



# 透明陶瓷的超高压制备研究进展\*

邓信睿, 刘方明, 刘银娟, 刘进, 贺端威

(四川大学原子与分子物理研究所高压科学与技术实验室, 四川 成都 610065)

**摘要:** 透明陶瓷是一种具有广阔应用前景的新一代无机非金属材料。本文介绍一种非传统的透明陶瓷制备方法——超高压烧结。相对于传统的制备方法, 超高压烧结具有烧结温度低、烧结时间短、致密度高、抑制晶粒长大等特点, 对制备纳米结构透明陶瓷具有独特的优势。着重介绍了近年来超高压烧结透明陶瓷的研究成果和进展, 包括钇铝石榴石(YAG)、镁铝尖晶石、氧化铝等常见透明陶瓷的超高压低温烧结, 以及纳米聚晶金刚石(NPD)、B-C-N、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 等超硬透明陶瓷的高温高压制备, 并对透明陶瓷的高压烧结机理进行分析和总结。

**关键词:** 透明陶瓷; 纳米陶瓷; 超高压; 烧结

**中图分类号:** O521.2; O521.3

**文献标识码:** A

所谓透明陶瓷, 就是能透过可见光的陶瓷。普通的多晶陶瓷材料, 因其各向异性, 低对称晶体结构体系的晶粒之间产生消光因素, 加之其内部杂质和气孔吸收和散射可见光, 所以一般是不透明的。透明陶瓷既具有陶瓷材料所共有的高熔点、高强度、高绝缘、耐腐蚀、耐高温等性能, 又具备良好的透光性, 相较于普通的光学材料拥有许多优势, 因此可制成多种用途的电-光、电-机军民两用器件, 在空间科学、医学、激光、红外探测、新型光源、检测、勘探等方面具有广阔的应用前景。

在传统的陶瓷制备工艺中, 气孔、晶界、杂质等很难消除和调控, 因此 20 世纪 90 年代以前透明陶瓷制备技术发展缓慢。近年来, 随着材料科学和制备技术的进步, 人们在透明陶瓷的制备、表征和应用方面取得了一系列突破。例如: 采用 Nd: YAG 激光陶瓷成功实现激光运转, 输出功率接近 10 W<sup>[1-2]</sup>;  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  透明陶瓷在国防和民用领域均得到应用<sup>[3]</sup>。透明陶瓷的制备方法最初主要采用无压(常压)烧结, 随后发展出热等静压烧结、放电等离子烧结等。这些方法各有特点, 但均存在烧结温度过高、烧结过程中晶粒长大的缺点。为了得到性能更优异的透明陶瓷, 一些陶瓷专家开始与高压研究者合作, 利用超高压(超过 1 GPa)抑制晶粒生长, 从而得到具有纳米结构的透明陶瓷, 开辟了透明陶瓷制备的新途径, 同时发现了与常压及低压烧结不同的烧结机理, 加深了对陶瓷材料的认识。

本文着重介绍近年来超高压烧结透明陶瓷的研究成果和进展, 包括钇铝石榴石  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG)、镁铝尖晶石、氧化铝等透明陶瓷的超高压制备和机理研究, 并对制备方法的优劣进行总结。

## 1 超高压制备透明陶瓷的发展历程和研究现状

世界上第一块透明陶瓷是由美国陶瓷学家 Coble<sup>[4]</sup>于 1957 年制造的氧化铝陶瓷。经过多年发展, 到目前为止人们已成功研制出数十种透明陶瓷, 从  $\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>[4-7]</sup>、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ <sup>[8-11]</sup>、 $\text{ZrO}_2$ <sup>[12-13]</sup>、 $\text{MgO}$ <sup>[14]</sup> 等氧化物透明陶瓷, 发展到  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ <sup>[15-26]</sup>、 $\text{AlON}$ <sup>[27]</sup>、 $\text{AlN}$ <sup>[28]</sup>、 $\text{PLZT}$ <sup>[29-31]</sup> 透明光电陶瓷, YAG 透明激光陶瓷<sup>[32-34]</sup>以及  $\text{YGO}$ <sup>[35]</sup>、 $\text{GGG}$ <sup>[36]</sup>、 $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$ <sup>[37]</sup> 透明闪烁陶瓷等非氧化物透明陶瓷。透明陶瓷的制备方法也不断创新

\* 收稿日期: 2017-06-24; 修回日期: 2017-07-13

基金项目: 国家自然科学基金(51472171, 11427810)

作者简介: 邓信睿(1990—), 男, 博士研究生, 主要从事透明陶瓷的超高压制备研究. E-mail: dengrave@qq.com

通信作者: 贺端威(1969—), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事高压物理、超硬材料、大腔体静高压技术研究.

E-mail: duanweihe@scu.edu.cn

新和完善<sup>[38-40]</sup>,从最初的无压(常压/真空)烧结,发展到后来的热压烧结、放电等离子烧结等,制备出的样品在尺寸和透明度上也有明显的进步。

近年来随着纳米技术的发展,纳米陶瓷所具有的不同于传统陶瓷的独特性能<sup>[41-50]</sup>,使纳米透明陶瓷技术受到前所未有的重视和发展。然而,虽然透明陶瓷制备方法不断完善,但是从原理上看,却与传统制备方法大同小异,都是利用高温促使晶粒结合。这些方法要求烧结温度达到材料熔点的80%,超过其再结晶温度,因此对于熔点很高的陶瓷材料,烧结温度一般不低于1000℃,导致烧结过程中晶粒长大,无法得到纳米结构的多晶陶瓷。国内外越来越多的研究团队致力于发展纳米结构的透明陶瓷,并利用多种制备技术在超高压下得到了纳米透明陶瓷。2003年,日本爱媛大学的Irifune课题组<sup>[51]</sup>利用极高的温度和压力,将石墨直接转化成纳米聚晶金刚石,样品高度致密且透明,是力学性能非常优异的透明陶瓷。2006年,四川大学的卢铁城课题组<sup>[52]</sup>与四川大学高压科学与技术实验室合作,首次利用超高压在2~5GPa、500~700℃条件下制备出具有纳米微结构的MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>透明陶瓷。2007年,波兰的Hreniak等<sup>[53-55]</sup>报道了利用超高压低温技术在8GPa、450℃条件下保温保压1min制备出直径为4mm的纳米结构YAG透明陶瓷,研究了其结构、红外和拉曼光谱性质,并制备和探讨了稀土离子掺杂的Nd<sup>3+</sup>:YAG、Re<sup>3+</sup>:YAG、Ce<sup>3+</sup>:YAG和Yb<sup>3+</sup>:YAG纳米透明陶瓷的发光性能。2010年,四川大学高压科学与技术实验室与四川大学卢铁城课题组<sup>[15]</sup>再次合作,利用超高压烧结方法成功制备出MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>纳米晶透明陶瓷,并首次提出纳米结构透明陶瓷的高压烧结机理;并在2011年和2012年,通过超高压方法成功制备出羟基磷灰石纳米透明陶瓷<sup>[56]</sup>和YAG纳米透明陶瓷<sup>[57]</sup>,发现多种氧化物陶瓷粉体在压力为5GPa左右、温度达到熔点的1/3时即可烧结成透明块体。2013年,日本爱媛大学的Irifune课题组<sup>[58]</sup>采用超高压方法在7.7GPa、800℃条件下得到了纳米透明氧化铝陶瓷;2016年他们利用超高压技术从非晶直接合成出纳米结构的钙铝石榴石透明陶瓷<sup>[59]</sup>;随后在15.6GPa、1600~1800℃条件下成功地将α-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>转化为c-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>透明陶瓷<sup>[60]</sup>。

在利用超高压制备多种纳米透明陶瓷的同时,超高压对透明陶瓷烧结机制的影响成为一个值得关注的问题。2013年,Liu等<sup>[61]</sup>对超高压下陶瓷的塑性变形机理进行了系统研究,发现利用超高压烧结陶瓷时,压力使氧化铝陶瓷晶粒产生不同于金属的塑性形变,排除气孔并促进晶粒间的键合,使样品高度致密且透明;同年,Wollmershauser等<sup>[62]</sup>对MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>透明陶瓷进行了冷压实验,结果表明在超高压烧结透明陶瓷过程中压力在一定程度上可以取代温度的作用。

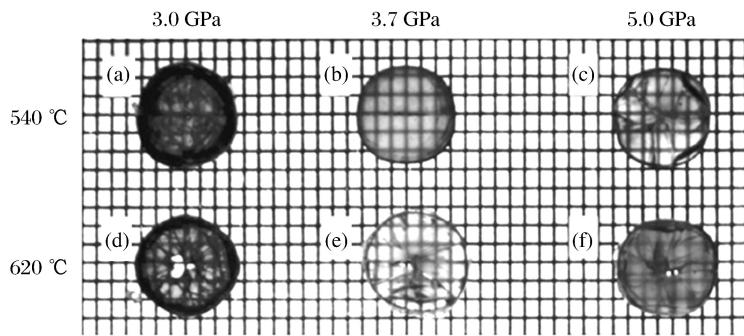
## 2 高压低温烧结透明陶瓷

目前,利用超高压制备透明陶瓷的最常见方法是将高纯粉末原料在超高压(超过1GPa)下直接烧结成块状陶瓷。由于超高压环境可以抑制晶粒生长,降低烧结温度,因此如果初始材料为纳米粉末,就能得到纳米结构的透明陶瓷。这种方法的优点在于烧结时间短、烧结温度低、晶粒大小可控,并且所得样品高度致密,透光性能优异,是一种很有应用潜力的制备手段。

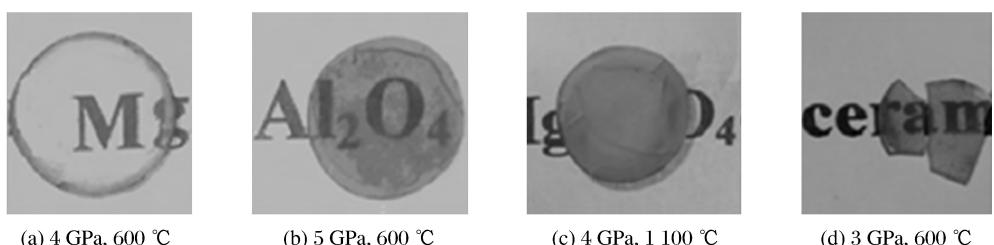
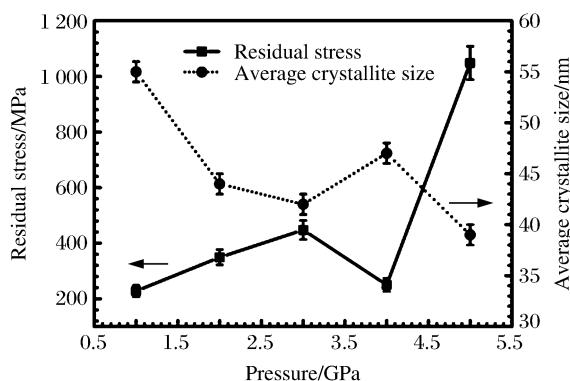
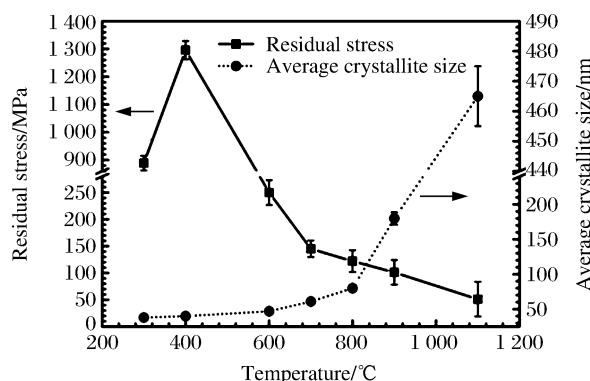
### 2.1 纳米MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>透明陶瓷的超高压烧结

镁铝尖晶石(MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)单晶在紫外约5μm波段有很高的透过率,但是制备大尺寸单晶的成本很高,因而限制了其应用范围,于是人们考虑用MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>透明陶瓷代替。尖晶石为立方结构,具有各向同性,不会产生双折射以及非立方结构材料固有的散射,因而具有较高的理论透过率。MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>透明陶瓷为多晶材料,具备加工可控性,故在窗口材料、导弹球罩,以及高温、高压或强辐照下工作的照相机镜头等领域有着良好的应用前景<sup>[63]</sup>;此外,MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>透明陶瓷还具有良好的物理性能、机械性能、抗辐照、耐腐蚀和良好的电绝缘性能,是很好的军用和民用材料<sup>[64]</sup>。

近年来,国内外已有大量关于MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>透明陶瓷的研究报道,但是关于其超高压研究却寥寥无几,直到2006年四川大学Lu等<sup>[52]</sup>首次实现纳米结构MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>透明陶瓷的超高压烧结。图1所示为Lu等<sup>[52]</sup>在不同温度及压力条件下烧结的MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>样品的光学图像。可以看出,超高压烧结样品存在严重的开裂问题,并且随着压力和温度的波动,透明度受到严重影响。

图1  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  样品光学图像<sup>[52]</sup>Fig. 1 Optical images of  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  samples<sup>[52]</sup>

2010年,Zou等<sup>[15]</sup>利用大腔体静高压技术,成功制备出 $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ 纳米结构透明陶瓷,通过改进超高压烧结工艺,在4 GPa、600 °C条件下获得了高透明度且无裂纹样品,如图2所示。可见,当压力高于或低于4 GPa时,样品的透明度都会降低;当温度超过600 °C达到1100 °C时,样品甚至变得完全不透明。Zou等<sup>[15]</sup>还对不同温压条件下烧结的样品进行XRD(X-Ray Diffraction)分析,根据XRD谱计算残余应力和晶粒尺寸(见图3和图4),通过分析不同温压条件下晶粒尺寸和残余应力的变化,首次对超高压烧结纳米结构透明陶瓷机理进行详细解释:纳米材料独特的核-壳(Shell-Core)结构<sup>[65-66]</sup>使其在烧结过程中表现出独特的性质。(1)烧结温度恒定为600 °C时:若烧结压力较低(约1 GPa),则颗粒相互挤压,颗粒之间的孔洞闭合,在接触点开始出现微观/局部屈服;当压力增加到4 GPa左右时,纳米颗粒表面壳层间的微观/局部屈服演变成样品的宏观/体屈服;由于材料强度随环境压力的升高而升高,而温

图2 在不同温压条件下烧结的 $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ 陶瓷图像<sup>[15]</sup>Fig. 2 Images of sintered  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  ceramics samples at various pressures and temperatures<sup>[15]</sup>图3 在烧结温度600 °C下 $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ 陶瓷样品的晶粒尺寸及残余应力与烧结压力的关系<sup>[15]</sup>Fig. 3 Residual stress and crystallite size vs. sintering pressure at a desired temperature of 600 °C<sup>[15]</sup>图4 在烧结压力4 GPa下 $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ 陶瓷样品的晶粒尺寸及残余应力与烧结温度的关系<sup>[15]</sup>Fig. 4 Residual stress and crystallite size vs. sintering temperature under a desired loading pressure of 4 GPa<sup>[15]</sup>

度的作用则恰好相反,因此当压力更高(约5 GPa)时,需要更高的环境温度使样品内的晶粒产生塑性形变及晶界气孔闭合,同时更高的压力促使晶粒破碎,晶粒尺寸变得不均匀,样品中的残余应力增加,这些因素都可能降低陶瓷的透明度。(2)烧结压力恒定为4 GPa时:若烧结温度过低(小于300 °C),则纳米粉体素坯无法烧结成块;随着烧结温度的升高(300~500 °C),陶瓷渐渐烧结成型,应力主要集中在外表壳层处;高压烧结结束后,原来闭合的孤立孔洞/气孔可能重新变成连通的网状气孔而降低样品的透过率;当烧结温度过高(700~1100 °C)时,晶粒异常长大,更多的杂相渗透到样品中或与样品反应,从而降低其透明度。

随后 Wollmershauser 等<sup>[62]</sup>也对 MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 纳米结构透明陶瓷开展了超高压低温烧结实验研究。他们将 MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 纳米粉末在室温、5 GPa 条件下保压 20 h,最终得到的样品虽然垂直开裂,但高度致密且透明,如图 5 所示。实验表明,即使在温度很低(室温)的情况下,高压也能使 MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 晶粒在一定程度上相互结合,使 MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 陶瓷致密化。因此他们认为,在超高压制备 MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 纳米结构透明陶瓷过程中,压力起主导作用,外部加热只是加速该致密化过程,从而解释了为什么超高压烧结相比传统烧结方法能大幅降低烧结温度和烧结时间。

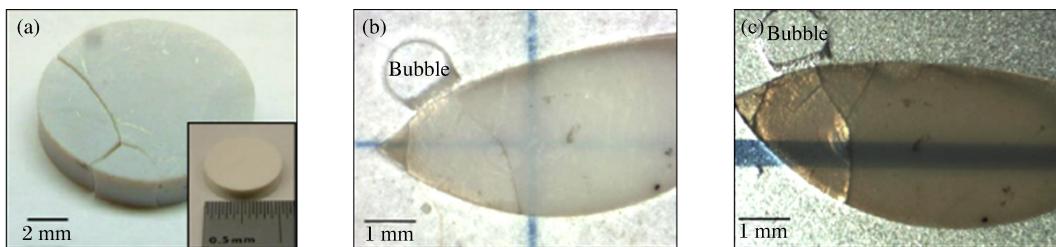


图 5 (a)超高压处理后的样品照片(插图为素坯);(b)切薄、抛光后的样品在反射光下能看见蓝十字;(c)切薄、抛光后的样品在透射光下能看见蓝线<sup>[62]</sup>

Fig. 5 (a) Image of high pressure compacted spinel after recovery from high pressure cell (The inset shows the green impact.);(b) image of blue cross-hair visible below thinned and polished spinel using reflected light; (c) image of blue line below thinned and polished spinel using transmitted light<sup>[62]</sup>

## 2.2 纳米结构 YAG 透明陶瓷的超高压烧结

YAG 属于立方晶系,熔点高达 1950 °C,对可见光和红外光有良好的透光性,并且强度和热导率高,热膨胀系数低(仅  $7.8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ),无论作为结构材料,还是功能材料,均显示出极佳的应用前景<sup>[67]</sup>;此外,YAG 还具有优良的光学性能,在光学应用领域被广泛用作激光及其他发光基质材料。掺入 Nd、Ho、Er、Cr、Tm 等稀土离子或过渡金属离子的 YAG 单晶是性能优异的激光晶体,其中掺 Nd 的 YAG (Nd:YAG)具有较高的热导率和抗光损伤阈值,并且 Nd<sup>3+</sup>取代 YAG 中的 Y<sup>3+</sup>时无需电荷补偿即可提高激光输出效率,是目前用量最多、使用最成熟的固体激光材料<sup>[68]</sup>。

早在 1995 年日本学者 Ikesue 等<sup>[69]</sup>就以高纯氧化铝和氧化钇为原料,采用高温固相反应法制备出高透明度的 Nd:YAG 透明陶瓷,测试结果表明 Nd:YAG 透明陶瓷与 Nd:YAG 单晶相似,甚至某些发光性能优于高品质单晶。2007 年 Alaniz 等<sup>[70]</sup>利用超高压低温技术在 8 GPa、450 °C 条件下保温保压 1 min 制备出直径为 4 mm 的纳米结构 YAG 透明陶瓷,图 6 显示了在 450 °C、不同压力下烧结样品的照片。2009 年 Vovk 等<sup>[71-72]</sup>采用低温高压烧结方法,在压力范围为 6.0~7.7 GPa、温度范围为 250~550 °C、保温保压时间为 30~60 s 条件下获得了直径为 6 mm 的纳米结构 YAG 透明陶瓷,平均晶粒尺寸为 38.5 nm。Lu 等<sup>[73]</sup>在压力为 7.7 GPa、不同温度条件下烧结出纳米结构 YAG 透明陶瓷,如图 7 所示。从图 6 和图 7 可以看出,到目前为止采用高压低温方法制备的 YAG 纳米透明陶瓷仍存在一定的问题,如样品尺寸较小、容易开裂等。2012 年,Liu 等<sup>[57]</sup>在国产铰链式 6×8 MN 六面顶压机上烧结出尺寸较大(直径 9 mm)且无裂纹的 YAG 纳米透明陶瓷,如图 8 和图 9 所示。

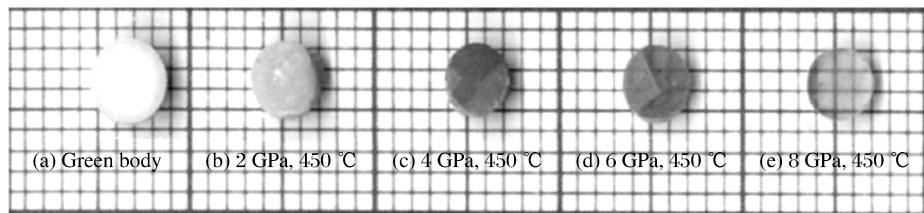


图 6 不同压力条件下烧结的 Nd:YAG 照片<sup>[70]</sup>

Fig. 6 Images of Nd:YAG sintered under different pressures<sup>[70]</sup>

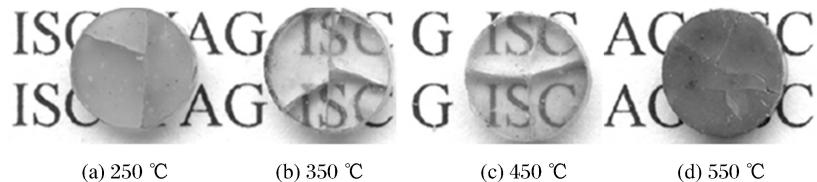


图 7 7.7 GPa、不同温度条件下烧结的 YAG 照片<sup>[73]</sup>

Fig. 7 Images of YAG sintered at 7.7 GPa and different temperatures<sup>[73]</sup>

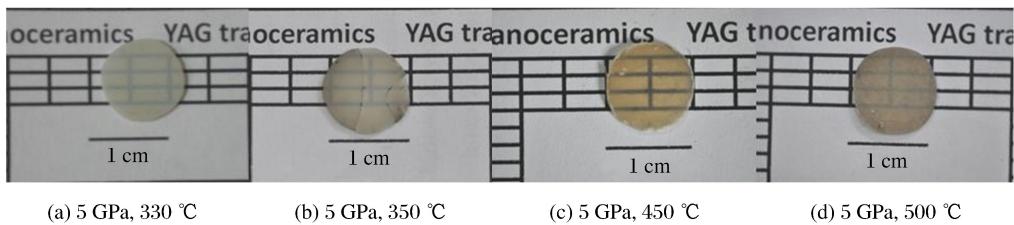


图 8 5 GPa、不同温度条件下烧结的 YAG 照片<sup>[57]</sup>

Fig. 8 Images of YAG sintered at 5 GPa and different temperatures<sup>[57]</sup>

刘科<sup>[74]</sup>在邹永涛等工作的基础上,对超高压烧结 YAG 纳米透明陶瓷机理进行了详细解释,并设计了一个简单模型以描述晶粒在高压下的烧结过程,如图 10 所示。当压力较小(小于 2 GPa)时,坯体的致密度较低,多晶样品的晶粒之间为点接触(见图 10(a)),晶粒间存在大量气孔,对可见光起散射作用,所以烧结样品不透明;随着压力的增加(2~3 GPa),颗粒间的距离缩短(见图 10(b)),晶粒间的接触面积明显增大,晶粒开始发生弹性形变;当压力增加到 3 GPa 时,晶粒发生塑性形变(见图 10(c));当压力继续增至 5 GPa 时,晶粒间因塑性变形而紧密结合在一起,达到致密化(见图 10(d)),此时样品由于排除了气孔,透明度明显提高。

在上述解释中,刘科认为超高压下陶瓷材料内部晶粒相互挤压发生形变并排除气孔是透明陶瓷在高压下短时间内变得致密、透明的主要原因。关于陶瓷材料塑性形变与透明度关系的详细介绍见 2.3 节。

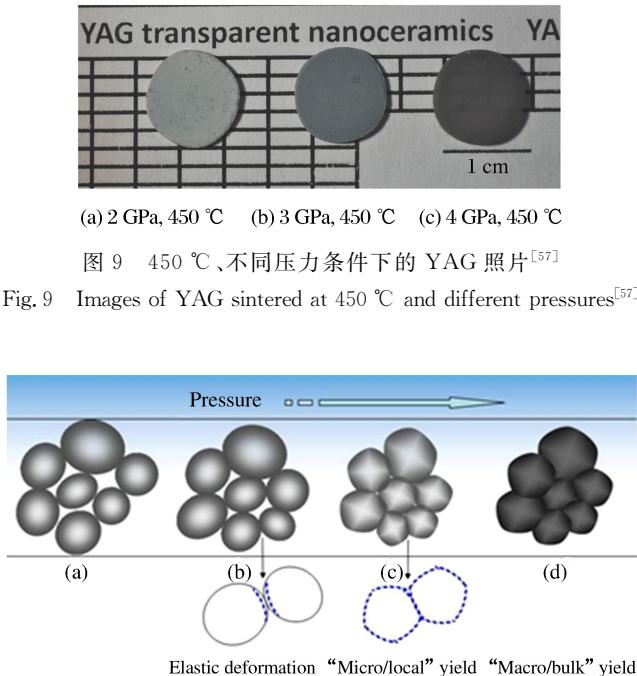


图 10 高压作用下晶粒形状随压力的变化<sup>[74]</sup>

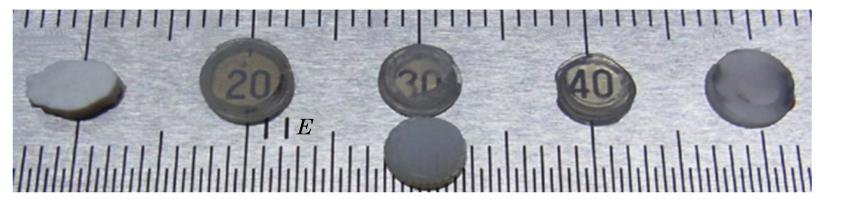
Fig. 10 Transformation of grain shape under high pressures<sup>[74]</sup>

### 2.3 氧化铝透明陶瓷的超高压烧结

氧化铝陶瓷是生活中最常见的氧化物陶瓷,具有一系列优良性能,广泛应用于电子、化工、机械、建筑、医学等高科技领域<sup>[75-76]</sup>。如果将氧化铝陶瓷烧结得致密且具有良好的透光性,还能应用于节能灯具、透明装甲等民用和国防领域,是一种性能优异的透明陶瓷。

目前,低压(小于1 GPa)制备透明氧化铝陶瓷的方法有很多种,包括:超高温烧结<sup>[77]</sup>、真空无压烧结<sup>[78]</sup>、微波烧结<sup>[79]</sup>、热等静压烧结<sup>[80-81]</sup>、晶粒定向烧结<sup>[82]</sup>、放电等离子烧结<sup>[83-84]</sup>等。这些方法均采用晶粒尺寸为亚微米的氧化铝粉末作为初始材料,在较高的烧结温度(超过1000 °C)下通过添加MgO等物质抑制烧结过程中的晶粒长大,从而减少气孔,提高样品致密度,由此制备出高透明度的氧化铝陶瓷样品。然而,传统低压烧结方法的烧结温度过高,无论采取何种手段都无法完全控制晶粒长大,所以均不能成功制备出纳米结构的氧化铝透明陶瓷。

2013年日本爱媛大学的Irifune课题组<sup>[58]</sup>利用超高压方法,在7.7 GPa、800 °C条件下将平均晶粒尺寸为0.1 μm的α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末烧结成高透明度的氧化铝陶瓷(见图11),其平均晶粒尺寸约150 nm,并且具有优良的力学性能(维氏硬度25.5 GPa,断裂韧性2.9 MPa·m<sup>1/2</sup>)。同年,Liu等<sup>[61]</sup>也利用微米球形氧化铝粉末,在5.5 GPa、900 °C条件下制得透明氧化铝陶瓷样品,如图12所示。氧化铝陶瓷是典型的离子晶体,其化学键的价电子呈局域化分布,且离子键的键能高;金属材料的价电子呈非局域化分布,所以金属键在断裂后很容易与自由运动的电子重新成键,在室温下发生各种形状的塑性变形。氧化铝陶瓷在常温下几乎没有塑性,其变形表现为脆性断裂,只有在高温下才发生塑性变形<sup>[85-88]</sup>。而Liu等<sup>[61]</sup>通过实验发现:压力能够大大降低陶瓷发生塑性变形所需的温度;如图12(a)所示,在5.5 GPa、600 °C时,氧化铝陶瓷已经开始发生塑性形变。



(a) 400 °C, 180 min (b) 600 °C, 60 min (c) 700 °C, 60 min (d) 800 °C, 30 min (e) 1000 °C, 10 min

图11 7.7 GPa、不同温度条件下烧结的氧化铝陶瓷照片<sup>[58]</sup>

Fig. 11 Images of alumina ceramic sintered at 7.7 GPa and different temperatures<sup>[58]</sup>

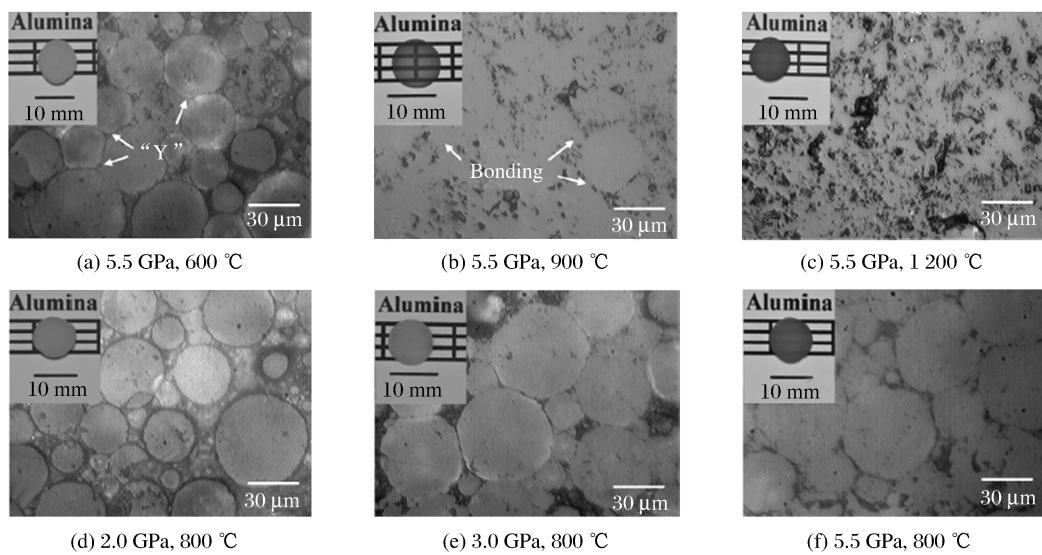


图12 不同温度和压力条件下烧结的氧化铝陶瓷金相显微图像及光学图像<sup>[61]</sup>

Fig. 12 Metallographic and corresponding optical images of alumina ceramic sintered at different pressures and temperatures<sup>[61]</sup>

2016年Liu等<sup>[89]</sup>将纳米和微米氧化铝粉末混合,利用超高压方法成功制备了透明度很高的氧化铝陶瓷,如图13所示。他们在球形微米氧化铝颗粒(尺寸为1~38 μm,质量分数为85%)中均匀混入高烧结活性的纳米氧化铝粉末(尺寸为80 nm,质量分数为15%),使球形颗粒在高压和较低温度下发生塑性变形而挤压纳米粉体,使之有效填充球形颗粒之间的孔隙,提高样品致密度;并且高烧结活性的纳米氧化铝可作为一种良好的“黏结剂”(球形颗粒之间的纳米晶粒处于高应力状态,在较低温度下就能将球形颗粒很好地结合起来),大幅减少球形颗粒界面处的缺陷(气孔、晶粒的异常长大),促进晶粒结合,从而达到强化晶界、提高样品透明度和硬度的效果。通过微米-纳米氧化铝混合粉末的烧结实验,进一步验证了高压能够大大降低高熔点陶瓷材料的烧结温度,促进晶粒之间的键合,从而在较低温度下提高烧结样品的性能。

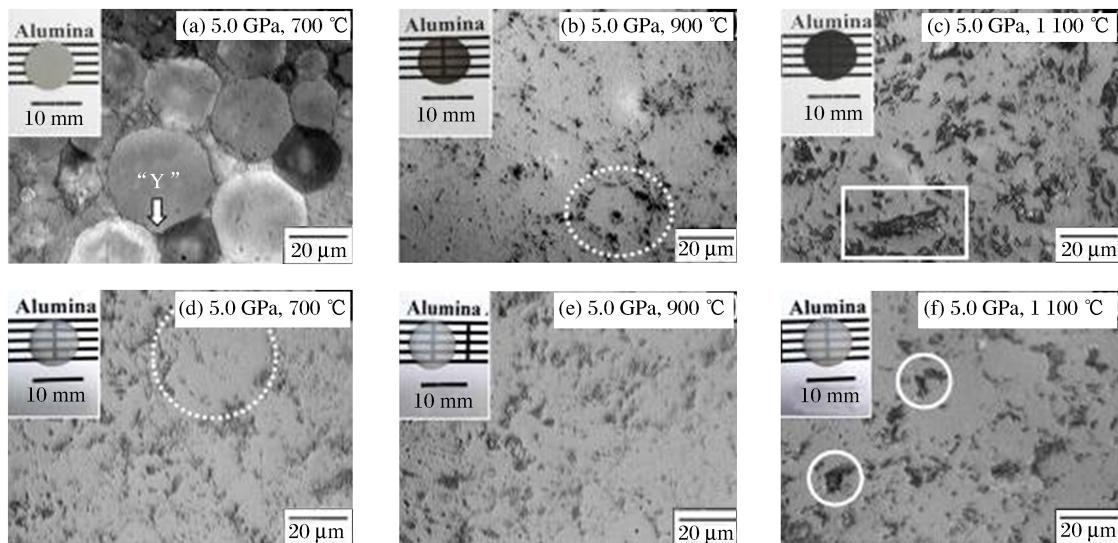


图13 在5.0 GPa、不同温度下烧结的氧化铝陶瓷样品金相显微图像及光学图像(样品厚度为0.6 mm;(a)、(b)、(c)为纯微米球形粉体烧结样品,(d)、(e)、(f)为混合粉体烧结样品;(a)和(d)的烧结条件为5.0 GPa、700 °C;(b)和(e)的烧结条件为5.0 GPa、900 °C;(c)和(f)的烧结条件为5.0 GPa、1100 °C)<sup>[89]</sup>

Fig. 13 Metallographic and corresponding optical images of alumina ceramic sintered at 5.0 GPa and various temperatures (The sample thickness is 0.6 mm;(a),(b) and (c) are samples sintered with pure spherical powder, and (d),(e) and (f) are samples sintered with mixed powder;(a) and (d) are samples sintered at 5.0 GPa and 700 °C, (b) and (e) are samples sintered at 5.0 GPa and 900 °C;(c) and (f) are samples sintered at 5.0 GPa and 1100 °C.)<sup>[89]</sup>

### 3 高压高温制备透明陶瓷

烧结是制备透明陶瓷最关键的环节。所谓烧结,是指成型后的陶瓷坯体在一定的温度和压力条件下通过坯体颗粒黏结、物质传递、体积收缩、气孔排除等过程形成一定的几何形状,并获得一定程度的密度、强度以及其他物理性能提升的过程<sup>[74]</sup>。通常意义上的烧结并不会使样品的化学组分或物质结构发生变化。对于透明陶瓷的超高压烧结而言,大多选用两步法:先制备出纯相粉末,再将粉末烧结成型,在此过程中不发生化学反应(不产生新物质),即纯相烧结,如2.1节和2.2节介绍的MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>纳米透明陶瓷和YAG纳米透明陶瓷均通过纯相烧结得到。然而,纯相烧结并不是超高压制备透明陶瓷(甚至纳米透明陶瓷)的唯一手段,下面介绍一些高温高压合成透明陶瓷的研究成果。

#### 3.1 石墨在高温高压下转化成纳米聚晶金刚石

金刚石作为已知的硬度最高的物质,其多晶材料也属于陶瓷。金刚石拥有多种优异性能,例如高热导率(33.2 W/(cm·K))、高熔点(约4 000 °C)、高体弹模量(442 GPa)、高硬度(70~100 GPa)等<sup>[90-108]</sup>,被广泛应用于各种领域。金刚石单晶的尺寸小,具有各向异性,所以工业上常用多晶金刚石,即金刚石

陶瓷。金刚石陶瓷与人们熟知的钻石虽然是同一种物质,但是工业上常用的金刚石陶瓷却远不如宝石级钻石那么闪亮。这既是因为人们对金刚石力学性能的要求远高于其他,也是因为目前的制备工艺很难制造出透明的金刚石陶瓷。

2003年日本的Irifune等<sup>[51]</sup>合成了纳米结构的金刚石透明陶瓷,如图14所示。与纯相烧结不同,他们将石墨作为初始材料,在12~25 GPa、2300~2500℃条件下直接合成出直径为1 mm、厚度约0.3 mm的金刚石,因为晶粒尺寸只有10~50 nm,所以称之为纳米聚晶金刚石(Nano-Poly-crystalline Diamond,NPD)。这种NPD的物相单一,结构均匀,晶粒尺寸为10~50 nm,不仅具备高致密度、高硬度和高热稳定性,而且具有很高的断裂韧性、各向同性和耐磨性,并可加工成各种形状<sup>[109-110]</sup>。

2013年许超<sup>[111]</sup>采用高能球磨的石墨和结晶度良好的石墨作为碳源,利用自行研制的基于国产铰链式六面顶压机的二级增压装置,在国内首次合成出NPD块体材料,并在16 GPa、2500℃的条件下成功合成出透明的NPD(见图15),同时系统研究了NPD合成的热动力学过程。

相关研究小组<sup>[112-113]</sup>也对石墨及无定形碳在高温超高压条件下直接转变成NPD的机理进行了探讨。Irifune等<sup>[112]</sup>通过实验发现,晶化程度很好的石墨转变为NPD时的微结构存在两种形态:一种是金刚石层状堆叠结构,另一种是金刚石颗粒粒度均一化结构。他们认为:在极端温压条件下,石墨通过两步马氏体相变转变成层状堆叠的金刚石结构,通过扩散—成核—长大过程形成NPD的均匀细粒度结构(在此期间伴随着石墨化学键断裂以及大量碳原子重排等)。

利用高温高压将石墨转化为NPD必须同时满足热力学和动力学两方面条件,这与高压低温烧结透明陶瓷机理完全不同,意味着想要制备纳米透明陶瓷,不止纯相烧结这一种方法。

### 3.2 高温高压合成纳米透明陶瓷机理研究

在超高压高温条件下烧结的材料往往更致密,并且具有一些独特的性质。2015年,Wang等<sup>[114]</sup>在20 GPa、2500 K条件下烧结出金刚石-立方氮化硼复合材料(见图16),性能测试显示它兼具金刚石和立方氮化硼的优点,是一种更加优秀的切削材料。实际上,在高温高压下烧结多晶材料,不仅要考虑晶粒变化,还要考虑材料是否发生相变,例如氮化硅( $\text{Si}_3\text{N}_4$ )陶瓷在高压下从六方相转化为立方相。

$\text{Si}_3\text{N}_4$ 陶瓷是一种优异的高温工程材料,具有高强度、低密度、耐高温等特点,在工业上广泛应用于往复式发动机、滚珠轴承和刀具<sup>[115]</sup>。常见的 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 陶瓷有 $\alpha$ 相和 $\beta$ 相两种六方相,后者的合成温度比前者高;而立方相 $\text{Si}_3\text{N}_4$ (c- $\text{Si}_3\text{N}_4$ )陶瓷则是尖晶石结构的高压相,合成压力超过13 GPa,被预测为新的超硬材料<sup>[116-117]</sup>。2012年Wang等<sup>[118]</sup>将石墨和六方 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 粉末混合,在18 GPa、2000℃条件下得到了纳米结构的金刚石-立方氮化硅复合材料(见图17),其维氏硬度为41~42 GPa,明显高于纯相c- $\text{Si}_3\text{N}_4$ 陶瓷硬度(约31 GPa)。2017年Irifune等<sup>[60]</sup>



图14 NPD的光学图像<sup>[51]</sup>

Fig. 14 Optical image of synthesized NPD<sup>[51]</sup>

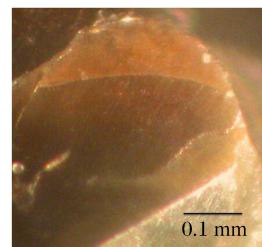


图15 NPD的光学照片<sup>[111]</sup>

Fig. 15 Optical image of NPD<sup>[111]</sup>

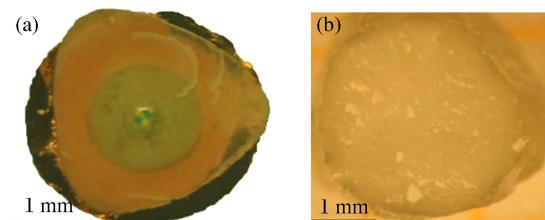


图16 在20 GPa、2500 K条件下合成的金刚石-cBN复合材料<sup>[114]</sup>

Fig. 16 Image of diamond-cBN alloy synthesized at 20 GPa, 2500 K<sup>[114]</sup>

在 15.6 GPa、1 800 °C 条件下将  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  转化为  $c\text{-Si}_3\text{N}_4$  纳米透明陶瓷(如图 18 所示),研究发现:在 15.6 GPa、1 600 °C 条件下合成的  $c\text{-Si}_3\text{N}_4$  陶瓷中仍含有  $\alpha$  相和  $\beta$  相,样品并不致密,因而不透明;直到 1 700 °C,在样品中仅存立方相的情况下,才开始变得透明。



图 17 在 18 GPa、2 000 °C 条件下合成的  
纳米金刚石-立方氮化硅复合材料<sup>[118]</sup>

Fig. 17 Nanocrystalline diamond+c-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composites  
synthesized at 18 GPa and 2 000 °C<sup>[118]</sup>

图 18 在 15.6 GPa、1 800 °C 条件下合成的  
 $c\text{-Si}_3\text{N}_4$  纳米透明陶瓷<sup>[60]</sup>

Fig. 18 Nanocrystalline form of  $c\text{-Si}_3\text{N}_4$   
synthesized at 15.6 GPa and 1 800 °C<sup>[60]</sup>

目前来看, $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  在高温高压下直接转变成  $c\text{-Si}_3\text{N}_4$  纳米透明陶瓷现象与石墨转化成 NPD 有相同之处:(1)都是利用高温超高压极端条件将物质的非立方相转变成立方相;(2)最终得到的样品都是纳米结构。虽然从表面上看利用高温高压将六方  $\text{Si}_3\text{N}_4$  转化为  $c\text{-Si}_3\text{N}_4$  与石墨转化成 NPD 的机理相似,但是并没有更有力的证据证明两者的烧结机理相同。

2016 年,Irifune 等<sup>[59]</sup>在 15 GPa、1 400 °C 条件下由非晶直接合成出纳米结构的钙铝石榴石透明陶瓷(如图 19 所示),并对非晶在高温高压下转化为纳米晶的机理进行了解释。当压力恒定为 15 GPa 时:如果温度刚好超过玻璃相转化温度(1 150 °C),则成核非常缓慢,只有少量晶粒产生,晶体生长时很容易形成大晶粒;随着温度的升高(1 300~1 500 °C),成核速度快速提升,导致大量石榴石晶体瞬时形成,但是无水和高压条件会抑制晶粒生长,使生长速度变缓,晶粒尺寸维持在很小的状态,从而得到纳米多晶陶瓷;如果温度再高些(1 600 °C),则晶体生长速度将急剧加快,此时高压已无法抑制晶粒长大,最终样品的晶粒尺寸将超过 200 nm。也就是说,只有在某个特定的温压区间内(成核速度快,但晶体生长被抑

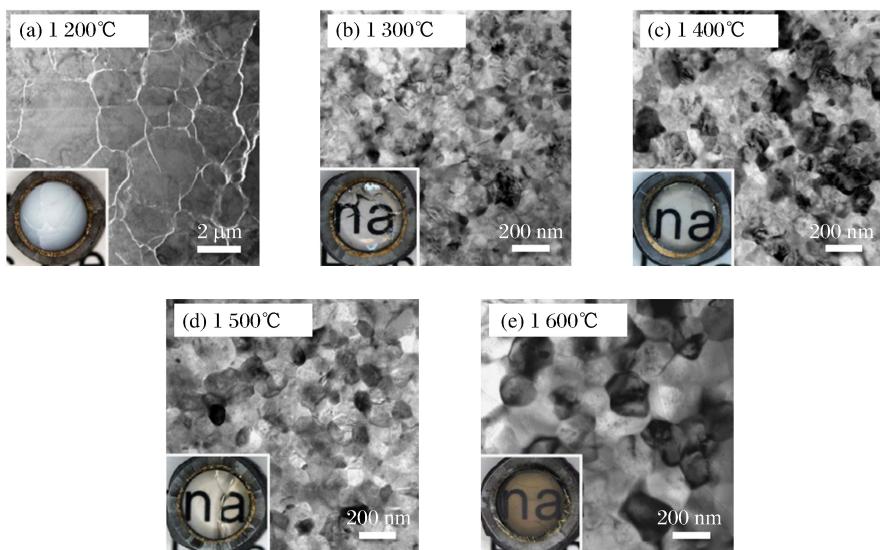


图 19 在 15 GPa、不同温度条件下合成的钙铝石榴石纳米透明陶瓷的透射电镜和光学图像<sup>[59]</sup>

Fig. 19 Transmission electron microscope and optical microscope images of polycrystalline grossular samples synthesized at 15 GPa and different temperatures<sup>[59]</sup>

制),才能利用非晶直接转化为纳米多晶材料。该解释与石墨转化成 NPD 的原理类似:在超高压极端条件下,石墨化学键断裂以及大量碳原子重排使碳原子扩散后重新成核、生长,而晶粒在生长过程中受到压力抑制,导致最终的金刚石为均匀细粒度的纳米聚晶<sup>[112-113]</sup>。

从目前看来,无论初始材料是非晶还是其他相,想要在高温超高压极端条件下制备出纳米结构的透明陶瓷,需要样品在烧结过程中重新成核、结晶,然后将温度和压力控制在一个合适的区间,使晶粒长大得到控制。

## 4 总结与展望

在透明陶瓷领域,超高压作为一种新兴的制备手段,有着烧结时间短、烧结温度低、样品致密度高、可抑制晶粒长大等独特优势,具有很高的应用潜力。随着超高压在陶瓷制备领域的逐步应用,人们对陶瓷超高压烧结机理的研究不断深入。在超高压低温烧结透明陶瓷方面,提出了一种与金属不同的陶瓷塑性形变观点,对纯相烧结透明陶瓷机理给出了合理的解释;在高温高压合成透明陶瓷方面,提出了“重新成核—晶粒生长—高压抑制”的观点,对“不同相转化纳米透明陶瓷”制备方法具有重要的指导意义。

尽管近年来超高压制备透明陶瓷方法取得了长足进步,但是依然存在一些难以解决的技术瓶颈。

### (1) 样品尺寸太小

随着我国高压科学技术的发展,国内的大腔体静高压技术越来越完善,利用超高压手段制备的样品尺寸也逐渐增大。四川大学高压科学与技术实验室通过对  $6 \times 2500\text{ t}$  铰链式六面顶压机进行自主设计与改造,于 2014 年设计出压力发生效率高、样品腔达到厘米级的组装,利用该组装合成出样品尺寸达厘米级的 NPD 块体材料,有力推动了国内大腔体静高压技术向国际顶尖水平靠拢。然而尽管如此,厘米级尺寸对于大部分透明陶瓷而言仍然太小,一些成熟的陶瓷企业能制备出直径超过 1 m 的透明陶瓷,而透明陶瓷作为极具潜力的窗口材料,只有大尺寸产品才具备较高的军用和民用价值。

### (2) 样品开裂

受超高压技术的限制,在高压烧结实验中很难实现理想的静水压环境,并且陶瓷材料本身的脆性也使超高压制备的透明陶瓷面临开裂问题。如果是小尺寸样品,可以通过改进烧结工艺适当减少裂纹;若要获得尺寸较大(直径超过 2 cm)的样品,在超高压烧结过程中不可避免地会遇到压力梯度和温度梯度问题,像透明陶瓷这样对烧结环境极其敏感的材料,很难在压力和温度不均匀的情况下得到合格样品。

总的来说,即使面临着样品尺寸小、容易开裂的问题,超高压制备透明陶瓷仍然是一种值得尝试的新途径。相信随着高压科学技术的进步和发展,透明陶瓷将成为继超硬材料后另一种被高压领域研究者所青睐的材料。解决超高压烧结中存在的问题,探索陶瓷在超高压下各种现象背后的机理是今后的主要研究方向。

感谢西南技术物理研究所谢修敏和四川大学物理学院黄章益博士的讨论!

## 参考文献:

- [1] 潘裕柏,徐军,吴玉松,等. Nd:YAG 透明陶瓷的制备与激光输出 [J]. 无机材料学报,2006,21(5):1278-1280.  
PAN Y B,XU J,WU Y S,et al. Fabrication and laser output of Nd:YAG transparent ceramic [J]. Journal of Inorganic Materials,2006,21(5):1278-1280.
- [2] 吴玉松,潘裕柏,李江,等. Yb:YAG 透明陶瓷的制备和激光输出 [J]. 无机材料学报,2007,22(6):1086-1088.  
WU Y S,PAN Y B,LI J,et al. Fabrication and laser output of transparent Yb:YAG ceramic [J]. Journal of Inorganic Materials,2007,22(6):1086-1088.
- [3] 雷牧云,黄存新,闻芳,等. 透明尖晶石陶瓷的研究进展 [J]. 人工晶体学报,2007,36(2):319-322.  
LEI M Y,HUANG C X,WEN F,et al. Development of transparent ceramic spinel [J]. Journal of Synthetic Crystals,2007,36(2):319-322.

- [4] COBLE R L. Preparation of transparent ceramic  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [J]. American Ceramic Society Bulletin, 1959, 38(10): 507-510.
- [5] KRELL A, KLIMKE J, HUTZLER T. Advanced spinel and sub- $\mu\text{m}$   $\text{Al}_2\text{O}_3$  for transparent armour applications [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2009, 29(2): 275-281.
- [6] DANG K Q, TAKEI S, KAWAHARA M, et al. Pulsed electric current sintering of transparent Cr-doped  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [J]. Ceramics International, 2011, 37(3): 957-963.
- [7] KIM B N, HIRAGA K, MORITA K, et al. Spark plasma sintering of transparent alumina [J]. Scripta Materialia, 2007, 57(7): 607-610.
- [8] LI W, ZHOU S, LIU N, et al. Effect of additives on optical characteristic of thulium doped yttria transparent ceramics [J]. Optical Materials, 2010, 32(9): 971-974.
- [9] HE M S, LI J B, LIN H, et al. Fabrication of transparent polycrystalline yttria ceramics by combination of SPS and HIP [J]. Journal of Rare Earths, 2006, 24(1): 222-224.
- [10] ZHANG J, AN L, LIU M, et al. Sintering of  $\text{Yb}^{3+} : \text{Y}_2\text{O}_3$  transparent ceramics in hydrogen atmosphere [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2009, 29(2): 305-309.
- [11] JIN L, ZHOU G, SHIMAI S, et al.  $\text{ZrO}_2$ -doped  $\text{Y}_2\text{O}_3$  transparent ceramics via slip casting and vacuum sintering [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2010, 30(10): 2139-2143.
- [12] YAMASHITA I, TSUKUMA K. Light scattering by residual pores in transparent zirconia ceramics [J]. Journal of the Ceramic Society of Japan, 2011, 119(1386): 133-135.
- [13] PEUCHERT U, OKANO Y, MENKE Y, et al. Transparent cubic- $\text{ZrO}_2$  ceramics for application as optical lenses [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2009, 29(2): 283-291.
- [14] ITATANI K, TSUJIMOTO T, KISHIMOTO A. Thermal and optical properties of transparent magnesium oxide ceramics fabricated by post hot-isostatic pressing [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2006, 26(4): 639-645.
- [15] ZOU Y T, HE D W, WEI X K, et al. Nanosintering mechanism of  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  transparent ceramics under high pressure [J]. Materials Chemistry and Physics, 2010, 123(2): 529-533.
- [16] WANG C, ZHAO Z. Transparent  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  ceramic produced by spark plasma sintering [J]. Scripta Materialia, 2009, 61(2): 193-196.
- [17] DERICIOGLU A F, KAGAWA Y. Effect of grain boundary microcracking on the light transmittance of sintered transparent  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2003, 23(6): 951-959.
- [18] MORITA K, KIM B N, HIRAGA K, et al. Fabrication of transparent  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  spinel polycrystal by spark plasma sintering processing [J]. Scripta Materialia, 2008, 58(12): 1114-1117.
- [19] CHEN Q Y, MENG C M, LU T C, et al. Enhancement of sintering ability of magnesium aluminate spinel ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) ceramic nanopowders by shock compression [J]. Powder Technology, 2010, 200(1): 91-95.
- [20] MORITA K, KIM B N, YOSHIDA H, et al. Densification behavior of a fine-grained  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  spinel during spark plasma sintering (SPS) [J]. Scripta Materialia, 2010, 63(6): 565-568.
- [21] MORITA K, KIM B N, YOSHIDA H, et al. Spark-plasma-sintering condition optimization for producing transparent  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  spinel polycrystal [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2009, 92(6): 1208-1216.
- [22] MAZZONI A D, SAINZ M A, AGLIETTI E F, et al. Carbon coating and reaction on magnesia-alumina spinel [J]. Materials Chemistry and Physics, 2007, 101(1): 211-216.
- [23] ZHANG H J, JIA X L, LIU Z J, et al. The low temperature preparation of nanocrystalline  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  spinel by citrate sol-gel process [J]. Materials Letters, 2004, 58(10): 1625-1628.
- [24] LI J G, IKEGAMI T, LEE J H, et al. Synthesis of Mg-Al spinel powder via precipitation using ammonium bicarbonate as the precipitant [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2001, 21(2): 139-148.
- [25] GRANON A, GOEURIOT P, THEVENOT F. Aluminum magnesium oxynitride: a new transparent spinel ceramic [J]. Journal of the European Ceramic Society, 1995, 15(3): 249-254.
- [26] AL-SHARAB J F, COSANDEY F, SINGHAL A, et al. TEM characterization of nanostructured  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  synthesized by a direct conversion process from  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2006, 89(7): 2279-2285.
- [27] WANG Y, LU T, GONG L, et al. Light extinction by pores in AlON ceramics: the transmission properties [J].

- Journal of Physics D, 2010, 43(27): 275403.
- [28] KURAMOTO N, TANIGUCHI H. Transparent AlN ceramics [J]. Journal of Materials Science Letters, 1984, 3(6): 471-474.
- [29] YEH T S, SACKS M D. Low-temperature sintering of aluminum oxide [J]. Journal of the American Ceramic Society, 1988, 71(10): 841-844.
- [30] BIRRINGER R, GLEITER H, KLEIN H P, et al. Nanocrystalline materials an approach to a novel solid structure with gas-like disorder? [J]. Physics Letters A, 1984, 102(8): 365-369.
- [31] ZHANG L D, MO C M, WANG T, et al. Structure and bond properties of compacted and heat-treated silicon nitride particles [J]. Physica Status Solidi, 1993, 136(2): 291-300.
- [32] ZHOU J, ZHANG W, LI J, et al. Upconversion luminescence of high content Er-doped YAG transparent ceramics [J]. Ceramics International, 2010, 36(1): 193-197.
- [33] WU Y, LI J, QIU F, et al. Fabrication of transparent Yb, Cr<sub>3</sub>: YAG ceramics by a solid-state reaction method [J]. Ceramics International, 2006, 32(7): 785-788.
- [34] LUPEI V, LUPEI A, IKESUE A. Transparent polycrystalline ceramic laser materials [J]. Optical Materials, 2008, 30(11): 1781-1786.
- [35] KANG Y C, ROH H S, PARK S B. Sodium carbonate flux effects on the luminescence characteristics of  $(Y_{0.5}Gd_{0.5})_2O_3$ : Eu phosphor particles prepared by spray pyrolysis [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2001, 84(2): 447-449.
- [36] WANG G, LI X, GENG Y. Preparation of gadolinium gallium garnet polycrystalline powders for transparent ceramics [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2010, 505(1): 213-216.
- [37] GOROKHOVA E I, DEMIDENKO V A, ERON'KO S B, et al. Spectrokinetic characteristics of the emission of  $Gd_2O_2S$ -Tb (Ce) ceramics [J]. Journal of Optical Technology, 2005, 72(1): 53-57.
- [38] GAZZA G E. Hot-pressing of LiAl<sub>5</sub>O<sub>8</sub> [J]. Journal of the American Ceramic Society, 1972, 55(3): 172-173.
- [39] ROY D W, HASTERT J L, COUBROUGH L E, et al. Method for producing transparent polycrystalline body with high ultraviolet transmittance: US5244849 [P]. 1993-09-14.
- [40] BARJ M, BOCQUET J F, CHHOR K, et al. Submicronic MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> powder synthesis in supercritical ethanol [J]. Journal of Materials Science, 1992, 27(8): 2187-2192.
- [41] 戴遵明. 纳米陶瓷材料及其应用 [M]. 北京: 国防工业出版社, 2005.
- [42] 曾令可, 李秀艳. 纳米陶瓷技术 [M]. 广州: 华南理工大学出版社, 2006.
- [43] 史琳琳, 曾令可, 王慧, 等. 纳米陶瓷的性能及其应用 [C]//中国纳微粉体制备与技术应用研讨会, 2003: 288.
- [44] 施锦行. 纳米陶瓷的制备及其特性 [J]. 中国陶瓷, 1997, 33(3): 36-38.
- SHI J X. The production and characteristic of nanocrystalline ceramics [J]. China Ceramics, 1997, 33(3): 36-38.
- [45] 王世敏, 许祖勋, 傅晶. 纳米材料制备技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- [46] 高濂, 李蔚. 纳米陶瓷 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2001.
- [47] YEH T S, SACKS M D. Low-temperature sintering of aluminum oxide [J]. Journal of the American Ceramic Society, 1988, 71(10): 841-844.
- [48] BIRRINGER R, GLEITER H, KLEIN H P, et al. Nanocrystalline materials an approach to a novel solid structure with gas-like disorder? [J]. Physics Letters A, 1984, 102(8): 365-369.
- [49] ZHANG L D, MO C M, WANG T, et al. Structure and bond properties of compacted and heat-treated silicon nitride particles [J]. Physica Status Solidi, 1993, 136(2): 291-300.
- [50] 倪文. 硅钙石型硅酸钙保温材料的特点与发展趋势 [J]. 新材料产业, 2002(11): 32-35.
- [51] IRIFUNE T, KURIO A, SAKAMOTO S, et al. Materials: ultrahard polycrystalline diamond from graphite [J]. Nature, 2003, 421(6923): 599-600.
- [52] LU T C, CHANG X H, QI J Q, et al. Low-temperature high-pressure preparation of transparent nanocrystalline MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ceramics [J]. Applied Physics Letters, 2006, 88(21): 213120.
- [53] HRENIAK D, FEDYK R, BEDNARKIEWICZ A, et al. Luminescence properties of Nd: YAG nanoceramics prepared by low temperature high pressure sintering method [J]. Optical Materials, 2007, 29(10): 1244-1251.

- [54] PAZIK R, GLUCHOWSKI P, HRENIAK D, et al. Fabrication and luminescence studies of Ce: Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> transparent nanoceramic [J]. Optical Materials, 2008, 30(5): 714-718.
- [55] FEDYK R, HRENIAK D, LOJKOWSKI W, et al. Method of preparation and structural properties of transparent YAG nanoceramics [J]. Optical Materials, 2007, 29(10): 1252-1257.
- [56] TAN N, KOU Z, DING Y, et al. Novel substantial reductions in sintering temperatures for preparation of transparent hydroxyapatite bioceramics under ultrahigh pressure [J]. Scripta Materialia, 2011, 65(9): 819-822.
- [57] LIU K, HE D, WANG H, et al. High-pressure sintering mechanism of yttrium aluminum garnet (Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>) transparent nanoceramics [J]. Scripta Materialia, 2012, 66(6): 319-322.
- [58] NISHIYAMA N, TANIGUCHI T, OHFUJI H, et al. Transparent nanocrystalline bulk alumina obtained at 7.7 GPa and 800 °C [J]. Scripta Materialia, 2013, 69(5): 362-365.
- [59] IRIFUNE T, KAWAKAMI K, ARIMOTO T, et al. Pressure-induced nano-crystallization of silicate garnets from glass [J]. Nature Communications, 2016, 7: 13753.
- [60] NISHIYAMA N, ISHIKAWA R, OHFUJI H, et al. Transparent polycrystalline cubic silicon nitride [J]. Scientific Reports, 2017, 7: 44755.
- [61] LIU F M, HE D W, LIU P P, et al. Plastic deformation and sintering of alumina under high pressure [J]. Journal of Applied Physics, 2013, 114(23): 233504.
- [62] WOLLMERSHAUSER J A, FEIGELSON B N, QADRI S B, et al. Transparent nanocrystalline spinel by room temperature high-pressure compaction [J]. Scripta Materialia, 2013, 69(4): 334-337.
- [63] 施剑林, 冯涛. 无机光学透明材料: 透明陶瓷 [M]. 上海: 上海科学普及出版社, 2008.
- [64] ВЫДРИК Г А. 透明陶瓷 [M]. 陈婉华, 译. 北京: 轻工业出版社, 1987.
- [65] PALOSZ B, STEL' MAKH S, GRZANKA E, et al. High pressure X-ray diffraction studies on nanocrystalline materials [J]. Journal of Physics: Condensed Matter, 2004, 16(5): S353.
- [66] PALOSZ B, STELMAKH S, GRZANKA E, et al. Origin of macrostrains and microstrains in diamond-SiC nanocomposites based on the core-shell model [J]. Journal of Applied Physics, 2007, 102(7): 074303.
- [67] 李霞, 刘宏, 王继扬, 等. 钇铝石榴石透明激光陶瓷的研究进展 [J]. 硅酸盐学报, 2004, 32(4): 485-489.  
LI X, LIU H, WANG J Y, et al. Progress in transparent polycrystalline aluminum-yttrium garnet laser ceramic [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2004, 32(4): 485-489.
- [68] 李适民, 黄维玲. 激光器件原理与设计 [M]. 第2版. 北京: 国防工业出版社, 2005.
- [69] IKESUE A, KINOSHITA T, KAMATA K, et al. Fabrication and optical properties of high-performance polycrystalline Nd: YAG ceramics for solid-state lasers [J]. Journal of the American Ceramic Society, 1995, 78(4): 1033-1040.
- [70] ALANIZ J E, PEREZ-GUTIERREZ F G, AGUILAR G, et al. Optical properties of transparent nanocrystalline yttria stabilized zirconia [J]. Optical Materials, 2009, 32(1): 62-68.
- [71] VOVK E A, DEINEKA T G, DOROSHENKO A G, et al. Production of the Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> transparent nanostructured ceramics [J]. Journal of Superhard Materials, 2009, 31(4): 252-259.
- [72] YAVETSKIY R P, VOVK E A, DOROSHENKO A G, et al. Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> translucent nanostructured ceramics-obtaining and optical properties [J]. Ceramics International, 2011, 37(7): 2477-2484.
- [73] LU J, YAGI H, TAKAICHI K, et al. 110 W ceramic Nd<sup>3+</sup>: Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> laser [J]. Applied Physics B, 2004, 79(1): 25-28.
- [74] 刘科. YAG 纳米透明陶瓷的高压烧结机理及第一性原理物性研究 [D]. 成都: 四川大学, 2012: 36-37.  
LIU K. High-pressure sintering mechanism of Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> transparent nanoceramics and its properties from first-principles [D]. Chengdu: Sichuan University, 2012: 36-37.
- [75] 张小峰, 于国强, 姜林文. 氧化铝陶瓷的应用 [J]. 佛山陶瓷, 2010, 20(2): 38-43.
- [76] 朱志斌, 郭志军, 刘英, 等. 氧化铝陶瓷的发展与应用 [J]. 陶瓷, 2003(1): 5-8.
- [77] COBLE R L. Transparent alumina and method of preparation: US3026210 [P]. 1962-03-20.
- [78] ZHANG X, LIANG S, ZHANG P, et al. Fabrication of transparent alumina by rapid vacuum pressureless sintering technology [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2012, 95(7): 2116-2119.
- [79] CHENG J, AGRAWAL D, ZHANG Y, et al. Microwave sintering of transparent alumina [J]. Materials Letters,

- 2002,56(4):587-592.
- [80] HAYASHI K, KOBAYASHI O, TOYODA S, et al. Transmission optical properties of polycrystalline alumina with submicron grains [J]. Materials Transactions JIM, 1991, 32(11):1024-1029.
- [81] APETZ R, BRUGGEN M P B. Transparent alumina:a light-scattering Model [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2003, 86(3):480-486.
- [82] MAO X, WANG S, SHIMAI S, et al. Transparent polycrystalline alumina ceramics with orientated optical axes [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2008, 91(10):3431-3433.
- [83] KIM B N, HIRAGA K, MORITA K, et al. Spark plasma sintering of transparent alumina [J]. Scripta Materialia, 2007, 57(7):607-610.
- [84] GRASSO S, YOSHIDA H, PORWAL H, et al. Highly transparent  $\alpha$ -alumina obtained by low cost high pressure SPS [J]. Ceramics International, 2013, 39(3):3243-3248.
- [85] WACHTMAN J B, MAXWELL I H. Plastic deformation of ceramic-oxide single crystals [J]. Journal of the American Ceramic Society, 1954, 37(7):291-299.
- [86] KRONBERG M I. Dynamical flow properties of single crystals of sapphire, I [J]. Journal of the American Ceramic Society, 1962, 45(6):274-279.
- [87] YOSHIZAWA Y, SAKUMA T. Improvement of tensile ductility in high-purity alumina due to magnesia addition [J]. Acta Metallurgica et Materialia, 1992, 40(11):2943-2950.
- [88] WARSHAW S I, NORTON F H. Deformation behavior of polycrystalline aluminum oxide [J]. Journal of the American Ceramic Society, 1962, 45(10):479-486.
- [89] LIU F M, HE D W, WANG Q, et al. Bimodal transparent alumina ceramics prepared with micro/nano-particles under high pressure [J]. Scripta Materialia, 2016, 122:54-58.
- [90] MCMILLAN P F. New materials from high-pressure experiments [J]. Nature Materials, 2002, 1(1):19-25.
- [91] MCMILLAN P F. Chemistry of materials under extreme high pressure-high-temperature conditions [J]. Chemical Communications, 2003(8):919-923.
- [92] MCMILLAN P F. Chemistry at high pressure [J]. Chemical Society Reviews, 2006, 35(10):855-857.
- [93] LIU A Y, COHEN M L. Prediction of new low compressibility solids [J]. Science, 1989, 245(4920):841-843.
- [94] VEPREK S. The search for novel, superhard materials [J]. Journal of Vacuum Science & Technology A, 1999, 17(5):2401-2420.
- [95] LIU A Y, WENTZCOVITCH R M. Stability of carbon nitride solids [J]. Physical Review B, 1994, 50(14):10362.
- [96] MA H A, JIA X P, CHEN L X, et al. High-pressure pyrolysis study of  $C_3N_6H_6$ :a route to preparing bulk  $C_3N_4$  [J]. Journal of Physics: Condensed Matter, 2002, 14(44):11269.
- [97] FANG L, OHFUJI H, SHINMEI T, et al. Experimental study on the stability of graphitic  $C_3N_4$  under high pressure and high temperature [J]. Diamond and Related Materials, 2011, 20(5):819-825.
- [98] HUBERT H, DEVOURARD B, GARVIE L A J, et al. Icosahedral packing of  $B_{12}$  icosahedra in boron suboxide ( $B_6O$ ) [J]. Nature, 1998, 391(6665):376-378.
- [99] HE D W, ZHAO Y S, DAEMEN L, et al. Boron suboxide:as hard as cubic boron nitride [J]. Applied Physics Letters, 2002, 81(4):643-645.
- [100] CHEN C, HE D W, KOU Z L, et al.  $B_6O$ -based composite to rival polycrystalline cubic boron nitride [J]. Advanced Materials, 2007, 19(23):4288-4291.
- [101] SOLOZHENKO V L, KURAKEVYCH O O, ANDRAULT D, et al. Ultimate metastable solubility of boron in diamond:synthesis of superhard diamondlike  $BC_5$  [J]. Physical Review Letters, 2009, 102(1):015506.
- [102] ZININ P V, MING L C, KUDRYASHOV I, et al. Raman spectroscopy of the  $BC_3$  phase obtained under high pressure and high temperature [J]. Journal of Raman Spectroscopy, 2007, 38(10):1362-1367.
- [103] BADZIAN A R. Cubic boron nitride-diamond mixed crystals [J]. Materials Research Bulletin, 1981, 16(11):1385-1393.
- [104] SASAKI T, AKAISHI M, YAMAOKA S, et al. Simultaneous crystallization of diamond and cubic boron nitride

- from the graphite relative boron carbide nitride ( $\text{BC}_2\text{N}$ ) under high pressure/high temperature conditions [J]. *Chemistry of Materials*, 1993, 5(5): 695-699.
- [105] SOLOZHENKO V L, ANDRAULT D, FIQUET G, et al. Synthesis of superhard cubic  $\text{BC}_2\text{N}$  [J]. *Applied Physics Letters*, 2001, 78(10): 1385-1387.
- [106] ZHAO Y, HE D W, DAEMEN L L, et al. Superhard B-C-N materials synthesized in nanostructured bulks [J]. *Journal of Materials Research*, 2002, 17(12): 3139-3145.
- [107] SOLOZHENKO V L. High-pressure synthesis of novel superhard phases in the B-C-N system: recent achievements [J]. *High Pressure Research*, 2009, 29(4): 612-617.
- [108] KNITTLE E, KANER R B, JEANLOZ R, et al. High-pressure synthesis, characterization, and equation of state of cubic c-BN solid solutions [J]. *Physical Review B*, 1995, 51(18): 12149-12156.
- [109] Diamond [EB/OL]. [2016-09-20]. <https://en.wikipedia.org/wiki/Diamond>.
- [110] HARANO K, SATOH T, SUMIYA H. Cutting performance of nano-polycrystalline diamond [J]. *Diamond and Related Materials*, 2012, 24: 78-82.
- [111] 许超. 纳米聚晶金刚石的高温高压合成与表征 [D]. 成都: 四川大学, 2014: 91-92.  
XU C. High pressure and high temperature synthesis and characterization of nano polycrystalline diamond [D]. Chengdu: Sichuan University, 2014: 91-92.
- [112] SUMIYA H, IRIFUNE T, KURIO A, et al. Microstructure features of polycrystalline diamond synthesized directly from graphite under static high pressure [J]. *Journal of Materials Science*, 2004, 39(2): 445-450.
- [113] SUMIYA H, IRIFUNE T. Microstructure and mechanical properties of high-hardness nano-polycrystalline diamonds [J]. *SEI Technical Review*, 2008, 66: 85-92.
- [114] WANG P, HE D W, WANG L P, et al. Diamond-cBN alloy: a universal cutting material [J]. *Applied Physics Letters*, 2015, 107(10): 101901.
- [115] RILEY F L. Silicon nitride and related materials [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2000, 83(2): 245-265.
- [116] TANAKA I, OBA F, SEKINE T, et al. Hardness of cubic silicon nitride [J]. *Journal of Materials Research*, 2002, 17(4): 731-733.
- [117] ZERR A, KEMPF M, SCHWARZ M, et al. Elastic moduli and hardness of cubic silicon nitride [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2002, 85(1): 86-90.
- [118] WANG W D, HE D W, TANG M J, et al. Superhard composites of cubic silicon nitride and diamond [J]. *Diamond and Related Materials*, 2012, 27: 49-53.

## Progress in Preparation of Transparent Ceramics under High Pressure

DENG Jirui, LIU Fangming, LIU Yinjuan, LIU Jin, HE Duanwei

(Institute of Atomic and Molecular, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

**Abstract:** Transparent ceramics is a novel kind of inorganic non-metallic materials with a prospect of broad applications. In the present paper we present a novel method—ultra-high pressure sintering—for fabricating transparent ceramics, characterized by its low sintering temperature, short sintering time, high density and inhibition of grain growth which, compared with the sintering methods traditionally adopted, offers unique advantages in the preparation of nano-structured transparent ceramics. We reviewed the latest progresses made in the ultra-high pressure sintering of transparent ceramics, including the ultra-high pressure sintering of YAG, spinel and alumina under low temperature, and the ultra-high pressure synthesis of nano polycrystalline diamond (NPD), B-C-N,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  under high temperature, and analyzed and summarized the high pressure sintering mechanism of transparent ceramics.

**Keywords:** transparent ceramics; nanoceramic; ultra-high pressure; sintering