

MgAl₂O₄ 纳米透明陶瓷的制备及其透明机理*

齐建起¹ 卢铁城^{1,3} 常相辉¹ 雷牧云² 黄存新²

1. 四川大学物理系和辐射物理及技术教育部重点实验室 成都 610064
2. 中非集团人工晶体研究院 北京 100018
3. 中科院国际材料物理中心 沈阳 110016

摘 要 用传统合成金刚石用的六面顶压机, 使用工艺简单的高温焙烧法得到的 MgAl₂O₄ 纳米粉体, 采用超高压烧结法分别在较低温度 800~1100 °C 和较高压强 3~5 GPa 下尝试进行了纳米透明陶瓷的制备, 得到了平均粒径约为 50~75 nm 的 MgAl₂O₄ 纳米透明陶瓷, 发现烧结陶瓷的最佳温度为 1000 °C, 最佳压力为 4 GPa. 样品的密度直接决定样品的透明度, 粉体的性质对透明度也有很大的影响, 透明陶瓷的纳米化使其在光学透过率方面具有独特优势.

关键词 无机非金属材料, MgAl₂O₄, 纳米透明陶瓷, 超高压烧结, 透明机理

分类号 TB321

文章编号 1005-3093(2006)04-0367-05

Investigation on preparation and transparent mechanism of MgAl₂O₄ transparent nano-ceramics

QI Jianqi¹ LU Tiecheng^{1,3**} CHANG Xianghui¹ LEI Muyun² HUANG Cunxin²

1. Department of Physics and Key Laboratory of Radiation Physics & Technology of Ministry of Education, Sichuan University, Chengdu 610064

2. Research Institute of Synthetic Crystals, Beijing 100018

3. International Center for Material Physics, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016

* Supported by National Natural Science Foundation of China No.50272040, Fok Ying Tong Education Foundation No.91046 and Youth Science and Technology Foundation of Sichuan Province No.03ZQ026-039. Manuscript received July 12, 2005; in revised form April 30, 2006.

** To whom correspondence should be addressed, Tel:(028)85412031, E-mail: lutiecheng@vip.sina.com

ABSTRACT Using MgAl₂O₄ nano-powder obtained by unique high-temperature-calcining methods as the raw material, with a six-pressure-source machine which is usually used for diamond synthesis, MgAl₂O₄ transparent nano-ceramic has been successfully prepared for the first time by ultrahigh pressure sintering at low temperature from 800 to 1100 °C under high pressures from 3 to 5 GPa. The mean grain size of the obtained transparent ceramic is from 50 to 75 nm, and the optimal sintering condition should be at the temperature of ~1000 °C under the pressure of 4 GPa. The transmittance of ceramic is affected dominantly by its density, also is affected by phase and crystallization of the raw powder, and the grain nanolization of MgAl₂O₄ transparent ceramic provides unique advantages to light transmission.

KEY WORDS inorganic non-metallic materials, MgAl₂O₄, transparent nano-ceramic, ultrahigh pressure sintering, transparent mechanism

MgAl₂O₄ 透明陶瓷因具有高熔点、高硬度、高强度、高热导性、强耐酸碱性、低膨胀系数以及高光学透过率, 得到了广泛的应用^[1~6]. 美国用真空热压法制备出高透明陶瓷^[7,8], 中材人工晶体研究院采用热

等静压法也制备出性能优异的透明陶瓷^[9]. 这种透明陶瓷的烧结温度高达 1750 °C, 陶瓷晶粒大至几十 μm, 其透明度不仅和烧结温度有关, 而且与烧结压力有关. 但是, 烧结压力影响陶瓷透明度等物性的机制还不清楚. 另外, 当前采用 CVD 等方法制备的高纯纳米粉体^[10], 其尺寸分布较窄, 但是制备成本高且工艺复杂, 限制了纳米陶瓷的研究和应用. 本文以成本低廉、工艺简单的高温焙烧法制备的纳米 MgAl₂O₄ 粉体为原料, 使用超高压烧结技术制备出 MgAl₂O₄ 纳米透明陶瓷, 并研究了其透明机理.

* 国家自然科学基金 50272040、霍英东青年教师基金 91046 和四川省杰出青年学科带头人培养基金 03ZQ026-039 资助项目.
2005 年 7 月 12 日收到初稿; 2006 年 4 月 30 日收到修改稿.
本文联系人: 卢铁城, 教授

1 实验方法

以 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (纯度 $\geq 99.0\%$) 和 $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (纯度 $\geq 99.5\%$) 为原料, 将其按摩尔比 1:2 称量, 加入适量去离子水溶解成混合溶液, 用石英杯盛装置于马弗炉中. 将马弗炉升温至 $1150\text{ }^\circ\text{C}$, 在该温度下分别焙烧 1、2 和 4 h, 然后使之自然冷却到室温, 得到三种洁白蓬松的 MgAl_2O_4 粉体, 用 200 目 (大约 0.06 mm) 分样筛筛分后得到 MgAl_2O_4 陶瓷粉体.

使用压片机分别将三种粉体模压成型为直径 16 mm 、厚 6 mm 的圆柱体素坯, 压力为 20 MPa . 然后采用人工合成金刚石的六面顶压机 (型号 $856 \times 800\text{ A}$) 进行陶瓷烧结, 采用叶腊石为热压块的传压介质, 用石墨将素坯全封闭以均匀加热, 在 $800 \sim 1100\text{ }^\circ\text{C}$ 温度和 $3 \sim 5\text{ GPa}$ 压强条件下, 采用缓慢升降温的方式, 保温均为 30 min , 制备出透明度不同的 MgAl_2O_4 纳米透明陶瓷样品.

用转靶 X 射线衍射仪 (XRD, 日本理学 D/Max-rA 型) 和透射电子显微镜 (TEM, JEOL-2200CX 型) 测定 MgAl_2O_4 粉体的结晶度、颗粒大小和分散性. 用扫描电子显微镜 (SEM, JSM-5900CV 型) 测试分析在不同条件下制备的 MgAl_2O_4 纳米透明陶瓷样品的断面, 用数字图象分析软件 Atomic Images Advanced 3.1 分析陶瓷晶粒的尺寸分布曲线和累计分布曲线, 得到晶粒平均尺寸, 根据 Archimedes 原理采用国家标准 (GB/T 1423-1996) 测量样品的密度.

2 结果与讨论

2.1 MgAl_2O_4 陶瓷粉体的特性

由图 1 可见, 在 $1150\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧 4 h 粉体的颗粒比较均匀, 大部分呈椭球形, 且分散性较好. 可以估算出粉体的平均粒径大约为 20 nm , 与用其它较为复杂方法制备的粉体相当^[4]. 随着焙烧时间的延长, 粉体的

晶化程度先提高后达饱和, 晶粒尺寸逐步增加 (表 1), 结构更趋于完整.

2.2 陶瓷样品的透明性

在 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 下, 在比较低压力下制备出的陶瓷是不透明的, 只有在压力为 5 GPa 时陶瓷表现出半透明 (表 2). 这表明超高压对制备透明陶瓷是有益的, 增大压强也可以降低陶瓷的烧结温度, 有利于透明陶瓷的烧结. 当温度升至 1000 和 $1100\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 可以得到透明样品. 图 2 中四个厚度约为 5 mm 的透明陶瓷样品, 由于制备条件不同, 有的陶瓷透明度很高 (B 样品), 有的陶瓷则很低 (D 样品). 可见, 合适的温度和压力对陶瓷透明度具有关键性作用.

2.3 透明陶瓷的微结构

图 3 表明, 四个透明陶瓷样品的晶粒比较均匀且排列规则, 晶粒尺寸均在 100 nm 以下 (表 3). 在相同的烧结温度 ($1000\text{ }^\circ\text{C}$), 随着压力由 3 GPa 、 4 GPa 增加到 5 GPa , 晶粒平均尺寸由 71 nm 、 61 nm 减小到 56 nm . 晶粒平均尺寸的减小表明, 超高压条件可以



图 1 MgAl_2O_4 陶瓷粉体的 TEM 图像
Fig.1 TEM image of the MgAl_2O_4 powder

表 1 在 $1150\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧不同时间所得 MgAl_2O_4 粉体的 XRD 数据
Table 1 XRD data of MgAl_2O_4 powder at $1150\text{ }^\circ\text{C}$ for different hours

| Time/hour | 1 | 2 | 4 |
|-------------------------------------|-----|-----|-----|
| Full width half maximum for peak/mm | 7.5 | 7.2 | 7.0 |
| Relative intensity/a.u. | 81 | 90 | 89 |

表 2 MgAl_2O_4 纳米透明陶瓷样品的透明性
Table 2 Optical transparency of MgAl_2O_4 nano-ceramic samples

| MgAl_2O_4 | 3 GPa | 4 GPa | 5 GPa |
|------------------------------|----------------|--------------------|------------------|
| $800\text{ }^\circ\text{C}$ | Opaque | Opaque | Semi-transparent |
| $1000\text{ }^\circ\text{C}$ | Transparent | Highly-Transparent | Transparent |
| $1100\text{ }^\circ\text{C}$ | Transparent | Transparent | Semi-transparent |

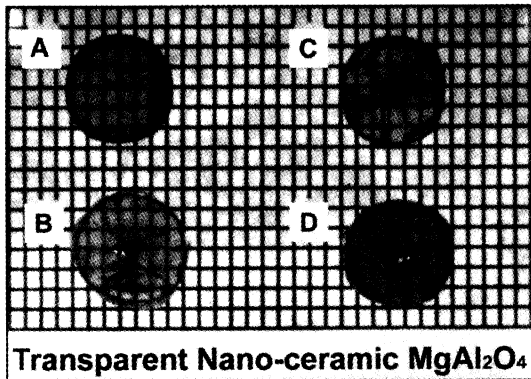


图2 在不同条件下烧结的 $MgAl_2O_4$ 透明陶瓷的照片
 Fig.2 Photographs of transparent $MgAl_2O_4$ ceramics sintered at different conditions. (A) at 1000 °C under 3 GPa, (B) at 1000 °C under 4 GPa, (C) at 1000 °C under 5 GPa, (D) at 1100 °C under 3 GPa

明显地抑制晶粒的长大. 同时, 随着压力的增大, 陶瓷的致密度发生变化, 部分陶瓷晶粒也由圆形逐渐变成椭圆形 (图 3c 的中间部分). 在相同的压力下, 随着烧结温度的提高, 晶粒略有增大. 烧结温度升高 100 °C 而晶粒却增大得不多 (图 3a, 3d), 说明在

表3 不同条件下所得陶瓷的晶粒平均尺寸
 Table 3 Average grain size of the ceramics sintered at different conditions

| $MgAl_2O_4$ | 3 GPa | 4 GPa | 5 GPa |
|-------------|--------|--------|--------|
| 800 °C | ~64 nm | ~58 nm | — |
| 1000 °C | ~71 nm | ~61 nm | ~56 nm |
| 1100 °C | ~75 nm | — | — |

超高压条件下晶粒的生长受到抑制.

由图 4 可见, 在 1000 °C 不同压强下和在 4 GPa 不同温度下, 陶瓷均呈现比较高的相对密度. 这表明, 采用超高压烧结可以使陶瓷达到比较高的致密度, 并且致密度高的样品透明度也高, 与图 2 中陶瓷的宏观透明度是一致的. 进一步提高温度或压力, 陶瓷的密度不再提高, 样品呈黑色, 有些完全不透明. 其原因是, 在高温下石墨对样品产生污染.

2.4 透明陶瓷的透明机理

光入射到透明陶瓷上, 光强度的衰减取决于陶瓷的化学组成和显微组织结构. 若只考虑光的反射而不考虑吸收和散射, 则光的理论透过率^[3,11]为:

$$T_{\text{theory}} = (1 - R)^2$$

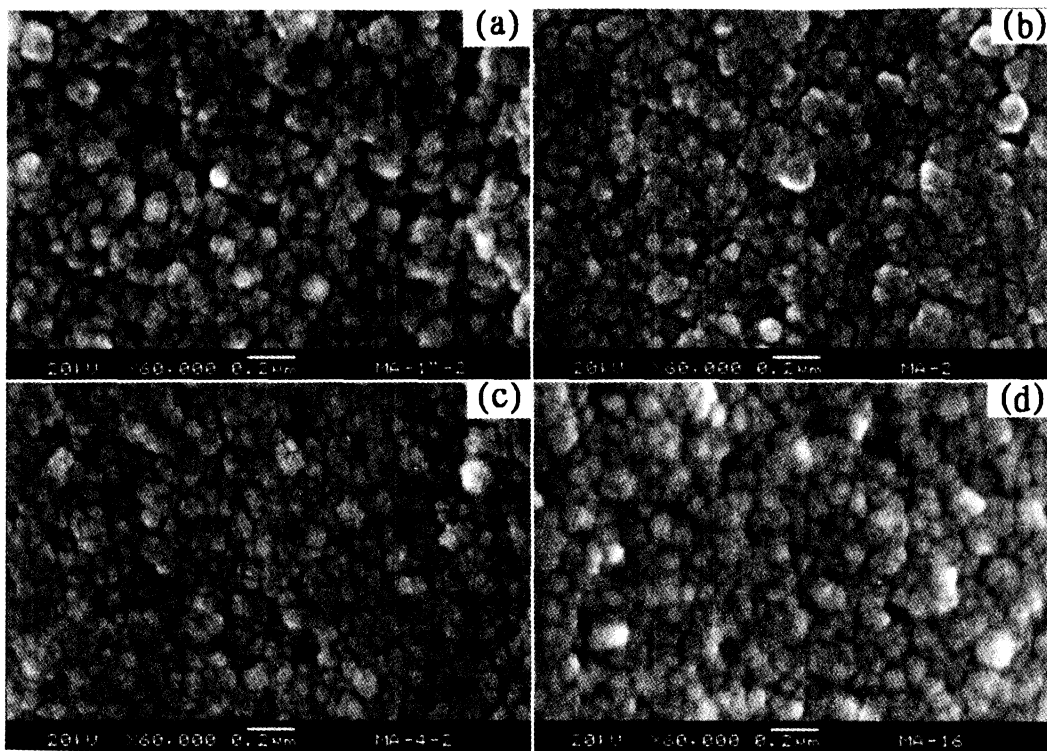


图3 在不同条件下烧结的 $MgAl_2O_4$ 纳米透明陶瓷样品的 SEM 照片

Fig.3 SEM images of the $MgAl_2O_4$ transparent nano-ceramics sintered at 1000 °C under 3 GPa (a), at 1000 °C under 4 GPa (b), at 1000 °C under 5 GPa (c) and at 1100 °C under 3 GPa (d)

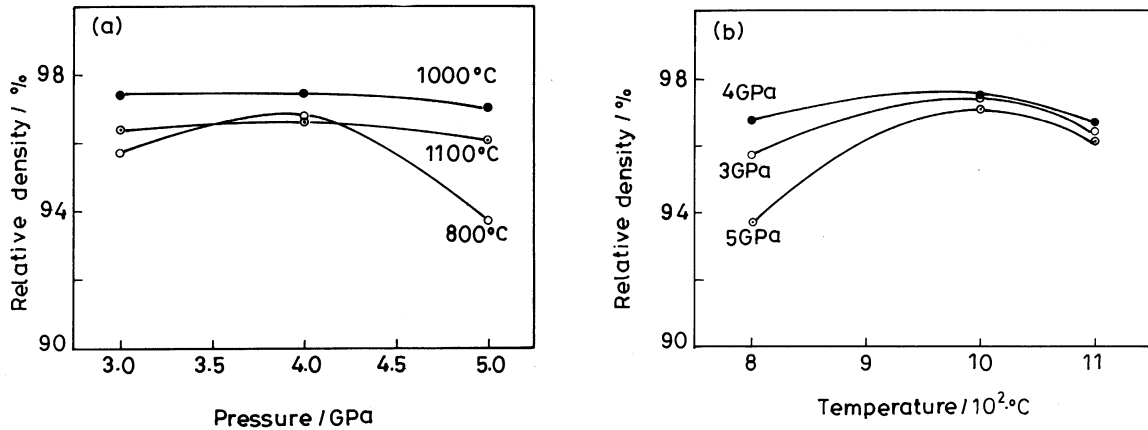


图4 陶瓷的相对密度与压力和温度的关系

Fig.4 Relationship between relative density of the ceramics and sintering pressure (a) and temperature (b)

对于厚度不大的 MgAl₂O₄ 陶瓷, 在可见 - 红外区域其理论透过率约为 85%. 同时, 陶瓷中的离子团、残余气孔、空穴和位错等对入射光线产生吸收和散射, 对陶瓷的透光率有一定程度的影响 [3,12,13]. 因此, 为了使陶瓷具有高的透明度, 一定要保证其结晶完整, 以降低晶体结构的不完整性对透光率的影响. 同时, 应尽可能使晶粒长大, 以减少晶界对光线的折射. 而对于晶粒为纳米尺度的陶瓷, 其密度与素坯厚度线性收缩的关系 [3] 为:

$$\rho = \rho_0 / (1 - \Delta L / L_0)^3$$

其中 ρ 为陶瓷的密度, ρ_0 和 L_0 为素坯的密度和厚度, ΔL 为素坯的收缩度. 此式表明, 素坯的线性收缩越大, 则陶瓷越致密, 从而可以尽量排除气孔, 减少散射. 烧结纳米透明陶瓷采用的压力高达 GPa, 更能增大素坯的收缩, 提高光的透过率.

另一方面, 陶瓷的密度变化与晶粒大小的关系 [14] 为

$$\frac{d\rho}{dt} \propto \frac{1}{d^n}$$

其中 ρ 为陶瓷的密度, t 为烧结时间, d 为陶瓷的晶粒粒径. 可以看出, 陶瓷的晶粒越小, 陶瓷能更快且在更大程度上达到理论密度. 对于本文提出的纳米粉体制备方法, 粉体的粒径越小, 越有利于透明陶瓷的烧结 [15]. 可见, 纳米透明陶瓷更可能致密化. 晶粒尺寸大小和分布对陶瓷的透明性有明显的影响 [13], 晶粒的直径与入射光的波长相同时对入射光散射最强, 晶粒直径小于入射光波长时光线容易通过. 因此, 对于纳米透明陶瓷, 在不是很高的致密度下陶瓷就可以透明, 而对于普通透明陶瓷, 相对密度低于 99% 是难

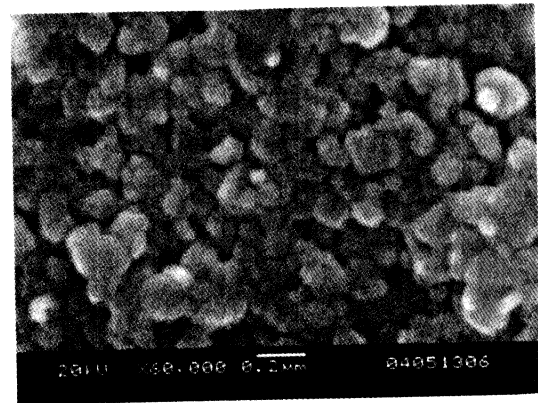


图5 在 1000 °C 和 3 GPa 条件下制得的不透明的 MgAl₂O₄ 纳米陶瓷的 SEM 图像

Fig.5 SEM image of an opaque MgAl₂O₄ nano-ceramic sintered at 1000 °C under 3 GPa

以透明的.

重要的是, 粉体颗粒结晶的完整性对陶瓷透明度影响很大. 本文分别采用 1、2 和 4 h 的保温时间制备粉体, 并在最佳条件 (1000 °C、4 GPa) 下采用超高压烧结所得粉体. 结果表明, 保温时间越长, 即粉体颗粒结晶越完整, 制得陶瓷的透明度越高, 而用保温 1 h 粉体所制得的陶瓷透明度很低, 甚至不透明. 陶瓷的烧结性不好, 存在许多晶间气孔 (图 5), 从而降低了其透光率. 可见, 适当延长粉体保温时间可以使陶瓷粉体有更好的结晶, 降低空穴和位错等晶体结构的不完整性, 容易烧结出高透明陶瓷. 另外, 图 5 中的晶粒大小不一, 有的晶粒尺寸达到 200~300 nm, 增大了对光线的散射, 也降低了透明度.

3 结 论

1. 使用人工合成金刚石的六面顶压机, 采用超高压烧结方法, 在适当的压力和较低的温度下可以制备出 MgAl₂O₄ 纳米透明陶瓷. 在 4 GPa 和 1000 °C 条件下, 得到的高透明陶瓷晶粒结晶良好、晶粒细小均匀和致密度较高.

2. MgAl₂O₄ 纳米透明陶瓷的透明机理为: 致密度高, 气孔率低, 晶粒尺寸在纳米范围且尺寸均匀、结晶完整, 有利于光线透过. 粉体的质量对陶瓷透明度有极大的影响.

参 考 文 献

- 1 C.L.Mark, Jenni E. Caiazza, Don W. Roy, Proceedings of SPIE, **4102**, 59(2000)
- 2 Ji-Guang Li, Takayasu Ikegami, Jong-Heum Lee, Toshiyuki Mori, Yoshiyuki Yajima, Journal of European Ceramic Society, **21**, 139(2001)
- 3 A.F.Dericioglu, Y.Kagawa, Journal of European Ceramic Society, **23**, 951(2003)
- 4 I.Ganesh, R.Johnson, G.V.N.Rao, Y.R.Mahajan, S.S.Madavendra, B.M.Reddy, Ceramics International, **31**, 67(2005)
- 5 Thomas J. Mroz, Thomas M. Hartnett, Joseph M. Wahl, Lee M. Goldman, James Kirsch, William R. Lindberg, Proceedings of SPIE, **5786**, 64(2005)
- 6 HUANG Cunbing, LU Tiecheng, LEI Muyun, HUANG Cunxin, LIN Libin, Chinese Journal of Materials Research, **20**(1), 49(2006)
(黄存兵, 卢铁城, 雷牧云, 黄存新, 林理彬, 材料研究学报, **20**(1), 49(2006))
- 7 Roy D. W., Proceedings of SPIE, **297**, 13(1981)
- 8 Roy Donald W., Hastert James L., Domes and windows for missiles and launch tubes with high ultraviolet transmittance, U. S. Patent, #4930731(1990)
- 9 HUANG Cunxin, PENG Zaixue, WANG Yanpeng, WANG Xiangyang, LIU Deming, LI Wei, Journal of Synthetic Crystals, **25**(2), 108(1996)
(黄存新, 彭载学, 王雁鹏, 王向阳, 刘德铭, 李 薇, 人工晶体学报, **25**(2), 108(1996))
- 10 M.Veith, A.Altherr, N.Lecerf, K.Mathur, K.Valtcher, E.Fritscher, Nanostructured Materials, **12**, 191(1999)
- 11 Keiji Kobayashi, Hideyuki Sasaki, Journal of the European Ceramic Society, **19**, 637(1999)
- 12 Jiping Cheng, Dinesh Agrwal, Yunjin Zhang, Rustum Roy, Materials Letters, **56**, 587(2002)
- 13 JI Yaming, JIANG Danyu, FENG Tao, SHI Jianlin, Journal of Inorganic Materials, **19**(2), 275(2004)
(吉亚明, 蒋丹宇, 冯 涛, 施剑林, 无机材料学报, **19**(2), 275(2004))
- 14 Vladimir V. Srdic, Markus Winterer, Horst Hahn, Journal of the American Ceramic Society, **83**(8), 1853(2000)
- 15 HUANG Zhenguo, XIU Zhimeng, SUN Xudong, Chinese Journal of Materials Research, **18**(4), 399(2004)
(黄振国, 修稚萌, 孙旭东, 材料研究学报, **18**(4), 399(2004))