

MgO·1.5Al₂O₃ 透明陶瓷的无压/热等静压烧结制备

袁 泽¹, 王 皓¹, 涂兵田¹, 刘 鑫¹, 许春来², 王为民¹, 傅正义¹

(1. 武汉理工大学 材料复合新技术国家重点实验室, 武汉 430070; 2. 中国运载火箭技术研究院, 北京 100076)

摘 要: 镁铝尖晶石透明陶瓷是典型的结构功能一体化材料, 具有优异的光学和机械性能。实验合成了颗粒细小、均匀的单相 MgO·1.5Al₂O₃ 陶瓷粉末, 并且利用 XRD 全谱拟合软件 Fullprof 和尖晶石位置分配程序 SIDR 两步法确定其晶体结构为 (Mg_{0.46}Al_{0.54})^{IV}[Mg_{0.26}Al_{1.64□0.09}]^{VI}O₄。再通过真空无压烧结结合热等静压烧结制备出了高性能的透明陶瓷, 热等静压 18 MPa 下 1850℃ 烧结 4 h 所得样品的致密度达到 99.75%, 厚度为 2 mm 的烧结样品可见光透过率达到 65%, 红外波段透过率达到 80% 以上, 维氏硬度为 (12.75±0.12) GPa, 杨氏模量为 277 GPa。

关 键 词: MgO·1.5Al₂O₃; 透明陶瓷; 结构精修; 热等静压

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

Preparation of MgO·1.5Al₂O₃ Transparent Ceramic by Pressureless Sintering and Hot Isostatic Pressing

YUAN Ze¹, WANG Hao¹, TU Bing-Tian¹, LIU Xin¹, XU Chun-Lai², WANG Wei-Ming¹, FU Zheng-Yi¹

(1. State Key Lab of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China; 2. China Academy of Launch Vehicle Technology, Beijing 100076, China)

Abstract: Possessing unique optical and mechanical properties, magnesium aluminate spinel transparent ceramic has been regarded as an important multifunctional material. In this study, pure phase MgO·1.5Al₂O₃ ceramic powders with uniform and fine particle size were synthesized through solid-state reaction. A two-step structural refinement procedure, including XRD Rietveld analysis by Fullprof software and further refinement by spinel solid solutions structure modeling program SIDR, was utilized to resolve the crystal structure of synthesized powders. After refinement, the crystal structure was finally determined to be (Mg_{0.46}Al_{0.54})^{IV}[Mg_{0.26}Al_{1.64□0.09}]^{VI}O₄. Using the synthesized MgO·1.5Al₂O₃ ceramic powders, high performance transparent ceramic was fabricated by pressureless vacuum sintering and subsequent hot isostatic pressing sintering (HIP). The relative density of the sample HIP-sintered at 1850 °C for 4 h under 180 MPa Ar could reach 99.75%. In the meantime, the in-line transmittance measurement of the 2-mm-thick sample displayed good optical transparency from ultraviolet to middle-infrared wavelengths with the maximum transmittance 65% in visible region and 80% in infrared region. The MgO·1.5Al₂O₃ transparent ceramic also exhibited good mechanical properties of Vickers hardness ((12.75 ± 0.12) GPa) and Young's modulus (277 GPa).

Key words: MgO·1.5Al₂O₃; transparent ceramic; structure refinement; hot isostatic pressing

镁铝尖晶石透明陶瓷是典型的结构功能一体化材料, 具有优异的光学性能、高的机械强度、低的介

电常数和介电损耗、优良的热稳定性和抗氧化性能, 可广泛应用于透明装甲、红外整流罩、高温窗口、

收稿日期: 2015-01-07; 收到修改稿日期: 2015-02-28

基金项目: 国家自然科学基金 (51472195); 中央高校基本科研业务费专项基金 (WUT: 2013-II-022)

National Natural Science Foundation of China (51472195); Fundamental Research Funds for the Central Universities (WUT: 2013-II-022)

作者简介: 袁 泽 (1989-), 男, 硕士研究生. E-mail: yz0315@whut.edu.cn

通讯作者: 王 皓, 教授. E-mail: shswangh@whut.edu.cn

光学镜头等部件^[1-2]。透明陶瓷的杂质含量要求低于 100×10^{-6} , 不含有第二相杂质和气孔, 从而降低材料对光线的吸收和散射损失, 并提高透过率。镁铝尖晶石属于立方晶系, 空间群为 $Fd3m$, 其中氧离子呈面心立方最紧密堆积, 镁离子和铝离子填充四面体和八面体空隙位置^[3]。镁铝尖晶石中阳离子组分变化会导致晶体结构的变化, 在合适的温度范围内, 尖晶石晶格中可存在间隙阳离子或阳离子空位, 并形成一系列非化学计量尖晶石化合物 $MgO \cdot nAl_2O_3$, 其中 n 值可在 0.6(富镁尖晶石)至 9.1(富铝尖晶石)之间变化^[2, 4]。这将导致镁铝尖晶石的本征性质具有较宽的变化范围, 并可以通过改变化学组成来调节镁铝尖晶石透明陶瓷的性能。

目前大多数研究都是围绕 $MgAl_2O_4$ 透明陶瓷^[2, 5], 而近年来非化学计量镁铝尖晶石 $MgO \cdot nAl_2O_3$ 的研究也得以进展。根据 Krell 等^[6]的研究, 当 $n > 1.5$ 时, 烧结过程中富余的 Al_2O_3 会促进烧结致密化, 从而提高材料的烧结性能。 $n = 2.5$ 的镁铝尖晶石在深紫外波段(150~200 nm)内具有良好的透过率。多数研究采用反应烧结结合热等静压的方法来制备 $MgO \cdot nAl_2O_3$ 透明陶瓷, 其中 Sutorik 等^[7]利用反应热压结合热等静压制备了 $n = 2$ 和 2.5 的镁铝尖晶石透明陶瓷; Shimada 等^[8]利用反应无压烧结结合热等静压制备了 $n = 2$ 的镁铝尖晶石透明陶瓷。但是由于相组成的变化, 反应烧结过程中会产生一定的体积膨胀^[9], 而且样品组分难以控制, 因此利用反应烧结制备大尺寸复杂形状透明陶瓷非常困难。利用合成的纯相陶瓷粉体来制备透明陶瓷可避免上述问题, 结合热等静压烧结可得到高透过率的透明陶瓷。Krell 等^[6]利用不同粒度的 $MgAl_2O_4$ 粉末通过真空烧结结合热等静压烧结成功制备出厚度为 2 mm 的镁铝尖晶石透明陶瓷。然而, 利用单相 $MgO \cdot 1.5Al_2O_3$ 粉末结合无压/热等静压烧结方法制备 $MgO \cdot 1.5Al_2O_3$ 透明陶瓷尚未见报道。本研究制备了颗粒细小、均匀的单相 $MgO \cdot 1.5Al_2O_3$ 粉末, 并且通过真空无压预烧和热等静压烧结制备 $MgO \cdot 1.5Al_2O_3$ 透明陶瓷, 研究了制备材料的组成、晶体结构与显微结构、光学性能、机械性能、热性能和介电性能, 并且与 $MgAl_2O_4$ 透明陶瓷进行了比较。

1 实验方法

实验采用高纯度 $MgO(99.99\%)$ 和 $Al_2O_3(99.99\%)$ 粉末为初始原料, 按照摩尔比 $MgO/Al_2O_3 = 1/1.5$ 混合均匀后, 经过高温固相反应得到高纯度 $MgO \cdot 1.5Al_2O_3$ 粉体。然后使用压片机对粉末轴向加

压 15 MPa 压制成 $\phi 20$ mm 的圆片, 在冷等静压 200 MPa 下保压 5 min, 得到厚度约为 3 mm 的生坯。样品在 1650℃ 真空(< 10 Pa)条件下保温 2 h, 然后在 Ar 气氛条件下 1850℃ 热等静压 180 MPa 保温 4 h 得到 $\phi 16.5$ mm \times 2.7 mm 的烧结样品。热等静压样品经 1200℃ 空气中退火处理后, 对其进行研磨、抛光加工得到厚度为 2 mm 的透明陶瓷样品。

使用扫描电子显微镜(Hitachi S-3400N; Japan)观察合成粉末和烧结块体的微观形貌。使用 X 射线衍射仪(Model χ' Pert PRO of Panalytical; Almelo, the Netherlands)表征合成粉体以及透明陶瓷块体的物相组成, 其 X 射线源为单色 Cu K α 射线 (0.1540598 nm, 40 kV, 40 mA), 测量角度范围从 15°到 145°, 步长为 0.013°, 每步停留 11.22 s。利用 XRD Rietveld 全谱拟合软件 Fullprof 进行晶体结构解析, 利用立方尖晶石位置分配程序 SIDR^[10]实现 Mg 和 Al 位置分配以及晶体结构参数的精修。使用 ICP-AES(Model Optima 4300DV; Perkin Elmer Instruments, Boston, MA)测量合成粉体中 Mg 和 Al 含量。

使用阿基米德排水法测定加工后烧结样品的密度。用紫外-可见分光光度计(Model UV-2550; Shimadzu, Kyoto, Japan; 测试波长范围为 0.2~1 μ m)测量可见光透过率, 用智能型傅里叶红外光谱仪(Model Nexus; Thermo Nicolet Corporation, Madison, WI; 测试波长范围为 1~7 μ m)测量红外波段透过率。使用维氏硬度计(Model 430 SVD; Wolpert, Shanghai, China)测量烧结样品的硬度(9.8 N)。采用超声波脉冲回声法测量样品的杨氏模量, 测试设备为超声信号发生接收器(Pananmetrics 5072PR)和示波器(TDS2022)。通过激光闪光法测量样品比热容和热导率(Model TC-7000H/MELT; Ulvac-Riko, Yokohama, Japan)。采用 HP4294 型介电频谱仪(Model Agilent 4294A; Hewlett-Packard Co, Palo Alto, CA)测定烧结样品在频率为 1 MHz 下的介电常数。

2 结果与讨论

图 1(a)是合成 $MgO \cdot 1.5Al_2O_3$ 粉体的 XRD 图谱, 图 1(b)是 1850℃ 热等静压烧结样品的 XRD 图谱。从图 1 可以看出, 粉体和块体的衍射峰位置相同, 表明样品均具尖晶石型晶体结构, 而且烧结样品不呈择优取向生长。

为了探明晶体结构中 Mg^{2+} 和 Al^{3+} 的分布情况, 对粉体进行晶体结构解析。由于 Mg^{2+} 和 Al^{3+} 的 X 射线散射因子相近, 导致 Mg^{2+} 和 Al^{3+} 在 X 射线衍射条件下很难分辨。实验采用粉末多晶 X 射线全

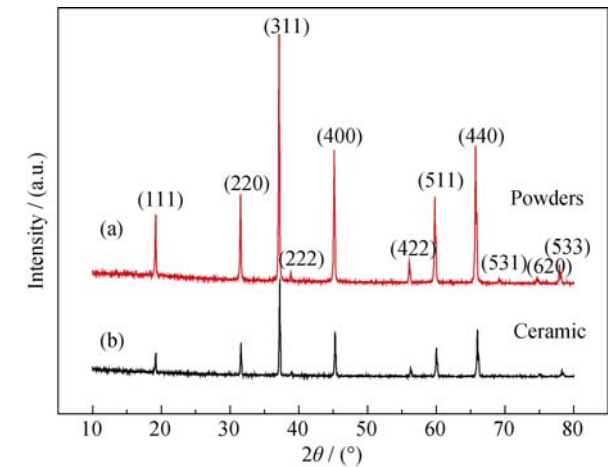


图 1 MgO·1.5Al₂O₃ 粉体(a)和烧结样品(b)的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD patterns of synthesized MgO·1.5Al₂O₃ powder (a) and as-sintered sample (b)

谱拟合方法结合尖晶石位置分配程序来解析 MgO·1.5 Al₂O₃ 的晶体结构。Mg²⁺和 Al³⁺不能分辨,故均当作 Al³⁺处理,晶体结构基于恒定阴离子模型,受实际化学组成约束。通过 ICP-AES 的测量表明,样品的实际组成化学式为 Mg_{0.73}Al_{2.18}V_{0.09}O₄。首先通过 XRD Rietveld 全谱拟合软件 Fullprof 对粉体进行晶体结构解析,可得到晶胞参数 a 以及阴离子位置 u , 其中峰形因子 $R_p = 5.30\%$ 、加权峰形因子 $R_{wp} = 6.90\%$ 、拟合优度 $\chi^2 = 1.39$ 。根据立方尖晶石型晶体 MgO· n Al₂O₃ 的结构,一般认为空位占据八面体位置^[11],因此在 SIDR 模型中把阳离子空位设置在八面体位置,再经过立方尖晶石位置分配程序 SIDR 解析之后,得到结果如表 1 所示。经计算所得晶体结构式为 (Mg_{0.46}Al_{0.54})^{IV} [Mg_{0.26} Al_{1.64}□_{0.09}]^{VI}O₄, 晶格常数 a 为 0.803086 nm, 阴离子位置 u 为 0.25939, Mg²⁺和 Al³⁺在四面体和八面体位置出现无序分布,而且空位只存在于八面体位置中。

图 2 是合成粉体的 SEM 照片,可以看到粉体颗粒均匀、细小,尺寸在 200~300 nm 之间。MgO·1.5Al₂

O₃ 预烧 2 h 后坯体的断面 SEM 照片如图 3(a)所示,经过 2 h 保温之后,晶粒均匀长大,晶粒尺寸在 20~50 μm 之间,气孔大多存在于三角晶界处,坯体相对密度达到 97.9%,满足热等静压烧结的条件要求。1850℃热等静压保温 4 h 样品的表面刻蚀 SEM 照片如图 3(b)所示。经过 4 h 保温之后,晶粒长大较为明显,三角晶界处仍有气孔存在,烧结样品的密度为 3.619 g/cm³,相对密度提升至 99.75%。

图 4(a) 为 MgO·1.5Al₂O₃ 透明陶瓷的宏观图片,其中样品厚度为 2 mm。图 4(b)为样品从紫外到红外波段的透过率图谱,可以看到 MgO·1.5Al₂O₃ 透明陶瓷拥有一个很宽的透明波段范围(0.2~6.5 μm),样品在可见光波段 (0.34~0.7 μm) 透过率接近 65%;随着波长的增大,样品在红外波段 (0.7~4 μm)透过率逐步提升到 80%,可见气孔散射对可见光透过率影响较大,对红外波段透过率影响较小。图 4(b)中 3~4 μm 之间有两处弱的振动吸收峰,这可能是由于测试过程中样品表面吸附的-OH 和 C=O 基团吸收所造成^[12-14]。由于仪器测量限制,样品紫外波段截止波长已超过 0.2 μm,红外波段截止为 6.5 μm,且小于 MgAl₂O₄ 红外截止波长 7 μm^[15],这可能是由于不同的化学组成导致非化学计量镁铝尖晶石晶体结构的变化所致。

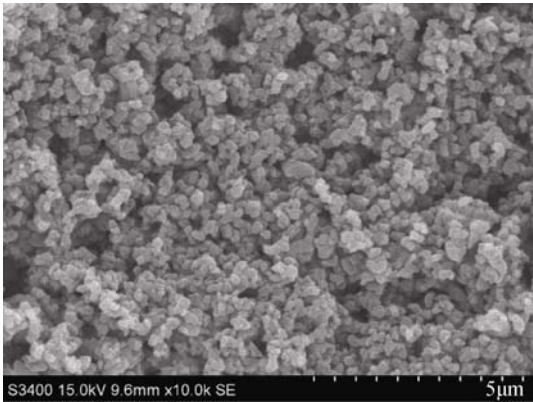


图 2 合成 MgO·1.5Al₂O₃ 粉体的 SEM 照片
Fig. 2 SEM image of synthesized MgO·1.5Al₂O₃ powder

表 1 MgO·1.5Al₂O₃ 粉体的晶体结构精修结果
Table 1 Crystal structure refinement of MgO·1.5Al₂O₃ powders

First step: refined by Fullprof software									
Crystal	Al ^{IV}	□ ^{IV}	Al ^{VI}	□ ^{VI}	a /nm	u	R_p	R_{wp}	χ^2
MgO·1.5Al ₂ O ₃	0.9721	0.0289	1.9185	0.08144	0.8030749	0.25991	5.30	6.90	1.39
Second step: refined by SIDR program									
Crystal	Al ^{IV}	Mg ^{IV}	□ ^{IV}	Al ^{VI}	Mg ^{VI}	□ ^{VI}	a /nm	u	F(Xi)
MgO·1.5Al ₂ O ₃	0.5397	0.4602	0	1.6397	0.2588	0.0906	0.803086	0.25939	2.2

Al^{IV}: SOF (site occupation fraction) of Al at tetrahedral site; Mg^{IV}: SOF of Mg at tetrahedral site; □^{IV}: SOF of vacancy at tetrahedral site; Al^{VI}: SOF of Al at octahedral site; Mg^{VI}: SOF of Mg at octahedral site; □^{VI}: SOF of vacancy at octahedral site; a : lattice parameter; u : anion position parameter; R_p : the profile R-factor; R_{wp} : the weighted profile R-factor; χ^2 : the goodness of fit; F(Xi): sum of residuals

实验测量了 $\text{MgO} \cdot 1.5\text{Al}_2\text{O}_3$ 的机械性能、热性能和介电性能, 并且与 MgAl_2O_4 ^[16-19] 的性能数据进行比较, 如表 2 所示。其中 $\text{MgO} \cdot 1.5\text{Al}_2\text{O}_3$ 样品的维氏硬度为 12.75 GPa, 杨氏模量为 277 GPa, 稍大于 MgAl_2O_4 的硬度和杨氏模量, 这是由于富铝组成的尖晶石晶格常数更小, 晶格抗压缩性能得以提高。20℃下 $\text{MgO} \cdot 1.5\text{Al}_2\text{O}_3$ 样品比热容以及热导率分别为 0.83 J/(g·K) 和 16.3 W/(m·K), 热导率小于 MgAl_2O_4 , 可能是非化学计量镁铝尖晶石晶体中存在较多的八面体空位造成的。 $\text{MgO} \cdot 1.5\text{Al}_2\text{O}_3$ 样品在 1 MHz 下的介电常数为 9.7。

由以上结果可知, 由于化学组成的不同,

$\text{MgO} \cdot 1.5\text{Al}_2\text{O}_3$ 与 MgAl_2O_4 透明陶瓷拥有相似但不相同的性能, 这种差异很大程度上来源于它们晶体组成及化学键成分的变化。后续我们将对 $\text{MgO} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$ 透明陶瓷的组成和性能关系开展进一步的研究。

3 结论

研究探讨了 $\text{MgO} \cdot 1.5\text{Al}_2\text{O}_3$ 尖晶石透明陶瓷组成、结构和性能之间的联系, 通过高温固相反应得到颗粒大小、均匀的单相 $\text{MgO} \cdot 1.5\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉末, 经过结构精修确定其晶体结构为 $(\text{Mg}_{0.46}\text{Al}_{0.54})^{\text{IV}} [\text{Mg}_{0.26}\text{Al}_{1.64}\square_{0.09}]^{\text{VI}}\text{O}_4$ 。利用真空无压预烧结结合热等静压

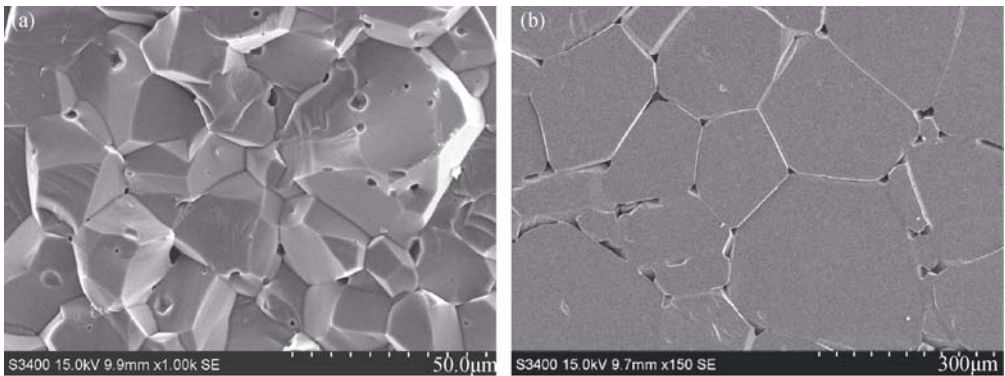


图 3 (a)1650℃真空预烧后样品的断面 SEM 照片和(b) 1850℃热等静压烧结样品的刻蚀表面 SEM 照片
Fig. 3 SEM images of $\text{MgO} \cdot 1.5\text{Al}_2\text{O}_3$ ceramics (a) fractured surface after pressureless sintering at 1650 °C and (b) etched surface after HIP sintering at 1850 °C

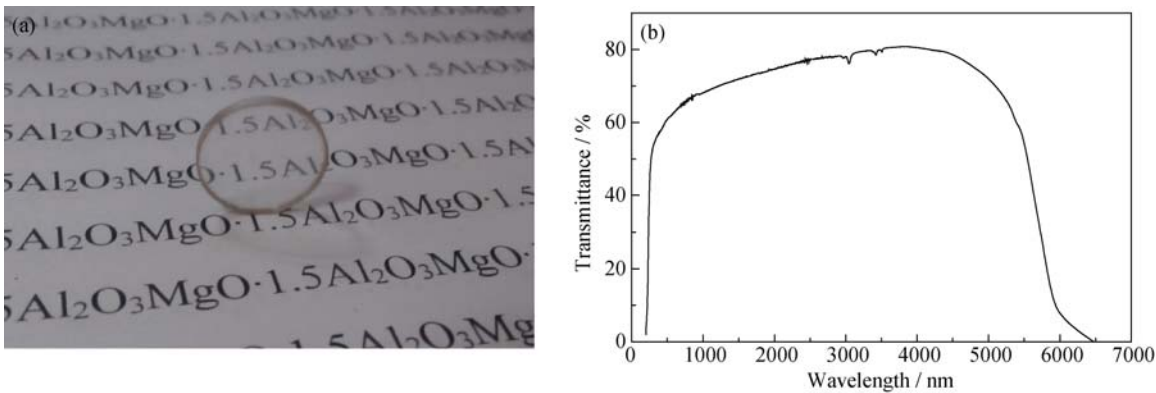


图 4 $\text{MgO} \cdot 1.5\text{Al}_2\text{O}_3$ 透明陶瓷(样品厚度为 2 mm)的(a)表观照片和(b)直线透过率图谱
Fig. 4 (a) Appearance and (b) in-line transmission spectrum of $\text{MgO} \cdot 1.5\text{Al}_2\text{O}_3$ transparent ceramic (thickness = 2 mm)

表 2 $\text{MgO} \cdot 1.5\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 MgAl_2O_4 透明陶瓷机械性能、热性能及介电性能的比较
Table 2 Comparison of mechanical, thermal, and dielectric properties between $\text{MgO} \cdot 1.5\text{Al}_2\text{O}_3$ and MgAl_2O_4 transparent ceramics

Sample	Vickers hardness (9.8 N) /GPa	Young's modulus /GPa	Specific heat capacity (20 °C) /(J·g ⁻¹ ·K ⁻¹)	Thermal conductivity (20 °C)/(W·m ⁻¹ ·K ⁻¹)	Dielectric constant (20℃, 1 MHz)
$\text{MgO} \cdot 1.5\text{Al}_2\text{O}_3$	12.75±0.12	277	0.83	16.3	9.70
MgAl_2O_4	12	267	~0.82	~25.0	8.33

烧结成功制备出高透过率 $\text{MgO} \cdot 1.5\text{Al}_2\text{O}_3$ 透明陶瓷, 其中厚度为 2 mm 样品的直线透过率在可见光波段达到 65%、中红外波段达到 80%。样品维氏硬度为 $(12.75 \pm 0.12)\text{GPa}$, 杨氏模量为 277 GPa。 $\text{MgO} \cdot 1.5\text{Al}_2\text{O}_3$ 相对于 MgAl_2O_4 透明陶瓷的各性能均发生一定变化, 这主要归因于非化学计量镁铝尖晶石中组成以及晶体结构的改变。

参考文献:

- [1] HARRIS D C. History of development of polycrystalline optical spinel in the U. S. window and dome technologies and materials IX. *Proc. SPIE*, 2005, **5786(1)**: 1–22.
- [2] MARC RUBAT DU MERAC. Fifty years of research and development coming to fruition; unraveling the complex interactions during processing of transparent magnesium aluminate (MgAl_2O_4) spinel. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2013, **96(11)**: 3341–3365.
- [3] HALLSTEDT B. Thermodynamic assessment of the system $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1992, **75(6)**: 1497–1507.
- [4] GOLDSTEIN A. Correlation between MgAl_2O_4 spinel structure, processing factors and functional properties of transparent parts (progress review). *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2012, **32(11)**: 2869–2886.
- [5] KRELL A, HUTZLER T, KLIMKE J, *et al.* Fine grained transparent spinel windows by the processing of different nanopowders. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2010, **93(9)**: 2656–2666.
- [6] KRELL A, STRASSBURGER E, HUTZLER T, *et al.* Single and polycrystalline transparent ceramic armor with different crystal structure. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2013, **96(9)**: 2718–2721.
- [7] SUTORIK A C, COOPER C, GILDE G. Visible light transparency for polycrystalline ceramics of $\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ and $\text{MgO} \cdot 2.5\text{Al}_2\text{O}_3$ spinel solid solutions. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2013, **96(12)**: 3704–3707.
- [8] SHIMADA M, ENDO T, SAITO T, *et al.* Fabrication of transparent spinel polycrystalline materials. *Mater. Lett.*, 1996, **28(4/5/6)**: 413–415.
- [9] GHOSH A. Effect of spinel content on the properties of magnesiaspinel composite refractory. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2004, **24(7)**: 2079–2085.
- [10] LAVINA B, SALVIULO G, DELLA GIUSTA A. Cation distribution and structure modelling of spinel solid solutions. *Phys. Chem. Miner.*, 2002, **29(1)**: 10–18.
- [11] LUCCHESI S, DELLA GIUSTA A. Crystal chemistry of non-stoichiometric Mg-Al synthetic spinels. *Crystalline Materials*, 1994, **209(9)**: 714–719.
- [12] WICKERSHEIM K A, LEFEVER R A. Optical properties of synthetic spinel. *J. Opt. Soc. Am.*, 1960, **50(8)**: 831–832.
- [13] FUKATSU N, KURITA N, SHIGA H, *et al.* Incorporation of hydrogen into magnesium aluminate spinel. *Solid State Ionics*, 2002, **152–153(3/4)**: 809.
- [14] LENAZ D, SKOGBY H, NESTOLA F, *et al.* OH incorporation in nearly pure MgAl_2O_4 natural and synthetic spinels. *Geochim et Cosmochim Acta*, 2008, **72(2)**: 475–479.
- [15] MROZ T J, HARTNETT T M, WAHL J M, *et al.* Recent advances in spinel optical ceramic, window and dome technologies and materials IX. *Proc. SPIE*, 2005, **5786**: 64–70.
- [16] HARRIS D C. Materials for Infrared Windows and Domes, Properties and Performance. SPIE Optical Engineering Press, NY, 1999.
- [17] KRELL A, HUTZLER T, KLIMKE J. Transmission physics and consequences for materials selection, manufacturing, and applications. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2009, **29(2)**: 207–221.
- [18] SHANNON R D, ROSSMAN G R. Dielectric constant of MgAl_2O_4 spinel and the oxide additivity rule. *J. Phys. Chem. Solids*, 1991, **52(9)**: 1055–1059.
- [19] SALEM J A. Transparent armor ceramics as spacecraft windows. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2013, **96(1)**: 281–289.