颗粒, 该方法简记为 YSA, 其颗粒尺寸均匀, 一次颗粒的平均尺寸为 50 nm, 颗粒形状为球形; 以 $Y(NO_3)_3$ 为母盐, 氨水为沉淀剂, 适量 $(NH_4)_2SO_4$ 作添加剂, 通过溶胶凝胶法制得 Y_2O_3 颗粒, 该方法简记为 YNAS, 其颗粒尺寸均匀, 一次颗粒的平均尺寸为 60 nm, 颗粒形状为球形, 其粉料的纯度和分散性都好于 YSA 法制取的 Y_2O_3 粉。采用分析纯的正硅酸乙酯(TEOS)作添加剂, 其含量取为 0.5%^[9]。

根据反应式 $3Y_2O_3 + 5Al_2O_3 = 2Y_3Al_5O_{12}$ 确定各原料的化学计量, 并严格称量。

根据添加剂 TEOS 加入次序的不同, 采取两种工艺路线制取 YAG 多晶体:

①将称量的 Y_2O_3 和 Al_2O_3 粉混合 → 加入 TEOS → 湿磨 → 干燥 → 煅烧 → 压制成型 → 真空烧结;

②将称量的 Y_2O_3 和 Al_2O_3 粉混合 → 湿磨 → 干燥 → 煅烧 → 加入 TEOS → 湿磨 → 干燥 → 煅烧 → 压制成型 → 真空烧结。

湿磨采用普通球磨, 以浓度为 95% 的乙醇作研磨介质, 高纯 ZrO_2 球作研磨体。将湿磨并经干燥后的粉料装在石英烧舟里于流动的氧气气氛中进行煅烧, 采用日本理学 D/MAX-rB 型 X 射线衍射仪对

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50172010)

收稿日期: 2002-06-12 修订日期: 2002-08-28

作者简介: 王介强(1971-), 男, 副教授, 博士

通讯联系人: 王介强, 男, 博士, Tel: +86-531-2765314; E-mail: wjqfly@163.com

不同煅烧条件下的粉料进行物相分析。粉料成型采用钢模双向压制, 压制压力为 200 MPa, 将粉料压制尺寸为 $d13\text{mm} \times (2\sim 3)\text{mm}$ 的圆片状坯体。在真空炉中进行坯体烧结, 保温时间内的真空度为 $1 \times 10^{-3}\text{Pa}$ 。

将各组烧结体磨制成厚度为 1 mm, 两面粗糙度为 1 μm 的试样。采用阿基米德法测定烧结试样的密度; 采用德国 DMR-22 自动记录分光光度计测定试样及日本制 YAG 单晶试样在 200~3 000 nm 波长范围内的光线透过率。为观察试样的显微组织, 将表面抛光后的试样在比其烧结温度低 200 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下于空气中热蚀 1.5 h, 试样表面喷金后, 采用日本岛津 EPM-810Q 型扫描电镜观察各试样的显微组织。

2 结果与讨论

2.1 原始粉体对 YAG 烧结体透光性的影响

图 1 所示的试样是采用表 1 中的配料方案制取的 YAG 烧结体。由图可见, 在其它制备条件相同的情况下, 采用不同途径制取的 Y_2O_3 粉对 YAG 烧结体的透光性影响显著: 以 YNA 法 Y_2O_3 粉为原料制备的 YAG 基本不透明, 以 YNAS 法 Y_2O_3 粉为原料制备的 YAG 的透明性明显高于以 YSA 法 Y_2O_3 粉为原料制备的 YAG; 以同一种方法制

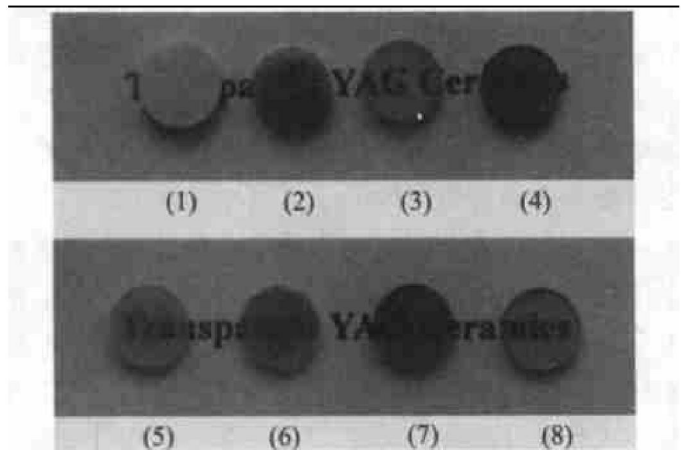


图 1 采用表 1 配料方案、1 700 $^{\circ}\text{C}$ 保温 5 h 所得 YAG 试样的透光性

Fig. 1 Transparency of YAG specimens as starting materials in Table 1 sintered at 1 700 $^{\circ}\text{C}$ for 5 h

- (1) —With I in Table 1; (2) —With II in Table 1;
(5) —With III in Table 1; (6) —With IV in Table 1;
(3) and (8) —With V in Table 1;
(4) and (7) —With VI in Table 1

表 1 固相反应法制备 YAG 试样的配料方案

Table 1 Batch schemes of YAG specimens fabricated by solid-state reaction method

Batch scheme	Method of obtaining Y_2O_3	Size of Al_2O_3 powder/nm	TEOS/ %
I	YNA	140	0.5
II	YNA	400	0.5
III	YSA	140	0.5
IV	YSA	400	0.5
V	YNAS	140	0.5
VI	YNAS	400	0.5

取的 Y_2O_3 粉和不同的 Al_2O_3 为原料制备的 YAG 的透明性差别不大。这表明采用固相反应法制备 YAG 所用 Y_2O_3 的粉体性能是保证烧结制品质量优劣的关键。在烧结工艺相同的情况下, 采用高活性的 Y_2O_3 纳米微粉可大大提高烧结制品的透光性。

2.2 混料和煅烧对 YAG 烧结体透光性的影响

对原始粉体进行湿磨是为了使 Y_2O_3 和 Al_2O_3 两相在尽可能小的尺度范围内达到均匀混合, 这会直接影响到在煅烧和烧结过程中 Y_2O_3 和 Al_2O_3 两相的扩散和反应速度, 对产品质量影响很大。选择合适的粉料、磨介、乙醇的比例和恰当的球磨时间是保证混料均匀的必要条件。对混合后的粉料进行煅烧, 其主要作用有二: 一是去除原料经湿磨后混入的有机杂质、吸附的水分、游离碳等, 保证原料的纯度; 二是使原料中的 Y_2O_3 与 Al_2O_3 完成部分反应, 使煅烧后的粉料颗粒在一定程度上致密化和结晶长大, 这样不仅可降低粉料的疏松程度, 有利于压制成型, 同时还可以减少坯体在烧结中的收缩率, 防止烧结体开裂。图 2 所示为 Y_2O_3 和 Al_2O_3 的混合粉料在不同煅烧温度煅烧后的 X 射线衍射谱。由图可以看出, 煅烧温度低于 1 000 $^{\circ}\text{C}$ 时, Y_2O_3 与 Al_2O_3 基本不发生反应; 随煅烧温度和保温时间的延长, 煅烧产物逐渐向 YAM、YAP、YAG 转变, 1 300 $^{\circ}\text{C}$ 保温 2 h 所得的煅烧产物已基本为 YAG 相。考虑煅烧产物粉体的流动性和烧结性, 煅烧温度以 1 200 $^{\circ}\text{C}$ 为佳, 过高的煅烧温度反而会影响粉体的烧结活性。图 3 所示为采用两种工艺路线烧结得到的 YAG。由图可以看出, 在原料相同的情况下, 采用工艺 ②制取的 YAG 试样(3)和(4)的均匀性和透明性均好于采用工艺 ①制取的 YAG 试样(1)和(2), 显然这与工艺 ②增加一步湿磨和煅烧工序有直接关系。

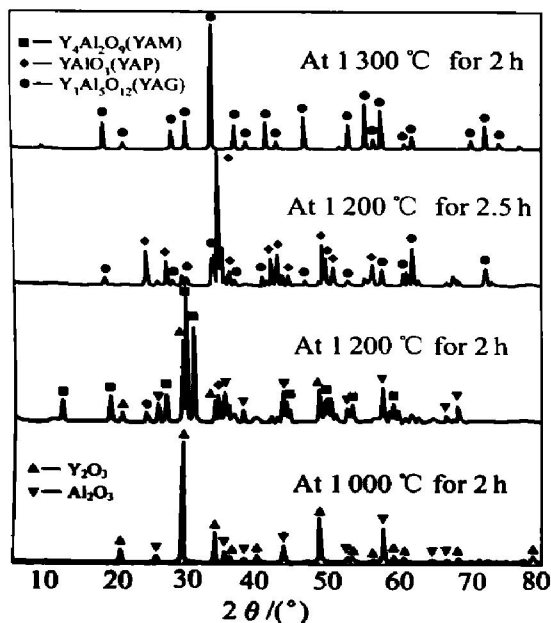


图2 Y_2O_3 和 Al_2O_3 的混合粉料在不同温度条件下煅烧后的 XRD 谱 ($\text{CuK}\alpha$)

Fig. 2 XRD patterns ($\text{CuK}\alpha$) of mixed powders heated at different temperatures

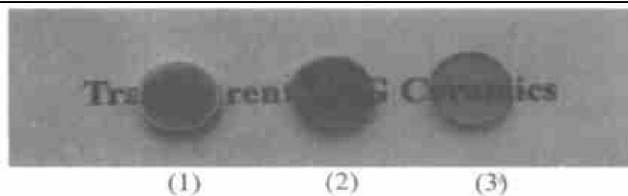


图4 不同温度下 YAG 烧结体试样的透光性

Fig. 4 Transparency of YAG specimens sintered at different temperatures

(1) —At 1500 °C for 2.5 h; (2) —At 1600 °C for 3 h; (3) —At 1700 °C for 5 h

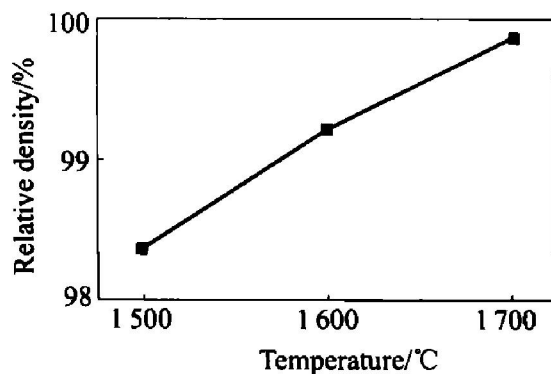


图5 YAG 烧结体相对密度与烧结温度的关系

Fig. 5 Dependence of YAG relative density on sintering temperature

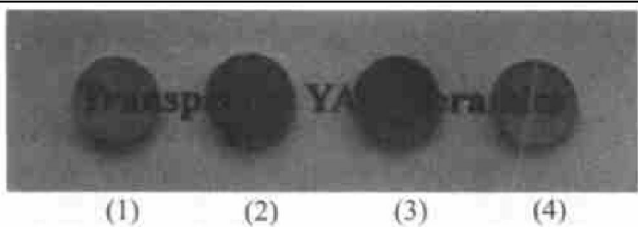


图3 采用两种工艺路线得到的 YAG 试样的透光性

Fig. 3 Transparency of YAG specimens sintered by two ways at 1700 °C for 5 h

(1) and (2) —By process ①
(3) and (4) —By process ②

2.3 烧结温度对 YAG 烧结体透光性的影响

由图4可看出, 尽管在1500 °C时 Y_2O_3 与 Al_2O_3 已完全反应生成 YAG 相, 但烧结体并不透明, 在1700 °C 保温5 h 烧结体才达到较好的透明性。图5所示为相应的3种烧结温度下烧结体的相对密度。由图可见, 随着烧结温度的升高, 烧结体的密度增加, 要制取透明 YAG 必须使烧结体的密度接近理论密度。因此降低制取透明 YAG 的烧结温度, 其实际意义是显而易见的。

图6所示为在不同烧结温度下得到的 YAG 试样的显微组织。由图可见, 在1500 °C 下得到的 YAG 试样相对密度低, 晶粒间存在一定量气孔, 同时晶粒尺寸较小, 而且大小不一, 晶界较多, 气孔和晶界对光的反射和散射损失使 YAG 烧结体不

透明。在高真空条件下, 随烧结温度升高和保温时间延长, 晶粒长大, 气孔和晶界数量减少, 如在1700 °C 烧结所得 YAG 试样的晶粒平均尺寸约为7 μm , 大小相对均匀, 形状为较规则的多边形, 晶界数量较少, 晶粒内和晶粒间基本没有气孔, 烧结体的密度接近理论密度, 透明性较好。由此可见 YAG 烧结体相对密度大小及其晶体结构的均匀度最终决定了烧结体的透明程度^[10]。

图7所示为1700 °C 烧结得到的 YAG 透明多晶体与日本大阪 YAG 单晶的透光率测试曲线。由图可见, 在紫外区(波长小于0.300 μm), 无论 YAG 单晶还是多晶体都基本不透光, 表明 YAG 对紫外线有较强的吸收能力; 从可见光区到红外区试样的透光率基本随波长增大而增加, 但 YAG 单晶体的透光率变化幅度很窄, 且在可见光区(0.36~0.78 μm) 的透光率明显高于 YAG 多晶体, 这不仅与其单晶结构和表面加工水平有关, 另外与其厚度大小也有直接关系。本次实验烧结得到的 YAG 多晶体在可见光区最大透光率为45%, 而在红外区的透光率基本接近单晶体70%的透光率。另外采用细的 Al_2O_3 原料制取的试样在可见光区的

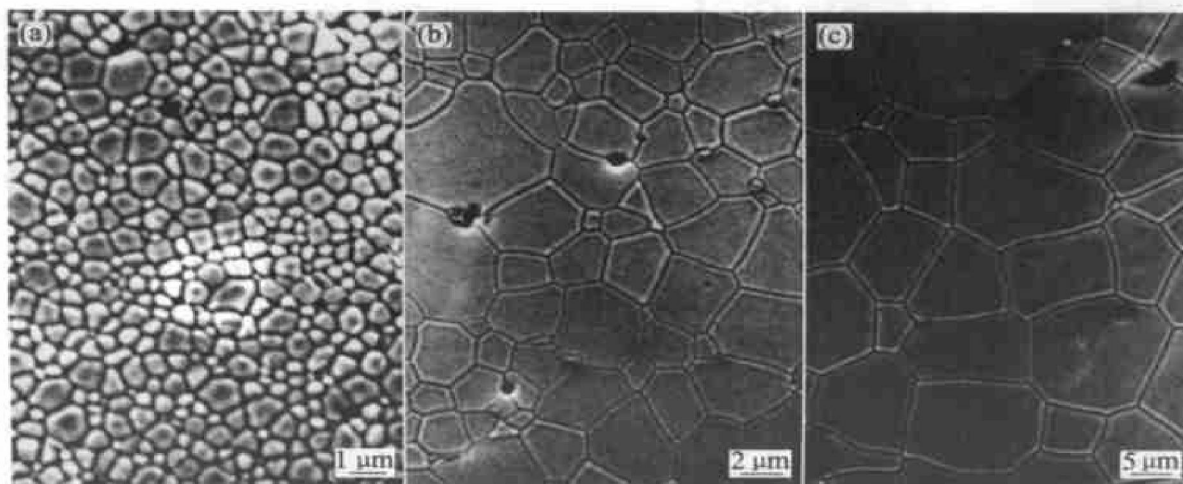


图 6 不同烧结温度下得到的 YAG 试样的显微组织

Fig. 6 SEM micrographs of polishing and thermal etching surface of YAG

(a) —Sintered at 1 500 °C for 2.5 h; (b) —Sintered at 1 600 °C for 3 h; (c) —Sintered at 1 700 °C for 5 h

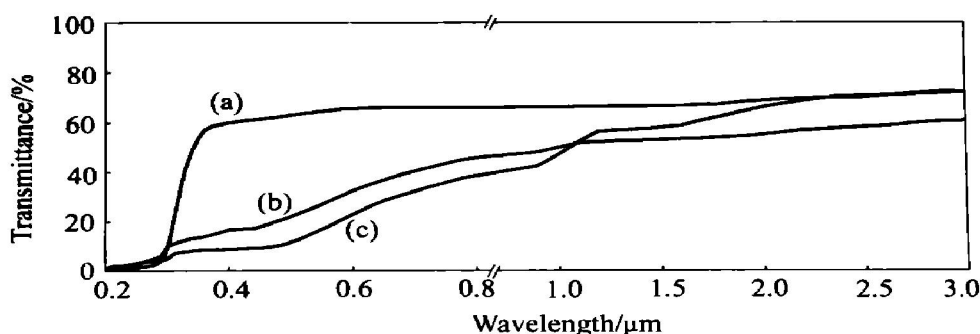


图 7 YAG 透明多晶体与单晶体的透光率测试曲线

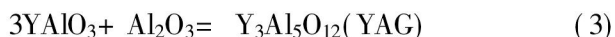
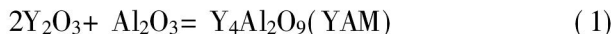
Fig. 7 Optical transmittance spectra of YAG single crystal and YAG polycrystalline ceramics

(a) —0.25 mm thick single crystal; (b) —1 mm thick polycrystalline YAG sintered with Al_2O_3 (0.14 μm) as starting material; (c) —1 mm thick polycrystalline YAG sintered with Al_2O_3 (0.4 μm) as starting material

透光率稍高于采用粗的 Al_2O_3 原料制取的试样, 而在红外区的透光率又稍低于该种试样。

2.4 制备条件影响 YAG 多晶体透光性的机制

上述实验结果表明, 原始粉体的性能、混料的均匀程度及煅烧和烧结过程对 YAG 烧结体的透光性均有影响。由于 Al_2O_3 与 Y_2O_3 反应生成 YAG 属于一种较为复杂的多相反应, 反应的进程是由以下 3 个步骤组成^[11]:



从上面的反应方程式和 YAG 的形成示意图(见 图 8)可知, 在由 Y_2O_3 与 Al_2O_3 反应生成 YAG 的过程中, 微观上是由五相, 四个界面所构成的。在反应初期, 粉体是由 Y_2O_3 和 Al_2O_3 两相组成的, 随着温度的升高, Y^{3+} 和 Al^{3+} 由于浓度梯度的存在而发

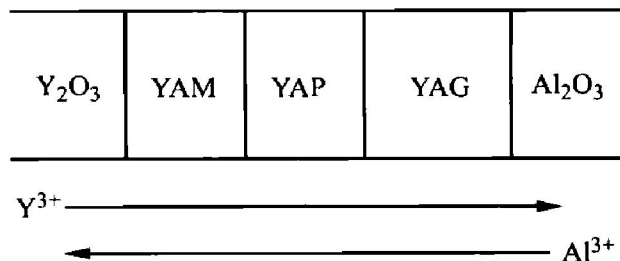


图 8 YAG 形成的示意图

Fig. 8 Diagrammatic sketch of YAG formation

生相互的扩散, 生成了 YAM, 而生成的 YAM 将 Y_2O_3 与 Al_2O_3 隔开, YAM 与 Al_2O_3 进一步反应生成了 YAP, 而 YAP 中的 Y^{3+} 与 Al_2O_3 中的 Al^{3+} 进一步扩散生成了 YAG, 而生成的 YAM、YAP 和 YAG 则将 Y_2O_3 与 Al_2O_3 隔开。若要使 Y_2O_3 与 Al_2O_3 进一步通过扩散来继续反应, 则需要 Y^{3+} 和 Al^{3+} 的扩散必须通过反应层, 这样就形成了如图 8 所示的四个界面

(在实际上并不存在严格的界面)。由于 Y^{3+} 和 Al^{3+} 都是+3价的离子,所以在扩散过程中各区域始终保持电中性,并没有电子的迁移。整个过程是通过 Y^{3+} 和 Al^{3+} 的扩散来完成的。因此,在扩散过程中,YAG 的形成速度主要受 Y^{3+} 和 Al^{3+} 的扩散速度来控制,而对比而言,由于 Y^{3+} 半径(0.09 nm)较 Al^{3+} 半径(0.05 nm)大得多^[12],所以扩散过程中相对较慢,而整个过程中扩散慢的质点决定了反应速率,这样整个反应过程的速率实际是由 Y^{3+} 的扩散速度所决定的。而 Y^{3+} 的扩散速度不仅取决于所用原料 Y_2O_3 粉的性能,同时也与 Y_2O_3 与 Al_2O_3 两相混合的均匀程度有关,因此采用高活性的 Y_2O_3 纳米微粒为原料,并使之与 Al_2O_3 均匀混合,可促进固相反应的完成,降低透明体的烧结温度和保温时间。

REFERENCES

- [1] Corman G S. Creep of yttrium aluminum garnet single crystal [J]. J Mater Sci Lett, 1993, 12: 379 - 382.
- [2] de With G, van Dijk H J A. Translucent $Y_3Al_5O_{12}$ ceramics [J]. Mater Res Bull, 1984, 19(12): 1669 - 1674.
- [3] Daikuzono N. Present and future of medical YAG laser[J]. Rev Laser Eng, 1993, 21(8): 894 - 898.
- [4] Ikesue A. Ce: YAG ceramic scintillator for electron beam detector[J]. Journal of the Ceramic Society of Japan, 2000, 108(11): 1020 - 1023.
- [5] Ikesue A, Furusato 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, Kinoshita T, Kamata K, et al. Fabrication and optical properties of high performance polycrystalline Nd: YAG ceramics for solid-state lasers[J]. J Am Ceram Soc, 1995, 78(4): 1033 - 1040.
- [7] Sekita M, Haneda H, Shirasaki S. Optical spectra of undoped and rare-earth doped transparent ceramic $Y_3Al_5O_{12}$ [J]. J Appl Phys, 1991, 69(6): 3709 - 3718.
- [8] 王介强. 高活性 Y_2O_3 纳米微粒的制备及 YAG 和 Y_2O_3 透明陶瓷材料的研制[D]. 沈阳: 东北大学, 2001. 12 - 23.
WANG Jie-qiang. Fabrication of Higher Active Y_2O_3 Nanopowders and Transparent YAG and Y_2O_3 Ceramics [D]. Shenyang: Northeastern University, 2001. 12 - 23.
- [9] Ikesue A, Yoshida K, Yamamoto T, et al. Optical scattering centers in polycrystalline Nd: YAG Laser[J]. J Am Ceram Soc, 1997, 80(6): 1517 - 1522.
- [10] Greskovich C, Chernoch J P. Improved polycrystalline ceramic laser[J]. J Appl Phys, 1974, 45(10): 4495 - 4502.
- [11] Matsushita N, Tsuchiya N, Nakatsuka K, et al. Precipitation and calcination processes for yttrium aluminum garnet precursors synthesized by the urea method[J]. J Am Ceram Soc, 1999, 82(8): 1977 - 1984.
- [12] 浙江大学. 普通化学[M]. 上海: 高等教育出版社, 1988. 394 - 395.
Zhejiang University. Common Chemistry [M]. Shanghai: Higher Education Press, 1988. 394 - 395.

Influence of fabrication conditions on transparency of YAG polycrystalline by solid-state reaction method

WANG Jie-qiang¹, TAO Zhen-dong¹, ZHENG Shao-hua¹, HAO Zhe², SUN Xu-dong³

(1. School of Materials Science and Engineering, Jinan University, Jinan 250022, China;

2. School of Architecture Engineering, Shenyang University, Shenyang 110004, China;

3. School of Material and Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110006, China)

Abstract: It was observed and analyzed that phase transformation during the solid-state reaction, transparency, densification and microstructure of YAG polycrystalline sintered under different fabrication conditions. The results show that the diffusion velocity of Y^{3+} plays an important role during the solid-state reaction. When higher active Y_2O_3 nanopowders used as the starting materials are uniformly mixed with Al_2O_3 powders, the solid-state reaction is obviously promoted. The sintering temperature to get transparent YAG ceramics is reduced by 100~200 °C, and the heating period is also shortened. The reflecting and scattering of pores and grain boundaries to light are main reasons decreasing the transparency of YAG polycrystalline. Improving the densification of vacuum-sintered YAG and its homogeneity of crystalline structure is helpful to enhancing the transparency of YAG polycrystalline.

Key words: YAG polycrystalline; solid-state reaction; fabrication conditions; transparency

(编辑 何学锋)