

# 锌掺杂铝酸镁透明陶瓷的放电等离子烧结工艺优化

王学华<sup>1</sup>, 许 永<sup>1</sup>, 付 萍<sup>1</sup>, 刘文琪<sup>1</sup>, 张保华<sup>2</sup>

(1. 武汉工程大学材料科学与工程学院, 湖北 武汉 430074;

2. 武汉工程大学分析测试中心, 湖北 武汉 430074)

**摘 要:**为了改善锌掺杂铝酸镁透明陶瓷的光学性能,优化放电等离子烧结技术的工艺条件,采用正交试验法系统地研究了锌掺杂浓度、烧结温度和保温时间对锌掺杂铝酸镁透明陶瓷直线透过率的影响,并利用扫描电子显微镜、双光束紫外分光光度计和傅立叶红外光谱仪等对样品进行了结构表征和性能测试.结果表明,放电等离子烧结锌掺杂铝酸镁透明陶瓷的最优化工艺条件为:锌掺杂浓度 1.5%(原子百分比,下同),烧结温度 1 325 ℃,保温时间 10 min.该条件下制备样品在波长 550 nm 和 2 000 nm 处的直线透过率分别为 61.8% 和 80%.分析表明,影响可见光透过率的最主要因素是烧结温度,锌掺杂浓度和保温时间的影响较小;工艺条件的变化对样品红外透过率的影响较小.

**关键词:**锌掺杂铝酸镁透明陶瓷;放电等离子烧结;正交试验;直线透过率

**中图分类号:** TQ174.1

**文献标识码:** A

**doi:**10.3969/j.issn.1674-2869.2013.01.012

## 0 引 言

MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 透明陶瓷因具有高强度、高硬度、高热导率、高熔点、高光学透过率、强耐酸碱性以及低膨胀系数,逐渐在照明技术、特种仪器制造、光学、无线电子技术、激光材料及高温技术等领域<sup>[1]</sup>得到广泛应用.

掺杂过渡金属离子的镁铝尖晶石在可见微弱光及红外波段范围内可产生较宽的吸收带,作为可见及中红外波段备选的可调谐固体激光材料一直受到广泛关注<sup>[2-3]</sup>.M. G. Brik 等<sup>[4]</sup>研究发现 Ni<sup>2+</sup>:MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 透明陶瓷在近红外波段具有较长的发射寿命以及很高的量子溢出特性,有望成为连续可调谐固体激光器材料.孙月峰等<sup>[5]</sup>研究了可望用于可见光波段的新型激光材料 Mn:MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 透明陶瓷.结果表明,锰掺杂浓度越高可见光区光学吸收越强,且吸收边越向长波方向移动,即发生红移现象.ZnO 的能带隙和激子束缚能较大,透明度高,有优异的常温发光性能,常作为一种氧化物添加剂来改善陶瓷的性能.Zn:MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 透明陶瓷可作为优良的短波长激光基质晶体材料,还可用作电子元器件的绝缘骨架、合金或金属制品的陶瓷保护膜、远红外波段窗口材料、耐火材料及精细陶瓷器皿等.大量研究表明,采用

SPS 技术制备掺杂透明陶瓷,氧化物掺杂浓度、烧结温度和保温时间是影响其光学性能的主要因素<sup>[6-8]</sup>.本文利用正交试验法对 SPS 制备 Zn:MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 透明陶瓷过程中的上述三个主要因素进行了优化设计,从而得到了制备 Zn:MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 透明陶瓷的最优化工艺条件.

## 1 实 验

### 1.1 Zn:MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 纳米粉体的制备

按 Mg:Al 化学计量比为 1:2,精确称取一定量 MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O 和 NH<sub>4</sub>Al(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·12H<sub>2</sub>O 溶于去离子水,加入适量掺杂剂 ZnSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O,在磁力搅拌器下加热搅拌混合均匀后,采用高温焙烧法,在箱式电阻炉中,以 5 ℃/min 升温至 1 100 ℃,高温焙烧 3 h,制备得到三种掺杂浓度的 Mg<sub>(1-x)</sub>Zn<sub>x</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (x=0.5%,1.0%和 1.5%)纳米粉体.

### 1.2 Zn:MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 透明陶瓷的制备及表征

取一定量的 Zn:MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 粉体先预压成型,之后在 250 MPa 下进行冷等静压.预处理后,采用放电等离子 SPS 技术 (SPS-3.20MK II,日本),在适当的烧结温度下烧结并保温.控制升温速率 ≤10 ℃/min<sup>[9]</sup>、烧结压力为 80 MPa.具体工艺见文献<sup>[10]</sup>.将烧结后的 Zn:MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 样品用金刚

收稿日期:2012-12-06

基金项目:武汉工程大学 2011 级研究生教育创新基金项目

作者简介:王学华(1976-),男,湖北襄阳人,教授,博士.研究方向:功能材料.

石研磨膏进行镜面抛光,得到尺寸为  $\Phi 15 \times 1$  mm 的  $\text{Zn} : \text{MgAl}_2\text{O}_4$  透明陶瓷片。

利用 SEM((JSM-5510LV, 日本)对样品的热侵蚀断面形貌进行表征,分析其晶粒尺寸和分布,并观察陶瓷内部孔隙的大小.采用双光束分光光度计(Lambda 35, USA)测量陶瓷在紫外和可见光波长范围( $\lambda = 190 \sim 1\,100$  nm)的直线透过率.采用 FT-IR (VERTEX 70, Germany)测量其在红外波长范围( $\lambda = 1\,100 \sim 8\,000$  nm)的线性透过率。

### 1.3 $\text{Zn} : \text{MgAl}_2\text{O}_4$ 透明陶瓷的正交试验方案

采用正交试验法研究 SPS 工艺中锌掺杂浓度、烧结温度和保温时间三个因素对  $\text{Zn} : \text{MgAl}_2\text{O}_4$  透明陶瓷直线透过率的影响.每个因素选择三个水平,正交试验水平表见表 1。

表 1 正交试验的因素水平表

Table 1 The factors and levels chart for ( $L_3^3$ ) orthogonal experiments

水平	因素		
	锌掺杂浓度/%	烧结温度/ $^{\circ}\text{C}$	保温时间/min
	A	B	C
1	0.5	1 275	10
2	1.0	1 325	15
3	1.5	1 375	20

## 2 结果与讨论

### 2.1 正交试验结果

选取可见光 550 nm 波段样品直线透过率( $T_{\text{in},550}$ )和红外 2 000 nm 波段样品直线透过率( $T_{\text{in},2000}$ )作为性能考察指标,正交试验方案和结果分析如表 2 所示.表 2 反映了各因素水平对各性能指标的影响。

表 2 正交试验结果表

Table 2 Record chart of experimental programs and results

组别	试验方案			试验结果	
	A 锌掺杂浓度/%	B 烧结温度/ $^{\circ}\text{C}$	C 保温时间/min	$T_{\text{in},550}/\%$	$T_{\text{in},2000}/\%$
L1	0.5	1275	10	54.5	79.3
L2	0.5	1325	15	60.3	81.2
L3	0.5	1375	20	9.4	79.1
L4	1.0	1275	15	54.7	79.0
L5	1.0	1325	20	56.5	84.5
L6	1.0	1375	10	15.1	74.7
L7	1.5	1275	20	59.9	88.3
L8	1.5	1325	10	61.8	79.8
L9	1.5	1375	15	13.1	79.5
$T_{\text{in},550}$	K1	124.27	169.20	131.47	—
	K2	126.44	178.63	128.29	—
	K3	134.90	37.78	125.86	—
	$\bar{K}1$	41.42	56.40	43.82	—
	$\bar{K}2$	42.15	59.54	42.76	—
	$\bar{K}3$	44.97	12.59	41.95	—
	极差 R	3.55	46.95	1.87	—
	优选方案	A3	B2	C1	—
	K1	239.67	246.74	233.83	—
	K2	238.43	245.61	239.82	—
$T_{\text{in},2000}$	K3	247.59	233.34	252.03	—
	$\bar{K}1$	79.89	82.25	77.94	—
	$\bar{K}2$	79.48	81.87	79.94	—
	$\bar{K}3$	82.53	77.78	84.01	—
	极差 R	3.05	4.47	6.07	—
	优选方案	A3	B1	C3	—

由表 2 可以看出,可见光 550 nm 处,各因素的极差关系是: $R_B > R_A > R_C$ ,表明在试验的三个因素中,影响  $T_{in,550}$  的最主要因素是烧结温度,其次是锌掺杂浓度,影响较小的因素是保温时间,即影响因素的主次是:BAC. 而红外 2 000 nm 处,各因素的极差关系差别不大.

图 1 给出了因素与试验指标  $T_{in,550}$  和  $T_{in,2000}$  的关系,反映了各因素的综合平均值分布. 图中可以看出, $T_{in,2000}$  随各因素水平变化不大,说明在试验设计方案下各因素对  $T_{in,2000}$  影响都较小. 对于  $T_{in,550}$ ,A 因素对透过率的影响随水平的变化呈递增趋势,是由于随锌掺杂浓度的增加,锌替换掉更多镁,晶粒尺寸变小,残留气孔减少,有效改善了纯  $MgAl_2O_4$  透明陶瓷的烧结效果,使透过率增加. C 因素对透过率的影响随水平的变化呈递减趋势,表明随保温时间延长,透过率下降. 较长保温时间下晶粒有过分长大的趋势,同时晶粒长大速率不等会导致晶粒尺寸分布不均一,都会导致透过率降低. B 因素水平变动引起  $T_{550nm}$  发生较大变化,说明烧结温度对  $T_{in,550}$  有显著影响. 烧结温度升高,晶粒逐渐长大,有效排出残留气孔,从而形成晶粒分布均匀的结构,有助于样品透过率增加. 但当烧结温度过高时,晶粒短时间内异常长大,同时在三叉晶界处形成相当数量的大气孔,

引起强烈的光散射导致样品透过率又急剧下降.

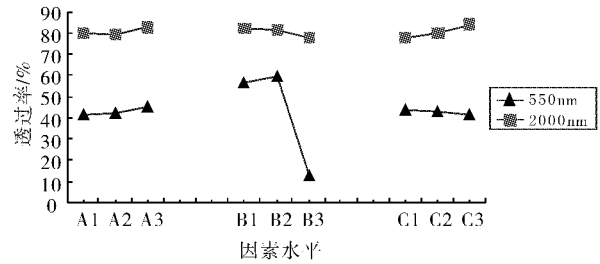


图 1 因素与试验指标  $T_{in,550}$  和  $T_{in,2000}$  的关系

Fig. 1 The relationship between factors and in-line transmittance at 550 nm and 2 000 nm

综合考虑,选取  $T_{in,550}$  作为主要试验性能指标,挑选综合平均值最大的组合作为最佳组合: A3B2C1,即锌掺杂浓度 1.5%,烧结温度 1 325 °C,保温时间 10 min.

## 2.2 验证试验

按照最佳烧结工艺条件制备  $Mg_{(1-x)}Zn_xAl_2O_4$  ( $x=1.5\%$ ) 透明陶瓷薄片试样 L10,具体工艺为:锌掺杂浓度 1.5% (原子百分比,下同),烧结温度 1 325 °C,保温时间 10 min. 另选取一组试验 L11 (锌掺杂浓度 1.5%, 1 375 °C 烧结并保温 10 min) 作为对比试样. 详细实验参数及试验结果见表 3,样品透过率曲线如图 2 所示.

表 3 验证试验方案及结果

Table 3 Schemes and results of confirmatory experiments

组别	试验方案			试验结果	
	A 掺杂浓度/%	B 烧结温度/°C	C 保温时间/min	$T_{in,550}/\%$	$T_{in,2000}/\%$
L10	1.5	1325	10	61.8	79.8
L11	1.5	1375	10	25.1	79.5

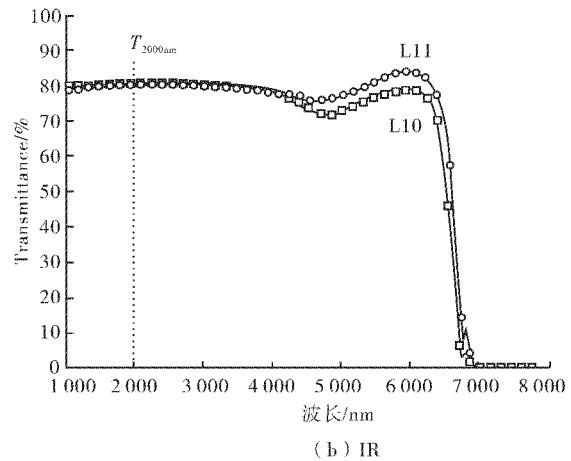
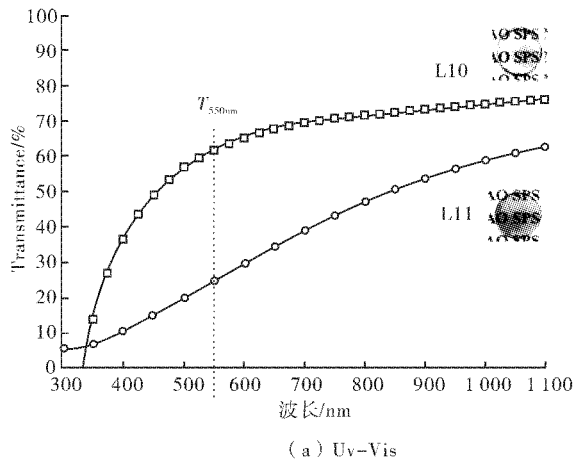
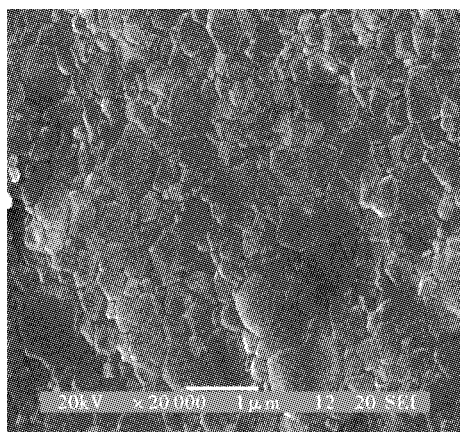


图 2 L10 和 L11 样品的直线透过率 (L10: 1.5% Zn, 1 325 °C 烧结, 10 min; L11: 1.5% Zn, 1 375 °C 烧结 10 min)

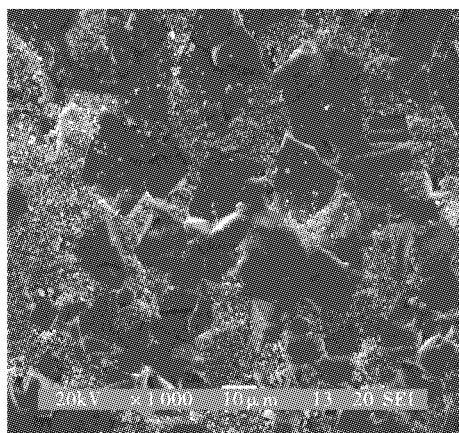
Fig. 2 In-line transmittance of samples L10 and L11 (L10: 1.5% Zn, sintered at 1 325 °C for 10 min; L11: 1.5% Zn, sintered at 1 375 °C for 10 min)

图 2 为 L10 和 L11 两组试样紫外-可见光[图 2(a)]和红外光区[图 2(b)]的直线透过率. 由图 2 可以看出, 在最优化工艺条件下制备的  $\text{Mg}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{Al}_2\text{O}_4$  ( $x=1.5\%$ ) 透明陶瓷 L10 在可见光范围内透过率明显高于试样 L11 的透过率. 试样 L10 的  $T_{\text{in},550}$  为 61.8%, 具有较好的透光性. 试样 L11 的  $T_{\text{in},550}$  仅为 25.1%. 两组实验的  $T_{\text{in},2000}$  基本相同, 为 80% 左右. 晶粒尺寸大小和粒径分布对透明陶瓷透过率影响显著<sup>[11]</sup>, 晶粒直径与入射光波长相同时晶粒对入射光散射最强, 透过率低, 550 nm 处透过率受晶粒尺寸影响较大; 晶粒尺寸小于入射光波长时光线容易透过, 透过率高, 红外 2 000 nm 波长大于晶粒尺寸, 所以透过率受晶粒尺寸影响小, 各组实验  $T_{\text{in},2000}$  基本相同.

图 3 为两组试样热侵蚀后断口形貌图. 最优化方案的试样[图 3(a)]中晶粒尺寸分布均匀, 平均粒径约为 200 nm, 基本无残留孔隙, 具有较致密的微观结构. 而在较高烧结温度下[图 3(b)], 晶粒



(a)



(b)

图 3  $\text{Mg}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{Al}_2\text{O}_4$  ( $x=1.5\%$ ) 透明陶瓷热侵蚀后断口形貌图(a: L10; b: L11)

Fig. 3 Fracture morphology of the  $\text{Mg}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{Al}_2\text{O}_4$  ( $x=1.5\%$ ) transparent ceramics (a: L10; b: L11)

长大速率不均一和晶粒过度生长导致晶粒尺寸分布不均匀, 大晶粒尺寸达到 30  $\mu\text{m}$ , 并且在大晶粒间分布着数目众多的细小晶粒, 尺寸分布不均及大晶粒引起的光散射会导致透过率下降. 另外, 高温导致晶粒长大过程中晶界移动速率比气孔移动速率快, 残留气孔数量随晶粒长大而增加, 在三角晶界处形成数目较多的尺寸约为 1  $\mu\text{m}$  的残留孔隙而成为散射中心, 使试样 L11 的透过率显著降低. 实验结果表明, 合适的烧结温度有利于晶粒的正常生长, 促进晶粒尺寸分布均匀, 并及时排除残余气孔, 有效提高  $\text{Zn}:\text{MgAl}_2\text{O}_4$  透明陶瓷的透过率.

### 3 结 语

a. 通过正交试验的设计研究, 获得了 SPS 制备高透过率  $\text{Zn}:\text{MgAl}_2\text{O}_4$  透明陶瓷的最优化工艺条件: 锌掺杂浓度 1.5%, 烧结温度 1 325  $^{\circ}\text{C}$ , 保温时间 10 min. 该工艺下透明陶瓷在可见光 550 nm 波段的透过率达到 61.8%.

b. 影响  $\text{Zn}:\text{MgAl}_2\text{O}_4$  透明陶瓷  $T_{\text{in},550}$  的三个主要因素中, 影响最大的因素是烧结温度, 锌掺杂浓度和保温时间的影响较小, 主要是由于烧结温度的变化会引起晶粒的尺寸不均匀性和异常生长, 导致透过率降低.

c. 影响因素变化对  $\text{Zn}:\text{MgAl}_2\text{O}_4$  透明陶瓷的红外透过率影响较小.

### 致谢

感谢武汉工程大学资金资助.

### 参考文献:

- [1] I Ganesh, R Johnson, Rao G V N, et al. Microwave-assisted combustion synthesis of nanocrystalline  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  spinel powder[J]. *Ceramics International*, 2005, 31(1): 67-74.
- [2] Izumi K, Miyazaki S, Yoshida S, et al. Optical properties of 3d transition metal-doped  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  spinels[J]. *Phys Rev B*, 2007, (76): 075111.
- [3] Yumasheva K V, Denisov I A, Pbsnov N N, et al. Excited state absorption and passive Q-switch performance of Co doped oxide crystals[J]. *J ALLOY COMPD*, 2002, 341: 366.
- [4] Brik M G, Avram N M, Avram C N, et al. Ground and excited state absorption of  $\text{Ni}^{2+}$  ions in  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ : Crystal field analysis [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2007, 432: 61-68.
- [5] 孙月峰, 卢铁城, 王学军. 掺 Mn:  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  透明陶瓷

- 的制备工艺和光学性能[J]. 稀有金属材料与工程, 2007,36(2):438-441.
- [6] 张智慧,李楠.  $\text{TiO}_2$  加入量对富铝尖晶石烧结性能的影响[J]. 耐火材料,2005,39(1):56-58.
- [7] Xie Jianjun, Shi Ying, Fan Lincong, Xu Zhibin. Microstructure and luminescent properties of  $\text{Ce:Lu}_2\text{-SiO}_3$  ceramic scintillator by spark plasma sintering [J/OL]. Optical Materials,2012,8:13[2012-04-13]. <http://dx.doi.org/10.1016/j.optmat>.
- [8] Wang Cao, Zhao Zhe. Transparent polycrystalline ruby ceramic by spark plasma sintering[J]. Materials Research Bulletin, 2010,45:1127-1131.
- [9] Koji Morita, Byung-Nam Kim, Hidehiro Yoshida, et al. SPS condition optimization for producing transparent  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  spinel polycrystal[J]. J Am Ceram Soc, 2009,92(6):1208-1216.
- [10] Fu Ping, Lu Wenzhong, Lei Wen, et al. Transparent polycrystalline  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  ceramic fabricated by spark plasma sintering: Microwave dielectric and optical properties, Ceramics International [J]. J ceramint, 2012(9):6.
- [11] 齐建起,卢铁城,常相辉,等.  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  纳米透明陶瓷的制备及其透明机理[J]. 材料研究学报,2006,20(4):367-371.

## Optimizing preparation technology of $\text{Zn: MgAl}_2\text{O}_4$ transparent ceramics via spark plasma sintering

WANG Xue-hua<sup>1</sup>, XU Yong<sup>1</sup>, FU Ping<sup>1</sup>, LIU Wen-qi<sup>1</sup>, ZHANG Bao-hua<sup>2</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China;

2. Center of Analysis and Measurement, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China)

**Abstract:** To improve the in-line transmission of  $\text{Zn: MgAl}_2\text{O}_4$  transparent ceramics and optimize the sintering parameters by Spark Plasma Sintering (SPS), the orthogonal experimental design method was applied to study the effects of sintering parameters including Zn-doped content, sintering temperature and holding time on the optical property of  $\text{Zn: MgAl}_2\text{O}_4$  transparent ceramics. A scanning electron microscope (SEM), a double-beam Ultraviolet-visible (UV-vis) spectrophotometer and FTIR/Raman spectrometer (FT-IR) were used to characterize the microstructure and optical properties. The results show that optimum process conditions of SPS are Zn-doped content of 1.5 at% (atomic percent), sintering temperature of 1325 °C and holding time of 10 min. Furthermore, the in-line transmission at the wavelength of 550 nm and 2000 nm is 61.8% and 80%, respectively. The main significant factors which effect on the visible light transmittance are sintering temperatures, the doping concentration, the holding time has less influences on the visible light transmittance. In addition, the changes of sintering parameters have little influences on infrared transmittance.

**Key words:**  $\text{Zn: MgAl}_2\text{O}_4$  transparent ceramics; spark plasma sintering; orthogonal experimental design; in-line transmittance

本文编辑: 龚晓宁