

YAG:Ce³⁺ 荧光粉制备陶瓷的低温烧结与性能

谢小彤^{**}, 朱海涛, 刘贺, 何钦江, 傅仁利^{*}

南京航空航天大学材料科学与技术学院, 江苏 南京 210016

摘要 以钇铝石榴石(YAG):Ce³⁺ 荧光粉为原料,采用固相烧结法制备了 YAG 陶瓷。通过溶胶-凝胶法在粉体表面包覆活性 SiO₂,添加 CuO-TiO₂ 复相烧结助剂以改善 YAG 陶瓷的烧结性能。对粉体粒径、包覆前后的光学性能、显微形貌进行了分析,研究了 YAG 陶瓷结构和力学性能。研究表明,白式研磨与球磨能有效降低粉体的粒度,SiO₂ 包覆促进了陶瓷的致密化烧结过程;当包覆量(质量分数)为 2%时,YAG 陶瓷的烧结温度降至 1575 °C,致密度达到 96.3%,洛氏硬度为 87.6 HRA,断裂韧性为 1.8 MPa·m^{1/2}。CuO-TiO₂ 复合烧结助剂的助烧效果优于 CuO 单一烧结助剂的,当 CuO-TiO₂ 的质量分数为 2%、CuO 与 TiO₂ 的质量比为 1:2时,YAG 陶瓷的烧结温度降至 1450 °C,洛氏硬度为 88.5 HRA,断裂韧性为 1.7 MPa·m^{1/2}。

关键词 材料; 钇铝石榴石(YAG)陶瓷; 氧化硅包覆; 低温烧结; 力学性能

中图分类号 TB332

文献标识码 A

doi: 10.3788/LOP55.111602

Low-Temperature Sintering and Properties of Ceramics Fabricated from YAG:Ce³⁺ Phosphor Powder

Xie Xiaotong^{**}, Zhu Haitao, Liu He, He Qinjiang, Fu Renli^{*}

College of Materials Science and Technology, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics,
Nanjing, Jiangsu 210016, China

Abstract The yttrium aluminum garnet(YAG) ceramics are prepared by using the solid-phase sintering with YAG:Ce³⁺ phosphor powder as the raw material. In order to improve the sintering performances of YAG ceramics, the active SiO₂ is coated on the YAG:Ce³⁺ phosphor powder surface by the sol-gel method and the CuO-TiO₂ composite phase is added as sintering aids. The particle size, the optical performances before and after coating, and the micro-morphologies of the phosphor powder are analyzed and the mechanical properties and microstructures of YAG ceramics are investigated. The research results show that the particle size can be effectively reduced by grinding and ball-milling. The sintering and densification process of ceramics is promoted by the coating of the active SiO₂. When the coating amount (mass fraction) is 2%, the sintering temperature of YAG ceramics is decreased to 1575 °C, the relative density reaches 96.3%, the rock-well hardness is 87.6 HRA, and the fracture toughness is 1.8 MPa·m^{1/2}. Moreover, the sintering effect of the CuO-TiO₂ composite sintering aids is superior to that of the CuO single sintering aids. When the mass fraction of CuO-TiO₂ is 2% and the mass ratio between CuO and TiO₂ is 1:2, the sintering temperature of the YAG ceramics is reduced to 1450 °C, the rock-well hardness is 88.5 HRA, the fracture toughness is 1.7 MPa·m^{1/2}.

Key words materials; yttrium aluminum garnet (YAG) ceramics; SiO₂ coating; low-temperature sintering; mechanical properties

OCIS codes 160.4670; 300.1030; 290.5850

1 引言

随着半导体照明技术的快速发展,应用于半导

体照明器件的掺杂稀土铈离子钇铝石榴石(YAG:Ce³⁺)黄色荧光粉的使用量逐年增大。为了满足发光二极管(LED)的发光效率,对荧光粉的荧

收稿日期: 2018-04-17; 修回日期: 2018-05-04; 录用日期: 2018-05-30

基金项目: 江苏省重点研发计划资助项目(BE2016050)、江苏高校优势学科建设工程资助项目(30917014107)

* E-mail: renlif@nuaa.edu.cn; ** E-mail: xiexiaotong1031@163.com

光转换效率提出了更高的要求,筛选适合 LED 封装需求的 YAG:Ce³⁺ 荧光粉是必备工序之一^[1-2]。这些含有稀土的荧光粉废料如果废弃或处理不当,不仅会造成环境污染,还会导致大量稀土资源的流失。筛选余下的 YAG:Ce³⁺ 荧光粉的发光性能虽然不能满足 LED 的封装要求,但其具有较高的纯度,且颗粒分散性好、粒径分布窄、晶型好,可以作为制备钇铝石榴石(YAG)陶瓷的良好原材料。

YAG 陶瓷具有优异的高温和化学稳定性、良好的光学和力学性能^[3-4]。热压 YAG 强度可达 234 MPa,断裂韧性为 1.5 MPa·m^{1/2},即使在 1600 °C 的高温下 YAG 陶瓷的断裂应力变化都不大,在高温氧化气氛中其化学性质也十分稳定,100 h 内重量没有任何变化^[5]。致密化烧结的透明 YAG 陶瓷拥有优异的激光光学性能^[6-7],不仅可以作为固体激光器优异的激光工作物质^[8],而且可以作为半导体照明用荧光发光的基质材料^[9]。极高的抗蠕变性能和良好的微波介电性使 YAG 陶瓷在高温结构陶瓷和微波介质陶瓷等领域也具有潜在的应用前景^[10-11]。作为激光工作基质材料,以掺入稀土离子 YAG 陶瓷为核心部件制造的激光器是目前应用最广泛的一种固体激光系统,在科研、医学、军事等领域都有广泛的应用^[12]。Heller 等^[13]基于大尺寸板条状 Nd:YAG 透明陶瓷研制出固态热容激光器,实现了 67 kW 的功率输出,在 7 s 内击穿了厚达 25 mm 的钢板,这引起了各国军方的高度关注。作为白光 LED 透明化的发光材料,Ce:YAG 透明陶瓷可以解决荧光粉对光的散射和吸收问题,提高发光效率,并可进行光学设计,开发新型照明光源。透明 YAG 陶瓷具有较高的力学性能和良好的导热性能,可解决 LED 连续工作条件下温度升高造成的热衰减问题,进一步提高 LED 器件的发光稳定性和使用寿命^[14-15]。利用其良好的高温抗氧化性和热稳定性^[16],YAG 陶瓷也常被应用于航空发动机的耐热涂层、热辐射转换器的耐化学腐蚀结构材料和陶瓷基复合材料(CMCs)的增强纤维材料等^[17-18]。

然而,YAG 陶瓷具有良好的热稳定性和化学稳定性,是典型的难以致密化烧结的陶瓷材料之一^[19],通常需要在高于 1700 °C 的高温条件下长时间烧结才能实现 YAG 陶瓷的致密化^[20]。通过放电等离子(SPS)烧结法和热等静压(HIP)烧结法可在低于 1500 °C 的温度下制备完全致密化的 YAG 透明陶瓷^[21-22]。通过添加烧结助剂是实现难烧结陶瓷材料低温致密化烧结的一种常用方法,正硅酸乙酯

(TEOS)是 YAG 透明陶瓷固相烧结常用的烧结助剂。添加质量分数为 0.5% 的 TEOS 可使 YAG 透明陶瓷的致密化烧结温度降为 1750 °C^[23],添加质量分数为 0.4% 的 TEOS 和 0.08% 的 MgO 可使 YAG 的致密化烧结温度降为 1700 °C^[24]。采用 MgO、CaF₂ 和 SiO₂ 等作为 YAG 陶瓷的烧结助剂也可将 YAG 陶瓷的致密化烧结温度降至 1700 °C 左右^[25-27]。

本文制备的 YAG 陶瓷采用的原料为 YAG:Ce³⁺ 荧光粉筛选废粉,粉体烧结粒径较大且烧结活性较低,实现 YAG 陶瓷低温致密化烧结是解决 YAG:Ce³⁺ 荧光粉筛选废粉利用的关键技术问题之一。通过机械破碎 YAG:Ce³⁺ 荧光粉并在其表面包覆 TEOS 来增强粉体的表面活性,同时添加低温助烧剂 CuO(氧化铜)和 CuO-TiO₂(氧化铜氧化钛复合烧结助剂),实现了 YAG 陶瓷低温下的致密化烧结,并研究了其低温致密化烧结后的显微结构和力学性能。

2 YAG 陶瓷样品的制备与测试方法

2.1 样品制备

YAG:Ce³⁺ 荧光粉筛余废粉来自于常熟江南荧光材料有限公司,CuO、正硅酸乙酯(TEOS)和 TiO₂ 原料购于国药集团化学试剂有限公司,纯度均为分析纯。首先将 YAG:Ce³⁺ 荧光粉废粉放入白式研磨机(MG100,北京格瑞德曼公司)进行研磨处理,研磨时间为 2 h。研磨后的荧光粉放入行星式球磨机(QM-3SP2,南京大学仪器厂),以无水乙醇作为球磨介质,利用氧化锆球磨罐和氧化锆磨球球磨 24 h,部分 YAG:Ce³⁺ 荧光粉废粉原料直接放入球磨罐进行球磨。球磨后的 YAG:Ce³⁺ 荧光粉原料采用 TEOS 进行包覆,TEOS 的包覆量(质量分数,下同)为 1%~4%,具体包覆过程如图 1 所示。

包覆 TEOS 后的 YAG:Ce³⁺ 粉体经过 600 °C、2 h 煅烧后,分别加入质量分数为 2% 的 CuO 和 2% 的 CuO+TiO₂(CuO 与 TiO₂ 的质量比为 1:2),以无水酒精作为球磨介质,利用氧化锆磨球在尼龙球磨罐中进行球磨混合。混合后的样品经 80 °C 烘箱干燥、过筛后加入质量分数为 5% 的聚乙烯醇(PVA)黏结造粒。造粒后的 YAG:Ce³⁺ 荧光粉体采用电动压片机(DY-30,天津科器高新技术公司)干压成型,制成直径为 15 mm、厚度为 7~8 mm 和直径为 10 mm、厚度为 5 mm 的圆柱体。压制成型的样品经高温马弗炉(NBD-1700,郑州诺巴迪公司)在 1400~1600 °C 温度范围保温 5 h 进行烧结。

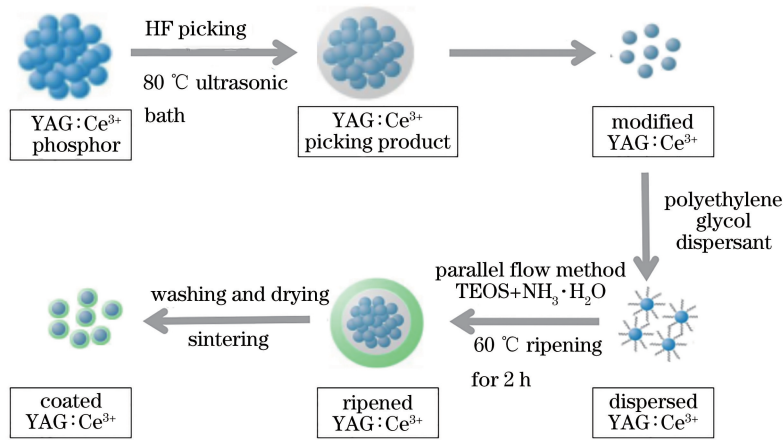


图1 包覆工艺流程

Fig. 1 Flow char of coating process

2.2 YAG 陶瓷的结构与性能测试

YAG 陶瓷烧结样品的体积密度采用阿基米德原理(排水法)进行测量(电子分析天平,精度为 0.1 mg, BSA124, 赛多利斯公司, 德国); 初始 YAG:Ce³⁺ 荧光粉和球磨破碎后的 YAG 荧光粉的粒度采用激光粒度仪(Mastersizer 3000, Malvern Instruments Ltd., 英国)进行测试; TEOS 包覆前后的 YAG 荧光粉利用紫外-可见分光光度计(UV3600, 岛津仪器公司, 日本)进行紫外-可见吸收光谱测试; 利用荧光光谱仪(Chameleon-QY, 北京卓立汉光)测试包覆 SiO₂ 层的 YAG 荧光粉及烧结 YAG 陶瓷的发射光谱; 利用场发射扫描电子显微镜(SEM, S-4800, 日立公司, 日本)观察样品表面微观形貌; 采用洛氏硬度法(HR-150A, 上海光学仪器一厂)测定 YAG 陶瓷烧结试样的硬度; 采用压痕法(数显维氏显微硬度计, MHVD-30AP, 上海大恒光学精密机械有限公司)测定 YAG 陶瓷试样的断裂韧性 K_{IC} , $K_{IC}^{[28]}$ 的计算公式为

$$K_{IC} = 0.15 \sqrt{\frac{H_v 30}{\sum L}}, \quad (1)$$

式中 H_v 为维氏硬度; L 为裂纹长度。

3 结果与讨论

3.1 YAG:Ce³⁺ 荧光粉的球磨处理和表面 TEOS 包覆

YAG:Ce³⁺ 荧光粉筛余废粉和研磨、球磨处理后的粉料粒度大小与分布如图 2 所示。可以看出, YAG:Ce³⁺ 荧光粉筛余废粉的粒度分布较宽, 颗粒粒径较为粗大, 中位粒径 $d(0.5) = 22.3 \mu\text{m}$ 。粗大的 YAG:Ce³⁺ 颗粒不利于 YAG 陶瓷材料的烧结, 因此需要将 YAG:Ce³⁺ 荧光粉原粉进行球磨处理

以达到适应烧结的粒度要求。随着球磨时间的延长, YAG:Ce³⁺ 原料粉体的粒度减小, 粒度分布也逐渐变窄。球磨 24 h 后 $d(0.5) = 15.6 \mu\text{m}$, 此时的粒度仍难以满足 YAG 陶瓷烧结的要求。对 YAG:Ce³⁺ 荧光粉原料粉料先进行研磨再进行球磨处理, 可以有效减小粉料的粒度。由图 2 可知, 研磨 2 h 后, YAG:Ce³⁺ 荧光粉的粒径减小至 $d(0.5) = 19.2 \mu\text{m}$ 。将研磨后的 YAG:Ce³⁺ 荧光粉再进行 24 h 球磨, 此时 YAG:Ce³⁺ 荧光粉的粒径显著减小, $d(0.5) = 3.182 \mu\text{m}$, 能较好地满足 YAG 陶瓷的烧结要求。

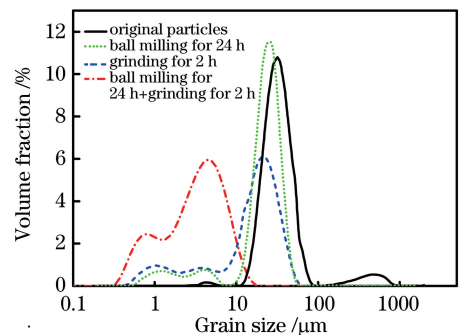
图2 YAG:Ce³⁺ 荧光粉的粒度分布Fig. 2 Particle distributions of YAG:Ce³⁺ phosphor powder

图 3 所示为 YAG:Ce³⁺ 荧光粉筛余废粉初始粉末、球磨处理后的 YAG:Ce³⁺ 荧光粉粉末以及 TEOS 包覆后的 YAG:Ce³⁺ 荧光粉粉末的 SEM 照片。图 3(a) 所示为类球形 YAG:Ce³⁺ 荧光粉的初始粉末颗粒, 其表面光滑, 平均尺寸大于 10 μm 。图 3(b) 所示为球磨破碎后的 YAG:Ce³⁺ 荧光粉粉末的形貌, 其类球形形态被破坏, 呈现无规则的多边形颗粒, 粉体颗粒尺寸经球磨后明显减小。图 3(c) 所

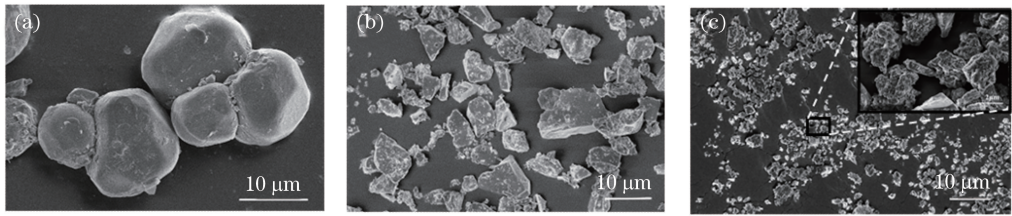


图3 YAG:Ce³⁺粉末的SEM图。(a)原始粉末;(b)球磨处理后粉末;(c)包覆后粉末

Fig. 3 SEM images of YAG:Ce³⁺ phosphor powder. (a) Original particles; (b) particles after ball milling; (c) particles after coating

示为TEOS包覆处理后的YAG:Ce³⁺荧光粉末的形貌,可以看出,未包覆的YAG:Ce³⁺形态规整,颗粒轮廓清晰;经过TEOS包覆处理后的YAG荧光粉颗粒表面轮廓变得模糊,表明TEOS包覆处理后在YAG:Ce³⁺颗粒表面形成了二氧化硅包覆膜层。由图3(c)可知,YAG:Ce³⁺包覆后分散性仍然良好,表明包覆过程未导致YAG:Ce³⁺颗粒团聚。

图4所示为经过600℃、2h煅烧后的包覆TEOS的YAG:Ce³⁺荧光粉样品的紫外-可见吸收光谱。可以看出,TEOS包覆后YAG:Ce³⁺荧光粉在200~400nm的紫外波段的吸收值明显减小,并趋近于本底吸收。为了验证此吸收是由TEOS包覆所致,分别测试了YAG:Ce³⁺荧光粉、TEOS与YAG:Ce³⁺粉末机械混合样品和纳米二氧化硅样品的紫外-可见吸收光谱。由图4可知,混合TEOS的YAG:Ce³⁺粉末与初始粉末的紫外-可见吸收光谱基本一致,而纳米二氧化硅的紫外-可见吸收光谱强度随着光谱波长的增大而减小。图5所示为TEOS包覆后的模拟模型,取局部进行建模,从右往左分为TEOS包覆层、YAG粉层,在TEOS包覆层右侧添加一个接收面计算包覆前后光的反射和透射情况。

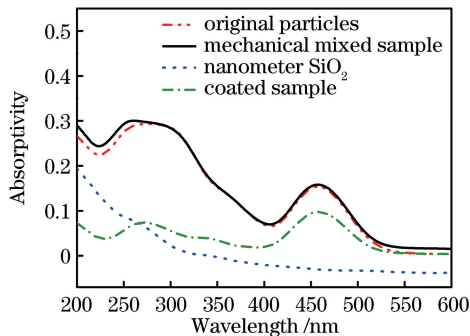


图4 YAG:Ce³⁺荧光粉包覆后的紫外-可见吸收光谱

Fig. 4 UV-Vis absorption spectra of coated YAG:Ce³⁺ phosphor powder

TEOS包覆YAG:Ce³⁺荧光粉颗粒的模型尺寸参数与物理属性见表1,其中 n 为材料的折射率, α

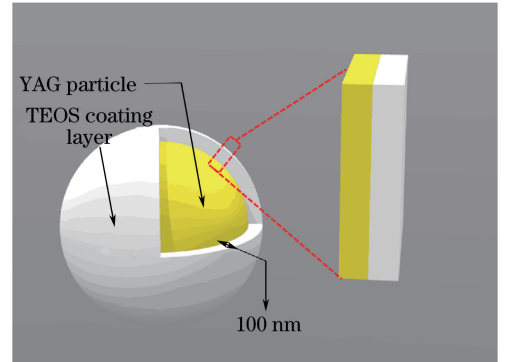


图5 YAG:Ce³⁺荧光粉颗粒的TEOS包覆模型

Fig. 5 Coating model of YAG:Ce³⁺ phosphor powder particle

为吸收系数。光通量的阈值数值设定为 $\exp(-10)$, YAG原始粉末和纳米SiO₂材料的表面属性根据紫外-可见吸收谱设定。

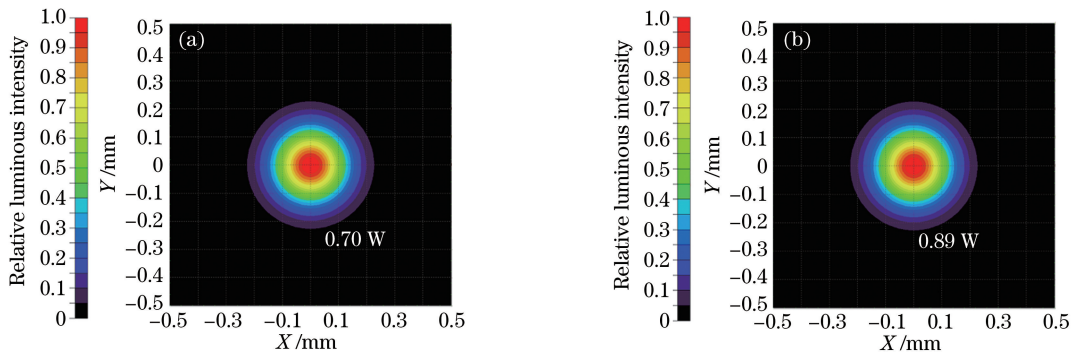
当一束光线从空气层射入TEOS包覆层和YAG:Ce³⁺荧光粉颗粒时,接收面的模拟结果如图6所示。

由图6可知,TEOS包覆前,光束在与YAG:Ce³⁺荧光粉颗粒接触后发生反射和透射,其中反射回空气中的能量为0.7W,即有0.3W能量的光透射进入YAG:Ce³⁺荧光粉颗粒内部;TEOS包覆后,反射回到空气中的光线能量增大到0.89W,比TEOS包覆前反射的光能量提高了19%。因此TEOS包覆后能增强光线的反射,减少透射进入YAG:Ce³⁺荧光粉颗粒的光能量,最终降低YAG:Ce³⁺荧光粉颗粒吸收的光能量,与图4所示的紫外-可见吸收谱测试结果变化规律一致。

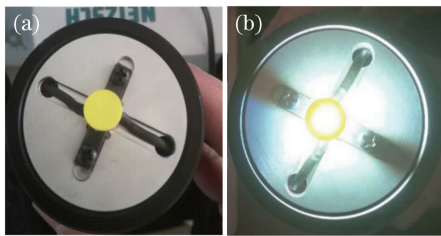
图7所示为1575℃、N₂-H₂还原气氛烧结YAG陶瓷在460nm蓝光下激发后与剩余蓝光产生白光的光效图。图8所示分别为YAG:Ce³⁺荧光废粉,包覆2%的SiO₂在600℃、N₂-H₂还原气氛煅烧2h后的YAG粉体和1575℃、N₂-H₂还原气氛烧结的YAG陶瓷在460nm蓝光激发后的发射光

表1 TEOS 包覆 YAG:Ce³⁺ 荧光粉颗粒的模型尺寸参数与物理属性^[29-32]Table 1 Model size parameters and physical properties of TEOS-coated YAG:Ce³⁺ phosphor powder particles^[29-32]

Material	Size	Physical parameter
YAG:Ce ³⁺ phosphor powder particles	Radius: 1.5 μm	$n = 2.1, \alpha = 0.82 \text{ mm}^{-1}$
TEOS coating-layer	Inner radius: 1.5 μm External radius: 1.6 μm	$n = 1.6, \alpha = 0 \text{ mm}^{-1}$
Light source	0.5 $\mu\text{m} \times 0.5 \mu\text{m} \times 0.5 \mu\text{m}$	Power: 1 W, wavelength: 200 nm
Spherical receiver	Inner radius: 3.6 μm External radius: 4.0 μm	Inner surface: perfect absorption

图6 YAG:Ce³⁺ 荧光粉颗粒 TEOS 包覆前后球形接收面的光照图。(a) TEOS 包覆前;(b) TEOS 包覆后Fig. 6 Light illumination on spherical receiving surfaces of YAG:Ce³⁺ phosphor powder particles before and after coating.

(a) After TEOS coating; (b) before TEOS coating

图7 460 nm 蓝光激发 YAG:Ce³⁺ 陶瓷的光效图。

(a) 未激发状态;(b) 激发状态

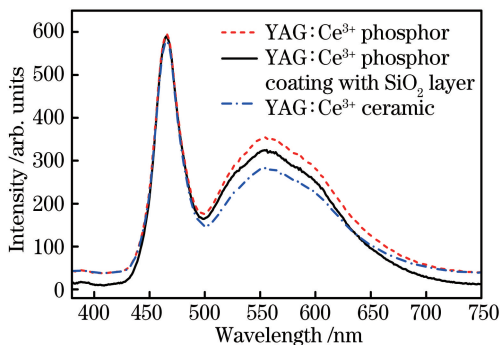
Fig. 7 Light mapping of YAG:Ce³⁺ ceramics excited by 460 nm blue light. (a) Non-excited state; (b) excited state

图8 发射光谱

Fig. 8 Emission spectra

谱图。在相同的激发条件下,包覆后的 YAG:Ce³⁺ 荧光粉和 YAG:Ce³⁺ 陶瓷的发射强度比未包覆

SiO₂ 的 YAG 荧光粉的有所降低。这进一步说明二氧化硅在 YAG 粉体表面形成包覆层后,增大了入射光的反射,减少了透射进入 YAG:Ce³⁺ 荧光粉颗粒的能量,最终降低了 YAG:Ce³⁺ 荧光粉颗粒吸收的光能量。

3.2 YAG 陶瓷的烧结特性与显微组织结构

利用 YAG:Ce³⁺ 荧光粉原粉和球磨破碎处理后的 YAG 粉料进行烧结的陶瓷烧结温度和致密度见表 2。初始的 YAG:Ce³⁺ 荧光粉粉料的颗粒粒径较大,并且经过高温煅烧,粉料的烧结活性下降。因此,经过 1650 $^{\circ}\text{C}$ 的烧结,YAG 陶瓷的致密度仅为 91.7%。经过 24 h 球磨处理,YAG:Ce³⁺ 荧光粉颗粒的粒度减小为 15.6 μm ,同样在 1650 $^{\circ}\text{C}$ 进行烧结,致密度达 93.5%,线收缩率也增大至 13.7%。这说明球磨破碎有效促进了 YAG:Ce³⁺ 的烧结性能。继续对 YAG:Ce³⁺ 荧光粉颗粒进行研磨和球磨处理,YAG 颗粒的尺寸减小为 3.18 μm ,此时烧结温度降为 1625 $^{\circ}\text{C}$,YAG 陶瓷的密度由初始的 4.13 g/cm^3 增大到 4.31 g/cm^3 ,相对密度也增大至 94.8%,线收缩率增大至 14.6%。这是由于 YAG 粉料经球磨破碎后颗粒粒径减小,比表面积增大,提高了粉料的烧结活性,YAG:Ce³⁺ 荧光粉的烧结性能得到了一定的改善。

表 2 粉料粒度及烧结特性

Table 2 Particle size and sintering properties of powder

Treatment mode	Particle size $d(0.5) / \mu\text{m}$	Sintering temperature $T_s / ^\circ\text{C}$	Linear shrinkage $L_s / \%$	Density $\rho / (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	Relative density / $\%$
Original particles	22.305	1650	12.3%	4.13	91.7
Ball milling 24 h	15.604	1650	13.7%	4.21	93.5
Grinding 2 h+	3.182	1625	14.6%	4.31	94.8
ball milling 24 h					

图 9 所示为经过研磨和球磨处理后的 YAG:Ce³⁺ 荧光粉包覆不同量的 TEOS 在 1475~1625 °C 温度范围烧结 5 h 后样品的致密度。可以看出,当未包覆样品在 1475 °C 烧结时,致密度仅能达到 72.3%。烧结温度提高至 1625 °C,致密度可达 94.8%。通过在 YAG:Ce³⁺ 荧光粉表面包覆 TEOS,有效提高了粉体的表面活性,能够在较低温度下实现了 YAG 陶瓷的致密化烧结。随着包覆量的增大,陶瓷的致密化烧结温度明显降低。当 TEOS 的包覆量为 2%、烧结温度为 1575 °C 时, YAG 陶瓷的致密度达到 96.3%。这是因为当烧结温度达到 1380 °C 时, SiO₂ 和 YAG 会发生反应形成液相,液相环境能够加速原子间的扩散,从而降低了陶瓷烧结温度^[24-27]。然而,当包覆量过大时,反应生成的液相量过多,陶瓷晶粒容易异常长大,会产生晶内孔,反而会会影响其致密化程度。

图 10 所示为未包覆及包覆 2% TEOS 的 YAG:Ce³⁺ 荧光粉在 1575 °C 烧结获得的 YAG 陶瓷的 SEM 微观组织照片。可以看出,未包覆的 YAG:Ce³⁺ 荧光粉烧结获得的 YAG 陶瓷样品中包

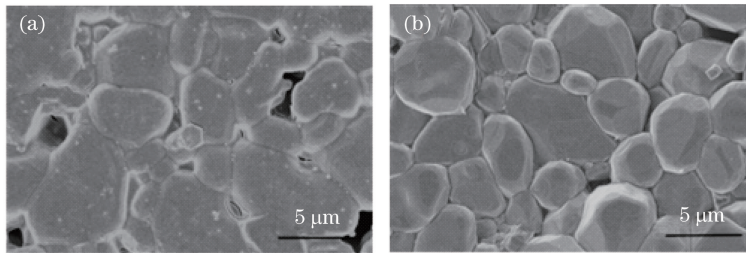
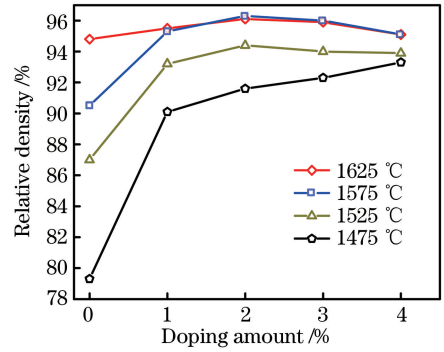


图 10 YAG 在 1575 °C 烧结 5 h 的微观组织形貌。(a) 包覆 2% TEOS 前; (b) 包覆 2% TEOS 后

Fig. 10 Micro-morphologies of YAG ceramics after inserting at 1575 °C for 5 h.

(a) Before coated with 2% TEOS; (b) after coated with 2% TEOS

为进一步降低 YAG 陶瓷的致密化烧结温度,在 TEOS 包覆的基础上尝试采用添加 CuO 和 CuO+TiO₂ (CuO 与 TiO₂ 的质量比为 1:2) 的方式进行 YAG 陶瓷的烧结。图 11 所示为掺杂 2% (质量分数,下同) CuO 和 2% 的 CuO+TiO₂ 在 1400~1500 °C 烧结的 YAG 陶瓷的致密度曲线。可以看出,在加入 TEOS 包覆的基础上,掺杂 2% 的 CuO

图 9 包覆不同量 TEOS 的 YAG:Ce³⁺ 荧光粉在 1475~1625 °C 烧结 5 h 后样品的致密度Fig. 9 Relative densities of YAG:Ce³⁺ ceramics with different amounts of TEOS after inserting at 1475-1625 °C for 5 h

含大量相互连接的气孔,晶粒发育不完全,分布不均匀,晶粒边界不明显。这说明烧结过程进行得很不充分,陶瓷样品的致密度较低。TEOS 包覆的 YAG:Ce³⁺ 荧光粉烧结后获得的 YAG 陶瓷样品的晶粒发育较为完全且分布较为均匀,晶界处的气孔减少,连通气孔逐渐转变为孤立气孔。

可以明显降低 YAG 陶瓷的致密化烧结温度,在 1475 °C 的烧结温度的情况下, YAG 陶瓷的致密度就已达 94.7%。加入 2% CuO+TiO₂ 后 YAG 陶瓷的致密化烧结温度的降低效果比 2% CuO 的更为显著, 1450 °C 烧结时 YAG 陶瓷的致密度增大至 95.9%。这是因为当质量比 $m(\text{CuO})/m(\text{CuO} + \text{TiO}_2) = 16.7\%$ 时,材料在 919 °C 存在一个低共熔

点,此成分的 CuO-TiO_2 复合助剂可以在相对较低的温度下出现最多的液相。 CuO-TiO_2 低熔点化合物润湿 YAG:Ce^{3+} 固体颗粒,液相在毛细管力的作用下发生流动并填充晶界孔隙空间,毛细管力作用也导致固相颗粒受力不平衡,颗粒产生移动和转动,调整位置使处于压制状态的固相颗粒的相对位置发生变化,达到最佳的填充状态,实现致密化烧结。

图 12 所示为不同温度下烧结的掺杂 YAG 陶瓷的微观组织形貌图。可以看出,无论是加入 CuO

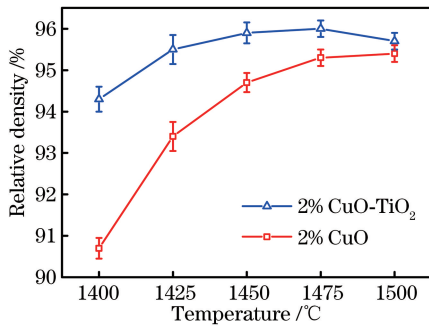


图 11 不同掺杂下 YAG 陶瓷在 1400~1500 °C 温度范围烧结的致密度

Fig. 11 Relative densities of YAG ceramics sintered at 1400-1500 °C under different doping conditions

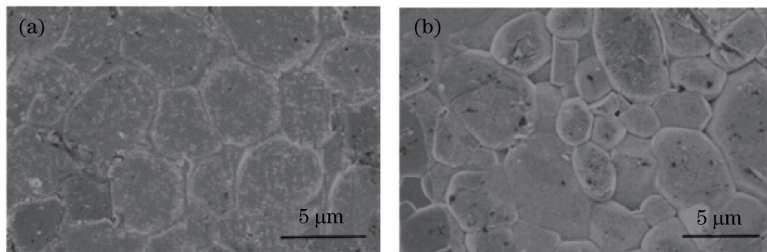


图 12 不同温度和掺杂下烧结的 YAG 陶瓷的微观组织形貌。(a) 掺杂 CuO-TiO_2 , 1450 °C; (b) 掺杂 CuO , 1475 °C

Fig. 12 Micro-morphologies of YAG ceramics sintered at different temperatures and at different doping.

(a) CuO-TiO_2 doped, 1450 °C; (b) CuO doped, 1475 °C

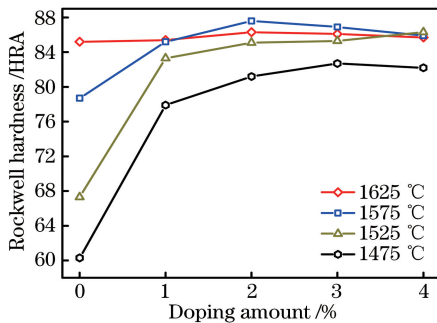


图 13 在不同温度下烧结 5 h 后样品的洛氏硬度

Fig. 13 Rockwell hardness of samples after sintering at different temperatures for 5 h

TEOS 的包覆量和烧结温度对 YAG 陶瓷力学性能的影响,实际上是 YAG 陶瓷烧结致密度对其

还是 CuO+TiO_2 , YAG 陶瓷的烧结过程均具有典型的液相烧结特征。加入 CuO+TiO_2 的 YAG 陶瓷的烧结体致密,晶粒发育完全接近六边形,晶粒大小分布均匀。加入 CuO 的 YAG 陶瓷的微观组织中存在一定量的气孔,且晶粒大小分布不均匀,晶粒发育不够完整,大小晶粒交错分布。

3.3 致密化 YAG 陶瓷的硬度与断裂韧性

图 13、14 所示分别为不同 TEOS 包覆量的 YAG:Ce³⁺ 荧光粉在 1475~1625 °C 温度范围内烧结 5 h 后 YAG 陶瓷硬度及断裂韧性的测试结果。可以看出,烧结温度及 TEOS 包覆量对 YAG 陶瓷的硬度和断裂韧性均有很大的影响。对于未包覆的样品,当烧结温度由 1475 °C 提高到 1625 °C 时, YAG 陶瓷的硬度从 60.3 HRA 增至 85.2 HRA, YAG 陶瓷的断裂韧性由 0.9 MPa·m^{1/2} 增至 1.49 MPa·m^{1/2}。TEOS 包覆后 YAG 陶瓷的硬度和断裂韧性有明显的提升,当 TEOS 的包覆量为 2% 时, YAG 陶瓷在 1575 °C 烧结 5 h 获得了较好的力学性能,硬度达到 87.6 HRA,断裂韧性为 1.8 MPa·m^{1/2}。但随着 TEOS 包覆量的进一步增大, YAG 陶瓷的硬度和断裂韧性减弱。

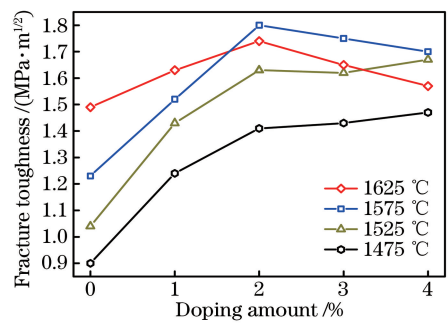


图 14 在不同温度下烧结 5 h 后样品的断裂韧性

Fig. 14 Fracture toughness of samples after sintering at different temperatures for 5 h

力学性能的影响。对于相同成分的陶瓷材料,其致密度越高,硬度值越大。陶瓷材料的断裂韧性除了

与致密度有关外,还与陶瓷材料的断裂模式有关。陶瓷材料烧结过程中,随着致密度的增大,陶瓷晶粒逐渐发育,结晶度也逐渐增大,依靠晶界或晶格扩散等机制将大部分乃至全部气孔从晶粒内部排出。此时,陶瓷晶粒强度逐渐大于晶界的强度,因此当陶瓷材料在外力作用下发生断裂时,裂纹更倾向于沿着能量消耗少的晶界进行,断裂模式发生改变,因此提高了断裂韧性。

图 15、16 分别为加入 2% CuO 和 2% CuO + TiO₂ 的 YAG 陶瓷在 1400~1500 °C 温度下烧结的硬度及断裂韧性。可以看出, YAG 陶瓷的硬度及断裂韧性与致密度变化的趋势基本一致。加入 2% CuO 的 YAG 陶瓷在 1475 °C 烧结时硬度为 82.6 HRA, 但断裂韧性只有 1.21 MPa · m^{1/2}。这说明加入 CuO 虽然会极大促进 YAG 陶瓷的烧结, 但是如图 10(a) 所示, 在 YAG 陶瓷晶界位置中仍然存在一些气孔等缺陷, 这与 YAG 陶瓷的致密度也是吻合的。加入 2% CuO + TiO₂ 的 YAG 陶瓷经 1450 °C 烧结后的硬度达到 88.5 HRA, 断裂韧性为 1.7 MPa · m^{1/2}, 这与其致密度及图 10(b) 所示的显微组织结构也是一致的。共同添加 CuO 和 TiO₂ 不仅降低了 YAG 陶瓷的致密化烧结温度, 也促使陶瓷晶界处的气孔排出 YAG 陶瓷, 提高了 YAG 陶瓷的断裂韧性。

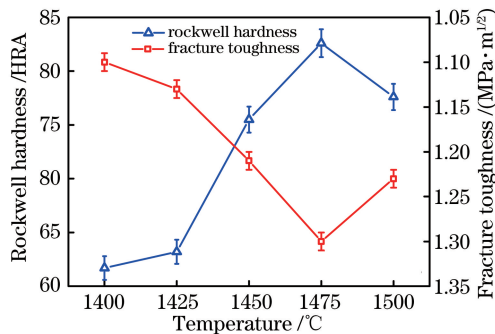


图 15 掺杂 2% CuO 的 YAG 陶瓷的洛氏硬度及断裂韧性
Fig. 15 Rockwell hardness and fracture toughness of YAG ceramics doped with 2% CuO

4 结 论

通过 TEOS 水解在经酸洗和表面修饰的 YAG:Ce³⁺ 荧光粉表面包覆了致密 SiO₂ 薄膜, 制备了 SiO₂-YAG 壳层结构, 通过添加 CuO + TiO₂ 复相烧结助剂进一步降低了烧结温度, 提高了陶瓷的力学性能。研究了包覆和烧结助剂对 YAG 陶瓷烧结性能的影响规律, 结论如下。

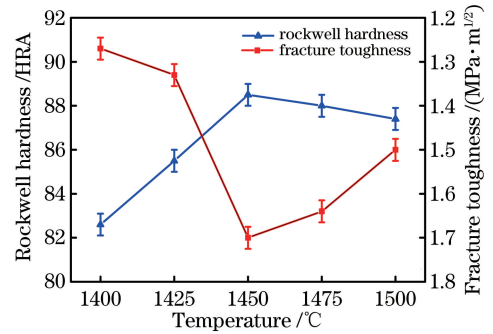


图 16 掺杂 2% CuO + TiO₂ 的 YAG 陶瓷的洛氏硬度及断裂韧性

Fig. 16 Rockwell hardness and fracture toughness of YAG ceramic doped with 2% CuO + TiO₂

1) 在 YAG:Ce³⁺ 荧光粉表面包覆活性 SiO₂ 可有效提高荧光粉的出光效率, 同时还降低了 YAG 陶瓷的烧结温度, 但是所制备的 YAG 陶瓷的荧光效率并未得到改善。

2) 包覆 SiO₂ 活性层的 YAG 陶瓷的力学性能得到明显改善, 随着包覆量的增大, 陶瓷断裂韧性呈现先增大后减小的趋势。当 SiO₂ 的包覆量为 2% 时, 1575 °C 温度下烧结的 YAG 陶瓷样品中无残留气孔存在, 致密度达 96.3%。

3) 添加复合 CuO 和 TiO₂ 能够有效促进 YAG 陶瓷的致密化烧结过程, 陶瓷晶粒发育完全接近六边形, 晶粒大小分布均匀。YAG 陶瓷在 1450 °C 能够烧结致密, 致密度为 95.9%, 洛氏硬度为 88.5 HRA, 断裂韧性为 1.7 MPa · m^{1/2}。

参 考 文 献

- [1] Xiao Z G. Semiconductor lighting luminescent materials and applications[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2014.
肖志国. 半导体照明发光材料及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2014.
- [2] Li D P, Miao C Y, Liu L F, *et al.* Progress on research of blue LED converted white materials YAG:Ce³⁺ [J]. Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays, 2005, 20(6): 526-531.
李东平, 缪春燕, 刘丽芳, 等. 白光 LED 用 YAG:Ce³⁺ 荧光粉的研究进展 [J]. 液晶与显示, 2005, 20(6): 526-531.
- [3] Maître A, Sallé C, Boulesteix R, *et al.* Effect of silica on the reactive sintering of polycrystalline Nd:YAG ceramics [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2007, 91(2): 406-413.
- [4] Wang H Z, Gao L, Hirokazu K, *et al.* Preparation

- and mechanical properties of polycrystalline yttrium aluminum garnet[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2001, 29(1): 35-38.
- 王宏志, 高濂, Hirokazu Kawaoka, 等. 多晶 YAG 陶瓷的制备及力学性能 [J]. 硅酸盐学报, 2001, 29(1): 35-38.
- [5] Keller K A, Mah T, Parthasarathy T A. Processing and mechanical properties of polycrystalline $Y_3Al_5O_{12}$ (Yttrium Aluminum Garnet)[J]. Ceramic Engineering and Science Proceedings, 2008, 11(7/8): 1122-1133.
- [6] Jin Y S, Guo X C, Cao D H, *et al.* Luminescence properties of Ce:YAG single crystals and ceramics under laser excitation[J]. Chinese Journal of Lasers, 2017, 44(10): 1003001.
- 靳亚硕, 郭向朝, 曹顿华, 等. 激光激发 Ce:YAG 单晶与陶瓷的发光性能 [J]. 中国激光, 2017, 44(10): 1003001.
- [7] Lei H, Pang Z H, Ren H. Laser properties of Nd:YAG transparent ceramics with different sizes [J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2017, 54(12): 121407.
- 雷卉, 庞振华, 任豪. Nd:YAG 透明陶瓷尺寸对激光性能的影响 [J]. 激光与光电子学进展, 2017, 54(12): 121407.
- [8] Li X W, Zhang Y J, Mo X G, *et al.* Preparation and laser properties of Nd:YAG transparent ceramic[J]. Journal of Synthetic Crystals, 2014, 43(10): 2546-2554.
- 李兴旺, 张月娟, 莫小刚, 等. Nd:YAG 透明陶瓷制备与激光性能 [J]. 人工晶体学报, 2014, 43(10): 2546-2554.
- [9] Xiu G J, Zeng Q, Wang F, *et al.* Solid state preparation and fluorescence properties of Ce, Cr:YAG transparent ceramics[J]. Chinese Journal of Luminescence, 2016, 37(10): 1213-1216.
- 修光捷, 曾群, 王飞, 等. 固相法制备 Ce, Cr:YAG 透明陶瓷及其荧光性能研究 [J]. 发光学报, 2016, 37(10): 1213-1216.
- [10] Su Y J, Trice R W, Faber K T, *et al.* Thermal conductivity, phase stability, and oxidation resistance of $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG)/ Y_2O_3 -ZrO₂ (YSZ) thermal-barrier coatings [J]. Oxidation of Metals, 2004, 61(3/4): 253-271.
- [11] Zhang X, Fan G, Lu W, *et al.* Effect of the spark plasma sintering parameters, LiF additive, and Nd dopant on the microwave dielectric and optical properties of transparent YAG ceramics [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2016, 36(11): 2767-2772.
- [12] Ikesue A, Kinoshita T, Kamata K, *et al.* Fabrication and optical properties of Nd:YAG ceramics for solid-state laser [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2005, 78(4): 1033-1040.
- [13] Heller A. Transparent ceramics spark laser advances[J]. Science & Technology Review, 2006(4): 10-17.
- [14] Shi Y, Wu L X, Hu Z, *et al.* Study of Ce:Y₃Al₅O₁₂ transparent ceramics for application of white light emitting diode[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2014, 51(5): 052302.
- 石云, 吴乐翔, 胡辰, 等. Ce:Y₃Al₅O₁₂ 透明陶瓷在白光 LED 中的应用研究 [J]. 激光与光电子学进展, 2014, 51(5): 052302.
- [15] Liu G H, Zhou Z Z, Shi Y, *et al.* Ce:YAG transparent ceramics for applications of high power LEDs: Thickness effects and high temperature performance[J]. Materials Letters, 2015, 139: 480-482.
- [16] Armani C J, Ruggles-Wrenn M B, Hay R S, *et al.* Creep of polycrystalline yttrium aluminum garnet (YAG) at elevated temperature in air and in steam[J]. Materials Science & Engineering A, 2014, 589(2): 125-131.
- [17] Ren C, He Y D, Wang D R. High-temperature cyclic oxidation behavior of Al₂O₃-YAG composite coating prepared by EPD and microwave sintering[J]. Applied Surface Science, 2012, 258(15): 5739-5745.
- [18] Towata A, Hwang H J, Yasuoka M, *et al.* Preparation of polycrystalline YAG/alumina composite fibers and YAG fiber by sol-gel method[J]. Composites Part A, 2001, 32(8): 1127-1131.
- [19] Huang Y H, Jiang D L, Zhang J X, *et al.* Sintering kinetics of YAG ceramics[J]. Journal of Rare Earths, 2014, 32(5): 416-422.
- [20] Ji X B, Deng J G, Kang B, *et al.* Reactive sintering of polycrystalline Nd:YAG ceramics[J]. High Power Laser and Particle Beams, 2014, 26(7): 30-34.
- 吉祥波, 邓建国, 康彬, 等. Nd:YAG 陶瓷的烧结性能研究 [J]. 强激光与粒子束, 2014, 26(7): 30-34.
- [21] Chaim R, Kalina M, Shen J Z. Transparent yttrium aluminum garnet (YAG) ceramics by spark plasma sintering[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2007, 27(11): 3331-3337.
- [22] Suárez M, Fernández A, Menéndez J L, *et al.* Hot

- isostatic pressing of optically active Nd : YAG powders doped by a colloidal processing route [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2010, 30(6): 1489-1494.
- [23] Fang R, Lu T, Wei N, *et al.* Sintering evolution of novel Nd:YAG powders with TEOS as additive[M]. Jiang D L. Ceramic materials and components for energy and environmental applications. New York: John Wiley & Sons, 2010: 585-590.
- [24] Li Y, Zhou S, Lin H, *et al.* Fabrication of Nd:YAG transparent ceramics with TEOS, MgO and compound additives as sintering aids [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2010, 502(1): 225-230.
- [25] Li Y C, Guo W, Lu T C, *et al.* Sintering of transparent polycrystal Nd : YAG with MgO as additive[J]. Key Engineering Materials, 2008, 368/369/370/371/372: 426-428.
- [26] Meng Q X, Liang B Y, Li H Y, *et al.* Fabrication of transparent Nd:YAG ceramics by vacuum sintering with CaF₂ and tetraethoxysilane additives[J]. Materials Science and Technology, 2009, 25 (8): 1062-1064.
- [27] Pandey S J. Quantification of SiO₂ sintering additive in YAG transparent ceramics by laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS)[J]. Optical Materials Express, 2017, 7(5): 1666-1671.
- [28] Schubert W D, Neumeister H, Kingler G, *et al.* Hardness to toughness relationship of fine-grained WC-Co hardmetals[J]. International Journal of Refractory Metals & Hard Materials, 1998, 16(2): 133-142.
- [29] Bohren C F, Huffman D R. Absorption and scattering of light by small particles[M]. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH, 2007: 475-476.
- [30] Palik E D. Handbook of optical constants of solids II[M]. Cambridge: Academic Press, 1985: 189.
- [31] Mätzler C. MATLAB functions for Mie scattering and absorption[R]. Bern: Institute of Applied Physics, University of Bern, 2002: 2002-08.
- [32] Liu Z Y, Liu S, Wang K, *et al.* Measurement and numerical studies of optical properties of YAG : Ce phosphor for white light-emitting diode packaging[J]. Applied Optics, 2010, 49 (2): 247-257.