

高熵尖晶石型(Li,Mg,Al,Zn,Ga)₃O₄ 透明陶瓷的制备与光学性能张超杰^{1,2}, 涂广升¹, 靖正阳¹, 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. 湖北隆中实验室, 湖北 襄阳 441000)

摘 要: 高熵化合物可能展现出的优异物理化学性能, 为新型透明陶瓷体系开发和性能调控提供了新的研究思路。本研究设计了一种高熵尖晶石型氧化物(Li,Mg,Al,Zn,Ga)₃O₄ (LMAZGO), 采用高温固相反应法合成了目标产物。以子晶格模型计算了体系的构型熵为 3.38R, 并通过长时间低温保温验证了 LMAZGO 高熵化合物的稳定性。结果表明: 经无压烧结工艺并通过热等静压处理后, 可得到光学和力学性能优异的 LMAZGO 高熵透明陶瓷材料, 其光学透过范围为 0.23~7.35 μm, 最高直线透过率达到 85.2%; Vickers 硬度、杨氏模量和弯曲强度分别为 12.7 GPa、265 GPa、(332±30) MPa。高熵 LMAZGO 透明陶瓷的研究为新型透明陶瓷的开发提供思路。

关键词: 高熵尖晶石; 透明陶瓷; 烧结工艺; 光学性能

中图分类号: TQ174 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)12-3806-09

网络出版时间: 2024-11-19



透明陶瓷是一类集结构和功能于一体的特种陶瓷材料, 兼顾传统陶瓷优异的机械性能、热学性能等和宽波段光学透过性能^[1-3]。自 60 多年前 Coble 博士研制出 Al₂O₃ 半透明陶瓷, 透明陶瓷已经逐步发展了氧化物、氮化物、氧氮化物和氟化物等多种体系^[4]。其中, 尖晶石型透明陶瓷因其低密度、高硬度、高强度、高温稳定性, 特别是近紫外到中红外的宽透过范围和高透过率等性质, 适用于透明装甲、中波红外窗口和整流罩等领域, 是透明陶瓷研究的热点材料^[5]。

与一般功能或结构陶瓷材料相比, 透明陶瓷对于显微结构的要求十分严格^[6-7]: 一方面要高度致密无气孔; 另一方面要高纯无第二相。完全排除气孔需要长时间保温, 但难以避免晶粒长大, 不易实现细晶强化, 高纯无第二相可以避免双折射, 但常规陶瓷增强增韧的方法难以适用。所以, 透明陶瓷的性能调控和优化研究主要通过组成设计来实现。Han 等^[8]和 Yuan 等^[9]在研究 MgO·nAl₂O₃ 透明陶瓷过程中, 通过调控固溶体中铝元素的含量, 实现了 MgO·nAl₂O₃ (n = 1.05~2.50) 透明陶瓷光学性能和力学性能的调控。Zong 等^[10]研究了阴离子取代对

MgAlON 透明陶瓷的晶体结构和光学性能的影响规律, 并成功制备了新型宽光谱 Mg_{0.55}Al_{2.36}O_{3.81}N_{0.19} 透明陶瓷。

近年来高熵合金的设计理念为材料发展提供了思路^[11-14]。高熵合金由 5 种及以上的金属元素组成, 以 5%~35% 的摩尔比例混合, 达到足够高的构型熵, 获得新型熵稳定结构, 这类材料通常展现出鸡尾酒效应, 拥有更优异的性能, 尤其在材料力学、电子结构、磁学、热学和超导性能等研究方面, 日益受到国内外的广泛关注^[15-18]。2015 年, Rost 等^[18]制备出一种岩盐结构的 5 组元氧化物 (Mg_{0.2}Co_{0.2}Ni_{0.2}Cu_{0.2}Zn_{0.2})O, 将高熵的概念引入陶瓷领域。之后陆续出现了硼化物^[20]、碳化物^[21]、硫化物^[22]、氟化物^[23]和铝硅化物^[24]等高熵体系。高熵化合物的设计方案一般是在同一结晶学位置上填充近似比例的 5 种或以上的元素, 比如被报道的岩盐结构氧化物 (Mg_{0.2}Co_{0.2}Ni_{0.2}Cu_{0.2}Zn_{0.2})O^[19] 和高熵氟化物 CeNdCaSrBaF₁₂^[23]。然而在拥有多个结晶学位置的晶体中设计高熵化合物是困难的, 尤其在尖晶石型化合物中存在阳离子反位, 阳离子通常无序分布在 2 个结晶学位置上, 一定程度上增加了体系的构

收稿日期: 2024-03-08。 修订日期: 2024-03-31。

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)。

第一作者: 张超杰(1998—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 涂兵田(1984—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2024-03-08. Revised date: 2024-03-31.

First author: ZHANG Chaojie (1998—), male, Master candidate.

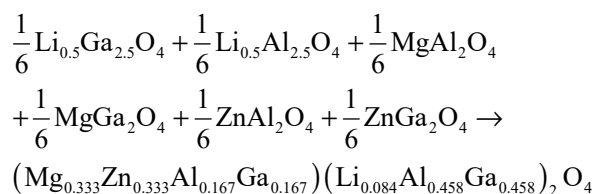
E-mail: 1716966142@qq.com

Correspondent author: TU Bingtian (1984—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: tubt@whut.edu.cn

型熵^[25]。因此, Parida 等^[26]设计并制备四面体位置(A 位)高熵尖晶石型氧化物(Co_{0.2}Cr_{0.2}Fe_{0.2}Mn_{0.2}Ni_{0.2})Fe₂O₄, 然而其实际的多种参与高熵的离子极有可能均以一定的比例分布在四面体位置和八面体位置(B 位)。

基于尖晶石晶体结构的特性, 本工作以 MgAl₂O₄、MgGa₂O₄、ZnAl₂O₄、ZnGa₂O₄、LiGa₅O₈ 和 LiAl₅O₈ 为组元设计了(Li,Mg,Al,Zn,Ga)₃O₄ (LMAZGO)尖晶石型高熵化合物。固溶体反应式可以表示为:



进一步采用固相反应法合成了目标化合物, 并表征了其物相变化和粉末微观形貌。以此为基础, 研究了 LMAZGO 高熵透明陶瓷材料的烧结工艺, 优化了透明陶瓷的显微结构, 制备出一种新型尖晶石型高熵透明陶瓷材料, 并系统研究了其光学透过性能和力学性能。

1 实验

1.1 粉体制备

采用质量分数为 99.99% 的 Li₂CO₃、MgO、α-Al₂O₃、ZnO、Ga₂O₃ 粉体为原料(粉体颗粒形貌见图 1)。按照 LMAZGO 的元素组成计算各原料比例, 充分混合均匀后, 以高温固相反应法在空气气氛下合成目标粉末, 进一步将合成的单相粉末破碎、球磨、筛分得到适用于透明陶瓷烧结的高熵 LMAZGO 粉体。其中, 球料质量比为 4:1, 球磨时间为 24 h。

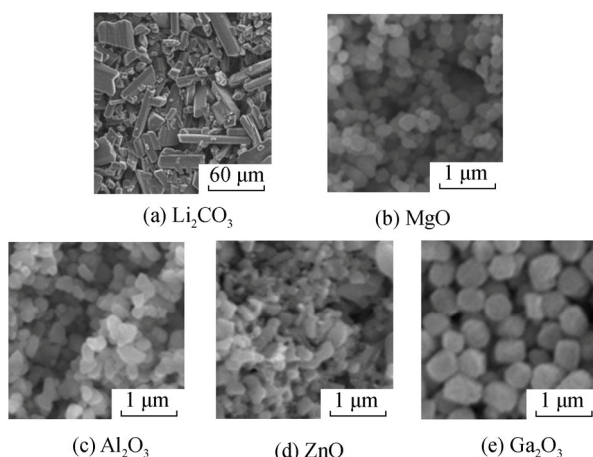


图 1 原料粉体的显微形貌

Fig. 1 Microscopic morphology of raw material powders

1.2 陶瓷烧结

取适量粉体置于钢制模具中压制直径为 20 mm 的圆片, 经 200 MPa 的冷等静压保持 5 min 得到素坯; 随后在马弗炉中无压预烧结, 预烧温度根据素坯的热膨胀测试结果制定; 无压烧结所制备的 LMAZGO 透明陶瓷预烧体, 进一步经热等静压后处理排除残余气孔。所制备的 LMAZGO 透明陶瓷经两面磨平、抛光处理, 以开展进一步表征。预烧体和透明陶瓷均进行酸刻蚀(浓磷酸, 温度为 215 °C, 保温时间为 15 min), 用于陶瓷的显微结构研究。

1.3 样品表征

用 Empyrean 型 X 射线粉末衍射仪分析产物物相组成, 测试条件: Cu 靶, 管电压 40 kV, 管电流 40 mA。用 Archimedes 排水法测量陶瓷的致密度。用 DIL 402SE 型热膨胀仪测量室温至 1 500 °C(升温速率 10 °C/min)下素坯尺寸变化与温度的关系。用 S3 400 型扫描电子显微镜观察粉体和陶瓷的微观结构, 并采用线性截距法测定晶粒的平均晶粒尺寸, 计数 200 以上。用 Lambda 750S 型紫外-近红外分光光度计和 Nicolet 6 700 型 Fourier 变换红外吸收光谱仪测试样品的直线光学透过率, 测试范围: 0.2~25.0 μm。用 430 SVD 型硬度计测试陶瓷样品的硬度, 测试条件: 载荷 1 kg, 载荷持续时间 15 s。用 MTS 810 型万能材料试验机进行三点弯曲试验, 表征高熵透明陶瓷的弯曲强度。用 MK 7 型动态弹性模量仪测量透明陶瓷的弹性性能。

2 结果与讨论

2.1 熵值计算

不同于高熵合金, 高熵化合物构型熵的计算有多种方法^[26-28]。Fracchia 等^[29]利用子晶格模型计算构型熵, 假设化合物中存在 a、b 2 个不同的结晶学位置, 分别具有多重性 p 和 q。Z 为该化合物单胞中分子个数, 那么每摩尔化合物中分别有 p/Z 和 q/Z 摩尔的结晶学位置 a、b, 因此固溶体的构型熵为:

$$\Delta S_{\text{config}} = -R \left(\frac{p}{Z} \sum_i f_i^a \ln f_i^a \right) - R \left(\frac{q}{Z} \sum_i f_i^b \ln f_i^b \right) \quad (1)$$

式中: R 为理想气体常数; f_i^x 为随机分布在 x 子格上的元素 i 的分数。对于氧化物系统, 理想情况下, 阴位点的 ΔS_{config} 为零。尖晶石结构中 p、q 和 Z 分别为 8、16 和 8。

本工作以理想正尖晶石结构的组元为基础设计了 LMAZGO 高熵化合物, 构型熵计算不考虑阳离子反位带来的熵增效应, 所获得构型熵为体系最低

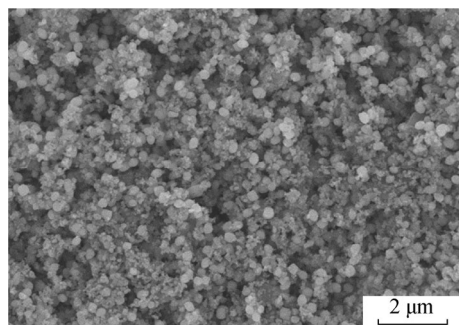
构型熵。根据式(1)计算出高熵化合物的构型熵值为 $3.18R$ ，远高于高熵化合物定义的 $1.5R$ 的熵值界限。

2.2 粉体表征

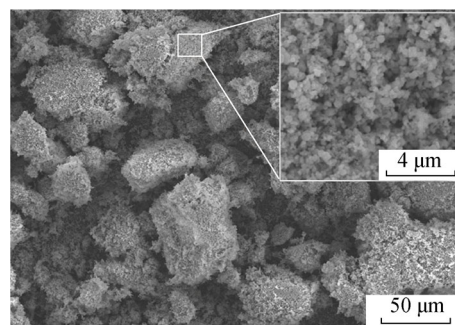
图 2 为原料混合和合成后粉体的显微形貌，以及不同温度合成或热处理后粉体的 XRD 谱。由图 2a 可见，球磨后原料粉混合均匀，且球磨工艺对不规则的片状或条状 Li_2CO_3 (如图 1 所示) 达到较好的破碎效果，有利于后续合成纯相粉体。图 2b 为合成粉体的初始状态，粉体整体呈现弱团聚状态，团聚体粒径接近上百微米，放大区域显示粉体均匀分布，其粒径大小为亚微米级别。合成粉体球磨后的微观形貌如图 2c 所示。由图 2c 可以看出，粉体颗粒分布均匀细小且无明显的团聚行为，其平均粒径尺寸

约为 290 nm。

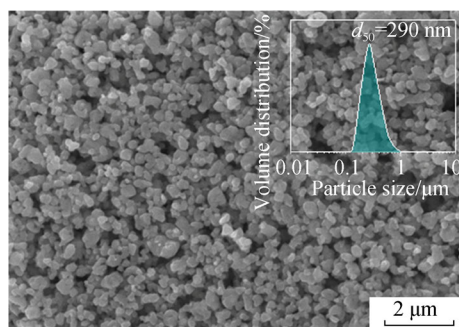
对在不同温度下的合成产物进行物相表征，其 XRD 谱如图 2d 所示。由图 2d 可见，在 $1100\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下合成的产物仅包含 1 种尖晶石物相，合成温度降到 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 以下时，有多种尖晶石相出现。根据 $\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ ^[30] 和 $\text{MgO}-\text{Ga}_2\text{O}_3$ ^[31] 的相图以及标准卡片可见， $900\text{ }^\circ\text{C}$ 时混合粉体发生不完全固溶反应，生成了 2 种尖晶石化合物： MgGa_2O_4 (ICSD 96-101-0108) 和 ZnAl_2O_4 (ICSD 98-026-0584)。随着温度升高到 $1100\text{ }^\circ\text{C}$ 以上，固相反应进一步发生，形成 LMAZGO 尖晶石型高熵化合物。此外，在固相反应过程中，代表 (111) 晶面 ($2\theta = 18.6^\circ$) 的衍射峰消失，这一现象可能与晶格中元素的无序程度有关，与 $\text{Mg}(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1$) 体系^[32] 类似。



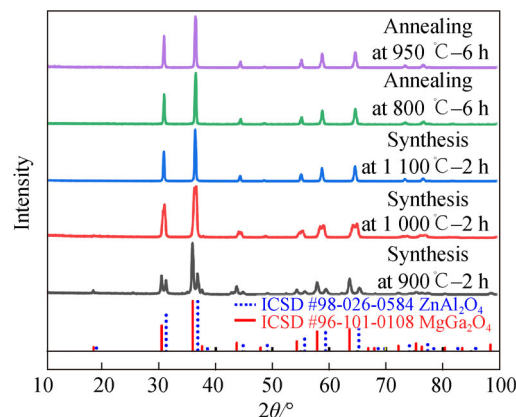
(a) SEM image of raw material powder after ball milling and mixing



(b) SEM image of synthesized powder



Inset shows particle size distribution.
(c) SEM image of synthesized powder after ball milling



(d) XRD patterns of synthesized powders under different conditions

图 2 原料粉体混合和合成后的显微形貌以及合成和热处理后粉体的 XRD 谱

Fig. 2 SEM images of raw powder after mixing and synthesis, and XRD patterns of powders after synthesis or heat treatment at different temperatures

高温下构型熵和焓之间的竞争更大^[16]，为此，选择在 $950\text{ }^\circ\text{C}$ (固相反应的温度) 和更低温度 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 对粉末进行热处理，在 6 h 长时间保温后研究其物相变化。由图 2d 可见，热处理后 LMAZGO 的 XRD 衍射峰未发生变化，表明 LMAZGO 高熵尖晶石具有很高的稳定性。由于透明陶瓷对相纯度有极高的

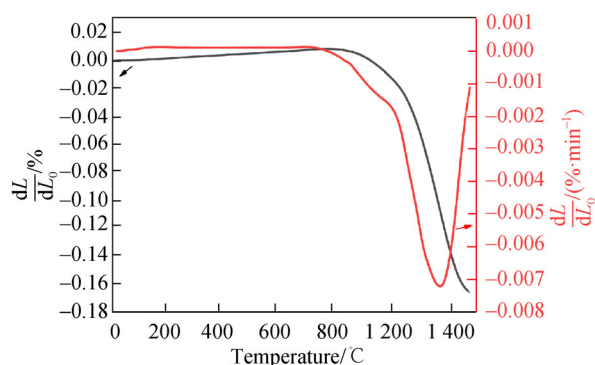
要求，第二相的出现会显著影响材料的光学透明性^[33–34]。

2.3 无压烧结

相比反应烧结，无压烧结过程中坯体产生的体积膨胀要小很多^[35]，且该方法生产成本低、效率高。采用无压预烧结合热等静压烧结 (HIP) 制备透明

陶瓷。

图 3 为以 10 °C/min 的升温速率从室温升温至 1 500 °C 素坯的热膨胀曲线。图 3 可见, 从室温至 900 °C 过程中, 热膨胀曲线表现出良好的线性特征, LMAZGO 陶瓷素坯受热膨胀, 未发生明显的烧结现象。随着温度升高到 900 °C 左右, 坯体收缩速率发生第一次转折, 产生约 3% 的线收缩, 坯体内部发生颗粒重排。自 1 200 °C 开始, 坯体收缩速率进一步加快, 烧结进入中期, 其最大致密化速率出现在 1 380 °C。根据 LMAZGO 坯体热膨胀分析结果, 本工作选择 1 300、1 350、1 400 °C 和 1 450 °C 为无压预烧温度, 研究并优化坯体预烧工艺。



L is length of green body and t is heating time.

图 3 LMAZGO 陶瓷素坯的热膨胀曲线

Fig. 3 Thermal expansion curves of LMAZGO green body

图 4 为 1 300~1 450 °C 内保温 6 h 后制备 LMAZGO 陶瓷预烧体的显微结构 SEM 照片以及相应的 XRD 谱。由图 4a~图 4d 可见, 随着烧结温度的上升, 预烧体的晶粒尺寸和致密度都明显提高。1 300 °C 时, 无压烧结样品内部的气孔形状不规则且呈连通状态, 仍处于烧结的前中期阶段; 温度提高至 1 350 °C, 陶瓷内部气孔封闭, 并主要分布在三角晶界处。陶瓷平均晶粒尺寸为 1.17 μm , 致密度达到 97%。由于该温度条件下无压烧结陶瓷的晶粒生长不明显且气孔残留较多, 在高温热等静压过程中晶界迁移过快, 易产生晶内孔, 影响光学透明性能。相较之下, 1 400 °C 制备陶瓷样品的平均晶粒尺寸达到 1.81 μm , 致密度为 98.7%, 残余气孔较少, 有益于 HIP 后处理消除气孔。烧结温度过高, 达到 1 450 °C 时, 晶粒尺寸分布不再均匀, 且出现大量晶内孔, 不利于制备高品质透明陶瓷材料。由图 4e 可见, 在 1 300~1 450 °C 温度下制备的 LMAZGO 陶瓷预烧体 XRD 谱中均为单一物相, 无第二相产生, 表明高熵 LMAZGO 具有高温的稳定性。

图 5 为 LMAZGO 陶瓷素坯经 1 350、1 400 °C 无压烧结 10 min、1 h、2 h 和 4 h 后的显微结构演化。由图 5d 和图 5h 可见, 不同烧结工艺条件制备的 LMAZGO 陶瓷显微结构中均有晶内孔(箭头)出现。根据坯体热膨胀曲线(见图 3), LMAZGO 陶瓷坯体在 1 200 °C 进入烧结中期, 收缩率加快。由于此时

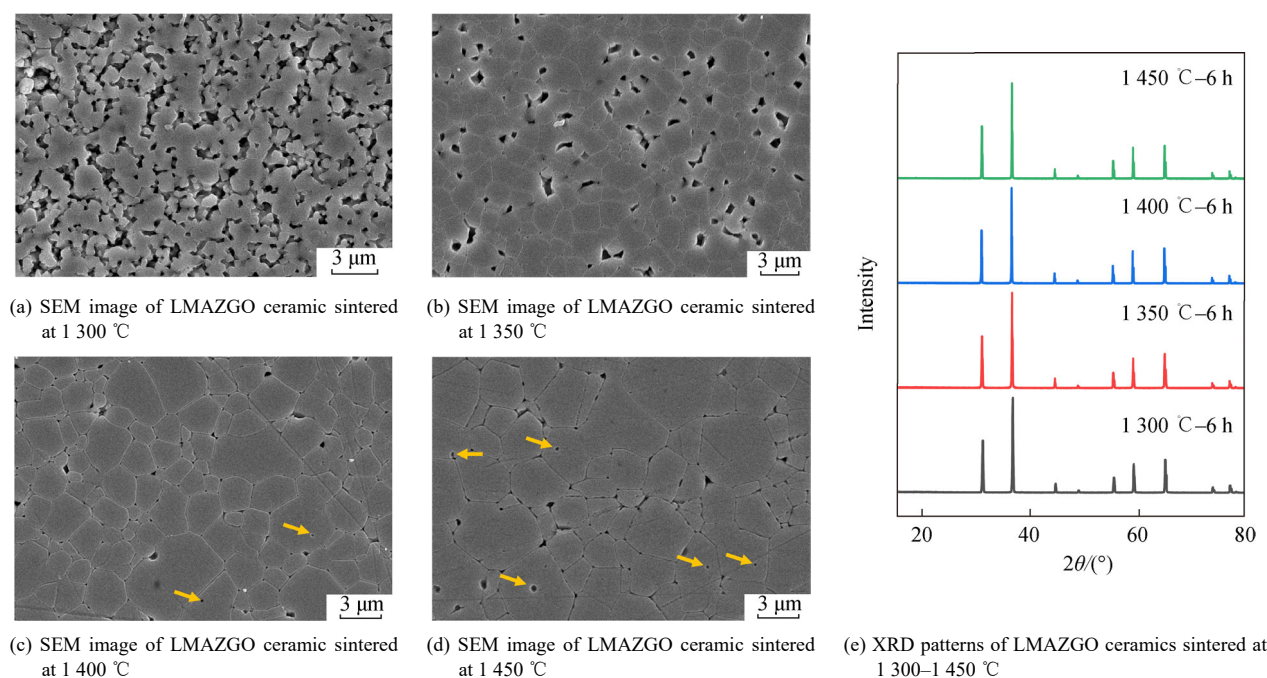


图 4 LMAZGO 陶瓷预烧 6 h 后的 SEM 照片和 XRD 谱

Fig. 4 SEM images and XRD patterns of LMAZGO ceramics pre-sintered for 6 h

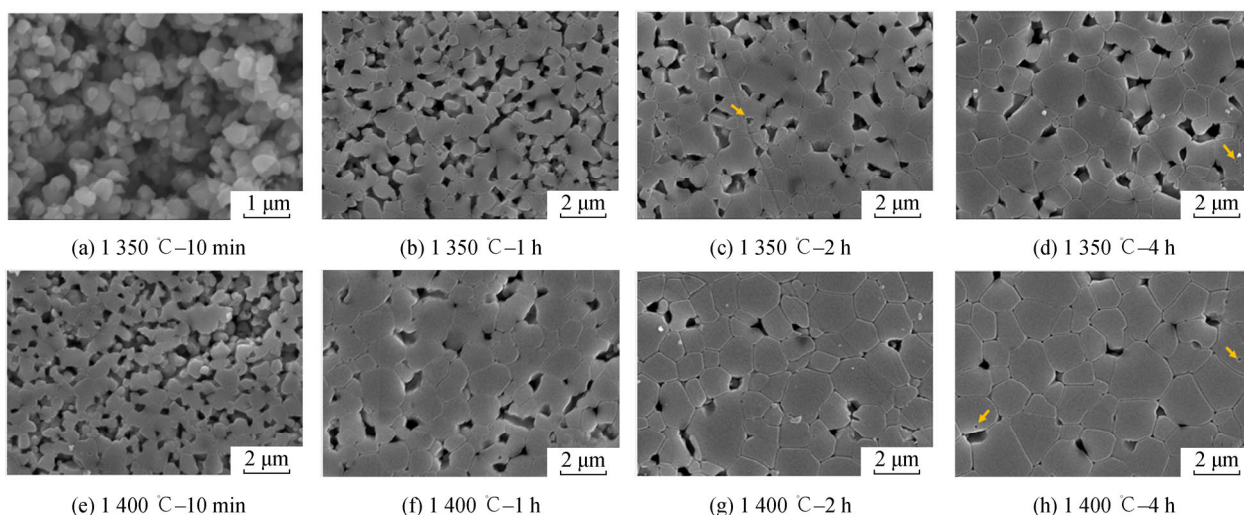


图5 LMAZGO 陶瓷 1350 °C 和 1400 °C 预烧不同时间后的显微结构演化

Fig. 5 Microstructure evolution of LMAZGO ceramics pre-sintered at 1350 °C and 1400 °C for different time

晶粒尺寸较小, 烧结驱动力较大, 因此坯体在较快的升温速率(10 °C/min)下晶界迁移速率较快, 易形成晶内气孔, 可见降低 LMAZGO 陶瓷无压烧结降低升温速率有利于进一步减少晶内孔的产生。

图 6 为 LMAZGO 陶瓷材料的烧结路径, 由以上 2 个温度点的致密度和晶粒尺寸的关系归纳得到。由图 6 可见, 与 MgAl_2O_4 陶瓷材料无压烧结行为类似^[36], 晶粒尺寸是相对密度的函数, 且不同烧结条件有类似的显微结构。烧结路径中有明显的“水平”和“竖直”阶段。在烧结路径的水平阶段, 晶粒尺寸接近初始粉末的尺寸, 提高致密度的同时晶粒生长极为缓慢。在这一阶段, 采用较低的烧结温度和长时间保温可以获得较小晶粒尺寸的致密陶瓷, 如 Chen 等^[37]开发的两步烧结法制备全致密陶瓷, 利用较低温度下晶界扩散和晶界迁移之间的动力学差异来实现对初始阶段晶粒生长的抑制。烧结路径的竖

直阶段对应烧结末期, 提升致密度时晶粒迅速长大, 晶粒粗化更加显著。

2.4 热等静压(HIP)烧结

根据 ZnGa_2O_4 、 MgAl_2O_4 和 ZnAl_2O_4 等^[38–40]尖晶石型透明陶瓷无压预烧和热等静压烧结的研究报道, 制定了 1550 °C 热等静压烧结 5 h 的 HIP 后处理制度。

图 7 为热等静压烧结 LMAZGO 透明陶瓷的显微结构及实物图。由图 7 可见, 样品无压烧结制度分别为: 1300 °C–12 h(1300 °C 保温 12 h, 下同)、1350 °C–6 h、1400 °C–6 h、1450 °C–6 h 和 1400 °C–6 h*(优化烧结速率的烧结样品)。选择 1300 °C–12 h 无压预烧时, 进一步热等静压后陶瓷呈白色, 其 SEM 显微结构明显可见未封闭气孔。无压预烧温度在 1350 °C 及以上, 透明陶瓷致密度均高于 99.3%。与热等静压烧结的温度相比, LMAZGO 陶瓷无压预烧的温度较低或者较高都会影响透明陶瓷的光学透过率: 前者致密度偏低, 除了高温等静压烧结时被包裹进晶粒内部的气孔, 晶界交汇处也有气孔残留; 后者(1450 °C)则产生晶粒异常生长和大量晶内孔。此外, 不同预烧体经过相同的热等静压烧结后, 晶粒尺寸相差较小。由图 7 左上角插图可见, 随着预烧温度接近 HIP 后处理温度, 样品透明度呈先升后降的趋势, 其中优化升温速率效果显著。

Jiang 等^[41]在合成新型高熵钙钛矿氧化物的研究中发现, 所合成的部分高熵钙钛矿化合物中存在 XRD 无法识别的杂相, 但能量色散 X 射线谱(EDS)中显示样品中存在 Mn 元素富集区域, 表明了富 Mn 第二相的存在。

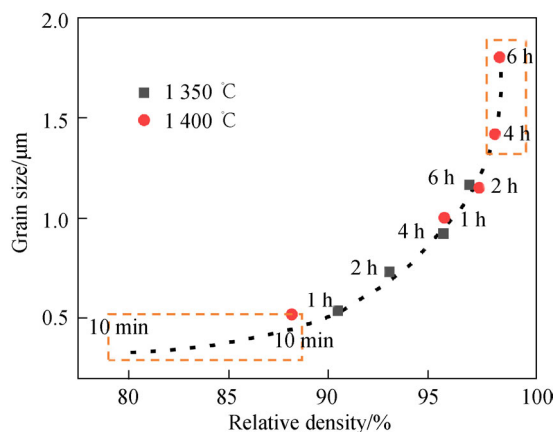


图6 LMAZGO 陶瓷的烧结路径

Fig. 6 Sintering path of LMAZGO ceramics

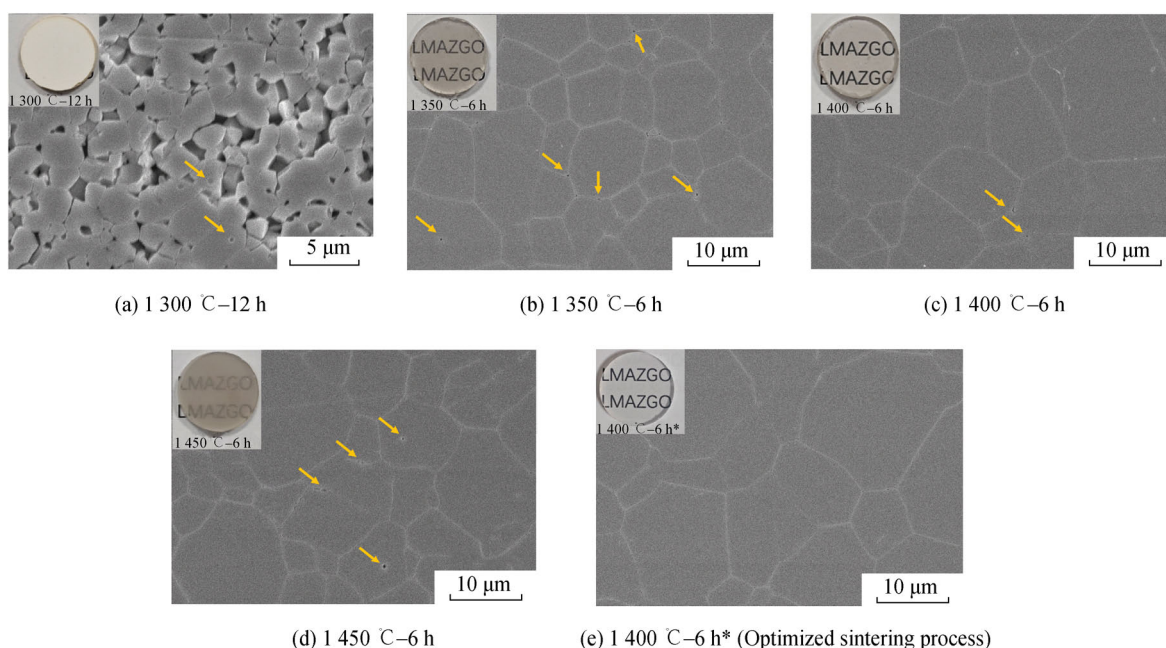


图 7 不同预烧制度结合 1550 °C HIP 制备 LMAZGO 透明陶瓷的显微结构和实物照片

Fig. 7 Microstructure of different pre-fired bodies after HIP at 1550 °C and photographs of the LMAZGO transparent ceramic

图 8 为高熵 LMAZGO 透明陶瓷的 EDS 谱。由图 8 可见, 所制备的透明陶瓷的成分均匀性很高, 没有发现所制备透明陶瓷中有第二相或者成分偏析。

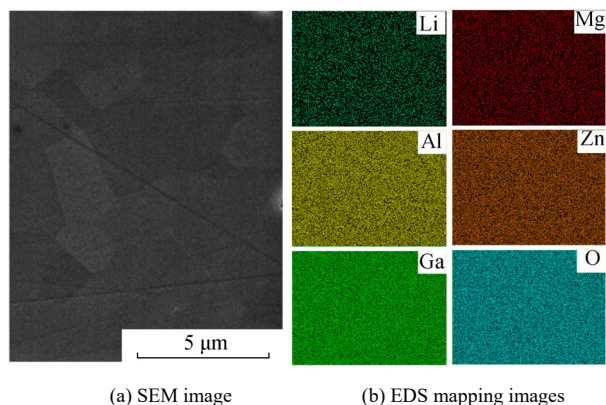


图 8 LMAZGO 高熵透明陶瓷的面扫图像

Fig. 8 EDS mapping images of LMAZGO high-entropy ceramic

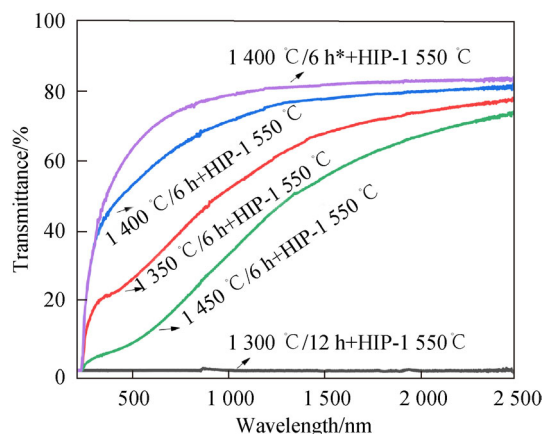
2.5 光学性能与力学性能

图 9 为厚度为 2.6 mm 的 LMAZGO 透明陶瓷的直线透过率。由图 9 可见, 不同烧结工艺制备的 LMAZGO 透明陶瓷均具有较好的光学透明性, 结合图 7 显微结构的分析结果, LMAZGO 透明陶瓷的光学透过率随着无压预烧温度的增加先增加后减小, 其中 1400 °C 无压烧结工艺最佳。跟据光散射模型^[42], 散射中心对入射光的影响随尺寸而变化, 当

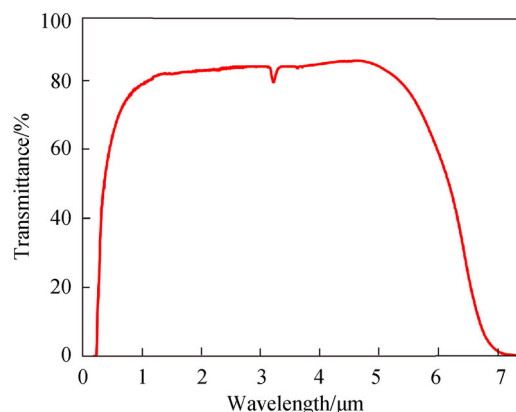
散射中心的尺寸与入射光波长接近时对样品透过率的影响最大。根据图 7 所示扫描电子显微镜照片可见, LMAZGO 透明陶瓷内部主要包含亚微米级尺寸的气孔充当散射源, 导致其可见光波段的透过率有所下降。

根据烧结工艺研究优化的烧结制度(1400 °C 保温 6 h*+HIP 1550 °C)制备的 LMAZGO 透明陶瓷样品(厚度 2.6 mm)的全谱透过率如图 9b 所示, 其光学透过范围为 0.23~7.35 μm, 在 5 μm 处直线透过率达到 85.2%。LMAZGO 透明陶瓷的优异光学透过性能进一步表明 LMAZGO 高熵尖晶石化合物具有优异的物相稳定性。LMAZGO 透明陶瓷相较 MgAl₂O₄ 透明陶瓷(光学透过范围为 0.19~6.8 μm)具有更宽的中红外透波范围^[43-44], 在中波红外透波窗口应用领域更具竞争力。

MgAl₂O₄ 透明陶瓷的综合性能在已报道的尖晶石型氧化物中位于前列^[43-44], 其硬度、杨氏模量、弯曲强度分别为 12~15 GPa、273 GPa、100~300 MPa。进一步的力学性能研究发现, LMAZGO 透明陶瓷具有接近 MgAl₂O₄ 透明陶瓷的硬度和弹性性能, 分别为 12.7 和 265 GPa。相比之下, LMAZGO 透明陶瓷表现出更高的抗弯强度, 达到(332±30) MPa, 相较本研究制备的 MgAl₂O₄ 透明陶瓷对比样品实测值(267±39) MPa 提升了约 24%。该特性在中高熵陶瓷中多有报道^[45-46], 抗弯强度的升高可能与高熵引起的晶格畸变或局部化学有序等有关。



(a) In-line transmittance of LMAZGO transparent ceramics obtained by HIP sintering at 1550 °C
HIP is hot isostatic processing.



(b) Full spectrum transmittance of LMAZGO transparent ceramics

图9 厚度为2.6 mm的LMAZGO透明陶瓷的直线透过率

Fig. 9 In-line transmittance of LMAZGO transparent ceramics with a thickness of 2.6 mm

3 结论

1) 设计并合成了尖晶石型 LMAZGO 高熵化合物, 其构型熵为 $3.18R$, 具有较高的晶体结构稳定性。

2) 随着预烧温度的增加, LMAZGO 透明陶瓷样品的光学透过率呈先升后降的趋势。优化后的无压预烧温度为 1400 °C, 所制备陶瓷样品的平均晶粒尺寸为 $1.81 \mu\text{m}$, 致密度 98.7%, 热等静压烧结后获得优异的光学透明性, 且晶粒尺寸未出现反常生长。

3) 高熵尖晶石型 LMAZGO 透明陶瓷光学透过范围为 $0.23\sim 7.35 \mu\text{m}$, 最高直线透过率达 85.2%, Vickers 硬度(HV1)为 12.7 GPa, 杨氏模量为 265 GPa, 弯曲强度为 $(332\pm 30) \text{MPa}$ 。

结果表明, 高熵尖晶石型 LMAZGO 透明陶瓷材料表现出宽光谱透明性能和优异的力学性能, 在中红外透明窗口领域具有较高的研究和应用价值。本研究为新型透明陶瓷的开发提供思路。

参考文献:

- [1] RAMISETTY M, SASTRI S, KASHALIKAR U, et al. Transparent polycrystalline cubic spinels protect and defend[J]. Am Ceram Soc Bull, 2013, 92(2): 20–25.
- [2] 李江, 王皓, 齐建超. 透明陶瓷闪耀光技术的未来[J]. 硅酸盐学报, 2024, 52(3): 737–738.
- [3] LI J, WANG H, QI J, J Chin Ceram Soc, 2024, 52(3): 737–738.
- [4] 李晴, 王俊, 马杰, 等. 倍半氧化物激光陶瓷的研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2024, 52(3): 1006–1022.
- [5] LI Qing, WANG J, MA J, et al. TANG Dingyuan. J Chin Ceram Soc, 2024, 52(3): 1006–1022
- [6] XIAO Z H, YU S J, LI Y M, et al. Materials development and potential

applications of transparent ceramics: A review[J]. Mater Sci Eng R Rep, 2020, 139: 100518.

- [5] REIMANIS I, KLEEBE H J. A review on the sintering and microstructure development of transparent spinel (MgAl_2O_4)[J]. J Am Ceram Soc, 2009, 92(7): 1472–1480.
- [6] RUBAT DU MERAC 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[J]. J Am Ceram Soc, 2013, 96(11): 3341–3365.
- [7] JOHNSON R, BISWAS P, RAMAVATH P, et al. Transparent polycrystalline ceramics: An overview[J]. Trans Indian Ceram Soc, 2012, 71(2): 73–85.
- [8] HAN D, ZHANG J, PENG L, et al. Preparation of high-quality transparent Al-rich spinel ceramics by reactive sintering[J]. Ceram Int, 2018, 44(3): 3189–3194.
- [9] 袁泽, 王皓, 涂兵田, 等. $\text{MgO}\cdot 1.5\text{Al}_2\text{O}_3$ 透明陶瓷的无压/热等静压烧结制备[J]. 无机材料学报, 2015, 30(8): 843–847.
- [10] YUAN Ze, WANG Hao, TU Bingtian, et al. J Inorg Mater, 2015, 30(8): 843–847.
- [11] ZONG X, WANG H, GU H, 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.
- [12] CANTOR B, CHANG I T H, KNIGHT P, et al. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys [J]. Mater Sci Eng A, 2004, 375: 213–218.
- [13] 韩文瀚, 朱兴华, 承刚, 等. 高熵化透明陶瓷研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2024, 52(3): 945–972.
- [14] HAN W, ZHU X, CHENG G, et al. J Chin Ceram Soc, 2024, 52(3): 945–972.
- [15] YE H J W, CHEN S K, LIN S J, et al. Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: Novel alloy design concepts and outcomes[J]. Adv Eng Mater, 2004, 6(5): 299–303.
- [16] MURTY B S, YE H J W, RANGANATHAN S, et al. High-entropy alloys (Second Edition) [M]. Netherland: Elsevier, 2019.

- [15] GAO M C, MIRACLE D B, MAURICE D, et al. High-entropy functional materials[J]. *J Mater Res*, 2018, 33(19): 3138–3155.
- [16] SUN L L, CAVA R J. High-entropy alloy superconductors: Status, opportunities, and challenges[J]. *Phys Rev Mater*, 2019, 3(9): 090301.
- [17] PILANIA G, KOCEVSKI V, VALDEZ J A, et al. Prediction of structure and cation ordering in an ordered normal-inverse double spinel[J]. *Commun Mater*, 2020, 1: 84.
- [18] GEORGE E, RAABE D, RITCHIE R. High-entropy alloys[J]. *Nat Rev Mater*, 2019, 4(8): 515–534.
- [19] ROST C M, SACHET E, BORMAN T, et al. Entropy-stabilized oxides[J]. *Nat Commun*, 2015, 6: 8485.
- [20] GILD J, ZHANG Y Y, HARRINGTON T, et al. High-entropy metal diborides: A new class of high-entropy materials and a new type of ultrahigh temperature ceramics[J]. *Sci Rep*, 2016, 6: 37946.
- [21] ZHOU J Y, ZHANG J Y, ZHANG F, et al. High-entropy carbide: A novel class of multicomponent ceramics[J]. *Ceram Int*, 2018, 44(17): 22014–22018.
- [22] ZHANG R Z, GUCCI F, ZHU H Y, et al. Data-driven design of ecofriendly thermoelectric high-entropy sulfides[J]. *Inorg Chem*, 2018, 57(20): 13027–13033.
- [23] CHEN X Q, WU Y Q. High-entropy transparent fluoride laser ceramics[J]. *J Am Ceram Soc*, 2020, 103(2): 750–756.
- [24] WEN T Q, LIU H H, YE B L, et al. High-entropy aluminosilicates: A novel class of high-entropy ceramics[J]. *Sci China Mater*, 2020, 63(2): 300–306.
- [25] WOOD B, KIRKPATRICK R J, MONTEZ B. Order-disorder phenomena in MgAl₂O₄ spinel[J]. *Am Mineral*, 1986, 71(7): 999–1006.
- [26] PARIDA T, KARATI A, GURUVIDYATHRI K, et al. Novel rare-earth and transition metal-based entropy stabilized oxides with spinel structure[J]. *Ser Mater*, 2020, 178: 513–517.
- [27] SARKAR A, BREITUNG B, HAHN H. High entropy oxides: The role of entropy, enthalpy and synergy[J]. *Ser Mater*, 2020, 187: 43–48.
- [28] DIPPO O F, VECCHIO K S. A universal configurational entropy metric for high-entropy materials[J]. *Ser Mater*, 2021, 201: 113974.
- [29] FRACCHIA M, CODURI M, GHIGNA P, et al. Phase stability of high entropy oxides: A critical review[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2024, 44(2): 585–594.
- [30] HANSSON R, HAYES P C, JAK E. Experimental study of phase equilibria in the Al–Fe–Zn–O system in air[J]. *Metall Mater Trans B*, 2004, 35(4): 633–642.
- [31] BROWN J J. Manganese-activated luminescence in the MgO–Al₂O₃–Ga₂O₃ system[J]. *J Electrochem Soc*, 1967, 114(3): 245.
- [32] WU S P, XUE J J, FAN Y X. Spinel Mg(Al, Ga)₂O₄ solid solution as high-performance microwave dielectric ceramics[J]. *J Am Ceram Soc*, 2014, 97(11): 3555–3560.
- [33] HRÁBALOVÁ S, PABST W. Modeling light scattering by spherical pores for calculating the transmittance of transparent ceramics—All you need to know[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2021, 41(4): 2169–2192.
- [34] PABST W, HRÁBALOVÁ S. Light scattering models for describing the transmittance of transparent and translucent alumina and zirconia ceramics[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2021, 41(3): 2058–2075.
- [35] GHOSH A, SARKAR R, MUKHERJEE B, et al. Effect of spinel content on the properties of magnesia–spinel composite refractory[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2004, 24(7): 2079–2085.
- [36] BENAMEUR N, BERNARD-GRANGER G, ADDAD A, et al. Sintering analysis of a fine-grained alumina–magnesia spinel powder[J]. *J Am Ceram Soc*, 2011, 94(5): 1388–1396.
- [37] CHEN I W, WANG X H. Sintering dense nanocrystalline ceramics without final-stage grain growth[J]. *Nature*, 2000, 404(6774): 168–171.
- [38] HAN D, ZHANG J, LIU P, et al. Densification and microstructure evolution of reactively sintered transparent spinel ceramics[J]. *Ceram Int*, 2018, 44(10): 11101–11108.
- [39] WANG B, WANG H, CHEN B W, et al. A novel durable spinel-type ZnGa₂O₄ transparent ceramic with wide transmission range[J]. *Ser Mater*, 2021, 205: 114186.
- [40] XU P Y, WANG H, CUI W J, et al. ZnO–2.7Al₂O₃ nanocomposite with high optical transparency[J]. *J Am Ceram Soc*, 2022, 105(6): 3735–3739.
- [41] JIANG S C, HU T, GILD J, et al. A new class of high-entropy perovskite oxides[J]. *Ser Mater*, 2018, 142: 116–120.
- [42] KRELL A, HUTZLER T, KLIMKE J. Transmission physics and consequences for materials selection, manufacturing, and applications[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2009, 29(2): 207–221.
- [43] GOLDSTEIN A. Correlation between MgAl₂O₄–spinel structure, processing factors and functional properties of transparent parts (progress review)[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2012, 32(11): 2869–2886.
- [44] GANESH I. A review on magnesium aluminate (MgAl₂O₄) spinel: Synthesis, processing and applications[J]. *Int Mater Rev*, 2013, 58(2): 63–112.
- [45] MONIRI S, YANG Y, DING J, et al. Three-dimensional atomic structure and local chemical order of medium- and high-entropy nanoalloys[J]. *Nature*, 2023, 624(7992): 564–569.
- [46] WANG X F, WANG X G, YANG Q Q, et al. High-strength medium-entropy (Ti, Zr, Hf)C ceramics up to 1800°C[J]. *J Am Ceram Soc*, 2021, 104(6): 2436–2441.

Preparation and Optical Properties of High-Entropy Spinel-type (Li,Mg,Al,Zn,Ga)₃O₄ Transparent Ceramics

ZHANG Chaojie^{1,2}, TU Guangsheng¹, JING Zhengyang¹, 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, Xiangyang 441000, Hubei, China)

Extended Abstract

Introduction Transparent ceramics are a kind of ceramic materials integrating structural and functional properties. A variety of ceramic materials such as oxides, nitrides, oxynitrides and fluorides are developed. Among them, spinel transparent ceramics are

suitable for transparent armor, mid-wave infrared windows and fairings due to their low density, high hardness, high strength, high temperature stability, especially the wide transmittance range and high transmittance from near ultraviolet to mid-infrared. The development of transparent ceramics becomes a hot research spot. The design and performance optimization of new transparent ceramics are mainly realized through composition design because transparent ceramics have some strict requirements for microstructure and phase purity.

In recent years, the novel properties of the high-entropy effect in materials provide an approach for the development of materials. In this paper, a spinel-type $(\text{Li,Mg,Zn,Al,Ga})_3\text{O}_4$ (LMAZGO) compound was designed with MgAl_2O_4 , MgGa_2O_4 , ZnAl_2O_4 , ZnGa_2O_4 , LiGa_5O_8 and LiAl_5O_8 as components. The sintering process of LMAZGO high-entropy transparent ceramic materials was investigated, and the microstructure of transparent ceramics was optimized. In addition, the optical transmittance and mechanical properties of LMAZGO high-entropy transparent ceramic materials were also analyzed.

Methods Commercial powders of Li_2CO_3 , MgO , $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, ZnO , and Ga_2O_3 (purity of 99.99%) were used as raw materials, and the proportion of each raw material was calculated according to the elemental composition of LMAZGO. After mixing evenly, the high-entropy ceramic was synthesized in air by a high-temperature solid-state reaction method, and then ground to the target powder. LMAZGO blanks with a diameter of 20 mm were prepared via axial compression combined with cold isostatic pressing. Subsequently, the transparent ceramic pre-sintered body was prepared via pressureless pre-sintering in a muffle furnace, and the residual pores were further removed by hot isostatic post-treatment. The prepared LMAZGO transparent ceramics were ground and polished on the both sides for further characterization.

The phases of LMAZGO powders and bulk were characterized by a model X'Pert PRO X-ray diffractometer under Cu target at 40 kV and 40 mA. The density of ceramics was measured based on the Archimedes drainage principle. The thermal behavior of the blank was determined by a model DIL402SE therm dilatometer at different temperatures from room temperature to 1 500 °C at a heating rate of 10 °C/min. The microstructure of powders and ceramics was characterized by a model S-3 400 scanning electron microscope, and the average grain size of the grains was determined by a linear intercept method. The linear transmission spectra of the samples were measured by a model Lambda 750S UV-NIR spectrophotometer and a model 6 700 Fourier transform infrared absorption spectrometer. The Vickers hardness was measured by a model 430SVD hardness tester. The flexural strength of high-entropy transparent ceramics was determined based on a three-point flexure test by a model MTS810 universal materials testing machine. The elastic properties of transparent ceramics were determined by a model MK7 elastic modulus meter.

Results and discussion The spinel LMAZGO compounds were synthesized at 1 100 °C for 2 h. Based on the XRD and SEM results, the synthesized powder has a spinel phase, uniform and fine grains and little agglomeration, and the average grain size is 290 nm. The configuration entropy of LMAZGO is 3.18R, calculated by the sublattice model, which has a high crystal structure stability.

The results of thermal expansion show that the shrinkage densification rate of LMAZGO ceramic blank is further accelerated from 1 200 °C, and the maximum densification rate of LMAZGO ceramic blank occurs at 1 380 °C in the middle stage of sintering. According to the thermal expansion analysis of LMAZGO, 1 300, 1 350, 1 400 and 1 450 °C were selected as the pressureless pre-firing temperatures, and the pre-firing process of the green body was optimized. The optical transmittance of the transparent ceramic samples obtained by subsequent HIP sintering firstly increases and then decreases with the increase of pre-firing temperature. Based on the results of the sintering curve, the pressureless sintering process of LMAZGO transparent ceramics can be optimized at a sintering temperature of 1 400 °C for holding time of 6 h. The average grain size of the prepared LMAZGO transparent ceramic pre-burned body is 1.81 μm , and the density is 98.7%. The superior optical transparency is obtained after hot isostatic sintering (sintering conditions: argon atmosphere, incubation at 1 550 °C for 5 h), and there is no abnormal growth of grain size.

The optical transmittance range of the obtained high-entropy spinel LMAZGO transparent ceramics is 0.23–7.35 μm , the maximum linear transmittance is 85.2%, the Vickers hardness (H_{V1}) is 12.7 GPa, the Young modulus is 265 GPa, and the flexural strength is (332±30) MPa.

Conclusions A spinel LMAZGO high-entropy compound with a configuration entropy of 3.18R and a high crystal structure stability was synthesized. The preparation process of LMAZGO high-entropy transparent ceramics was systematically optimized via pressureless sintering combined with hot isostatic post-treatment, and the prepared LMAZGO transparent ceramics had an excellent optical transparency, with an optical transmittance range of 0.23–7.35 μm , the maximum linear transmittance of 85.2%, the Vickers hardness (H_{V1}) of 12.7 GPa, the Young modulus of 265 GPa, and the flexural strength of (332±30) MPa. The results showed that the high-entropy spinel LMAZGO transparent ceramic material exhibited broad spectral transparency and excellent mechanical properties, having a promising application in the field of mid-infrared transparent window. This study provided some ideas for the development of new transparent ceramics.

Keywords high-entropy spinel; transparent ceramics; sintering process; optical property