

单分散球形 YAG 透明陶瓷粉体的喷雾造粒制备及其性能表征

张乐^{1,2}, 周天元^{1,2}, 杨浩^{1,2}, 乔学斌^{1,2}, 王忠英^{2,3}, 章健^{1,2}, 唐定远^{1,2}

(1. 江苏师范大学 物理与电子工程学院, 徐州 221116; 2. 江苏师范大学 江苏省先进激光材料与器件重点实验室, 徐州 221116; 3. 南京工业大学 材料科学与工程学院, 南京 210009)

摘要: 采用无水乙醇基浆料结合喷雾造粒工艺制备 YAG 透明陶瓷粉体, 通过扫描电子显微镜、压汞仪、能谱仪及紫外-可见-红外透过光谱系统研究了不同 PVB 粘结剂添加量下 YAG 造粒颗粒的形貌、尺寸、成型性能及其破碎行为, 对成型素坯的孔分布及烧制透明陶瓷的显微结构及光学性能进行了详细表征。在优化 PVB 添加量为 1.0wt% 时, 造粒粉体为实心单分散颗粒, 球形度高、化学均匀性好, 其平均粒径约为 40 μm , 成型性能优异; 在 75 MPa 压力下, 造粒颗粒完全破碎形成密实均一的坯体结构。烧结后的 YAG 透明陶瓷显微结构均一, 无气孔及其他缺陷, 光学质量优异。

关键词: 透明陶瓷; YAG; 喷雾造粒; 粘结剂

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

Preparation and Characterization of Monodispersed and Spherical YAG Powder for Transparent Ceramic by Spray Drying

ZHANG Le^{1,2}, ZHOU Tian-Yuan^{1,2}, YANG Hao^{1,2}, QIAO Xue-Bin^{1,2}, WANG Zhong-Ying^{2,3}, ZHANG Jian^{1,2}, TANG Ding-Yuan^{1,2}

(1. School of Physics and Electronic Engineering, Jiangsu Normal University, Xuzhou 221116, China; 2. Jiangsu Key Laboratory of Advanced Laser Materials and Devices, Jiangsu Normal University, Xuzhou 221116, China; 3. College of Materials Science and Engineering, Nanjing Technological University, Nanjing 210009, China)

Abstract: YAG transparent ceramic powders were prepared by spray drying method with anhydrous ethanol suspension. The morphology, size, forming performance and crushing behavior of granulated particles with different PVB binder contents, the pore distribution in green compacts as well as the microstructure and optical properties of sintered ceramics were investigated by SEM, mercury injection, EDS and UV-Visible-Infrared transmission spectroscopy. The optimal content of PVB is 1.0wt%. The granulated particles exhibit excellent forming performance with mono-dispersed and fully dense aggregates. They have high spherical degree and high chemical uniformity. Their mean size is $\sim 40 \mu\text{m}$. The granulated particles are completely crushed under 75 MPa pressure and form uniform and compact structure of green compacts. The sintered YAG transparent ceramics have good optical properties with homogeneous microstructure and without pore and defects.

Key words: transparent ceramics; YAG; spray drying; binder

自 1995 年 Ikesue 采用固相反应烧结法制备 Nd:YAG 透明陶瓷, 并实现连续激光输出以来^[1-2],

激光陶瓷以其制备周期短、易实现均匀和高浓度掺杂和设计灵活性等优点而获得快速发展, 将逐步取

收稿日期: 2014-10-20; 收到修改稿日期: 2014-11-24

基金项目: 国家自然科学基金(51402133, 51302115, 61405081); 江苏高校优势学科建设工程资助项目(PAPD)

National Natural Science Foundation of China(51402133, 51302115, 61405081); Priority Academic Program Development of Jiangsu Higher Education Institutions(PAPD)

作者简介: 张乐(1988-), 男, 博士. E-mail: njutzl@163.com

代单晶成为下一代激光增益材料^[3-6]。各种离子(如 Nd^{3+} 、 Yb^{3+} 、 Er^{3+} 、 Ho^{3+} 、 Tm^{3+} 和 Cr^{4+} 等)激活的 YAG 以其优异的物理化学性能而成为研究最广、激光输出效率最高的材料体系。高光学质量 YAG 基透明陶瓷的制备已成为先进陶瓷领域的研究热点^[7-10]。

透明陶瓷中残余气孔、晶界杂质及掺杂偏析是影响其光学质量的主要因素。在固相反应烧结法制备 YAG 透明陶瓷过程中,直接干燥球磨浆料将导致纳微米粉体的严重团聚和不规则形状,干燥粉体流动性差,颗粒间摩擦力大,不利于后续成型过程,这种现象在制备大尺寸、复杂形状和复合结构时显得更为严重,并成为陶瓷烧结体中第二相和剩余气孔的主要来源,还可能引起陶瓷坯体的不一致收缩,甚至开裂^[11]。

喷雾造粒作为一种在热介质作用下直接将浆料转变为干燥颗粒的粉体处理工艺,已在食品、药物及氧化物陶瓷干燥等领域获得广泛应用^[12]。中科院福建物构所曹永革^[13-14]和中科院上海硅酸盐所潘裕柏等^[15]分别在优化的喷雾干燥条件下,添加 1.0wt% 和 2.0wt% 聚乙烯醇缩丁醛(PVB)为粘结剂,获得了 2~5 μm 的造粒颗粒;意大利 Serantoni 等^[16]以 1wt% 聚乙二醇(PEG 400)为分散剂,获得粒径 8~14 μm 的 YAG 造粒颗粒。但受制于浆料及设备条件等限制,上述研究获得的造粒粉体普遍存在球形度较差,多呈“苹果”状,颗粒尺寸偏小(中心粒径 10 μm 以下)等问题。此类造粒体在成型过程中的流动性与填充性仍较差,最终烧制的透明陶瓷透过率仅 80% 左右^[17],不能满足高质量透明陶瓷的要求。

在喷雾干燥过程中,浆料状态相比干燥工艺参数对造粒体性能影响更大^[18],而浆料中添加的粘结剂更是通过影响浆料粘度、表面张力等控制着造粒体的形貌、尺寸及分布,且决定着造粒体的强度,对其流动性、填充性等成型性能,以及是否在成型时完全破坏而形成结构均一的密实体,避免烧结体中残留大气孔起着重要作用^[19]。本工作选用 PVB 为粘结剂,采用离心雾化方式制备造粒粉体,详细研究了不同粘结剂添加量下, YAG 造粒粉体的形貌、尺寸及其成型性能,对优化添加量下造粒体的破碎行为、化学均匀性及所制透明陶瓷的显微结构和光学性能等进行了系统表征分析。

1 实验方法

1.1 浆料配制

高纯 Al_2O_3 (99.99%, 型号 TM-DAR, 日本大明

化学工业株式会社, 粒径 100~200 nm) 和 Y_2O_3 (99.999%, 型号 5N-Y, 江阴加华新材料资源有限公司, 平均粒径~1 μm) 为起始原料, MgO (0.1wt%) 和正硅酸乙酯 (TEOS, 0.5wt%) 作为共烧结助剂, PVB(聚合度 40000-70000, 阿拉丁) 作为浆料粘结剂, 其添加量分别为 0、0.5、1.0、2.0 和 3.0wt%, 聚合物 DS005(美国 Polymer Innovations 公司, 0.5wt%) 作为分散剂, 无水乙醇为溶剂。首先按 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 理论组成称量原料粉体, 并加入烧结助剂、分散剂和溶剂(固含量为 45.0wt%) 配制浆料; 在行星式球磨机上球磨混合 10 h 后再分别加入粘结剂, 继续球磨混合 2 h 得到喷雾造粒所用浆料, 整个过程中球磨转速 160 r/min, 磨球和球磨罐均选高纯氧化铝材质, 原料粉体: 球质量比=1:2。

1.2 喷雾造粒与透明陶瓷制备

采用离心式喷雾干燥机(TR120AT-6HOP, 日本 PRECI 株式会社) 将所得浆料进行喷雾造粒。喷雾干燥条件为: 热空气进口温度 75 $^{\circ}\text{C}$, 出口温度 60 $^{\circ}\text{C}$, 进口风量 180 m^3/h , 出口风量 240 m^3/h ; 离心雾化器转速 8000 r/min; 浆料泵送速率为 30 mL/min。将收集得到的造粒粉体过 150 μm 筛。将所得造粒粉体 10 MPa 干压成型为 $\phi 22\text{mm}$ 圆片, 再 200 MPa 冷等静压, 素坯以 0.5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 900 $^{\circ}\text{C}$ 并保温 10h 以彻底排除有机物, 再置于 1780 $^{\circ}\text{C}$ 真空烧结 8 h, 最后在 1450 $^{\circ}\text{C}$ 空气中退火 10 h 得到透明陶瓷, 样品双面抛光至 $\phi 17.0\text{mm} \times 3.0\text{mm}$ 圆片。

1.3 表征与性能测试

浆料粘度根据 GB/T 1723 采用涂 4 粘度计(LND-1, 上海平轩科学仪器) 测试并换算得到, 采用带能谱(EDS)的 SEM 进行观察(JSM-6510, 日本 JEOL) 造粒粉体及陶瓷样品的形貌及微结构, 采用 Image J 软件统计颗粒尺寸分布; 采用 GB 5061-85 和 GB 5162-85 测试造粒粉体的松装与振实密度; 采用压汞法(MIP, Poremaster GT-60, 美国 Quantachrome) 测试陶瓷素坯的孔尺寸分布及其孔隙率。采用 UV/VIS 分光光度计(Lambda 950, 美国 Perkin elmer) 测试 YAG 透明陶瓷的光学透过率, 测试范围 200~3000 nm, 样品测试前需进行基线校准及标样测试。所有测试均在室温下进行。

2 结果与讨论

2.1 粘结剂添加量的影响

图 1 为不同 PVB 粘结剂添加量下 YAG 造粒颗粒的形貌及其粒径分布图。所有添加粘结剂的造粒

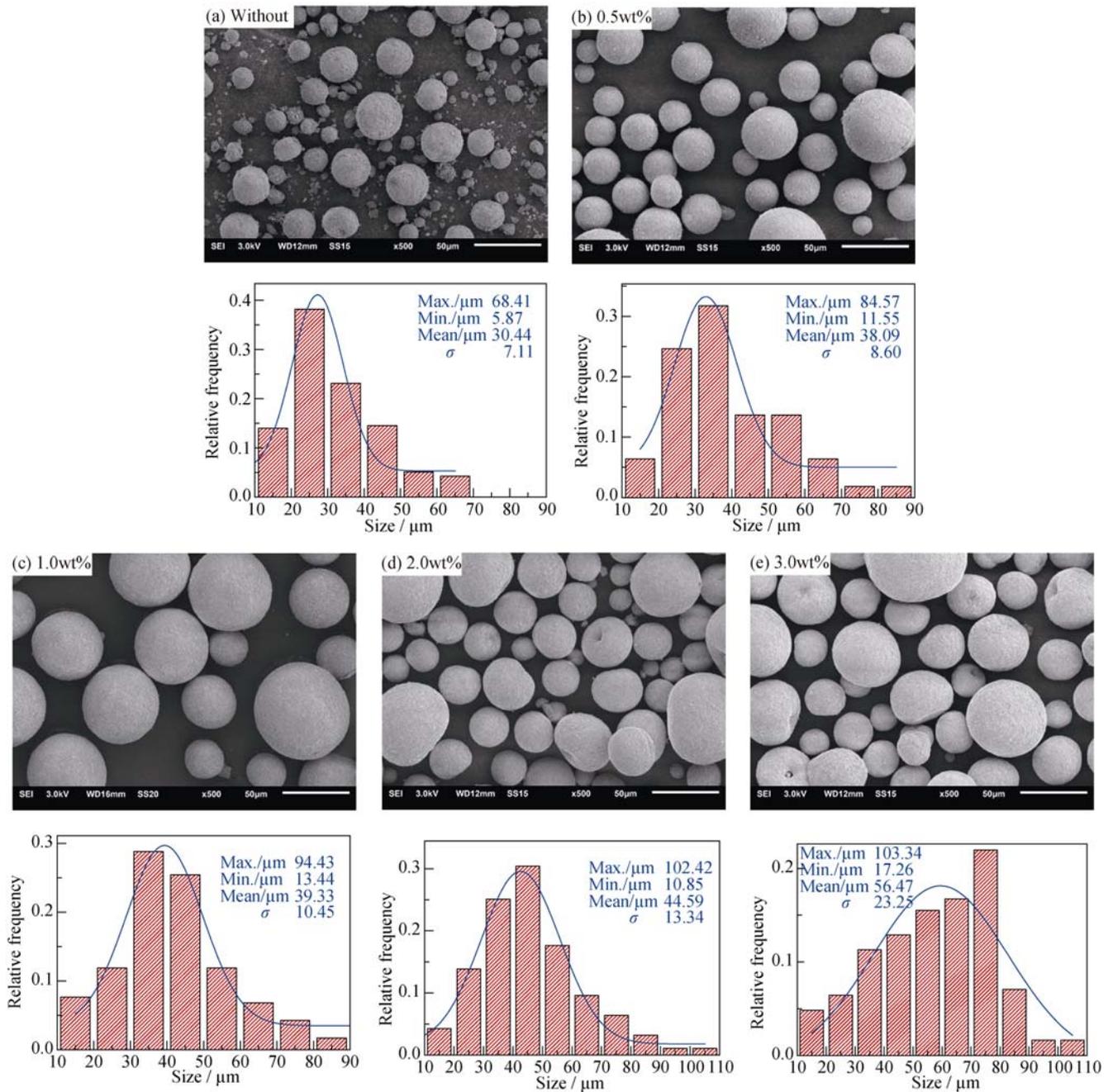


图 1 不同 PVB 粘结剂含量下造粒颗粒的 SEM 照片及其粒径分布
 Fig. 1 SEM images and size distribution of granulated particles with different contents of PVB binder

颗粒均为单分散的球形颗粒, 球形度较高, 表面光滑。PVB 添加量 $\leq 1.0\text{wt}\%$ 的造粒颗粒(图 1(b, c))为实心聚集体; 而 PVB 添加量为 $2.0\text{wt}\%$ 和 $3.0\text{wt}\%$ 时, 造粒颗粒(图 1(d, e))多呈“苹果”或“甜甜圈”状, 球形度下降; 而未添加粘结剂的造粒颗粒(图 1(a))出现了较多未充分造粒的细小造粒体, 其表面颗粒因没有粘结剂的粘结作用而彼此松散, 形貌不规则, 且大多造粒体因强度过低而破碎。随着粘结剂添加量的增加, 造粒颗粒平均粒径由 $30\ \mu\text{m}$ 逐渐增大至 $60\ \mu\text{m}$ 。PVB 添加量 $0.5\text{wt}\%$ 和 $1.0\text{wt}\%$ 时, 造

粒颗粒均具有较好的球形度, 且粒径相近, 约为 $40\ \mu\text{m}$ 。当 PVB 增加至 $2.0\text{wt}\%$ 时, 造粒颗粒中开始出现大于 $100\ \mu\text{m}$ 的大尺寸造粒体, 且随着粘结剂的增加, 造粒颗粒的粒径正态分布系数(σ)逐渐变大, 当 PVB = $3.0\text{wt}\%$ 时 σ 达到 23.25。即当 PVB 粘结剂的添加量为 $0.5\text{wt}\% \sim 1.0\text{wt}\%$ 时, 造粒体具有较好的球形颗粒形貌, 粒径分布相近且接近于正态分布, 这将大大提高造粒颗粒在压制素坯过程中的成型性能。

造粒体的颗粒尺寸由浆料雾化时所形成液滴的

大小直接决定, 而根据经验公式^[20], 液滴的尺寸(D_d)近似为:

$$D_d = C \left(\frac{\rho_L^{0.25} \mu_L^{0.06} \sigma^{0.375}}{\rho_A^{0.25}} \right) \left(\frac{f_L}{f_L v_L + f_A v_A} \right) \quad (1)$$

C 为常数, 取决于雾化工作方式及喷嘴设计, ρ 、 μ 、 σ 、 f 和 v 分别为浆料(L)和热空气介质(A)的密度、粘度、表面张力、速度和流量。因此, 造粒颗粒的形貌和尺寸受浆料组成(比干燥工艺参数)的影响更大, 且正比于浆料的粘度、密度和表面张力等。而粘结剂的加入导致浆料粘度发生了巨大变化, 不同粘结剂含量的浆料粘度值列于表 1, 粘结剂的增加导致浆料粘度的逐渐增大。

粘结剂均匀分散在浆料中将在固体颗粒周围形成交联网络结构, 使粉体颗粒彼此连接, 在液滴干燥后给予造粒体一定强度^[19]。所以, 未添加粘结剂的造粒体造粒不充分, 强度低(图 1(a)); 而加入过多粘结剂, 在液滴干燥初期易在液滴表面形成低渗透性的壳层结构, 降低了溶剂在干燥过程中由液滴内部在毛细管作用下向表面扩散的速率, 液滴表面无法维持饱和干燥状态, 而液滴内部溶剂蒸发甚至沸腾, 随温度升高液滴膨胀隆起, 从而形成“苹果”状等造粒形貌(图 1(d, e)), 其球形度也下降。这将严重降低造粒体的流动性及其松装与振实密度等成型性能, 如表 1 可以看到, 添加 1.0wt% PVB 的造粒颗粒具有最高的松装与振实密度, 分别为 1.50 和 1.65 g/cm³, 已达到 YAG 理论密度(4.55 g/cm³)的 33%和 36%。

松装密度代表了颗粒流动性和填充性的好坏, 主要由颗粒间相互作用力决定, 加入粘结剂使浆料中的固相颗粒彼此连接, 造粒颗粒的尺寸增大, 降低了颗粒间的范德华作用力^[21]。同时, 增加的粘结剂含量有利于形成实心致密造粒体, 也有利于提高松装密度, 但过大的造粒颗粒在自然松装时会引入较大的孔隙率, 降低松装密度。在这两种因素的平衡作用下, 添加 1.0wt% PVB 的造粒颗粒具有最高的松装与振实密度和最佳的成型性能。

表 1 不同 PVB 添加量下浆料粘度和造粒颗粒的松装及振实密度

Table 1 Viscosity of suspension, apparent density and tap density of granulated particles with different contents of binder

PVB/wt%	Viscosity, μ /(mm ² ·s ⁻¹)	AD/(g·cm ⁻³)	TD/(g·cm ⁻³)
0	60.1	1.38	1.53
0.5	74.4	1.49	1.63
1.0	77.1	1.50	1.65
2.0	92.8	1.42	1.59
3.0	94.6	1.33	1.56

图 2 为不同粘结剂含量造粒体颗粒成型素坯的孔尺寸分布及其孔隙率变化。PVB 添加量 ≤ 1.0 wt% 素坯的孔分布均呈现单峰分布, 孔尺寸大小为 20~100 nm, 但 PVB 添加量为 2.0wt%和 3.0wt%时, 素坯中出现位于 35 μ m 附近的孔分布, 表明其内部存在较大尺寸孔。添加 1.0wt%PVB 的陶瓷素坯具有最小的孔尺寸分布, 中心孔径约 60 nm, 且其孔隙率最低(插图), 仅为~36.5%, 较小和更均匀的孔径分布及较低的气孔率有利于陶瓷的烧结致密化。

2.2 造粒颗粒的破碎行为

造粒颗粒在成型阶段的破碎行为是评价造粒质量高低的重要参数, 对陶瓷素坯的成型密度和显微结构(如气孔尺寸和气孔率等)具有重要影响^[22]。在本实验中, 采用不同压力下成型素坯的断面 SEM 照片(图 3)及素坯密度变化(图 4)来评估造粒颗粒的强度, SEM 观察点均为成型素坯中心点处的断面。从图 3 可以看到, 50 MPa 压力下, 造粒颗粒仍有相当数

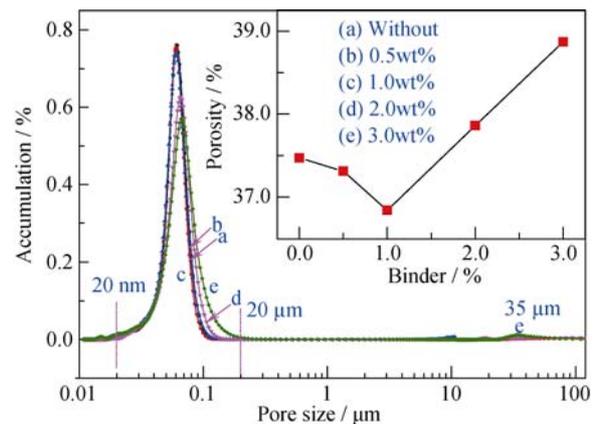


图 2 不同 PVB 粘结剂含量下造粒颗粒成型素坯的孔尺寸分布及孔隙率变化(插图)

Fig. 2 Pore size distribution and porosity (inset) of green compacts from granulated particles with different binder contents

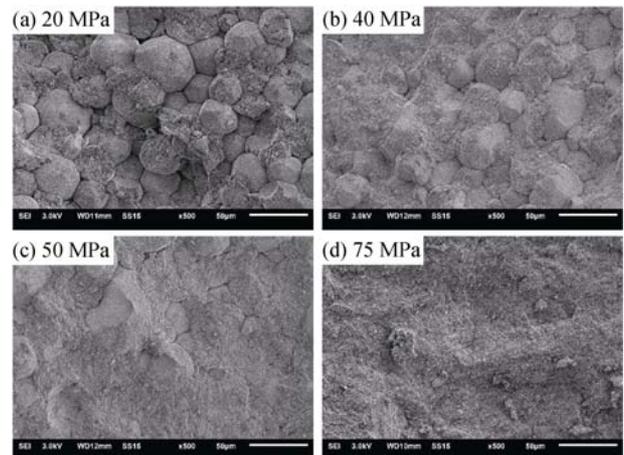


图 3 不同压力下成型素坯的断面 SEM 照片

Fig. 3 SEM images of fracture surfaces of green compacts prepared at different pressures

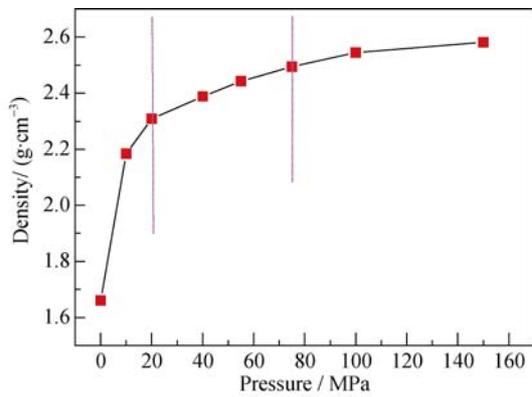


图 4 不同压力下成型素坯的密度变化

Fig. 4 Densities of green compacts prepared at different pressures

量球形颗粒残留; 75 MPa 压力下, 造粒颗粒完全破碎, 彼此合一, 形成了均一的表面结构。图 4 所示对应的素坯密度随压力增大而逐渐增大, 并出现 2 个转变点(压力为 0 时的数据取自造粒粉体的振实密度)。

由于造粒颗粒是由多个粒径水平粉末组成的混合物, 加压后, 造粒颗粒首先在压力作用下(0~20 MPa)流动重排达到密堆; 随着压力的增大, 造粒颗粒开始破碎为二次颗粒填充颗粒间隙(20~75 MPa), 最终二次颗粒在 75 MPa 压力下破碎为原始粉末进一步排列填充, 从而使素坯密实均一(图 3(d))。素坯在 100 MPa 压力下的密度为 2.55 g/cm³, 已达到理论密度的 56.0%。即造粒粉体在 20 MPa 下开始破碎, 在 75 MPa 下完全破碎成为密实均一无大孔结构的素坯, 颗粒之间形成了理想的配位取向排列。

2.3 显微结构与光学透过率

添加 1.0wt% PVB 造粒粉体典型颗粒及其局部放大图如图 5(a)所示, 可以看到造粒颗粒具有非常光滑表面结构, 保证了造粒粉体较好的流动性, 而其局域微区表面结构(插图)除显示出有纳米孔外, 仍能明显看到氧化物原料的混合物, 其中细小颗粒(100~200 nm)为高纯 Al₂O₃ 粉体, 片状较大(1 μm)的颗粒为 Y₂O₃ 粉体, 表面结构密实; 其局域微区结构的元素 EDS 分析如图 5(b)所示, 其中 Y/Al= 0.608, 与原料的理论配比 Y/Al= 3/5= 0.60 非常接近, 且能检测到微量 Si 助剂, 即该造粒颗粒具有非常高的化学组分均匀性。

图 6 为采用 1.0wt%和 3.0wt%PVB 粘结剂造粒粉体烧结的透明陶瓷抛光热腐蚀表面及其断面 SEM 形貌。在添加 1.0wt%PVB, 陶瓷样品显微结构均一, 不存在气孔或其他缺陷, 其晶粒尺寸约为 10 μm, 晶界干净清晰, 穿晶及沿晶断裂共存。在添加 3.0wt%PVB 的样品的断面和表面上发现了晶内及晶间气孔等缺陷。这是由于造粒颗粒较差的球形度、流动性及过硬的颗粒强度, 成型时已形成的大

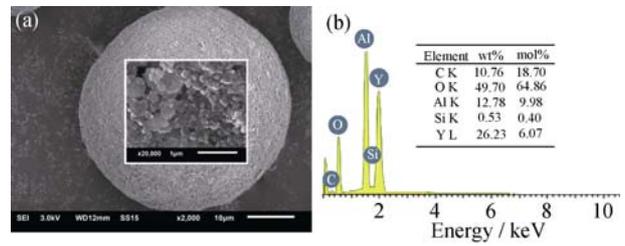


图 5 造粒颗粒与表面放大 SEM 照片(a)及其 EDS 分析结果(b)
Fig. 5 SEM images of one granulated particle and its surface (a) and result of EDS analysis (b)

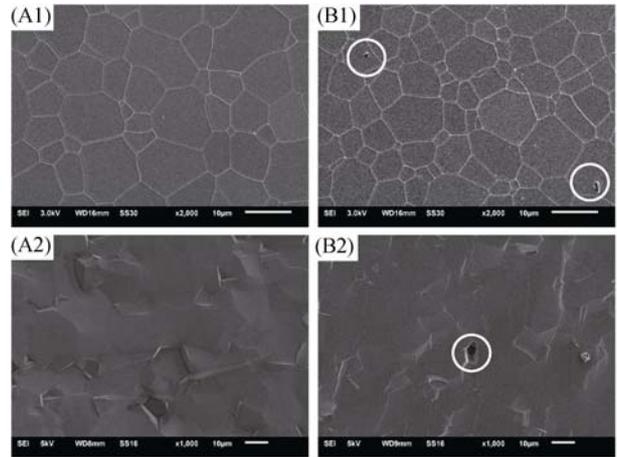


图 6 添加 1.0wt%和 3.0wt%粘结剂的造粒颗粒烧制陶瓷的表面与断面 SEM 图
Fig. 6 Surface (1) and fracture surface (2) SEM images of sintered ceramics with 1.0wt% (A) and 3.0wt% (B) binder contents

气孔无法排出, 被束缚在陶瓷坯体内部。显然, 具有高球形度等优异成型性能的造粒粉体更有利于获得更加均一的显微结构。

不同 PVB 粘结剂含量下 YAG 透明陶瓷在 200~3000 nm 范围的光学透过率如图 7 所示, 可以看到, 添加 1.0wt%粘结剂造粒颗粒烧制的透明陶瓷在 1064 nm 具有最高的透过率, 达到 84.84%; 其他添加量, 陶瓷样品透过率均有不同程度的下降, 其变化规律与造粒体的形貌、尺寸变化及其松装与振实密度(表 1)、素坯孔尺寸及孔隙率大小(图 2)等规律非常一致。以上结果表明: 通过调节粘结剂 PVB 的加入量, 可以明显改善造粒颗粒的形貌、粒径大小及其分布、颗粒强度及其元素均匀性, 从而实现对造粒效果的调控, 形成结构均一的烧结坯体, 进而获得高光学质量的 YAG 透明陶瓷材料。

另外, 采用以上工艺进行比例放大生产, 泵送浆料量 25 g/min, 固含量 45wt% (计算其产量可达 1.0 kg/h 以上), 添加 PVB 含量为 1.0wt%时, 不会发生喷管堵塞及其他情况, 其造粒工作状态稳定, 可连续生产造粒颗粒 10 kg 以上, 这为 YAG 透明陶瓷的大尺寸、高功率的工业化生产应用提供了可能。图 7(b)为按照优化工艺造粒、烧结后所制备的不同种类的

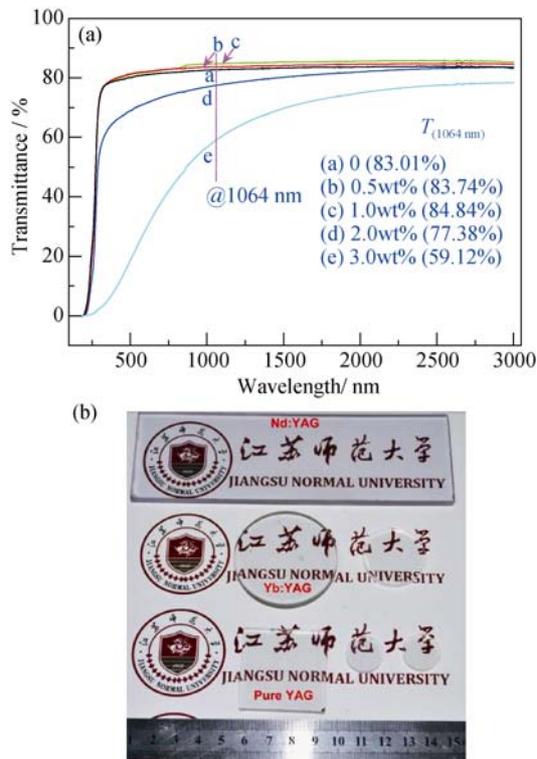


图 7 不同 PVB 粘结剂含量下 YAG 透明陶瓷的透过率(a)和不同种类 YAG 透明陶瓷的照片(b)

Fig. 7 Transmittance of YAG ceramics prepared from different contents of PVB binder (a) and photographs of various transparent YAG products (b)

YAG 基(Nd:YAG、Yb:YAG、纯 YAG)透明陶瓷照片, 可以看到所有陶瓷材料均具有非常高的透明度和光学质量, 可以满足不同领域的应用。

3 结论

采用喷雾造粒工艺, 通过优化浆料中粘结剂 PVB 加入量, 制备具有优异成型性能的 YAG 造粒颗粒。其中, 最佳 PVB 添加量为 1.0wt%, 实心造粒颗粒呈现单分散、高球形度和光滑的表面形貌, 其平均粒径约为 40 μm , 造粒颗粒的松装与振实密度分别为 1.50 和 1.65 g/cm^3 , 具有较好的流动性与填充性。在 75 MPa 压力下, 造粒颗粒完全破碎形成密实均一的坯体结构, 在 100 MPa 下, 坯体密度已达 56.0%, 造粒颗粒强度适宜且元素分布均匀。烧结后的纯 YAG 透明陶瓷显微结构均一, 无气孔及其他缺陷, 晶粒尺寸约 10 μm , 晶界干净、清晰, 其在 1064 nm 处的光学透过率为 84.84%。本研究所采用的造粒工艺稳定, 产量高, 造粒效果好, 可适用于 YAG 基透明陶瓷材料的(半)工业化生产应用。

参考文献:

[1] IKESUE A, AUNG Y L. Ceramic laser materials. *Nat. Photonics*,

2008, **2(12)**: 721–727.

- [2] IKESUE A, KINOSHITA T, KAMATA K, *et al.* Fabrication and optical properties of high-performance polycrystalline Nd: YAG ceramics for solid-state lasers. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1995, **78(4)**: 1033–1040.
- [3] WANG S F, ZHANG J, LUO D W, *et al.* Transparent ceramics: Processing, materials and applications. *Prog. Solid State Chem.*, 2013, **41(1/2)**: 20–54.
- [4] LI J, PAN Y B, ZENG Y P, *et al.* The history, development, and future prospects for laser ceramics: a review. *Int. J. Ref. Met. Hard Mater.*, 2013, **39(Special)**: 44–52.
- [5] JIANG DONG-LIANG. Transparent ceramics: one of the most important field of research and development of inorganic materials. *Journal of Inorganic Materials*, 2009, **24(5)**: 873–881.
- [6] 施剑林, 冯涛. 无机光学透明材料—透明陶瓷. 上海: 上海科学普及出版社, 2007.
- [7] GE L, LI J, ZHOU Z W, *et al.* Fabrication of composite YAG/Nd:YAG/YAG transparent ceramics for planar waveguide laser. *Opt. Mater. Express*, 2014, **4(5)**: 1042–1049.
- [8] BA X W, LI J, PAN Y B, *et al.* Preparation of composite YAG transparent ceramics by aqueous tape casting route. *Rare Metal Mater. Eng.*, 2013, **42(1A)**: 234–237.
- [9] ZHOU JUN, PAN YU-BAI, LI JIANG, *et al.* Fabrication of YAG transparent ceramics using slip casting with ethanol. *Journal of Inorganic Materials*, 2011, **26(3)**: 254–256.
- [10] PAN YU-BAI, XU JUN, WU YU-SONG, *et al.* Fabrication and laser output of Nd:YAG transparent ceramic. *Journal of Inorganic Materials*, 2006, **21(5)**: 1278–1280.
- [11] JI YA-MING, JIANG DAN-YU, FENG TAO, *et al.* Fabrication and developments of transparent ceramics. *Journal of Inorganic Materials*, 2004, **19(2)**: 275–282.
- [12] NANDIYANTO A B D, OKUYAMA K. Progress in developing spray-drying methods for the production of controlled morphology particles: From the nanometer to submicrometer size ranges. *Adv. Powder Technol.*, 2011, **22(1)**: 1–19.
- [13] 曹永革, 黄秋凤, 郭旺, 等. 一种稀土掺杂钕铝石榴石透明陶瓷的制备方法. 中国, CN200910112277.2. 2011.03.16.
- [14] LIU YUAN, GUO WANG, HUANG ZHI, *et al.* Preparation of modified powders by spray drying for transparent ceramics of yttrium aluminum garnet. *Journal of University of Science and Technology Beijing*, 2010, **32(12)**: 1586–1590.
- [15] LIU W B, ZHANG W X, LI J, *et al.* Preparation of spray-dried powders leading to Nd:YAG ceramics: The effect of PVB adhesive. *Ceram. Int.*, 2012, **38(1)**: 259–264.
- [16] SERANTONI M, PIANCASTELLI A, COSTA A L, *et al.* Improvements in the production of Yb:YAG transparent ceramic materials: spray drying optimisation. *Opt. Mater.*, 2012, **34(6)**: 995–1001.
- [17] ESPOSITO L, PIANCASTELLI A, COSTA A L, *et al.* Experimental features affecting the transparency of YAG ceramics. *Opt. Mater.*, 2011, **33(5)**: 713–721.
- [18] SUH W H, JANG A R, SUH Y H, *et al.* Porous, hollow, and ball-in-ball metal oxide microspheres: preparation, endocytosis, and cytotoxicity. *Adv. Mater.*, 2006, **18(14)**: 1832–1837.
- [19] TSETSEKOU A, AGRAFIOTIS C, LEON I, *et al.* Optimization of the rheological properties of alumina slurries for ceramic processing applications Part II: Spray-drying. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2001, **21(4)**: 493–506.
- [20] XUE J, JOG M A, JENG S M, *et al.* Effect of geometric parameters on simplex atomizer performance. *Aiaa J.*, 2004, **42(12)**: 2408–2415.
- [21] ELVERSSON J, MILLQVIST-FUREBY A. Particle size and density in spray drying - effects of carbohydrate properties. *J. Pharm. Sci.*, 2005, **94(9)**: 2049–2060.
- [22] ECKHARD S, NEBELUNG M. Investigations of the correlation between granule structure and deformation behavior. *Powder Technol.*, 2011, **206(1/2)**: 79–87.