

MgF₂ 助剂对 MgAl_{1.9}Ga_{0.1}O₄ 透明陶瓷的 制备与光学性能的影响

吕朝阳^{1,2}, 徐勇^{1,2}, 杨久延^{1,2}, 涂广升^{1,2}, 涂兵田^{1,2}, 王皓^{1,2}

(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. 武汉理工大学襄阳示范区 湖北隆中实验室, 襄阳 441000)

摘要: MgAl_{1.9}Ga_{0.1}O₄ 透明陶瓷具有优异的光学性能, 其制备依赖于高质量坯体的凝胶注模成型和长时间的无压预烧。本研究选择 MgF₂ 为烧结助剂, 并通过瞬时液相调节无压预烧的致密化过程。采用干压成型、无压预烧和热等静压烧结制备了不同尺寸的 MgAl_{1.9}Ga_{0.1}O₄ 透明陶瓷样品, 并系统分析了 MgF₂ 对材料显微结构、光学和机械性能的影响。研究表明: MgF₂ 在~1230 °C 熔化形成的液相促使陶瓷的致密度与晶粒尺寸增大, 后续烧结过程中残留的 MgF₂ 氧化为 MgO 并固溶进入 MgAl_{1.9}Ga_{0.1}O₄ 晶格。添加质量分数 0.2% MgF₂ 的 2.04 mm 厚透明陶瓷样品在紫外和可见光区域具有 76.5%~83.4% 的直线透过率和较高的光学质量。此外, 该陶瓷的特征抗弯强度为 167.1 MPa, 与细晶 MgAl₂O₄ 透明陶瓷相近, 但是前者的 Weibull 模数(8.81±0.29)更高。本研究为制备光学性能良好的大尺寸 MgAl_{1.9}Ga_{0.1}O₄ 透明陶瓷提供了新的选择。

关键词: 透明陶瓷; MgAl_{1.9}Ga_{0.1}O₄; MgF₂; 瞬时液相烧结; 光学性能

中图分类号: TQ174 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2024)05-0531-08

Effect of MgF₂ Additive on Preparation and Optical Properties of MgAl_{1.9}Ga_{0.1}O₄ Transparent Ceramics

LÜ Zhaoyang^{1,2}, XU Yong^{1,2}, YANG Jiuyan^{1,2}, TU Guangsheng^{1,2}, TU Bingtian^{1,2}, WANG Hao^{1,2}

(1. State Key Lab of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China; 2. Hubei Longzhong Laboratory, Wuhan University of Technology Xiangyang Demonstration Zone, Xiangyang 441000, China)

Abstract: Currently, the preparation of MgAl_{1.9}Ga_{0.1}O₄ transparent ceramics which possess excellent optical properties, is still relying on combining aqueous gel-casting and prolonged pressureless pre-sintering. In this work, MgF₂ was used as a sintering additive, and densification process of pressureless pre-sintering was adjusted by a transient liquid phase. MgAl_{1.9}Ga_{0.1}O₄ transparent ceramics with different sizes were prepared by dry pressing, pressureless pre-sintering, and hot isostatic pressing treatment. The effects of MgF₂ additive on microstructure, optical, and mechanical properties of the samples were systematically analyzed. The results indicated that MgF₂ melted at ~1230 °C, contributing to increase of density and grain size of the pre-sintered body, while the residual

收稿日期: 2023-12-21; 收到修改稿日期: 2024-01-20; 网络出版日期: 2024-02-22

基金项目: 国家重点研发计划(2023YFB3812000); 国家自然科学基金(52272072); 湖北隆中实验室自主创新研究项目(2022ZZ-13)

National Key Research and Development Program of China (2023YFB3812000); National Natural Science Foundation of China (52272072); Hubei Longzhong Laboratory Independent Innovation Research Project (2022ZZ-13)

作者简介: 吕朝阳(1999-), 男, 硕士研究生. E-mail: lvzhaoyang2021@163.com

LÜ Zhaoyang (1999-), male, Master candidate. E-mail: lvzhaoyang2021@163.com

通信作者: 王皓, 教授. E-mail: shswangh@whut.edu.cn

WANG Hao, professor. E-mail: shswangh@whut.edu.cn

MgF₂ was oxidized to MgO and dissolved into the MgAl_{1.9}Ga_{0.1}O₄ lattice in the subsequent sintering process. The 2.04 mm thick transparent ceramic sample with 0.20% (in mass fraction) MgF₂ has an in-line transmittance of 76.5%–83.4% in the UV and visible regions. Moreover, the sample has high optical quality with low scattering on incident light. In addition, the characteristic flexural strength of this ceramics is 167.1 MPa, which is close to that of the fine-grained MgAl₂O₄ transparent ceramics, but the Weibull modulus (8.81±0.29) is higher. This study provided a new option for the preparation of large MgAl_{1.9}Ga_{0.1}O₄ transparent ceramic materials with good optical properties.

Key words: transparent ceramic; MgAl_{1.9}Ga_{0.1}O₄; MgF₂; transient liquid phase sintering; optical property

MgAl₂O₄ 透明陶瓷是一种重要的光学材料, 光学透过波长范围在 0.11~7 μm 之间, 理论透过率可达到 87%, 适用于红外窗口、透明装甲等领域^[1-4]。据报道, 与 MgAl₂O₄ 相比, 引入 Ga³⁺ 离子获得的 Mg(Al_{1-x}Ga_x)₂O₄ (0≤x≤1) 透明陶瓷在保持较高机械性能的同时具有更宽的直线透过范围^[5]。Yang 等^[6]使用凝胶注模成型技术得到高质量坯体, 结合较长时间无压预烧与热等静压(Hot isostatic pressing, HIP) 烧结成功制备了具有高光学透过率的 MgAl_{1.9}Ga_{0.1}O₄(MAGS-0.1)透明陶瓷。目前通过预烧促进致密化和控制陶瓷显微结构的过程中, 除使用先进成型工艺与长时间预烧外, 使用烧结助剂是一种非常简有效的方法。

氟化物作为 MgAl₂O₄ 透明陶瓷烧结助剂的作用及机理已有大量研究。Meir 等^[7]研究表明, LiF 基于液相烧结机制, 可以提高 MgAl₂O₄ 陶瓷的致密化速率。Rozenburg 等^[8]报道, LiF 和 MgAl₂O₄ 在 1500 °C 反应生成的 LiAlO₂ 和 MgF₂ 以瞬时液相促进致密化, 且 LiF 在 1300 °C 以上逐渐蒸发。这些结果表明 LiF 在高温烧结中熔化, 促使 MgAl₂O₄ 颗粒重排, 并通过复杂的作用机制促进烧结。然而引入 LiF 往往会引起晶粒粗化和晶界脆化等问题, 降低 MgAl₂O₄ 透明陶瓷的力学性能^[9]。

最近, Ikesue 等^[10]以 MgF₂ 和 AlF₃ 作为混合烧结助剂, 利用反应烧结结合 HIP 烧结制备了高透明 MgAl₂O₄ 陶瓷。Něcina 等^[11]以 MgF₂ 为烧结助剂通过放电等离子烧结(Spark plasma sintering, SPS)制备了透明 YAG 陶瓷, 发现 MgF₂ 通过形成液相促进颗粒重排, 并且在烧结后期逐渐蒸发。Xu 等^[12-13]发现 MgF₂ 部分氧化产物为 MgO, 而 Zhou 等^[14]发现适量的 MgO 有助于 YAG 陶瓷烧结致密化。这些研究表明, MgF₂ 作为烧结助剂对改善不同氧化物透明陶瓷的致密化具有良好效果。因此, 本研究选取 MgF₂ 作为 MAGS-0.1 透明陶瓷的烧结助剂进行研究。

为了探明 MgF₂ 作为烧结助剂对 MAGS-0.1 透明陶瓷致密化的影响, 本研究通过热重分析、差示

扫描量热法、XRD 等手段分析 MgF₂ 在 MAGS-0.1 陶瓷烧结中的瞬时液相作用机制; 随后通过干压成型、无压预烧结合 HIP 烧结成功制备了不同尺寸的 MAGS-0.1 透明陶瓷, 并与无助剂 MAGS-0.1 透明陶瓷的显微结构、光学性能以及机械性能进行比较。

1 实验方法

1.1 样品制备

将 MgO(>99.99%)、α-Al₂O₃(>99.99%)和 Ga₂O₃(>99.9%)粉体以物质的量比 1 : 0.95 : 0.05 混合, 依据 Yang 等^[6]的方法, 经过高温固相反应制得 MAGS-0.1 陶瓷粉体。然后根据设计将质量分数分别为 0.1%、0.2%、0.5%和 10%的 MgF₂(市售, 纯度>99.9%, 中国)加入 MAGS-0.1 粉体(本研究中 MgF₂ 含量均为质量分数)中, 以无水乙醇、氧化铝球为介质球磨 24 h, 然后干燥、过 74 μm(200 目)筛。使用压片机对含 0、0.1%、0.2%、0.5% MgF₂ 的 MAGS-0.1 陶瓷粉体施加 30 MPa 轴向压力得到 φ20 mm×5 mm 的圆片, 使用 LDJ100/320-300 型冷等静压机在 200 MPa 下保压 5 min 得到生坯, 之后用 SX-8-16 型马弗炉在 1200~1550 °C(每 50 °C 设一个温度点)无压预烧 1~12 h 得到预烧体。为了研究 MgF₂ 对 MAGS-0.1 陶瓷的预烧作用机制, 将含 10% MgF₂ 的 MAGS-0.1 粉体放入氧化铝坩埚中并加热至 1150、1250、1350 和 1450 °C 保温 5 min, 然后将坩埚从炉中直接取出, 冷却至室温。

另外, 将 MAGS-0.1 粉末、0.2% MgF₂ 和 2% 聚乙烯醇(PVA)溶液(5% PVA 浓度)的黏合剂混合后以上述方式球磨 24 h, 然后干燥、过 74 μm(200 目)筛。过筛后取 250 g 粉体置于压片机下施加 40 MPa 的轴向压力得到 φ140 mm×15 mm 的圆片。将坯体置于 200 MPa 冷等静压下保压 5 min 后, 在马弗炉中加热至 630 °C 排除有机物, 再对其进行 1450 °C 无压预烧 24 h 得到预烧体。

将无助剂和含 0.2% MgF_2 的 MAGS-0.1 陶瓷预烧体置于 1800 °C、180 MPa 氩气气氛下 HIP 烧结 5 h。对得到的样品进行切割, 两面研磨和抛光。

1.2 样品表征

通过 X 射线衍射仪(XRD, χ' Pert PRO, Paralytic, 荷兰)在室温下用单色 $\text{Cu K}\alpha$ 辐射(0.1540598 nm, 40 kV, 40 mA)测定不同 MgF_2 含量的 MAGS-0.1 粉体和烧结陶瓷材料的物相组成。通过扫描电子显微镜(SEM, S3400, Hitachi, 日本)观察抛光陶瓷酸蚀刻后的陶瓷抛光表面。使用 Image J 软件通过线性截距法统计超过 250 个晶粒的尺寸及分布, 并得到平均晶粒尺寸和晶粒尺寸分布。使用热膨胀仪(Netzsch DIL 402 Expedis Classic, 德国)在空气中以 10 °C/min 的升温速率将 25 mm×4 mm×3 mm 的条形陶瓷坯体加热至 1500 °C, 获取样品随温度与时间收缩的变化曲线。采用同步热重分析仪(TG-DSC, STA449F5, NETZSCH, 德国)在空气中以 10 °C/min 的升温速率将含 10% MgF_2 的样品加热至 1450 °C, 获取样品的质量与热量随温度的变化曲线。采用阿基米德法测量陶瓷的密度。采用万能试验机(MTS810 100KN, MTS, 美国)按照 GB/T 6569-2006 测量陶瓷的四点抗弯强度, 样品尺寸为 3 mm×4 mm×35 mm。

通过紫外-可见-近红外分光光度计(Lambda 750 S, PerkinElmer, 美国)和傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR Thermo Nicolet 6700, Thermo Nicolet Corporation, 美国)分别测量样品在 0.2~2.5 μm 和 2.5~7.0 μm 的直线透过光谱图。使用透射偏振显微镜(Olympus, BX-50)观察样品内部散射体的分布以及由散射引起的漏光。所有光学测试均在室温下进行。

2 结果与讨论

2.1 烧结轨迹曲线

图 1 给出了 1200~1450 °C 之间无压预烧获得的含 0、0.1%、0.2%、0.5% MgF_2 样品的晶粒尺寸和相对密度。在无助剂样品中, 当相对密度小于 92.5% 时, 平均晶粒尺寸小于 1 μm ; 相对密度增大时, 晶粒生长缓慢。相对密度超过 92.5% 时, MAGS-0.1 陶瓷的平均晶粒尺寸随相对密度增加而迅速增大, 并在 1540 °C 烧结 12 h 后达到 2.78 μm ^[6]。固相烧结在气孔封闭前表现出平坦的烧结轨迹曲线^[15], 而且这一烧结曲线通常能够被单一函数拟合^[16], 这与本研究得到的结果一致。

添加 MgF_2 助剂使 MAGS-0.1 的烧结轨迹曲线发生了明显改变(图 1)。对于 MgF_2 含量为 0.1% 的样品, 当相对密度小于 92.5% 时, 晶粒尺寸与相对密度略大于相同预烧条件下的无助剂样品, 且在 1450 °C 烧结 12 h 时样品相对密度仅为 92.3%。当 MgF_2 含量为 0.2%, 烧结温度高于 1250 °C 时, 样品晶粒尺寸与相对密度快速增大, 在 1450 °C 烧结 12 h 后相对密度达到 98.1%, 平均晶粒尺寸为 3.75 μm 。当 MgF_2 含量为 0.5%, 烧结温度高于 1250 °C 时, 晶粒尺寸与致密度均比含 0.2% MgF_2 样品明显增大, 在 1450 °C 烧结 12 h 时其相对密度达到 98.3%, 平均晶粒尺寸为 6.24 μm 。由此可见, MgF_2 能够有效促进 MAGS-0.1 陶瓷无压烧结的致密化与晶粒生长, 且随温度升高, 含助剂样品的致密度与晶粒尺寸持续增大的烧结轨迹曲线, 与固相烧结轨迹曲线有明显差别。

2.2 致密化机理

为进一步探究 MgF_2 对 MAGS-0.1 陶瓷致密化的影响, 在室温~1500 °C 温度范围内对含 0.2% MgF_2 与无助剂的 MAGS-0.1 陶瓷样品进行了热膨胀测试, 结果如图 2 所示。图 2(a)收缩率曲线中无助剂样品的最大收缩率(16.8%)小于含助剂样品。图 2(b)收缩速率曲线显示含 0.2% MgF_2 助剂的 MAGS-0.1 样品的收缩速率曲线可被分为两个区域: 第一个区域在 1200~1400 °C 范围内, 最大收缩速率发生在 1284 °C 左右; 第二个区域在 1400~1500 °C 范围内, 最大收缩速率发生在 1450 °C 左右。无助剂样品的收缩速率随温度升高(1300 °C 以上)开始逐渐增大。此外, 含 0.2% MgF_2 的 MAGS-0.1 样品最大收缩速率的出现温度 1284 °C 与 MgF_2 的熔点(1263 °C)相近。

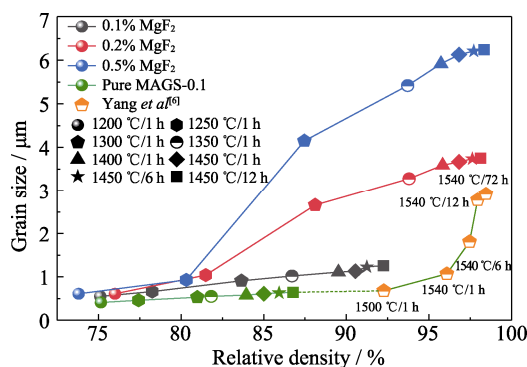


图 1 含 0.1%、0.2%、0.5% MgF_2 的 MAGS-0.1 陶瓷与无助剂 MAGS-0.1 陶瓷的烧结轨迹曲线

Fig. 1 Sintering trajectories of MAGS-0.1 ceramics with 0.1%, 0.2% and 0.5% MgF_2 and the unaided MAGS-0.1 ceramics
Colorful figure is available on website

为了考察 MgF_2 对 MAGS-0.1 陶瓷的助烧机制, 本研究采用 Rozenburg 等^[8]的方法, 对含 10% MgF_2 的样品进行了 TG-DSC 分析, 结果示于图 3(a)。样品 TG 曲线可分为两个主要区域: (i) 在 30~1230 °C 之间缓慢失重(-1.58%); (ii) 在 1230~1450 °C 之间快速失重(-4.22%)。第一个区域的 DSC 曲线在 1100 °C 以下持续吸热, 样品失重与 MgF_2 的脱水、粉体吸附气体的排出以及基线偏移相关^[16]。在 1230 °C 附近有一个较为明显的吸热峰, 可能是由于 MgF_2 的熔化, 而熔化温度测量值低于实际熔点可能与测试环境气压低于标准大气压相关。此外, 1200 °C 以上 TG 曲线质量的损失可能归因于 MgF_2 吸热熔化后蒸气压增大^[11]而导致质量损失增加。

在 1230.4 °C 以上, DSC 曲线表现为逐渐放热, 这可能与 MgF_2 在高温下氧化为 MgO 的放热反应相关^[12-13]。在 1150~1450 °C 以 100 °C 为间隔对含 10% MgF_2 的 MAGS-0.1 陶瓷粉体保温 5 min, 淬冷

后观察其物相组成, 结果如图 3(b)所示。1250 与 1350 °C 保温的样品中观察到 MgO 相, 而 1450 °C 保温时 MgO 相消失。此外, 1450 °C 保温的样品 XRD 图谱中也未观察到 MgF_2 。图 3(c)显示经 1150~1450 °C 保温, 含 10% MgF_2 的 MAGS-0.1 衍射峰峰位向低角度方向移动。这可能与氧化产物 MgO 中大离子半径 Mg^{2+} 固溶进入 MAGS-0.1 使晶格膨胀相关^[17]。

含 MgF_2 的 MAGS-0.1 陶瓷无压预烧机制如图 4 所示。图 4(a)中 MgF_2 与 MAGS-0.1 均匀混合。在预烧过程中, 综合图 3 的结果证明包含 MgF_2 的混合粉体在加热过程中, MgF_2 在 ~1230 °C 熔化、铺展、润湿颗粒表面, 且蒸气压增大, 部分 MgF_2 开始挥发, 并伴随部分 MgF_2 被氧化为 MgO 而残留在样品中。如图 1 所示, 在 1250 °C 左右保温的含 MgF_2 样品的致密度小于 90%, 说明此时预烧体中仍保留有连通气孔, 满足 MgF_2 氧化反应条件。烧结温度升高, 晶粒

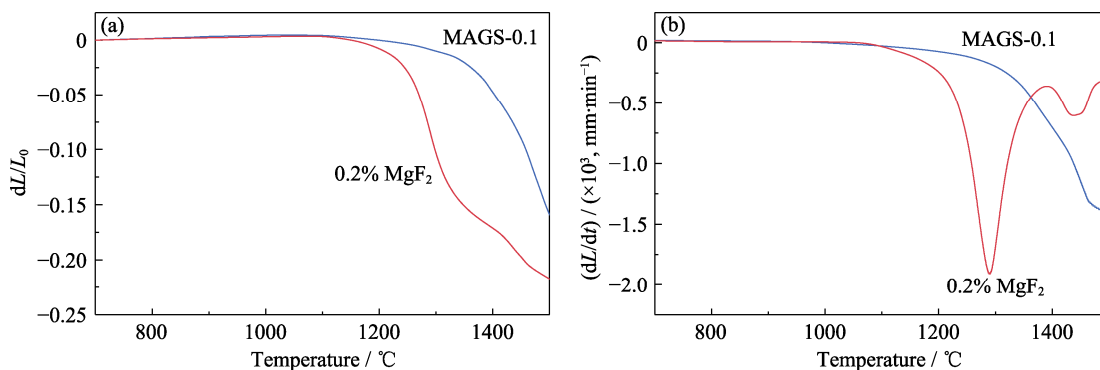


图 2 含 0、0.2% MgF_2 的 MAGS-0.1 陶瓷坯体收缩率和收缩速率随温度的变化曲线

Fig. 2 Variations of the shrinkage and shrinkage rate of MAGS-0.1 ceramic green bodies containing 0 and 0.2% MgF_2 as a function of temperature
(a) Shrinkage curves; (b) Shrinkage rate curves

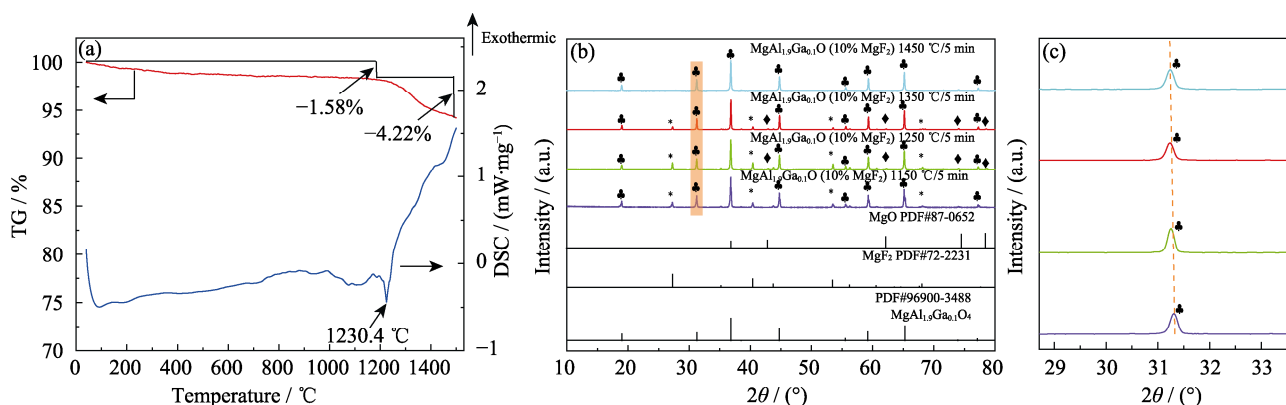
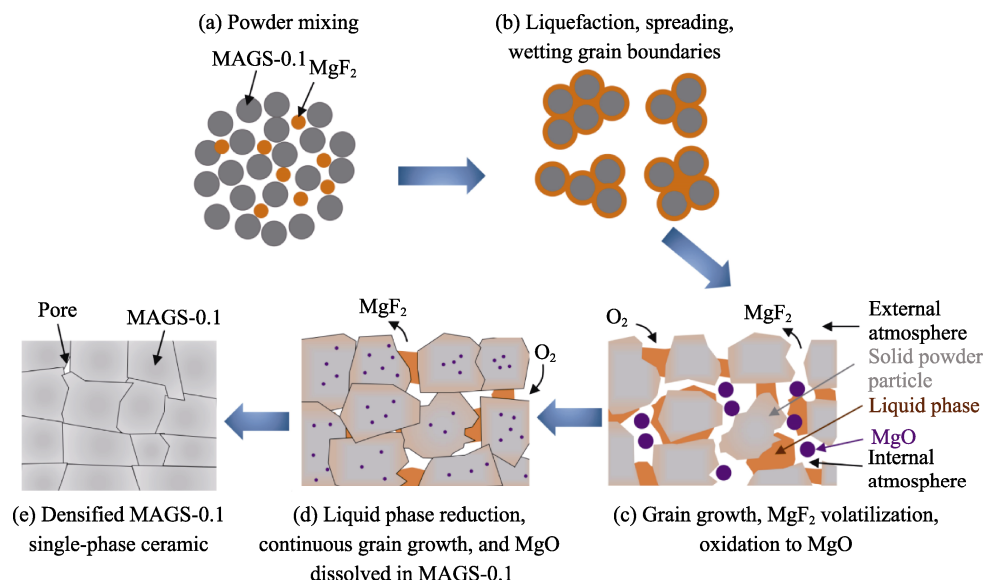


图 3 含 10% MgF_2 MAGS-0.1 粉体的 TG-DSC 曲线与不同温度保温后含 10% MgF_2 MAGS-0.1 粉体的 XRD 图谱

Fig. 3 TG-DSC curves of MAGS-0.1 powder containing 10% MgF_2 and XRD patterns of MAGS-0.1 powder containing 10% MgF_2 after heating and holding at different temperatures

(a) TG-DSC curves of MAGS-0.1 powder containing 10% MgF_2 heated at 10 °C/min; (b) XRD patterns of MAGS-0.1 powder containing 10% MgF_2 after heating and holding at 1150, 1250, 1350 and 1450 °C for 5 min followed by quenching; (c) Enlarged XRD patterns of the (220) crystal face in (b)

图4 含 MgF_2 的 MAGS-0.1 陶瓷预烧机理Fig. 4 Presintering mechanism of MAGS-0.1 ceramics with MgF_2

尺寸与致密度同步增大, MgF_2 的助烧结过程见图 4(b, c)。随烧结温度进一步升高, MgF_2 氧化产物 MgO 固溶进入晶格, 如图 4(d)所示; 随着晶粒与致密度进一步增大, 形成单相 MAGS-0.1 预烧体, 如图 4(e)所示。此外, 含 MgF_2 样品的收缩速率在 1450°C 附近再次增大(图 2(b)), 与无助剂 MAGS-0.1 样品在 1450°C 左右的较高收缩速率对应, 这可能与液相 MgF_2 因挥发与氧化并固溶消失后由固相烧结引起的致密化速率进一步增大有关。

2.3 预烧体与透明陶瓷的显微结构

为了确定合适的助剂用量, 与无助剂样品进行对比, 研究了含 0、0.2%、0.5% MgF_2 的 MAGS-0.1 预烧样品的显微结构。图 5 为 MAGS-0.1 粉体, 含或不含助剂预烧体与透明陶瓷样品的 XRD 图谱。

图 6(a~c)展示了预烧后 MAGS-0.1 陶瓷的显微结构, 含 0.2%、0.5% 助剂样品在 1450°C 下保温 12 h 获得陶瓷的相对密度分别为 98.1% 和 98.3%, 无助剂样品在 1540°C 下保温 12 h 获得陶瓷的相对密度为 97.4%。含 0.2% MgF_2 样品只有少数闭气孔均匀分布在晶界连接处, 含 0.5% MgF_2 样品晶粒内部出现大量晶内气孔, 无助剂样品晶界连接处有较多晶间气孔。图 6(d~f)显示了含 0、0.2%、0.5% MgF_2 陶瓷的平均晶粒尺寸分别为 (2.78 ± 0.21) 、 (3.75 ± 0.24) 和 $(6.24 \pm 0.16) \mu\text{m}$ ^[18]。三个样品的最大与平均晶粒尺寸之比($D_{\text{max}}/D_{\text{mean}}$)均小于 2.5, 显示出正常晶粒生长的特征^[19]。值得注意的是, 含助剂的样品都具有干净的晶界, 没有发现第二相, 这与图 5 中的 XRD 数据一致。基于上述结果, 确定了后续研究使用的 MgF_2 比例(0.2%)及预烧工艺参数。

图 7 为 HIP 烧结后含 0、0.2% MgF_2 的 MAGS-0.1 透明陶瓷的显微结构和晶粒尺寸分布。以 MgF_2 为助剂的透明陶瓷具有干净的晶界, 没有第二相(图 5)。双峰分布的晶粒尺寸分别为 (17.83 ± 11.02) 和 $(103.28 \pm 8.23) \mu\text{m}$, 并且小晶粒($d \leq 80 \mu\text{m}$)与大晶粒($80 \mu\text{m} \leq d \leq 140 \mu\text{m}$)的总体积比为 1 : 4.78。无助剂 MAGS-0.1 陶瓷样品双峰分布的晶粒尺寸分别为 (20.68 ± 10.18) 和 $(123.88 \pm 14.28) \mu\text{m}$, 并且小晶粒($d \leq 80 \mu\text{m}$)与大晶粒($80 \mu\text{m} \leq d \leq 140 \mu\text{m}$)的总体积比为 1 : 4.11。同时在 SEM 照片中清晰地观察到无助剂 MAGS-0.1 样品的晶粒内部出现大量晶内气孔。

2.4 透明陶瓷的光学特性

镜面抛光后含 0.2% MgF_2 和无助剂 MAGS-0.1 透明陶瓷样品外观如图 8 所示, 样品厚度均为 2.04 mm。如图 8(a)所示, 通过含助剂样品可以看到清晰的景物; 通过无助剂样品看到的景物比较模糊(图 8(b))。结果表明, 无助剂样品内部存在的晶内气孔会导致入射光散射。

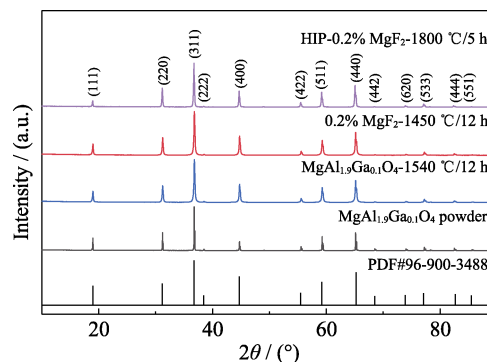


图5 粉体、预烧体与透明陶瓷样品的物相组成

Fig. 5 Phase compositions of powder, pre-sintered and transparent ceramic samples

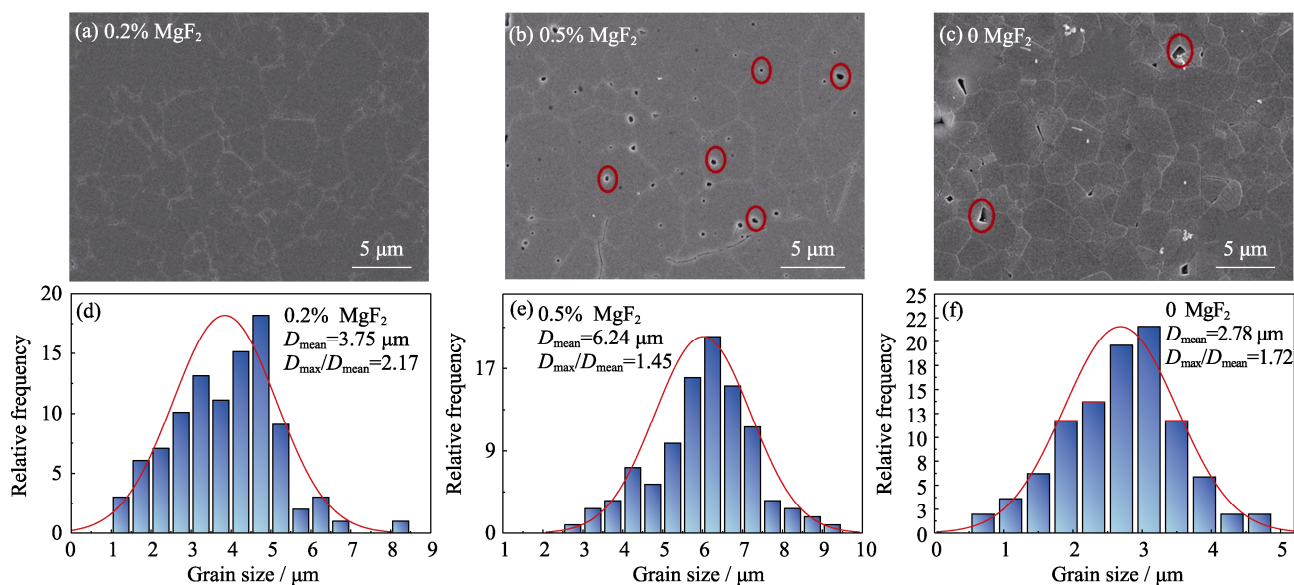


图 6 无压预烧后经化学刻蚀的不同助剂含量的 MAGS-0.1 陶瓷的表面 SEM 照片及粒度分布图

Fig. 6 Surface SEM images and grain size distributions of MAGS-0.1 ceramics with different additive contents after pressureless presintering and chemical etching

(a, d) Sample with 0.2% MgF₂; (b, e) Sample with 0.5% MgF₂; (c, f) Sample without additive

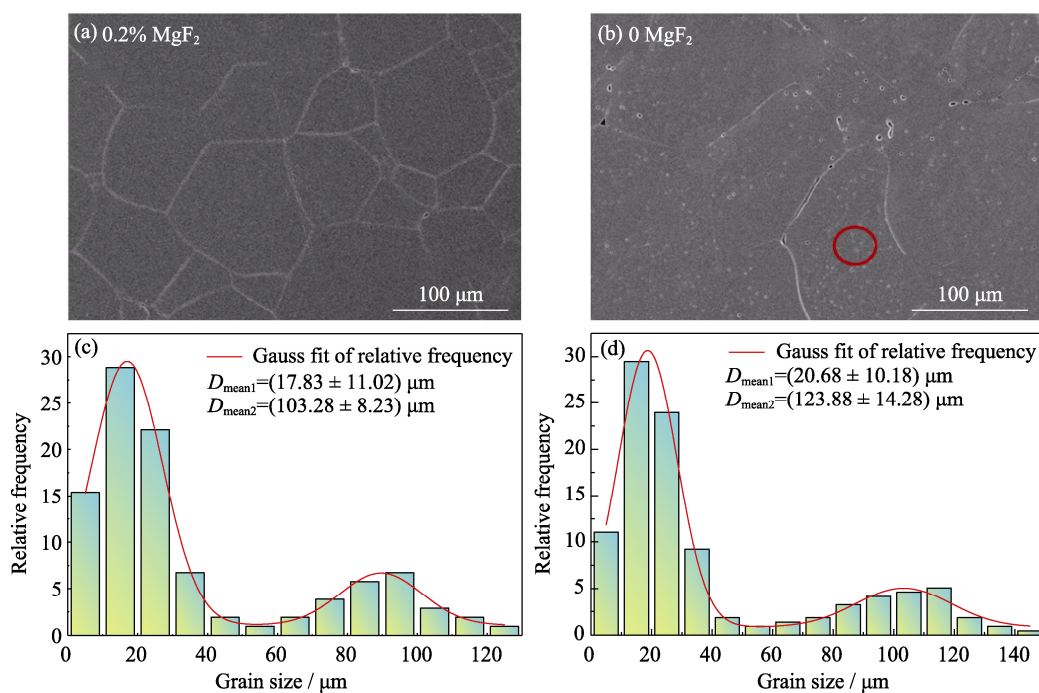


图 7 HIP 烧结后经化学刻蚀的 MAGS-0.1 陶瓷的表面 SEM 照片与粒度分布图

Fig. 7 Surface SEM images and grain size distributions of MAGS-0.1 ceramics after HIP sintering and chemical etching

(a, c) Sample with 0.2% MgF₂; (b, d) Sample without additive

用光学透射偏振显微镜观察含 0.2% MgF₂ 与无助剂 MAGS-0.1 的透明陶瓷样品^[20], 如图 9 所示。图 9(a-1, b-1)是用单偏振片观察时的散射情况, 图 9(a-2, b-2)是用双偏振片观察时漏光的外观, 其中两个偏振片彼此正交放置。结果显示, 在含助剂的 MAGS-0.1 透明陶瓷中未观察到散射, 但在无助剂样品中观察到大量因散射而产生的漏光区域。

不同尺寸与助剂含量的 MAGS-0.1 透明陶瓷样

品的直线透过光谱如图 10 所示。厚度为 2.04 mm 的含 0.2% MgF₂ 助剂样品在紫外和可见光区域的直线透过率为 76.5%~83.4%, 优于相同厚度的无助剂样品(37.3%~60.4%)。

图 10 插图为直径 108.8 mm、厚度 9.36 mm 的含 MgF₂ 助剂 MAGS-0.1 透明陶瓷圆片的照片。陶瓷在中红外波段的吸收主要与多声子振动吸收有关, 随着样品厚度增大和吸收增强, 红外截止波长发生



图8 无助剂与含 0.2% MgF_2 的 MAGS-0.1 透明陶瓷的表现照片
Fig. 8 Appearance images of MAGS-0.1 transparent ceramics without additive and with 0.2% MgF_2
(a) Sample with 0.2% MgF_2 ; (b) Sample without additive

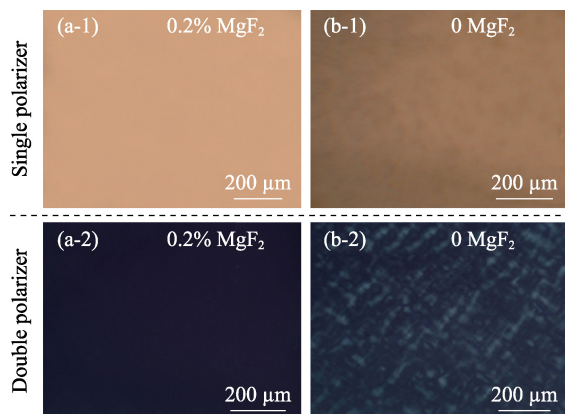


图9 无助剂与含 0.2% MgF_2 的 MAGS-0.1 透明陶瓷的光学偏振透射显微镜照片
Fig. 9 Optical polarized transmission micrographs of transparent ceramics without additive and with 0.2% MgF_2
(a) Sample with 0.2% MgF_2 ; (b) Sample without additive

蓝移; 而在可见光区域中, 因散射未被完全消除, 随着样品厚度增大, 散射逐渐增强而导致大尺寸样品在可见光区域的透过率相对偏低, 但仍优于无助剂样品。

2.5 断裂强度的 Weibull 统计分析

采用四点弯曲法测量含 0.2% MgF_2 的 MAGS-0.1 透明陶瓷的抗弯强度, 样本数量为 30, 利用双参

数 Weibull 统计模型对抗弯强度数据进行统计处理^[21-23]。材料断裂概率 P 为:

$$P = 1 - \exp \left[- \left(\frac{\sigma}{\sigma_N} \right)^m \right] \quad (1)$$

其中, σ 是测试过程中的实测强度, σ_N 是材料的特征强度, m 是材料的 Weibull 模数。

图 11(a) 为 Yang 等^[6]研究得到的无助剂 MAGS-0.1 透明陶瓷的双参数 Weibull 统计分布图, 图 11 (b) 为本研究测得含 0.2% MgF_2 的 MAGS-0.1 透明陶瓷的双参数 Weibull 统计分布图, 可以看到对含助剂样品测定的强度值线性拟合较好。从拟合结果可得, 无助剂样品的 Weibull 模数为 8.69 ± 0.39 , 特征强度为 171.6 MPa; 含助剂样品的 Weibull 模数为 8.81 ± 0.29 , 特征强度为 167.1 MPa。文献[24]报道的 MgAl_2O_4 透明陶瓷(平均晶粒尺寸约为 5 μm , 下同)的 Weibull 模数为 5 ± 2 , 特征强度为 169 MPa。对比发现, 含助剂与无助剂 $\text{MgAl}_{1.9}\text{Ga}_{0.1}\text{O}_4$ 透明陶瓷的特征强度与细晶 MgAl_2O_4 透明陶瓷的特征强度接近, 但强度值的离散程度更低。

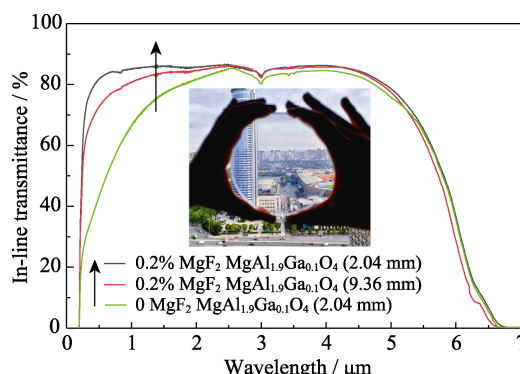


图10 不同助剂含量与不同尺寸样品的光学性能
Fig. 10 Optical properties of samples with different additive contents and sizes
Inset: Appearance image of a sample containing 0.2% MgF_2 with $\phi 108.8 \text{ mm} \times 9.36 \text{ mm}$

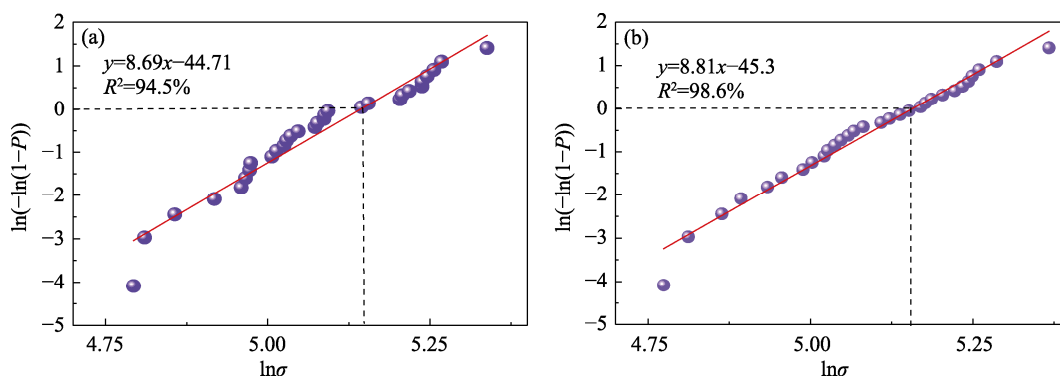


图11 MAGS-0.1 透明陶瓷抗弯强度的 Weibull 统计图
Fig. 11 Weibull plots of fracture strength for MAGS-0.1 transparent ceramics
(a) Sample without additive^[6]; (b) Sample with 0.2% MgF_2

3 结论

本工作研究了 MgF_2 烧结助剂对 $\text{MgAl}_{1.9}\text{Ga}_{0.1}\text{O}_4$ 陶瓷烧结的影响, 再利用干压成型、无压预烧结合 HIP 烧结处理成功制备了 $\text{MgAl}_{1.9}\text{Ga}_{0.1}\text{O}_4$ 透明陶瓷。通过与无助剂 $\text{MgAl}_{1.9}\text{Ga}_{0.1}\text{O}_4$ 透明陶瓷的显微结构以及光学、机械性能进行比较, 得出以下结论:

1) MgF_2 以瞬时液相烧结的方式促进 $\text{MgAl}_{1.9}\text{Ga}_{0.1}\text{O}_4$ 陶瓷致密化, 其在 $\sim 1230^\circ\text{C}$ 熔化产生润湿的液相, 降低了 $\text{MgAl}_{1.9}\text{Ga}_{0.1}\text{O}_4$ 陶瓷预烧致密化温度。随着温度升高, MgF_2 逐渐挥发并伴随氧化反应发生, 氧化产物 MgO 固溶进入晶格使预烧体中不包含第二相。

2) MgF_2 促进了晶粒生长, 相较无助剂样品, 在相同预烧条件下含 MgF_2 样品获得的显微结构更均匀。含 0.2% MgF_2 的 $\text{MgAl}_{1.9}\text{Ga}_{0.1}\text{O}_4$ 透明陶瓷在紫外和可见光区域具有高的直线透过率 (76.5%~83.4%)。

3) 含 0.2% MgF_2 助剂与无助剂 $\text{MgAl}_{1.9}\text{Ga}_{0.1}\text{O}_4$ 透明陶瓷的特征强度分别为 167.1 和 171.6 MPa, 与细晶 MgAl_2O_4 透明陶瓷的特征强度接近, 但强度离散性更低。

本研究为制备光学性能良好、大尺寸的尖晶石透明陶瓷材料提供了新的选择。

参考文献:

- [1] RUBAT D M, KLEEBE H J, MÜLLER M M, *et al.* Fifty years of research and development coming to fruition; unraveling the complex interactions during processing of transparent magnesium aluminate (MgAl_2O_4) spinel. *Journal of the American Ceramic Society*, 2013, **96**(11): 3341.
- [2] WAETZIG K, KRELL A. The effect of composition on the optical properties and hardness of transparent Al-rich $\text{MgO}\cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$ spinel ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 2016, **99**(3): 946.
- [3] SANGHERA J, BAYYA S, VILLALOBOS G, *et al.* Transparent ceramics for high-energy laser systems. *Optical Materials*, 2011, **33**(3): 511.
- [4] PAPPAS J M, DONG X. Porosity characterization of additively manufactured transparent MgAl_2O_4 spinel by laser direct deposition. *Ceramics International*, 2020, **46**(5): 6745.
- [5] TU B T, TU G S, WANG H, *et al.* Highly transparent $\text{MgAl}_{0.5}\text{Ga}_{1.5}\text{O}_4$ ceramic for overcoming the trade-off between infrared transmittance and mechanical properties. *Scripta Materialia*, 2022, **216**: 114756.
- [6] YANG J Y, WANG H, TU B T, *et al.* Preparation and optical properties of highly transparent $\text{MgAl}_{1.9}\text{Ga}_{0.1}\text{O}_4$ ceramics via aqueous gel-casting method. *Journal of the European Ceramic Society*, 2023, **43**(10): 4506.
- [7] MEIR S, KALABUKHOV S, FROUMIN N, *et al.* Synthesis and densification of transparent magnesium aluminate spinel by SPS processing. *Journal of the American Ceramic Society*, 2009, **92**(2): 358.
- [8] ROZENBURG K, REIMANIS I E, KLEEBE H J, *et al.* Chemical interaction between LiF and MgAl_2O_4 spinel during sintering. *Journal of the American Ceramic Society*, 2007, **90**(7): 2038.
- [9] GOLDSTEIN A, RAETHEL J, KATZ M, *et al.* Transparent $\text{MgAl}_2\text{O}_4/\text{LiF}$ ceramics by hot-pressing: host-additive interaction mechanisms issue revisited. *Journal of the European Ceramic Society*, 2016, **36**(7): 1731.
- [10] IKESUE A, AUNG Y L. Advanced spinel ceramics with highest VUV-vis transparency. *Journal of the European Ceramic Society*, 2020, **40**(6): 2432.
- [11] NEČINA V, HOSTAŠA J, PABST W, *et al.* Magnesium fluoride (MgF_2)-a novel sintering additive for the preparation of transparent YAG ceramics via SPS. *Journal of the European Ceramic Society*, 2022, **42**(7): 3290.
- [12] XU Z Y, SUN D M, LI A X, *et al.* X-ray diffraction analysis of the oxidation of MgF_2 . *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2002, **30**(4): 505.
- [13] LIU Y M, ZHAO Z Y, LI A X, *et al.* A Rietveld full-spectrum fitting study on the oxidation of MgF_2 . *Journal of Anhui University Natural Science Edition*, 2002, **26**(4): 46.
- [14] ZHOU T Y, ZHANG L, WEI S, *et al.* MgO assisted densification of highly transparent YAG ceramics and their microstructural evolution. *Journal of the European Ceramic Society*, 2018, **38**(2): 687.
- [15] MOHAMED N R. Sintering of Ceramics. Florida: CRC Press, 2007: 79–81.
- [16] TALIMIAN A, EL-MAGHRABY H F, MICHÁLKOVÁ M, *et al.* Sintering and grain growth behaviour of magnesium aluminate spinel: effect of lithium hydroxide addition. *Journal of the European Ceramic Society*, 2021, **41**(11): 5634.
- [17] 宗潇. MgAlON 透明陶瓷的设计、制备及组成—结构—性能关系研究. 武汉: 武汉理工大学博士学位论文, 2021.
- [18] BOULESTEIX R, MAITRE A, BAUMARD J F, *et al.* Mechanism of the liquid-phase sintering for Nd: YAG ceramics. *Optical Materials*, 2009, **31**(5): 711.
- [19] LI W J, WANG H, TU B T, *et al.* Preparation and property of $\text{Mg}_{0.9}\text{Al}_{2.08}\text{O}_{3.97}\text{N}_{0.03}$ transparent ceramic with broad optical transmission range. *Journal of Inorganic Materials*, 2022, **37**(9): 969.
- [20] IKESUE A, AUNG Y L. Anisotropic alumina ceramics with isotropic optical properties. *Journal of Advanced Ceramics*, 2023, **12**(1): 72.
- [21] KLEIN C A. Flexural strength of infrared-transmitting window materials: bimodal Weibull statistical analysis. *Optical Engineering*, 2011, **50**(2): 1.
- [22] DENG B, JIANG D, GONG J. Is a three-parameter Weibull function really necessary for the characterization of the statistical variation of the strength of brittle ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 2018, **38**(4): 2234.
- [23] KHALILI A. Statistical properties of Weibull estimators. *Journal of Materials Science* 1991, **26**: 6741.
- [24] TOKARIEV O, SCHNETTER L, BECK T, *et al.* Grain size effect on the mechanical properties of transparent spinel ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 2013, **33**(4): 749.