

窗口用红外透明陶瓷概述

李 恺, 范金太, 姜本学, 钱凯臣, 田燕娜, 尹晓蒙

(中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

摘 要: 针对未来高马赫数飞行器在攻击速度和打击精度方面的需求, 从光学和力学性能 2 大方面分析比较了目前常用的几种红外窗口材料, 认为当前并不存在完全满足尖端系统需求的窗口材料, 开发高温低辐射、高强度、宽带高透的红外光学窗口材料迫在眉睫。 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 纳米复相陶瓷具有优异的红外透过性能、极低的自发辐射、不错的力学性能和抗热冲击性能, 是未来红外窗口材料的有力候选。本文对其设计原理和发展现状进行了介绍, 讨论了一些存在的问题和未来发展的方向。

关键词: 红外窗口材料; 陶瓷; 复相陶瓷

中图分类号: TQ174.75 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)03-0993-13

网络出版时间: 2024-02-06



红外成像与精确制导具有高精度、强隐蔽、不易受干扰的优点, 是未来战争的重点发展方向, 已经广泛运用于各种超音速战机、空空导弹和防御拦截系统^[1-2]。红外窗口是红外成像系统的重要部件, 具有传输目标信号、保持气动外形、保护内部元器件的作用^[3], 这需要窗口材料具有工作波段高透的光学性能以及高强度、高硬度的机械性能。红外玻璃、红外陶瓷、红外单晶都是常用的红外窗口材料。相对于玻璃而言, 陶瓷往往具有更高的热导率和强度; 而相对于需要生长的单晶而言, 通过粉体烧结成型的陶瓷制备周期短、生产成本低, 且更容易根据所需形状制备出大尺寸器件。热压氟化镁、镁铝尖晶石、氮氧化铝、氧化钇等红外透明陶瓷材料都已经得到广泛运用。

高超音速飞行器指的是能够达到 5 倍音速以上飞行速度的飞行器, 凭借其远距离快速打击和有效突破现有防御体系的优势, 正在成为各国博弈的焦点。高超武器的发展对红外光电系统和窗口材料也提出了更高的要求。高马赫飞行所伴随的强烈气动加热会严重影响材料的原有性能和系统成像效果, 这主要包括: 1) 高温引起材料的红外截止边蓝移, 使得长波段透射性能下降; 2) 高温下材料自身的红

外吸收与红外辐射都会增强, 导致目标信号下降的同时产生强烈的背底噪声, 使得信噪比下降难以分辨甚至完全淹没目标信号; 3) 高温可能会导致材料机械性能下降; 4) 气动热效应所带来的快速升温会产生剧烈的热冲击应力, 引起应力畸变甚至直接导致窗口损坏破裂。目前会考虑采取侧窗技术和抛罩技术来缓解红外光窗的气动热问题, 但这将会极大地限制导弹飞行末端的制导能力和打击效果。这些问题都是窗口用红外透明陶瓷未来发展所需攻克的重点方向。

传统陶瓷材料其本身结构(晶粒的各向异性、晶界的存在)和存在的缺陷(气孔、杂质)所引起的散射和吸收使得其难以透光^[4]。为了获得透明陶瓷, 通常选择高纯度的各向同性的无吸收材料, 减少气孔提高致密度, 同时防止产生第二相析出物, 进一步还需要考虑减少晶界和表面抛光。

透明陶瓷的制备流程中最关键的步骤为粉体制备和烧结, 常用的粉体制备方法包括液相沉淀法、溶胶-凝胶法、燃烧法、热分解法等, 以获得适当晶粒分布的近球形粉体为最佳, 同时需要避免粉体团聚导致烧结活性降低; 烧结方法包括常规烧结、真空烧结、热压烧结、热等静压烧结(HIP)、放电等离

收稿日期: 2023-08-31。 修订日期: 2023-10-22。

第一作者: 李 恺(1999—), 男, 博士研究生。

通信作者: 范金太(1985—), 男, 博士, 研究员。

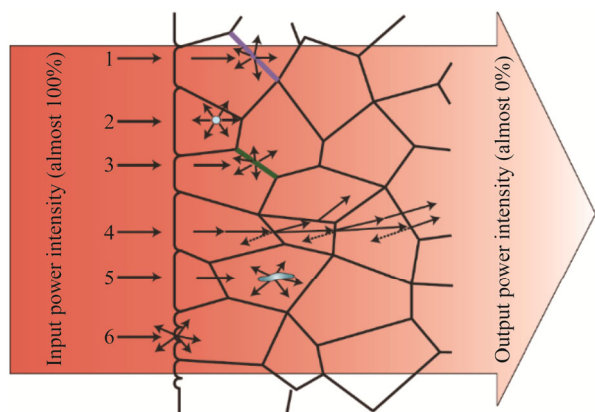
Received date: 2023-08-31. Revised date: 2023-10-22.

First author: LI Kai (1999—), male, Doctorial candidate.

E-mail: likai21@siom.ac.cn

Correspondent author: FAN Jintai (1985—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: jtfan@siom.ac.cn



1: Grain boundaries; 2: Pores; 3: Impurities; 4: Double refraction; 5: Secondary phase; 6: Surface roughness.

图 1 陶瓷中的光散射示意图^[4]

Fig. 1 The schematic diagram of light scattering in ceramics^[4]

子体烧结(SPS)、两步烧结等,以排除气孔获得高致密度为目标。对于各向异性材料以及复相陶瓷材料,还需要减小晶粒尺寸以减少散射损耗。

1 窗口用红外透明材料

1.1 氧化铝

蓝宝石,即 α -氧化铝单晶,并不属于陶瓷材料,但由于其优异的性能和广泛的应用本文仍会对其进行简单介绍。蓝宝石具有从紫外到中红外宽谱高透的光学性能和极高的强度、硬度,同时还具有高热导率和高抗热冲击品质因子,足以胜任绝大多数工作环境,是目前最理想的红外窗口材料之一。蓝宝石的制备技术不同于多晶陶瓷的烧结,而是立足于晶体生长技术,可以分为大温梯度法(包括提拉法、导模法等)和小温梯度法(包括泡生法、热交换法、导向温梯法等)两大类^[5-6],主要关注点在于大尺寸和低缺陷(包括位错、杂质、气泡、裂纹等)晶体的生长制备。蓝宝石大尺寸生长本身对设备要求极高,制备周期较长,其高硬度使得生长完成后的复杂加工成本较高,材料利用率较低,能生长出高质量晶体的近尺寸成型技术是将来研究的重点方向。蓝宝石单晶属于六方晶系,各向异性的存在使得蓝宝石加工时需要以 c 轴垂直于红外窗口,以避免双折射对成像系统的干扰,然而这也注定了其无法应用于大曲率、大视角光学成像系统。此外,沿 c 轴方向生长的蓝宝石晶格变形程度较大,制备高质量晶体难度较高^[7]。

蓝宝石的一个重要短板是其难以应用于高超音速飞行器。蓝宝石具有较高的声子能量,导致其透射光谱在高温下会发生严重的截止边蓝移,影响窗

口 $5\mu\text{m}$ 处的透射性能,同时其自发辐射会急剧增高导致信噪比降低甚至直接淹没目标信号,使得红外探测能力急速下降^[8-10],此外,高温下沿蓝宝石 c 轴方向的压应力会引起晶面孪生并交叉形成裂纹导致机械性能下降,400℃以上抗压强度便开始快速下降,600℃时只能保留5%的抗压强度,这使得蓝宝石难以应用于高温场景^[11],而20 km高空5马赫飞行速度的驻点温度就能达到1000℃以上^[12]。

氧化铝多晶陶瓷宏观上不存在双折射现象,微观上双折射和大量晶界的存在会使得其光学性能有所下降,但是仍然具有优异的机械性能。Li等^[13]以镁铝硅酸盐玻璃为烧结助剂,通过热压烧结制备了相对密度98.9%的氧化铝陶瓷,抗弯强度达到了442 MPa。Shan等^[14]利用MgO为烧结助剂,采用SPS烧结制备了相对密度99.8%的亚微米氧化铝陶瓷,3~5 μm 透过率达到83%,Vickers硬度达到20.75 GPa,是优异的窗口材料。此外,通过调节晶粒光轴取向来避免微观双折射损耗的方法也得到了人们的研究,Mao等^[15]和Ashikaga等^[16]采取强磁场下滑铸成型制备了晶粒光轴相互平行的多晶氧化铝,透过性能得到极大提升。不过过高的自发辐射使得氧化铝陶瓷同样无法应用于高超音速飞行器,目前氧化铝在窗口上的应用仍然以蓝宝石为主。

1.2 镁铝尖晶石

镁铝尖晶石多晶陶瓷从20世纪60年代起就已经开始被研究应用于透明装甲和光学窗口,在可见光到中红外都具有优异的透过性能,且优于蓝宝石和氮化铝。镁铝尖晶石具有光学上各向同性的立方晶体结构,这使得所制备陶瓷无需担心晶粒间折射率差异引起的强散射造透过性能下降,气孔成为了最主要的散射源,因此消除孔隙提高致密度是获取高质量尖晶石的重要手段。最早于80年代初,美国国防部通过真空热压法得到了光学性能优异的镁铝尖晶石陶瓷,并将其应用于导弹光学窗口,Harris^[17]在第9次国际窗口整流罩技术和材料大会上介绍了美国镁铝尖晶石材料的发展历程。Morita等^[18]研究了SPS烧结对镁铝尖晶石陶瓷性能的影响,指出烧结过程升温并非越快越好,晶粒快速长大使得气孔难以排出并聚集与晶界处,导致透射性能下降。Sheldon等^[19]研究了非化学计量比对镁铝尖晶石陶瓷结构和性能的影响。Li等^[20]指出添加适量LiF会在烧结早期转变为液相促进陶瓷烧结和致密化进程,但其本身也会对光线造成散射从而影响透过率。Ganesh等^[21]、Duan等^[22]和Buruah等^[23]

都对镁铝尖晶石的研究进展和应用情况做了较为详细的回顾。

近年来, 镁铝尖晶石的掺杂改性也得到了广泛的研究。2019 年, Senina 等^[24]指出添加适量 B_2O_3 对镁铝尖晶石的烧结过程具有消除开气孔、增加致密度的作用, 但掺杂量过高时[大于 5% (质量分数)], B_2O_3 的挥发将引入额外的孔隙影响光学性能。同年, Quan 等^[25]发现 CeO_2 掺杂会与组分中 Al_2O_3 于晶界处形成 $CeAl_{11}O_{18}$, 阻碍富铝尖晶石烧结过程, 但对富镁尖晶石烧结有促进作用。Akio 等^[26]以少量氟化镁和氟化铝为烧结助剂, 热等静压合成了平均晶粒尺寸 20 μm , 残留孔隙率极低的尖晶石样品, 传输损耗约 0.1%/cm, 在紫外区域光学性能甚至优于单晶。Li^[27]研究了 TiO_2 掺杂对尖晶石陶瓷性能的影响, 指出其具有促进尖晶石相形成, 细化粒径、提高强度, 和降低吸水率的作用。Yang 等^[28]通过引入 Ga_2O_3 对粉体进行表面改性抑制水解, 制备了高固相负载、低黏度浆料, 采用注凝成型和热等静压制备所制备样品比干压制样品具有更加优异的透过性能, 样品 5 μm 吸收系数为 0.49 cm^{-1} , 这为制备大尺寸高均匀性陶瓷提供了新方案。

不过, 镁铝尖晶石陶瓷热导率仍然相对较低, 抗弯强度和抗热冲击性能也欠佳^[29], 且伴随着较强的自发辐射^[9], 同样无法应用于高马赫数飞行器。

1.3 氮氧化铝(AION)

氮氧化铝材料同样具有尖晶石立方结构, 在光学上各向同性, 在近紫外到中红外波段都具有不错的透过率, 并且能达到 380 MPa 的抗弯强度和 $1\,950\text{ kg/mm}^2$ 的硬度^[30], 具有比拟蓝宝石的机械性能。但是目前 AION 的制备工艺难以解决其因为晶粒间组分不同和应力所导致的散射, 这使得材料的实际透过性能难以达到理论值, 制备高纯超细的近球形单相粉体是需要关注的重点^[31]。Jin 等^[32]以 Al_2O_3 /脲醛树脂为原料, 采用两步碳热还原氮化工艺制备粉体并在 MgO 、 Y_2O_3 、 La_2O_3 烧结助剂作用下无压烧结得到了近红外 80% 以上透过率的 AION 陶瓷。Shan 等^[33]同样采用碳热还原氮化法制备 AION 粉体, 并采用加压烧结得到了最高 81.8% 红外透过率的 AION 陶瓷。Guo 等^[34]研究了碳热还原氮化法中 AlN 含量占比对 AION 陶瓷性能的影响, AlN 含量的增加会使得陶瓷密度增大, 晶粒尺寸减小, 硬度和断裂韧性都得到提升, 同时折射率也会有所上升, 含量达到 29.7% (摩尔分数) 时陶瓷 Vickers 硬度可达 16.2 GPa。通过调节 AION 陶瓷不同成分间化

学计量比从而影响材料结构与性能也得到了人们的关注^[35-37]。Liu 等^[38]研究了球磨工艺对 AION 陶瓷性能的影响, 并在氮气气氛下无压烧结制备了 80% 以上透过率的 AION 陶瓷。Jiang 等^[39]采用热等静压烧结, 将 600 nm 陶瓷透过率提升至 84.8%, 2 000 nm 处达到 86.1%。Shan 等^[40]采用热等静压工艺所制备的 Y_2O_3 掺杂 AION 陶瓷透过率最高达 88.7%, 并在文中详细探讨了 HIP 处理对元素分布、孔隙尺寸及分布、相对密度和透明度的影响。Min 等^[41]在 Al_2O_3 和 AlN 混合物种掺杂少量 MgO 和 Y_2O_3 , 采用无压两步烧结法所制备的 AION 陶瓷 632 nm 处透过率达到 84.7%, 抗弯强度和硬度分别达到 437 MPa 和 18.23 GPa。

在 AION 陶瓷的掺杂研究中。2019 年, Feng 等^[42]首次尝试在 AION 陶瓷中掺杂 SiO_2 , SiO_2 的存在提高了颗粒表面扩散系数, 对热等静压烧结的致密化过程具有促进作用, 3.5 mm 厚样品在 2 000 nm 处透过率可达 86%, 掺杂量在 0.55% 以下时对 AION 的光学性能无明显影响, 但会引起晶格参数减小和硬度下降。2021 年, Li 等^[43]采用氩气预烧后热等静压制备出了 2 000 nm 处损耗系数仅 0.005 cm^{-1} 的 SiO_2 掺杂 AION 陶瓷, 指出 SiO_2 掺杂的影响可能在于分解产生的 SiO 气体与孔隙中的 N_2 共同形成 $Si\text{:AION}$ 并在晶粒内扩散, 避免了退火处理过程中孔隙膨胀引起的光学性能下降。Liu 等^[44]采用商业 Al_2O_3 和 AlN 粉末混合, 并添加 $MgAl_2O_4$ 作为烧结助剂合成了 $Mg\text{-}\gamma\text{-AION}$ 粉末, 采用 SPS 烧结制备陶瓷在 450 nm 透过率最高达 67.7%, HIP 后处理提高到 80.5%。Feng 等^[45]研究了 $\gamma\text{-Al}_2O_3$ 粉末掺杂的影响, 指出其可能通过填充 AION 粉末间孔隙增加烧结路径, 以及表面反应增加阳离子空位促进晶格扩散两种机理促进烧结, 2.5% $\gamma\text{-Al}_2O_3$ 掺杂样品 1 500 nm 处透过率可达 81%。Ma 等^[46]研究了 $CaCO_3$ 掺杂对 AION 陶瓷无压烧结致密化过程的影响, 指出 $CaCO_3$ 在加热过程中并不促进 AION 分解而是抑制 $\alpha\text{-Al}_2O_3$ 、AlN 和 AION 间的转化, 避免快速致密化过程前的局部烧结, 其中 0.5%~0.8% 掺杂量样品最大透过率均在 85.3% 以上。An 等^[47]采用 Si_3N_4 作为烧结助剂, 指出 Si_3N_4 会溶解到 AION 中引起晶格收缩, 并具有消除孔隙促进晶粒生长的作用, 通过热等静压烧结所制备 4 mm 厚样品 600 nm 处透过率达到 83.8%, 2 000 nm 处达到 85.6%, 抗弯强度为 404 MPa。

不过, AION 陶瓷材料存在中红外透过光谱截止边较短的缺点, 高温条件下红外截止边蓝移将严

重影响光电系统探测效果,其本身发射率同样较高,无法应用于高超声速飞行器。

1.4 氧化钇

Y_2O_3 材料为立方结构,从紫外到中红外波段都具有较为优异的透过性能,同时 Y_2O_3 声子能量较低^[48],最大声子截止频率约为 600 cm^{-1} ,红外截止边能达到 $8\text{ }\mu\text{m}$ 以上,这能够很好地缓解高温截止边蓝移对 $3\sim 5\text{ }\mu\text{m}$ 中红外波段透过性能的影响,并且 Y_2O_3 自发辐射远低于蓝宝石、镁铝尖晶石和 AlON ,同时还具有较高的热导率,这意味着 Y_2O_3 在高马赫飞行器上拥有巨大的发展前景^[9-10]。1966 年,Brissette 等^[49]采用煅压工艺首次制备 Y_2O_3 陶瓷,之后不同的粉体制备工艺、烧结工艺(热压烧结、热等静压烧结、气氛烧结等)、烧结助剂掺杂(LiF 、 ThO_2 、 La_2O_3 等)都得到了人们的关注,在 Jin 等^[50]的综述文章中有详细描述。为了提高 Y_2O_3 陶瓷的力学性能,晶粒细化成为研究的重要方向之一。2013 年, Lin 等^[51]采用真空炉两步预烧处理,在获得足够致密度的同时抑制晶粒长大,之后再辅以热等静压处理的方法,制备了平均晶粒 $0.37\text{ }\mu\text{m}$ 的 Y_2O_3 陶瓷, $2.5\text{ }\mu\text{m}$ 处透过率达到 73%。Morteza 等^[52]采用柠檬酸、乙二醇为络合剂的 Pechini 法制备了平均粒径 53 nm 的粉体,并采用 SPS 烧结实现了 $1.2\text{ }\mu\text{m}$ 处 65% 的透过率。Li 等^[53-54]研究了 $\text{La}(\text{OH})_3/\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 、 TiO_2 掺杂烧结对陶瓷性能的影响, $\text{La}(\text{OH})_3/\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 掺杂得到了比于传统 La_2O_3 掺杂更佳的光学性能, TiO_2 的掺杂有利于降低烧结温度但过量后析出会引起光学性能下降。Liu 等^[55]采用硝酸盐热解法和热等静压制备出 Y_2O_3 陶瓷的抗弯强度和 Vickers 硬度分别达到 180 MPa 和 8.4 GPa ,相比于传统 ZrO_2 掺杂烧结具有更高的导热系数。尽管 Y_2O_3 具有优异的光学性能,但是抗弯强度低、抗热震性能较差使得 Y_2O_3 同样难以应用于高马赫飞行器。

1.5 氧化锆

氧化锆材料在低温下为单斜相, $750\sim 1200\text{ }^\circ\text{C}$ 会向四方相转变, $2372\text{ }^\circ\text{C}$ 以上转变为立方相^[56]。其中单斜相和四方相的互相转化伴随着较大的体积收缩和膨胀,而氧化锆的烧结温度通常在相变点以上,烧结完成后的降温过程体积增加使得陶瓷易裂,这使得无法使用纯氧化锆粉体烧结制备陶瓷。不过人们发现通过参入足够的稳定剂可以使得氧化锆在降温中仍然保持立方相(全稳定氧化锆, FSZ),常用的稳定剂包括 CaO 、 MgO 、 Y_2O_3 、 Ce_2O_3 等。当稳定剂添加较少时,立方相晶粒边界的大晶粒转会变成

单斜相,小晶粒则保持为四方相,称为部分稳定氧化锆(PSZ)。通过调节稳定剂添加量,同时保持晶粒足够小,即可获得亚稳定四方相氧化锆(TZP)。单斜相氧化锆光学性能和力学性能都较差,立方相则是力学性能欠佳,而部分稳定的四方相氧化锆则具有优异的力学性能和较高的红外透过率,可用于制备红外窗口^[57]。相变增韧是 ZrO_2 陶瓷材料具有优异力学性能的重要原因之一,在应力作用下,四方相组分会向单斜相转变并伴随着局部体积增加,吸收能量并阻碍裂纹传播扩展。Wang 等^[58]采用热等静压制备了 $3\sim 5\text{ }\mu\text{m}$ 波段 77% 透过率的钇稳定四方氧化锆陶瓷(Y-TZP), Hu 等^[59]进一步采用氧气预烧和热等静压压缩小晶粒尺寸,制备了粒径 138 nm 的 3% 钇稳定四方氧化锆陶瓷(3Y-TZP), Vickers 硬度达到 $13\text{ }790\text{ MPa}$, $3\sim 5\text{ }\mu\text{m}$ 透过率达到 76%~78%。Chen 等^[60]指出降低晶粒尺寸可以提高 Y-TZP 的光学性能,但较小的晶粒尺寸会使得马氏体相变难以发生影响相变增韧效果,提出缩小晶粒尺寸的同时适当降低氧化钇含量来同时实现优异的光学和力学性能。Li 等^[61]首次采用 3D 打印制备了 1 mm 厚的高曲率半径 3Y-TZP 陶瓷,经过预烧和热等静压后相对密度可达 99.85%, $3\sim 5\text{ }\mu\text{m}$ 处透过率可达 70%,维氏硬度达 14.6 GPa 。立方相陶瓷也得到人们的研究, Dvilis 等^[62]采用 SPS 烧结制备了 1 mm 厚度 8% 钇稳定立方氧化锆陶瓷, 600 nm 透过率达到 50.67%,并分析了其光学性能和弹塑性特征与微观结构之间的关系,指出平均粒径在 $500\sim 600\text{ nm}$ 间的材料光学性能最佳。

氧化锆陶瓷的高温发射率优于蓝宝石和尖晶石,但是其热导率较差。低热导率可以避免窗口内侧温度过高从而影响光电元器件工作,但这使其将承受更大的热冲击考验。

1.6 氟化镁

氟化镁晶体属于四方晶系,拥有较低的折射率,紫外到中红外波段均高透,广泛应用于各种光学系统中,并且声子能量较低,高温引起的红外截止边蓝移和自发辐射并不会对成像性能造成严重影响^[9]。考虑晶体宏观双折射的存在和大孔径、大弧度、大视场角的光电系统需求,窗口材料一般不选择单晶而是采用热压氟化镁多晶陶瓷。热压氟化镁采用高纯纳米氟化镁粉体经过热压制备而成,在避免晶粒长大的同时排出气体、烧结致密。因为晶粒尺寸较小,各向异性双折射在中红外波段造成的散射损耗可以忽略,仍然具有优异的透过性能。热压

氟化镁在 20 世纪 60 年代取得突破性进展^[63], Zhou 等^[64]在其回顾中有详细介绍热压氟化镁的发展历程, 概括了制备方法和应用进展。Kolesnichenko 等^[65]采用硝酸镁与氢氟酸反应生成氟化镁粉体, 并通过 SPS 烧结制备出 2.5 mm 厚致密度 99.8% 的氟化镁陶瓷, 透过率最高达 90%。Tabakoli 等^[66]采用氯化镁和氢氟酸沉淀法合成了 MgF_2 粉体, 研究了 pH 值、反应物浓度比、煅烧温度等对粉体粒径、形貌的影响。随着 pH 值升高, 粉体形貌逐渐由棒形向球形转变, 其中当 $\text{pH}=9$, $\text{HF}:\text{MgCl}_2=0.03$ 时得到近球形粉体且粒径小于 30 nm, 700 °C 热压烧结后样品在 3~5 μm 透过率可达 90%。2020 年, Hieu 等^[67]采用二阶线性拟合的方法研究了热压工艺中烧结温度、施加压力、保温保压时间对样品性能的影响, 这为烧结工艺的改进优化提供了一种新思路。热压氟化镁的一个缺点在与 2.8 μm 和 5.0 μm 处容易产生吸收峰影响透过性能, 这主要归咎于 MgF_2 纳米粉体与水的反应^[67]。热压氟化镁的主要问题在于抗弯强度较差, 热膨胀系数偏高, 抗热冲击性能也不佳, 飞行中还容易受到雨水和砂砾的磨损, 同样无法应用于高马赫飞行器^[68]。

1.7 复相陶瓷材料

理想窗口材料的缺失使得人们在设计高超音速飞行器时不得不做各种妥协, 开发一种能够直接应用于高马赫飞行的高温低辐射、高强度、宽带高透先进红外光窗是目前需要着力解决的核心关键难题之一。单相陶瓷的性能不足使得人们逐渐将目光投向了复相陶瓷领域, 希望能够利用引入第二相来补充单相陶瓷的性能短板。声子能量和自发辐射系数作为材料的本征属性难以改变, 而想要改变作为宏观参数的强度则相对容易些。人们率先将方案聚焦于低辐射率、宽带高透的氧化钇, 引入同样长波截止且强度较高的氧化镁, 希望在保留优异光学性能的同时, 提高其机械性能。

关于钇镁复相陶瓷的机理和发展, 在 Li 等^[69]的综述文章中已经得到详细说明, 但作为未来红外窗口的重点材料, 本文仍将对其特殊机理进行简单说明, 同时聚焦于近年来钇镁复相陶瓷研究的新进展。

对于复相陶瓷的机械性能, 一方面, 氧化镁材料的硬度、强度本身较高; 另一方面, 人们发现在一定范围内细化晶粒是增强多晶材料强度的有效手段^[70], 更多的晶界将阻碍位错运动的发生。根据 Hall-Petch 公式, 材料的屈服强度 δ 可表示为:

$$\delta = \delta_0 + \frac{k}{\sqrt{d}} \quad (1)$$

其中: δ_0 为移动单个位错所产生的晶格摩擦阻力; k 为与材料性质相关的常数; d 为平均晶粒尺寸。晶粒尺寸的减小将使得材料强度有所提升。

通常情况下, 不同折射率多相的引入会增强光线传输过程中的散射损耗, 影响透过性能, 然而根据 Wiscombe^[71]提出的 Mi 散射算法模型, 当晶粒尺寸小于工作波长 1/20 时, 散射造成的损耗可以忽略。该观点在 Rolf 等^[72]对具有双折射的氧化铝多晶陶瓷晶粒尺寸与透射性能的研究中也有提及, 文中并指出残余孔隙对透射性能的影响是非常严重的, 这与孔隙的大小、分布以及与材料间折射率差值过大都有关系。Harris 等^[73]综合考虑散射、吸收等因素的影响, 建立了 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 复相陶瓷透射模型, 3 mm 厚样品理论透过率在 4.85 μm 处最高能够达到 85%, 如图 2 所示。Kuna 等^[74]结合 Raman-Viswanathan 波延迟理论与有限元数值模拟架构, 开发了一种预测折射率变化和光线实际传播关系的仿真方法, 并在多晶 Al_2O_3 和 MgF_2 陶瓷上得到验证, 这使得对材料的结构与性能可以进行更为准确的设计和预测评估。

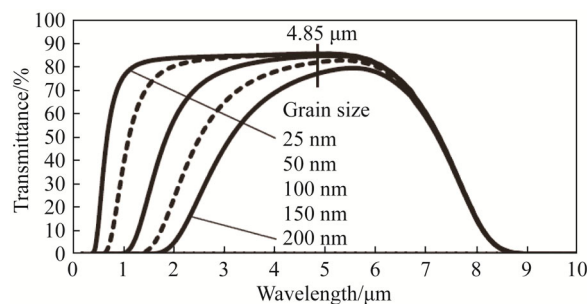
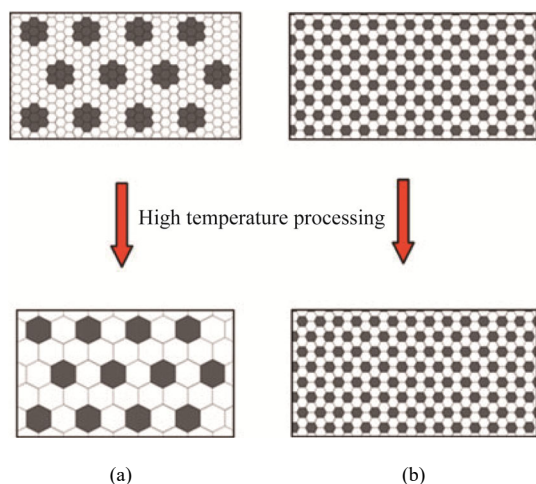


图 2 不同晶粒尺寸 3 mm $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 复相陶瓷理论透过率^[73]
Fig. 2 Predicted transmission of 3-mm-thick $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ nanocomposite ceramics^[73]

复相陶瓷的强度与透过性能提升都指向了减小晶粒尺寸, 而利用不互溶两相间的钉扎效应恰好能实现这一点。根据 Y_2O_3 和 MgO 二元相图, 当烧结温度低于 2 110 °C 时^[75], 两相间的固溶度非常低, 在烧结过程中任意一相的存在会限制另一相的晶界迁移从而抑制晶粒长大。为了获得最佳的钉扎效应, 需要所制备复相粉体的不同组分在纳米级别均匀分布, 且拥有近似的体积比, 如图 3 所示^[76]。此外还需要考虑合适的烧结温度和烧结方式, 尽可能避免晶粒过度生长的同时提高致密度。

图3 复相材料烧结过程示意图^[76]Fig. 3 Schematic diagrams illustrating sintering process of composite materials^[76]

Jiang 等^[75]最早于 2008 年提出了 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{--MgO}$ 复相陶瓷的构想, 并采用溶胶凝胶法制备了粒径小于 30 nm 的复相粉体, 之后又通过等放电等离子体烧结得到了晶粒尺寸小于 100 nm 的 1 mm 厚度钇镁复相陶瓷^[77], 实现了 3~6 μm 间 75%~84% 的透过率, 不过碳杂质的存在使得 7 μm 处透过率下降严重。2013 年, Harris^[73]采用喷雾热解有机酸盐制备粉体, 并采用冷等静压、常规预烧、热等静压烧结的方法制备了晶粒尺寸约 150 nm 的样品, 样品 4~6 μm 间透过率高于 80%, 室温和 600 $^{\circ}\text{C}$ 高温下抗弯强度分别可达 679 MPa 和 485 MPa, 具有优异的光学和力学性能。

为了获得活性高、粒径小、分散均匀的复相粉体, 人们还尝试了醋酸铵燃烧法^[76]、甘氨酸燃烧法^[78–79]、酯化溶胶凝胶法^[80–83]等制备方法。然而尽管可以通过调节前驱体组分比例以使得有机物尽可能燃烧, 但碳酸根始终难以完全去除, 这将导致 1 400~1 600 cm^{-1} 波段透过性能下降。为此, 人们也尝试了共沉淀法^[84]、硝酸盐热解法^[85]、水热法^[86]等无碳制备工艺, 如何提高组分分布的均匀性是这些方法关注的重点。此外, 为了实现大规模批量化生产, 直接使用商业 Y_2O_3 、 MgO 纳米粉末为原料, 采用球磨工艺进行混合后烧结也得到了人们的研究, 讨论了不同材料、尺寸的磨球以及添加分散剂对复合粉末两相分散均匀性、粉体团聚程度、烧结活性的影响^[87–89]。

烧结工艺方面, 放电等离子体烧结 (Spark Plasma Sintering, SPS)^[79, 88, 90–91]和热压烧结^[78, 82, 87, 92]由于其能够在降低烧结温度、防止晶粒长大的同时

促进烧结致密, 得到了广泛的应用。Liu 等^[91]利用放电等离子体烧结制备出的样品晶粒仅 70 nm, 1.6 μm 波段透过率仍然高达 64.5%, 且 Vickers 硬度达到了 16.6 GPa, 远高于一般钇镁复相陶瓷。Ma 等^[93]采用两步热压烧结法, 高温短时间烧结后降温, 整个烧结过程持续施压, 低温保压过程中晶粒生长驱动力不足但气孔仍可以通过晶界扩散消除, 在防止晶粒粗化的同时实现了致密化。然而, 受到压力均匀性以及实验设备的限制, SPS 和热压烧结难以胜任大尺寸、大弧度、较厚陶瓷球罩的制备, 并且在烧结过程中容易引入碳污染。Ma 等^[94]尝试引入 LiF 消除碳污染, 然而这导致晶粒长大严重, 陶瓷性能下降。而采用空气或真空中预烧与热等静压烧结相结合的方法^[73, 80, 95]则更容易制备大尺寸、复杂结构样品, 且不易引入杂质得到了人们的关注。

为了进一步提升钇镁复相陶瓷的机械性能, Liu 等^[96]研究了钇镁比例对复相陶瓷性能的影响, 指出适量增加 MgO 相体积分数, 有助于增强陶瓷硬度和断裂韧性。美国雷神公司^[97]指出可以在粉末前驱体中添加铝, 在晶界处生成难溶于其他两相的第三相, 从而抑制晶粒生长。Wang 等^[98]利用掺杂 13.2% ZrO_2 将复相陶瓷硬度由 10.6 GPa 提升至 13.5 GPa。在提升透过率方面, Zhang 等^[99]掺杂 ZnO 与 MgO 形成固溶体, 调节钇镁两相的折射率差以减少散射损耗, 同时 ZnO 作为烧结助剂也使得烧结温度降低近 300 $^{\circ}\text{C}$, 样品 2~6 μm 透过率达到了 75%~85%, 具有优异的光学性能。

复相陶瓷利用钉扎效应缩小晶粒尺寸, 从而提升强度和中红外透过率的方法也可以应用在钇镁以外的其他不互溶材料上。Fan 等^[100]利用共沉淀法和热压工艺制备了 $\text{CaF}_2\text{--MgF}_2$ 复相陶瓷, 3~5 μm 波段透过率达到了 90%, 但机械性能仍然欠佳。2018 年, Wu 等^[101]利用溶胶凝胶法制备了立方 $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{--MgO}$ 纳米粉体, 并采用热压工艺于 1 350 $^{\circ}\text{C}$ 制备了复相陶瓷, 高温下 Gd_2O_3 转变为单斜相体积收缩并与 MgO 相烧结致密, 而降温过程中 Gd_2O_3 又有体积膨胀重新变回立方相的趋势, 所产生的压应力可以有效避免裂纹的蔓延, 从而提高陶瓷的机械性能。

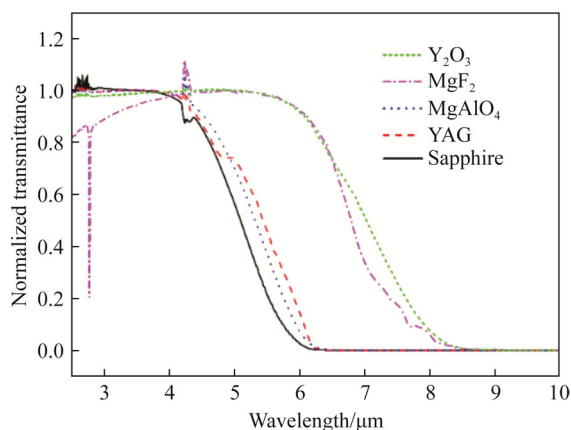
2 红外窗口材料性能比较

光学性能方面, 蓝宝石、镁铝尖晶石、 AlON 、 Y_2O_3 等材料从紫外到中红外都具有较高透过率。 MgF_2 陶瓷由于微观双折射的存在, 短波段散射增加, 在近红外和中红外具有较高透过率。钇镁复相

陶瓷由于两相间折射率差异引起的散射使得其一般在 $2\text{ }\mu\text{m}$ 以下波段透射性能不佳, 不过可以通过缩小晶粒尺寸以及掺杂改性缩小多相间折射率差值进行优化。材料的红外截止边通常由其晶格振动特性和多声子吸收决定, 吸收系数与声子能量和温度相关, 并且随着温度升高吸收增强, 发生截止边蓝移现象。如表 1 所示, 蓝宝石、镁铝尖晶石、AION 声子能量较高, 红外截止边都位于 $5\sim 6\text{ }\mu\text{m}$ 附近。而氧化钇、氟化镁声子能量较低, 在 $6\sim 7\text{ }\mu\text{m}$ 间仍具有不错的透过性能。钇镁复相陶瓷同样具有较低的声子能量, 红外截止边可以达到 $8\text{ }\mu\text{m}$ 以上。现代红外探测器主要选择 $3\sim 5\text{ }\mu\text{m}$ 作为工作波段, 上述材料基本都能符合使用要求。然而随着飞行器往高超声速方向发展, 剧烈的气动加热使得红外窗口温度急速上升, 截止边蓝移使得蓝宝石、镁铝尖晶石和 AION 透射性能在 $5\text{ }\mu\text{m}$ 处下降严重, 而氧化钇、氧化镁、氟化镁、钇镁复相陶瓷等由于红外截止边较远, 蓝移对 $5\text{ }\mu\text{m}$ 处透射性能影响并不严重, $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 高温下的归一化透过率如图 4 所示。

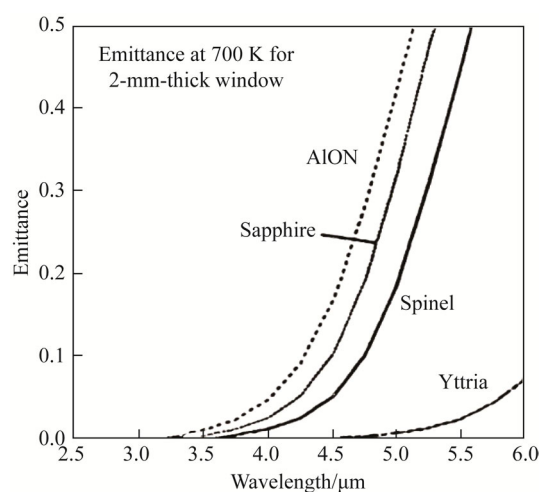
表 1 常见红外材料的声子能量^[2,9]Table 1 Phonon energy of infrared materials^[2,9]

Material	Sapphire	Spinel	AION	MgF ₂	Y ₂ O ₃
Phonon energy/cm	914	869	969	399	600

图 4 常用中红外窗口材料在 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的归一化透过率^[9]Fig. 4 Normalized transmittance of mid-infrared window materials at $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ ^[9]

光学性能上的另一个重要影响为高温自发辐射对目标信号的干扰。当飞行器在稠密大气中高速飞行时, 气动加热使得头罩温度极高^[12]。红外窗口通常非常靠近光电探测器, 高温使得窗口本身的红外热辐射增强, 这将严重降低光电探测器所接收信号的分辨率, 甚至直接淹没信号, 引起探测器饱和,

产生热障问题, 这也是目前高超声速飞行器所要面对的最关键问题^[10]。当吸收系数较小时, 辐射系数与吸收系数近似呈正比, 以此可以计算出常见中波红外材料的辐射系数^[2], 如图 5 所示。Fan 等^[9]详细测试并比较了蓝宝石单晶、钇铝石榴石单晶、氟化镁陶瓷、氧化钇陶瓷等材料的高温透过率和辐射性能。蓝宝石、镁铝尖晶石和 AION 较高的发射率使得其同样难以应用于高超声速飞行器, MgF_2 和 Y_2O_3 则是优秀的低发射率窗口材料。钇镁复相陶瓷的高温红外透过率和辐射系数如图 6 所示, 在 $3\sim 5\text{ }\mu\text{m}$ 处高透且辐射系数较低, 是符合高超声速飞行器红外窗口需求的理想材料。

图 5 常用中红外窗口材料 700 K 条件下的计算发射率^[10]Fig. 5 Calculated emittance of mid-infrared window materials at 700 K using absorption coefficients^[10]

常见红外窗口材料常温下强度、硬度如表 2 所示。高速飞行过程中剧烈的气动加热使得红外窗口外表面急速升温, 窗口外表面不同位置以及内外表面温差极大, 这使得材料不得不面对巨大的热冲击应力。蓝宝石和 AION 强度较高, 抗热冲击性能优异。钇镁复相陶瓷强度受制备工艺和掺杂影响较大, 在晶粒尺寸较小的情况下也可达到 500 MPa 以上, 也具有优异的抗热冲击性能。 Y_2O_3 和 MgF_2 强度偏低, 可应用于 $2\sim 3$ 马赫以下飞行器, 不适用于高马赫飞行。镁铝尖晶石强度不高, 且热导率较低, 抗热冲击能力同样不佳。 ZrO_2 材料强度极高, 但热导率极低 (2 W/mK), 这使其所要面对的热冲击远高于其他材料。Hasselman 提出, 在薄壁大热流下可以用品质因子 R' 来评价抗热冲击性能:

$$R' = \sigma^{5/3} (1 - \nu) K / (\alpha E) \quad (2)$$

其中: σ 、 ν 、 K 、 α 、 E 分别为抗弯强度、Poisson's

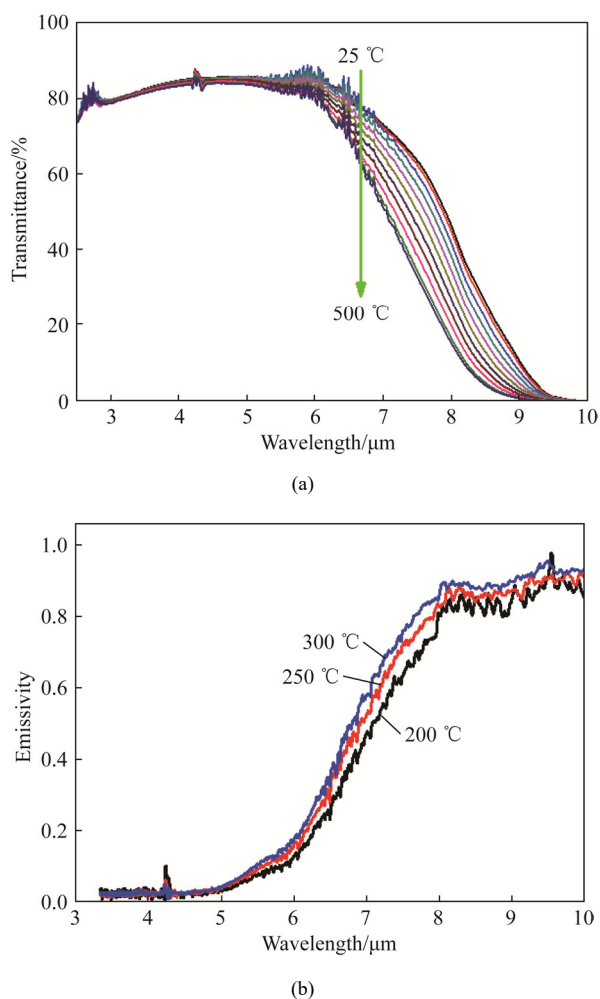


图6 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 纳米复相陶瓷高温透射率与辐射系数^[102]
Fig. 6 High-temperature transmittance and emissivity of $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ nanocomposite ceramics^[102]

表2 常见红外材料的基本性能^[10, 73]

Material	Strength/ MPa	Hardness/ GPa	Transmission band/ μm	Transmission/%
Sapphire	300–600	17.0	0.14–6.00	88
Spinel	100–200	16.5	0.20–6.00	88
AlON	300–500	18.0	0.20–5.50	85
MgF_2	100–150	5.7	0.70–9.00	91
Y_2O_3	100–160	7.2	0.23–8.00	82
ZrO_2	1 700	13.8	0.90–7.20	76
$\text{Y}_2\text{O}_3\text{-MgO}$	300–550	10.0–13.0	2.00–8.00	85

比、导热系数、线膨胀系数和弹性模量，不过这并没有将红外窗口外形纳入评价体系。在模拟实际飞行中还需要根据飞行环境和窗口外形，选择合适的气流模型，计算窗口热分布，得到热应力的大小和分布情况并判断红外窗口整体的抗热冲击性能。高速飞行将使得窗口材料维持在一个较高的温度，高

温下的力学性能变化也是窗口材料的重要衡量标准，如蓝宝石在 600 °C 以上抗压强度仅 20 MPa，而陶瓷材料相对而言并没有表现出明显的强度下降。目前红外材料的性能表征仍多集中在常温环境下，高温下的光学和力学性能需要更多的研究支撑。

3 结论与展望

未来高马赫飞行器的发展对高温下低辐射、高强度、宽带高透的红外窗口提出了迫切的需求。目前常用的红外窗口材料包括蓝宝石，镁铝尖晶石、AlON、 MgF_2 、 Y_2O_3 、 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 复相陶瓷等。强度和抗热震性能的限制使得 MgF_2 、 Y_2O_3 仅可适用于低马赫数飞行器，而 Al—O 键的存在使得蓝宝石、AlON 等在高温下自发辐射严重，同样无法应用于高马赫飞行器。 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 复相陶瓷利用钉扎效应获得极小的晶粒尺寸，从而兼具较为优异的透过性能和机械性能，同时具有极低的高温辐射系数，是适用于高超声速飞行器极具潜力的候选材料。目前，钇镁复相陶瓷材料的研究主要集中于粉体制备工艺与烧结工艺，对材料的掺杂改性方面的研究相对较少，如何在获得高致密度的同时防止晶粒长大是一个重要的研究方向。更高的飞行速度所带来的剧烈热冲击更加考验材料的力学性能，不仅仅需要考虑材料强度，如何全面结合 Poisson's 比、膨胀系数等其他特性，进一步提升材料的抗热冲击性能是 1 个巨大挑战。氧化镁的引入使得钇镁复相陶瓷具有一定的吸湿性，表面镀膜或改性处理以提升窗口材料的抗侵蚀性能也是需要解决的问题。此外，复相陶瓷机理在其他材料上的应用值得进一步探索。

更快的飞行速度和更高的机动性也要求红外光电探测系统能满足超视距的工作距离和大角度的侦查范围，对红外窗口则需要更好的透过性能和光学均匀性、更大的尺寸以及窗口形状的设计、制备和加工上。蓝宝石的双折射限制它的使用，大尺寸晶体的制备也有很大难度且价格昂贵。相比之下陶瓷材料更具优势。在陶瓷烧结工艺中，热压烧结和 SPS 烧结需要面对材料均匀性问题，难以制备大尺寸、球罩形状样品；真空或气氛环境下直接烧结可以避免上述问题，不过通常烧结温度较高，晶粒尺寸较大。热等静压烧结能在较低温度下促进陶瓷致密化，且适用于大尺寸复杂结构材料，是理想的烧结方式，不过气体成本比较昂贵。红外和雷达复合制导也是未来飞行器的发展需求，以对抗红外干扰技术，避免雨雾天气对红外信号的影响，提高制导精度。开

发高强度、雷达波段较低的介电常数的窗口材料也是一个重要方向。

现阶段尚不存在完全满足尖端系统需求的窗口材料, 在光学系统设计时不得不面临各种妥协, 新型红外材料陶瓷的开发迫在眉睫。

参考文献:

- [1] 韩超. 红外对抗技术的发展动向与分析[J]. 舰船电子工程, 2009, 29(6): 43–46.
HAN Chao. Ship Electron Eng, 2009, 29(6): 43–46.
- [2] 潘枝峰, 毛小建, 张红刚, 等. 高超音速中波红外窗口材料思考[J]. 激光与光电子学进展, 2014, 51(9): 153–159.
PAN Zhifeng, MAO Xiaojian, ZHANG Honggang, et al. Laser Optoelectron Prog, 2014, 51(9): 153–159.
- [3] LIU X, WANG X Z, ZHU J Q, et al. Thermal-mechanical response of microscale functional film for infrared window[J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2014, 24(6): 1791–1799.
- [4] IKESUE A, AUNG Y L. Ceramic laser materials[J]. Nature Photon, 2008, 2(12): 721–727.
- [5] 范志刚, 刘建军, 肖昊苏, 等. 蓝宝石单晶的生长技术及应用研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2011, 39(5): 880–891.
FAN Zhigang, LIU Jianjun, XIAO Haosu, et al. J Chin Ceram Soc, 2011, 39(5): 880–891.
- [6] MOGILEVSKY R, SHARAFUTDINOVA L G, MITTL S D. Optical properties of sapphire[C]//SPIE Proceedings, Photonic Fiber and Crystal Devices: Advances in Materials and Innovations in Device Applications II. San Diego, CA. SPIE, 2008: 70560B(1–12).
- [7] 李金权, 苏小平, 那木吉拉图, 等. 蓝宝石整流罩的研制现状与发展趋势[J]. 人工晶体学报, 2007, 36(2): 467–474.
LI Jinquan, SU Xiaoping, NA Mujilatu, et al. J Synth Cryst, 2007, 36(2): 467–474.
- [8] WANG G G, ZHANG M F, HAN J C, et al. High-temperature infrared and dielectric properties of large sapphire crystal for seeker dome application[J]. Cryst Res Technol, 2008, 43(5): 531–536.
- [9] 范金太, 许杨阳, 覃显鹏, 等. 常用中波红外窗口材料高温透射与热辐射性能比较[J]. 红外技术, 2017, 39(10): 951–957.
Fan Jintai, XU Yangyang, TAN Xianpeng, et al. Infrared Technology, 2017, 39(10): 951–957.
- [10] HARRIS D C. Durable 3–5 μm transmitting infrared window materials[J]. Infrared Phys Technol, 1998, 39(4): 185–201.
- [11] 冯丽萍, 刘正堂, 梅辉, 等. 提高蓝宝石高温强度的研究进展[J]. 材料导报, 2004, 18(5): 5–7.
FENG Liping, LIU Zhengtang, MEI Hui, et al. Mater Rev, 2004, 18(5): 5–7.
- [12] HARRIS D C. Materials for Infrared Windows and Domes[M]. Washington: SPIE – The International Society for Optical Engineering, 2001: 44–45.
- [13] 李江, 潘裕柏, 刘珏, 等. 热压烧结细晶粒氧化铝陶瓷[J]. 硅酸盐学报, 2009, 37(2): 270–274.
LI Jiang, PAN (Yu)(Bai)(Bo), LIU Jue, et al. J Chin Ceram Soc, 2009, 37(2): 270–274.
- [14] 单萌, 周国红, 王士维. SPS 制备亚微米晶氧化铝陶瓷[J]. 无机材料学报, 2008, 23(5): 1001–1004.
SHAN Meng, ZHOU Guohong, WANG Shiwei. J Inorg Mater, 2008, 23(5): 1001–1004.
- [15] MAO X J, WANG S W, SHIMAI S, et al. Transparent polycrystalline alumina ceramics with orientated optical axes[J]. J Am Ceram Soc, 2008, 91(10): 3431–3433.
- [16] ASHIKAGA T, KIM B N, KIYONO H, et al. Effect of crystallographic orientation on transparency of alumina prepared using magnetic alignment and SPS[J]. J Eur Ceram Soc, 2018, 38(7): 2735–2741.
- [17] HARRIS D C. History of development of polycrystalline optical spinel in the U.S[C]//Defense and Security. Proc SPIE 5786, Window and Dome Technologies and Materials IX, Orlando, Florida, USA. 2005, 5786: 1–22.
- [18] MORITA K, KIM B N, YOSHIDA H, et al. Spark-plasma-sintering condition optimization for producing transparent MgAl_2O_4 spinel polycrystal[J]. J Am Ceram Soc, 2009, 92(6): 1208–1216.
- [19] SHELDON R I, HARTMANN T, SICKAFUS K E, et al. Cation disorder and vacancy distribution in nonstoichiometric magnesium aluminate spinel, $\text{MgO} \cdot x\text{Al}_2\text{O}_3$ [J]. J Am Ceram Soc, 1999, 82(12): 3293–3298.
- [20] 李法荟, 林红, 李俊峰, 等. LiF 对镁铝尖晶石透明陶瓷红外透过率的影响[J]. 无机材料学报, 2012, 27(4): 417–421.
LI Fahui, LIN Hong, LI Junfeng, et al. J Inorg Mater, 2012, 27(4): 417–421.
- [21] GANESH I. A review on magnesium aluminate (MgAl_2O_4) spinel: Synthesis, processing and applications[J]. Int Mater Rev, 2013, 58(2): 63–112.
- [22] 段锦霞, 王程民, 王修慧, 等. 镁铝尖晶石透明陶瓷研究进展[J]. 粉末冶金技术, 2017, 35(5): 358–362.
DUAN Jinxia, WANG Chengmin, WANG Xiuhui, et al. Powder Metall Technol, 2017, 35(5): 358–362.
- [23] BARUAH B, BHATTACHARYYA S, SARKAR R. Synthesis of magnesium aluminate spinel—An overview[J]. Int J Appl Ceram Technol, 2023, 20(3): 1331–1349.
- [24] SENINA M O, LEMESHEV D O, VERSHININ D I, et al. Effect of B_2O_3 concentration on the properties of transparent magnesium aluminate spinel ceramics[J]. Inorg Mater, 2019, 55(8): 846–850.
- [25] QUAN Z H, WANG Z F, WANG X T, et al. Effect of CeO_2 addition on the sintering behavior of pre-synthesized magnesium aluminate spinel ceramic powders[J]. Ceram Int, 2019, 45(1): 488–493.
- [26] IKESUE A, AUNG Y L. Advanced spinel ceramics with highest VUV-vis transparency[J]. J Eur Ceram Soc, 2020, 40(6): 2432–2438.
- [27] LI L A. Study on properties of Mg-Al spinel ceramics prepared by casting sintering method[J]. Integr Ferroelectr, 2021, 217(1): 27–40.
- [28] 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[J]. J Eur Ceram Soc, 2023, 43(10): 4506–4516.
- [29] 黄存新, 雷牧云, 彭载学, 等. 透明多晶尖晶石的光学和物理性能[J]. 人工晶体学报, 2001, 30(1): 67–71.
HUANG Cunxin, LEI Muyun, PENG Zaixue, et al. J Synth Cryst, 2001, 30(1): 67–71.
- [30] HARTNETT T M, BERNSTEIN S D, MAGUIRE E A, et al. Optical properties of ALON (aluminum oxynitride)[C]//AeroSense 97. Proc SPIE 3060, Window and Dome Technologies and Materials V, Orlando, FL, USA. 1997, 3060: 284–295.

- [31] 卢帅, 周有福, 苏明毅, 等. 透明 AlON 陶瓷的研究进展与展望[J]. 现代技术陶瓷, 2017, 38(2): 85–95.
LU Shuai, ZHOU Youfu, SU Mingyi, et al. Adv Ceram, 2017, 38(2): 85–95.
- [32] JIN X H, GAO L, SUN J, et al. Highly transparent AlON pressurelessly sintered from powder synthesized by a novel carbothermal nitridation method[J]. J Am Ceram Soc, 2012, 95(9): 2801–2807.
- [33] SHAN Y C, XU J X, WANG G, et al. A fast pressureless sintering method for transparent AlON ceramics by using a bimodal particle size distribution powder[J]. Ceram Int, 2015, 41(3): 3992–3998.
- [34] GUO H, YANG S X, CHEN H T, et al. Effects of AlN content on mechanical and optical properties of AlON transparent ceramics[J]. Ceram Int, 2020, 46(10): 16677–16683.
- [35] LIU X, WANG H, TU B T, et al. Highly transparent $\text{Mg}_{0.27}\text{Al}_{2.58}\text{O}_{3.73}\text{N}_{0.27}$ ceramic prepared by pressureless sintering[J]. J Am Ceram Soc, 2014, 97(1): 63–66.
- [36] ZONG X, WANG H, GU H G, et al. Highly transparent $\text{Mg}_{0.27}\text{Al}_{2.58}\text{O}_{3.73}\text{N}_{0.27}$ ceramic fabricated by aqueous gelcasting, pressureless sintering, and post-HIP[J]. J Am Ceram Soc, 2019, 102(11): 6507–6516.
- [37] ZONG X, WANG H, GU H G, et al. A novel spinel-type $\text{Mg}_{0.55}\text{Al}_{2.36}\text{O}_{3.81}\text{N}_{0.19}$ transparent ceramic with infrared transmittance range comparable to c-plane sapphire[J]. Scr Mater, 2020, 178: 428–432.
- [38] LIU Q, JIANG N, LI J, et al. Highly transparent AlON ceramics sintered from powder synthesized by carbothermal reduction nitridation[J]. Ceram Int, 2016, 42(7): 8290–8295.
- [39] JIANG N, LIU Q, XIE T F, et al. Fabrication of highly transparent AlON ceramics by hot isostatic pressing post-treatment[J]. J Eur Ceram Soc, 2017, 37(13): 4213–4216.
- [40] SHAN Y C, MA L Y, SUN X N, et al. Fast fabrication of AlON ceramics with ultra-high transmittance by the assistance of hot isostatic pressing treatment[J]. J Eur Ceram Soc, 2022, 42(13): 5538–5544.
- [41] MIN J H, LEE J, YOON D H. Fabrication of transparent γ -AlON by direct 2-step pressureless sintering of Al_2O_3 and AlN using an AlN-deficient composition[J]. J Eur Ceram Soc, 2019, 39(15): 4673–4679.
- [42] FENG Z, QI J Q, GUO X F, et al. A new and highly active sintering additive: SiO_2 for highly-transparent AlON ceramic[J]. J Alloys Compd, 2019, 787: 254–259.
- [43] LI J M, ZHANG B H, TIAN R, et al. Hot isostatic pressing of transparent AlON ceramics assisted by dissolution of gas inclusions[J]. J Eur Ceram Soc, 2021, 41(7): 4327–4336.
- [44] LIU L H, ZHANG C N, TAKAHASHI K, et al. Uniform and fine Mg- γ -AlON powders prepared from MgAl_2O_4 : A promising precursor material for highly-transparent Mg- γ -AlON ceramics[J]. J Eur Ceram Soc, 2019, 39(4): 928–933.
- [45] FENG Z, HUANG X, CHEN D, et al. Pressureless sintering of transparent AlON ceramic with assimilable γ - Al_2O_3 as sintering promoting additives[J]. J Am Ceram Soc, 2022, 105(5): 3189–3196.
- [46] MA L Y, SUN X N, GUO H R, et al. Study on robust additive of CaCO_3 for fast fabrication of highly transparent AlON ceramics by pressureless sintering[J]. J Am Ceram Soc, 2023, 106(8): 4770–4784.
- [47] AN L Q, SHI R W, MAO X J, et al. Fabrication of AlON transparent ceramics with Si_3N_4 sintering additive[J]. J Adv Ceram, 2023, 12(7): 1361–1370.
- [48] THOMAS M E, JOSEPH R I, TROPF W J. Infrared transmission properties of sapphire, spinel, yttria, and ALON as a function of temperature and frequency[J]. Appl Opt, 1988, 27(2): 239–245.
- [49] BRISSETTE L A, BURNETT P L, SPRIGGS R M, et al. Thermomechanically deformed Y_2O_3 [J]. J Am Ceram Soc, 1966, 49(3): 165–166.
- [50] 靳玲玲, 蒋志君, 章健, 等. 氧化钇透明陶瓷的研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2010, 38(3): 521–526.
JIN Lingling, JIANG Zhijun, ZHANG Jian, et al. J Chin Ceram Soc, 2010, 38(3): 521–526.
- [51] GAN L, PARK Y J, KIM H, et al. Fabrication of submicron-grained IR-transparent Y_2O_3 ceramics from commercial nano-raw powders[J]. Ceram Int, 2015, 41(9): 11992–11998.
- [52] HAJIZADEH-OGHAZ M, RAZAVI R S, BAREKAT M, et al. Synthesis and characterization of Y_2O_3 nanoparticles by sol-gel process for transparent ceramics applications[J]. J Sol Gel Sci Technol, 2016, 78(3): 682–691.
- [53] LI X K, MAO X J, FENG M H, et al. Fabrication of transparent La-doped Y_2O_3 ceramics using different La_2O_3 precursors[J]. J Eur Ceram Soc, 2016, 36(10): 2549–2553.
- [54] LI X K, ZHU Q Q, XU Y Y, et al. Optical and thermal properties of TiO_2 -doped Y_2O_3 transparent ceramics synthesized by hot isostatic pressing[J]. J Am Ceram Soc, 2019, 102(4): 2021–2028.
- [55] LIU L K, ZHU Q H, ZHU Q Q, et al. Fabrication of fine-grained undoped Y_2O_3 transparent ceramic using nitrate pyrogeneration synthesized nanopowders[J]. Ceram Int, 2019, 45(5): 5339–5345.
- [56] 史可顺. 氧化锆增韧陶瓷及其进展[J]. 硅酸盐通报, 1988, 7(1): 47–57.
SHI Keshun. Bull Chin Ceram Soc, 1988, 7(1): 47–57.
- [57] RICE R W, SPANN J R, MCDONOUGH W J, et al. PARTIALLY STABILIZED ZRO2 AS A POSSIBLE IR DOME MATERIAL[J]. Proceed Soc Photo-Opt Instrum Eng, 1984, 505: 171–178.
- [58] WANG C F, MAO X J, PENG Y P, et al. Preparation and optical properties of infrared transparent 3Y-TZP ceramics[J]. Materials, 2017, 10(4): 390.
- [59] HU X, JIANG X W, CHEN S L, et al. Fabrication of infrared-transparent 3Y-TZP ceramics with small grain size by pre-sintering in an oxygen atmosphere and hot isostatic pressing[J]. Ceram Int, 2018, 44(2): 2093–2097.
- [60] 陈鹤拓, 毛小建, 周国红, 等. 一种中波红外透明氧化锆陶瓷材料及其制备方法[P]. CN 114349500A. 2022–04–15.
CHEN Hetuo, MAO Xiaojian, ZHOU Guohong, et al. Medium-wave infrared transparent zirconia ceramic material and preparation method thereof (in Chinese). CN 114349500A. 2022–04–15.
- [61] LI B N, XUE Z X, JIANG B X, et al. 3D printing of infrared transparent ceramics via material extrusion[J]. Addit Manuf, 2023, 61: 103364.
- [62] DVILIS É S, PAIGIN V D, STEPANOV S A, et al. Effect of spark plasma sintering temperature on the properties of transparent YSZ ceramics[J]. Refract Ind Ceram, 2019, 60(2): 154–159.
- [63] BUCKNER D A, HAFNER H C, KREIDL N J. Hot-pressing magnesium fluoride[J]. J Am Ceram Soc, 1962, 45(9): 435–438.
- [64] 周劲松, 吕科, 祝海峰, 等. 热压氟化镁红外材料研究与应用进

- 展[J]. 硅酸盐通报, 2010, 29(4): 888–892.
- ZHOU Jinsong, LV Ke, ZHU Haifeng, et al. Bull Chin Ceram Soc, 2010, 29(4): 888–892.
- [65] KOLESNICHENKO V G, ZAMULA M V, YURCHENKO Y V, et al. Spark plasma sintering of magnesium fluoride nanopowders[J]. Powder Metall Met Ceram, 2019, 58(7/8): 406–415.
- [66] TAVAKOLI M, MOVAHEDI B, ALHAJI A. Fluorination synthesis of MgF_2 nanoparticles synthesized for manufacturing IR windows by hot-pressing[J]. Ceram Int, 2021, 47(15): 21285–21292.
- [67] HIEU N T, DO V T, THAI N D, et al. Enhancing the quality of the characteristic transmittance curve in the infrared region of range 2.5–7.0 μm of the optical magnesium fluoride (MgF_2) ceramic using the hot-pressing technique in a vacuum environment[J]. Adv Mater Sci Eng, 2020, 2020: 1–8.
- [68] 王璐璐, 刘幽若, 纪烈孔, 等. 热压多晶氟化镁研究[J]. 无机盐工业, 2004, 36(1): 41–42.
- WANG Lulu, LIU Youruo, JI Liekong, et al. Inorg Chem Ind, 2004, 36(1): 41–42.
- [69] 李江, 姜楠, 徐圣泉, 等. 红外透明 $\text{MgO}-\text{Y}_2\text{O}_3$ 纳米复相陶瓷研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2016, 44(9): 1302–1314.
- LI Jiang, JIANG Nan, XU Shengquan, et al. J Chin Ceram Soc, 2016, 44(9): 1302–1314.
- [70] STEFANIK T, GENTILMAN R, HOGAN P. Nano-composite optical ceramics for infrared windows and domes[C]//Defense and Security Symposium. Proc SPIE 6545, Window and Dome Technologies and Materials X, Orlando, Florida, USA. 2007, 6545: 94–98.
- [71] WISCOMBE W J. Improved Mie scattering algorithms[J]. Appl Opt, 1980, 19(9): 1505–1509.
- [72] APETZ R, VAN BRUGGEN M P B. Transparent alumina: A light-scattering model[J]. J Am Ceram Soc, 2003, 86(3): 480–486.
- [73] HARRIS D C, CAMBREA L R, JOHNSON L F, et al. Properties of an infrared-transparent $\text{MgO}:\text{Y}_2\text{O}_3$ nanocomposite[J]. J Am Ceram Soc, 2013, 96(12): 3828–3835.
- [74] KUNA L, MANGERI J, GORZKOWSKI E P, et al. Mesoscale modeling of polycrystalline light transmission[J]. Acta Mater, 2019, 175: 82–89.
- [75] JIANG D T, MUKHERJEE A K. Spark plasma sintering of an infrared-transparent $\text{Y}_2\text{O}_3-\text{MgO}$ nanocomposite[J]. J Am Ceram Soc, 2010, 93(3): 769–773.
- [76] MUOTO C K, JORDAN E H, GELL M, et al. Phase homogeneity in $\text{Y}_2\text{O}_3-\text{MgO}$ nanocomposites synthesized by thermal decomposition of nitrate precursors with ammonium acetate additions[J]. J Am Ceram Soc, 2011, 94(12): 4207–4217.
- [77] JIANG D T, MUKHERJEE A K. Synthesis of $\text{Y}_2\text{O}_3-\text{MgO}$ nanopowder and infrared transmission of the sintered nanocomposite[C]//SPIE Proceedings, Nanophotonic Materials V. San Diego, California, USA. SPIE, 2008, 703007: 1–6.
- [78] MA H J, JUNG W K, BAEK C, et al. Influence of microstructure control on optical and mechanical properties of infrared transparent $\text{Y}_2\text{O}_3-\text{MgO}$ nanocomposite[J]. J Eur Ceram Soc, 2017, 37(15): 4902–4911.
- [79] SAFRONOVA N A, KRYZHANOVSKA O S, DOBROTVORSKA M V, et al. Influence of sintering temperature on structural and optical properties of $\text{Y}_2\text{O}_3-\text{MgO}$ composite SPS ceramics[J]. Ceram Int, 2020, 46(5): 6537–6543.
- [80] WANG J W, CHEN D Y, JORDAN E H, et al. Infrared-transparent $\text{Y}_2\text{O}_3-\text{MgO}$ nanocomposites using sol-gel combustion synthesized powder[J]. J Am Ceram Soc, 2010, 93(11): 3535–3538.
- [81] CHEN C H, GAROFANO J K M, MUOTO C K, et al. A foaming esterification sol-gel route for the synthesis of magnesia-yttria nanocomposites[J]. J Am Ceram Soc, 2011, 94(2): 367–371.
- [82] XU S Q, LI J, LI C Y, et al. Infrared-transparent $\text{Y}_2\text{O}_3-\text{MgO}$ nanocomposites fabricated by the glucose sol-gel combustion and hot-pressing technique[J]. J Am Ceram Soc, 2015, 98(9): 2796–2802.
- [83] GHORBANI S, RAZAVI R S, LOGHMAN-ESTARKI M R, et al. Synthesis of $\text{MgO}-\text{Y}_2\text{O}_3$ composite nanopowder with a high specific surface area by the Pechini method[J]. Ceram Int, 2017, 43(1): 345–354.
- [84] HAJI SEYEDRAZI S S, TAHERI-NASSAJ E. Effects of Y_2O_3 additive percentage on MgO ceramic by Co-precipitation and SPS methods[J]. Mater Chem Phys, 2018, 219: 96–108.
- [85] SHEN Z Y, ZHU Q Q, FENG T, et al. Fabrication of infrared-transparent $\text{Y}_2\text{O}_3-\text{MgO}$ composites using nanopowders synthesized via thermal decomposition[J]. Ceram Int, 2021, 47(9): 13007–13014.
- [86] YANG S Y, LAN H, SUN X M, et al. Fabrication of $\text{MgO}-\text{Y}_2\text{O}_3$ composite nanopowders by combining hydrothermal and seeding methods[J]. Materials, 2022, 16(1): 126.
- [87] 刘孟寅, 张高峰, 王跃忠, 等. $\text{Y}_2\text{O}_3-\text{MgO}$ 纳米复相红外透明陶瓷制备及其性能研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2020, 49(2): 718–722.
- LIU Mengyin, ZHANG Gaofeng, WANG Yuezhong, et al. Rare Met Mater Eng, 2020, 49(2): 718–722.
- [88] LIU L H, MORITA K, SUZUKI T S, et al. Synthesis of highly-infrared transparent $\text{Y}_2\text{O}_3-\text{MgO}$ nanocomposites by colloidal technique and SPS[J]. Ceram Int, 2020, 46(9): 13669–13676.
- [89] KUMAR K, OH H M, KIM M J, et al. Scalable and tunable $\text{Y}_2\text{O}_3-\text{MgO}$ composite for infrared transparency applications[J]. J Am Ceram Soc, 2022, 105(5): 3636–3646.
- [90] YONG S M, CHOI D H, LEE K, et al. Influence of the calcination temperature on the optical and mechanical properties of $\text{Y}_2\text{O}_3-\text{MgO}$ nanocomposite[J]. Arch Metall Mater, 2023: 63(3): 1481–1484.
- [91] LIU L H, MORITA K, SUZUKI T S, et al. Evolution of microstructure, mechanical, and optical properties of $\text{Y}_2\text{O}_3-\text{MgO}$ nanocomposites fabricated by high pressure spark plasma sintering[J]. J Eur Ceram Soc, 2020, 40(13): 4547–4555.
- [92] XU S Q, LI J, LI C Y, et al. Hot pressing of infrared-transparent $\text{Y}_2\text{O}_3-\text{MgO}$ nanocomposites using sol-gel combustion synthesized powders[J]. J Am Ceram Soc, 2015, 98(3): 1019–1026.
- [93] MA H J, JUNG W K, YONG S M, et al. Microstructural freezing of highly NIR transparent $\text{Y}_2\text{O}_3-\text{MgO}$ nanocomposite via pressure-assisted two-step sintering[J]. J Eur Ceram Soc, 2019, 39(15): 4957–4964.
- [94] MA H J, KONG J H, KIM D K. Insight into the scavenger effect of LiF on extinction of a carboxylate group for mid-infrared transparent $\text{Y}_2\text{O}_3-\text{MgO}$ nanocomposite[J]. Scr Mater, 2020, 187: 37–42.
- [95] SHEN Z Y, XIE J X, QIAN K C, et al. Preparation and study of the mechanical and optical properties of infrared transparent $\text{Y}_2\text{O}_3-\text{MgO}$ composite ceramics[J]. J Am Ceram Soc, 2021, 104(12): 6335–6344.
- [96] LIU L H, MORITA K, SUZUKI T S, et al. Effect of volume ratio on optical and mechanical properties of $\text{Y}_2\text{O}_3-\text{MgO}$ composites fabricated

- by spark-plasma-sintering process[J]. J Eur Ceram Soc, 2021, 41(3): 2096–2105.
- [97] SMITH K, BELL S S, NORDAHL C S, et al. AL ADDITIONS FOR GRAIN PINNING IN Y_2O_3 -MgO[P]. US Patent, 20220259107. 2022–08–18.
- [98] WANG J W, ZHANG L C, CHEN D Y, et al. Y_2O_3 -MgO-ZrO₂ infrared transparent ceramic nanocomposites[J]. J Am Ceram Soc, 2012, 95(3): 1033–1037.
- [99] ZHANG L L, FAN J T, QIAN K C, et al. Enhanced near-infrared transmission of ZnO-doped Y_2O_3 -MgO nanocomposites with reduced light scattering due to decreased refractive index difference[J]. J Eur Ceram Soc, 2022, 42(11): 4616–4622.
- [100] FAN X L, FAN J T, QIAN K C, et al. Preparation of MgF_2 -CaF₂ nanocomposite ceramics with high infrared transmittance[J]. J Eur Ceram Soc, 2022, 42(15): 7203–7208.
- [101] WU N, LI X D, LI J G, et al. Fabrication of Gd_2O_3 -MgO nanocomposite optical ceramics with varied crystallographic modifications of Gd_2O_3 constituent[J]. J Am Ceram Soc, 2018, 101(11): 4887–4891.
- [102] 谢俊喜. Y_2O_3 -MgO 纳米复相陶瓷的制备及其红外光学性能研究[D]. 北京: 中国科学院大学, 2017.
- XIE Junxi. Preparation and research of infrared optical properties of Y_2O_3 -MgO nanocomposite ceramics[D]. Beijing: Chinese Academy of Science, 2017.

Infrared Transparent Ceramics for Windows

LI Kai, FAN Jintai, JIANG Benxue, QIAN Kaichen, TIAN Yanna, YIN Xiaomeng

(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)

Extended Abstract

Infrared imaging and precision guidance systems are distinguished by their high imaging accuracy, robust concealment, and resilience to interference. These characteristics make them a pivotal area of contemporary and future warfare. The infrared window is an integral part of the infrared guidance system, being responsible for transmitting target signals, preserving aerodynamic configurations, and protecting internal precision optoelectronic components. Consequently, the window material must possess a high optical transmittance across the operational band and exhibit the superior strength and hardness.

Hypersonic vehicles have challenges to infrared window materials, including extreme thermal shock, aerodynamic overload, degradation of optical and mechanical performance at high temperatures, and self-heat radiation that can interfere with target signals. At present, no material fully satisfies the demands of cutting-edge systems, making it imperative to develop a window material that offers a low radiation, a high strength, and a broadband transmittance at elevated temperatures.

Commonly utilized infrared window materials encompass sapphire, spinel, ALON, magnesium fluoride, yttrium oxide, and Y_2O_3 -MgO nanocomposite ceramic materials. Sapphire also as α -alumina monocrystal is characterized by its high strength and broad high transmittance properties. It boasts a well-established industrial chain and is extensively employed in various aircraft models. While polycrystalline alumina transparent ceramics offer lower production costs, compared to sapphire, and they have yet to reach the same level of application. Spinel and ALON both possess cubic structures and demonstrate great transmission rates from near-ultraviolet to mid-infrared spectrums. ALON exhibits superior mechanical properties akin to those of sapphire, making them popular choices for aircraft infrared windows. However, these three materials share a significant drawback, *i.e.*, an excessively high heat emissivity at high temperatures. This can lead to thermal barrier complications due to spontaneous radiation interference with target signals under intense aerodynamic heating. In addition, their shorter infrared absorption cut-off edges also result in pronounced transmission rate reductions at 5 micrometers, following a high-temperature blue shift. Note that sapphire and spinel both present challenges related to their inadequate mechanical performance at high temperatures. Researches on zirconia ceramics as infrared windows are limited, but their high bending strength and decent transmission performance are noteworthy. Y_2O_3 and MgF_2 with the cubic structure exhibit superior transmission in the 3–5 micrometer band due to their low phonon energy and minimal spontaneous radiation coefficient. Their further infrared absorption cutoff edge mitigates an impact of high temperature on the mid-infrared wave transmission. However, their mechanical properties do not withstand the intense heat shock encountered at a hypersonic speed. Y_2O_3 -MgO nanocomposite ceramics, characterized by extremely small grain size from the pinning effect, combine a high transmission in mid-infrared, low radiation and high strength at high temperatures. This makes them an ideal material for infrared windows in hypersonic aircraft.

Summary and prospects The development of future hypersonic vehicles necessitates the exploration of new infrared window materials. Among the materials under consideration, Y_2O_3 -MgO nanocomposite ceramics have attracted recent attention due to its superior low radiation, thermal shock resistance, and transmission properties at a high temperature. The existing researches predominantly focus on powder preparation processes and sintering techniques, with relatively less emphasis on material doping modifications. An important research aspect is to further reduce the grain size, while maintaining a high density. Meanwhile, the incorporation of magnesium oxide into Y_2O_3 -MgO nanocomposite ceramics introduces a degree of hygroscopicity. The enhancement of corrosion resistance in materials presents a challenge that requires resolution.

Infrared and radar composite guidance technology, characterized by its robust anti-interference capabilities and superior guidance accuracy, represents a pivotal aspect for future aircraft development. This necessitates that window materials have a low dielectric constant in the radar band. While Y_2O_3 -MgO nanocomposite ceramics exhibit a higher dielectric constant and significant radar attenuation, MgF_2 has a commendable transmission performance within the radar band. However, its mechanical properties are suboptimal. Consequently, the pursuit of high-strength, low-dielectric constant window materials is of great importance.

The over-the-horizon working distance in infrared optoelectronic systems, coupled with the need for a large angle reconnaissance range, necessitates infrared windows that have the superior optical uniformity. These windows should be also larger in dimensions and feature the specific window shape designs. Compared to crystals, ceramics are more readily available in large sizes and offer a more cost-effective approach for processing specific shapes. Hot isostatic pressing is an effective method for achieving these requirements, but the gas cost continues to be relatively expensive.

In numerous studies, the primary focus of characterizing the mechanical properties of materials is on the strength and hardness. However, there is a need to integrate properties such as Poisson's ratio, thermal conductivity, and thermal expansion coefficient more comprehensively to augment thermal shock resistance in materials. Furthermore, the existing researches of infrared materials predominantly center on the performance characterization in room-temperature environments. The optical and mechanical properties at high temperatures need to be further investigated.

Keywords infrared window materials; ceramics; nanocomposite ceramics