

凝胶反应速率对 Y_2O_3 坯体微观结构及透明陶瓷制备的影响杨 亮¹, 李晓东¹, 穆浩洁¹, 史树君², 徐维富², 孙旭东¹

(1. 东北大学材料科学与工程学院, 材料各向异性与织构教育部重点实验室, 沈阳 110819; 2. 深圳市德镓盟新材料有限公司, 广东 深圳 518038)

摘 要: Y_2O_3 透明陶瓷以其卓越的透光性和低发射率特性, 在固体激光器、透明窗口材料及高温结构部件等领域展现出广阔的应用潜力。随着 Y_2O_3 透明陶瓷应用领域的持续扩展, 传统的干压成型方法在满足陶瓷尺寸和形状多样性需求方面存在局限性。凝胶注模成型技术在大尺寸、复杂形状陶瓷零部件的制备上具有显著优势, 但干燥开裂和微观结构不均匀一直是影响陶瓷零部件良品率的关键因素。针对丙烯酸胺凝胶注模体系中的坯体微观结构不均匀问题, 深入研究凝胶反应速率的精确控制。实验设计了 8 组不同条件, 包括催化剂加入量[0.02%(质量分数)、0.04%、0.08%、0.12%]和凝胶反应温度(25、40、60、80 °C), 以探讨凝胶反应速率对成型坯体微观结构均匀性的影响。研究表明, 当催化剂加入量为 0.04%、反应温度控制在 60 °C 时, 既能确保浆料的充分充型, 又能获得完整且微观结构均匀的陶瓷样品。通过精确调控凝胶反应速率, 成功构建了均匀的凝胶网络, 进而实现了 Y_2O_3 坯体的微观结构均匀化。最终, 采用 1850 °C 真空烧结 6 h 工艺制备出的 Y_2O_3 透明陶瓷(厚度为 2 mm)在 800 nm 波长处的透过率高达 82%。

关键词: 氧化钇; 透明陶瓷; 凝胶注模; 微观结构变化; 真空烧结

中图分类号: TQ174.75 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2025)09-2664-11

网络出版时间: 2025-08-15



氧化钇(Y_2O_3)透明陶瓷具有高熔点(2430 °C)、光学透明区域宽(200~8000 nm)、耐蚀性和热稳定性优等特点, 特别是在高温环境下表现出的低红外发射率和吸收系数^[1-3], 使其在众多透明陶瓷材料中脱颖而出, 在激光器^[4]、透明窗口^[5]和半导体器件^[6]等众多场景展现出广泛的应用前景。传统的压制成型工艺^[7]受限于模具形状和成本, 难以大批量制备大尺寸、复杂形状的陶瓷坯体。近年来, 随着陶瓷的先进制造技术的出现, 透明陶瓷制备技术也得到迅猛发展。20 世纪 90 年代, Omatete 等^[8]开发出一种陶瓷的近净成型工艺——凝胶注模制备工艺, 这为大尺寸、复杂形状 Y_2O_3 陶瓷部件的制备提供了可能。近年来, 凝胶注模所采用的胶凝材料除了丙烯酸胺(AM)胶凝体系, 还开发出异丁烯和马来酸酐的共聚物(Isobam)凝胶体系^[9]和一些天然凝胶体系, 如藻硅酸盐^[10]、明胶^[11]、果胶^[12]、琼脂糖^[13]等体系。AM 和 Isobam 凝胶体系应用最为广泛。Qin 等^[14]使

用 Isobam 凝胶体系, 制备出了固含量为 68%(质量分数)的 YAG 陶瓷浆料, 其中, 有机物的添加量仅仅只有 0.3%, 烧结后获得了在 1000 nm 处拥有 82.3%透过率的 YAG 透明陶瓷。Zhang 等^[15]通过将柠檬酸铵和 Isobam 相互配合, 制备出更高固含量(76%)的 YAG 陶瓷浆料, 最终得到了在 1064 nm 处拥有 84.4%透过率的 YAG 透明陶瓷。Isobam 凝胶体系的优势在于坯体中有机物添加量少, 但缺点是固化时间较长, 且坯体抗弯强度较低(<10 MPa), 不利于后期加工和搬运。相比之下, AM 凝胶体系制备的坯体抗弯强度更高(29 MPa)^[15-16]。目前, AM 胶凝体系已广泛应用于 Al_2O_3 ^[17]、 SiC ^[18]、 ZrO_2 等陶瓷的制备。然而, 关于使用 AM 凝胶体系制备高透明 Y_2O_3 陶瓷的研究报道较少。

尽管 AM 凝胶体系在陶瓷制备中应用广泛, 但制备的坯体常出现分层、微裂纹和密度不均匀等缺陷^[20-21]。Krug 等^[20]研究表明, 残余应力是导致陶瓷

收稿日期: 2025-03-17。 修订日期: 2025-03-27。

基金项目: 国家自然科学基金(52472065)。

第一作者: 杨 亮(2001—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 李晓东(1971—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2025-03-17. Revised date: 2025-03-27.

First author: YANG Liang (2001—), male, Master Candidate.

E-mail: liangyang0222@163.com

Correspondent author: LI Xiaodong (1971—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: xldli@mail.neu.edu.cn

成型开裂的重要因素。通过控制凝胶固化条件, 可以改变残余应力分布, 进而控制缺陷的形成。Ma 等^[21]通过添加丙烯酸-2-羟乙酯(HEA)调节聚合物网络结构, 有效降低内部应力, 减少坯体开裂, 并提高排胶效率。显然, 控制凝胶固化条件, 如单体浓度、单体与交联剂的比例、催化剂加入量、加热温度等因素, 对成型坯体的完整性和微观结构均匀性至关重要。因此, 为了提升透明陶瓷的最终性能, 系统研究 AM 凝胶体系的影响因素十分必要。

本工作采用 AM 凝胶体系研究制备了结构均匀的 Y_2O_3 坯体, 研究聚焦于催化剂加入量和反应温度对坯体微观结构均匀性的影响, 并深入探讨了坯体均匀性对最终陶瓷微观结构的影响机制, 通过优化凝胶固化条件, 获得了具有良好均匀性的 Y_2O_3 坯体。最终, 通过真空烧结技术, 成功制备出高透明

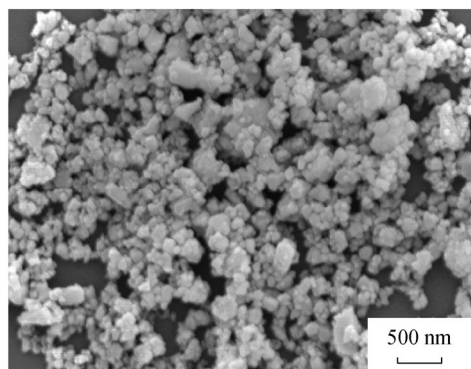
度 Y_2O_3 透明陶瓷。

1 实验

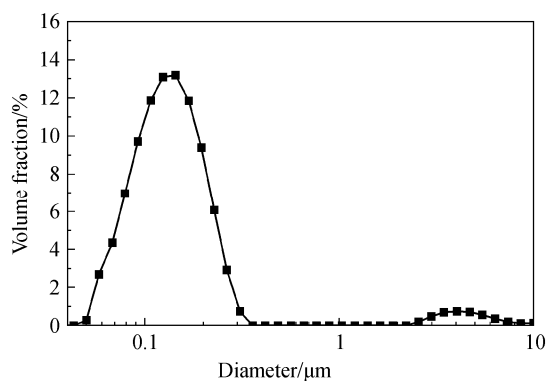
1.1 样品制备

称取一定量的 Y_2O_3 粉体(纯度大于 99.99%, 质量分数)和 5%(摩尔分数)的 $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ (纯度 99.99%), 以乙醇为分散介质, 直径为 2 mm 的 ZrO_2 为球磨介质, 球料比 5:1, 添加 0.5% 聚丙烯酸铵作为分散剂, 球磨 8 h, 浆料置于烘箱中 120 °C 干燥 6 h, 干燥后的粉体经过 200 目的筛网过筛, 过筛后的粉体在空气气氛下 1100 °C 煅烧 4 h 后得到所需粉体。

图 1 为自制纳米 Y_2O_3 粉体 SEM 照片及其粒度分布曲线。由图 1 可见, 粉体的分散性较好, 粉体的平均粒径为 70 nm, 粒径分布较窄, 平均颗粒尺寸 D_{50} 为 125 nm, 粉体颗粒为类球形, 粉体的比表面积为 12.27 m^2/g 。



(a) SEM image of nano- Y_2O_3 powder



(b) Particle size distribution curve

图 1 自制纳米 Y_2O_3 粉体 SEM 照片及其粒度分布曲线

Fig. 1 SEM image of self-made nano- Y_2O_3 powder and particle size distribution

聚丙烯酸铵, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司)和柠檬酸三铵(TAC, 优级纯, 国药集团化学试剂有限公司)作为分散剂, 四甲基氢氧化铵(TMAH, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司)作为 pH 调节剂, 丙烯酰胺(AM, 98%, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司)和 N, N'-亚甲基双丙烯酰胺(MBAM, 99%, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司)分别为单体和交联剂, 过硫酸铵(APS, 化学纯, 国药集团化学试剂有限公司)和四甲基乙二胺(TEMED, 化学纯, 国药集团化学试剂有限公司)分别作为引发剂和催化剂。

首先, 将 AM 和 MBAM 溶解到去离子水中, 配制 15%(质量分数)AM 的水溶液, AM 与 MBAM 的质量比为 88:10。上述有机物完全溶解后, 向其中

加入 5 mm 的 ZrO_2 磨球, 球料质量比为 5:2, 先后加入 TMAH、TAC、PAM 和 Y_2O_3 粉末制备出固含量为 50%(体积分数)的 Y_2O_3 浆料。以 170 r/min 的转速球磨 6 h 后, 真空脱气 30 min, 再依次加入催化剂和引发剂。然后再将浆料真空脱气 3 min。最后将混合均匀的浆料注入加热到不同温度(25、40、60、80 °C)的聚四氟乙烯或硅胶材质的模具中, 得到的坯体在空气中干燥。

为了解排胶过程中坯体内部有机物的热分解过程, 对其进行 TG-DSC 分析, 结果如图 2 所示。由图 2 可以看出, 凝胶坯体在升温过程中的质量损失主要分为 3 个阶段: 第 1 个质量损失阶段主要发生在 200 °C 以下, 该阶段主要是结晶水和吸附水的蒸发、pH 调节剂和分散剂中低分子量有机物的分

解;第2个和第3个质量损失阶段主要发生在200~550℃,该阶段主要为大分子有机物和凝胶聚合物的分解。为了保证坯体在A40的分解温度范围内不发生胀裂,制定了合理的排胶工艺。首先,以50℃/h的升温速率将坯体的温度从室温升到350℃,并在350℃保温2h,然后以相同的升温速率加热到700℃,并在该温度下保温4h,使有机物分解彻底。

排胶后的样品,经1250℃空气预烧4h后放入钨坩埚中,经1850℃真空烧结6h,真空度大于 1×10^{-3} Pa,真空烧结后的样品经1400℃空气气氛退火4h,得到最终的 Y_2O_3 透明陶瓷。

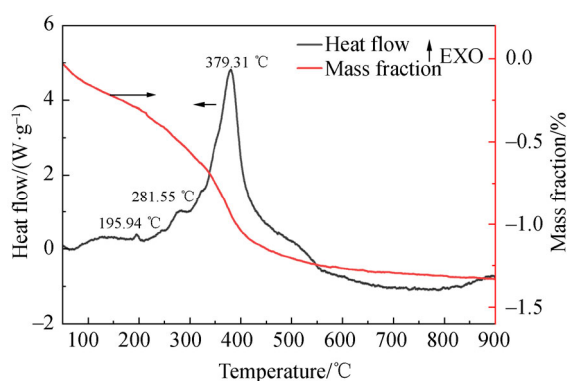


图2 Y_2O_3 坯体的 DSC-TG 曲线
Fig. 2 DSC-TG curves of Y_2O_3 green body

1.2 样品表征

用日本 JEOL 公司的 JSM-7001F 型热场发射扫描电子显微镜(TFE-SEM)观察 Y_2O_3 的粉体和陶瓷的微观形貌,工作电压为 15 kV。用美国麦克默瑞提克仪器有限公司生产的 TriStar II 3020 型比表面积与空隙测定仪,通过氮气吸附法测定 Y_2O_3 粉体的比表面积。用日本 HORIBA 公司 LA-920 型激光粒度仪测量颗粒尺寸分布。以激光作为相干光源,通过探测由于纳米颗粒的布朗运动所引起的散射光的波动速率来测定粒子的大小分布。用法国 SETARAM 公司的 Setsys 16 型 TG-DSC 热分析联用仪分析坯体在加热过程中有机物的分解行为,测试样品重量为 8~10 mg,测试过程中的升温速率设定为 10℃/min,测试过程中气氛为持续流动的空气,气体流动速率为 40 mL/min,测试温度范围设定在室温到 900℃。用 Archimedes 法测定坯体的密度,首先测定样品在干燥状态下的质量 M_0 ,而后将样品放入装有去离子水的烧杯中,将烧杯置于真空干燥箱,对其进行抽真空处理,直至样品表面无气泡产生,取出擦拭其

表面水分,称量其质量,记为 M_1 ,接着称量样品在去离子水中的质量,记为 M_2 ,计算公式如式(1)所示。

$$\rho = \frac{M_0}{M_1 - M_2} \quad (1)$$

式中: ρ 为样品的实际密度。样品的相对密度为样品的实际密度与理论密度的比值(Y_2O_3 的理论密度为 5.01 g/cm³)。用 TA611A(K 型)热电偶测量凝胶固化过程中的温度,测量前将热电偶的测温端固定在圆盘形硅胶模具的圆心,浆料注入后每隔一定时间记录其当前的温度,通过测量的当前温度与测试初始温度的差值,得到温度的变化量,来反映凝胶反应过程放出的热量。

2 结果与讨论

2.1 凝胶反应速率对 Y_2O_3 坯体成型性能的影响

根据自由基聚合理论,聚合反应过程中会释放热量,这种热效应可以反映反应活性。在 AM 凝胶反应过程中,AM 聚合时会释放热量,导致浆料温度发生变化。如果体系有明显温度变化,说明陶瓷浆料在固化过程中,有机单体聚合得比较充分,放出大量热。当温度升到最高点时,聚合反应结束。因此,可以通过记录凝胶固化过程中的温度变化,来评估凝胶固化速率和孕育期,即采用温度开始升高至温度最高点的时间表示凝胶固化的孕育期,而温度变化速率则可以衡量凝胶固化速率。

图 3 为在 25℃条件下,不同催化剂加入量对 Y_2O_3 浆料凝胶固化时间的影响。由图 3 可知,随着催化剂加入量的增加,浆料的凝胶反应速率逐渐加快。当催化剂加入量为 0.02%时,浆料内部的温度变化在 3600 s 内仅仅只有 1℃左右的变化,温度变化缓慢,表明此时凝胶反应速率较为缓慢;当催化剂的加入量超过 0.08%时,浆料内部温度变化在 1800 s 内升高了 4℃,凝胶反应的速率显著提高。催化剂的加入量增加,浆料中自由基浓度随之增加,短时间内释放大量热量。催化剂的主要作用是降低单体聚合时所需要的活化能,从而缩短单体凝胶固化时间。由图 3 还可以看出,当催化剂浓度在 0.04%~0.08%时,催化剂的催化效率达到最佳,凝胶固化时间约为 2700 s。继续增加催化剂浓度对凝胶反应速率的影响较小。当催化剂的加入量为 0.08%和 0.12%,坯体在干燥后出现了开裂现象,原因是一方面,当催化剂加入量为 0.12%时,在浆料脱气后注入模具的过程中,浆料温度在短时间内发生明显变化,表明凝胶反应迅速进行,同时伴随着

浆料黏度迅速上升。这种高黏度浆料在充型过程中更容易捕获气泡,而这些气泡一旦被捕获就难以排除,最终在坯体内部形成气孔,气孔在坯体干燥时引起内部收缩不均匀,从而在坯体内产生应力集中,最终导致坯体开裂;另一方面,当催化剂浓度为 0.08% 和 0.12% 时,反应温度的最高点明显升高。金晓等^[22]研究结果表明,坯体内部的应力水平与凝胶反应的最高温度有着直接关联。随着反应温度的最高点升高,反应完成时坯体内的应力也随之增加,这一因素也是坯体开裂的重要原因之一。

为了深入探究催化剂对坯体内部微观结构的影

响。从坯体中切取了包含表面和内部结构的样品(尺寸为 $3\text{ mm} \times 3\text{ mm} \times 3\text{ mm}$)进行分析,表面和中心位置分别标记为 Surface、Center,结果如图 4 所示。由图 4a~图 4d 可以看出,坯体存在明显的分层现象。当催化剂加入量为 0.02% 时,坯体表面的粉体颗粒排列紧密,内部则呈现疏松多孔的结构。增加催化剂的加入量至 0.12%,坯体表面紧密排列的结构逐渐变得疏松。同时,随着催化剂加入量增加,表面致密层的厚度逐渐减小。当催化剂比例由 0.02% 增加到 0.12% 时,表面致密层的厚度由 $363\text{ }\mu\text{m}$ 降低至 $160\text{ }\mu\text{m}$ 。

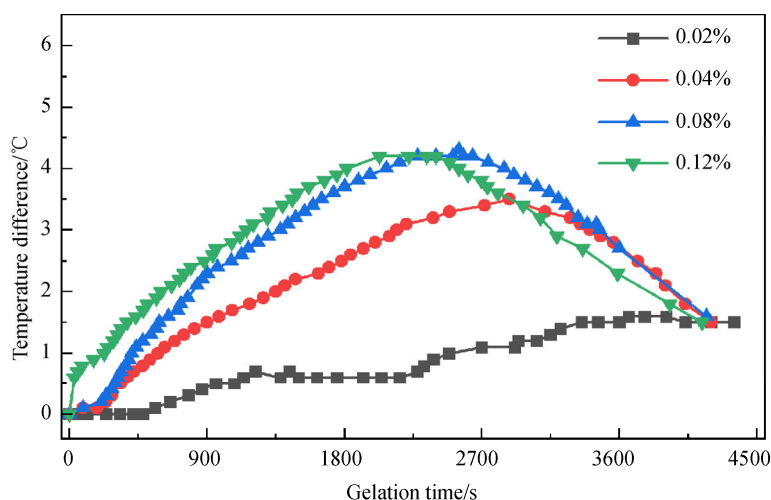


图 3 催化剂用量对 Y_2O_3 浆料凝胶固化时间的影响

Fig. 3 Effect of catalyst dosage on the gelation time of Y_2O_3 slurry

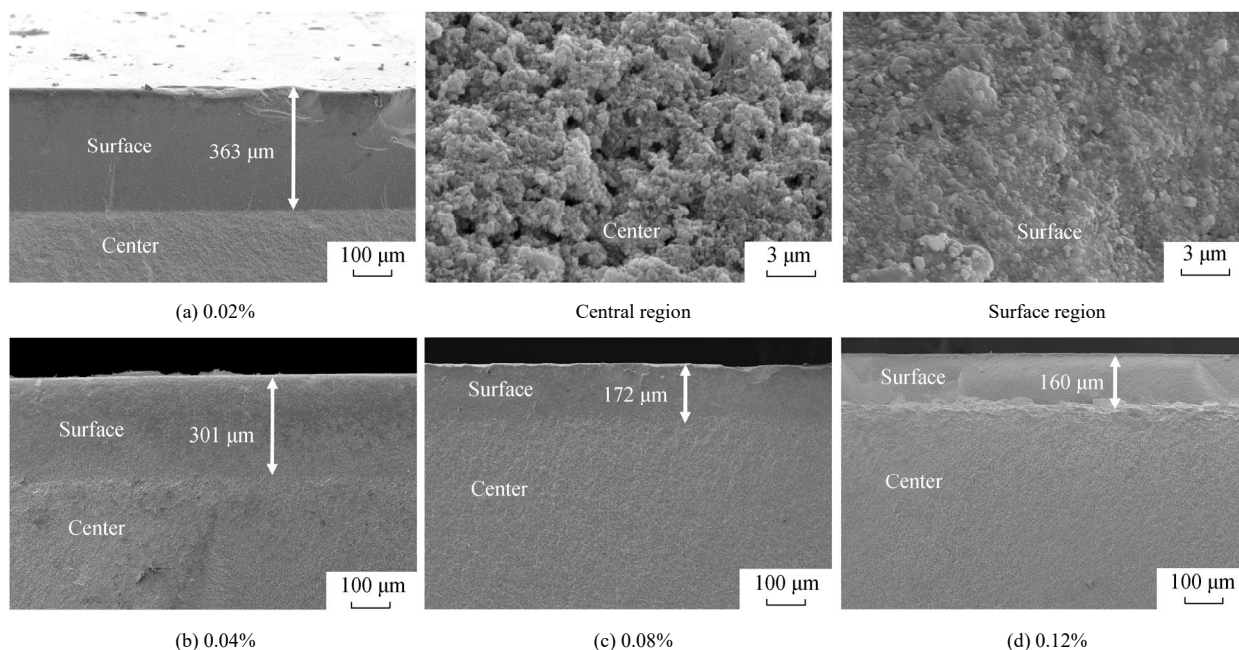


图 4 不同催化剂加入比例成型 Y_2O_3 坯体断面 SEM 照片

Fig. 4 SEM images of the cross-section of Y_2O_3 green bodies formed with different catalyst addition ratios

除催化剂外, 温度也是影响凝胶反应速率的一个主要因素。在固定催化剂加入量为 0.04% 的条件下, 对模具进行不同温度的加热处理, 研究反应温度对凝胶反应速率的影响。

图 5 为在不同反应温度下浆料在固化过程中的温度随时间变化的变化曲线。由图 5 可见, 在 40 °C 条件下, 浆料固化所需要的时间较长, 大约需要 1800 s 才能完成固化。这主要是因为在此较低的温度下, 引发剂的分解速率较低, 无法迅速生成足够的自由基来进行凝胶反应; 而当反应温度提升至 60 °C 和 80 °C 时, 浆料的固化时间分别缩短至大约 900 s 和 180 s; 随着温度的升高, 浆料在极短的时间内就能完成固化过程。这一现象表明, 高温条件有助于初级自由基的形成, 从而提高了引发效率, 加速了凝胶反应的进行。在反应温度达到 80 °C 时, 发现坯体在排胶阶段出现了开裂现象, 这一现象的原因在于反应温度过高, 导致坯体在固化过程中发生了显著的收缩。由于坯体内部已经形成了坚固的凝胶网络, 收缩过程中产生较大的压应力作用于凝胶网络。在后续排胶过程中, 作为坯体“骨架”的凝胶网络开始烧失, 坯体整体的强度随之降低, 无法继续承受在凝胶化过程中形成的内部应力, 导致坯体排胶后出现开裂。因此, 为了避免这种情况, 确保坯体的完整性, 应将凝胶反应的温度控制在 60 °C 以下, 这样的温度既能保证凝胶反应的效率, 又能防止坯体

在排胶过程中开裂。

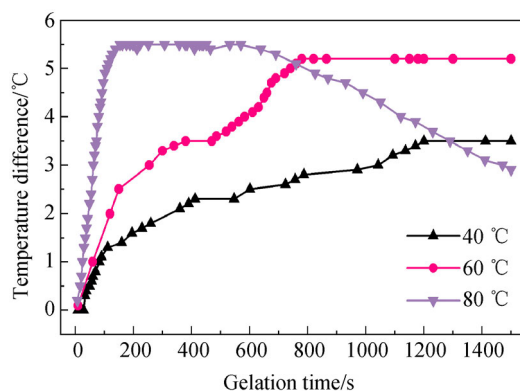


图 5 温度对 Y_2O_3 浆料凝胶固化时间的影响

Fig. 5 Effect of temperature on gelation curing time of Y_2O_3 slurry

图 6 为不同固化温度下 Y_2O_3 坯体的断面 SEM 照片。由图 6a~图 6c 可以看出, 随着反应温度的升高, 坯体表面的分层现象逐渐消失, 坯体表面的微观结构也由最初的致密状态变为更加分散的状态。当反应温度为 60 °C 时, 坯体表面和内部均呈现出疏松多孔的结构, 表明在此温度下, 坯体的微观结构得到了优化, 形成了更为理想的均匀结构, 有利于烧结过程中的气体排出, 减少了因气体被困而导致的孔隙和裂纹, 提高最终陶瓷产品的致密度。

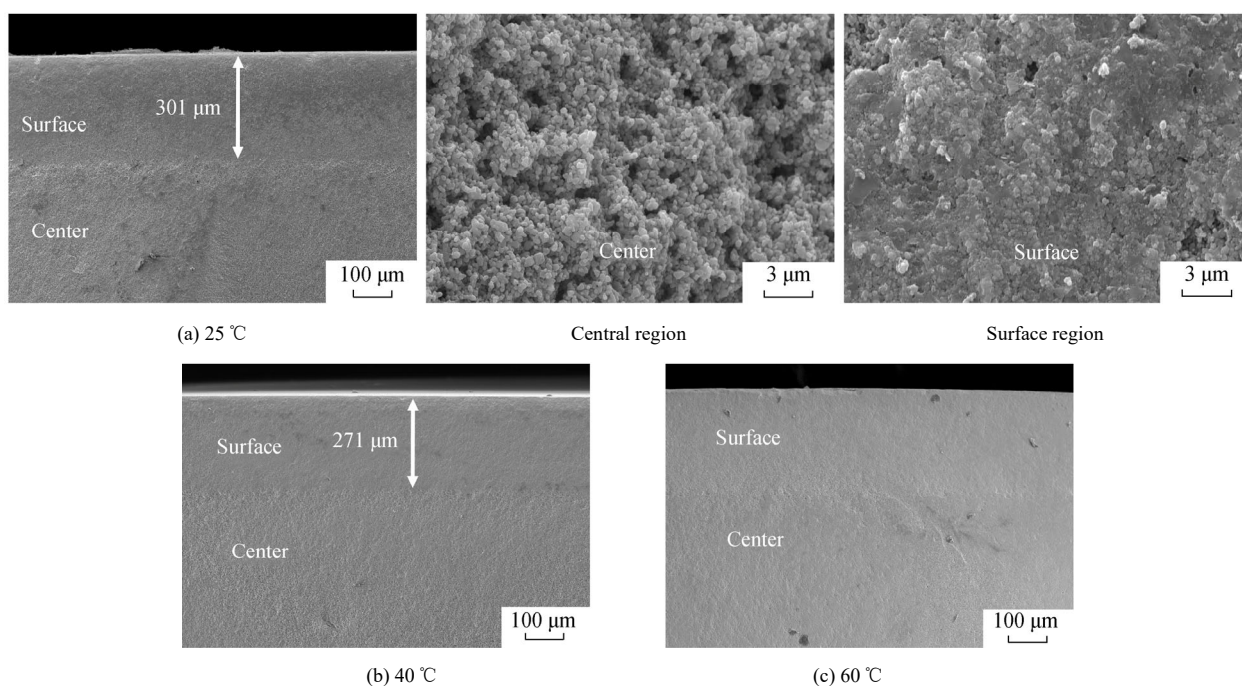


图 6 不同反应温度成型 Y_2O_3 坯体断面 SEM 照片

Fig. 6 SEM images of the cross-section of Y_2O_3 green bodies formed at different reaction temperatures

为了揭示 Y_2O_3 坯体微观结构不均匀现象产生的原因, 对催化剂加入量为 0.02%、成型温度为 25 °C 的坯体表面和内部进行红外光谱分析, 并将所得到的光谱与标准的 AM 和 PAM 的红外光谱进行了对照, 结果如图 7 所示。由图 7 可见, 在 AM 的傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 中, 3380 cm^{-1} 和 3190 cm^{-1} 分别对应于 AM 的自由酰胺(N—H)的伸缩振动和弯曲振动吸收峰, 1610 cm^{-1} 则对应于 AM 中乙烯基($-\text{CH}_2=$)弯曲振动吸收峰。在 AM 通过聚合反应转化为 PAM 的过程中, AM 中的羰基($-\text{C}=\text{O}$)的吸收峰由 1670 cm^{-1} 移动到 PAM 中的 1660 cm^{-1} , 并且吸收带变宽, 这一峰位的变化表明聚合反应的发生^[23]。通过对比坯体表面和内部的红外光谱, 发现坯体表面在 1610 cm^{-1} 处出现了乙烯基($-\text{CH}_2=$)弯曲振动吸收峰, 这表明 AM 在坯体表面有残留, 表面的 AM 并未完全聚合, 这一现象可能是由于凝胶固化时间较长, 导致未反应的浆料与空气接触时间增加, 反应过程中产生的碳自由基与空气中的氧结合, 形成极稳定的过氧自由基, 从而使得体系中的自由基失去活性, 链式反应无法继续进行, 引发显著的氧阻聚现象^[24]。与此相反, 坯体内部的红外光谱中并未检测出乙烯基弯曲振动吸收峰, 表明坯体内部形成了良好的 PAM 的聚合物网络。

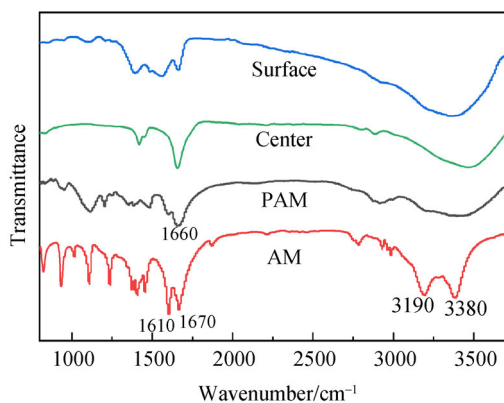


图 7 Y_2O_3 坯体表面与内部 FTIR 光谱

Fig. 7 FTIR spectra of surface and center of the Y_2O_3 green body

在坯体干燥过程中, 毛细作用力引起颗粒的运动, 当颗粒相互靠近时, 坯体内部形成的 PAM 聚合物网络可以有效地阻碍颗粒的进一步移动^[25]。与此同时, 由于坯体表面未能形成与坯体内部相同的聚合物网络, 对颗粒运动的阻碍作用相对较弱。这种差异导致了坯体内部的收缩程度低于表面,

从而在坯体表面形成了一层致密的结构。通过添加催化剂和升高固化温度, 可以加快凝胶的反应速率, 减少其与氧气接触的时间, 使表面也能形成良好的凝胶网络, 最终得到微观结构均匀的 Y_2O_3 坯体。

2.2 坯体不均匀性对空气预烧后 Y_2O_3 陶瓷微观结构的影响

在陶瓷烧结过程中, 差异致密化现象是一个常见的问题, 这种现象通常由以下 3 个主要因素引起: 一是由于原料粉末粒径分布的不均匀, 导致烧结过程中的致密化行为不一致; 二是由于陶瓷中成分分布的不均匀, 也会影响烧结过程中的致密化程度^[26]; 三是坯体在干燥过程中内部和外部的收缩程度不一致, 造成了坯体内部与表面之间的致密化差异。由于上述这些因素的作用, 导致陶瓷材料在烧结后的微观结构呈现出均匀的致密化特征。

将采用不同催化剂含量成型的坯体在 1450 °C 空气气氛下烧结 4 h, 结果如图 8 所示。由图 8a~图 8d 可以看出, 烧结后的陶瓷表面仍存在显著的分层现象, 且这种分层的变化趋势与烧结前保持一致。由于在坯体状态下, 表面颗粒间的接触更为紧密, 这促进了表面区域的烧结过程, 从而降低实现致密化所需的烧结温度, 以至于在相同的烧结温度下, 陶瓷表面的致密化程度高于内部。因此, 在相同烧结温度下, 陶瓷表面的致密化程度优于内部。随着催化剂含量的增加, 坯体的分层厚度减小, 相应地, 陶瓷表面的致密层厚度也逐渐减小。由图 8c 可见, 对陶瓷内部孔隙的统计分析显示, 随着表面致密层厚度的减小, 对应的陶瓷内部的孔隙率也从 8.3% 降至 6.3%, 孔隙平均尺寸由 560 nm 降低至 430 nm。

此外, 还对在不同反应温度下成型的坯体进行了相同的烧结处理, 并分析了陶瓷的微观结构, 结果如图 9 所示。由图 9a~图 9c 可见, 随着反应温度从室温提升至 60 °C 时, 表面分层的厚度逐渐减少, 直至消失, 这一变化趋势也与烧结前的观察结果相一致。当凝胶反应温度为 60 °C 时, 陶瓷外表面和内部表现出相同的微观结构。由图 9d 可以看出, 随着反应温度的升高, 陶瓷内部的孔隙率和孔洞尺寸均有所下降, 孔隙率由 7.2% 降低至 1.7%, 孔隙的平均尺寸也从 500 nm 减少至 210 nm。

由以上结果可知, 成型过程中坯体结构的均匀性直接影响了预烧后陶瓷的微观结构的均匀性。同时,

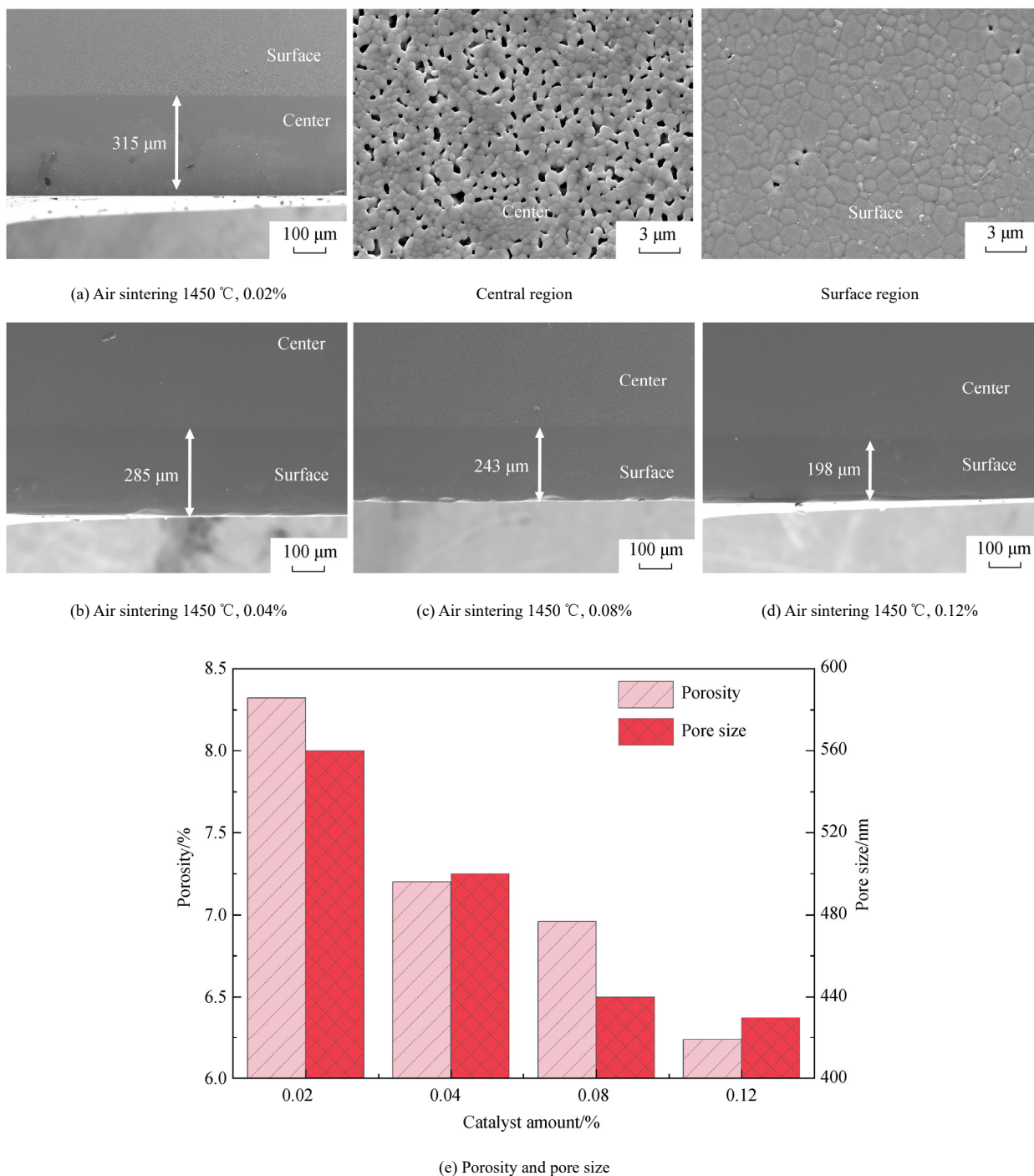


图8 不同催化剂浓度条件下 Y_2O_3 陶瓷的断面 SEM 照片及孔隙率和孔径变化曲线

Fig. 8 SEM images of cross-section of Y_2O_3 ceramics under different catalyst concentration conditions and porosity and pore size

坯体表面形成的致密层对内部气孔的排出起到了阻碍作用。当催化剂含量为 0.02%，反应温度为 25 °C 时，坯体的分层最为显著，烧结后的陶瓷孔隙率和孔隙的平均尺寸也达到了最大值；当催化剂为 0.04%，反应温度为 60 °C 时，坯体的分层现象得以消除，烧结后陶瓷的孔隙率和孔隙平均尺寸也降至最小。

2.3 真空烧结制备 Y_2O_3 透明陶瓷烧结及其性能表征

采用了 0.04% 的催化剂加入量和 60 °C 的浆料温度来制备形状复杂的 Y_2O_3 坯体，结果如图 10 所示。由图 10 可见，本工作成功制备了完整的 Y_2O_3 坯体，并且在后续的排胶过程中未观察到任何开裂现象，通过加快凝胶反应速率的方法，可以制备出结构均匀性良好的 Y_2O_3 坯体。

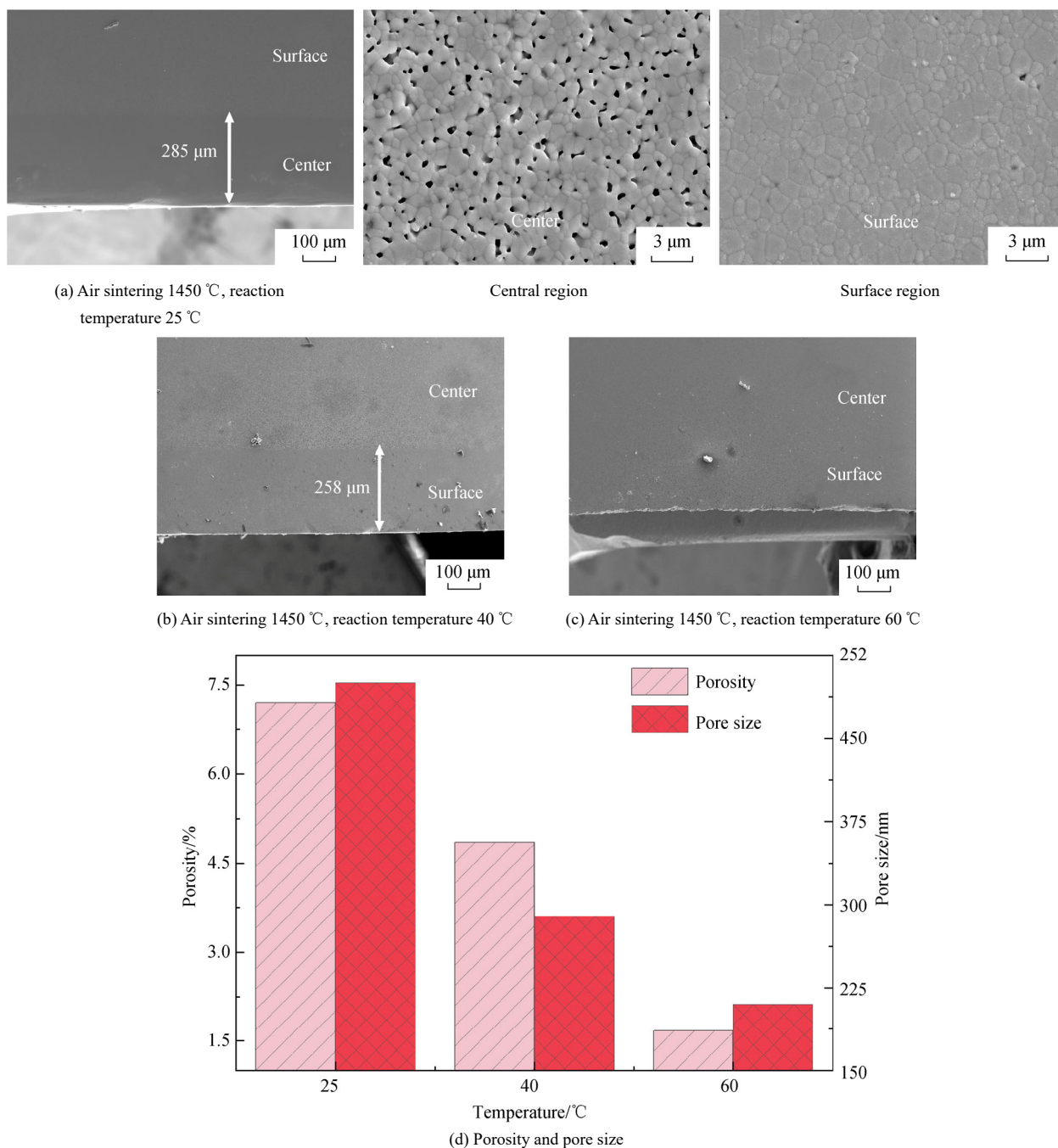
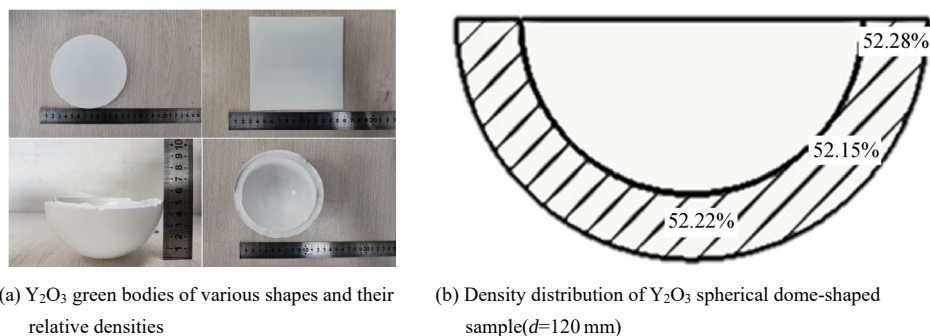
图 9 不同反应温度条件下 Y_2O_3 陶瓷的断面 SEM 照片及孔隙率和孔径变化曲线Fig. 9 SEM images of the cross-section of Y_2O_3 ceramics under different reaction temperature conditions and porosity and pore size

图 10 复杂形状坯体(排胶后)实物图及球罩状样品密度分布

Fig. 10 Physical image of complex shaped green bodies(after debinding) and density distribution of a spherical dome-shaped sample

图 11 为不同环境温度下成型的 Y_2O_3 陶瓷坯体经真空烧结及退火处理后的宏观形貌对比。结果表明, 凝胶注模工艺中坯体成型温度对其微观结构均匀性具有显著影响, 这一结构特征会直接传导至后续烧结阶段的致密化进程。由图 11a~图 11c 可见, 当采用 25 °C 成型温度时, 烧结后陶瓷试样呈现明显的结构梯度: 表层区域致密化程度较高, 表现出良好的光学透过性; 而中心部分仍维持多孔结构, 导

致该区域呈现不透明状态。当将成型温度提升至 60 °C 时, 陶瓷试样的整体透过率显著提升, 表明材料实现了更为均匀的致密化过程, 这一现象与不同反应温度下坯体微观结构的演变规律相吻合(见图 9)。当继续提高成型温度时, 试样内部开始出现微裂纹缺陷, 结合前期坯体成型实验结果可知, 这源于过高温度促使凝胶反应温度阈值上移, 导致坯体内应力增加所致。



图 11 不同温度成型坯体经 1850 °C 真空烧结 6 h 制得的陶瓷实物照片

Fig. 11 Photographs of ceramics prepared by vacuum sintering green bodies formed at different temperatures at 1850 °C for 6 h

图 12 为在不同成型温度下制备的 Y_2O_3 透明陶瓷(厚度 2 mm)的直线透过率对比。由图 12 可见, 当成型温度为 60 °C、 Zr^{4+} 掺杂量为 5%(摩尔分数)时, 样品在 1850 °C 烧结 6 h 后, 所得 Y_2O_3 透明陶瓷在 800 nm 波长处的透过率达到 82%, 这一数值已经极为接近根据 Y_2O_3 单晶折射率计算出的理论透过率(82.15%@800 nm, 20 °C)^[27–28]。

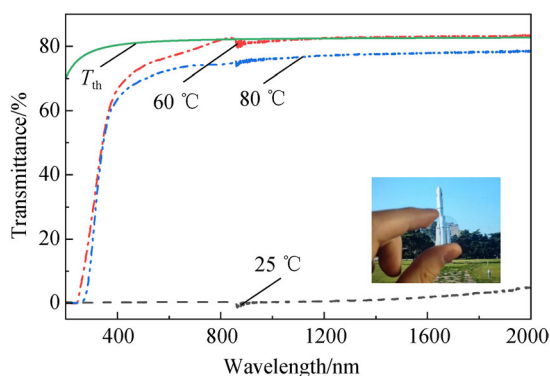


图 12 不同温度成型样品经 1850 °C 真空烧结 6 h 制得不同组分陶瓷(厚度为 2 mm)的直线透过率

Fig. 12 Linear transmittance of ceramics with different compositions (thickness of 2 mm) prepared from samples formed at various temperatures and vacuum sintered at 1850 °C for 6 h

3 结论

以自制的纳米 Y_2O_3 为原料, 采用 AM 凝胶体

系, 通过凝胶注模成型结合真空烧结成功制备了性能优异的 Y_2O_3 透明陶瓷。在凝胶注模成型的过程中, 发现了凝胶反应的速率显著影响了坯体微观结构的均匀性。通过对凝胶反应速率的影响因素进行控制, 当催化剂加入量为 0.04%、反应温度为 60 °C 时, 可以在浆料能够满足充型要求的前提下, 得到了完整且微观结构均匀的 Y_2O_3 坯体。坯体经 1850 °C 真空烧结 6 h 后, 得到的 Y_2O_3 透明陶瓷(厚度为 2 mm)在 800 nm 处的透过率达到了 82%。实验结果表明在凝胶注模成型过程中, 凝胶反应速率会影响坯体内部的微观结构均匀性, 并且这种坯体内部的微观结构不均匀会进一步影响后续陶瓷烧结致密化的过程。随着制备技术的不断发展, 有望制备出性能卓越、尺寸较大且形状复杂的 Y_2O_3 透明陶瓷, 这将更加有效地满足 Y_2O_3 透明陶瓷在各个应用领域所面临的新挑战和需求。

参考文献:

- [1] HARRIS D C. Materials for infrared windows and domes: properties and performance[M]. Bellingham, Washington (1000 20th St. Bellingham WA 98225-6705 USA): SPIE, 2024: 163–167.
- [2] GARDON R. The emissivity of transparent materials[J]. J Am Ceram Soc, 1956, 39(8): 278–285.
- [3] LE DEZ V, LALLEMAND M. Thermal emission of axisymmetric bodies of semi-transparent materials[J]. J Quant Spectrosc Radiat Transf, 1992, 47(5): 345–352.

- [4] KOPYLOV Y L, KRAVCHENKO V B, KOMAROV A A, et al. Nd: Y_2O_3 nanopowders for laser ceramics[J]. *Opt Mater*, 2007, 29(10): 1236–1239.
- [5] IKEGAMI T, LI J G, MORI T, et al. Fabrication of transparent yttria ceramics by the low-temperature synthesis of yttrium hydroxide[J]. *J Am Ceram Soc*, 2002, 85(7): 1725–1729.
- [6] MICHELI A L, DUNGAN D F, MANTESE J V. High-density yttria for practical ceramic applications[J]. *J Am Ceram Soc*, 1992, 75(3): 709–711.
- [7] IKESUE A, KAMATA K, YOSHIDA K. Synthesis of transparent Nd-doped $\text{HfO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$ ceramics using HIP[J]. *J Am Ceram Soc*, 1996, 79(2): 359–364.
- [8] OMATET O.O., JANNEY M.A., STREHLOW R.A. Gel-casting a new ceramic forming process[J]. *J Am Ceram Soc*, 1991, 70(10): 1641–1649.
- [9] YANG Y, SHIMAI S, WANG S W. Room-temperature gelcasting of alumina with a water-soluble copolymer[J]. *J Mater Res*, 2013, 28(11): 1512–1516.
- [10] 孙阳, 薛伟江, 孙加林, 等. 海藻酸钠离子凝胶法制备直通孔氧化铝多孔陶瓷[J]. *无机材料学报*, 2015, 30(8): 877–881.
- SUN Yang, XUE Weijiang, SUN Jialin, et al. *J Inorg Mater*, 2015, 30(8): 877–881.
- [11] 张小珍, 宋福生, 周健儿, 等. 凝胶浇注成型制备 ZrO_2 增韧 Al_2O_3 泡沫陶瓷的研究[J]. *中国陶瓷*, 2008, 44(4): 21–23.
- ZHANG Xiaozhen, SONG Fusheng, ZHOU Jianer, et al. *China Ceram*, 2008, 44(4): 21–23.
- [12] 胡正水, 邓斌. 果胶大分子在陶瓷凝胶注模成型工艺中的应用研究[J]. *材料导报*, 2000(增刊 10): 54–57.
- HU Zhengshui, DENG Bin. *Mater Rep*, 2000, 14(Suppl 10): 54–57.
- [13] 王瑾璨, 陈常连, 黄小雨, 等. 琼脂糖凝胶注模成型 3Y-ZrO_2 的制备及表征[J]. *武汉工程大学学报*, 2017, 39(1): 59–63.
- WANG Cuican, CHEN Changlian, HUANG Xiaoyu, et al. *J Wuhan Inst Technol*, 2017, 39(1): 59–63.
- [14] QIN X P, ZHOU G H, YANG Y, et al. Gelcasting of transparent YAG ceramics by a new gelling system[J]. *Ceram Int*, 2014, 40(8): 12745–12750.
- [15] ZHANG L, YAO Q, YUAN Z T, et al. Ammonium citrate assisted surface modification and gel casting of YAG transparent ceramics[J]. *Ceram Int*, 2018, 44(17): 21921–21927.
- [16] GAO P, ZHANG L, YAO Q, et al. Fabrication, mechanical and optical performance of AM-gel casted YAG transparent ceramics[J]. *Ceram Int*, 2020, 46(2): 2365–2372.
- [17] TOPATEŞ G, AKÇA E, TÜR Y K, et al. Functionally graded Al_2O_3 -based ceramic systems by gel casting method[J]. *Int J Appl Ceram Technol*, 2025, 22(1): e14898.
- [18] JANA D C, SUNDARARAJAN G, CHATTOPADHYAY K. Effect of monomers content in enhancing solid-state densification of silicon carbide ceramics by aqueous gelcasting and pressureless sintering[J]. *Ceram Int*, 2017, 43(6): 4852–4857.
- [19] LIU K, ZHANG K, BOURELL D L, et al. Gelcasting of zirconia-based all-ceramic teeth combined with stereolithography[J]. *Ceram Int*, 2018, 44(17): 21556–21563.
- [20] KRUG S, EVANS J R G, TER MAAT J H H. Residual stresses and cracking in large ceramic injection mouldings subjected to different solidification schedules[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2000, 20(14/15): 2535–2541.
- [21] MA L G, HUANG Y, YANG J L, et al. Control of the inner stresses in ceramic green bodies formed by gelcasting[J]. *Ceram Int*, 2006, 32(2): 93–98.
- [22] 金晓, 蔡锴, 刘炜, 等. 单体含量对凝胶注模工艺固化时内应力及坯体性能的影响[J]. *硅酸盐学报*, 2011, 39(5): 794–798.
- JIN Xiao, CAI Kai, LIU Wei, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2011, 39(5): 794–798.
- [23] SHEN L Y, LIU M J, LIU X Z, et al. Investigation of the influencing factors on surface exfoliation on $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ green bodies prepared by gelcasting[J]. *Mater Sci Eng A*, 2007, 464(1–2): 63–67.
- [24] 陈大明. 先进陶瓷材料的注凝技术与应用[M]. 北京: 国防工业出版社, 2011: 48–55.
- CHEN Daming. *Gel casting technology and application of advanced ceramic materials*[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2011: 48–55.
- [25] PENG X, SHIMAI S, SUN Y, et al. Correlation between microstructure evolution and drying behavior of gelcast alumina green bodies[J]. *Ceram Int*, 2015, 41(9): 11870–11875.
- [26] XU W Q, WANG J, WANG Y, et al. Differential densification in Ho: Y_2O_3 transparent ceramics[J]. *Ceram Int*, 2023, 49(23): 39384–39390.
- [27] HARRIS D C, CAMBREA L R, JOHNSON L F, et al. Properties of an infrared-transparent $\text{MgO: Y}_2\text{O}_3$ nanocomposite[J]. *J Am Ceram Soc*, 2013, 96(12): 3828–3835.
- [28] ZHAO X M, FANG Q L, XIA C J, et al. Evaluation of pore scattering in transparent ceramics: A simplified model for nanometric spherical pores[J]. *J Am Ceram Soc*, 2023, 106(1): 527–537.

Influence of Gelation Rate on Microstructure of Green Bodies and Preparation of Y_2O_3 Transparent Ceramics

YANG Liang¹, LI Xiaodong¹, MU Haojie¹, SHI Shujun², XU Weifu², SUN Xudong¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Northeastern University, Key Laboratory of Material Anisotropy and Texture, Ministry of Education, Northeastern University, Shenyang 110819, Guangdong, China; 2. Shenzhen DEM Technology Co., Ltd. Shenzhen 518038, Guangdong, China)

Extended Abstract

Introduction Y_2O_3 transparent ceramics are increasingly demanded in advanced technological applications, particularly in

high-power laser systems, infrared optical windows, and semiconductor devices. These applications require materials that maintain both exceptional optical transmittance (*i.e.*, >80% at 1064 nm) and mechanical strength (*i.e.*, flexural strength >200 MPa), even when fabricated into complex geometries. Gel casting offers a promising route for producing large-scale, complex-shaped Y_2O_3 components. However, process-induced defects such as delamination, microcracks, and density gradients often compromise the microstructural integrity of green bodies, leading to a reduced performance in the ceramics. These defects primarily stem from excessive internal stresses generated during gelation, thus highlighting a need for precise control over gelation kinetics. This study was to investigate the synergistic effects of catalyst concentration and reaction temperature on the microstructural homogeneity of Y_2O_3 green bodies. The highly uniform green bodies were obtained *via* optimizing the parameters, thus enabling the fabrication of Y_2O_3 transparent ceramics with a high optical performance through vacuum sintering.

Methods A certain amount of commercial Y_2O_3 powder was mixed with ethanol as a dispersion medium. The slurry was ground in a ball mill with ZrO_2 beads of 2 mm in diameter for 8 h. Ammoniumpolymethacrylate (A40) was added as a dispersant, concentrated H_2SO_4 as an additive and $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ as a sintering aid. The ground slurry was placed in an oven to dry at 120 °C for 6 h. After drying, the powder was sifted through a 200-mesh screen. The sifted powder was then calcined in air at a certain temperature for 4 h to obtain a Y_2O_3 nano-powder.

Acrylamide (AM) and N,N'-Methylenebisacrylamide (MBAM) were dissolved in deionized water to prepare a 15% AM aqueous solution in a mass ratio of AM to MBAM of 88:10. After the organic compounds were completely dissolved, 5 mm ZrO_2 beads were added in a mass ratio of ball-to-powder of 5:2. Tetramethylammonium Hydroxide (TMAH), ammonium citrate (TAC), A40, and Y_2O_3 powder were then added sequentially to prepare Y_2O_3 slurry with a solid content of 50%. The suspension was ground at 170 r/min for 6 h, then degassed under a vacuum of 1×10^{-1} Pa for 30 min. Catalyst and initiator were added sequentially, and followed *via* degassing the slurry again under a vacuum of 1×10^{-1} Pa for 3 min. Finally, the well-mixed slurry was poured into polytetrafluoroethylene or silicone molds heated at different temperatures (*i.e.*, 25, 40, 60, and 80 °C). The obtained green bodies were dried in air.

Results and discussion The gelation rate is evaluated *via* monitoring temperature variations during the process. The results show that increasing catalyst content accelerates gelation, but exceeding 0.08% causes a rapid reaction, leading to a green body cracking. The SEM images reveal a stratified microstructure, with a dense surface layer and a porous interior. The dense layer thickness decreases as catalyst content increases. Elevated reaction temperature also enhances gelation rate, and, stratification disappears at 60 °C, yielding uniformly porous structures.

The infrared spectra of green bodies (*i.e.*, 0.02% catalyst, 25 °C) indicate an incomplete AM polymerization on the surface, while a well-developed PAM network in the interior impeded particle movement during drying. This structural disparity results in a dense surface and porous interior.

Pre-sintered green bodies exhibit heterogeneous microstructures that persist during densification. Higher catalyst content and temperature reduce the surface dense layer thickness and internal porosity.

The final vacuum-sintered samples further demonstrate that lower gelation reaction temperatures correspond to thicker surface dense layers under identical vacuum sintering temperatures, significantly hindering the expulsion of internal pores in the ceramics. This results in the center of the ceramic exhibiting an opaque condition.

Conclusions Y_2O_3 transparent ceramics with excellent properties were prepared *via* gel casting and vacuum sintering with Y_2O_3 nano-powder as a raw material. During the gel casting process, the rate of gelation significantly affected the uniformity of the green body microstructure. A complete and uniformly structured Y_2O_3 green body was obtained *via* controlling the factors influencing the gelation rate at a catalyst addition of 0.04% and a reaction temperature of 60 °C, while ensuring that the slurry met the filling requirements. After vacuum sintering at 1850 °C for 6 h, the obtained Y_2O_3 transparent ceramic (with a thickness of 2 mm) achieved a transmittance of 82% at 800 nm. This study demonstrated that during the gel casting process, the rate of gelation could affect the uniformity of the internal microstructure of the green body, and this internal microstructural non-uniformity further influence the subsequent densification process of the ceramic during sintering.

Keywords yttria; transparent ceramic; gel casting; microstructure evolution; vacuum sintering