

文章编号: 1000-324X(2008)01-0130-05

两步烧结法合成钇铝石榴石透明陶瓷

陈智慧^{1,2}, 李江涛², 胡章贵², 徐久军³

(1. 中国科学院 研究生院, 北京 100049; 2. 中国科学院 理化技术研究所, 北京 100080; 3. 大连海事大学, 大连 116026)

摘 要: 用共沉淀法制备的平均粒径为 50nm 的钇铝石榴石纳米粉体为原料, 以 0.5wt% 的正硅酸乙酯为烧结助剂, 采用两步烧结的工艺路线制备了 YAG 透明陶瓷. 将成型后的素坯在真空炉内首先加热到一个较高的温度 (1700~1800°C), 再快速降温至较低温度 (1500~1600°C), 并在此较低温度下保温 10h. 通过抑制晶界迁移, 促进晶界扩散, 在较低的保温温度下制备了 YAG 透明陶瓷. 当两步烧结温度分别为 1800°C 和 1550°C 时, YAG 透明陶瓷在可见光下的透过率为 72%, 晶粒尺寸为 6 μ m.

关 键 词: 两步烧结; YAG; 透明陶瓷

中图分类号: TQ 174 **文献标识码:** A

Fabrication of YAG Transparent Ceramics by Two Step Sintering Process

CHEN Zhi-Hui^{1,2}, LI Jiang-Tao², HU Zhang-Gui², XU Jiu-Jun³

(1. Graduate University of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 2. Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China; 3. Dalian Maritime University, Dalian 116026, China)

Abstract: Well dispersed yttrium aluminum garnet (YAG) nanopowders with mean particle size of about 50nm synthesized by modified co-precipitation method were used to sinter YAG transparent ceramics with 0.5wt% TEOS as sintering additive by two step sintering process. The samples were first heated to a higher temperature ranging from 1700°C to 1800°C, then cooled down to a lower temperature ranging from 1500°C to 1600°C, and held at the lower temperature for 10h. Grain-boundary migration is suppressed and grain-boundary diffusion is promoted during the two step sintering process. When the two step sintering temperatures are 1800°C and 1550°C, the microstructure of YAG is homogeneous with average grain size of 6 μ m without abnormal grain growth and the transmittance of the specimen is 72.0%.

Key words: two-step sintering process; YAG; transparent ceramics

1 引言

多晶 YAG 陶瓷具有极好的光学性能、高温力学性能和远低于单晶 YAG 的制备成本^[1,2]等优点. YAG 透明陶瓷的合成引起了研究者们极大的关注, 采用传统的无压烧结技术制备了 YAG 透明陶瓷^[3-9]. 采用非传统的烧结方法, 如放电等离

体烧结合成了 YAG 致密陶瓷^[10]. 我们同样报道过用改进的共沉淀法制备了 YAG 纳米粉体, 并以此粉体为原料, 制备了 YAG 透明陶瓷^[11]. 真空烧结 YAG 陶瓷, 若使其达到完全致密直至透明, 需要在较高温度下长时间保温, 这常常伴随着晶粒不正常长大. Chen 和 Yang 首次提出了一种采用两步烧

收稿日期: 2007-02-08, 收到修改稿日期: 2007-04-19

基金项目: 国家 863 计划 (2006AA03Z112)

作者简介: 陈智慧 (1977-), 女, 博士研究生. E-mail: zhchen614@yahoo.com.cn.

通讯联系人: 李江涛, 研究员. E-mail: ljt0012@vip.sina.com

结法制备 Y_2O_3 致密陶瓷的思路^[12]. 这种两步烧结法是将试样首先加热到一个较高的温度, 使体系获得一个足以发生晶界扩散的热力学驱动力; 然后快速降温至某一较低温度继续保温, 从而抑制晶界迁移, 并利用晶界扩散作用使试样达到致密.

两步烧结法提供了一种制备致密纳米陶瓷的方法, Kim 和 Li 已经分别使用这种方法制备了 Si_3N_4 和 Al_2O_3 纳米陶瓷^[13,14]. 本工作将两步烧结法应用于 YAG 透明陶瓷的真空烧结中, 用改进的共沉淀法制备的 YAG 纳米粉体为原料^[11], 在较低温度下获得了 YAG 透明陶瓷.

2 实验

采用共沉淀法制备的 YAG 纳米粉为原料粉体. 图 1 是经过 1100°C 焙烧 2h 后的 YAG 纳米粉体的 SEM 形貌, 粉体分散均匀, 平均粒径为 50nm.

焙烧后的粉体中加入 0.5% 的正硅酸乙酯 (TEOS) 后, 以无水乙醇为介质充分混合、干燥; 混合后的粉料在 800°C 的空气气氛下焙烧 2h, 以除去有机杂质. 用钢模以 20MPa 压力单向干压成型后, 在 200MPa 压力下对坯体进行冷等静压, 使生坯达到 40%~45% 的理论密度. 压制后的坯体尺寸为 $\phi 20\text{mm} \times 4\text{mm}$. 烧结实验在 VSF-7 型真空炉中进行, 烧结过程中真空度 $> 10^{-3}\text{Pa}$, 烧结温度在 $1550\sim 1800^\circ\text{C}$ 之间. 使试样快速升温至最高温度 T_1 ($T_1=1700, 1750, 1800^\circ\text{C}$) 后, 立即降温至 T_2 ($T_2=1500, 1550, 1600^\circ\text{C}$), 在 T_2 保温 10h, 将此两步烧结过程记为 (T_1-T_2) . 为了统计两阶段对致密化和晶粒长大的影响, 分别做了第一步和第二步的单步烧结实验, 即使试样快速升温至 T_1 后立即降温并使试样在 T_2 保温 10h. 烧结后的样品经研磨、抛光后, 在 1450°C 空气气氛下退火处理 2h. 用阿基米德排水法测试样的密度; 用紫外光谱仪 (Perkin-

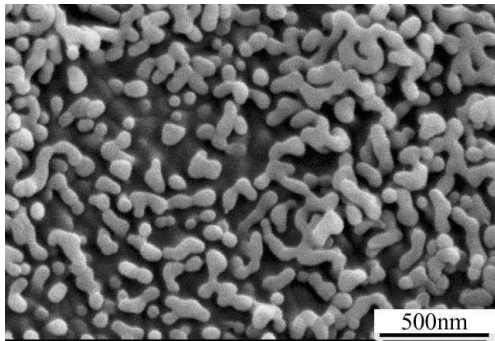


图 1 1100°C 焙烧后 YAG 纳米粉的 SEM 形貌
Fig. 1 SEM image of YAG nano-powders calcined at 1100°C

表 1 不同烧结条件下样品的相对密度和粒径
Table 1 Relative density and grain size for the specimens on different sintering conditions

Sintering conditions	Temperatures/ $^\circ\text{C}$	Relative density/%	Grain size/ μm
T_1 -0h	1700	90.0	2.11
	1750	94.4	2.86
	1800	98.1	5.33
T_2 -10h	1500	76.8	0.65
	1550	88.9	0.81
	1600	97.2	1.33
	1700~1550	99.0	2.62
	1750~1550	99.5	3.18
$(T_1$ -0h)+(T_2 -10h)	1750~1600	99.8	3.56
	1800~1550	99.9	6.04
	1800~1600	99.9	8.36

Elmer UV-VIS Tu-1901) 测试样品的透过率.

3 结果和讨论

表 1 列出了试样在三种烧结条件下不同温度对应的相对密度和晶粒尺寸. 单步烧结实验中, 试样被加热到 $1700\sim 1800^\circ\text{C}$, 立即降温后可达到 90.0%~98.1% 的理论密度; 而当试样在被加热到 $1500\sim 1600^\circ\text{C}$, 并在此温度保温 10h 后可达到 76.8%~97.2% 的理论密度. 两步烧结实验中, 经过 $(1700\sim 1550^\circ\text{C})$ 的烧结, 试样密度达到 99.0%; 当 $T_1 > 1750^\circ\text{C}$ 以后, 接下来在 T_2 的保温过程可使试样接近理论密度.

图 2 是两步烧结过程中样品密度随 T_1 的变化曲线. 从图中可以看出, 单独采用第二步烧结实验, 即在 1550 和 1600°C 保温 10h 都不能使试样达到完全致密; 而两步烧结由于增加了升温至 T_1 的过程, 使样品在相同的保温条件下达到了完全致密. 图 3 给出了第一步烧结和两步烧结过程样品密度随温度的变化. 组合后的两步烧结样品密度远远高于第一步烧结的样品密度, 这说明第二步烧结过程有效地促进了烧结体的进一步致密化. 这是因为温度升至 T_1 时, YAG 中的孔变为次临界和不稳定, 伴随空隙的逐渐消除, 颗粒之间得以形成连续的骨架, 并可作为进一步烧结的扩散通道. 由于晶界扩散过程比晶界迁移过程的活化能低, 温度由 T_1 降至 T_2 后, T_2 温度所提供的能量足以使晶界扩散

继续进行. 以晶界扩散为主的烧结动力学使 YAG 中的空隙被填满, 最终达到完全致密.

图 4 是不同条件的两步烧结的样品晶粒随保温时间的变化曲线. (1750~1550°C)、(1750~1600°C) 和 (1800~1550°C) 两步烧结保温阶段的晶粒增长都很小. 而 (1800~1600°C) 过程晶粒长大幅度较大. 采用传统的晶粒生长动力学分析两步烧结第二步保温过程中的晶粒生长行为^[15], 等温烧结的晶粒生长动力学方程为:

$$G^4 - G_0^4 = 2M\gamma(t - t_0)$$

γ 是晶界能, M 是晶界迁移率, G_0 是 t_0 时刻的晶粒度. 假设晶界能在 1550~1600°C 的温度范围内变化很小, 为了比较几种情况下的晶界迁移率, 取晶界能 γ 为 1. 计算后得到 (1750~1550°C) 和 (1750~1600°C) 的两步烧结晶界迁移率分别为 0.029 和 0.078; (1800~1550°C) 和 (1800~1600°C) 的晶界迁移率分别为 0.437, 3.400. 图 5 和图 6 是以上烧结条件下对应的 YAG 断口形貌和经过 1450°C 热蚀 2h 后的 YAG 表面形貌照片. 从图中可以看出, (1750~1550°C) 和 (1750~1600°C) 烧结条件下, 很低的晶界迁移率使晶粒在晶界扩散的驱动下均匀长大, 晶粒度小, 对应的晶粒度分别为 3.18 和 3.56 μm . T_1 为 1800°C 时的晶界迁移率与 T_1 为 1750°C 时相比有明显提高, 晶粒较前者也有明显的长大. (1800~1550°C) 烧结条件下, 晶粒度为 6.04 μm , 但是微观结构仍保持均匀, 无异常晶粒长大现象; 而 (1800~1600°C) 烧结条件下的晶粒度为 8.36 μm , 但是晶粒尺寸不均匀, 局部晶粒已经长大至 17.8 μm . 这说明在 (1800~1600°C) 的烧结过程中, 烧结驱动力在促进晶界扩散的同时, 导致了一定的晶界迁移, 从而使晶粒发生异常长大. 由此可见, 在促进致密化的前提下, 降低 T_1 和 T_2 可以有效地抑制晶界迁移, 避免晶粒异常长大.

从图 6 中还可以看出四种烧结条件下, 样品的微观结构内都不同程度地存在着少量粒内气孔. 这是因为在烧结初期阶段, 晶粒小, 晶界曲率大, 而两步烧结工艺中的快速加热过程使驱动力大的晶界冲破气孔的束缚而发生迁移, 气孔最终被移动的晶界遗留在后面, 形成粒内气孔.

样品真空烧结过程中产生的氧空位会形成散射中心, 入射光通过陶瓷体时发生散射, 使陶瓷体的透过率降低. 空气中的退火处理可以消除氧空位, 提高样品的透过率. 图 7 和图 8 是不同温度下两步烧结的 YAG 烧结体经过抛光和 1450°C 退火处理 2h 后的实物照片和透过

率. 样品尺寸为 $\phi 11\text{mm} \times 1\text{mm}$. (1750~1550°C) 和 (1750~1600°C) 的烧结样品透过率分别为 52.9% 和 57.5%. (1800~1550°C) 和 (1800~1600°C) 样品的透过率分别为 72.0% 和 74.9%. 样品的透过率随两步

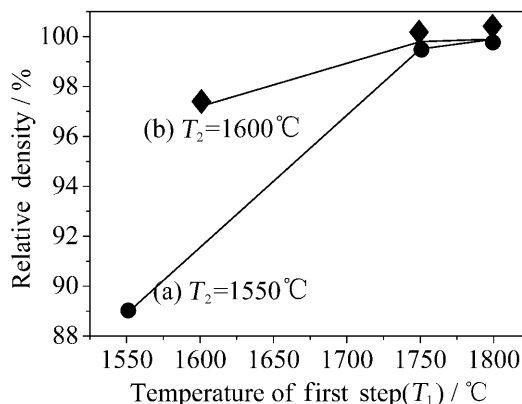


图 2 两步烧结过程样品密度随 T_1 的变化曲线

Fig. 2 Relative densities of the samples in two step sintering process as a function of T_1

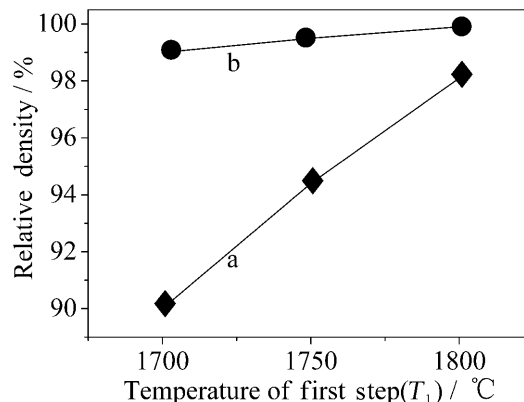


图 3 第一步烧结和两步烧结样品密度随温度的变化

Fig. 3 Relative densities of samples a) in the first step sintering process b) in two step sintering process in which T_2 is 1550°C

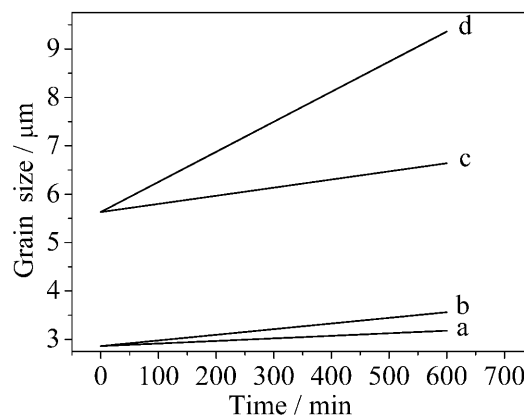


图 4 两步烧结样品晶粒随保温时间的变化曲线

Fig. 4 Grain size of the samples in two step sintering process as a function of holding time at T_2

a: 1750~1550°C; b: 1750~1600°C; c: 1800~1550°C; d: 1800~1600°C

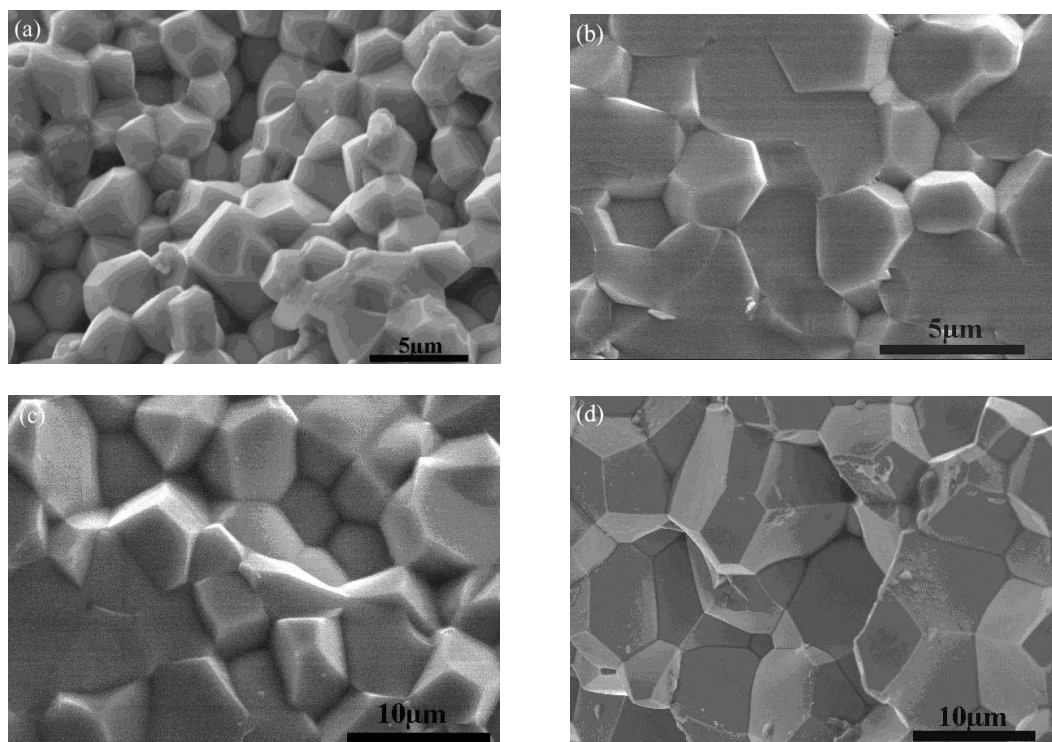


图 5 两步烧结后 YAG 样品的断口 SEM 形貌

Fig. 5 Fracture surfaces of sintered YAG specimens by two step sintering process

(a) 1750–1550°C; (b) 1750–1600°C; (c) 1800–1550°C; (d) 1800–1600°C

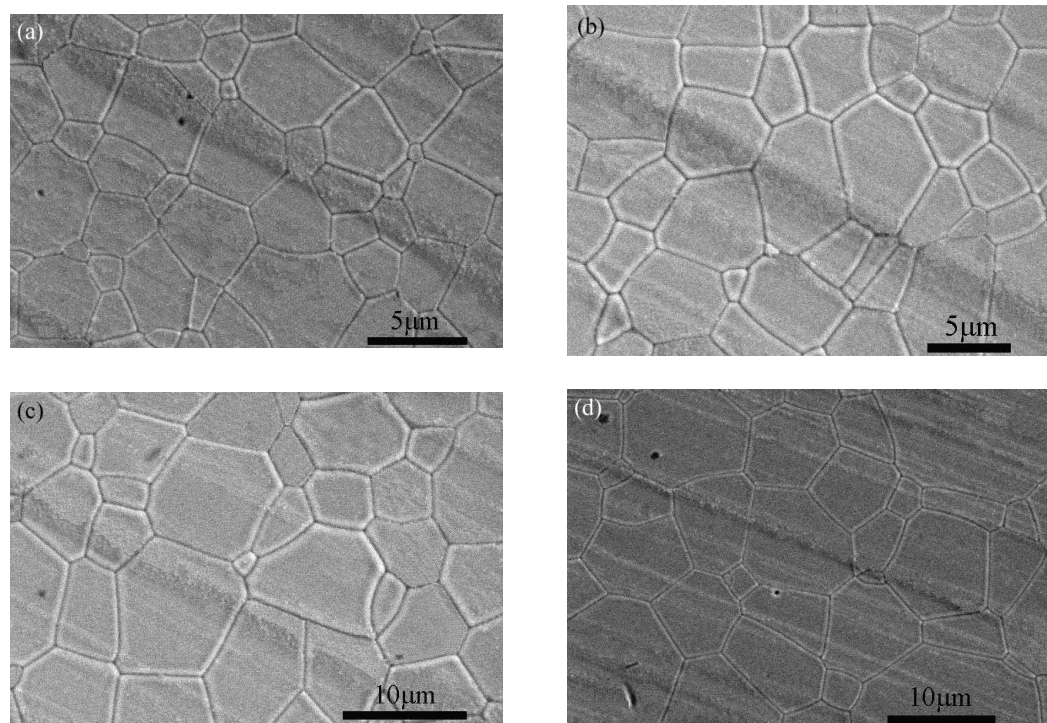


图 6 两步烧结 YAG 样品经过 1450°C 热蚀 2h 后的表面 SEM 形貌

Fig. 6 Surface morphologies of the sintered YAG specimens by two step sintering process after thermal etching at 1450°C for 2h

(a) 1750–1550°C; (b) 1750–1600°C; (c) 1800–1550°C; (d) 1800–1600°C

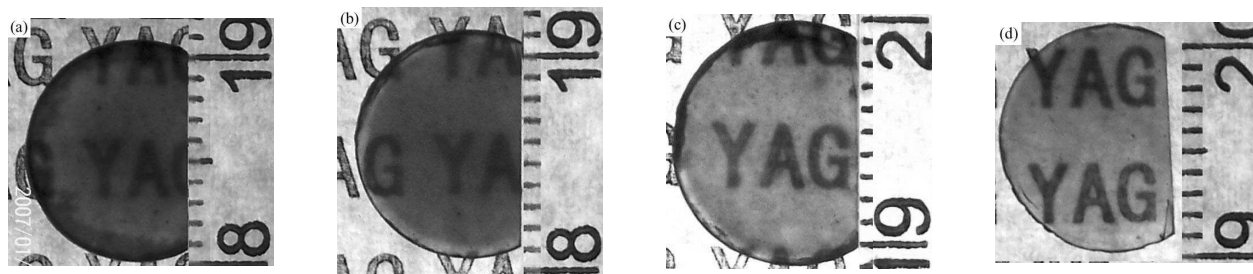


图 7 两步烧结 YAG 透明陶瓷经退火处理后的实物照片

Fig. 7 Photographs of the mirror-polished sintered YAG samples annealed at 1450°C for 2h

a: 1750–1550°C; b: 1750–1600°C; c: 1800–1550°C; d: 1800–1600°C

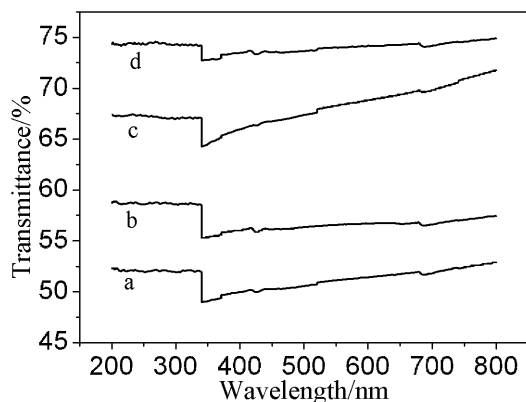


图 8 不同烧结温度的两步烧结 YAG 样品退火处理后对应的透过率

Fig. 8 Transmittance of the samples annealed at 1450°C for 2h

a: 1750–1550°C; b: 1750–1600°C; c: 1800–1550°C; d: 1800–1600°C

烧结最高温度和保温温度的升高而增强。(1800~1550°C) 的两步烧结在有效抑制晶界迁移的前提下, 得到了透过率较高的 YAG 透明陶瓷, 晶粒尺寸约为 6 μ m。

4 结论

用改进的共沉淀法制备的平均粒径为 50nm 的钇铝石榴石纳米粉体为原料, 以 0.5wt% 的正硅酸已脂为烧结助剂, 采用两步烧结的工艺, 实现了在抑制晶界迁移的前提下, 促进晶界扩散, 从而在较低的保温温度下制备了 YAG 透明陶瓷。降低两步烧结的温度可以有效地抑制晶界迁移, 避免晶粒异常长大; 陶瓷的透过率随两步烧结温度的升高而

增大。当最高温度为 1800°C、保温温度为 1550°C 时, 有效抑制了晶界迁移, 得到了晶粒尺寸约为 6 μ m, 透过率为 72.0% 的 YAG 透明陶瓷。

参考文献

- [1] Ikesue A, Furusato I, Kamata K. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1995, **78** (1): 225–228.
- [2] Ikesue A, Kinoshita T, Kamata K, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1995, **78** (4): 1033–1040.
- [3] Wu Yusong, Li Jiang, Qiu Fagui, et al. *Ceramics International*, 2006, **32** (6): 785–788.
- [4] Zhang Huashan, Han Hui, Su Chunhui, et al. *Materials Science and Engineering A*, 2007, **445–446** (1–2): 180–185.
- [5] Li Xia, Li Qiang, Wang Jiyang, et al. *Optical Materials*, 2007, **29** (5): 528–531.
- [6] Liu Min, Wang Shiwei, Zhang Jian. *Journal of Rare Earths*, 2006, **24** (6): 732–735.
- [7] Lee Sang-Ho, Kochawattana Sujarinee L. Messing Gary, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2006, **89** (6): 1945–1950.
- [8] Ikesue A, Aung Yan Lin, Yoda T, et al. *Optical Materials*, (2006), doi:10.1016/j.optmat.2005.12.013.
- [9] Wen Lei, Sun Xudong. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2004, **24** (9): 2681–2688.
- [10] Chaima R, Marder-Jaeckel R, Shen J Z. *Materials Science and Engineering A*, 2006, **429** (1–2): 74–78.
- [11] Chen Zhi-Hui, Yang Yun, Li Jiang-Tao, et al. *J. Alloy & Comp.*, doi:10.1016/j.jallcom.2006.06.084.
- [12] Chen I-Wei, Wang X H. *Nature*, 2000, **404** (9): 167–171.
- [13] Kim Hai-Doo, Park Young-Jo, Han Byung-Dong, et al. *Scripta Materialia*, 2006, **54** (4): 615–619.
- [14] Li Jiangong, Ye Yinping. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2006, **89** (1): 139–143.
- [15] Chen P L, Chen I W. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1997, **80** (3): 637–645.