

## 超重力熔铸 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 玻璃的晶化行为研究

杨增朝<sup>1,2</sup>, 刘光华<sup>2</sup>, 徐利华<sup>1</sup>, 李江涛<sup>2</sup>, 郭世斌<sup>2</sup>

(1. 北京科技大学 材料科学与工程学院, 北京 100083; 2. 中国科学院 理化技术研究所, 北京 100190)

**摘要:** 研究了以超重力熔铸方法制备的  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  玻璃的晶化行为, 并结合相图分析了热处理条件对晶化过程的影响规律。实验结果表明,  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  玻璃的晶化行为与热处理温度和  $\text{SiO}_2$  含量密切相关。当热处理温度为  $1050^\circ\text{C}$  时, 晶化后样品的相组成沿超重力场方向呈现出梯度分布, 自上而下分别为  $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$  玻璃陶瓷、纯玻璃相、 $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$  玻璃陶瓷。当退火温度为  $1100^\circ\text{C}$  时, 析出晶相主要为  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  及  $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ; 退火温度为  $1200^\circ\text{C}$  时主要析出  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 。因此, 以超重力熔铸法制备 YAS 玻璃结合后续热处理的工艺, 提供了一种快速制备 YAS 基微晶玻璃的新方法。

**关键词:** 超重力熔铸; YAS 玻璃; 退火; 晶化

中图分类号: TB321 文献标识码: A

## Investigation on Crystallization Behavior of $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ Glass Prepared by High-gravity Combustion Synthesis

YANG Zeng-Chao<sup>1,2</sup>, LIU Guang-Hua<sup>2</sup>, XU Li-Hua<sup>1</sup>, LI Jiang-Tao<sup>2</sup>, GUO Shi-Bin<sup>2</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China; 2. Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

**Abstract:** The crystallization behavior of  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  glass prepared by high-gravity combustion synthesis was investigated by isothermal annealing experiments. The effect of annealing condition on the crystallization behavior of the glass was discussed according to the  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  ternary phase diagram. From experimental results, the crystallization behavior of the glass strongly depended on the annealing temperature and the content of  $\text{SiO}_2$ . After being annealed at  $1050^\circ\text{C}$ , the sample showed a graded phase distribution along the high-gravity direction, consisting of  $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$  glass-ceramic, pure glass and  $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$  glass-ceramic. At annealing temperature of  $1100^\circ\text{C}$ ,  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  and  $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  were precipitated as the major crystalline phases. When the annealing temperature further increased to  $1200^\circ\text{C}$ , the predominant crystalline phase was  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ . The research provides a possible way to prepare  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  glass-ceramics by integrating high-gravity combustion synthesis with post annealing treatment.

**Key words:** high-gravity combustion synthesis;  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  glass; annealing; crystallization

$\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  (YAS) 玻璃具有较高的玻璃转变温度、适度的热膨胀系数、良好的化学稳定性和高稀土掺杂浓度及高电阻的优点<sup>[1-2]</sup>, 是典型的功

能-结构材料。 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  组分被广泛应用于  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiAlON}$  及  $\text{SiC}$  陶瓷的粘结相, 是决定陶瓷性能, 尤其是高温性能的关键因素<sup>[3-4]</sup>。由于 YAS 玻璃

收稿日期: 2012-10-01; 收到修改稿日期: 2012-11-15

基金项目: 国家自然科学基金(50932006, 51002163); 北京市自然科学基金(2112043)

National Natural Science Foundation of China (50932006, 51002163); Beijing Natural Science Foundation (2112043)

作者简介: 杨增朝(1982-), 男, 博士研究生. E-mail: yangzengchao5@163.com

通讯作者: 李江涛, 研究员. E-mail: lj0012@vip.sina.com

可以容纳高浓度的稀土掺杂离子,因此被认为是一种合适的基质材料,可用来制备各种稀土离子掺杂的发光材料,在LED领域具有很好的研究前景<sup>[5-9]</sup>。除了用作结构和光学材料,含 $^{90}\text{Y}$ 的YAS玻璃还能制成微球用在放射性医疗中:含 $^{90}\text{Y}$ 的YAS玻璃微球悬浮液制剂的作用时间及生物相容性均较为合适,且未经激发的 $^{90}\text{Y}$ 没有放射性,因此YAS玻璃在放射性医疗方面具有较广的应用前景<sup>[10-11]</sup>。另外,以YAS玻璃为前驱体,通过适当的晶化处理,可以获得特殊的光学、电学、磁学、热学和生物性能的微晶玻璃材料<sup>[12-13]</sup>。

在上述应用中,YAS玻璃的热力学析晶规律是其广泛应用需要考虑的重点,因此对YAS玻璃晶化行为的研究十分必要。YAS玻璃一般采用高温熔铸、火焰喷涂、铸造等方法获得,获得的玻璃一般为均匀材料<sup>[1,14]</sup>。退火实验对象一般为均质材料,为了获得组分变化对YAS玻璃晶化行为的影响规律,需进行多组对比实验,工作量较大<sup>[15]</sup>,在前期试验中,本课题组通过利用超重力熔铸工艺快速制备了透明YAS玻璃<sup>[16]</sup>,该玻璃样品为非均质材料,成分呈梯度变化,可望通过对该样品的退火处理获得一系列成分组成的YAS玻璃,从而研究其析晶行为特征,有助于研究成分对析晶行为的影响。

## 1 实验过程

前期实验中以超重力熔铸工艺制备了YAS玻璃-陶瓷复合材料,为防止玻璃层在切割过程中开裂,将样品从模具中取出后直接放入马弗炉内经 $600^\circ\text{C}$ 保温5h以消除样品部分内应力。然后利用金刚石切片机将玻璃层取下,磨平、抛光后放入热处理炉中进行退火处理。退火处理工艺中,样品随炉加热至退火温度后保温2h,升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ,样品随炉冷却。退火温度分别为 $1000^\circ\text{C}$ 、 $1050^\circ\text{C}$ 、 $1100^\circ\text{C}$ 及 $1200^\circ\text{C}$ 。

退火处理后的样品经抛光处理去除表层结晶层,利用Rigaku型X射线衍射仪分析物相组成,使用Hitachi 4600型扫描电子显微镜观察样品断口及抛光面析晶组织形貌,采用Oxford-INCA能谱仪对抛光面微区元素组成进行分析。通过Excalibur HE 3100型紫外-可见-近红外分光光度计分析样品直线透过率。

## 2 结果及分析

图1为利用超重力熔铸技术制备的YAS玻璃-陶瓷复合材料和镍锭实物图。该复合材料为典型的

梯度复合材料,按其显微组织结构可分为三部分:顶端为YAS玻璃,中间为含 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG)晶体的YAS玻璃陶瓷,底层为等轴晶YAG陶瓷,底层陶瓷晶间相同样为YAS玻璃相。

图2为通过CRY22P型差热分析仪测得的YAS玻璃层样品DTA曲线。由DTA曲线推测样品的初始晶化温度为 $1050^\circ\text{C}$ 左右,析晶峰值对应温度为 $1100^\circ\text{C}$ 左右。

### 2.1 $1050^\circ\text{C}$ 晶化样品宏观形貌及成分分析

图3为晶化样品热处理前后的实物照片,图3(a)所示玻璃样品在可见光区域的直线透过率约为40%,经 $1050^\circ\text{C}$  2h晶化处理后的样品透过率明显降低,且透过率变化沿超重力场(Ultra-high Gravity)方向有所不同:I-II区域内直线透过率降低较少,尚能实现透光效果,直线透过率由40%左右降为10%左右;II-III区域内透过率大幅降低,透过率低于5%。

EDS分析发现:沿超重力场方向 $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比值基本保持不变; $\text{SiO}_2$ 含量逐渐降低,如图4所示。

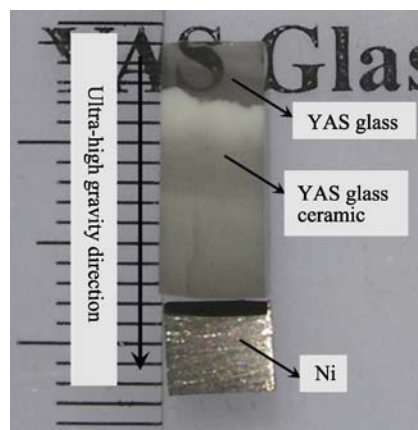


图1 超重力熔铸YAS玻璃-陶瓷复合材料照片  
Fig. 1 Picture of the sample prepared by combustion synthesis under ultra-high gravity

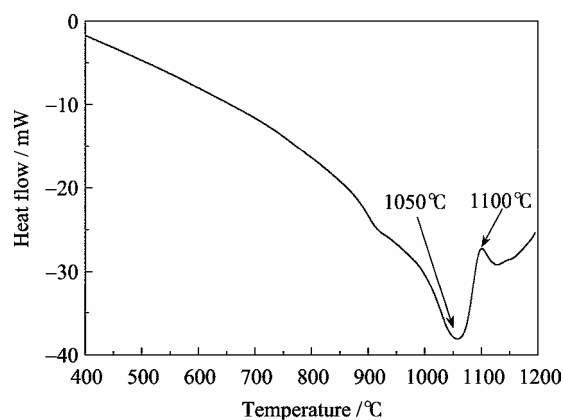


图2 以超重力熔铸的YAS玻璃样品的差热分析曲线  
Fig. 2 DTA curve of the YAS glass prepared by combustion synthesis under ultra-high gravity

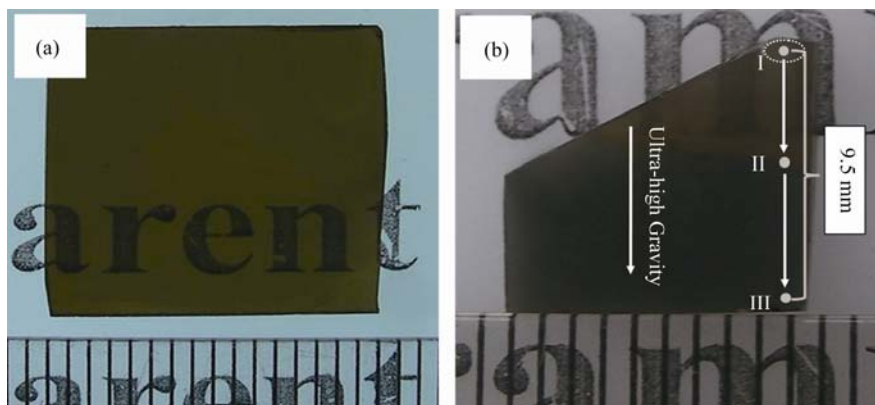


图 3 YAS 玻璃退火处理前(a)后(b)实物照片

Fig. 3 Pictures of the YAS glass sample before (a) and after (b) annealing

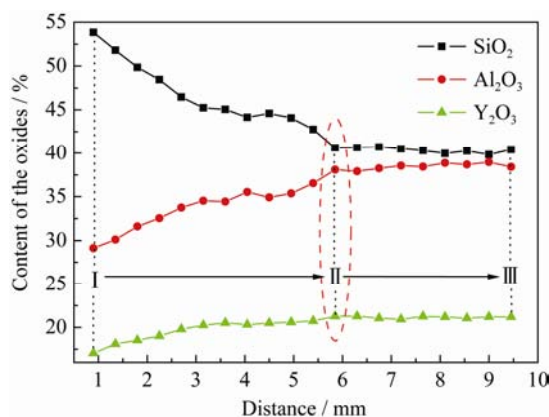


图 4 热处理后 YAS 晶化样品沿超重力方向成分分布

Fig. 4 Curves of the oxides distribution in the annealed sample along the ultra-high gravity direction

这主要是由于超重力熔铸过程是在较高的重力场下完成的, 在各相间的相互作用及较大的超重力场作用下样品成分产生梯度分布。

## 2.2 1050℃晶化样品显微结构及物相分析

图 5(a)为样品顶端 I 点部位的微区 XRD 图谱, 无明显晶体衍射峰。但通过观察发现, 在 I 点周围小范围内析出了少量呈放射状分布的柱状晶体, 如图 5(b)所示。这很可能是因为晶相析出量较少, 无法通过 XRD 图谱检测出来。EDS 显示该柱状晶体无 Y 元素, 且  $n(\text{Al})/n(\text{Si})$  值约为 3, 综合 EDS 结果及晶体形貌分析, 推测析出物为  $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$  (莫来石)晶体, 如图 5(c)所示。

沿超重力场方向向下(除 I 点外的 I-II 区), 该区域内 XRD 图谱无明显晶体衍射峰, 经 SEM 显微观察,  $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$  晶体消失, 同时无其它晶体析出。图 6 为 II-III 区域内物相组成及显微形貌分析。沿超重力场方向继续向下(II-III 区), 观察发现, 该区域析出大量均匀分布的雪花状晶体簇, 结合 XRD 分析可知, 析出物为纳米级的  $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$  (04-0880)晶粒。此

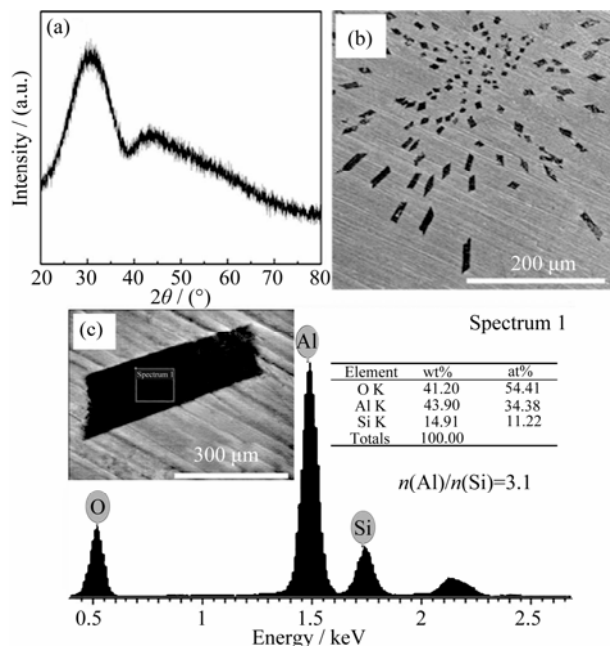


图 5 I 区域内物相组成分析(a), SEM 形貌(b)以及 EDS 分析(c)

Fig. 5 (a)XRD pattern, (b) SEM image and (c)EDS analysis of the point I

处得到的  $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$  为亚稳相, 其显微形貌如图 6(b、c、d)所示。

## 2.3 退火温度对晶化行为的影响

图 7 为不同退火温度下样品的析晶情况。当退火温度为 1000℃时, 样品出现软化现象, 但无明显晶体析出; 经 1050℃退火处理后, 样品透过率下降, 析出的晶相种类沿超重力方向梯度变化; 退火温度提高至 1100℃时, 玻璃样品透过率进一步降低, 上下分层现象消失, XRD 分析表明, 样品内主要析出相为  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  (YAG)及  $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  晶体, 同时还有微量  $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$  存在; 退火温度升高至 1200℃时, 样品完全失透, 主要析出晶体为 YAG 晶相, 同时有少量  $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 。

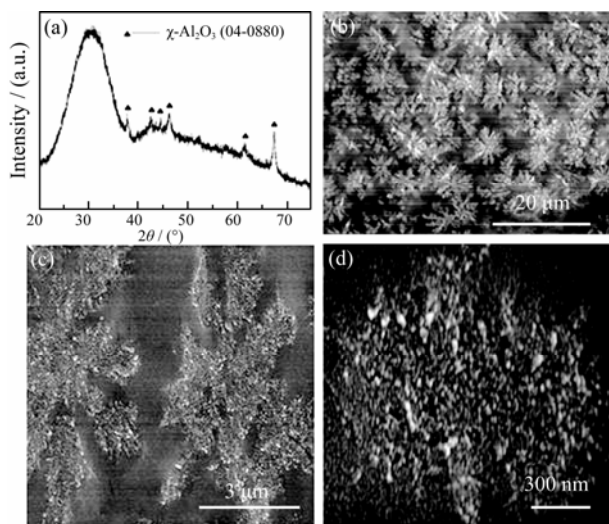


图 6 II-III区域内 XRD 图谱(a)及 SEM 照片(b)

Fig. 6 XRD pattern (a) and SEM images (b) of II-III (c,d) zone and local magnification images of (b)

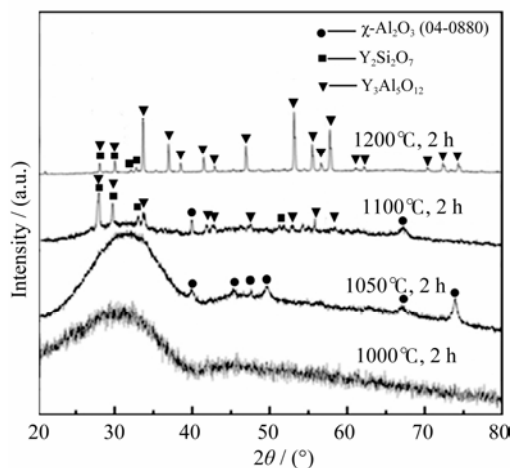


图 7 不同温度热处理的超重力熔铸 YAS 玻璃的 XRD 图谱  
Fig. 7 XRD patterns of the YAS glass annealed at different temperatures

1200°C 退火试样的 XRD 图谱中没有出现  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  晶相, 这可能由于  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  晶相析出量较少。图 8 所示为 1200°C 退火处理后玻璃样品经抛光后的显微形貌, 从图中可看到玻璃基体中出现了大量的孔洞, 这是由于玻璃的析晶造成体积变化形成的<sup>[17-18]</sup>。

图 9 为  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  三元相图, 玻璃样品在超重力场方向各点成分沿  $\text{SiO}_2\text{-Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  成分线连续变化, 即  $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  基本保持不变(约为 0.6)、 $\text{SiO}_2$  含量逐渐降低。各成分虽然靠近  $\text{SiO}_2\text{-Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  直线, 但处于该直线右侧, 即偏向富  $\text{Al}_2\text{O}_3$  一侧, 这可能与反应原料中添加 10% 左右过量 Al 粉有关<sup>[16]</sup>。

样品 I 点处于  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  三元相图中的  $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7\text{-Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}\text{-SiO}_2$  区域内, 退火温度为 1050°C 时, 析出了莫来石晶体。I-II 区域其余各成分点在

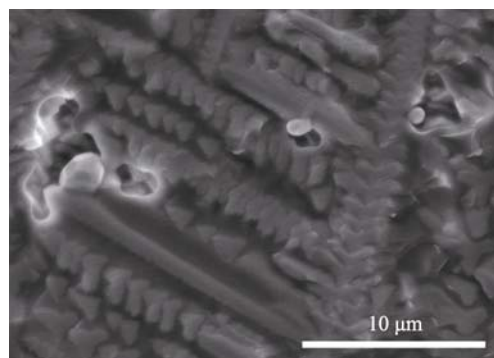


图 8 1200°C 退火后 YAS 样品的 SEM 照片

Fig. 8 SEM image of the YAS glass annealed at 1200°C

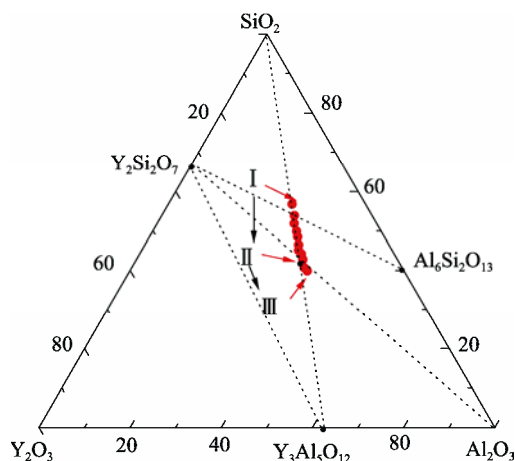


图 9 晶化后 YAS 样品沿超重力方向成分在  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  相图中的变化  
Fig. 9 The compositions distribution along the ultra-high gravity direction of the annealed YAS in the  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  phase diagram

1050°C 无晶相析出。文献研究表明, 该组分区域内玻璃析晶温度在 1100°C 以上, 故退火温度为 1050°C 时无晶相析出<sup>[7-8]</sup>。当退火温度高于 1100°C 后, 该区域同样析出了 YAG 晶体。

样品 II-III 区域成分  $\text{SiO}_2$  含量较低, 处于三元相图的  $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7\text{-Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}\text{-Al}_2\text{O}_3$  区域, 该区域在晶化过程中, 随着退火温度的升高, 依次析出了  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  晶体团簇、 $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  及 YAG。由以上结果可见, 析晶样品分为两个主要区域, 两区域的分界点 II 点成分 (26.73%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -26.86%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -46.41%  $\text{SiO}_2$ ) 也恰好位于三元相图  $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7\text{-Al}_2\text{O}_3$  成分线上。综上所述, 当  $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  比值基本保持不变时, YAS 玻璃的析晶行为主要取决于  $\text{SiO}_2$  含量及退火温度。

### 3 结论

本研究对以超重力熔铸工艺制备的梯度 YAS 玻



璃进行了一系列退火实验,着重研究了晶化样品的物相组成、显微结构及析晶机理。结果表明:YAS 玻璃的晶化行为与晶化温度和  $\text{SiO}_2$  含量密切相关。在  $1050^\circ\text{C}$  晶化处理 2 h 后,样品呈现出梯度分布,至上而下分别为  $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$  玻璃陶瓷、纯玻璃相、 $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$  玻璃陶瓷。析出的  $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$  晶粒为短柱状,并在玻璃基体中呈放射状分布;析出的  $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$  晶粒为纳米晶粒。当晶化温度高于  $1100^\circ\text{C}$  时,析出晶相主要为  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  与  $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ,并有微量  $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$  存在。当晶化温度升高到  $1200^\circ\text{C}$  时,析出的主晶相为 YAG,并有少量  $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 。上述研究结果可为优化 YAS 玻璃晶化条件提供有益参考。

### 参考文献:

- [1] Zhang Yahong, Alexandra Navrotsky. Thermochemistry of glasses in the  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  system. *Journal of the American Ceramic Society*, 2003, **86**(10): 1727–1732.
- [2] Hyatt M J, Day D E. Glass properties in the yttria-alumina-silica system. *Journal of the American Ceramic Society*, 1987, **70**(10): 283–287.
- [3] Gomez E, Echeberria J, Iturriza I, *et al.* Liquid phase sintering of SiC with additions of  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{SiO}_2$ . *Journal of the European Ceramic Society*, 2004, **24**: 2895–2903.
- [4] Shimada Kazuya, Eiza Nobuhiko, Park Joon-Soo, *et al.* High-temperature mechanical property improvements of SiC ceramics by NITE process. *Materials Transactions*, 2006, **47**(4): 1204–1208.
- [5] Akio Makishima, Michiko Kobayashi, Takajiro Shimohira. Formation of aluminosilicate glasses containing rare-earth oxides. *Communications of the American Ceramic Society*, 1982, **12**: 210.
- [6] Masakazu Kawashita, Fumiaki Miyaji, Tadashi Kokubo, *et al.* Surface structure and chemical durability of  $\text{P}^+$ -implanted  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  glass for radiotherapy of cancer. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1999, **255**(2/3): 140–148.
- [7] Shunsuke Fujita, Satoru Yoshihara, Akihiko Sakamoto, *et al.* YAG Glass-ceramic Phosphor for White LED (I): Background and Development. Fifth International Conference on Solid State Lighting, Bellingham, 2005, 594111. Setsuhisa Tanabe, Shunsuke Fujita, Satoru Yoshihara, *et al.* YAG Glass-ceramic Phosphor for White LED (II): Luminescence Characteristics. Fifth International Conference on Solid State Lighting, Bellingham, 2005, 594112.
- [8] Fujita Y, Umayahara S, Tanabe. Influence of light scattering on luminous efficacy in Ce:YAG glass-ceramic phosphor. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 2010, **118**(2): 128–131.
- [9] Masakazu Kawashita, Ryo Shineha, Kim Hyun-Min, *et al.* Preparation of ceramic microspheres for in situ radiotherapy of deep-seated cancer. *Biomaterials*, 2003, **24**(17): 2955–2963.
- [10] Zhao Di, Huang Wenhai, Rahaman Mohamed, *et al.* Preparation and characterization of composite microspheres for brachytherapy and hyperthermia treatment of cancer. *Materials Science and Engineering C*, 2012, **32**: 276–281.
- [11] Mao Huahai, Malin Selleby, Olga Fabrichnaya. Thermodynamic reassessment of the  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  system and its subsystems. *Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, 2008, **32**: 399–412.
- [12] Zhang Yuepin, Xia Haipin, Zhang Xinmin, *et al.* Preparation and spectroscopic properties of Yb:YAG glass-ceramics. *Journal of Inorganic Materials*, 2006, **21**(6): 1307–1311.
- [13] Sainz M A, Osendi M I, Miranzo P. Protective Si-Al-O-Y glass coatings on stainless steel in situ prepared by combustion flame spraying. *Surface & Coatings Technology*, 2008, **202**(9): 1712–1717.
- [14] Arita Irene H, Wilkinson David S, Purdy Gary R. Crystallization of yttria-alumina-silica glasses. *Journal of the American Ceramic Society*, 1992, **75**(12): 3315–3320.
- [15] Yang Zengchao, Liu Guanghua, Li Jiangtao, *et al.* Preparation of transparent  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  glasses by high-gravity combustion synthesis with heating assistance. *Journal of the American Ceramic Society*, 2012, **95**(6): 1799–1802.
- [16] Li Xiuying, Lu Anxian. Preparation of Y-Al-Si-O-N glass-ceramics with  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  major phase. *Journal of Central South University (Science and Technology)*, 2011, **42**(3): 636–643.
- [17] Najim Sadiki, Jean Pierre Coutures, Catherine Fillet, *et al.* Crystallization of lanthanum and yttrium aluminosilicate glasses. *Journal of Nuclear Materials*, 2006, **348**: 70–78.