

文章编号:1674-2869(2015)11-0038-05

锌掺杂铝酸镁透明陶瓷性能的研究

付萍,王子颖,潘攀,施浩浩

武汉工程大学材料科学与工程学院,湖北 武汉 430074

摘要:采用放电等离子烧结技术制备了锌掺杂铝酸镁透明陶瓷,研究了烧结温度对透明陶瓷的微观结构、光学性能和微波介电性能的影响.结果表明:当烧结温度低于 1 325 °C 时,陶瓷试样的致密度随烧结温度的升高逐渐增大,直线透过率呈相同趋势变化,1 325 °C 时直线透过率达到最大值为 70%;随烧结温度进一步升高,致密度和直线透过率减小;透明陶瓷的介电常数介于 8.19 至 8.54 之间,品质因数在 1 325 °C 达到最大值 66 000 GHz,谐振频率温度系数值变化较小,其值介于 $-73 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 至 $-65 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 之间.

关键词:透明陶瓷;放电等离子烧结;直线透过率;微波介电性能

中图分类号: TQ 174.1

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.1674-2869.2015.11.008

0 引言

尖晶石结构的 MgAl_2O_4 透明陶瓷具有光学各向同性,同时还具有高熔点(2 135 °C)、高强度、高硬度和对强酸、强碱的化学惰性而受到广泛的关注^[1-5],被应用于不同的工程领域,如透明装甲、红外窗口、集成电路衬底以及苛刻条件下服役的窗口和护目镜片材料等^[6].

MgAl_2O_4 透明陶瓷也是一种性能优良的微波介质材料,具有良好的微波介电特性.采用放电等离子烧结技术(Spark Plasma Sintering, SPS)在 1 325 °C 烧结 10 min 制备的 MgAl_2O_4 透明陶瓷其微波介电性能为: $\epsilon_r = 8.38$, $Q \times f = 54\ 000$ GHz 和 $\tau_f = -74 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ^[7].然而,人们对 MgAl_2O_4 透明陶瓷的应用目前主要集中在其光学性能上,而很少去关注其微波介电性能的应用.在许多场合下,如当导弹、无人机等飞行器采用雷达、红外、可见光进行复合制导时,需要一种能兼具可透过可见光、红外以及微波频段电磁场的全波段透明窗口材料. MgAl_2O_4 透明陶瓷是这类应用的潜在材料之一.另外,对于应用于毫米波段的介电陶瓷,为满足微波器件尺寸尽可能小,损耗尽可能低,温度稳定性尽可能好的实际要求,通常要求介电陶瓷应具有较低的介电常数,超高的 Q 值和近零的谐振频率温度系数(τ_f)^[8].

MgAl_2O_4 透明陶瓷的微波介电性能可以通过 Zn 原子部分置换取代 Mg 原子进行调控.研究表明^[9],采用 SPS 技术,当 $(\text{Mg}_{1-x}\text{Zn}_x)\text{Al}_2\text{O}_4$ 透明陶瓷中 $x=0.02$ 时 $Q \times f$ 值从 54 000 GHz 增加到 66 000 GHz, τ_f 值由 $-74 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 增加到 $-65 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$. 本文在前期研究了 Zn 原子置换量对 $(\text{Mg}_{1-x}\text{Zn}_x)\text{Al}_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.03$) 透明陶瓷光学性能和微波介电性能影响的基础上,进一步探讨烧结温度对 $(\text{Mg}_{0.98}\text{Zn}_{0.02})\text{Al}_2\text{O}_4$ 透明陶瓷光学和微波介电性能的影响.

1 实验方法

1.1 $(\text{Mg}_{0.98}\text{Zn}_{0.02})\text{Al}_2\text{O}_4$ 粉体的制备

按摩尔比 Mg/Al=1:2 (化学计量比)称取 $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (纯度 $\geq 99.9\%$) 和 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (纯度 $\geq 99.9\%$),加入适量 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$,用磁力搅拌器加热搅拌至混合均匀后,用刚玉坩埚盛装放于马弗炉中进行高温焙烧,于 1 100 °C 焙烧 3 h,得到 $(\text{Mg}_{0.98}\text{Zn}_{0.02})\text{Al}_2\text{O}_4$ 粉体.粉体过 75 μm 网孔的筛网后备用.

1.2 $(\text{Mg}_{0.98}\text{Zn}_{0.02})\text{Al}_2\text{O}_4$ 透明陶瓷的制备

称取适量 $(\text{Mg}_{0.98}\text{Zn}_{0.02})\text{Al}_2\text{O}_4$ 粉体,采用粉末压片机干压预成型(10 MPa),再经冷等静压(250 MPa)进一步致密化处理后,采用 SPS 工艺制备 $(\text{Mg}_{0.98}\text{Zn}_{0.02})\text{Al}_2\text{O}_4$ 透明陶瓷. SPS 过程中,升温速率为 10 °C/min,1 100 °C 加压至 80 MPa,升温至一定温

收稿日期:2015-09-15

基金项目:湖北省教育厅科学研究计划项目(D20141503);武汉工程大学科学研究基金项目(K201462);

地方高校国家级大学生创新创业训练计划项目(201310490010,20141049041)

作者简介:付萍(1975-),女,河南滑县人,副教授,博士.研究方向:纳米粉体及透明陶瓷的研究与制备.

度(1 275、1 300、1 325、1 350、1 375 °C)保温10 min后降温,速率为 100 °C/min,温度降至1 150 °C保温 10 min 进行去应力退火,冷却后得到尺寸为Φ15×9 mm 的试样. 烧结试样经切片机切片后分为两部分:一部分尺寸为 Φ15×2 mm,采用金刚石研磨膏镜面抛光至 1 mm 后用于光学性能测试;另一部分尺寸为 Φ15×7 mm,陶瓷圆柱经空气中 900 °C脱碳 1 h 后用于微波介电性能测试.

1.3 性能测试

采用工作电压 40kV, 30 mA 的 X 射线衍射仪(XRD-7 000, 岛津)对(Mg_{0.98}Zn_{0.02})Al₂O₄ 粉体进行物相鉴别. 利用透射电子显微镜 TEM (JEM-2100F, 日本)对(Mg_{0.98}Zn_{0.02})Al₂O₄ 粉体的形貌和颗粒尺寸进行表征. 烧结试样经光学抛光后,采用双光束分光光度计(Lambda 35)测量其直线透过率 T_m. 利用扫描电子显微镜 SEM(JSM-519LV 型, 日本)对热侵蚀处理后(1 200 °C, 1 h)的烧结试样进行微观结构分析. 利用平行板谐振器法测量烧结陶瓷的微波介电性能 (Advantest R3767C 型网络分析仪),谐振频率温度系数 τ_f 的测试温度为 20~80 °C.

2 结果与讨论

2.1 (Mg_{0.98}Zn_{0.02})Al₂O₄ 粉体表征

图 1 为 (Mg_{0.98}Zn_{0.02})Al₂O₄ 粉体和不同温度下制备的(Mg_{0.98}Zn_{0.02})Al₂O₄ 试样的 XRD 图谱.

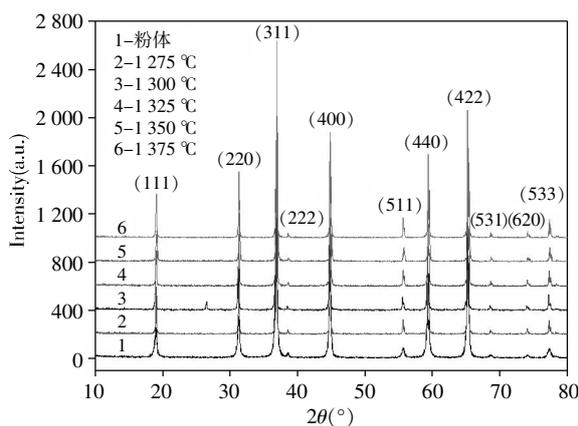


图 1 (Mg_{0.98}Zn_{0.02})Al₂O₄ 粉体和在不同烧结温度下试样的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of (Mg_{0.98}Zn_{0.02})Al₂O₄ powders and ceramics sintered at different temperatures

XRD 结果表明, 粉体及烧结试样的图谱均为典型的 MgAl₂O₄ 尖晶石结构衍射花样, 无杂相衍射峰, 说明试样中 Zn 取代 Mg 的固溶过程完成充分, 形成了稳定的固溶体. (Mg_{0.98}Zn_{0.02})Al₂O₄ 粉体

与烧结试样相比, 粉体的衍射峰宽化, 表明烧结过程促使晶粒长大.

图 2 为(Mg_{0.98}Zn_{0.02})Al₂O₄ 粉体的 TEM 图像. 从图中可以看出, 高温焙烧法制备的粉体呈椭球状, 平均粒径为 80 nm 左右, 粉体具有较好的分散性.

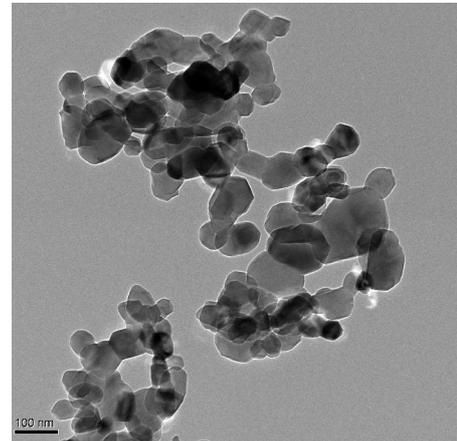
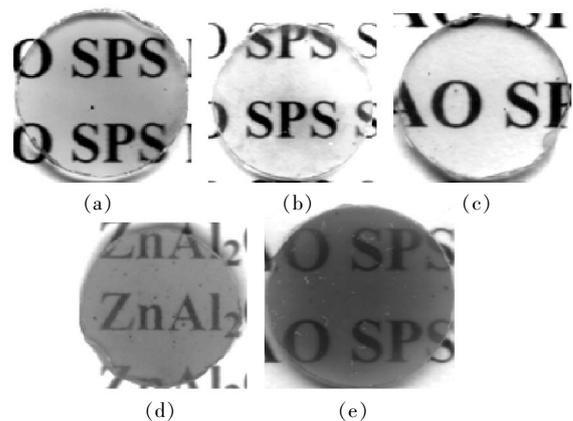


图 2 (Mg_{0.98}Zn_{0.02})Al₂O₄ 粉体的 TEM 图

Fig. 2 TEM image of (Mg_{0.98}Zn_{0.02})Al₂O₄ powders

2.2 烧结温度对 (Mg_{0.98}Zn_{0.02})Al₂O₄ 透明陶瓷光学性能的影响

图 3 为不同烧结温度下制备的试样透明度照片. 由图可见, 试样均具有一定的透明性, 试样下的文字清晰可见. 烧结温度低于 1 350 °C 时, 试样的透明度较高, 当烧结温度为 1 350 °C 和 1 375 °C 时, 试样的透明度下降. 由于 SPS 过程中会导致碳污染和氧空位的存在^[10-11], 使试样均有不同程度的着色, 并且烧结温度越高, 着色现象越严重.



(a) 1 275 °C (b) 1 300 °C (c) 1 325 °C (d) 1 350 °C (e) 1 375 °C

图 3 不同烧结温度下制备的(Mg_{0.98}Zn_{0.02})Al₂O₄ 透明陶瓷的实物照片

Fig.3 The photographs of transparent (Mg_{0.98}Zn_{0.02})Al₂O₄ ceramics sintered at different temperatures

图 4 为不同烧结温度下(Mg_{0.98}Zn_{0.02})Al₂O₄ 透明陶瓷样品(厚度 1 mm)在紫外-可见光波段的直

线透过率 T_{in} . 由图可知, 烧结温度对 $(Mg_{0.98}Zn_{0.02})Al_2O_4$ 陶瓷在紫外-可见光波段的 T_{in} 有显著影响. 选择波长 550 nm 处的直线透过率 ($T_{in,550\text{ nm}}$) 作为对比波长. 随烧结温度由 1 275 °C 升高至 1 325 °C, $T_{in,550\text{ nm}}$ 由 61% 增大至 70%, 温度超过 1 325 °C 后, $T_{in,550\text{ nm}}$ 随烧结温度的升高而下降, 1 350 °C 和 1 375 °C 的 $T_{in,550\text{ nm}}$ 分别为 53% 和 40%.

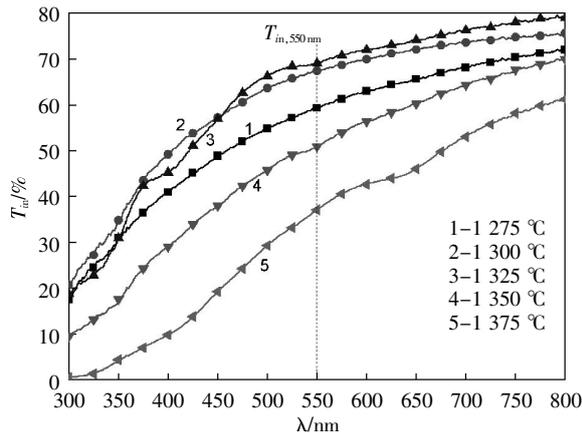
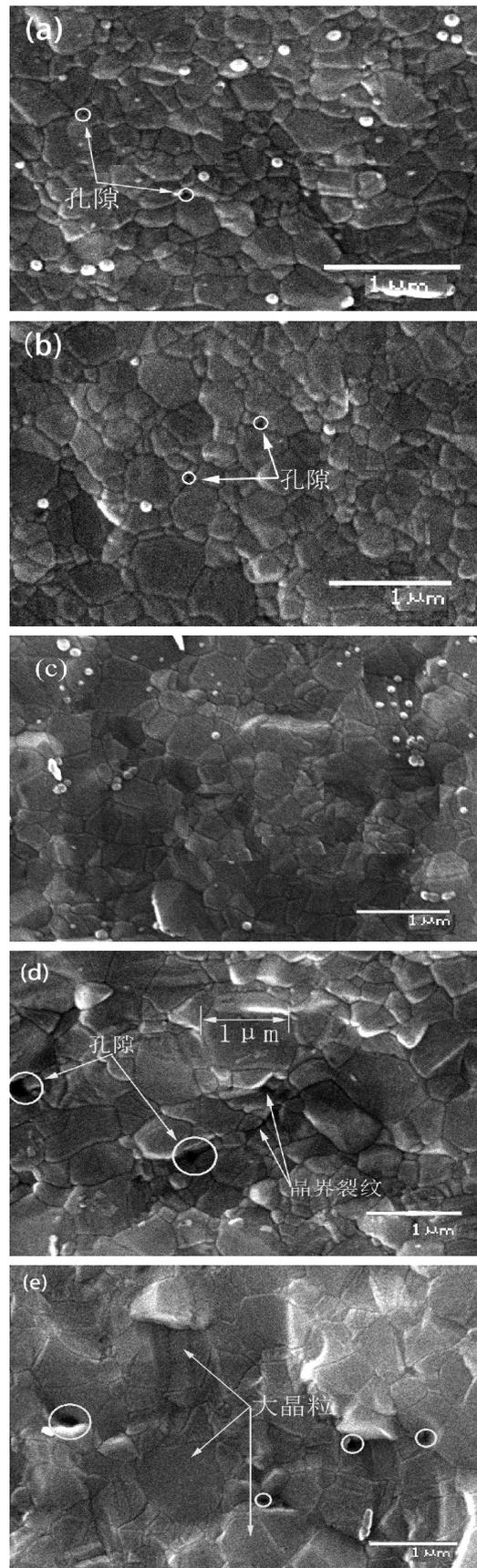


图 4 不同烧结温度制备的 $(Mg_{0.98}Zn_{0.02})Al_2O_4$ 透明陶瓷试样的直线透过率 (样品厚度 1.0 mm)

Fig.4 In-line transmittance of $(Mg_{0.98}Zn_{0.02})Al_2O_4$ ceramics sintered at different temperatures (the thickness of sample disc is 1.0 mm)

2.3 烧结温度对 $(Mg_{0.98}Zn_{0.02})Al_2O_4$ 透明陶瓷显微结构的影响

图 5 为不同烧结温度下 $(Mg_{0.98}Zn_{0.02})Al_2O_4$ 透明陶瓷的断面形貌. SEM 结果清楚地表明, 试样的晶粒尺寸和致密度随烧结温度的升高发生显著的变化. 1 275 °C 和 1 300 °C 烧结的样品, 晶粒尺寸无显著变化, 平均粒径约为 250 nm. 晶粒间的三角区有少量气孔 (小于 100 nm) 存在. 随烧结温度的进一步升高, 一方面, 晶粒生长, 粒径逐渐增加. 另一方面, SPS 过程中的致密化过程进一步进行, 晶界处的气孔随晶界迁移逐渐被排出, 1 325 °C 试样组织致密, 基本无残留孔隙, 平均粒径约为 400 nm. 高的致密性使在适当温度下烧结的 $(Mg_{0.98}Zn_{0.02})Al_2O_4$ 透明陶瓷具有高的直线透过率. 随烧结温度进一步升高至 1 350 °C 和 1 375 °C 时, 晶粒显著生长, 平均粒径约为 1 μm , 由于致密化和晶粒生长之间的竞争在晶界处形成数目较多的大的孔隙 (平均尺寸约为 300 nm) 和裂纹. 这一结果表明, SPS 过程中, 随烧结温度的升高, 孔隙率和孔隙尺寸增大. 多晶材料的透过率对晶粒尺寸、晶界、第二相、杂质和残留孔隙等显微结构因素非常敏感, 因为这些因素是光的散射和吸收源. 本研究中, 采



(a)1 275 °C (b)1 300 °C (c)1 325 °C (d)1 350 °C (e)1 375 °C
图 5 不同烧结温度下 SPS 制备的 $(Mg_{0.98}Zn_{0.02})Al_2O_4$ 透明陶瓷断口的 SEM 图

Fig. 5 SEM images of the fracture of transparent $(Mg_{0.98}Zn_{0.02})Al_2O_4$ ceramics sintered at different temperatures

用具有立方结构的纯相 $(\text{Mg}_{0.98}\text{Zn}_{0.02})\text{Al}_2\text{O}_4$ 粉体作为原料, 因此孔隙成为主要的光散射源. Apetz 和 Bruggen^[12]根据 Mie 散射理论进行计算表明, 当孔隙尺寸与入射光波长相当时, 光散射损失增大. 尺寸大于 100 nm 的孔隙增加光散射, 对可见光波段的 T_{in} 影响显著. 这一结果与图 4 相符, 随烧结温度升高, 在高于 1 350 °C 的温度下, 残留孔隙数目增多, 尺寸增大, SPS 制备的粗晶尖晶石在可见光波段的直线透过率 T_{in} 下降. 因此, 可以推断 T_{in} 的下降主要是由与 SPS 过程中烧结温度相关的残留孔隙引起的光散射损失导致的.

2.4 烧结温度对 $(\text{Mg}_{0.98}\text{Zn}_{0.02})\text{Al}_2\text{O}_4$ 透明陶瓷微波介电性能的影响

图 6 为 $(\text{Mg}_{0.98}\text{Zn}_{0.02})\text{Al}_2\text{O}_4$ 透明陶瓷经不同温度烧结后的微波介电性能. 由图可知, 介电常数 ϵ_r 随烧结温度的升高, 先增加后减小, 其值介于 8.19 至 8.54 之间, 1 325 °C 达到最大值 8.54. 这种趋势是因为材料的介电常数与致密度密切相关. 对于复相材料, 其介电常数 ϵ_r 可表示为:

$$\ln \epsilon_r = V_1 \ln \epsilon_{r1} + V_2 \ln \epsilon_{r2} \quad (1)$$

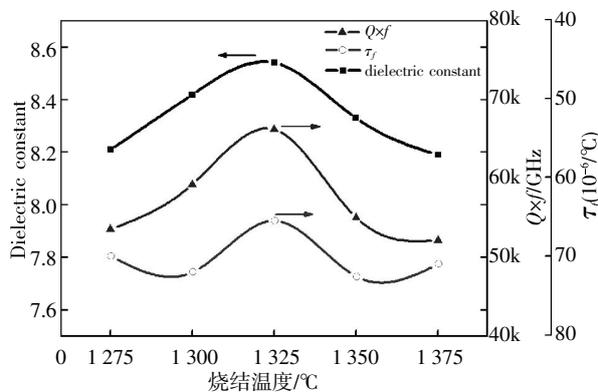


图 6 $(\text{Mg}_{0.98}\text{Zn}_{0.02})\text{Al}_2\text{O}_4$ 透明陶瓷介电性能与烧结温度的关系曲线

Fig.6 Relationship curves between the microwave dielectric properties of transparent $(\text{Mg}_{0.98}\text{Zn}_{0.02})\text{Al}_2\text{O}_4$ ceramics and the sintering temperatures

式(1)中 ϵ_{r1} 和 ϵ_{r2} 分别为两相的介电常数, V_1 和 V_2 分别为两相的体积百分数^[13]. 随烧结温度的升高(1 275 °C~1 325 °C), 陶瓷试样的致密度提高, 介电常数随之增大; 但当烧结温度升高至 1 350 °C 和 1 375 °C 时, 由于发生晶粒快速生长, 随晶界快速迁移, 细小孔隙合并长大, 甚至出现了较大的孔隙, 见图 5(d) 和 5(e). 根据(1)式, 由于气孔中空气的介电常数($\epsilon_r=1$)很小, 导致陶瓷试样的介电常数下降.

由图 6 可以看出, 随烧结温度的升高,

$(\text{Mg}_{0.98}\text{Zn}_{0.02})\text{Al}_2\text{O}_4$ 陶瓷的 $Q \times f$ 值先逐渐增大, 在烧结温度为 1 325 °C 时获得最大值 66 000 GHz 后再逐渐减小, 1 375 °C 时达到最小值 52 000 GHz. 材料的 $Q \times f$ 值反映了其在电场中介电损耗的程度. 陶瓷的微波介电损耗不仅与晶格振动模式即本征损耗有关, 还与外部损耗有关, 包括材料的密度、内应力和结构缺陷(如孔隙、晶界等). 烧结温度的升高有利于致密度的提高以及结晶性的改善, 所以材料的品质因数随之增加. 但当烧结温度过高时(超过 1 325 °C), 由于晶粒的异常长大, 导致尺寸较大的孔隙出现, 降低了材料的品质因数, 使 $Q \times f$ 值下降^[14]. 由于在整个烧结温度范围内(1 275 °C~1 375 °C), 相组成未发生变化, 所以 $(\text{Mg}_{0.98}\text{Zn}_{0.02})\text{Al}_2\text{O}_4$ 透明陶瓷的 τ_f 值受烧结温度的影响较小, 其值介于 $-73 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 至 $-65 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 之间.

3 结 语

采用 SPS 技术, 研究了烧结温度对 $(\text{Mg}_{0.98}\text{Zn}_{0.02})\text{Al}_2\text{O}_4$ 透明陶瓷光学性能和介电性能的影响. 结果表明, 透明陶瓷在紫外-可见光波段的透过率随烧结温度的升高呈先增大后下降的趋势, 在 1 325 °C 时直线透过率 $T_{in, 550 \text{ nm}}$ 达到最大值为 70%, 具有致密的微观结构. 透明陶瓷的介电常数和品质因数随烧结温度升高的变化趋势相同, 介电常数 ϵ_r 值介于 8.19 至 8.54 之间, 品质因数 $Q \times f$ 值在 1 325 °C 达到最大值 66 000 GHz, τ_f 值变化较小, 其值介于 $-73 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 至 $-65 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 之间.

致 谢

感谢湖北省教育厅、武汉工程大学、地方高校国家级大学生创新创业训练计划项目对本研究的资助! 感谢武汉大学提供放电等离子烧结设备!

参考文献:

- [1] FU Ping, XU Yong, SHI Hao-hao, et al. The effect of annealing process on the optical and microwave dielectric properties of transparent MgAl_2O_4 ceramic by spark plasma sintering[J]. Opt Mater, 2014, 36: 1232-1237.
- [2] ROY Donald W, MARTIN Gay G Jr. Advances in spinel optical quality, size/shape capability and applications[J]. Proc SPIE, 1992, 1760: 2-13.
- [3] SWAB Jeffrey J, LASALVIA Jerry C, GILDE Gary A, et al. Transparent armor ceramics: AlON and spinel [J]. Ceram Eng Sci Proc, 1999, 20: 79-84.
- [4] PATTERSON Mark, CAIAZZA Jenni E, ROY Donald W. Transparent spinel development [J]. Proc SPIE,

- 2000, 4102:59–68.
- [5] PATTERSON Mark C L, CAIAZZA Jenni E, ROY Donald W, et al. Transparent MgAl_2O_4 spinel[J]. *Ceram Eng Sci Proc*, 2000, 21:423–430.
- [6] YANG J W, CHENG Q, SUN C J, et al. InGaN–GaN based light–emitting diodes over(111) spinel substrates [J]. *Appl Phys Lett*, 1996, 69(2):369–370.
- [7] FU Ping, LU Wen–zhong, LEI Wen, et al. Transparent polycrystalline MgAl_2O_4 ceramic fabricated by spark plasma sintering: Microwave dielectric and optical properties[J], *Ceram Int*, 2013, 39:2481–2487.
- [8] HUANG Jow Lay, SUN Si Yau. KO Yung Chao. Investigation of high –alumina spinel: Effect of LiF and CaCO_3 addition [J]. *J Am Ceram Soc*, 1997, 80(12): 3237–3241.
- [9] FU Ping, XU Yong, WANG Xue–hua, et al. Optical and microwave dielectric properties of Zn–doped MgAl_2O_4 transparent ceramics fabricated by Spark Plasma Sintering [J]. *Int J Appl Ceram Tec*, 2015, 12(1):116–123.
- [10] KIM Byung–Nam, MORITA Koji, LIM Jae–Hyuk, et al. Effects of preheating of powder before spark Plasma sintering of transparent MgAl_2O_4 spinel [J]. *J Am Ceram Soc*, 2010, 93(8):2158–2160.
- [11] BERNARD Granger G, BENAMEUR N, GUIZARDA C, et al. Influence of graphite contamination on the optical properties of transparent spinel obtained by spark plasma sintering [J]. *Scripta Mater*, 2009, 60(3):164–167.
- [12] APETZ Rolf, BRUGGEN Michel P B. Van Transparent alumina: A light–scattering model [J]. *J Am Ceram Soc*, 2003, 86(3):480–486.
- [13] LEI Wen, LU Wenzhong, ZHU Jianhua, et al. Microwave dielectric properties of ZnAl_2O_4 – TiO_2 spinel–based composites [J]. *Mater Lett*, 2007, 61(19/20): 4066–4069.
- [14] 关振铎, 张中太, 焦金生. 无机材料物理性能[M]. 北京: 清华大学出版社, 1992.
- GUAN Zhen–duo, ZHANG Zhong–tai, JIAO Jin–sheng. The physical properties of inorganic materials [M]. Beijing: Tsinghua University Press, 1992.

Properties of zinc–doped magnesium aluminate transparent ceramics

FU Ping, WANG Zi–ying, PAN Pan, SHI Hao–hao

School of Materials Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China

Abstract: The zinc–doped magnesium aluminate transparent ceramics were prepared by spark plasma sintering technology. The influences of sintering temperature on the microstructure, optical and microwave dielectric properties of zinc–doped magnesium aluminate transparent ceramics were studied. The experimental results indicate that the density and the in–line transmittances increase with the increase of the sintering temperatures when the sintering temperature is lower than 1 325 °C. The in–line transmittance at the wavelength of 550 nm reaches the maximum of 70% at 1 325 °C. However, the density and the in–line transmittances decrease with the further increase of the temperature. When the dielectric constant maintains between 8.19 and 8.54, the values of quality factor reaches a maximum of 66 000 GHz at 1 325 °C. The temperature coefficient of resonance frequency value is independent of the sintering temperature and remains between $-73 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ and $-65 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$.

Keywords: transparent ceramics; spark plasma sintering; in–line transmittance; microwave dielectric property

本文编辑: 龚晓宁