

一种低温无压烧结制备高致密镁铝尖晶石陶瓷的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及透明的尖晶石陶瓷和不透明的尖晶石陶瓷及其制备方法，具体涉及一种降低镁铝尖晶石陶瓷无压烧结温度的烧结助剂，尤其涉及一种低温无压烧结制备高致密镁铝尖晶石陶瓷的方法，属于陶瓷技术领域。

背景技术

[0002] 尖晶石陶瓷具有优异的力学性能，耐腐蚀性能，耐高温性能，是传统耐火材料领域应用广泛的材料之一。透明尖晶石陶瓷除了具备上述优异性能外，还具有优异的光学性能。透明尖晶石陶瓷在紫外到中红外波段具有高透过率，在透明装甲、红外整流罩、声表面波滤波器、智能手机面板和摄像头保护窗口、高能激光发射窗口等众多领域具有广泛的应用。

[0003] 但是，为了获得理想的致密度，制备透明尖晶石陶瓷需要采用较高的烧结温度，这通常会带来很大的能源损耗，使得现有的多种先进烧结手段又有很多的局限性。并且，现有的镁铝尖晶石陶瓷在烧结过程中容易发生晶粒异常生长的现象，影响陶瓷材料的多方面性能，主要包括力学性能和光学性能。

[0004] 对于不透明镁铝尖晶石陶瓷来说，力学性能是多种应用场景中受到关注最多的，因此，抑制镁铝尖晶石陶瓷的晶粒生长并提高其力学性能至关重要。对于透明镁铝尖晶石陶瓷来说，力学性能和光学性能都会受到很高的关注。因此，获得晶粒尺寸较小，光学性能优异的镁铝尖晶石透明陶瓷是当前发展的重要趋势。

[0005] 在镁铝尖晶石陶瓷原料中添加烧结助剂是促进烧结，降低烧结温度，抑制晶粒生长，实现更好的力学、光学以及高温性能的常用手段。多年来，先后发展出了 CaO 、 CaCO_3 、 LiF 、 B_2O_3 、 $\text{MgF}_2/\text{AlF}_3$ 、 TiO_2 、 V_2O_5 、 Cr_2O_3 、 Y_2O_3 、 MnO_2 、 ZrO_2 、 CoCO_3 等多种烧结助剂用于降低镁铝尖晶石陶瓷烧结温度，并展现出了一定的效果。同时也有一些烧结助剂能够为提高透明陶瓷透过率提供有效帮助。但总体来说，这些烧结助剂或多或少都存在一些不足，有的在降低烧结温度方面效果不显著，有的与原料发生反应生成杂相（例如， CaO 或 CaCO_3 与镁铝尖晶石生成 CaAl_4O_7 相等），有的需要添加较多的含量，影响陶瓷材料的本征性能等。

[0006] 因此，发展新型的可用于降低镁铝尖晶石陶瓷烧结温度，减缓晶粒生长，获得具有优异力学性能和高温性能的镁铝尖晶石陶瓷，获得具有优异力学性能、高温性能和光学性能的镁铝尖晶石透明陶瓷的烧结助剂具有非常重要的价值。

发明内容

[0007] 针对上述问题，第一方面，本发明提供了一种低温无压烧结制备高致密镁铝尖晶石陶瓷的方法，包括：以 MgAl_2O_4 粉体作为原料粉体，通过加入磷酸钙作为烧结助剂并控制磷酸钙中 Ca 元素不超过原料粉体总质量的 500ppm，再经无压烧结，从而实现高致密镁铝尖晶石陶瓷的制备；优选地，所述磷酸钙的组成包括 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 、 $\text{Ca}_4\text{O}(\text{PO}_4)_2$ 、 $\text{Ca}_{10-x}\text{H}_2\text{x}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_{6.5}\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 CaHPO_4 、 $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 、 $\text{CaP}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ca}_7(\text{P}_5\text{O}_{16})_2$ 、 $\text{Ca}_4\text{H}_2\text{P}_6\text{O}_{20}$ 、 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ 中的至少一种；所述无压烧结为常压烧结或真空烧结。

[0008] 第二方面，本发明还提供了一种低温无压烧结制备高致密镁铝尖晶石陶瓷的方法，包括：以 MgO 粉体和 Al_2O_3 粉体作为原料粉体，通过加入磷酸钙作为烧结助剂并控制磷酸钙中 Ca 元素不超过原料粉体总质量的 500ppm，再经无压烧结，从而实现高致密镁铝尖晶石陶瓷的制备；优选地，所述磷酸钙的组成包括 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 、 $\text{Ca}_4\text{O}(\text{PO}_4)_2$ 、 $\text{Ca}_{10-x}\text{H}_2\text{x}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_{6.5}\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 CaHPO_4 、 $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 、 $\text{CaP}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ca}_7(\text{P}_5\text{O}_{16})_2$ 、 $\text{Ca}_4\text{H}_2\text{P}_6\text{O}_{20}$ 、 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ 中的至少一种；所述无压烧结为常压烧结或真空烧结。

[0009] 较佳的，所述无压烧结的温度相较于不添加磷酸钙时无压烧结致密温度降低了 40~200℃。相比于不添加该烧结助剂，其他工艺完全相同，获得相同烧结效果的无压烧结温度实现了降低；具体地，实现镁铝尖晶石陶瓷开口气孔率不超过 1% 的无压烧结温度降低了 40~220℃，优选 70~220℃，最优选 100~220℃。相比于添加 CaO 或 CaCO_3 ，其他工艺完全相同，获得相同烧结效果的无压烧结温度实现了降低；具体地，实现镁铝尖晶石陶瓷开口气孔率不超过 1% 的无压烧结温度降低了 20~220℃，优选 40~220℃。

[0010] 较佳的，所述无压烧结的温度为 1360~1460℃；所述无压烧结的时间为不超过 20 小时。

[0011] 较佳的，在无压烧结之前，将原料粉体成型制备素坯；所述成型的方式为干法成型或/和湿法成型。

[0012] 较佳的，所述 MgO 粉体和 Al_2O_3 粉体的摩尔比为 1: (0.98~2.2)。

[0013] 第三方面，本发明提供了一种根据上述低温无压烧结制备高致密镁铝尖晶石陶瓷的方法制备的镁铝尖晶石陶瓷，所述镁铝尖晶石的致密度为 90% 以上，开口气孔率不超过 1%。

[0014] 第四方面，本发明提供了一种镁铝尖晶石透明陶瓷的制备方法，包括：将上述制备

的镁铝尖晶石陶瓷，通过热等静压烧结，得到所述镁铝尖晶石透明陶瓷。

[0015] 较佳的，所述热等静压烧结的温度为 1350~1800℃；所述热等静压烧结的压力为 50~200MPa；所述热等静压烧结的时间为不超过 20 小时。

[0016] 第四方面，本发明提供了一种根据上述制备方法制备的镁铝尖晶石透明陶瓷。

[0017] 本发明中，所得镁铝尖晶石透明陶瓷不具有可见的缺陷，并且该陶瓷在 $\geq 3\text{mm}$ 的厚度下，在波长 200nm 至 2500nm 范围内进行测量，具有高于 70% 的透过率，优选高于 80%，更优选高于 85%。

附图说明

[0018] 图 1 为烧结助剂添加量为 450ppm 的镁铝尖晶石陶瓷预烧体（无压烧结温度：1360℃）显微结构（SEM）与元素分布图（EDS）；

图 2 为烧结助剂中 Ca 添加量分别为 0ppm、350ppm、15000ppm 的镁铝尖晶石陶瓷预烧体（无压烧结温度：1400℃）X 射线衍射图谱（XRD）。

具体实施方式

[0019] 以下通过下述实施方式进一步说明本发明，应理解，下述实施方式仅用于说明本发明，而非限制本发明。

[0020] 在本公开中，在镁铝尖晶石陶瓷的制备过程中，引入小于等于 500 ppm 的钙元素作为烧结助剂（例如，25ppm、50ppm、75ppm、100ppm、150ppm、200ppm、250ppm、300ppm、350ppm、400ppm、450ppm、500ppm 等），实现镁铝尖晶石陶瓷的低温烧结致密。其中，所述钙元素以磷酸钙形式存在，所述磷酸钙组成包括 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ 或 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ，也可以为其他 Ca/P 比的磷酸钙，包括 $\text{Ca}_4\text{O}(\text{PO}_4)_2$ ， $\text{Ca}_{10-x}\text{H}_{2x}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ， $\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ， $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ， CaHPO_4 ， $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ， $\text{CaP}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ， $\text{Ca}_7(\text{P}_5\text{O}_{16})_2$ ， $\text{Ca}_4\text{H}_2\text{P}_6\text{O}_{20}$ ， $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ， $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ 等。

[0021] 根据本发明，镁铝尖晶石陶瓷可以由已经成相的镁铝尖晶石粉体为原料来制备，也可以由氧化镁和氧化铝粉体为原料，通过反应烧结来制备，制备方式的上述变化不影响本发明的实施。烧结前镁铝尖晶石所用原料粉体的粒径调整不影响本发明的实施。

[0022] 根据本发明，所述镁铝尖晶石陶瓷的制备，可以采用直接干压成型、冷等静压成型等干法成型方式，注凝成型，注浆成型，流延成型，压力辅助注凝成型，压滤成型等湿法成型方式，不影响本发明的实施。后续涉及排塑步骤，排塑的温度可为 300~800℃，时间可为 0~10 小时。

[0023] 根据本发明，所述干法成型和冷等静压成型过程中关于成型工艺的调节不影响本发

明的实施，例如：对原料粉体的处理，包括对原料进行煅烧、造粒、清洗等，成型压力的调节等。

[0024] 根据本发明，所述湿法成型过程中关于成型工艺的调节不影响本发明的实施，例如：分散剂种类、含量的调节，浆料固含量的调节，固化温度和时间的调节等。

[0025] 根据本发明，所述尖晶石陶瓷的制备方法，钙元素的引入方式可以在陶瓷的浆料准备或配方准备过程中。

[0026] 根据本发明，所述尖晶石陶瓷的制备方法，所述烧结温度降低包括无压烧结温度降低 220℃ 以下。同时，后续热等静压烧结温度也实现降低。本发明中，通过调控烧结助剂中 Ca 元素的含量和无压烧结的温度使得镁铝尖晶石陶瓷的相对密度高于 90% 且开口气孔率不超过 1%。

[0027] 根据本发明，所得镁铝尖晶石陶瓷的相对密度高于 90%，且开口气孔率不超过 1%。

[0028] 进一步，将镁铝尖晶石陶瓷进行热等静压烧结，得到镁铝尖晶石透明陶瓷。

[0029] 所得镁铝尖晶石透明陶瓷在 $\geq 3\text{mm}$ 的厚度下在波长 300nm 至 2500nm 范围内进行测量，具有高于 70% 的透过率。

[0030] 下面进一步例举实施例以详细说明本发明。同样应理解，以下实施例只用于对本发明进行进一步说明，不能理解为对本发明保护范围的限制，本领域的技术人员根据本发明的上述内容作出的一些非本质的改进和调整均属于本发明的保护范围。下述示例具体的工艺参数等也仅是合适范围中的一个示例，即本领域技术人员可以通过本文的说明做合适的范围内选择，而并非要限定于下文示例的具体数值。

[0031] 实施例 1 (25ppm, 44vol%, 湿法成型)

将镁铝尖晶石粉，去离子水，烧结助剂，分散剂在球磨机中进行两小时的均匀混合，得到镁铝尖晶石陶瓷浆料，该浆料中，镁铝尖晶石粉体体积占比为 44vol%，去离子水体积占比为 56vol%，烧结助剂中 Ca 元素的含量为 0.0025wt%，分散剂含量为 1.8wt%。镁铝尖晶石粉颗粒粒径为 250nm，分散剂分子量为 350。烧结助剂为 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ，颗粒粒径为 300nm；

把制备好的镁铝尖晶石浆料进行压力辅助注凝成型，得到镁铝尖晶石陶瓷素坯；

将镁铝尖晶石陶瓷素坯进行干燥、排胶操作，排胶温度为 300℃，时间为 20 小时；

将排胶后的镁铝尖晶石陶瓷坯体在马弗炉（空气气氛、常压，下述实施例和对比例同实施例 1）中进行预烧结，预烧结温度分别设置为 1420℃、1400℃、1460℃、1480℃，获得相对密度分别为 91.6%、93.1%、94.5%、95.6% 的陶瓷预烧体，其开口气孔率分别为 7.0%、1.8%、0.32%，0.10% 为不透明的尖晶石陶瓷；

将陶瓷预烧体进行 1450℃ 的热等静压处理，压力为 180MPa，保温时间为 3 小时，获得透明的镁铝尖晶石陶瓷。经过测试，在 300-2000nm 波段透过率均高于 80%（3mm 厚度）。

[0032] 实施例 2（450ppm，44vol%，湿法成型）

将镁铝尖晶石粉，去离子水，烧结助剂，分散剂在球磨机中进行两小时的均匀混合，得到镁铝尖晶石陶瓷浆料，该浆料中，镁铝尖晶石粉体体积占比为 44vol%，去离子水体积占比为 56vol%，烧结助剂中 Ca 元素的含量为 0.045wt%，分散剂含量为 1.8wt%。镁铝尖晶石粉颗粒粒径为 250nm，分散剂分子量为 350。烧结助剂为 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ，颗粒粒径为 300nm；

把制备好的镁铝尖晶石浆料进行压力辅助注凝成型，得到镁铝尖晶石陶瓷素坯；

将镁铝尖晶石陶瓷素坯进行干燥、排胶操作，排胶温度为 800℃；

将排胶后的镁铝尖晶石陶瓷坯体在马弗炉中进行预烧结，预烧结温度分别设置为 1360℃、1380℃、1400℃、1420℃、1400℃、1460℃、1480℃，获得相对密度分别为 90.7%、92.3%、93.4%、94.2%、95.0%、95.0%、95.4% 的陶瓷预烧体，其开口气孔率分别为 1.9%、0.6%、0.5%、0.5%、0.13%、0.5%，0.4% 为不透明的尖晶石陶瓷；

将陶瓷预烧体进行 1450℃ 的热等静压处理，压力为 180MPa，保温时间为 3 小时，获得透明的镁铝尖晶石陶瓷。经过测试，获得的透明镁铝尖晶石陶瓷在 200-2000nm 波段透过率均高于 80%。

[0033] 为了证明本发明中烧结助剂的极低掺杂量，在本实施例中 1360℃ 无压烧结的陶瓷预烧体使用扫描电镜（SEM）和能谱（EDS）进行分析，分析结果在附图 1，根据 SEM 拍摄的显微结构图片，可以看出，烧结过程中不产生第二相物质；根据能谱结果，可以表明，本发明中掺杂的烧结助剂已经低于 EDS 能谱的检测限，仅有 Mg、Al、O 三种元素可以被检测到，并且烧结过程中不会产生新的物质。

[0034] 实施例 3（350ppm，44vol%，湿法成型）

将镁铝尖晶石粉，去离子水，烧结助剂，分散剂在球磨机中进行两小时的均匀混合，得到镁铝尖晶石陶瓷浆料，该浆料中，镁铝尖晶石粉体体积占比为 44vol%，去离子水体积占比为 56vol%，烧结助剂中 Ca 元素的含量为 0.035wt%，分散剂含量为 1.8wt%。镁铝尖晶石粉颗粒粒径为 250nm，分散剂分子量为 350。烧结助剂为 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ，颗粒粒径为 300nm；

把制备好的镁铝尖晶石浆料进行压力辅助注凝成型，得到镁铝尖晶石陶瓷素坯；

将镁铝尖晶石陶瓷素坯进行干燥、排胶操作，排胶温度为 800℃；

将排胶后的镁铝尖晶石陶瓷坯体在马弗炉中进行预烧结预烧结温度分别设置为 1360℃、1380℃、1400℃、1420℃、1400℃、1460℃、1480℃，获得相对密度分别为 91.7%、

93.3%、94.3%、95.1%、95.9%、96.0%、96.2%的陶瓷预烧体，其开口气孔率分别为 0.5%、0.5%、0.6%、0.4%、0.3%、0.6%、0.4%，为不透明的尖晶石陶瓷；

将陶瓷预烧体进行 1350℃ 的热等静压处理，压力为 180MPa，保温时间为 6 小时，获得透明的镁铝尖晶石陶瓷。经过测试，获得的透明镁铝尖晶石陶瓷在 200-2000nm 波段透过率均高于 80%。

[0035] 实施例 4 (100ppm, 44vol%, 湿法成型)

本实施例 6 中不透明的尖晶石陶瓷的制备过程参照实施例 1，区别仅在于：烧结助剂为 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 中 Ca 元素的加入量为 0.01wt%；设置预烧结温度分别为 1400℃、1420℃、1400℃、1460、1480℃，获得相对密度分别为 92.0%、95.0%、96.9%、97.8%、98.2% 的陶瓷预烧体，其开口气孔率分别为 6.3%、0.8%、0.4%、0.1%、0.2%，为不透明的尖晶石陶瓷。

[0036] 实施例 5 (50ppm, 44vol%, 湿法成型)

本实施例 9 中不透明的尖晶石陶瓷的制备过程参照实施例 1，区别仅在于：烧结助剂为 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 中 Ca 元素的加入量为 0.005wt%；设置预烧结温度分别为 1400℃、1420℃、1400℃、1460、1480℃，获得相对密度分别为 91.8%、93.6%、94.2%、98.1%、98.6% 的陶瓷预烧体，其开口气孔率分别为 7.0%、3.1%、0.5%、0.2%、0.2%，为不透明的尖晶石陶瓷。

[0037] 实施例 6 (350ppm, 44vol%, 湿法成型)

将镁铝尖晶石粉，去离子水，烧结助剂，分散剂在球磨机中进行两小时的均匀混合，得到镁铝尖晶石陶瓷浆料，该浆料中，镁铝尖晶石粉体体积占比为 44vol%，去离子水体积占比为 56vol%，烧结助剂中 Ca 元素的含量为 0.035wt%，分散剂含量为 1.8wt%。镁铝尖晶石粉颗粒粒径为 250nm，分散剂分子量为 350。烧结助剂为 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ，颗粒粒径为 300nm；

把制备好的镁铝尖晶石浆料进行压力辅助注凝成型，得到镁铝尖晶石陶瓷素坯；

将镁铝尖晶石陶瓷素坯进行干燥、排胶操作，排胶温度为 800℃；

将排胶后的镁铝尖晶石陶瓷坯体在马弗炉中进行预烧结预烧结温度分别设置为 1360℃、1380℃、1400℃、1420℃、1400℃、1460℃、1480℃，获得相对密度分别为 91.3%、93.5%、94.1%、95.4%、95.6%、96.1%、96.3% 的陶瓷预烧体，其开口气孔率分别为 0.3%、0.1%、0.3%、0.6%、0.2%、0.3%、0.4% 为不透明的尖晶石陶瓷。

[0038] 实施例 7 (350ppm, 干法成型)

将镁铝尖晶石粉，无水乙醇，烧结助剂在球磨机中进行两小时的均匀混合，得到镁铝尖晶石

陶瓷浆料，该浆料中，镁铝尖晶石粉体体积占比为 10vol%，无水乙醇体积占比为 90vol%，烧结助剂中 Ca 元素的含量为 0.035wt%。镁铝尖晶石粉的颗粒粒径都为 250nm。烧结助剂为 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ，颗粒粒径为 300nm；

把制备好的镁铝尖晶石浆料进行干燥、过筛操作，得到混合均匀的粉体原料，采用干压成型结合冷等静压成型的方式进行成型，冷等静压成型压力为 200MPa，得到镁铝尖晶石陶瓷素坯；

将镁铝尖晶石陶瓷素坯进行排胶操作，排胶温度为 800℃；

将排胶后的镁铝尖晶石陶瓷坯体在马弗炉中进行预烧结预烧结温度分别设置为 1360℃、1380℃、1400℃、1420℃、1400℃、1460℃、1480℃，获得相对密度分别为 95.8%、97.0%、97.5%、98.1%、98.4%、98.4%、98.7% 的陶瓷预烧体，其开口气孔率分别为 0.3%、0.3%、0.5%、0.3%、0.3%、0.4%、0.25%，为不透明的尖晶石陶瓷；

将陶瓷预烧体进行 1350℃ 的热等静压处理，压力为 180MPa，保温时间为 6 小时，获得透明的镁铝尖晶石陶瓷。经过测试，获得的透明镁铝尖晶石陶瓷在 200-2000nm 波段透过率均高于 80%。

[0039] 实施例 8 (300ppm，反应烧结)

将 MgO 粉、 Al_2O_3 粉 (MgO 与 Al_2O_3 摩尔比为 1: 1.3)，无水乙醇，烧结助剂在球磨机中进行两小时的均匀混合，得到镁铝尖晶石陶瓷浆料，该浆料中，镁铝尖晶石粉体体积占比为 10vol%，无水乙醇体积占比为 90vol%，烧结助剂中 Ca 元素的含量为 0.03wt%。MgO 粉、 Al_2O_3 粉的颗粒粒径都为 250nm。烧结助剂为 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ，颗粒粒径为 300nm；

把制备好的镁铝尖晶石浆料进行干压、冷等静压成型，冷等静压压力为 200MPa，得到镁铝尖晶石陶瓷素坯；

将镁铝尖晶石陶瓷素坯进行排胶操作，排胶温度为 800℃；

将排胶后的镁铝尖晶石陶瓷坯体在马弗炉中进行预烧结预烧结温度分别设置为 1360℃、1380℃、1400℃、1410℃、1430℃、1450℃，获得相对密度分别为 90.7%、96.1%、97.5%、97.5%、98.2%、99.3% 的陶瓷预烧体，其开口气孔率分别为 9.8%、0.02%、0.1%、0.1%、0.02%、0.07%，为不透明的尖晶石陶瓷；

将陶瓷预烧体进行 1450℃ 的热等静压处理，压力为 180MPa，保温时间为 6 小时，获得透明的镁铝尖晶石陶瓷。经过测试，获得的透明镁铝尖晶石陶瓷在 200-2000nm 波段透过率均高于 85%。

[0040] 实施例 9 (500ppm，44vol%，湿法成型)

将镁铝尖晶石粉，去离子水，烧结助剂，分散剂在球磨机中进行两小时的均匀混合，得到镁铝尖晶石陶瓷浆料，该浆料中，镁铝尖晶石粉体体积占比为 44vol%，去离子水体积占比为 56vol%，烧结助剂中 Ca 元素的含量为 0.050wt%，分散剂含量为 1.8wt%。镁铝尖晶石粉颗粒粒径为 250nm，分散剂分子量为 350。烧结助剂为 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ，颗粒粒径为 300nm；

把制备好的镁铝尖晶石浆料进行压力辅助注凝成型，得到镁铝尖晶石陶瓷素坯；

将镁铝尖晶石陶瓷素坯进行干燥、排胶操作，排胶温度为 800℃；

将排胶后的镁铝尖晶石陶瓷坯体在马弗炉中进行预烧结，预烧结温度分别设置为 1360℃、1380℃、1400℃、1420℃、1400℃、1460℃、1480℃、1500℃，获得相对密度分别为 89.1%、90.9%、92.2%、91.2%、91.3%、93.1%、93.7%、93.9% 的陶瓷预烧体，其开口气孔率分别为 8.3%、2.8%、2.7%、2.8%、2.95%、0.5%、0.7%，0.4%，为不透明的尖晶石陶瓷。将陶瓷预烧体进行 1550℃ 的热等静压处理，压力为 180MPa，保温时间为 3 小时，获得透明的镁铝尖晶石陶瓷。经过测试，获得的透明镁铝尖晶石陶瓷在 200-2000nm 波段透过率低于 65%。

[0041] 对比例 1 (0ppm, 干法成型)

将镁铝尖晶石粉，无水乙醇在球磨机中进行两小时的均匀混合，得到镁铝尖晶石陶瓷浆料，该浆料中，镁铝尖晶石粉体体积占比为 10vol%，无水乙醇体积占比为 90vol%，无烧结助剂。镁铝尖晶石粉的颗粒粒径都为 250nm。

把制备好的镁铝尖晶石浆料进行干燥、过筛操作，得到混合均匀的粉体原料，采用干压成型结合冷等静压成型的方式进行成型，冷等静压成型压力为 200MPa，得到镁铝尖晶石陶瓷素坯；

将镁铝尖晶石陶瓷素坯进行排胶操作，排胶温度为 800℃；

将排胶后的镁铝尖晶石陶瓷坯体在马弗炉中进行预烧结预烧结温度分别设置为 1360℃、1380℃、1400℃、1420℃、1400℃、1460℃、1480℃，获得相对密度分别为 77.8%、81.1%、83.5%、86.4%、88.5%、91.3%、94.0% 的陶瓷预烧体，其开口气孔率分别为 21.4%、18.0%、15.4%、12.7%、6.5%、1.3%、0.2%，为不透明的尖晶石陶瓷；

将陶瓷预烧体进行 1350℃ 的热等静压处理，压力为 180MPa，保温时间为 6 小时，获得透明的镁铝尖晶石陶瓷。

[0042] 对比例 2 (0ppm, 反应烧结)

将 MgO 粉、 Al_2O_3 粉 (MgO 与 Al_2O_3 摩尔比为 1: 1.3)，无水乙醇在球磨机中进行两小时的均匀混合，得到镁铝尖晶石陶瓷浆料，该浆料中，镁铝尖晶石粉体体积占比为 10vol%，无

水乙醇体积占比为 90vol%。MgO 粉、Al₂O₃ 粉的颗粒粒径都为 250nm。

把制备好的镁铝尖晶石浆料进行干压、冷等静压成型，冷等静压压力为 200MPa，得到镁铝尖晶石陶瓷素坯；

将镁铝尖晶石陶瓷素坯进行排胶操作，排胶温度为 800℃；

将排胶后的镁铝尖晶石陶瓷坯体在马弗炉中进行预烧结预烧结温度分别设置为 1550℃、1590℃、1600℃、1620℃，获得相对密度分别为 87.8%、93.1%、93.9%、97.8%的陶瓷预烧体，其开口气孔率分别为 10.6%、0.5%、0.04%、0.09%，为不透明的尖晶石陶瓷。

[0043] 对比例 3 (0 ppm, 44vol%，湿法成型)

将镁铝尖晶石粉，去离子水，分散剂在球磨机中进行两小时的均匀混合，得到镁铝尖晶石陶瓷浆料，该浆料中，镁铝尖晶石粉体体积占比为 44vol%，去离子水体积占比为 56vol%，不添加烧结助剂，分散剂含量为 1.8wt%。镁铝尖晶石粉颗粒粒径为 250nm，分散剂分子量为 350；

把制备好的镁铝尖晶石浆料进行压力辅助注凝成型，得到镁铝尖晶石陶瓷素坯；

将镁铝尖晶石陶瓷素坯进行干燥、排胶操作，排胶温度为 800℃；

将排胶后的镁铝尖晶石陶瓷坯体在马弗炉中进行预烧结，预烧结温度分别设置为 1360℃、1380℃、1400℃、1420℃、1400℃、1460℃、1480℃、1500℃，获得相对密度分别为 82.7%、84.6%、86.4%、87.9%、90.5%、92.1%、93.0%、94.2%的陶瓷预烧体，其开口气孔率分别为 17.1%、14.4%、12.7%、10.9%、8.7%、1.5%、1.6%、0.1%，为不透明的尖晶石陶瓷；

将陶瓷预烧体进行 1650℃的热等静压处理，压力为 180MPa，保温时间为 3 小时，获得透明的镁铝尖晶石陶瓷。经过测试，在 200-2000nm 波段透过率均高于 80%。

[0044] 对比例 4

本对比例 4 中不透明的尖晶石陶瓷的制备过程参照实施例 6，区别仅在于：烧结助剂 CaO 中 Ca 元素的加入量为 0.010wt%；设置预烧结温度分别为 1360℃、1380℃、1400℃、1420℃、1400℃、1460、1480℃、1500℃，获得相对密度分别为 82.3%、84.2%、85.9%、87.8%、89.1%、91.2%、92.4%、93.2%的陶瓷预烧体，其开口气孔率分别为 17.4%、15.3%、13.4%、11.8%、9.9%、7.5%、2.1%、0.3%，为不透明的尖晶石陶瓷。

[0045] 对比例 5

本对比例 5 中不透明的尖晶石陶瓷的制备过程参照实施例 6，区别仅在于：烧结助剂 CaO 中 Ca 元素的加入量为 0.050wt%。预烧结温度分别为 1360℃、1380℃、1400℃、1420℃、

1440℃、1460℃、1480℃、1500℃，获得相对密度分别为 81.7%、83.7%、85.3%、87.1%、88.6%、90.5%、93.0%、93.6% 的陶瓷预烧体，其开口气孔率分别为 17.8%、15.9%、13.9%、12.2%、10.2%、8.1%、0.6%、0.4%，为不透明的尖晶石陶瓷。

[0046] 证明例（15000ppm，44vol%，湿法成型）

本证明例中不透明的尖晶石陶瓷的制备过程参照实施例 1，区别仅在于：烧结助剂 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 中 Ca 元素的加入量为 1.5wt%；设置预烧结温度分别为 1400℃，获得陶瓷预烧体，为不透明的尖晶石陶瓷。

[0047] 为了证明本发明中烧结助剂与镁铝尖晶石的反应是否形成杂相情况，将本证明例中烧结得到的陶瓷预烧体进行 X 射线衍射（XRD）检测，烧结助剂掺杂量设为 15000ppm，目的在于：使得掺杂物质含量高于 XRD 的检测限，并且烧结助剂与镁铝尖晶石之间可能发生的反应充分进行。XRD 图谱如附图 2 所示，根据图谱，可以判断陶瓷陶瓷预烧体中仅有镁铝尖晶石和 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 两种物相，因此，可以得出结论，烧结助剂与镁铝尖晶石之间没有反应发生，烧结过程中不会有新的第二相物质生成。

权 利 要 求 书

1. 一种低温无压烧结制备高致密镁铝尖晶石陶瓷的方法，其特征在于，包括：以 MgAl_2O_4 粉体作为原料粉体，通过加入磷酸钙作为烧结助剂并控制磷酸钙中 Ca 元素不超过原料粉体总质量的 500ppm，再经无压烧结，从而实现高致密镁铝尖晶石陶瓷的制备；所述无压烧结包括常压烧结或真空烧结。
2. 一种低温无压烧结制备高致密镁铝尖晶石陶瓷的方法，其特征在于，包括：以 MgO 粉体和 Al_2O_3 粉体作为原料粉体，通过加入磷酸钙作为烧结助剂并控制磷酸钙中 Ca 元素不超过原料粉体总质量的 500ppm，再经无压烧结，从而实现高致密镁铝尖晶石陶瓷的制备；所述无压烧结包括常压烧结或真空烧结。
3. 根据权利要求 1 或 2 所述的无压烧结制备高致密镁铝尖晶石陶瓷的方法，其特征在于，所述磷酸钙的组成包括 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 、 $\text{Ca}_4\text{O}(\text{PO}_4)_2$ 、 $\text{Ca}_{10-x}\text{H}_2\text{x}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6.5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 CaHPO_4 、 $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 、 $\text{CaP}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ca}_7(\text{P}_5\text{O}_{16})_2$ 、 $\text{Ca}_4\text{H}_2\text{P}_6\text{O}_{20}$ 、 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ 中的至少一种。
4. 根据权利要求 1 或 2 所述的无压烧结制备高致密镁铝尖晶石陶瓷的方法，其特征在于，所述无压烧结的温度相较于不添加磷酸钙时无压烧结致密温度降低了 $40 \sim 200^\circ\text{C}$ 。
5. 根据权利要求 4 所述的无压烧结制备高致密镁铝尖晶石陶瓷的方法，其特征在于，所述无压烧结的温度为 $1360 \sim 1460^\circ\text{C}$ ；所述无压烧结的时间为不超过 20 小时。
6. 根据权利要求 2 所述的无压烧结制备高致密镁铝尖晶石陶瓷的方法，其特征在于，所述 MgO 粉体和 Al_2O_3 粉体的摩尔比为 $1: (0.98 \sim 2.2)$ 。
7. 根据权利要求 1 或 2 所述的无压烧结制备高致密镁铝尖晶石陶瓷的方法，其特征在于，在无压烧结之前，将原料粉体成型制备素坯；所述成型的方式为干法成型或/和湿法成型。
8. 一种根据权利要求 1-7 中任一项所述的低温无压烧结制备高致密镁铝尖晶石陶瓷的方法制备的镁铝尖晶石陶瓷，其特征在于，所述镁铝尖晶石的致密度为 90% 以上，开口气孔率不超过 1%。
9. 一种镁铝尖晶石透明陶瓷的制备方法，其特征在于，包括：将权利要求 8 所述的镁铝尖晶石陶瓷，通过热等静压烧结，得到所述镁铝尖晶石透明陶瓷。
10. 根据权利要求 9 所述的制备方法，其特征在于，所述热等静压烧结温度为 $1350 \sim 1800^\circ\text{C}$ ；所述热等静压烧结的压力为 $50 \sim 200\text{MPa}$ ；所述热等静压烧结的时间为不超过 20 小时。
11. 一种根据权利要求 10 所述的制备方法制备的镁铝尖晶石透明陶瓷。