

宽带激光烧结制备 YAG 透明陶瓷

庞 驰 刘智勇 刘其斌*

(贵州大学材料与冶金学院, 贵州 贵阳 550003)

摘要 采用共沉淀法合成钇铝石榴石(YAG)纳米粉体,经干压成型后进行宽带激光烧结,获得 YAG 透明陶瓷。利用 X 射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)对 YAG 粉体及陶瓷进行表征,研究表明,前驱体经 1100 °C 焙烧 2 h 后获得了纯相 YAG 粉体,粉体近似球形,平均颗粒尺寸约为 50 nm;宽带激光烧结后可得到相对密度为 99% 的 YAG 透明陶瓷,在可见光区域最大透射率达到 32%。

关键词 光学制造;透明陶瓷;共沉淀法;宽带激光烧结;钇铝石榴石

中图分类号 TQ174.1;TN249 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/CJL201138.0106001

YAG Transparent Ceramics Sintering by Wide-Band Laser

Pang Chi Liu Zhiyong Liu Qibin

(The Materials and Metallurgy College, Guizhou University, Guiyang, Guizhou 550003, China)

Abstract In order to obtain yttrium aluminum garnet (YAG) transparent ceramics, YAG nano-powders were synthesized by co-precipitation method, and then sintered by wide-band laser after dry press forming. The YAG powders and the ceramics were characterized by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscope (SEM). The results indicate that pure phase of YAG nano-powders are obtained by calcining the precursor at 1100 °C for 2 h, and the YAG powders are nearly spherical and the average size of the particle is about 50 nm. YAG transparent ceramics with relative density of 99% were obtained by wide-band laser sintering, and the maximal transmittance was 32% in the visible light range.

Key words optical fabrication; transparent ceramics; co-precipitation; wide-band laser sintering; yttrium aluminum garnet

OCIS codes 220.4610; 160.4670; 350.3850

1 引 言

YAG 透明陶瓷是一种综合性能优良的激光基质,此外,YAG 透明陶瓷具有机械强度较强、耐热耐腐蚀性能良好、热膨胀系数较低等优点,是用于热辐射转换器的耐化学腐蚀结构材料、核辐射记录用的透明材料、透明视窗材料以及真空仪表部件的理想材料^[1,2]。

目前主要采用真空烧结来制备 YAG 透明陶瓷,真空烧结技术的烧结温度很高(高于 1500 °C),保温时间长^[3,4](几小时乃至几十小时)。激光烧结技术是一种新型的陶瓷烧结技术,相比于传统陶瓷烧结技术,具有烧结时间短、无污染和可控性强的优

点^[5~10],在制备过程中能及时调整激光工艺参数以改变烧结条件,易得到晶粒均匀的致密化陶瓷。季凌飞等^[5]采用激光烧结得到了半透明的 TaO₂ 陶瓷,说明了激光烧结技术在透明陶瓷制备领域的可行性。本文采用宽带 CO₂ 激光烧结制备 YAG 透明陶瓷,研究了不同宽带激光烧结工艺参数对 YAG 透明陶瓷组织与性能的影响。

2 实验材料与方法

2.1 实验材料

实验材料为 Al(NO₃)₃·9H₂O(分析纯),Y₂O₃(纯度大于 99.9%),HNO₃(分析纯)和 NH₄HCO₃

收稿日期:2010-04-21;收到修改稿日期:2010-07-04

基金项目:贵州省自然科学基金(黔科合 J 字[2008]2003)资助课题。

作者简介:庞 驰(1975—),男,讲师,主要从事功能材料等方面的研究。E-mail:feng-lu@163.com

* 通信联系人。E-mail:qbliu2@263.net

(分析纯)。

2.2 实验方法

采用共沉淀法合成 $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG) 粉体。首先将 Y_2O_3 溶于 HNO_3 配成 $Y(NO_3)_3$ 溶液, $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 溶于去离子水中配成 $Al(NO_3)_3$ 溶液, 按照物质的量比 $n(Y^{3+}):n(Al^{3+})=3:5$ 混合配比两种硝酸盐溶液; NH_4HCO_3 为沉淀剂, 在室温下把 Y, Al 混合盐溶液缓慢滴加到剧烈搅拌的 NH_4HCO_3 沉淀剂中, 抽滤沉淀液, 获得沉淀物; 干燥后在马弗炉中 $1100\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧 2 h, 得到 YAG 粉体材料, 经塑化、造粒、干压、排胶等工艺后得到了干燥 YAG 素坯片。

宽带激光烧结系统是由一台 TJ-HL-5000 型连续 CO_2 激光器、光束变换与聚焦系统、试样数控旋转台构成。激光束通过光束变换与聚焦系统, 被整形成光强均匀、光斑尺寸为 $16\text{ mm} \times 2\text{ mm}$ 的宽带激光。将制得的干燥 YAG 素坯片直接放入宽带激光下进行烧结, 实验在室温、空气环境下进行。选择宽带激光工艺参数为: 功率 P 为 $200 \sim 800\text{ W}$, 扫描速度 V 为 $2 \sim 8\text{ mm/s}$ 进行烧结实验。

用 D/Max-2200 型全自动 X 射线衍射仪 (XRD) 对不同温度焙烧的粉体进行物相分析; 用 XL30ESEM 型扫描电镜 (SEM) 观察焙烧后粉体的形貌以及宽带激光烧结试样的形貌; 采用 Archimedes 法测定宽带激光烧结实验的密度; 用日立 U-3500 型分光光度计测定宽带激光烧结试样的透射率。

3 结果与讨论

3.1 YAG 粉体分析

图 1 是前驱体分别经 $950\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $1100\text{ }^\circ\text{C}$ 温度下

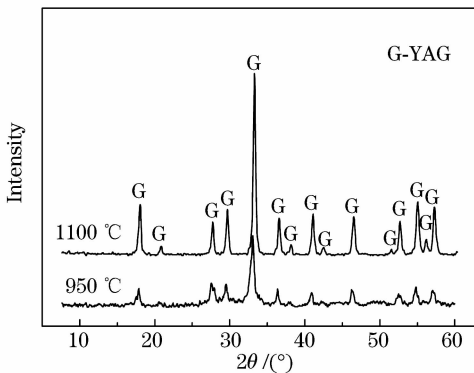


图 1 不同温度焙烧的 YAG 粉体 XRD 图谱
Fig. 1 XRD patterns of YAG powders calcined at different temperatures

焙烧 2 h 后的 X 射线衍射图谱。从图可以看出, 前驱体经 $950\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧后衍射峰已经很明显, 衍射峰与标准卡片编号 PDF33-0040 对应完好, 没有出现其他杂峰, 可知得到了立方相 YAG 粉体, 采用共沉淀法合成的 YAG 粉体 Y^{3+} 和 Al^{3+} 达到原子级别的均匀混合, 缩短了其结合成相的扩散路程, 因此在 $950\text{ }^\circ\text{C}$ 较低焙烧温度下就获得了纯相的 YAG 粉体, 反应温度要比固相反应法降低约 $600\text{ }^\circ\text{C}$, 并且没有 YAM, YAP 等中间相出现^[3]。随着焙烧温度的提高, 衍射峰更加尖锐, 这说明纯相的 YAG 晶粒较 $950\text{ }^\circ\text{C}$ 明显长大。

图 2 为前驱粉体经 $1100\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧 2 h 后所得 YAG 粉体的 SEM 照片。由图可知, YAG 粉体近似球形, 颗粒直径约为 50 nm , 颗粒尺寸大致相同, 粉体之间存在轻微的团聚。

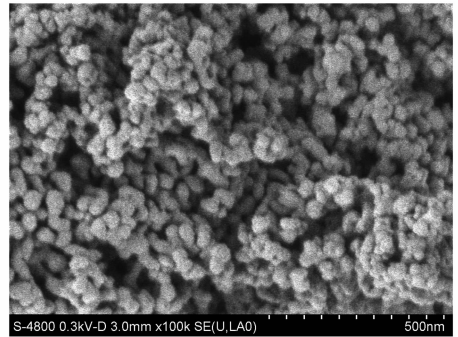


图 2 YAG 粉体 SEM 形貌
Fig. 2 SEM micrograph of YAG powders

3.2 激光烧结 YAG 陶瓷的微观形貌

纳米 YAG 粉体材料在宽带激光辐照下, 迅速吸收激光能量, 温度急剧上升, 达到材料熔点, 发生熔化形成熔池, 激光束离开后, 熔池迅速凝固结晶, 最后得到致密、透明光亮的烧结层。采用控制变量法设计实验, 先固定扫描速度和光斑尺寸, 改变输出

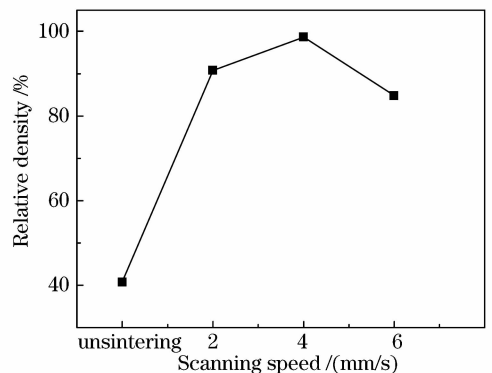


图 3 扫描速度与相对密度的关系
Fig. 3 Wide-band laser scanning speed versus relative density

功率,观察不同激光功率下的烧结情况,发现在激光功率 $P=400\text{ W}$ 的时候烧结效果最好。图 3 为固定激光功率 $P=400\text{ W}$ 和光斑尺寸为 $16\text{ mm}\times 2\text{ mm}$ 的参数下,不同扫描速度烧结出来的 YAG 陶瓷片的相对密度曲线。由图可知,干压成型得到的 YAG 素坯片达到相对密度的 41%;当宽带激光扫描速度为 $V=2\text{ mm/s}$ 时, YAG 陶瓷烧结体相对密度为 91%,具有较高的致密度;当扫描速度为 $V=4\text{ mm/s}$ 时, YAG 陶瓷烧结体的相对密度为 99%,

致密度最高;当扫描速度为 $V=6\text{ mm/s}$ 时, YAG 陶瓷烧结体相对密度为 85%,这表明随着扫描速度的增加, YAG 陶瓷的致密度下降了。

图 4 为固定激光功率 $P=400\text{ W}$ 和光斑尺寸为 $16\text{ mm}\times 2\text{ mm}$ 的参数下,不同宽带激光扫描速度烧结的 YAG 陶瓷抛光热腐蚀的表面形貌。图 4(a) 为未烧结, (b)~(e) 的扫描速度 V 分别为 8, 6, 4, 2 mm/s。

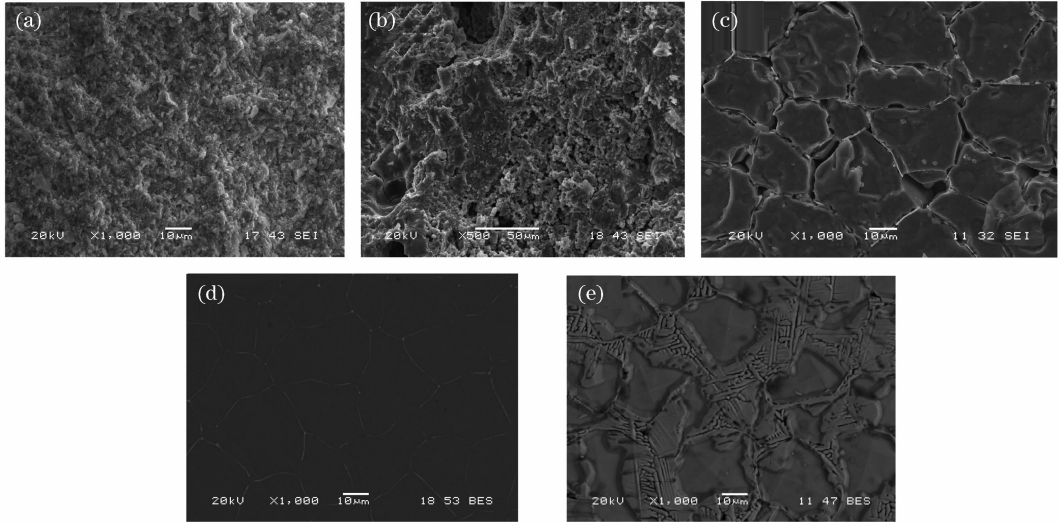


图 4 YAG 陶瓷的 SEM 形貌

Fig. 4 SEM micrograph of YAG ceramics. (a) unsintering, (b) $V=8\text{ mm/s}$, (c) $V=6\text{ mm/s}$, (d) $V=4\text{ mm/s}$, (e) $V=2\text{ mm/s}$

从图 4 可以清楚看出,当扫描速度 $V=8\text{ mm/s}$ 时,激光与粉体的作用时间过短,粉体烧结效果不明显;当扫描速度 $V=6\text{ mm/s}$ 时,烧结效果明显好转,但晶粒与晶粒之间存在明显的空隙,影响陶瓷的致密度;当扫描速度 $V=4\text{ mm/s}$ 时烧结效果最好,未见气孔,晶界清晰,晶粒尺寸约为 $20\text{ }\mu\text{m}$,且大小基本一致;当扫描速度 $V=2\text{ mm/s}$ 时, YAG 陶瓷的晶界较宽,晶界上存在较多的小气孔,致使致密度下降。

图 5 为宽带激光扫描速度 $V=4\text{ mm/s}$ 烧结 YAG 陶瓷样品的断面形貌。从图中可以看出晶粒沿激光入射方向(图中晶粒的轴向)呈紧凑的定向排列,这种繁密的结构有效地遏制了快速降温过程中内应力的积累,抑制了晶粒之间或晶粒之内裂纹的产生^[9]。从断口形貌上看,宽带激光烧结 YAG 试样的晶粒明显粗大,结合其表面 SEM 分析,可见该晶粒的三维形貌应该是沿激光束方向的柱状晶粒,柱状晶宽度约为 $20\text{ }\mu\text{m}$,长度达到 $100\text{ }\mu\text{m}$,这种粗大晶粒的形成使得晶界明显减少,气孔率下降,致密度

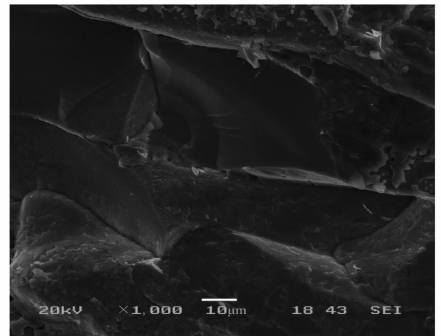


图 5 YAG 陶瓷的断面形貌

Fig. 5 SEM micrograph of fracture morphology of YAG ceramics

提高,是 YAG 陶瓷透明的重要原因。

3.3 YAG 透明陶瓷的透射率

图 6 是采用宽带激光工艺参数为 $P=400\text{ W}$, 扫描速度 $V=4\text{ mm/s}$, 光斑尺寸为 $16\text{ mm}\times 2\text{ mm}$ 条件下烧结的 YAG 透明陶瓷层经双面抛光后的透射率曲线。从图中可以看出,随着透射光波长的增加,透射率逐渐增大, YAG 透明陶瓷样品在可见光

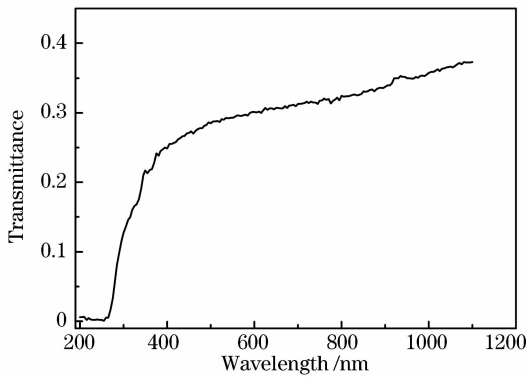


图 6 YAG 透明陶瓷的透射率

Fig. 6 Transmittance of the YAG transparent ceramics

区域的最大透射率达到 32%，在红外波段 $1.06 \mu\text{m}$ 的透射率为 37%。

3.4 讨论

采用宽带激光烧结的 YAG 透明陶瓷和 YAG 单晶材料相比,透射率还存在一定差距,这主要是由宽带激光快速烧结形成的微气孔、微观内应力等造成的。为了增加 YAG 透明陶瓷的透射率,还必须进一步优化工艺,降低微气孔的含量以及微观内应力等缺陷。

4 结 论

1) 采用共沉淀法合成的前驱体经 $950 \text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧后就获得了立方相 YAG 粉体,没有 YAM 和 YAP 等中间相生成, $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧后所得的纯相 YAG 粉体近似球形,颗粒的轮廓明显,颗粒直径约为 50 nm 且分布均匀,烧结性能良好。

2) 在优化的宽带激光烧结工艺参数:输出功率 $P=400 \text{ W}$,扫描速度 $V=4 \text{ mm/s}$,光斑尺寸为 $16 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ 条件下烧结的 YAG 陶瓷晶粒均匀,为沿激光束方向的柱状晶粒,晶粒发育完整;YAG 透明陶瓷的相对密度达到 99%,在可见光区域的最大透射率达到 32%。

参 考 文 献

- 1 Jiang Dongliang. Transparent ceramics: one of the most important field of research and development of inorganic materials [J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2009, **24**(5):873~880
江东亮. 透明陶瓷——无机材料研究与发展重要方向之一[J]. *无机材料学报*, 2009, **24**(5):873~880
- 2 Li Weidong, Cao Ying, Fang Minghao *et al.*. Developmental trend of transparent ceramics [J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2007, **36**(1):102~107
李卫东,曹 瑛,房明浩等. 透明陶瓷的研究进展[J]. *人工晶体学报*, 2007, **36**(1):102~107
- 3 Ji-Guang Li, Takayasu Ikegami, Jong-Heun Lee *et al.*. Co-precipitation synthesis and sintering of yttrium aluminum garnet (YAG) powders: the effect of precipitant [J]. *J. Europ. Ceram. Soc.*, 2000, **20**(14-15):2395~2405
- 4 Sang-Ho Lee, Sujarinee Kochawattana, Gary L. Messing *et al.*. Solid-state reactive sintering of transparent polycrystalline Nd:YAG ceramics [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2006, **89**(6):1945~1950
- 5 Lingfei Ji, Yijian Jiang. Laser sintering of transparent Ta_2O_5 dielectric ceramics [J]. *Mater. Lett.*, 2006, **60**(12):1502~1504
- 6 Xia Zhilin, Zhao Yuan'an, Huang Caihua *et al.*. Selecting energy density for laser preconditioning optical films [J]. *Acta Optica Sinica*, 2009, **29**(2):560~565
夏志林,赵元安,黄才华等. 光学薄膜激光预处理能量密度选取[J]. *光学学报*, 2009, **29**(2):560~565
- 7 Andre Gahlerw, Jurgen G. Heinrich, Jens Gunster. Direct laser sintering of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ dental ceramic components by layer-wise slurry deposition [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2006, **89**(10):3076~3080
- 8 Hsiao-Chuan Yen, Ming-Lu Chiu, Hwa-Hsing Tang. Laser scanning parameters on fabrication of ceramic parts by liquid phase sintering [J]. *J. Europ. Ceram. Soc.*, 2009, **29**(8):1331~1336
- 9 Gao Yi, Ji Lingfei, Jiang Yijian. Investigation on laser sintering of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ceramics [J]. *Chinese J. Lasers*, 2009, **36**(s1):139~142
高 毅,季凌飞,蒋毅坚. 激光烧结制备钛酸铋陶瓷的研究[J]. *中国激光*, 2009, **36**(s1):139~142
- 10 Liu Qibin, Qu Wei. Effect of doping on microstructure and properties of BaTiO_3 ceramics sintered by wide-band laser [J]. *Chinese J. Lasers*, 2009, **36**(9):2409~2412
刘其斌,曲 微. 掺杂对宽带激光烧结 BaTiO_3 陶瓷组织与性能的影响[J]. *中国激光*, 2009, **36**(9):2409~2412