

以碳酸氢铵为沉淀剂制备纳米钇铝石榴石粉体

Nanoscaled YAG Powders *via* Coprecipitation Using Ammonium Hydrogen Carbonate as the Precipitant

丁志立, 陈 嵩, 韩杰才

(哈尔滨工业大学复合材料研究所, 哈尔滨 150001)

DING Zhi-li, CHEN Song, HAN Jie-cai (Center for Composite Materials, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

摘要: 以碳酸氢铵为沉淀剂, 硝酸盐为原料, 采用沉淀法, 通过仔细控制沉淀过程的工艺参数, 得到了煅烧后可直接生成纯相 YAG 的前驱体沉淀物, 前驱体经过 900 °C 煅烧即可获得纳米 YAG 粉体。BET、TEM 和 XRD 的测试结果表明纳米 YAG 粉体的晶粒尺寸为 67~175 nm, 晶粒形态为球形, 分散性良好。粉体达到完全致密化的最低烧结温度为 1450 °C。所获得的粉体经过 1700 °C 真空烧结 3h, 烧结体具有一定的透明度。研究表明, 这种纳米 YAG 粉体所具有的良好烧结活性与粉体的纳米晶粒尺寸, 球形晶粒形态及极佳的分散性有关。

关键词: YAG; 纳米粉; 沉淀法; 透明陶瓷

中图分类号: TB383 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381 (2004) 10-0048-03

Abstract: Ammonium hydrogen carbonate was used as the precipitant to synthesize yttrium aluminate garnet (YAG) precursors from a mixed solution of aluminum and yttrium nitrate *via* coprecipitation. The pure YAG phase was produced by calcining the precursor at 900 °C without the formation of intermediate phase. Analyses of the powders were carried out using BET, TEM and XRD. It is found that the particle of the YAG powder is uniform in size, sphere morphology and less agglomeration. The YAG powder is sintered and can be densified to transparency under vacuum at 1700 °C for 3 hours without additives. The results indicate that the nano-sized, spherical particles and good dispersity of the YAG powder are responsible for the excellent sinterability.

Key words: yttrium aluminate garnet; nano-sized powders; coprecipitation; transparent ceramics

透明陶瓷材料与单晶材料在光学性能方面几乎一致, 然而其机械强度和抗热冲击性能却优于单晶, 并且制造成本低, 能够制备大尺寸及复杂形状, 它们已在光学、无线电电子、仪器制造、照明技术、激光技术、探测器技术、高温技术等领域得到了日益广泛的应用^[1-3]。陶瓷的透明性能一方面与陶瓷本身性质, 如电子状态、化学键的性质和晶格结构等有关; 另一方面又与陶瓷的显微结构, 如晶体微观结构的完整性和组成的均匀性 (如析出物、残余气孔、晶界) 等有关, 特别是烧结过程中形成的显微结构不仅由粉体特性所决定, 而且还由烧结工艺所决定^[4-6]。因此, 制备 YAG 透明陶瓷的技术关键是粉体合成技术和透明陶瓷的烧成技术, 但粉体制备技术对于获得透明陶瓷来说是首要技术。只有采用高纯、超细、高烧结活性的粉体才具备烧成透明陶瓷的可能性^[7,8]。

本实验以碳酸氢铵为沉淀剂, 硝酸盐为原料, 采用成本低廉、操作简单的沉淀法制备高纯、超细、高烧结活性的纳米钇铝石榴石粉体, 并对 YAG 透明陶瓷的烧成进行了初步探索。

1 实验方法

首先将硝酸钇 $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (纯度不小于 99.999%) 和硝酸铝 $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (纯度不小于 99.999%) 按摩尔比 3:5 配制成水溶液, 然后将此溶液缓慢滴入碳酸氢铵 (纯度不小于 99.99%) 溶液中, 采用磁力搅拌器进行搅拌。滴定完成后, 继续搅拌 0.5h, 过滤, 洗涤, 得到前驱体沉淀。最后置于烘箱中在 50 °C 的温度下烘干。采用热分析仪 (Perkin-Elmer 7 series, USA) 对前驱体的热分解过程进行 DTA 分析。将干燥的前驱体粉体研磨, 过筛, 放入电阻炉内进行煅烧, 于 800~1200 °C 温度范围内各保温 3h, 并分别取样进行 XRD (Ragaku D/max-Rb, Japan) 物相分析、TEM (JEOL JEM-200Cx, Japan) 形貌分析和 BET (Quantachrome Autosorb-1, USA) 比表面积分析。

经煅烧获得的 YAG 粉体在 20 MPa 压力下成型, 得到 $\phi 3mm$ 的素坯。该素坯在真空炉 (ZK-50-23W) 中烧成致密体, 升温速度为 5 °C/min, 保温时间为 3h。

采用 Archimedes 原理测定烧结体的密度。

2 实验结果与讨论

2.1 前驱体的合成

由于缺少 $Y^{3+}-Al^{3+}-NH_4HCO_3$ 体系的化学热力学数据,不能应用化学热力学优势区域图来指导前驱体的制备实验,只能根据化学沉淀原理和化学反应方程式,通过依次调整各个工艺参数来确定最佳的工艺条件^[9]。在 $Y^{3+}-Al^{3+}-NH_4HCO_3$ 体系中,沉淀物的生成是 Al^{3+} , Y^{3+} 离子和 OH^- , CO_3^{2-} 离子之间相互竞争反应的结果。如果仔细控制沉淀过程的工艺参数,就能够得到煅烧后直接生成纯相 YAG 的前驱体沉淀物。适宜的工艺参数为: $NH_4HCO_3/(Al^{3+} + Y^{3+}) = 10$; $[Al^{3+}] = 0.15mol/L$; $[NH_4HCO_3]$ 为 $1.07 \sim 1.60mol/L$; 最佳的洗涤次数为 4 至 5 次;滴加速度为: $1 \sim 3mL/min$ 。

图 1 为前驱体的差热分析曲线。DTA 曲线在 147 的吸热峰为前驱体表面的吸附水挥发峰;在 200 ~ 800 范围内存在一个较宽的放热峰,对应于碳酸铵盐的分解产生 CO_2 和 NH_3 的过程;在 911 出现的一个小放热峰是 YAG 晶相形成时所产生的。

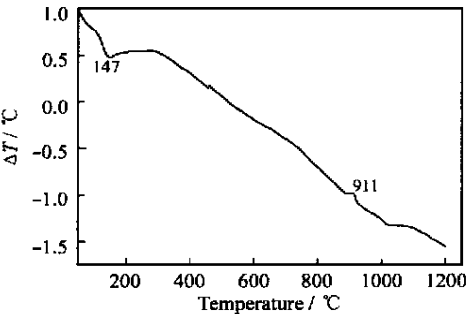


图 1 前驱体的 DTA 曲线
Fig.1 DTA curve of the precursor

图 2 为前驱体经过不同温度煅烧的 XRD 图。从图中可以看到前驱体为非晶相,随着温度的提高,在 800 开始出现 YAG 相,温度升高到 900 以上,粉

体中的物相全部转化为 YAG 相,且一直保持单一的 YAG 相。随着温度的升高,粉体的结晶度提高,衍射峰强度增加,宽度减小,说明晶粒逐渐长大。

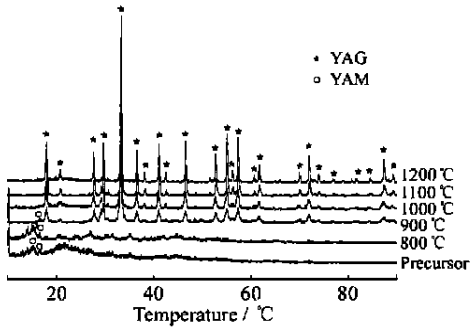


图 2 前驱体经过不同温度煅烧的 XRD 图
Fig.2 XRD patterns of the precursor and its products of calcinations at different temperatures for 3 hours

2.2 YAG 粉体的粒度分析和晶粒形貌分析

为了表征晶粒尺寸和团聚体尺寸,采用 BET, TEM 和 XRD 三种方法进行测试。

表 1 为不同温度煅烧产物的晶粒尺寸。从表 1 可以看出,随着煅烧温度的提高,粉体的比表面积降低,晶粒增大。BET 计算的尺寸与 TEM 观察的尺寸和 XRD 计算的尺寸相近,说明粉体中的团聚体较少。

将 YAG 粉体置于无水乙醇中,以超声波分散后取样,在透射电镜下观察晶粒形貌,如图 3 所示。由图 3 可以看出,前驱体具有细小的晶粒尺寸,但存在少量团聚体。纳米 YAG 粉体的晶粒尺寸为 67 ~ 175nm,粒径大小均匀,分散性良好。随着烧结温度的提高,YAG 粉体的晶粒增大,晶粒的形状也相应的由类球形、球形转变为规则的六边形。说明煅烧温度的提高,粉体的结晶度进一步提高,改善了晶格的完整性。通过比较 BET 计算的晶粒尺寸和 TEM 的晶粒尺寸,可以发现 BET 计算的晶粒尺寸接近 TEM 的晶粒尺寸,进一步说明碳酸氢铵沉淀法制备的纳米钇铝石榴石粉体分散性较好,粉体团聚较少。

2.3 YAG 粉体的烧结致密化

图 4 为样品经过 1100 ~ 1800 , 真空烧结 3h 的

表 1 不同温度煅烧产物的晶粒尺寸

Table 1 Designation and size characteristics of powders

Calcinations temperature and time/ (° · h ⁻¹)	Sample number	BET/ (m ² · g ⁻¹)	Particle size calculated from BET/ nm	Particle size calculated from TEM/ nm	Particle size calculated from XRD/ nm
Precursor	a	—	—	35.05	—
1100 /3h	b	15.14	87.10	57.60	62.56
1200 /3h	c	7.391	178.42	160.33	154.6
1250 /3h	d	7.226	182.49	173.20	180.9

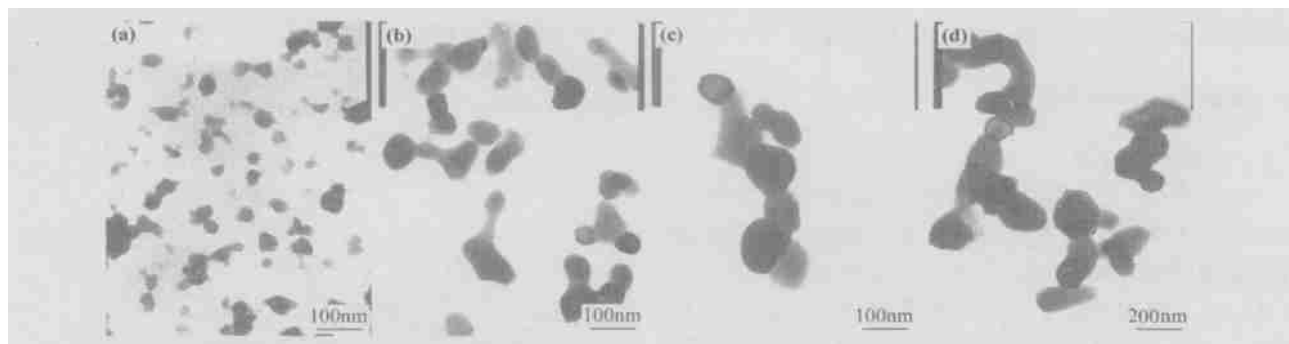


图3 前驱体经不同温度煅烧制得的 YAG 粉体的透射电镜照片 (a) 前驱体; (b) 1100 ; (c) 1200 ; (d) 1250

Fig. 3 TEM micrographs of precursor powders calcined at different temperatures

(a) precursor; (b) 1100 ; (c) 1200 ; (d) 1250

相对密度曲线。由图 4 可以看出: 粉体的晶粒尺寸越小, 致密化速率越高, 达到相对密度大于 99.9% 的烧结温度越低。这种粉体的良好烧结活性与粉体的粒径尺寸、晶粒形态和团聚状态有关。

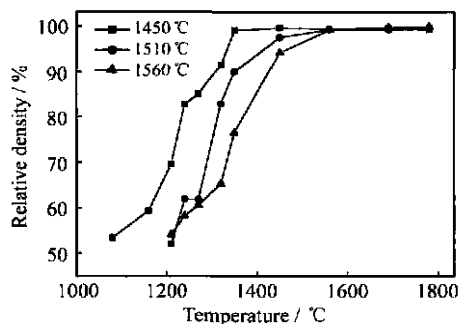


图4 粉体的相对烧结密度与烧结温度的关系

Fig. 4 Relationship between relative sintered density and sintering temperature for powders

图 5 为 1700 °C 真空烧结 3h 未抛光样品的实物照片, 三种粉体经过烧结致密化后, 烧结体均具有一定的透明度。

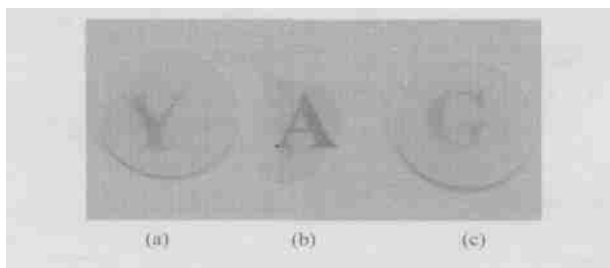


图5 烧结样品未抛光的实物照片

Fig. 5 Photograph of vacuum-sintered YAG pellets using powders calcined at 1100 (a), 1200 (b) and 1250 (c)

后可直接生成纯相 YAG 的前驱体沉淀物, 前驱体经过 900 °C 煅烧即可得到纯相 YAG 纳米粉体。

(2) BET, TEM 和 XRD 的测试结果表明碳酸氢铵沉淀法制备的钇铝石榴石粉体分散性较好。随着煅烧温度的提高仅仅发生结晶度的提高, 并未形成团聚体。

(3) 碳酸氢铵沉淀法制备的粉体达到完全致密化的最低烧结温度为 1450 °C。粉体经过 1700 °C 真空烧结 3h, 烧结体可达到一定的透明度。

(4) 本实验所采用的沉淀法工艺简单, 原料便宜, 获得的 YAG 粉体纯度高, 分散性好, 烧结性能优异, 适于工业化生产。

参考文献

- [1] 任卫. 红外陶瓷 [M]. 武汉: 武汉工业大学出版社, 1999.
- [2] DANIEL C H. Infrared window and dome materials [M]. Washington: SPIE, 1992. 1- 10.
- [3] TROPF W J, THOMAS M E, FRAZER R K. Windows and domes: past, present, and future [J]. Proceedings of SPIE, 2003, 5078: 80- 89.
- [4] 田蔚. 材料物理性能 [M]. 北京: 北京航空航天大学出版社, 2002. 122- 179.
- [5] 范恩荣. 透明陶瓷制备工艺探讨 [J]. 电瓷避雷器, 1998, 164 (4): 45- 48.
- [6] 周美玲, 谢建新, 朱宝泉. 材料工程基础 [M]. 北京: 北京工业大学出版社, 2001.
- [7] 刘得利. 钇铝石榴石透明陶瓷的生产工艺和性能 [J]. 陶瓷工程, 1999, 33 (1): 24- 26.
- [8] WILLIAM H R, ELIZABETH A T. Key powder characteristics in sintered optical ceramics. In: Gary L. Messing, Shin-ichi Hirano, Hans Hausner. Ceramic transactions ceramic powder science [M]. Westerville, Ohio: The American ceramicsociety Inc, 1990. 677- 690.

收稿日期: 2004-05-09; 修订日期: 2004-08-20

作者简介: 丁志立 (1969-), 女, 博士, 主要从事功能陶瓷制备技术的研究, 联系地址: 哈尔滨工业大学复合材料研究所 (150001)。

3 结论

(1) 仔细控制反应过程的工艺参数, 得到了煅烧