

ZnO·2.56Al₂O₃ 透明陶瓷凝胶注模成型与烧结制备

张金诚, 王 皓, 徐鹏宇, 涂兵田, 王为民, 傅正义

(武汉理工大学 材料复合新技术国家重点实验室, 武汉 430070)

摘 要: 锌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、热学以及介电性能。本研究以 ZnAl₂O₄ 和 Al₂O₃ 为原料, 通过凝胶注模成型制备 ZnAl₂O₄-Al₂O₃ 复相陶瓷坯。实验探究了分散剂含量、pH 以及固相量对 ZnAl₂O₄-Al₂O₃ 混合料浆流变学特性的影响, 制得固相量为 50vol% 的低黏度稳定料浆。浇注成型后的坯体通过无压烧结和热等静压反应烧结制备透明陶瓷。最终获得的 ZnO·2.56Al₂O₃ 透明陶瓷样品在厚度为 1.8 mm 下可见光波段透过率达到 70%, 红外波段透过率达到 80% 以上, 维氏硬度为 (11.34±0.17) GPa, 杨氏模量为 285 GPa。

关 键 词: ZnO·2.56Al₂O₃; 透明陶瓷; 凝胶注模成型; 热等静压烧结

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

Preparation of ZnO·2.56Al₂O₃ Transparent Ceramics by Aqueous Gelcasting and Hot Isostatic Pressing

ZHANG Jin-Cheng, WANG Hao, XU Peng-Yu, TU Bing-Tian, WANG Wei-Min, FU Zheng-Yi

(State Key Lab of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

Abstract: Zinc-aluminum spinel transparent ceramics are typical multi-functional materials with excellent optical, thermal and dielectric properties. ZnAl₂O₄-Al₂O₃ ceramics green body were fabricated through aqueous gelcasting forming technique starting from the raw materials of ZnAl₂O₄ and Al₂O₃. The stable slurries of ZnAl₂O₄-Al₂O₃ with 50vol% solids loading were prepared. Furthermore, the effects of the dispersant, pH value and solid loading on the rheological properties were systematically investigated. Then, gel-casted green compacts were pressureless sintered and hot isostatic pressed to obtain transparent ceramics. Finally, transparent ZnO·2.56Al₂O₃ ceramics (1.8 mm in thickness) with in-line transmittance value of 70% in visible region and higher than 80% in infrared region were obtained. The samples exhibited Vickers hardness of (11.34±0.17) GPa, Young's modulus of 285 GPa.

Key words: ZnO·2.56Al₂O₃; transparent ceramics; gel-casting; hot isostatic pressing

锌铝尖晶石(ZnAl₂O₄)具有许多优异的性质, 例如高机械阻力、疏水性、高的热和化学稳定性^[1-2]。此外 ZnAl₂O₄ 具有宽的带隙, 在波长 $\lambda > 320$ nm 时, 光学透过率较高^[3]。ZnAl₂O₄ 透明陶瓷具有较大的杨氏模量、热导率较高(20~25 W·(m·K)⁻¹)、静介电常数 ϵ 约为 10。这些性质使得 ZnAl₂O₄ 透明陶瓷在抗

热震窗口、高温光学窗口和光电材料方面具有潜在的应用价值^[4]。

Goldstein 等^[5]报道了采用纳米 ZnAl₂O₄ 粉体经干压结合冷等静压成型, 再通过无压结合热等静压烧结制备多晶 ZnAl₂O₄ 透明陶瓷。最终获得的透明陶瓷在可见光波段透过率约为 70%(厚度为 2 mm),

收稿日期: 2018-12-14; 收到修改稿日期: 2019-01-14

基金项目: 国家重点研发计划(2017YFB0310500); 国家自然科学基金(51472195, 51502219)

The National Key Research and Development Program of China (2017YFB0310500); National Natural Science Foundation of China (51472195, 51502219)

作者简介: 张金诚(1994-), 男, 硕士研究生. E-mail: 18369956157@163.com

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

平均晶粒尺寸为 $76\text{ }\mu\text{m}$, 硬度为 10.5 GPa 。Fu 等^[6]从自制的纳米 ZnAl_2O_4 粉体出发, 采用干压结合冷等静压成型, 经放电等离子烧结制备 ZnAl_2O_4 透明陶瓷。制得的透明陶瓷样品 550 nm 处透过率为 64% (厚度为 1 mm), 平均晶粒尺寸为 540 nm , 硬度达到 16.3 GPa 。

现有的研究都集中于化学计量 ZnAl_2O_4 透明陶瓷, 而有关富铝锌尖晶石($\text{ZnO} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$, $1 < n < 4$)透明陶瓷的研究目前还未见报道。Krell 等^[7]在对 $\text{MgO} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$ 研究中发现, 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($150\sim 200\text{ nm}$)内具有良好的透过率。Zhang 等^[8]报道了 $n=1.8$ 的富铝镁尖晶石, 相比于 MgAl_2O_4 , 富铝镁尖晶石的硬度和杨氏模量均有一定程度的提升。此外, 折射率的下降, 使得其理论透过率提高。综上所述, 通过改变镁铝尖晶石化学组成可以调节镁铝尖晶石透明陶瓷的性能。同样, 我们希望通过改变锌铝尖晶石的化学组成来调节锌铝尖晶石透明陶瓷的性能, 使其能更好地适应不同需求。

凝胶注模(也称作注凝成型)是一种原位聚合成型技术, 与干压和冷等静压相比, 能使坯体具有更好的均匀性和更高的致密度^[9-10]。同时对于复相组成经过反应烧结生成单相的陶瓷, 凝胶注模成型能使两相均匀分散, 反应烧结后的陶瓷不会因为混合不均而造成成分不均一的现象^[11]。另外, 此成型方式还能制备复杂形状、大尺寸样品, 减少后期机械加工, 更适合于工业应用^[12]。本研究首先通过凝胶注模成型制备出均匀性良好、致密高的 $\text{ZnAl}_2\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ 复相陶瓷坯体, 再结合无压和热等静压反应烧结合成 $\text{ZnO} \cdot 2.56\text{Al}_2\text{O}_3$ 并排除坯体气孔, 最终制得性能较好的 $\text{ZnO} \cdot 2.56\text{Al}_2\text{O}_3$ 透明陶瓷。

1 实验方法

实验原料为本实验室自制的粒径约为 200 nm 的 ZnAl_2O_4 和商业 Al_2O_3 (99.99%) 粉体, ZnAl_2O_4 由 ZnO (99.99%) 和 Al_2O_3 (99.99%) 经高温固相反应合成。为了解除 ZnAl_2O_4 粉体的团聚且将粉体混合均匀, 两种粉体按摩尔比 $\text{ZnAl}_2\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1/1.56$ 配好后转入装有乙醇的球磨罐中球磨 12 h , 球磨介质为 Al_2O_3 球。球磨好的悬浮液经干燥过筛制得混合均匀、无颗粒团聚的粉体。

凝胶注模成型流程首先需配置预混液。预混液的制备通过将 $20\text{wt}\%$ 甲基丙烯酸酰胺(MAM, Urchem, China)和 $2\text{wt}\%$ N,N' -亚甲基双丙烯酸酰胺(MBAM,

Alfa Aesar, UK)加入到用浓氨水调节 pH 后的去离子水中搅拌均匀获得。加入分散剂聚丙烯酸铵(PAA, Macklin, China)后, 将预混液和粉体混合制成固相量为 $46\text{vol}\%$, $48\text{vol}\%$, $50\text{vol}\%$, $52\text{vol}\%$ 的料浆。料浆在烧杯中磁力搅拌均匀分散, 随后加入 $1.0\text{vol}\%$ 的引发剂过氧二硫酸铵(APS, Alfa, China)并移入真空搅拌器除泡 30 min 。真空除泡后的料浆接着加入催化剂 N,N,N',N' -四甲基乙二胺(TEMED, Alfa, China)缓慢搅拌 1 min 后注入钢制模具。固化干燥后经冷等静压处理(200 MPa , 5 min)再在马弗炉中煅烧至 $800\text{ }^\circ\text{C}$, 排除坯体中的有机物。获得的坯体在马弗炉中进行无压预烧($1550\text{ }^\circ\text{C}$, 2 h , Air)得到 $\text{ZnAl}_2\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ 复相预烧坯体。随后经热等静压处理($1880\text{ }^\circ\text{C}$, 180 MPa , 5 h , Ar)得到烧结样品, 并对其研磨抛光得到厚度为 1.8 mm 的透明陶瓷样品。

pH 的测定采用数字 pH 计(AS600; As One Corporation; Japan)测试。陶瓷粉体表面 Zeta 电位的测定采用 Zetaplus analyzer(Zetasizer Nano ZS; Malvern, UK), 测试方法为激光多普勒微量电泳法。预先将粉体分散于 1 mmol/L NaCl 去离子水溶液中配成固相量为 $0.05\text{vol}\%$ 的稀悬浮液, 使用稀盐酸和稀氢氧化钠溶液调节悬浮液的 pH。料浆的流变学特性采用旋转流变仪(Brookfield Viscometer; USA)测定, 剪切率范围为 $0.01\sim 56\text{ s}^{-1}$ 。

使用 X 射线衍射仪(Model χ' Pert PRO of Panalytical; Almelo, the Netherlands)表征无压烧结块体以及热等静压烧结后透明陶瓷样品的物相组成。使用扫描电子显微镜(Hitachi S-3400N; Japan)观察无压烧结块体以及透明陶瓷样品的显微结构。使用阿基米德排水法(GB/T 25995-2010, China)测量烧结样品的密度。采用紫外-可见-近红外分光光度计(Lambda750 S; PerkinElmer, USA; 测试波长范围为 $0.2\sim 2.5\text{ }\mu\text{m}$)测量可见近红外光透过率; 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 $2.5\sim 7\text{ }\mu\text{m}$)测量中红外波段透过率。使用维氏硬度计(Model 430 SVD; Wolpert, China)测定烧结样品的硬度, 测试载荷为 1 kg , 保压时间为 15 s 。使用弹性模量测试仪(GrindoSonic MK7; GrindoSonic, Belgium)测量样品的杨氏模量, 测试方法为脉冲激励法。采用差式扫描量热仪(DSC8500; PerkinElmer, USA)测量样品的比热, 采用闪光导热仪(LFA457; Netzsch, GER)测量样品的热扩散系数, 测试方法为激光闪光法。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 下的介电常数和介电损耗。

2 结果与讨论

陶瓷样品的烧结很大程度上依赖于坯体的均匀性与致密度,而凝胶注模成型中良好坯体的获得又依赖于高固相量、低黏度料浆的制备^[12]。为了获得高固相量、低黏度的陶瓷浆料,研究了分散剂及其含量、pH 以及固相量对料浆流变学特性的影响规律。

分散剂(PAA)对两种粉体表面 Zeta 电位的影响如图 1 所示。可以看到加入分散剂前 ZnAl_2O_4 的等电点(Isoelectric point)约在 $\text{pH}=9.6$, 加入 PAA 后, ZnAl_2O_4 粉体的等电点大幅度左移, 在 $\text{pH}=3$ 以下。在 $\text{pH}=11$ 时粉体的 Zeta 电位绝对值达到了 60 mV 以上。同样, Al_2O_3 粉体的等电点在加入分散剂之前约为 8.4, 加入 PAA 后等电点也降到 $\text{pH}=3$ 以下, 加入分散剂后 Al_2O_3 粉体表面 Zeta 电位绝对值在 $\text{pH}=11$ 时约为 58 mV。这表明 PAA 可以极大地提高两种粉体的表面 Zeta 电位绝对值, 对两种粉体起到很好的分散作用, 保证混合粉体稳定高固相量料浆的制备。粉体 Zeta 电位的改变可能是由于 PAA 水解后产生 $-\text{COO}-$ 基团吸附在粉体表面所致^[13]。

图 2 显示了固相量为 50vol% 时, 不同分散剂含量对料浆表观黏度的影响。可以看到当分散剂含量在 1.0wt%~1.6wt% 范围内变化时, 所有的料浆都显示出剪切变稀行为, 且当剪切率为 50 s^{-1} 时, 料浆的

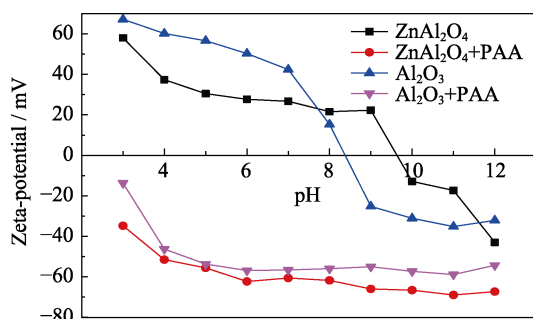


图 1 ZnAl_2O_4 和 Al_2O_3 粉体的 Zeta 电位
Fig. 1 Zeta-potential of ZnAl_2O_4 and Al_2O_3

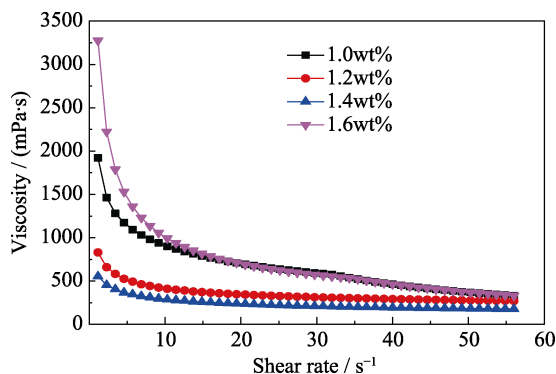


图 2 ZnAl_2O_4 - Al_2O_3 料浆的黏度与分散剂含量的关系曲线
Fig. 2 Relation of viscosity of slurry vs contents of PAA

黏度均小于 $500 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 。当分散剂含量从 1.0wt% 增加到 1.4wt% 时, 料浆的表观黏度逐渐下降, 表明 PAA 能对混合粉体起到很好的分散作用。当分散剂含量进一步增加到 1.6wt% 时, 料浆表观黏度开始上升, 这可能是因为分散剂含量过多, PAA 在粉体上出现过饱和吸附状态, 过剩的 PAA 长链分子将颗粒桥联起来, 限制了颗粒间的相互运动^[14]。

图 3 显示了固相量为 50vol%, 分散剂含量为 1.4wt% 时, pH 与料浆表观黏度的关系。当 pH 值在 10~11.5 范围内变化时, 料浆表观黏度在剪切率为 50 s^{-1} 时均小于 $1 \text{ Pa}\cdot\text{s}$, 这是因为 pH 在 10~11.5 范围内变化时, 两种粉体表面 Zeta 电位绝对值均大于 50 mV, 均能提供较强的静电作用。当 pH 为 11 左右时, 料浆具有最低的表观黏度。

不同固相量对料浆黏度(剪切率: 50 s^{-1})的影响如图 4 所示, 随着固相量增加, 料浆的表观黏度逐渐上升, 当固相量由 50vol% 增加到 52vol% 时, 料浆的表观黏度明显增大, 此时料浆中自由水相对体积减少, 颗粒自由运动受到阻碍, 料浆出现絮凝, 不再适合浇注成型。

热等静压烧结前后样品的 XRD 图谱如图 5 所示。热等静压烧结前(谱线 A), 坯体各衍射峰分别与

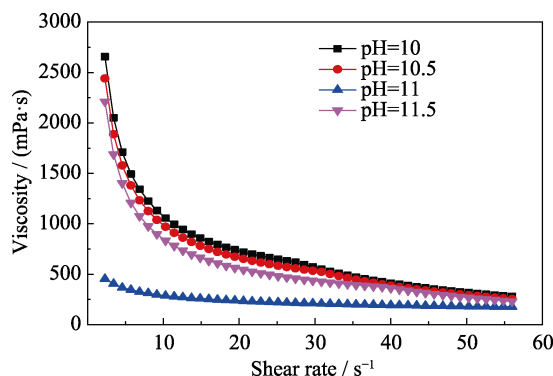


图 3 ZnAl_2O_4 - Al_2O_3 料浆的黏度与 pH 值的关系曲线
Fig. 3 Relation of viscosity of slurry vs pH value

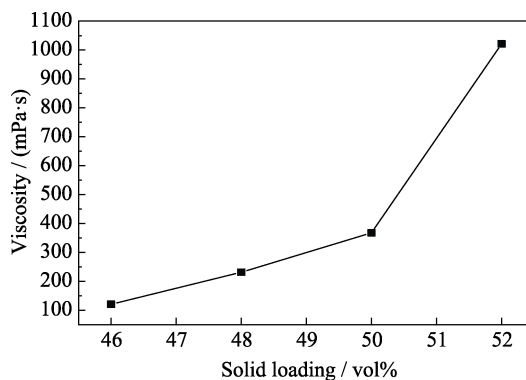


图 4 ZnAl_2O_4 - Al_2O_3 料浆的黏度与固含量的关系
Fig. 4 Relation of viscosity of slurry vs solid loading

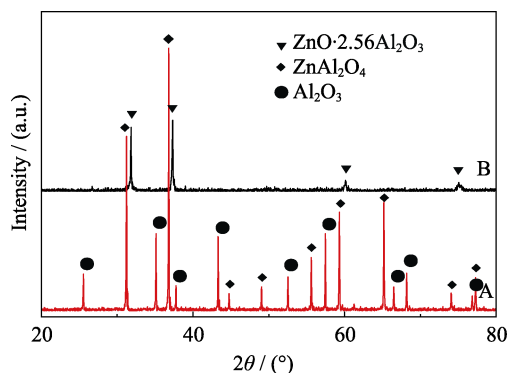


图 5 热等静压烧结前后样品的 XRD 图谱

Fig. 5 XRD patterns of the sample before and after Hot Isostatic Pressing (HIP)

A: After pressureless sintering; B: After HIP

ZnAl_2O_4 和 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的标准 PDF 卡片 (ZnAl_2O_4 : 74-1136, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$: 51-0769) 相对应, 是复相陶瓷。热等静压后 (谱线 B), 样品的衍射峰构成一套尖晶石型格子, 说明 Al_2O_3 已固溶到尖晶石晶格中得到了单相。由于富铝尖晶石的晶格常数小于化学计量锌铝尖晶石, 故谱线 B 中各衍射峰相对 ZnAl_2O_4 向高角度方向发生了偏移。

初坯在马弗炉中无压预烧后的表面 SEM 照片如图 6 所示。 Al_2O_3 相和 ZnAl_2O_4 相分别在图中标出, 灰色为 Al_2O_3 相, 白色为 ZnAl_2O_4 相。 ZnAl_2O_4 相包围着 Al_2O_3 相, 两者均匀分布, 没有明显的团聚产生。这表明凝胶注模成型的坯体中两相是均匀分布的。预烧后坯体相对致密度达到 97%, 两相晶粒尺寸约为 $3\text{ }\mu\text{m}$, 气孔封闭, 适合进一步热等静压烧结。

图 7 是经过热等静压烧结后样品的表面刻蚀 SEM 照片, 经过热等静压烧结后, ZnAl_2O_4 和 Al_2O_3 反应生成单相, 晶粒进一步长大, 在 $300\sim 500\text{ }\mu\text{m}$ 之间, 晶界基本没有残留气孔存在, 烧结样品的密度为 4.10 g/cm^3 。

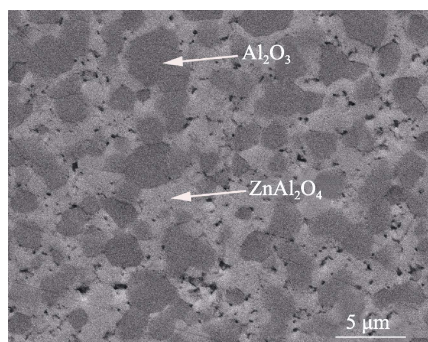
图 6 无压预烧后的 $\text{ZnAl}_2\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ 复相陶瓷表面刻蚀 SEM 照片

Fig. 6 Microstructure of acid-etched surface of $\text{ZnAl}_2\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ ceramic after pressureless sintering

(Gray: Al_2O_3 phase; White: ZnAl_2O_4 phase)

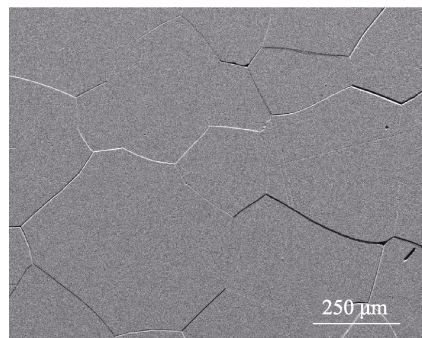
图 7 热等静压(HIP)烧结后 $\text{ZnO} \cdot 2.56\text{Al}_2\text{O}_3$ 表面刻蚀 SEM 照片

Fig. 7 Microstructure of acid-etched surface of $\text{ZnO} \cdot 2.56\text{Al}_2\text{O}_3$ transparent ceramic after Hot Isostatic Pressing (HIP)

图 8 是 $\text{ZnO} \cdot 2.56\text{Al}_2\text{O}_3$ 透明陶瓷从紫外-可见到近红外波段的光学透过率图谱, 内嵌的图片为样品的表观照片 (厚度为 1.8 mm)。可以看到 $\text{ZnO} \cdot 2.56\text{Al}_2\text{O}_3$ 透明陶瓷拥有一个很宽的光学透过域 ($0.2\sim 6.5\text{ }\mu\text{m}$), 样品在可见光波段 ($0.4\sim 0.7\text{ }\mu\text{m}$) 的透过率达到 70%, 随着波长的增大, 样品在红外波段 ($0.7\sim 4\text{ }\mu\text{m}$) 透过率逐步提升到 80% 以上。相比于化学计量 ZnAl_2O_4 透明陶瓷 ($0.2\sim 7\text{ }\mu\text{m}$)^[15], $\text{ZnO} \cdot 2.56\text{Al}_2\text{O}_3$ 透明陶瓷的光学透过域变窄, 红外截止波长由 $7\text{ }\mu\text{m}$ 缩短为 $6.5\text{ }\mu\text{m}$ 左右, 这与不同 n 值镁铝尖晶石的变化趋势一致^[7], 可能是 Al 含量的增加导致尖晶石晶体结构变化所造成的。样品在 $3\text{ }\mu\text{m}$ 左右有两处较强的振动吸收峰, 这可能是测试过程中样品表面吸附的 -OH 伸缩振动造成的^[7, 16]。

实验测定了 $\text{ZnO} \cdot 2.56\text{Al}_2\text{O}_3$ 透明陶瓷块体的相关性能, 并与 ZnAl_2O_4 ^[5, 17] 进行了比较, 如结果表 1 所示。 $\text{ZnO} \cdot 2.56\text{Al}_2\text{O}_3$ 的维氏硬度为 11.34 GPa , 杨氏模量为 285 GPa 。相比于 ZnAl_2O_4 , 两项性能均有小幅度的提升, 这可能是由于富铝组成的锌铝尖晶

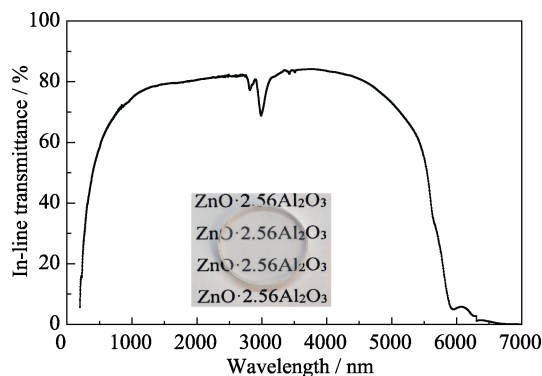
图 8 $\text{ZnO} \cdot 2.56\text{Al}_2\text{O}_3$ 透明陶瓷样品的直线透过率图谱; 插图 为样品表观照片

Fig. 8 In-line transmittance of $\text{ZnO} \cdot 2.56\text{Al}_2\text{O}_3$ transparent ceramic. The inset image shows a photograph of transparent $\text{ZnO} \cdot 2.56\text{Al}_2\text{O}_3$ ceramic

表 1 ZnO·2.56Al₂O₃ 透明陶瓷块体的性能列表
Table 1 Propertice of ZnO·2.56Al₂O₃ transparent ceramic

Sample	Vickers hardness/GPa	Young's modulus/GPa	Thermal conductivity/ (20 °C, (W·m ⁻¹ ·K ⁻¹))	Dielectric constant/ (20 °C, 1 MHz)	Dielectric loss/ (20 °C, 1 MHz)
ZnO·2.56Al ₂ O ₃	11.34±0.17	285	9.8	9.17	-1.39×10 ⁻³
ZnAl ₂ O ₄	10.5 ^[5]	282 ^[17]	—	—	—

石晶格常数更小, 晶格抗压缩性能得以提高^[18]。此外, ZnO·2.56Al₂O₃ 在 20 °C 下的热导率为 9.8 W·(m·K)⁻¹, 1 MHz 下介电常数为 9.17、介电损耗为-1.39×10⁻³。

3 结论

本研究通过凝胶注模成型, 结合无压和热等静压反应烧结成功制备了 ZnO·2.56Al₂O₃ 透明陶瓷。凝胶注模成型的最佳工艺条件: pH 为 11, 分散剂含量为 1.4wt%。在此条件下成功制备固相量高达 50vol%, 同时黏度为 273 mPa·s(剪切率: 50 s⁻¹)的复合陶瓷粉体料浆。初坯经无压预烧后两相均匀分布, 随后经过热等静压处理生成单相的 ZnO·2.56Al₂O₃。最终获得的透明陶瓷样品在可见光波段透过率高达 70%、红外波段透过率高达 80%。与 ZnAl₂O₄ 相比, ZnO·2.56Al₂O₃ 透明陶瓷硬度和杨氏模量均有一定程度提升, 这主要归因于非化学计量铝尖晶石中组成以及晶体结构的改变, 使其可以适应不同应用的需求。

参考文献:

[1] MATHUR S, VEITH M, HAAS M, *et al.* Single-source Sol-Gel synthesis of nanocrystalline ZnAl₂O₄: structural and optical properties. *Journal of the American Ceramic Society*, 2004, **84**(9): 1921–1928.

[2] KUMAR B R, RAO T S. AC impedance spectroscopy studies on solid-state sintered zinc aluminum oxide (ZnAl₂O₄) ceramics. *American Institute of Physics*, 2012, **1461**: 303–306.

[3] SAMPATH S K, CORDARO J F. Optical properties of zinc aluminate, zinc gallate, and zinc aluminogallate spinels. *Journal of the American Ceramic Society*, 2010, **81**(3): 649–654.

[4] LAAG N J V D, SNEL M D, MAGUSIN P C M M, *et al.* Structural, elastic, thermophysical and dielectric properties of zinc aluminate (ZnAl₂O₄). *Journal of the European Ceramic Society*, 2004, **24**(8): 2417–2424.

[5] GOLDSTEIN A, YESHURUN Y, VULFSON M, *et al.* Fabrication

of transparent polycrystalline ZnAl₂O₄-a new optical bulk ceramic. *Journal of the American Ceramic Society*, 2012, **95**(3): 879–882.

[6] FU P, WANG Z, LIN Z, *et al.* The microwave dielectric properties of transparent ZnAl₂O₄ ceramics fabricated by spark plasma sintering. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2017, **28**(13): 9589–9595.

[7] KRELL A, WAETZIG K, KLIMKE J. Influence of the structure of MgO·nAl₂O₃ spinel lattices on transparent ceramics processing and properties. *Journal of the European Ceramic Society*, 2012, **32**(11): 2887–2898.

[8] ZHANG H, WANG H, GU H, *et al.* Preparation of transparent MgO·1.8Al₂O₃ spinel ceramics by aqueous gelcasting, presintering and hot isostatic pressing. *Journal of the European Ceramic Society*, 2018, **38**(11): 4057–4063.

[9] YOUNG A C, OMATETE O O, JANNEY M A, *et al.* Gelcasting of alumina. *Journal of the American Ceramic Society*, 2010, **74**(3): 612–618.

[10] KRELL A, KLIMKE J. Effects of the homogeneity of particle coordination on solid-state sintering of transparent alumina. *Journal of the American Ceramic Society*, 2006, **89**(6): 1985–1992.

[11] YI S, QIN X, ZHOU G, *et al.* Gelcasting and reactive sintering of sheet-like YAG transparent ceramics. *Journal of Alloys & Compounds*, 2015, **652**: 250–253.

[12] YANG J, YU J, HUANG Y. Recent developments in gelcasting of ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 2011, **31**(14): 2569–2591.

[13] WANG J, ZHANG F, CHEN F, *et al.* Fabrication of aluminum oxynitride (γ-AlON) transparent ceramics with modified gelcasting. *Journal of the American Ceramic Society*, 2014, **97**(5): 1353–1355.

[14] 陈大明. 先进陶瓷材料的注凝技术与应用. 国防工业出版社, 2011.

[15] GOLDSTEIN A, KRELL A, KLEEBE A. Transparent ceramics at 50: progress made and further prospects. *Journal of the American Ceramic Society*, 2016, **99**(10): 3173–3197.

[16] FUKATSU N, KURITA N, SHIGA H, *et al.* Incorporation of hydrogen into magnesium aluminate spinel. *Solid State Ionics*, 2002, **152**(152): 809–817.

[17] KIM B, HIRAGA K, JEONG A, *et al.* Transparent ZnAl₂O₄ ceramics fabricated by spark plasma sintering. *Journal of The Ceramic Society of Japan*, 2014, **122**(1429): 784–787.

[18] YUAN Z, WANG H, TU B T, *et al.* Preparation of MgO·1.5Al₂O₃ transparent ceramic by pressureless sintering and hot isostatic pressing. *Journal of Inorganic Materials*, 2015, **30**(8): 843–847.