

## 无水乙醇注浆成型制备 YAG 透明陶瓷

周 军<sup>1,2</sup>, 潘裕柏<sup>1</sup>, 李 江<sup>1</sup>, 张文馨<sup>1,2</sup>, 寇华敏<sup>1</sup>, 刘文斌<sup>1</sup>, 郭景坤<sup>1</sup>

(1. 中国科学院 上海硅酸盐研究所, 上海 200050; 2. 中国科学院 研究生院, 北京 100049)

**摘 要:** 以无水乙醇作为分散介质, 采用注浆成型工艺和真空烧结技术制备了光学质量良好的 YAG 透明陶瓷. 双面抛光、厚度为 3mm 的 YAG 透明陶瓷样品(烧结温度 1800℃)在可见光范围内的直线透过率为 79%左右, 在近红外波段的透过率为 80%左右, 接近理论透过率 84%. 样品的平均晶粒尺寸约为 30μm, 晶界处和晶粒内部均无杂质和第二相存在, 也几乎没有气孔的残留. 采用无水乙醇做分散剂进行注浆成型是一种很有发展潜力的透明陶瓷成型方法.

**关 键 词:** 注浆成型; YAG 透明陶瓷; 制备; 显微结构

中图分类号: TQ174

文献标识码: A

## Fabrication of YAG Transparent Ceramics using Slip Casting with Ethanol

ZHOU Jun<sup>1,2</sup>, PAN Yu-Bai<sup>1</sup>, LI Jiang<sup>1</sup>, ZHANG Wen-Xin<sup>1,2</sup>, KOU Hua-Min<sup>1</sup>,  
LIU Wen-Bin<sup>1</sup>, GUO Jing-Kun<sup>1</sup>

(1. Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China; 2. Graduate University of The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

**Abstract:** High-quality YAG transparent ceramics were fabricated by vacuum sintering technique using the slip casting with anhydrous ethanol as the dispersion medium. The in-line transmittances of the polished sample with the thickness of 3 mm are about 79% in the visible band and 80% in the infra-red band, respectively, which are close to the theoretical transmittance of 84%. The average grain size of the sample sintered at 1800℃ is about 30 μm. There are few pores and no impurities or secondary phases at inner grains or grain boundaries. It can be expected that the anhydrous ethanol slip casting method is a very promising way for the transparent ceramic forming.

**Key words:** slip casting; YAG transparent ceramic; fabrication; microstructure

固相反应和真空烧结技术制备 YAG( $Y_3Al_5O_{12}$ )透明陶瓷具有成本低、工艺简单和效率高的优点, 是一种比较成熟的 YAG 透明陶瓷制备方法. 1995 年, Ikesue 等<sup>[1]</sup>采用固相反应结合真空烧结的方法获得了光学质量优异的 Nd:YAG 透明陶瓷, 并从实验上成功验证了世界上第一台 LD 泵浦固体陶瓷激光器的可行性, 其斜率效率达到 28%. YAG 透明陶瓷光学质量的突破性提高, 引起了国际社会对激光陶瓷材料的广泛关注<sup>[2]</sup>. 国内也在透明陶瓷制备方面做

了大量的工作, 制备出光学性能优异的 Nd:YAG 透明陶瓷, 并成功实现了激光输出<sup>[3]</sup>.

陶瓷工艺的每一个步骤都会影响 YAG 陶瓷的光学质量, 其中成型工艺就是其中一个重要环节, 因为素坯密度大小及均匀性都会直接影响材料的烧结性能. 目前, 普遍采用干压成型方法<sup>[1, 4-7]</sup>制备 YAG 透明陶瓷, 这种成型方法具有工艺简单、效率高优点. 但是, 干压成型难以制备复杂形状的样品, 且陶瓷素坯内部的均匀性也受到限制. 尤其对

收稿日期: 2010-06-01; 收到修改稿日期: 2010-07-15

基金项目: 国家自然科学基金重大项目(50990300); 国家 863 项目(AA03Z523); 上海市基础研究重点项目(07DJ14001); 上海市自然科学基金(10ZR1433900)

National Nature Science Foundation of China (50990300); 863Program (AA03Z523); Shanghai Key Project of Basic Research (07DJ14001); Nature Science Foundation of Shanghai (10ZR1433900)

作者简介: 周 军(1983-), 男, 博士研究生. E-mail: zhoujyahu@yahoo.com.cn

大尺寸样品来说,干压成型方法造成素坯密度分布不均匀,难以获得高光学质量样品。

除了干压成型,注浆成型也被用于YAG透明陶瓷的制备,其主要工序是将陶瓷粉料配成具有流动性的泥浆,然后注入多孔模具内(主要为石膏模),水分被模具吸入后形成了具有一定厚度的均匀泥层,脱水干燥后形成具有一定强度的坯体。注浆成型可以制备出形状复杂且结构均匀的陶瓷坯体,传统的注浆成型一般采用水基浆料,并加入各种有机分散剂。2008年,Appiagyei等<sup>[8]</sup>报道了水基注浆成型方法制备YAG透明陶瓷,获得的厚度为1mm的YAG透明陶瓷样品在可见光范围内透过率达到80%左右。但是,由于水的表面张力较大,不利于粉体(特别是纳米粉体)的分散和不同粉体之间的混合,并且水基成型工艺需要加入较多的PAA等高分子有机分散剂,这些分散剂很难均匀分散在水中,因此水基注浆成型得到的YAG透明陶瓷中会出现肉眼可见的白点(气孔聚集区)等不均匀现象,严重影响其光学质量。本工作采用简单的非水基注浆成型工艺和真空烧结技术制备YAG透明陶瓷,即采用无水乙醇作为球磨助剂、在未添加其它任何有机分散剂的条件下球磨获得混合浆料,浆料注浆成型获得陶瓷素坯,经真空烧结获得YAG透明陶瓷。

## 1 实验

实验所用原料为纯度99.99%的国产微米 $Y_2O_3$ 粉和亚微米 $Al_2O_3$ 粉。实验流程如图1所示,精确称量(精确到0.1mg) $Y_2O_3$ (33.8715g)和 $Al_2O_3$ (25.4903g)粉体,把称量的粉体放入干净的装有 $Al_2O_3$ 磨球(球料比2:1)的 $Al_2O_3$ 球磨罐中。把0.8wt%的正硅酸乙酯(TEOS,分子式 $Si(OC_2H_5)_4$ )滴入28mL无水乙醇中,然后倒入球磨罐中,封紧后以120r/min的速度球磨12h。球磨结束后打开球磨罐滴入一定量的氨水,调节pH值至9( $Y_2O_3$ 和 $Al_2O_3$ 的等电点),然后继续球磨10min以混合均匀。把球磨后的浆料倒入石膏模具中在低温下干燥48h,随后在空气气氛下于600℃煅烧2h,除去残留的TEOS。把得到的素坯置于真空炉中进行烧结,以10℃/min升温至1800℃并于 $10^{-3}$ Pa下保温20h,然后以10℃/min冷却至室温。把烧结后的样品放入马弗炉中,在空气气氛下1450℃保温10h进行退火处理以消除真空烧结过程中产生的氧空位。

XRD物相分析采用日本Rigaku公司的D/Max-2550V型X射线衍射仪,测试条件为: $CuK\alpha$

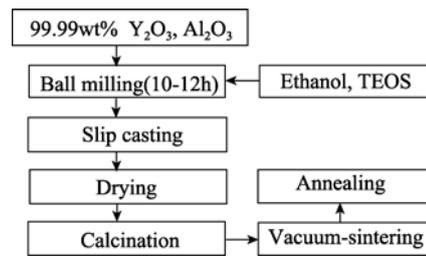


图1 注浆成型制备YAG透明陶瓷的工艺流程图

Fig. 1 Slip casting fabrication process of YAG transparent ceramics

射线, $\lambda=0.15406$ nm,  $2\theta$ 角扫描范围为 $10^\circ\sim 70^\circ$ ,狭缝宽度为0.3mm。直线透过率测试所用设备为瓦里安公司的VARIAN CARY 5000分光光度计,所有测试均在室温下进行。测试前,样品先经过双面抛光处理,最后一道抛光工序使用 $1.0\mu m$ 的金刚石研磨膏。采用日本JEOL公司的JSM-6700F型场发射电子扫描电镜(FESEM)观察陶瓷热腐蚀后的表面形貌,热腐蚀过程如下:把双面抛光后的样品清洗干净,然后在空气气氛下于1500℃热处理1~3h,直到在光学显微镜下能观测到清晰的晶界为止。

## 2 结果和讨论

从图2的XRD结果可以看出,各衍射峰均为YAG相的特征峰,与PDF标准卡片No.79-1892吻合良好,各衍射峰的峰形尖而窄,几乎没有杂峰,说明采用该无水乙醇注浆成型工艺制备的YAG陶瓷样品的结晶度较完整,晶相单一。图3是注浆成型制备的YAG陶瓷经过双面抛光后的实物照片,图3(a)样品厚度是3mm,图3(b)样品厚度是1.5mm。从图3中可以看出,透过样品可以清晰看到字面上的字迹,说明材料具有较高的透过率。同时发现,样品的各个部分都很透明,不存在白点。这是由于采用无水乙醇作为粉体的分散剂,无水乙醇的表面

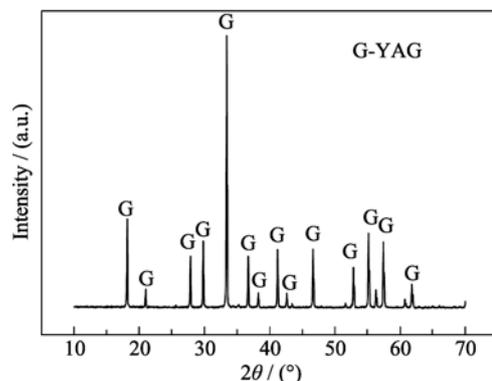


图2 YAG透明陶瓷的XRD图谱

Fig. 2 XRD pattern of the YAG transparent ceramic

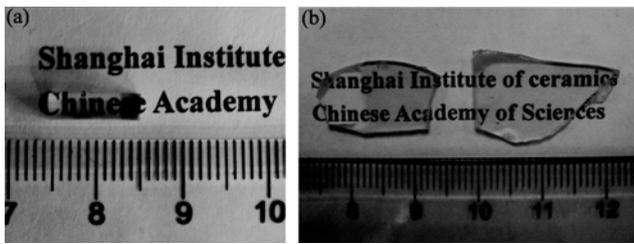


图3 注浆成型工艺制备的YAG透明陶瓷(双面抛光)的实物照片

Fig. 3 Polished YAG transparent ceramics fabricated by slip casting

(a) 3.0mm thick; (b) 1.5mm thick

张力较小,浆料中粉体(特别是亚微米粉)的分散效果比水基浆料好.此外,浆料中未加入高分子分散剂,避免了高分子在浆料中的不均匀分布以及在素坯中的残留,因此烧结后样品中没有白点等宏观缺陷存在.

经分光光度计测量,3mm厚YAG透明陶瓷的室温直线透过率曲线如图4所示.样品在可见光范围内的平均透过率为79%左右,近红外波段的透过率为80%左右,接近理论透过率84%.由图5中的显

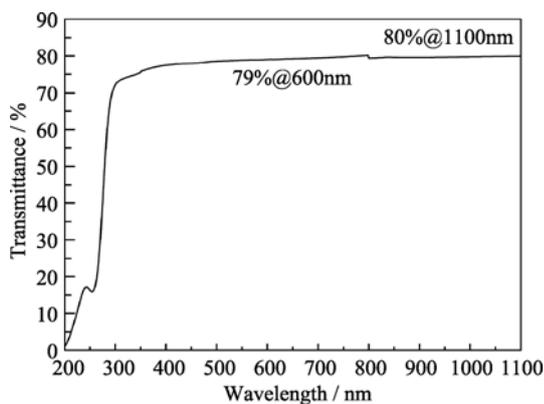


图4 注浆成型工艺制备的YAG透明陶瓷的直线透过率曲线  
Fig. 4 In-line transmittance of polished YAG transparent ceramic with thickness of 3mm fabricated by slip casting

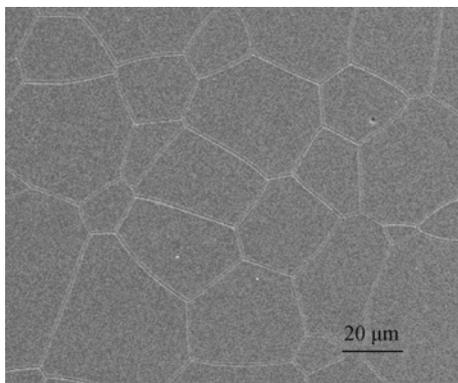


图5 注浆成型制备的YAG透明陶瓷热腐蚀后的SEM照片  
Fig. 5 SEM photograph of YAG transparent ceramic fabricated by slip casting and thermal etched

微形貌图可以看出,晶粒的平均尺寸为 $30\mu\text{m}$ 左右,晶界清晰,晶界处和晶粒内部都没有杂质和第二相存在,残余气孔很少,不会对入射光造成较强的散射,从而使样品具有良好的透过率.

### 3 结论

采用简单的无水乙醇注浆成型工艺制备了高质量的YAG透明陶瓷,浆料中未加入其它有机分散剂.制备样品的厚度为3mm、双面抛光YAG透明陶瓷在可见光范围内的平均透过率为79%左右,近红外波段的透过率为80%左右.样品的平均晶粒尺寸为 $30\mu\text{m}$ ,晶界清晰,晶界处和晶粒内部都没有杂质和第二相存在,残余气孔很少.样品各个部分都很透明,不存在白点等缺陷.该工艺方法简单,不需要加入其它复杂的分散剂,有效避免了有机物在坯体中的残留.因此采用无水乙醇做分散剂进行注浆成型是一种很有发展潜力的透明陶瓷成型方法.

### 参考文献:

- [1] Ikesue A, Kamata K, Yoshida K. Fabrication and optical properties of high-performance polycrystalline Nd: YAG ceramics for solid-state lasers. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1995, **78**(4): 1033–1040.
- [2] Lu J, Ueda K, Yagi H, et al. Neodymium doped yttrium aluminum garnet ( $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ) nanocrystalline ceramics—a new generation of solid state laser and optical materials. *J. Alloys Compd.*, 2002, **341**(1/2): 220–225.
- [3] 潘裕柏, 徐军, 吴玉松, 等(PAN Yu-Bai, et al). Nd:YAG透明陶瓷的制备与激光输出. 无机材料学报(Journal of Inorganic Materials), 2006, **21**(5): 1278–1280.
- [4] 李江, 吴玉松, 潘裕柏, 等(LI Jiang, et al). 1.3 at% Nd:YAG透明陶瓷的制备及激光性能研究. 无机材料学报(Journal of Inorganic Materials), 2007, **22**(5): 798–802.
- [5] Wu Y S, Li J, Pan Y B, et al. Diode pumped Yb:YAG ceramic laser. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2007, **90**(10): 3334–3337.
- [6] Li J, Wu Y S, Pan Y B, et al. Fabrication, microstructure and properties of highly transparent Nd:YAG laser ceramics. *Opt. Mater.*, 2008, **31**(1): 6–17.
- [7] 吴玉松, 潘裕柏, 李江, 等(WU Yu-Song, et al). Yb:YAG透明陶瓷的制备和激光输出. 无机材料学报(Journal of Inorganic Materials), 2007, **22**(6): 1086–1088.
- [8] Appagyeyi K A, Messing G L, Dumm J Q. Aqueous slip casting of transparent yttrium aluminum garnet (YAG) ceramics. *Ceram. Int.*, 2008, **34**(5): 1309–1313.