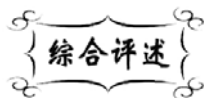


中图分类号: TQ174  
文献标识码: A

文献编号: 1005-1198 (2017) 02-0085-11  
DOI: 10.16253/j.cnki.37-1226/tq.2016.11.001



## 透明 AION 陶瓷的研究进展与展望

卢 帅<sup>1,2</sup>, 周有福<sup>1</sup>, 苏明毅<sup>1</sup>, 王光强<sup>3</sup>, 蒙 钊<sup>3</sup>

<sup>1</sup> 中国科学院福建物质结构研究所, 福州 350002

<sup>2</sup> 中国科学院大学, 北京 100039

<sup>3</sup> 山东磊宝铝业科技股份有限公司, 山东 淄博 255300

**摘 要:** 氮氧化铝 (AION) 透明陶瓷具有强度高、硬度大、耐腐蚀、热震性好等优点, 同时透波范围大、直线透过率大, 因此在国防和民用众多领域具有广泛的应用前景, 被美国军方评为“21 世纪最重要的国防材料之一”。本文在介绍了 AION 透明陶瓷国内外研究现状及 AION 晶体结构和相图基础上, 阐述了 AION 陶瓷粉体的不同合成路线、制备及应用等方面的研究进展, 并分析了现有技术困难, 展望了 AION 的研发方向。

**关键词:** 氮氧化铝; 透明陶瓷; 透过率

1959 年, Yamaguchi 和 Yanagida<sup>[1]</sup> 首先提出, 在  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-AlN}$  相图中存在一种尖晶石结构的相。上世纪 70 年代, 美国、日本、法国的研究人员在向氮化铝中掺杂时相继发现了一种新的尖晶石结构物象, 同时 Oyama<sup>[2]</sup> 对氮氧化物的研究兴趣也在逐渐增加。美国马萨诸塞州的陆军材料与力学研究中心进行了主要研究工作。在这一时期, 研究人员完成了  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-AlN}$  平衡相图的绘制, 同时制备出完全致密的半透明 AION 陶瓷材料。美国雷神公司进一步研究制备出了完全透明的 AION 陶瓷材料并且用于透明装甲、红外窗口罩等方面, 随后将这一技术转让给了 Surmet 公司<sup>[3]</sup>。目前 Surmet 公司已经可以生产很大的窗口罩以及包括超半球型和半球形圆顶在内的各种形状的 AION 陶瓷 (图 1)。AION 陶瓷的基本性能参数见表 1。

本文从 AION 的晶体结构和相图出发, 介绍了 AION 陶瓷的制备工艺及应用等方面的研究进展, 并对其面临的技术困难及发展进行了展望。

收稿日期: 2016-11-02

收到修改稿日期: 2016-12-11

基金项目: 国家自然科学基金重大研究计划 (91022035); 中科院战略性先导专项 (XDA03010300; XDB20010300)。

第一作者: 卢 帅 (1991 -), 男, 湖北武汉人, 硕士研究生。E-mail: lushuai@fjirsm.ac.cn。

通讯作者: 周有福 (1973 -), 男, 福建三明人, 研究员。E-mail: yfzhou@fjirsm.ac.cn。

表 1 AION 透明陶瓷的基本性能参数<sup>[4]</sup>  
Table 1 Typical properties of AION optical ceramic<sup>[4]</sup>

Property	Quantitative value	Property	Quantitative value
Grain Size	150 μm ~ 250 μm	Transmission Limits	0.2 μm ~ 0.6 μm
Lattice Constant	7.956 Å ~ 7.936 Å	Poisson's Ration	0.26
Density	3.696 g/cm <sup>3</sup> ~ 3.691 g/cm <sup>3</sup>	Young's Modulus	323.4 GPa
Melting Point	2150°C	Hardness	1800 kg/mm <sup>2</sup> ± 100 kg/mm <sup>2</sup>
Shear Modulus	130.3 GPa	Flexure Strength	300 MPa ~ 700 MPa
Dielectric Properties	9.18	Fracture Toughness	2.0 MPa·m <sup>1/2</sup> ~ 2.4 MPa·m <sup>1/2</sup>



图 1 Surmet 公司 AION 光学陶瓷制品  
Figure 1 Examples of AION optical components produced by Surmet

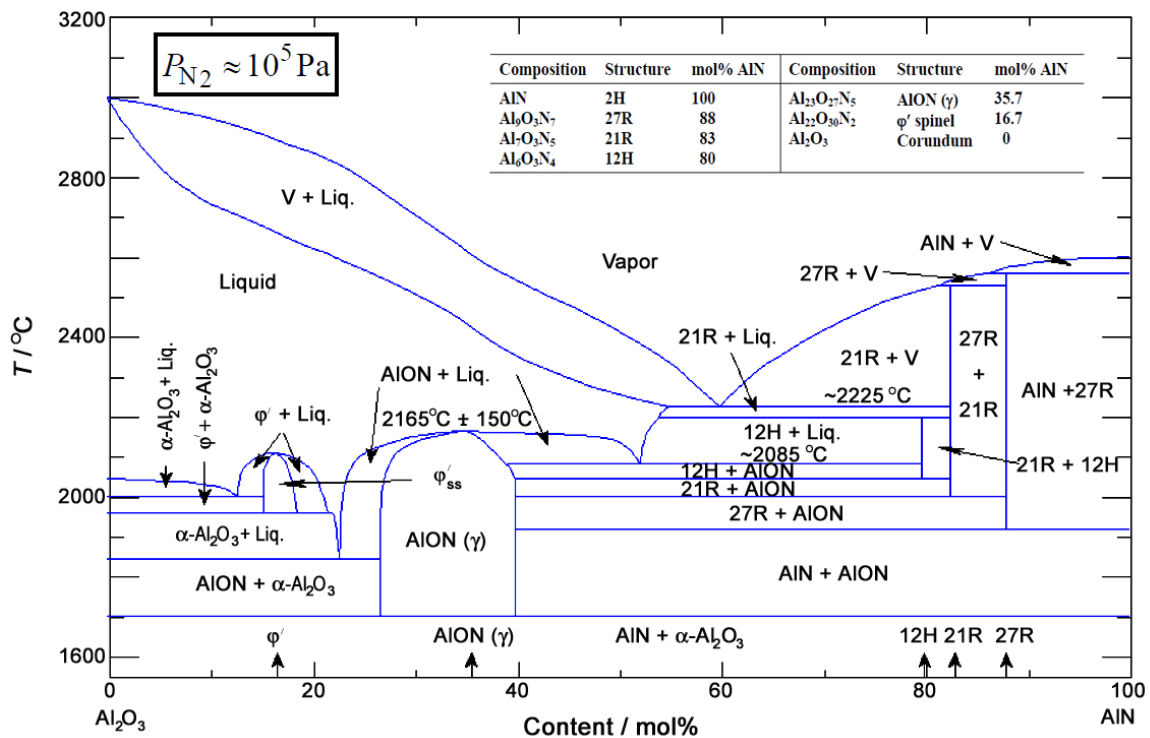


图 2 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-AlN 二元相图  
Figure 2 Phase equilibrium diagram for the pseudo-binary Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-AlN

## 1 $\gamma$ -AION 的相图与晶体结构

AION 是非化学计量比的尖晶石结构，每个晶胞中有 32 个阴离子。早期 Yamaguchi 和 Yanagida 的研究<sup>[1]</sup>发现，三价的氮离子取代二价的氧离子从而形成稳定的尖晶石 AION。通过中子衍射确定 AION 的结构为 Fd3m 型尖晶石结构。在 AION 晶胞中，氧离子和氮离子构成面心立方的骨架，而铝离子则填充在八面体和四面体间隙中，这种结构只有在八面体间隙无序填充的时候才是稳定的。McCauley<sup>[5]</sup> 构建了一个简单的模型来表示非化学计量比的 AION 晶胞离子数和空位的关系：

$$\text{Al}_{(64+x)/3}\square_{(8-x)/3}\text{O}_{(32-x)}\text{N}_x \quad (1)$$

其中  $x$  值代表 AlN 固溶进入  $\text{Al}_2\text{O}_3$  晶格的程度， $\square$  表示阴离子空位。 $x = 8$  时为无缺陷的理想尖晶石结构不稳定存在。 $\gamma$ -ALON 的固溶区为 27 mol% ~ 40 mol% AlN 的区域，对应的  $x$  值为 3.5 ~ 5.8。当  $x = 5$  (AlN 摩尔分数比为 35.7) 时为  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -AlN 二元相图  $\gamma$ -AION 的中心点，此时 AION 的晶胞中只有一个空位存在 (图 2 为  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -AlN 的二元平衡相图)。

表 2 AION 的化学合成反应  
Table 2 Chemical reactions for the synthesis oxynitride phase

Methods	Chemical reaction	Synthesis temperature
(a) Solid state reaction	$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s}) + \text{AlN}(\text{s}) \rightarrow \text{AION}(\text{s})$	$\geq 1923\text{K}$
(b) Carbonization method for $\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s}) + \text{C}(\text{s}) + \text{N}_2 \rightarrow \text{AION}(\text{s}) + \text{CO}$	$\geq 1973\text{K}$
	$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s}) + \text{Al}(\text{l}) + \text{N}_2 \rightarrow \text{AION}(\text{s})$	$\geq 1773\text{K}$
	$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s}) + \text{NH}_3 + \text{H}_2 \rightarrow \text{AION}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}$	$\geq 1923\text{K}$
(c) Self-propagating synthesis	$\text{Al}(\text{l}) + \text{air} \rightarrow \text{AION}(\text{s})$	$\geq 1773\text{K}$
(d) Chemical vapour deposition	$\text{AlCl}_3(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g}) + \text{NH}_3(\text{g}) + \text{N}_2(\text{g}) \rightarrow \text{AION}(\text{s}) + \text{CO}(\text{g}) + \text{N}_2(\text{g}) + \text{HCl}(\text{g})$	$\geq 1173\text{K}$

## 2 AION 透明陶瓷的合成

目前， $\gamma$ -AION 粉末及 AION 陶瓷的合成方法主要有高温固相反应、氧化铝还原氮化、高温自蔓延<sup>[6]</sup>、化学气相沉积<sup>[7]</sup>、溶胶-凝胶<sup>[8]</sup>等方法，研究最多的是高温固相反应法、碳热还原氮化法和直接氮化法，其涉及的反应式和合成温度列于表 2。

### 2.1 高温固相反应法制备 AION 陶瓷

高温固相反应法的最大优点是原料容易获得，使用市售的高纯  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和 AlN 微粉即可直接合成透明 AION 陶瓷，中间无需合成  $\gamma$ -AION 陶瓷粉体，大大降低了烧成成本和工艺复杂性，易于进行规模化生产<sup>[9-12]</sup>。其缺点在于粉体团聚或混合不均匀将会严重影响材料的透光性；同时高纯、超细的 AlN 粉末价格较贵，这将导致制备成本增加。

McCauley 等人<sup>[13]</sup>采用反应烧结法制备出了

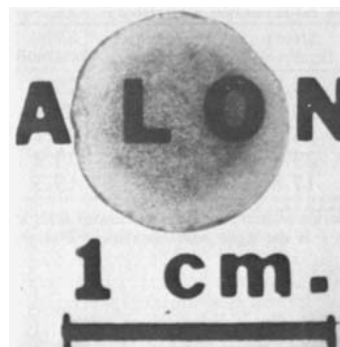


图 3 第一块半透明 AION 陶瓷  
Figure 3 The first translucent AION disc produced by McCauley and Corbin

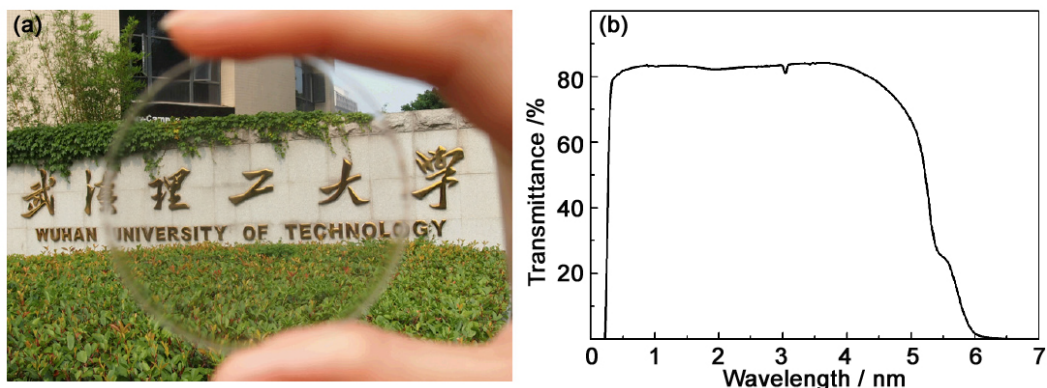


图 4 厚度为 2 mm 的 MgAlON 陶瓷片的 (a) 照片 (陶瓷片离校门约 10 米) 及 (b) 直线透过率曲线  
Figure 4 (a) Photograph and (b) in-line transmission spectra of  $\text{Mg}_{0.27}\text{Al}_{2.58}\text{O}_{3.73}\text{N}_{0.27}$  transparent ceramic with 2 mm thickness. The figure is 10 m behind the ceramic, whereas the camera is placed 0.2 m ahead.

第一块 AION 半透明陶瓷 (图 3)。实验中采用  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  和 AlN 混合粉末, 经湿磨、干燥、等静压后, 在  $1200^\circ\text{C}$ 、103.1 KPa 的流动氮气气氛中处理 24 h 后在  $1800^\circ\text{C} \sim 2140^\circ\text{C}$  烧结, 得到了密度为  $3.63 \text{ g/cm}^3$  的 AION 陶瓷样品。

Patel 等人<sup>[14]</sup>采用液相烧结工艺, 通过两步烧结法成功制备了透明 AION 陶瓷。制备工艺流程为: 将 27 mol% ~ 30 mol% 的  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  与 73 mol% ~ 70 mol% 的 AlN 粉 (平均颗粒度为  $0.1 \mu\text{m} \sim 2 \mu\text{m}$ ) 及添加剂混合均匀后冷等静压成型, 在氮气保护下升温至  $1950^\circ\text{C} \sim 2025^\circ\text{C}$  并保温 10 min ~ 60 min, 使材料体系中形成部分液相以促进烧结, 然后降温  $50^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C}$  后保温 8 h ~ 20 h 以进一步提高材料的致密度和透明度, 最终制备出了透明 AION 陶瓷。

刘学建等人<sup>[15]</sup>以  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  和 AlN 粉体为原料, 经过湿磨、烘干、过筛、压片处理后在 0.1 MPa 氮气气氛下于  $1600^\circ\text{C} \sim 1950^\circ\text{C}$  处理 4 h, 接着采用放电等离子烧结工艺在 0.1 MPa 氮气气氛下于  $1600^\circ\text{C}$  进行高温烧结制备得到了 AION 透明陶瓷。

王皓等人<sup>[16,17]</sup>采用高温固相烧结工艺, 通过两步烧结法成功制备了透明 MgAlON 陶瓷。制备工艺流程为: 以纳米级的  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (68.24 mol%)、MgO (16.38 mol%) 以及 AlN (15.38 mol%) 为原料合成了平均粒径为 450 nm 的 MgAlON 粉体, 紧接着在 200 MPa 下冷等静压, 最后在  $1875^\circ\text{C}$  氮气气氛下常压烧结 24 h。最终得到的透明 MgAlON 陶瓷最大直线透过率达到 84% (图 4)。

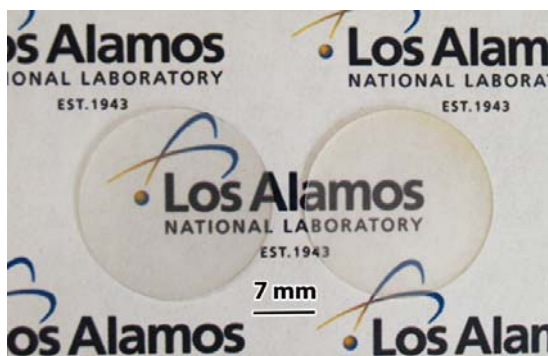


图 5 在  $1900^\circ\text{C}$  氮气气氛烧结 20 h 后得到的 2 mm 厚 AION:Ce<sup>3+</sup> 透明陶瓷  
Figure 5 A photograph of AION:Ce<sup>3+</sup> disks with 2 mm thickness prepared by pressureless sintering in nitrogen at  $1900^\circ\text{C}$  for 20 h.

李喜宝等人<sup>[18]</sup>以  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、AlN 以及  $\text{Y}_2\text{O}_3$  为原料, 通过放电等离子烧结<sup>[19,20]</sup>制备了致密度达到 99.2% 的 AION 透明陶瓷, 并研究了  $\text{Y}_2\text{O}_3$  的含量对烧结的影响。结果表明,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  含量为 0.6 wt% 时能有效减少烧结激活能和提高烧结活性, 并且不会引入 YAG 杂相。

Chen 等人<sup>[21]</sup>以  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、AlN、 $\text{Y}_2\text{O}_3$  以及  $\text{CeO}_2$  为原料烧结出了透明 AION 闪烁体陶瓷, 直线透过率超过 80%。制备工艺流程为: 将  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、AlN、 $\text{Y}_2\text{O}_3$  以及  $\text{CeO}_2$  粉体混合球磨 3 h, 干燥后接着研磨过筛, 在石墨炉中于  $1780^\circ\text{C}$  煅烧 2 h 得到 AION:Ce<sup>3+</sup> 粉体, 经 200 MPa 冷等静压成型, 在  $1900^\circ\text{C}$  氮气气氛下烧结 20 h。图 5 所示为最

终得到的得到 AION:Ce<sup>3+</sup> 透明陶瓷片样品。

## 2.2 碳热还原氮化工艺制备 AION 粉末及 AION 陶瓷

碳热还原氮氧化铝法所制备的 AION 具有粒度小、粉末均匀、纯度高、成本低等优点, 适合工业化生产<sup>[22–24]</sup>; 其缺点是很难控制 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 C 的比例, 导致制得的 AION 不纯, 从而降低材料的光学透过率<sup>[25]</sup>。

Hartnett 等人<sup>[26]</sup>采用碳热还原氮化  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的方法制备了 AION 透明陶瓷。当碳加入量为 5.6 wt% 时, 混合粉末在 1820°C 处理 40 min 后即可得到 AION 含量超过 99% 的高纯 AION 粉末。在这一高纯 AION 粉末中加入 0.08 wt% 的 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 0.02 wt% 的 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 作为烧结助剂, 混合、干燥并成型后, 在氮气气氛下于 1930°C 烧结 24 h, 获得了 99% 理论密度的试样。经抛光处理得到的厚度为 1.45 mm 的试样片在波长为 4  $\mu$ m 处的透光率达到 80%, 在 0.3  $\mu$ m ~ 5  $\mu$ m 波段上的平均透过率大于 50%。

Maguire 等人<sup>[27]</sup>报道了一种碳热还原氮化  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的两步法合成方法。第一步, 混合粉末在 1550°C ~ 1850°C 处理 (最佳工艺为 1620°C 保温 1 h); 第二步, 处理温度为 1750°C ~ 1850°C (最佳工艺为 1750°C 保温 40 min)。将反应得到的 AION 粉末球磨破碎到预定的尺寸 (0.5  $\mu$ m ~ 5  $\mu$ m), 粉末成型后在 1900°C ~ 2140°C 烧结 24 h ~ 48 h 得到透明 AION 陶瓷, 其相对密度达到 99%, 在 0.3  $\mu$ m ~ 5  $\mu$ m 波段上的平均透过率大于 50%。

刘学建等人<sup>[24]</sup>以  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和纳米碳黑为原料, 混合后球磨、烘干、过筛、压片, 而后在 0.1013 MPa 氮气气氛下高温进行反应 4 h, 然后在 0.1 MPa 氮气气氛下于 1750°C 进行放电等离子烧结 (总升温时间 6 min, 保温时间 10 min) 得到 AION 粉体; AION 粉体经过筛后进行素坯成型, 在 0.8 MPa 氮气气氛下 1950°C 保温 6 h 制备出 AION 透明陶瓷材料。

靳喜海等人<sup>[28]</sup>先通过原位聚合法以  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、尿素和甲醛为原料合成核壳结构的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/UFR 纳米聚合物, 然后将 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/UFR 在 800°C 氩气气氛下分解, 研磨、过筛后得到核壳结构的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/C 粉, 接着将 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/C 粉在 1500°C ~ 1600°C 加热 2 h, 继续在 1680°C ~ 1720°C 加热 2 h, 然后球磨 2 h 得到 AION 粉体; 添加 Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 和 La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 作烧结助剂, 在 1920°C ~ 1950°C 氮气气氛下无压烧结 8 h 制得直线透过率超过 80% 的 AION 透明陶瓷。此方法优点是 AION 粉末烧结活性大大提高。图 6 为所获得的陶瓷片及其透过率曲线。

张芳等人<sup>[29]</sup>讨论了烧结助剂 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的浓度对 AION 陶瓷的晶粒尺寸和光学性质的影响以及 AION 陶瓷的晶粒生长动力学机制, 发现通过使用 0.08 wt% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 0.02 wt% La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的混合烧结助剂可以得到光学透过率为 80% 的 AION 透明陶瓷。

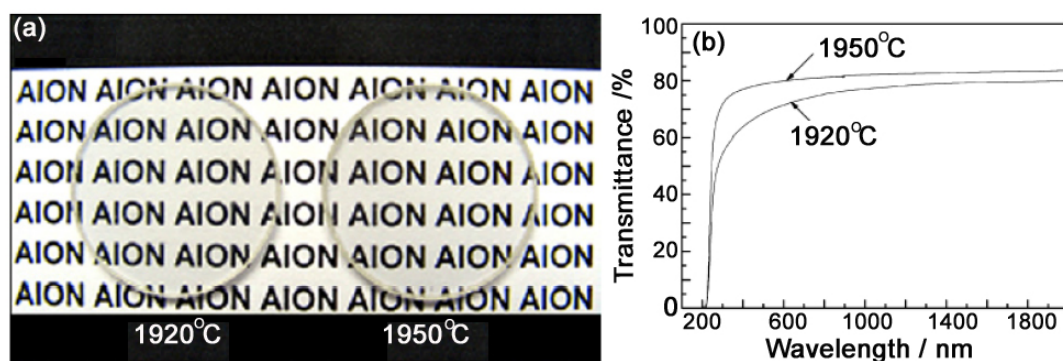


图 6 分别在 1920°C 和 1950°C 烧结的 AION 陶瓷片的 (a) 光学图像和 (b) 直线透过率曲线  
Figure 6 (a) Optical images and (b) in-line transmittance of the transparent AION sintered at 1920°C and 1950°C

齐建起等人<sup>[30]</sup>通过两步碳热还原氮化法合成了 AION 粉体, 发现保温时间不会影响 AION 粉末纯度, 但会影响 AION 粉末的微观结构。在此基础上, 他们提出了一种 AION 粉的固相气相合成机制。

雷景轩等人<sup>[31]</sup>研究了碳源对 AION 粉体及陶瓷制备的影响, 结果表明碳源尺寸及形貌与 AION 粉体的合成温度、粉体形貌及颗粒大小密切相关。研究发现, 采用纳米炭黑可以降低 AION 粉体的合成温度, 在 1730°C 即可合成单相粉体。采用微米碳粉在 1750°C 煅烧 2 h 条件下制备了高纯的 AION 粉体, 进而制备了直线透射率在 80% 左右的透明陶瓷。

单英春等人<sup>[32]</sup>先用碳热还原氮化法合成了纯相 AION 粉体, 接着用两种不同大小的氮化硅球对纯相 AION 进行研磨得到了双峰粒度分布的 AION 粉体, 然后在 1880°C 下常压烧结得到了密度为 99.72% 的 AION 透明陶瓷。相比传统方式, 此方法的保温时间可以减少到 90 min ~ 150 min。

### 2.3 直接氮化法制备 AION 粉末及 AION 陶瓷

碳热还原氮化法虽然所需原料简单、生产成本较低, 但并不适合一步法烧结 AION 陶瓷。这主要是因为其需要雷诺数较大的流动氮气以带走 CO 气体产物, 否则很难反应完全, 而一步法密实坯体难以满足这一条件, 将有大量残留碳固溶进 AION 和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  晶格而影响陶瓷制品透波性能, 而直接氮化法则避免了这个问题<sup>[33-35]</sup>。

蒲季春等人<sup>[36]</sup>以高纯纳米  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  和微米 Al 粉为原料, 先将原料以无水乙醇为介质球磨 8 h, 然后干燥、过筛、干压成型得到陶瓷素坯; 将陶瓷素坯在 1600°C ~ 1750°C 氮气气氛下保温 2 h, 最后经过打磨抛光得到透明 AION 陶瓷。

苏明毅等人<sup>[37]</sup>以微米级  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和 Al 粉为原料, 在 1750°C 氮气气氛下保温 3 h 合成了尺寸为 10  $\mu\text{m}$  ~ 30  $\mu\text{m}$  的 AION 粉体, 其中的 AlN 含量为 27 mol%。经过一些处理之后, 在 1950°C 氮气气氛下经过 12 h 无压烧结后制备了密度为 3.61  $\text{g}/\text{cm}^3$ 、相对密度为 99.2% 的 AION 透明陶瓷。图 7 为烧结得

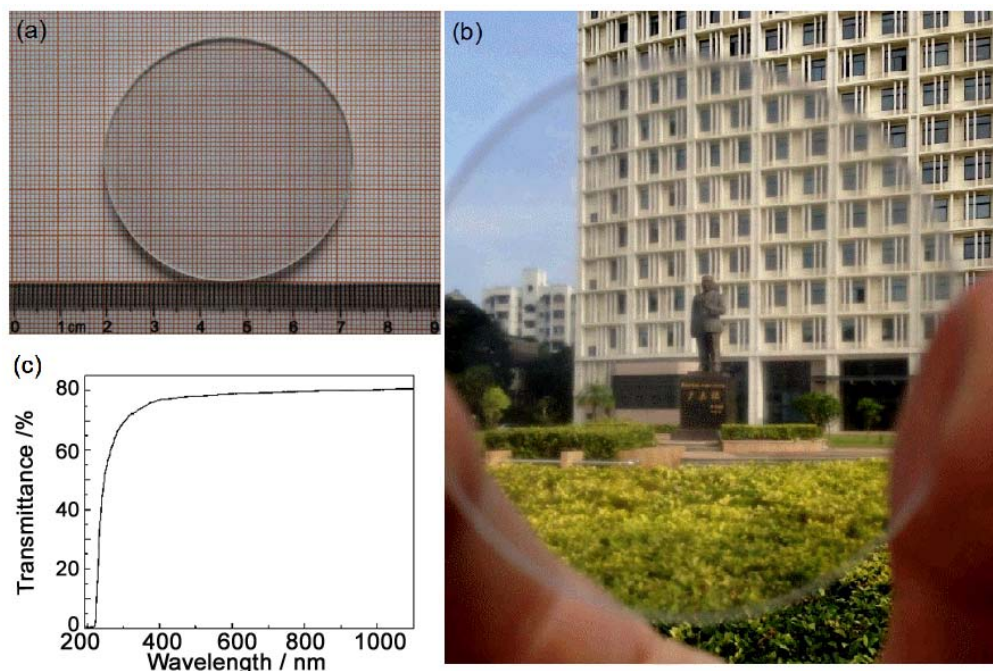


图 7 AION 陶瓷片: (a) 样品直接放在纸上; (b) 样品离雕像约 20 米; (c) 样品的直线透过率曲线  
Figure 7 Photograph of AION transparent ceramic with about 2 mm thickness: (a) the sample was placed on the paper directly; (b) the statue is about 20 m behind the ceramic; (c) the in-line transmission spectra

到的陶瓷片及其透过率曲线。

齐建起等人<sup>[38]</sup>将纳米  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  以不同比例混合, 采用 11 wt% 的微米 Al 粉和 89 wt% 的混合  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉经直接氮化法合成了 AION 粉体, 研究了  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉类型对直接氮化法合成 AION 的影响规律, 发现低  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量原料的煅烧温度要达到 1750°C, 高  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量的煅烧温度要达到 1700°C, 高  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量合成的 AION 粉体粒径分布更窄。

### 3 AION 透明陶瓷的应用

#### 3.1 红外窗口

AION 透明陶瓷表现出优异的光学性能和机械性能, 综合性能突出 (见表 1), 其在紫外、可见光和近红外波段具有良好直线透过率 (超过 80%), 此外还具有良好的光学和机械性能各向同性<sup>[39-43]</sup>, 为目前制备工艺成熟并被广泛应用的红外透明材料。相比较而言, 蓝宝石晶体材料生产成本高, 难后加工; 镁铝尖晶石透明陶瓷具有良好光学性能, 但力学性能不如 AION 透明陶瓷。因而 AION 透明陶瓷是红外窗口的优选材料<sup>[44]</sup>。

#### 3.2 透明装甲

AION 透明陶瓷最大潜在应用市场是透明装甲。AION 透明陶瓷可以用作装甲车、直升飞机的防弹窗口。AION 透明装甲比传统的防弹玻璃薄、轻且更坚固, 不仅可以显著降低装甲整体的重量和装甲厚度, 还可以提高防弹特性<sup>[45]</sup>; 另外 AION 透明陶瓷具有出色的耐磨性、抗划伤性, 风沙、刮蹭等都不会影响它的透明度<sup>[46]</sup>, 与传统防弹玻璃相比具有明显优势。

#### 3.3 发光介质

AION 陶瓷由于拥有宽的能带间隙、低的光子能量以及高温稳定性, 适合用作发光材料基质<sup>[47]</sup>。上转换发光材料在许多领域得到应用, 如全固态紧凑型激光器件、上转换荧光粉、三维立体显示、光纤通讯技术、光信息存储和显示方面等。张芳等人<sup>[48]</sup>发现 AION:Eu<sup>2+</sup> 在 350 nm ~ 410 nm 波段间有高吸收率和高量子效率, 这和 InGaN 的发光很吻合。一些研究也已经分别在 AION:Er<sup>3+</sup>、AION:Yb<sup>3+</sup>、AION:Tm<sup>3+</sup> 等体系中发现了红、绿、蓝荧光粉<sup>[49]</sup>。苏明毅等人<sup>[50]</sup>发现, 随着 Yb<sup>3+</sup> 浓度增加, 在 AION:Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> 发光透明陶瓷中观察到了 515 nm ~ 570 nm (绿光) 和 633 nm ~ 706 nm (红光) 上转换发光带, 分别对应 Er<sup>3+</sup> 离子的  $^4\text{S}_{3/2}/^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  和  $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  跃迁, 而在单掺 Er<sup>3+</sup> 的粉体中则观察不到上转换发光; 随着 Yb<sup>3+</sup> 浓度的增加, 上转换发光越来越强, 说明 Yb<sup>3+</sup> 起敏化作用。

#### 3.4 其他用途

AION 综合性能优异, 还被广泛用在很多其他领域<sup>[51]</sup>。由于 AION 拥有高硬度和耐久度的优点, 它适合在超市和其他零售商店的 POS 扫描器中使用<sup>[52]</sup>。因为具有突出的抗化学腐蚀特性, AION 还可以用于半导体生产设备, 器件包括等离子体输送管、晶片载体、工艺外壳等。AION 不仅是蓝宝石的低成本替代品, 也是抗腐蚀石英的替代品, 虽然 AION 的购置成本可能比石英高, 但由于它在腐蚀环境具有更长的使用年限, 因此平均成本相对更低。

## 4 展 望

AION 透明陶瓷具有优异的光学特性和机械性能, 使其不仅在军事领域有重要作用, 而且在商

业领域内也有广阔的市场前景, 这从根本上推动了 AlON 透明陶瓷的研究<sup>[53-56]</sup>。中国国内研究水平和市场开发和国外存在较大的差距, 应该下大气力进行整个制备工艺的改进和提高, 特别是加大对复杂形状制品的研制, 探索出成熟稳定的制备工艺, 争取早日实现产业化。

烧结大尺寸复杂形状 AlON 陶瓷制品首选无压烧结法。但无压烧结对 AlON 粉末有严格的要求, 包括颗粒尺寸小、纯度高、近球形、烧结活性高等。目前合成 AlON 的主流方法为碳热还原氮化法和铝热还原氮化法。相比碳热还原氮化法, 直接氮化法不会有残留碳固溶进入 AlON 粉末, 但直接氮化法的反应机理仍待深入研究, 制备工艺仍待优化。

达到实用化水平的大尺寸复杂形状 AlON 透明陶瓷的研制, 在密堆成型、均匀致密化烧结等不同工序都需要更深入的系统研究, 实现关键技术突破与工艺优化。

AlON 陶瓷烧结温度相对较高, 烧结助剂可以起到提高扩散速率, 消除气孔等作用<sup>[57]</sup>。现常用烧结助剂有 MgO、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等。寻找更好烧结助剂, 促进致密化, 进而获得更好透光性能也是未来 AlON 透明陶瓷研究方向之一。

## 参考文献

- [1] YAMAGUCHI G, YANAGIDA H. Study on the reductive spinel: a new spinel formula AlN-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> instead of the previous one Al<sub>3</sub>O<sub>4</sub> [J]. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 1959, 32 (11): 1264-1265.
- [2] OYAMA Y. Solid solution in the ternary system, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-AlN-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [J]. Japanese Journal of Applied Physics, 1972, 11 (5): 760-761.
- [3] MCCAULEY JW, PATEL P, CHEN M, et al. AlON: a brief history of its emergence and evolution [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2009, 29 (2): 223-236.
- [4] WARNER CT, HARTNETT TM, FISHER D, et al. Characterization of AlON (TM) optical ceramic [J]. SPIE, 2005, 5786: 95-111.
- [5] MCCAULEY JW. A simple mode for aluminum oxynitride spinel [J]. Journey of the American Society 1978, 61 (7-8): 372-373.
- [6] LEE JR, LEE I, CHUNG HS, et al. Self-propagating high-temperature synthesis for aluminum oxynitride (AlON) [J]. Materials Science Forum, 2006, 510-511: 662-665.
- [7] ASPAR B, ARMAS B, COMBESCURE C, et al. Organometallic chemical vapour deposition in the Al-O-N system [J]. Journal of the European Ceramic Society, 1991, 8 (4): 251-256.
- [8] KIKKAWA S, HATTA N, TAKEDA T. Preparation of aluminum oxynitride by nitridation of a precursor derived from aluminum-glycine gel and the effects of the presence of europium[J]. Journey of the American Ceramics Society, 2008, 91(3): 924-928.
- [9] 袁贤阳, 张芳, 刘学建, 等. 反应烧结制备 AlON 透明陶瓷[J]. 无机材料学报, 2011, 26 (5): 499-502.
- [10] 孟志民.  $\gamma$ -AlON 透明陶瓷粉末制备及其密实化研究[D]. 武汉: 武汉理工大学硕士学位论文, 2008.
- [11] 齐建起, 周纪承, 庞微, 等. 固相反应法制备 ALON 陶瓷粉体的研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2007, (S1): 88-91.
- [12] 魏春城. 尖晶石型 AlON 透明陶瓷的制备与表征[D]. 淄博: 山东理工大学硕士学位论文, 2008.
- [13] MCCAULEY JW, CORBIN ND. Phase relations and reaction sintering of transparent cubic aluminum oxynitride spinel [J]. Journey of the American Society, 1979, 62 (9-10): 476-479.
- [14] PATEL PJ, GILDER G, MCCAULEY JW. Transient liquid phase reactive sintering of aluminum oxynitride; 美国, US7045091 B1 [P]. 2006-05-16.
- [15] 刘学建, 李会力, 王士维, 等. 高温固相反应工艺制备 AlON 粉体[J]. 无机材料学报, 2009, 24 (6): 1159-1162.
- [16] LIU X, WANG H, TU B, et al. Highly transparent Mg<sub>0.27</sub>Al<sub>2.58</sub>O<sub>3.73</sub>N<sub>0.27</sub> ceramic prepared by pressureless sintering [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2014, 97 (1): 63-66.
- [17] 孟志民, 王皓, 王为民, 等. 含名义组成 40% AlN- $\gamma$ -AlON 透明陶瓷的制备[J]. 武汉理工大学学报,



- 2010, 32 (2): 1–3.
- [18] LI XB, LU JS, FENG ZJ. Microstructural characteristics and oxidation behavior of  $Y_2O_3$ -doped  $\gamma$ -AlON [J]. *Journal of Materials Science*, 2015, 50 (21): 7097–7103.
- [19] 魏巍, 傅正义, 王皓, 等. 放电等离子烧结氮氧化铝透明陶瓷的研究[J]. *武汉理工大学学报*, 2009, 31 (15): 13–14.
- [20] 戴英, 裴新美. 放电等离子烧结制备 AlON 陶瓷[J]. *佛山陶瓷*, 2003, (8): 21–22.
- [21] CHEN CF, YANG P, KING G, et al. Processing of transparent polycrystalline AlON:Ce<sup>3+</sup> scintillators [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2016, 99 (2): 424–430.
- [22] 李亚伟, 李楠, 袁润章. 添加 MgO 对碳热还原法合成尖晶石型氮氧化铝粉末的影响[J]. *硅酸盐学报*, 1997, 25 (6): 669–674.
- [23] 张芳, 王士维, 张昭, 袁贤阳. AlON 粉体制备及透明陶瓷的烧结[J]. *稀有金属材料与工程*, 2009, 38 (A02): 403–404.
- [24] 刘学建, 袁贤阳, 张芳, 等. 碳热还原氮化工艺制备 AlON 透明陶瓷[J]. *无机材料学报*, 2010, 25 (7): 678–682.
- [25] 雷景轩, 邓莲芸, 施鹰, 等. 透明 AlON 陶瓷的研究进展 [C] // 中国空间科学学会空间材料专业委员会. 2009 学术交流会论文集, 2009.
- [26] HARTNETT TM, GENTILMEN RL, MAGUIRE EA. Aluminum oxynitride having improved optical characteristics and method of manufacture; 美国, US 448130 [P]. 1984–11–06
- [27] MAGUIRE EA, HARTNETT TM, GENTILMAN RL. Method of producing aluminum oxynitride having improved optical characteristics; 美国, US4686070 [P]. 1987–08–11
- [28] JIN X, GAO L, SUN J, et al. Highly transparent AlON pressurelessly sintered from powder synthesized by a novel carbothermal nitridation method [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2012, 95 (9): 2801–2807.
- [29] WANG J, ZHANG F, CHEN F, et al. Effect of  $Y_2O_3$  and  $La_2O_3$  on the sinterability of  $\gamma$ -AlON transparent ceramics [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2015, 35 (1): 23–28.
- [30] XIE X, WANG Y, QI J, et al. Gas-phase and solid-state simultaneous mechanism for two-step carbothermal AlON formation [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2015, 98 (6): 1965–1973.
- [31] 雷景轩, 施鹰, 谢建军, 等. 碳源对 AlON 粉体合成及其透明陶瓷制备的影响 [J]. *材料工程*, 2015, 43 (8): 37–42..
- [32] SHAN Y, XU J, WANG G, et al. A fast pressureless sintering method for transparent AlON ceramics by using a bimodal particle size distribution powder [J]. *Ceramics International*, 2015, 41 (3): 3992–3998.
- [33] 裴新美. AlON 陶瓷的制备及性能[J]. *武汉理工大学学报*, 2001, (7): 8–10.
- [34] PRANDA, P, PRANDOVA K, HLAVACEK V. Particle size and reactivity of aluminum powders [J]. *Combustion Science and Technology*, 2000, 156 (1): 81–96.
- [35] 王跃忠, 卢铁城, 喻寅, 等. 铝热还原法合成 AlON 粉体及其热力学分析 [J]. *稀有金属材料与工程*, 2009, 38 (S2): 48–51.
- [36] 蒲季春, 齐建起. 铝热还原氮化法一步烧结制备 AlON 陶瓷研究 [J]. *四川大学学报*, 2015, 52 (5): 1101–1106.
- [37] SU M, ZHOU Y, WANG K, et al. Highly transparent AlON sintered from powder synthesized by direct nitridation [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2015, 35 (4): 1173–1178.
- [38] QI J, WANG Y, XIE X. Effects of  $Al_2O_3$  phase composition on AlON powder synthesis via aluminothermic reduction and nitridation [J]. *International Journal of Materials Research*, 2014, 105 (4): 409–412.
- [39] 田庭燕, 杜洪兵, 孙峰, 等. 透明 AlON 陶瓷研究现状及应用[J]. *陶瓷*, 2008, (12): 20–23.
- [40] PALIWAL B, RAMESH KT, MCCAULEY JW. Direct observation of the dynamic compressive failure of a transparent polycrystalline ceramic (AlON) [J]. *Journey of the American Ceramics Society*, 2006, 89 (7): 2128–2133.
- [41] THORNHILL TF, VOGLER TJ, REINHART WD, et al. Polycrystalline aluminum oxynitride hughoniot and optical properties [J]. *AIP Conference Proceedings*, 2006, 845: 143–146.

- [42] DANDEKAR AP, VAUGHAN BAM, PROUD WG. Shear strength of aluminum oxynitride [J]. AIP Conference Proceedings, 2007, 955: 505–508.
- [43] PALIWAL B, RAMESH KT, MCCAULEY JW, et al. Dynamic compressive failure of AION under controlled planar confinement [J]. Journey of the American Ceramics Society, 2008, 91 (11): 3619–3629.
- [44] LIU XJ, CHEN F, ZHANG F, et al. Hard transparent AION ceramic for visible/IR windows [J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2013, 39: 38–43.
- [45] ALEXANDER CS, REINHART WD, THORNHILL TF, et al. Armor options: a comparison of the dynamic response of materials in the aluminum oxide-aluminum nitride family [J]. Journal of Applied Ceramic Technology, 2010, 7 (5): 587–594.
- [46] CLAYTON JD. A nonlinear thermomechanical model of spinel ceramics applied to aluminum oxynitride (AION) [J]. Journal of Applied Mechanics, 2011, 78 (1): 1–11.
- [47] 潘磊, 卢铁城, 苏锐, 等.  $\gamma$ -AION 晶体电子结构和光学性质研究[J]. 物理学报, 2012, 61 (2): 027101.
- [48] ZHANG F, YUAN XY, WANG SW, et al. Preparation and luminescence properties of  $\text{Eu}^{3+}$  doped  $\gamma$ -aluminum oxynitride transparent ceramics [J]. Journal of Luminescence, 2013, 133: 200–202.
- [49] ZHANG F, AN L, LIU X, et al. Upconversion luminescence in  $\gamma$ -AION: $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$  ceramic phosphors [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2009, 92 (8): 1888–1890.
- [50] SU M, ZHOU Y, WANG K, et al. Effect of  $\text{Yb}^{3+}$  concentration on the upconversion luminescence of AION:  $\text{Er}^{3+}$  phosphors [J]. Journal of Rare Earths, 2015, 33 (3): 227–230.
- [51] BODHAK S, BALLA VK, BOSE S, et al. In vitro biological and tribological properties of transparent magnesium aluminate (Spinel) and aluminum oxynitride (ALON (R)) [J]. Journal of Material Science: Material in Medicine, 2011, 22 (6): 1511–1519.
- [52] WAHL JM, HARTNETT TM, GOLDMAN LM, et al. Recent advances in AION<sup>TM</sup> optical ceramic [J]. SPIE, 2005, 95 (111): 5786–5789.
- [53] MILLER L, KAPLAN WD. Water-based methods for producing high green density and transparent aluminum oxynitride (AION); 美国, US20110053760A1 [P]. 2008–10–02.
- [54] LEE JH, KIM JH, HAN BH, et al. Method for preparing polycrystalline aluminum oxynitride having enhanced transparency; 美国, US201300337993 A1 [P]. 2013–12–19.
- [55] 魏巍. 烧结助剂对无压烧结制备  $\gamma$ -AION 透明陶瓷的影响研究[D]. 武汉: 武汉理工大学硕士学位论文, 2010.
- [56] HARTNETT TM, WAHL JM. Method of making aluminum oxynitride; 美国, US8211356B1 [P]. 2012–07–03.
- [57] 卢铁城, 齐建起, 周纪承, 等. AION 粉体合成及其透明陶瓷制备研究[J]. 功能材料信息, 2007, (5): 10–11.

※ ※

## Progress and Prospect of Transparent AION Ceramics

LU Shuai<sup>1,2</sup>, ZHOU You-Fu<sup>1</sup>, SU Ming-Yi<sup>1</sup>, WANG Guang-Qiang<sup>3</sup>, MENG Zhao<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Fujian Institute of Research on the Structure of Matter, Chinese Academy of Science, Fuzhou 35002, China

<sup>2</sup> University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China

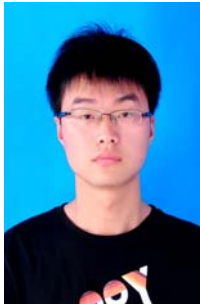
<sup>3</sup> Shandong Leibao Zirconium Sci & Tech Co., Ltd, Zibo 255300, China

**Abstract:** Aluminum oxynitride (AION) transparent ceramics possess the characteristics of high strength, high hardness, good corrosion resistance, excellent thermal shock resistance etc. Furthermore, AION is optically transparent ( $\geq 80\%$ ) over the region from violet to near-infrared

wavelength. Combined with good mechanical properties, AION can be applied in various military and civilian fields. Based on the crystal structure, phase diagram, and research status at home and abroad of AION transparent ceramics, the corresponding research progress of powder synthesis route, preparation and application of AION ceramics are introduced in this paper. In addition, the present technical difficulty is proposed, and the R & D direction is prospected.

**Key words:** Aluminum oxynitride (ALON); Transparent ceramics; Transmittance

※ ※



第一作者卢帅，男，1991 年出生，湖北武汉人，本科就读于武汉科技大学，现为中国科学院福建物质结构研究所硕士研究生，研究方向为 AION 透明陶瓷制备与功能化。



通讯作者周有福，男，1973 年生，福建三明人，现任中国科学院福建物质结构研究所研究员，博士生导师，中国科学院“百人计划”入选者。主要从事先进陶瓷材料及其核能、透波器件的研究开发。发表 SCI 论文近 80 篇，获授权发明专利近 10 项，兼任中国硅酸盐学会特种陶瓷分会理事、国家自然科学基金/博士后科学基金评委、国际会议组委会会员。