

燃烧法合成钪酸钇粉体及其透明陶瓷的制备

邹小庆, 周国红, 易海兰, 杨 燕, 王士维

(中国科学院 上海硅酸盐研究所, 上海 200050)

摘 要: 以硝酸钪($\text{Y}(\text{NO}_3)_3$)和氯化钪(HfCl_4)为原料, 乙二胺四乙酸(EDTA)作为燃剂, 采用燃烧法制备了粒径为 50nm 左右的纯相钪酸钇粉体. 粉体经 1200℃ 煅烧后高能球磨 15h, 然后在 200MPa 条件下进行冷等静压成型, 素坯尺寸为 $\phi 20\text{mm} \times 2.5\text{mm}$, 最后采用真空烧结(1850℃ 保温 6h), 制备出可见光波段直线透过率为 50% 的钪酸钇透明陶瓷. 研究了真空烧结温度对样品透过率和显微结构的影响, 当烧结温度高于 1850℃ 时, 温度对于透过率影响不是很明显; 随着烧结温度的升高, 样品的晶粒尺寸增大.

关 键 词: 燃烧合成法; $\text{Y}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$; 透明陶瓷; 真空烧结

中图分类号: TQ174

文献标识码: A

Fabrication of Transparent $\text{Y}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ Ceramic from Combustion Synthesized Powders

ZOU Xiao-Qing, ZHOU Guo-Hong, YI Hai-Lan, YANG Yan, WANG Shi-Wei

(Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Science, Shanghai 200050, China)

Abstract: $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$, HfCl_4 and EDTA as raw materials, $\text{Y}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ nanopowder were successfully prepared by combustion synthesis method. The as-burnt powder were calcined at 1200℃ and then ball-milled for 15h. The powders were formed into green bodies with a size of $\phi 20\text{mm} \times 2.5\text{mm}$ by cold isostatic pressing (CIP, 200MPa). $\text{Y}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ transparent ceramics were obtained by sintering the green bodies at 1850℃ in vacuum for 6h. The resultant ceramics showed a transmittance of 50% in the visible spectral region. The sintering behavior of the prepared $\text{Y}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ powders was investigated. When the sintering temperature was above 1850℃, sintering temperature had little effect on the transmittance of the ceramic. Meanwhile the grain size became larger with sintering temperature increasing.

Key words: combustion synthesis; $\text{Y}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$; transparent ceramic; vacuum sintering

20 世纪 80 年代, 美国 GE 公司首次通过陶瓷烧结工艺制备了 $(\text{Y,Gd})_2\text{O}_3:\text{Eu}^{[1]}$ 透明闪烁陶瓷, 并将其成功地应用于医学 X-CT 探测器. 随后又出现了几种陶瓷闪烁体, 如 $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{S}:\text{Ce},\text{Pr}^{[2]}$ 、 $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Cr},\text{Ce}^{[3]}$ 、 $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{[4]}$ 、 $(\text{Lu},\text{Tb})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{[5]}$ 等. 相对于单晶, 多晶透明陶瓷具有制备温度低、成本低廉、可以实现高浓度均匀掺杂和通过共掺杂剪裁闪烁性能的特点, 目前医学 X-CT 探测器上已广泛使用陶瓷闪烁材料. 但这些材料存在密度、衰减时间、光输出等方面不足, 限制了它们的实际应用,

这就迫使人们去寻找其它新型的、性能更优异的陶瓷闪烁体材料.

钪酸盐化合物($\text{RE}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$)是近年来在探索闪烁材料背景下涌现出来的, 在医学成像等领域具有广泛应用前景的高密度闪烁基体材料. 其中, $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7:\text{Ti}^{4+}$ 是一种高效 X 射线荧光粉体材料^[6], $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7:\text{Ce}^{3+}$ 和 $\text{Lu}_2\text{Hf}_2\text{O}_7:\text{Ce}^{3+}$ 具有 Ce^{3+} 的 5d-4f 快发光特性^[7]. 钪酸盐化合物属于 $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ 型烧绿石或缺陷态萤石结构, 这类化合物普遍具有高熔点、高密度、高有效原子序数、高射线吸收能力等特点, 是

收稿日期: 2010-11-01; 收到修改稿日期: 2010-12-21

作者简介: 邹小庆(1987-), 男, 硕士研究生. E-mail: zjuzxq@gmail.com

通讯作者: 王士维, 研究员. E-mail: swwang51@mail.sic.ac.cn

较为理想的稀土掺杂基体材料,在信息探测、激光介质和高温视窗等领域具有应用前景^[8].目前这类化合物透明陶瓷有 $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ ^[9]、 $\text{Lu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ^[10]等. $\text{Y}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ 作为这一类化合物的一种,如果制备成透明钪酸钇陶瓷则有可能作为闪烁基质材料.由于它的熔点高,有关制备钪酸钇透明陶瓷的报道还很少.

本工作采用燃烧法制备了纳米级的钪酸钇粉体,然后在真空条件下烧结,制备钪酸钇透明陶瓷,并采用 XRD、扫描电镜、UV-VIS 等分析设备对粉体的物相、形貌和透明陶瓷的显微结构及透过率进行表征.

1 实验部分

1.1 钪酸钇粉体制备

如图 1 所示,将原料氯化钪(HfCl_4)和硝酸钇($\text{Y}(\text{NO}_3)_3$)按化学计量比称取适量.先将氯化钪配置成溶液,滴加氨水得到氢氧化钪($\text{Hf}(\text{OH})_4$)白色沉淀,并将抽滤洗涤后的氢氧化钪沉淀溶于硝酸溶液得到硝酸钪溶液.然后将称量好的硝酸钇和一定量的燃料(乙二胺四乙酸, EDTA)加入硝酸钪溶液中,在磁力搅拌器上加热搅拌,形成澄清的混合溶液.将混合溶液转入石英坩埚中并置于电炉上加热,发生燃烧反应得到前驱粉体.最后将得到的前驱粉体在马弗炉中进行煅烧($1200^\circ\text{C} \times 2\text{h}$),得到钪酸钇粉体.

1.2 钪酸钇透明陶瓷的制备

采用干压成型,将前述得到的粉体先在钢模中压制素坯($\phi 20\text{ mm} \times 2.5\text{ mm}$),然后将素坯进行冷等静压(200 MPa , 2 min),再将素坯在马弗炉中预烧($1200^\circ\text{C} \times 2\text{ h}$)处理,最后将素坯进行真空烧结

($1800 \sim 1950^\circ\text{C}$ 烧结 6 h),得到的烧结样品再 1500°C 退火 5 h 处理.烧结样品经双面抛光(1 mm 厚)用于透过率的测试.

1.3 性能测试

采用 X 射线衍射仪(XRD, Model D/MAX-2550V, Rigaku Industrial Corporation, Japan)表征样品的物相组成;粉体形貌和烧结样品的断面形貌采用扫描电子显微镜(SEM, JSM-6300, JEOL, Japan)进行观察;双面抛光的烧结样品的透过率测试采用紫外-可见分光光度计(UV-2501PC, SHIMADZU, Kyoto, Japan).

2 结果与讨论

2.1 粉体制备

图 2 给出的是前驱粉体经不同温度热处理 2 h 的 XRD 图谱,从图中可以看出,当热处理温度较低时,衍射峰强度较低,峰形很宽,这表明此时晶粒发育还不是很好.而当热处理温度达到 1200°C 以上时,衍射峰就变得很尖锐,图谱中的每一条衍射峰都与 $\text{Y}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ 相的标准衍射峰相对应.继续升高热处理温度,各衍射峰强度增强,峰宽变窄.该结果表明,采用燃烧法在 1200°C 条件下就可以得到结晶良好的单相 $\text{Y}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ 粉体,中间没有任何杂相.

图 3 是粉体的 SEM 照片.从图 3(a)中可以发现, 1200°C 合成的粉体团聚成多孔结构,这将不利于之后的陶瓷素坯的成型和烧结,所以上述粉体进行高能球磨处理 15 h ,粉体的形貌结构如图 3(b)所示,相对于球磨前,粉体的团聚情况有很大改善,但仍然存在一定团聚.另外从图 3(b)中还可以看出,制备粉体的颗粒尺寸不是很均匀,一次颗粒的平均粒径

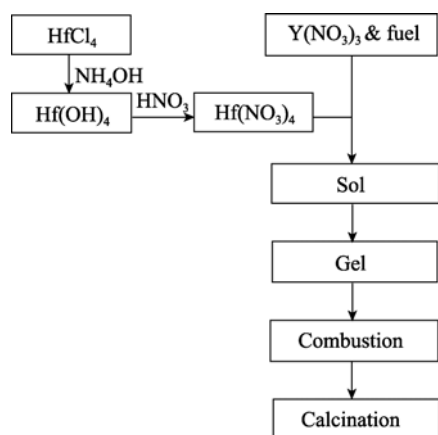


图 1 燃烧法制备 $\text{Y}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ 粉体的工艺流程图

Fig. 1 Schematic flow chart for the synthesis of $\text{Y}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ powders by combustion method

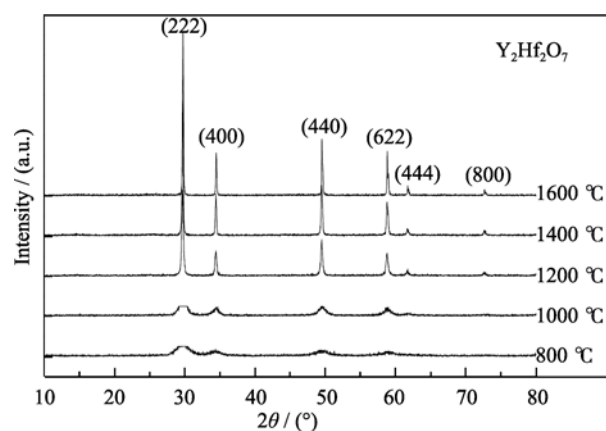


图 2 前驱体经不同温度煅烧得到的钪酸钇粉体 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of the as-burnt $\text{Y}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ powders calcined at different temperatures

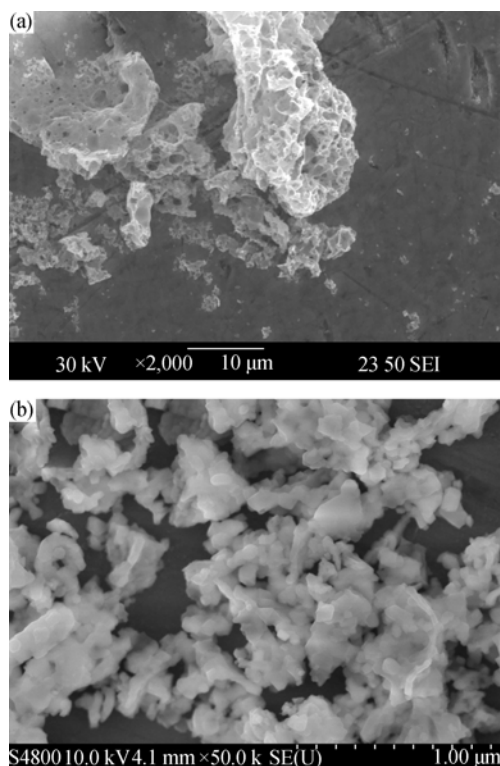


图3 粉体的 SEM 照片(a)前驱粉体 1200℃煅烧 2h; (b)后经球磨 15h

Fig. 3 SEM images of (a) the as-burnt powders calcined at 1200℃ for 2h and (b) then ball-milled for 15h

大约为 50~100nm.

2.2 钪酸钇透明陶瓷的制备

图 4 是真空烧结(1850℃×6h)经双面抛光 $Y_2Hf_2O_7$ 透明陶瓷样品照片(1mm 厚), 可以看到钪酸钇透明陶瓷样品具有良好的透光性能, 透过陶瓷片可以清晰地看到纸上的文字. 另外, 样品略带浅黄色, 这可能是由于在真空烧结过程中, 陶瓷样品中出现严重的氧丢失, 而在退火过程中氧补充不是很充分, 造成样品中出现氧空位缺陷, 从而使样品带有一定的颜色.

样品的透过率数据如图 5 所示, 1800℃条件下烧结的样品透过率比较低, 当烧结温度提高到

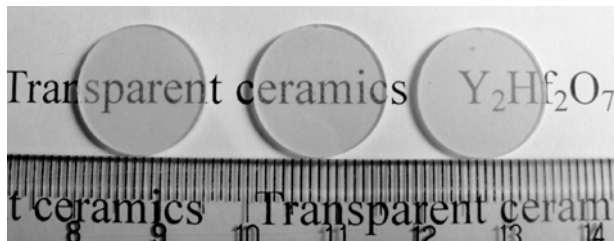


图4 真空烧结(1850℃×6h)经双面抛光 $Y_2Hf_2O_7$ 透明陶瓷样品照片(1mm 厚)

Fig. 4 Photo of mirror-polished $Y_2Hf_2O_7$ ceramics (1mm thickness) sintered at 1850℃ in vacuum for 6h

1850℃时, 样品在可见光范围内透过率达到 50%. 继续提高烧结温度到 1900℃和 1950℃, 样品的透过率稍有提高, 但变化不大.

图 6 分别是在 1850℃, 1900℃和 1950℃下烧结得到的样品表面和断面形貌, 从图中可以发现, 三个样品的断面都呈现穿晶断裂, 晶粒内有少量的微气孔存在, 这是影响陶瓷样品透过率的一个重要原因. 陶瓷内的气孔可以成为光散射源, 降低陶瓷的透过率. 消除样品中残留的气孔可以进一步提高 $Y_2Hf_2O_7$ 陶瓷样品的透过率. 此外, 还可以看到随着烧结温度从 1850℃升高到 1950℃, 样品的晶粒尺寸明显增大.

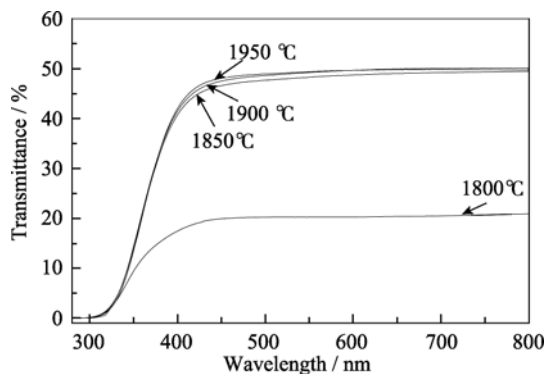


图5 不同温度下烧结样品(双面抛光 1mm 厚)的透过率曲线
Fig. 5 Transmittance of the mirror-polished $Y_2Hf_2O_7$ ceramics (1mm thickness) sintered at different temperatures

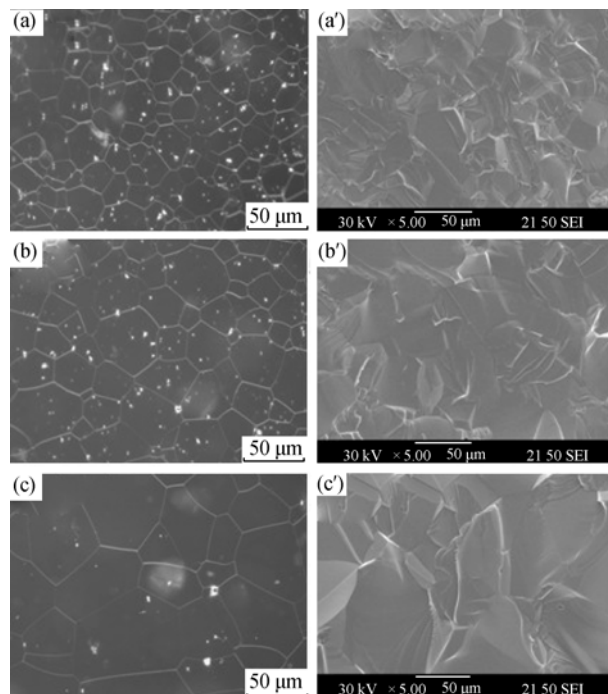


图6 不同温度烧结样品的表面和断面形貌照片
Fig. 6 Surface (a, b, c) and fractural (a', b', c') images of $Y_2Hf_2O_7$ ceramics sintered at different temperatures (a, a')1850℃; (b, b')1900℃; (c, c')1950℃

3 结论

1)采用燃烧法合成了纯相钆酸钇粉体,平均粒径大约为 50nm. 粉体呈现较严重的团聚,高能球磨后团聚有很大改善.

2)采用真空烧结工艺,温度不低于 1850℃,制备出了光学透过性能良好的钆酸钇透明陶瓷,可见光波段直线透过率达 50%.

参考文献:

- [1] Greskovich C C, Cusano D, Hoffman D, *et al.* Ceramic scintillators for advanced medical X-ray detectors. *J. Am. Ceram. Soc. Bull.*, 1992, **71(7)**: 1120–1130.
- [2] Moewes Alexander, Kunz Christof, Voss Joachim. Soft X-ray stimulated luminescence microscopy and spectroscopy on $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{S:Pr}^{3+}$ and $(\text{Y, Gd})_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$ ceramics. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A*, 1996, **373(2)**: 299–304.
- [3] Blassea G, Grabmaierb B C, Ostertagc M. The afterglow mechanism of chromium-doped gadolinium gallium garnet. *Journal of Alloys and Compounds*, 1993, **200(1)**: 17–18.
- [4] Zych E, Trojan-Piegza J, Kepinski L. Homogeneously precipitated $\text{Lu}_2\text{O}_3\text{:Eu}$ nanocrystalline phosphor for X-ray detection. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2005, **109(1)**: 112–118.
- [5] Tsoukala V, Greskovich C D. Hole-trap-compensated Scintillator Material. European Patent 0467044, 1992.
- [6] Brixner L H. Structural and luminescent properties of the $\text{Ln}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ -type rare earth hafnates. *Mater. Res. Bull.*, 1984, **19(2)**: 143–149.
- [7] Borisevich A, Korzhik M, Lecoq P. Luminescence of Ce doped oxygen crystalline compounds based on Hf and Ba. *Nucl. Instrum. Meth. A*, 2003(**497**): 206–209.
- [8] 吉亚明. 钆酸盐陶瓷闪烁体的探索及其发光特性研究. 上海: 中国科学院上海硅酸盐研究所博士论文, 2006.
- [9] Ji Yaming, Jiang Danyu, Fen Tao, *et al.* Fabrication of transparent $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ ceramics from combustion synthesized powders. *Materials Research Bulletin*, 2005, **40(3)**: 553–559.
- [10] An Liqiong, Ito Akihiko, Goto Takashi. Highly transparent lutetium titanium oxide produced by spark plasma sintering. *Journal of the European Ceramic Society*, 2011, **31(1/2)**: 237–240.