

# MgO 对 YAG 透明陶瓷烧结性能的影响

覃显鹏<sup>1</sup>, 胡松<sup>1,2</sup>, 周国红<sup>1</sup>, 张海龙<sup>1</sup>, 章健<sup>1</sup>, 王士维<sup>1</sup>

(1. 中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 200050)

(2. 南京工业大学, 江苏 南京 210009)

**摘要:** 采用真空固相反应烧结技术制备了 YAG 透明陶瓷, 测试了陶瓷素坯的热膨胀曲线、陶瓷样品的透过光谱及表面微结构。深入研究了 MgO 作为烧结助剂, 其添加量对 YAG 透明陶瓷显微结构、光学透过率等性能的影响。结果表明, 在 1780 °C 下保温 6 h, 制备得到具有高透明度的 YAG 透明陶瓷。0.1% 以上 (质量分数, 下同) 的 MgO 添加量有利于陶瓷的致密化, 但由于第二相的产生及气孔不能排除, 严重降低了陶瓷的光学质量; 添加 0.03% 的 MgO 最有利于透明陶瓷的烧结, 制备得到的陶瓷晶粒尺寸均一, 几乎无晶内及晶间气孔, 其在波长 1200 nm 处的透过率约为 82 %。

**关键词:** YAG; 透明陶瓷; 烧结助剂; MgO

中图分类号: TQ174.75+8.23

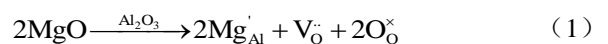
文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2016)01-0240-04

1959 年, 美国 GE 公司的 Coble 博士首次制备出半透明氧化铝陶瓷, 打破了人们长期以来认为陶瓷不透明的传统看法, 同时开辟了陶瓷材料许多新的应用领域。从 20 世纪 80 年代起, 钇铝石榴石 (YAG) 透明陶瓷的开发和应用引起了人们的广泛关注。1995 年, Ikesue 等<sup>[1]</sup>首次报道了掺 Nd 离子的高质量的 YAG 透明陶瓷实现了激光输出, 更是掀起了 YAG 基透明陶瓷的研究热潮。高质量的 YAG 透明陶瓷在光学质量上可与其单晶材料相媲美。且相比单晶, 透明陶瓷具有生产工艺简单, 生产周期短, 易于实现高浓度掺杂、形状复杂化、多层多功能化、批量化以及低成本生产等特点, 因而可在诸多领域作为单晶的替代材料, 发挥重要功用。

YAG 透明陶瓷具有熔点高 (1950 °C)、强度大、热导率高、物理化学性能稳定等特点, 无论作为功能材料, 还是作为结构材料都显示出极佳的应用前景。YAG 透明陶瓷在制备过程中, 除了采用高纯度的原料粉体外, 还需加入极少量的烧结助剂来促进烧结致密化以及烧结收缩过程中气孔的排除; 此外, 微量烧结助剂还具有抑制晶粒异常生长的作用, 因而烧结助剂的选择及其含量对最终获得高质量的透明陶瓷至关重要。对于烧结 YAG 透明陶瓷, 正硅酸乙酯 (TEOS) 被认为是一种有效的烧结助剂, 相关的报道非常多<sup>[2-4]</sup>。氧化镁 (MgO) 也是常用的一种陶瓷烧结助剂, 有关这

方面的报道也有很多<sup>[5-9]</sup>。随着 YAG 被广泛关注, 研究者开始研究 MgO 对 YAG 陶瓷的烧结促进作用, 并取得了一定的成果<sup>[10, 11]</sup>。根据 Jorgensen 等<sup>[7]</sup>的报道, 在 YAG 透明陶瓷烧结的中后期, MgO 积聚在晶界上, 在 1780 °C 高温以及真空条件下, MgO 饱和蒸气压降低, 形成薄薄一层黏性液相, 减缓了晶界的迁移速率, 保证了气孔的移动速度和晶界的移动速度一致, 使聚集在晶界上的气孔被慢慢排除, 同时起到抑制晶粒的不连续生长的作用<sup>[12]</sup>。选择 MgO 作烧结添加剂还有一个原因是, 当 Mg<sup>2+</sup> 进入 Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> 的晶格取代 Al<sup>3+</sup> 时, 它最可能以氧空位 (V<sub>O</sub>) 作为电荷补偿, 如下式所示:



缺陷 V<sub>O</sub> 的引入有效提高了晶界区扩散系数。由烧结动力学可知, 扩散系数增加, 则加快了扩散传质过程, 从而起到促进陶瓷烧结的作用。

本实验在前人研究的基础上, 就不同 MgO 含量对 YAG 透明陶瓷烧结过程的影响作了更为深入的研究, 以探讨在 YAG 透明陶瓷的制备过程中 MgO 促进烧结的作用机理和 MgO 的最佳加入量。

## 1 实验

采用商业 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉 (上海吴淞, 纯度 99.99%) 和商业 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉 (上海跃龙, 纯度 99.99%) 为原料, 以 Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> 的化学计量比配料, 另外, 分别加入 0.03%、

收稿日期: 2015-01-19

基金项目: 上海市自然科学基金项目 (13ZR1445900)

作者简介: 覃显鹏, 男, 1977 年生, 博士, 助理研究员, 中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 200050, 电话: 021-52415219, E-mail: qinxianpeng888@163.com

0.05%、0.1%、0.2%的 MgO 粉(分析纯)作烧结助剂,以无水乙醇(分析纯)为介质,用行星式球磨机进行混料和粉碎处理,球磨机转速为 200 r/min,球磨时间为 12 h。球磨后的浆料在 60 °C 的烘箱中干燥 24 h,然后过孔径 74 μm(200 目)筛;用钢模在 30 MPa 压强下压制直径为 20 mm 的圆片,再用 200 MPa 的压强冷等静压处理得到素坯。将素坯置于真空钨丝炉中进行烧结得到 YAG 透明陶瓷,升温速率为 2 °C/min,烧结温度为 1780 °C,保温时间为 6 h,炉内真空度小于 10<sup>-3</sup> Pa。将烧结得到的 YAG 透明陶瓷样品在空气气氛中 1450 °C 保温 10 h 作退火处理,然后双面抛光。

采用法国 Setaram 公司的 TMA92 型热膨胀分析仪测试了素坯在真空中的热膨胀和收缩情况,升温速度为:10 °C/min(40~800 °C),2.5 °C/min(800~1600 °C),降温速度为 20 °C/min。采用日本 HITACHI 公司的 U-2800 型紫外-可见分光光度计测试不同 MgO 含量添加后的 YAG 陶瓷的直线透过率;采用日本 JEOL 公司的 JSM-6360 型扫描电镜(SEM)对样品的显微结构进行分析。

## 2 结果与讨论

真空固相反应烧结的工艺被广泛用于 YAG 透明陶瓷的制备。在本研究中,将商业 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉和 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉通过球磨工艺进行均匀混合,经高温煅烧,氧化物之间发生固相反应,最终形成 YAG 相。一般来讲,通过 2 种商业氧化物间的直接反应,很难获得纯净的 YAG

相。一些研究<sup>[2,3]</sup>也表明,高温条件下,Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉反应,依次形成中间相 YAM 和 YAP。在温度高达 1400 °C 以上时,YAG 相开始形成。反应过程在前人的工作中已有报道<sup>[12]</sup>:

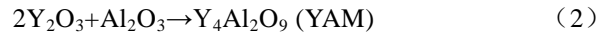


图 1 所示的热膨胀曲线揭示了上述的 3 个阶段的连续转变过程,分别对应于图中的 I, II 和 III 区域。从 YAG 陶瓷烧结的收缩速率上看,烧结收缩明显分为 3 个阶段:(1) 1050~1250 °C,收缩速率很快,该阶段大约有 5% 的收缩量;(2) 1250~1400 °C,收缩很小,甚至在 1320 °C 左右时有少量膨胀;(3) 1400 °C 以后,收缩速率加快,收缩量剧增,可高达 18%。第 1 阶段的收缩可归结为 YAM(密度 3.98 g/cm<sup>3</sup>) 向 YAP(密度 5.35 g/cm<sup>3</sup>) 转变引起,第 2 阶段的微量膨胀可归结为 YAP 向 YAG(密度 4.55 g/cm<sup>3</sup>) 转变所引起,第 3 阶段的大量收缩则是因为 YAG 陶瓷的烧结和气孔的大量排出造成。从图 1 添加不同含量 MgO 的陶瓷素坯的热膨胀分析结果可以看出,在 1600 °C 时,基本完成整个烧结阶段的收缩。加入 0.03%, 0.05% 和 0.1% MgO 的样品的收缩量都相差不大,为 12%~14%,但加入 0.2% MgO 的样品烧结收缩明显增大,接近 18%。从促进烧结的作用来看,加入 0.2% MgO 更有利于 YAG 陶瓷的烧结和致密化。

图 2 展示了添加不同含量 MgO 的坯体在 1780 °C

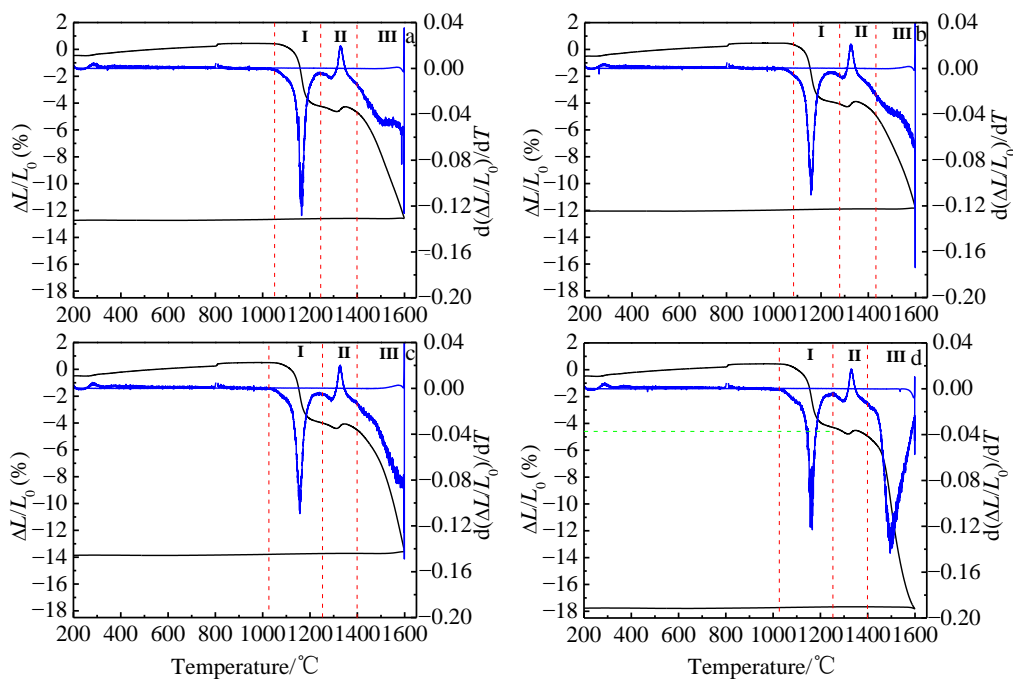


图 1 不同 MgO 含量的素坯样品的热膨胀曲线

Fig.1 Thermal expansion curves of samples with different MgO contents: (a) 0.03%, (b) 0.05%, (c) 0.1%, and (d) 0.2%

真空烧结 6 h 得到 YAG 透明陶瓷样品。从左至右，MgO 加入量分别为 0.03%、0.05%、0.1% 和 0.2%，样品厚度为 3 mm。图 3 为 MgO 含量分别为 0.03% 和 0.05% 的 YAG 陶瓷样品的直线透过率曲线。其中添加 0.03% 的 MgO 的 YAG 陶瓷样品在波长 1200 nm 处的透过率高达 82%。结合图 2 和图 3 可以看出，随着 MgO 的添加量的增加，陶瓷的透过率逐渐下降，加入 0.05% MgO 的 YAG 陶瓷样品只有半透明，而加入量为 0.1% 和 0.2% 的样品，则基本上不透明了，加入 0.2% MgO 的陶瓷样品甚至颜色也变成了淡黄色。

为了深入分析造成陶瓷的光透过率变化的原因，采用配带能谱分析的扫描电镜对样品的显微结构进行了分析。图 4 为不同 MgO 添加量的 YAG 陶瓷经退火、表面抛光和热腐蚀工艺后的显微结构。从图上可以看出，加入 0.03%、0.05% 和 0.1% MgO 的陶瓷样品都比较致密，气孔也很少，晶粒小而且均匀；而加入 0.2% MgO 的陶瓷样品则含有很多晶内和晶间气孔，晶粒较大且不均匀。

对添加 0.1% MgO 的陶瓷表面做了微区成分分析，结果如图 5 所示。添加 0.1% MgO 的陶瓷晶粒内部含有第二相。对第二相晶粒的 EDS 分析表明，除了 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 外，还含有少量的 MgO，说明该第二相为这 3 种氧化物形成的一种低共熔点的三元化合物，这也是添加 0.1% MgO 后的 YAG 陶瓷样品虽然晶粒尺



图 2 添加不同含量 MgO 的 YAG 透明陶瓷照片  
Fig.2 Photos of YAG transparent ceramics with different MgO contents

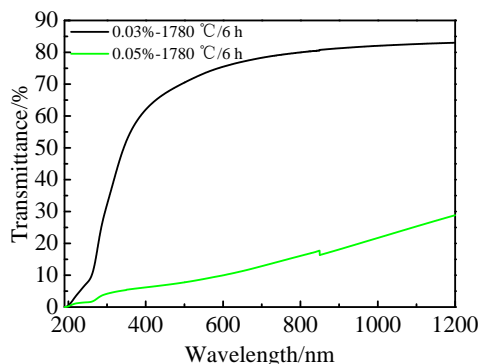


图 3 添加不同含量 MgO 的 YAG 透明陶瓷的透过率曲线  
Fig.3 Transmittances of YAG transparent ceramics with different MgO contents

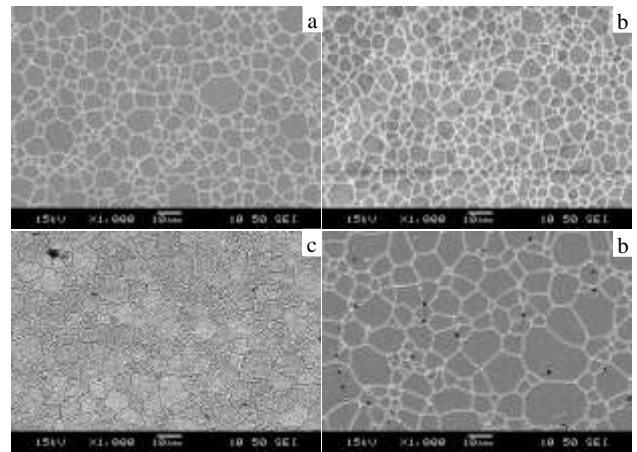


图 4 添加不同含量 MgO 的 YAG 透明陶瓷显微结构  
Fig.4 Micrographs of the mirror-polished and thermal etched surfaces of YAG transparent ceramics with different MgO contents: (a) 0.03%, (b) 0.05%, (c) 0.1%, and (d) 0.2%

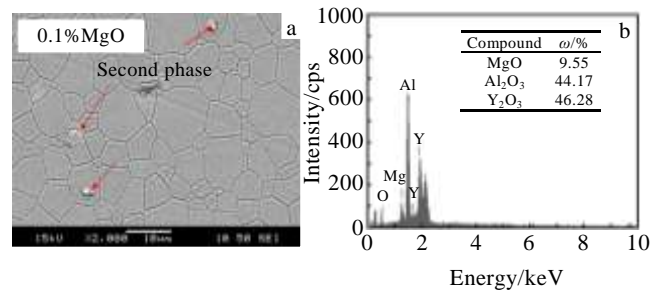


图 5 添加 0.1% MgO 陶瓷的显微结构和微区成分分析  
Fig.5 Micrograph (a) and EDS analysis (b) of YAG ceramics with 0.1% MgO

寸均匀且结构致密，但透过率不高的原因。到目前为止，还没有完整的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO 三元系统的相图报道。Foster 等<sup>[9]</sup>根据实验结果绘制了 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO 三元系统可能出现低共熔点的温度区域（如图 6 所示）。发现在 1700~1730 °C 时，Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO 三元系统能够形成液相。该液相是为这 3 种氧化物的低共熔点化合物产生的，这些液相的形成对 YAG 陶瓷的烧结起到很好的促进作用。图 7 为添加 0.2% MgO 的 YAG 陶瓷的显微结构局部放大图。从图上可以看出，很多第二相在陶瓷烧结后留下的残余气孔中析出，成分分析结果也证实为 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO 三元系统形成的低共熔点相。从图 1 的烧结收缩曲线上看，加入 0.2% MgO 似乎更有利于 YAG 陶瓷的烧结和致密化，但是过多量的 MgO 会在陶瓷中形成第二类杂质相，这些杂质相和气孔的存在是导致 YAG 陶瓷不透明的主要原因。因此，在保证促进 YAG 陶瓷烧结作用的前提下，

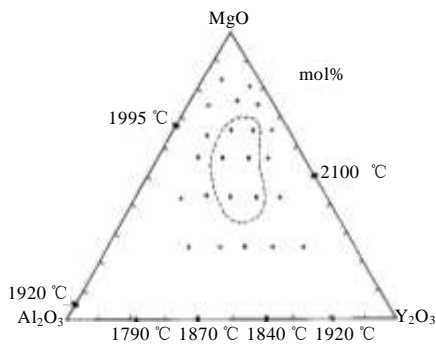


图 6  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-MgO}$  三元系统在高温时的液相形成区域

Fig.6 Liquid forming region in the system  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-MgO}$  at high temperature

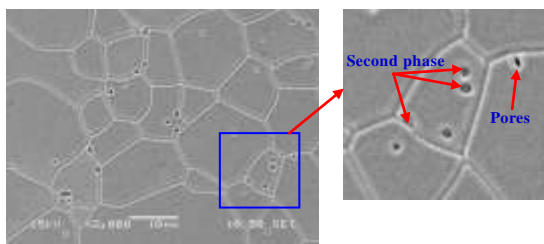


图 7 添加 0.2% MgO 陶瓷的显微结构

Fig.7 Micrographs of YAG ceramics with 0.2% MgO content

MgO 作为烧结助剂的添加量应越少越好。

### 3 结 论

1) 采用微量 MgO 作为烧结助剂, 以及真空固相反应烧结的工艺, 可以制备出高质量 YAG 透明陶瓷。MgO 作为烧结助剂, 有利于控制晶界的扩散、晶粒的生长以及气孔的排除。

2) 添加 0.03% MgO 的陶瓷样品获得了最优的透过率, 陶瓷晶粒尺寸比较均一, 几乎无晶内及晶间气孔, 样品透过率高达 82%。

3) 微量氧化镁作为添加剂能够对 YAG 透明陶瓷的烧结起到很好的促进作用, 但随着 MgO 含量的提高, 陶瓷的透过率明显下降。

4) 由于过多量的添加会在陶瓷中形成第二相, 或造成陶瓷烧结收缩过快形成气孔而无法排除出晶粒, 从而大大降低 YAG 陶瓷的透过率。

### 参考文献 References

- [1] Ikesue A, Kinoshita T, Kamata K *et al.* *J Am Ceram Soc*[J], 1995, 78(4): 1033
- [2] Sallé C, Maître A, Baumard J F *et al.* *Opt Rev*[J], 2007, 14(4): 169
- [3] Maître A, Sallé C, Boulesteix R *et al.* *J Am Ceram Soc*[J], 2008, 91(2): 406
- [4] Wang Y, Zhang L, Fan Y *et al.* *J Am Ceram Soc*[J], 2005, 88(2): 284
- [5] Huang Z H, Jia D C, Zhou Y *et al.* *Ceram Int*[J], 2003, 29(1): 13
- [6] Heuer A H. *J Am Ceram Soc*[J], 1979, 62(5-6): 317
- [7] Jorgensen P J, Westbrook J H. *J Am Ceram Soc*[J], 1964, 47(7): 332
- [8] Ikegami T, Eguchi K. *J Mater Res*[J], 1999, 14(2): 509
- [9] Foster D, Thompson D P. *J Eur Ceram Soc*[J], 1999, 19(16): 2823
- [10] Li Y C, Guo W, Lu T C *et al.* *5th China International Conference on High-Performance Ceramics*[C]. Changsha: Key Engineering Materials, 2008: 426
- [11] Li Y K, Zhou S M, Lin H *et al.* *J Alloy Compd*[J], 2010, 502(1): 225
- [12] Lee S H, Kochawattana S, Messing G L *et al.* *J Am Ceram Soc*[J], 2006, 89(6): 1945

## Effect of MgO on Sintering Properties of YAG Transparent Ceramics

Qin Xianpeng<sup>1</sup>, Hu Song<sup>1,2</sup>, Zhou Guohong<sup>1</sup>, Zhang Hailong<sup>1</sup>, Zhang Jian<sup>1</sup>, Wang Shiwei<sup>1</sup>

(1. Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

(2. Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

**Abstract:** YAG transparent ceramic has been fabricated by the vacuum sintering technique with MgO as sintering aids. Thermal expansion curves of the green samples, optical transmittance spectrum, and surface microstructure of the prepared YAG ceramics were measured. The effect of MgO content on the microstructure and in-line transmittance of the samples was studied. Results show that transparent ceramics with high optical quality are obtained after vacuum sintering at 1780 °C for 6 h. Ceramics with MgO at the level above 0.1 wt% are easy to densify; however, the second phase and pores appear then, which do harm for the optical quality of the samples. 0.03 wt% of MgO content benefits the sintering process most. Uniform grains are gained, with neither inner nor intergranular pores. The in-line transmittance of the ceramic at 1200 nm reaches 82%.

**Key words:** YAG; transparent ceramic; sintering aids; MgO

Corresponding author: Zhou Guohong, Ph. D., Associate Professor, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, P. R. China, Tel: 0086-21-52414325, E-mail: sic\_zhough@mail.sic.ac.cn