

DOI: 10.12086/oe.2022.210354

## 成型工艺对氮氧化铝微观结构和性能的影响

李海龙<sup>1,2</sup>, 闵攀<sup>1</sup>, 冯钊<sup>1</sup>, 鲜浩<sup>1\*</sup>,  
刘红<sup>1\*</sup>, 方敬忠<sup>1</sup>

<sup>1</sup>中国科学院光电技术研究所, 四川 成都 610209;

<sup>2</sup>中国科学院大学, 北京 100049

**摘要:** 氮氧化铝 (AION) 透明陶瓷具有优异的光学、热学和机械性能, 可广泛应用于光电窗口、整流罩、透明装甲等领域。成型高致密度、结构均匀的素坯是制备氮氧化铝透明陶瓷的关键技术环节。但是纳米粉体比表面积大, 易产生非均匀团聚, 导致成型坯体致密度差。为了提高素坯密度和均匀性, 本文首先通过优化喷雾造粒工艺实现纳米粉体微球化, 获得直径大于 10  $\mu\text{m}$ 、具有良好流动性的致密球形颗粒。然后分析成型压力对素坯的密度、微观结构、平均孔径及陶瓷性能的影响, 得到相对密度 58.8% 的素坯, 烧结陶瓷片在 200 nm 处直线透过率达到 83%(厚度 2 mm)。最后采用冷等静压成型/常压烧结技术制备出  $\Phi 170$  mm 平板和  $\Phi 110$  mm 球罩样件。

**关键词:** AION 透明陶瓷; 喷雾造粒; 冷等静压; 常压烧结; 光学性能

**中图分类号:** TQ174.758.23

**文献标志码:** A



李海龙, 闵攀, 冯钊, 等. 成型工艺对氮氧化铝微观结构和性能的影响 [J]. 光电工程, 2022, 49(6): 210354

Li H L, Min P, Feng Z, et al. Effect of forming process on microstructures and properties of aluminum oxynitride[J]. *Opto-Electron Eng*, 2022, 49(6): 210354

## Effect of forming process on microstructures and properties of aluminum oxynitride

Li Hailong<sup>1,2</sup>, Min Pan<sup>1</sup>, Feng Zhao<sup>1</sup>, Xian Hao<sup>1\*</sup>, Liu Hong<sup>1\*</sup>, Fang Jingzhong<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Institute of Optics and Electronics, Chinese Academy of Sciences, Chengdu, Sichuan 610209, China;

<sup>2</sup>University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

**Abstract:** AION transparent ceramic is a new structure-function integration optical material with excellent optical, thermal, and mechanical properties, which can be widely used in missile domes, and transparent armors and other fields. The preparation of green body with high density and homogeneous microstructure is the key technical procedure for fabricating AION transparent ceramic. However, nanopowders possess high specific surface area and are easy to form non-uniform agglomeration, resulting in poor density of formed green body. In order to improve density and homogeneity of green body, micro-spheroidization of nanopowders and dense spherical particles with a diameter greater than 10  $\mu\text{m}$  and good fluidity were obtained by optimizing the spray granulation process. The effect of cold isostatic pressing pressure on density, microstructure, average pore diameter of green

收稿日期: 2021-11-09; 收到修改稿日期: 2022-01-06

\*通信作者: 鲜浩, xianhao@ioe.ac.cn; 刘红, liuh@ioe.ac.cn。

版权所有©2022 中国科学院光电技术研究所

bodies, and optical transmittance of sintered ceramics were intensively investigated. Green bodies with relative density of 58.8% were obtained. The in-line transmittance of sintered ceramics reached 83% at 2000 nm (thickness 2 mm). AION transparent ceramics with diameter of  $\Phi 170$  mm plate and  $\Phi 110$  mm dome were obtained by cold isostatic pressing and pressureless sintering.

**Keywords:** AION transparent ceramic; spray granulation; cold isostatic pressing; pressureless sintering; optical properties

## 1 引言

氮氧化铝 (AION) 透明陶瓷是近几十年发展起来的一种新型窗口材料, 它具有光学各向同性, 在工作波段 (0.4  $\mu\text{m}$ ~4.4  $\mu\text{m}$ ) 内拥有较高的光学透过率 (>80%), 兼具优异的力学性能, 强度和硬度分别可达 600 MPa 和 1.85 GPa, 与蓝宝石相近。同时, AION 透明陶瓷还具有良好的耐高温性 (熔点 2142  $^{\circ}\text{C}$ ) 和抗热震性<sup>[1-11]</sup>。目前, 美国 Surmet 公司在 AION 透明陶瓷研制方面处于领先水平, 可制备米级口径的 AION 透明陶瓷产品。其研制的 AION 透明陶瓷产品被应用于透明装甲、光电吊舱窗口、红外对抗系统窗口、多模导引头罩等领域<sup>[12-14]</sup>。

受限于制造成本, 目前 AION 透明陶瓷还不能大规模替代现有玻璃材料。国内外普遍采用热等静压烧结方法制备高透明的 AION 透明陶瓷部件<sup>[14-16]</sup>。热等静压烧结虽然烧结驱动力强, 容易实现高透明 AION 透明陶瓷烧结, 但热等静压设备及其使用、维护成本极高, 是推高 AION 透明陶瓷成本的重要因素。常压烧结是实现 AION 低成本制备的有效方法, 但常压烧结驱动力弱, 制备高透明 AION 透明陶瓷难度更大, 对 AION 粉体、成型与烧结等制备环节均提出了更高的要求。

为获得不同尺寸、不同构型的 AION 透明陶瓷件, 需要对 AION 粉体进行成型。一方面要求成型的素坯致密均匀, 方便高致密化烧结; 另一方面需要成型素坯尺寸更大、结构更复杂、尺寸精度更高 (后续加工余量更少)。实现陶瓷素坯的致密均匀成型是制备高透过性能 AION 透明陶瓷首先需要突破的重点。

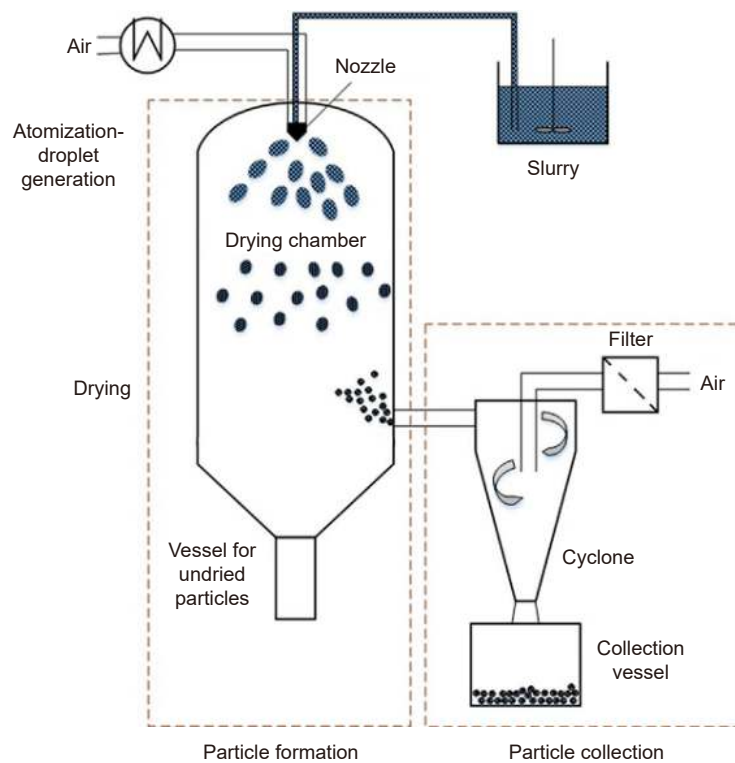
冷等静压成型是常用的 AION 透明陶瓷素坯成型方法, 美国 Surmet 公司采用冷等静压方法成型出米级尺寸的 AION 陶瓷素坯, 实现 AION 素坯的批量化成型, 由于军事应用背景和技术保密原因, Surmet 公司并未公布相关技术细节。AION 陶瓷原料粉粒径通常在 500 nm 以下, 粉体比表面积较大, 易产生不规

则的非均匀团聚, 团聚体中存在大量的孔隙。直接将纳米 AION 粉进行冷等静压成型时, 由于纳米粉体比表面积大, 粉体颗粒之间的摩擦力大, 导致粉体流动性差, 团聚体中颗粒不易流动重排, 使在团聚体内的气体不能顺利排出, 形成残留大气孔。

根据陶瓷烧结理论可知, 当陶瓷素坯中气孔尺寸增大, 气孔周围的颗粒配位数增多, 超过临界值后, 气孔在烧结过程中呈热力学稳定状态, 无法被消除, 进而影响 AION 素坯的致密烧结能力<sup>[17]</sup>。因此要想获得适合高致密烧结的 AION 素坯, 须保证素坯内部气孔尺寸小、气孔尺寸分布均匀, 表现在微观结构上就是素坯致密均匀。

为解决纳米 AION 粉体的非均匀团聚问题, 可对 AION 原料粉进行造粒处理, 将纳米级 AION 原料粉加工成均匀、致密、流动性好、具有一定塑性的球形颗粒, 然后将 AION 粉体颗粒进行冷等静压成型制得 AION 素坯, 而喷雾造粒是实现纳米粉微球化的有效方法。喷雾造粒方法原理示意图如图 1 所示, 该方法是将高纯高活性的陶瓷粉料与分散介质、粘接剂以及分散剂等物质混合制成具有一定流动性的均匀陶瓷浆料。接着将陶瓷浆料喷入造粒塔, 雾化为球形微液滴, 在塔内热气流作用下使液滴内溶剂蒸发, 纳米粉料聚集, 得到特定粒径分布、流动性良好的球形颗粒。最后通过等静压将球形颗粒压制成一定形状的素坯。但目前在 AION 透明陶瓷粉体喷雾造粒结合冷等静压成型技术的研究方向鲜有报道。

本文以实验室自制的 AION 粉为原料, 采用喷雾造粒结合冷等静压方法成型出 AION 素坯, 最终通过常压烧结制备出 AION 透明陶瓷。重点研究探讨了成型工艺参数对 AION 微观结构和性能的影响规律, 指导 AION 素坯的致密均匀成型, 实现了不同尺寸不同结构的 AION 素坯成型, 制备出  $\Phi 100$  mm 量级透明化 AION 透明陶瓷样件, 以推进 AION 透明陶瓷的在光学窗口方面的应用。

图 1 喷雾造粒原理示意图<sup>[18]</sup>Fig. 1 Schematic diagram of spray granulation<sup>[18]</sup>

## 2 实验

### 2.1 样品制备

实验所用的 AION 粉为实验室自主制备而成, 将  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉 (生产厂商: 上海水田, 平均粒径: 150 nm, 纯度: 99.99%) 和 AlN 粉 (生产厂商: 上海水田, 平均粒径: 3  $\mu\text{m}$ , 纯度: 99.9%) 均匀混合后在 1680  $^\circ\text{C}$  下发生固相反应即可得到 AION 纯相粉体。以无水乙醇为球磨介质, 将制得的 AION 粉体与 0.5 wt% 的  $\text{Y}_2\text{O}_3$  烧结助剂在全方位行星磨机中球磨 24 h, 在烘箱中 60  $^\circ\text{C}$  下烘干。将球磨混合粉与 0.5 wt% 的聚乙烯醇缩丁醛 (PVB) 再次在乙醇中球磨 6 h 得到均匀的 AION 混合粉浆料, 把浆料输入至闭路循环喷雾造粒机中进行喷雾造粒, 经干压成型、冷等静压、排胶得到 AION 素坯, 在氮气气氛中将素坯在 1950  $^\circ\text{C}$  下烧结 10 h, 双面抛光得到 AION 透明陶瓷样品, 厚度 2 mm。

### 2.2 测试与表征

采用荷兰飞纳公司 Phenom XL 型钨灯丝扫描电镜 (SEM, scanning electron microscopy) 观察粉体、素坯的微观结构。采用英国马尔文激光粒度仪

(MS3000) 测试粉体平均粒径和粒径分布。采用中国丹东方圆公司的 DX-2700 型 X 射线衍射仪 (X-Ray diffraction, XRD) 分析粉体样品的物相, 测试条件: Cu-K $\alpha$  射线,  $\lambda=0.15406$  nm,  $2\theta$  角扫描范围为  $10^\circ\sim 80^\circ$ , 扫描速率为  $2^\circ/\text{min}$ 。采用阿基米德排水法测试陶瓷密度, 将陶瓷样品用蒸馏水和酒精清洗干净, 烘干, 称重, 得到干重  $m_{\text{干}}$ , 然后再将陶瓷样品浸入水中, 保证样品表面无气泡, 充分润湿, 得到浮重  $m_{\text{浮}}$ , 室温下水密度  $\rho_{\text{水}}$  为  $0.997$   $\text{g}/\text{cm}^3$ , 根据上述测得的数据可计算陶瓷的体积密度:

$$\rho = \frac{m_{\text{干}}\rho_{\text{水}}}{m_{\text{干}} - m_{\text{浮}}} \quad (1)$$

采用煤油浸润法测试坯体的体积密度。将成型好的坯体称重, 质量为  $m_1$ 。把坯体浸入煤油中, 整体置于真空环境下去除坯体内部气体, 使煤油充分浸润坯体。取出坯体, 用煤油润湿后的无尘布擦去坯体表面多余的煤油, 称重, 质量为  $m_2$ 。粉体的密度取陶瓷理论密度  $\rho_1$  ( $3.688$   $\text{g}/\text{cm}^3$ ), 煤油密度  $\rho_2$  ( $0.8$   $\text{g}/\text{cm}^3$ ), 可计算坯体的体积密度:

$$\rho = \frac{m_1}{m_1/\rho_1 + m_2/\rho_2} \quad (2)$$

采用全自动物理吸附仪 (Micromeritic ASAP2020) 测试 AION 素坯的等温吸附-脱附曲线, 孔径分布采用 BJH (Barrett-Joiner-Halenda) 模型计算得出。采用分光光度计测量 AION 透明陶瓷透过率。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 AION 粉体

基于实验室低温快速合成工艺煅烧得到纯相 AION 粉, 将煅烧后的 AION 粉经研磨过筛后, 进一步球磨得到超细的 AION 粉体, 粉体的微观形貌图、粒径分布、物相组成如图 2 所示。从图 2(a) 中可以看出, 研磨后得到的 AION 粉体粒径减小至纳米级, 颗粒尺寸分布均匀, 粉体分散性良好。图 2(b) 是研磨后 AION 粉体的粒径分布图, 研磨后的 AION 粉体平均粒径 ( $D_{50}$ ) 为 320 nm, 粒径集中分布在 100 nm~800 nm 之间, 呈单峰分布, 粒径分布结果进一步说明制得的 AION 粉体粒径小、分布集中且均匀、具有良好的分散性。图 2(c) 为研磨后 AION 粉体的 XRD 谱图, 图中没有明显的杂峰, 说明研磨后的粉体仍是纯相 AION 粉, 同时表明本实验在较低温度下短时间内实现氮化铝和氧化铝的完全反应, 得到的 AION 粉体没

有“夹生”现象。综上所述, 在 1680 °C 下保温 20 min 得到的 AION 粉经球磨后, 得到了纯相、粉体粒径小、分布集中且均匀、具有良好分散性的高纯、高烧结活性 AION 粉体。

#### 3.2 AION 粉体喷雾造粒与成型

图 3 是不同固相含量浆料经喷雾造粒得到的粉体形貌 SEM 图。从图中可以看出, 纳米级 AION 粉体经过喷雾造粒后均匀团聚成近球形颗粒, 成型时 AION 粉体颗粒的流动性、填充均匀性得到明显改善, 喷雾造粒制得的 AION 粉体颗粒粒径在 1  $\mu\text{m}$ ~30  $\mu\text{m}$  左右。为了研究喷雾造粒浆料中 AION 粉固相含量对喷雾造粒后 AION 粉体颗粒性能的影响, 对比分析了不同固相含量浆料对 AION 粉体颗粒形貌和粒径的影响。当浆料固相含量为 30 wt% 时, 得到的造粒粉中 10  $\mu\text{m}$  以下的小球居多, 有少量 10  $\mu\text{m}$  以上的大颗粒。相对于小颗粒, 大颗粒球形度较差, 大多呈甜甜圈状, 中空且部分区域向中间塌陷。当浆料固相含量为 40 wt% 时, 得到的造粒粉中 10  $\mu\text{m}$  以上大颗粒增多, 颗粒的球形度有所改善, 只有少量大颗粒存在中空塌陷问题。当固相含量为 50 wt% 时, 得到造粒粉颗粒粒径进一步增大, 以直径大于 10  $\mu\text{m}$  的颗粒为主, 只有

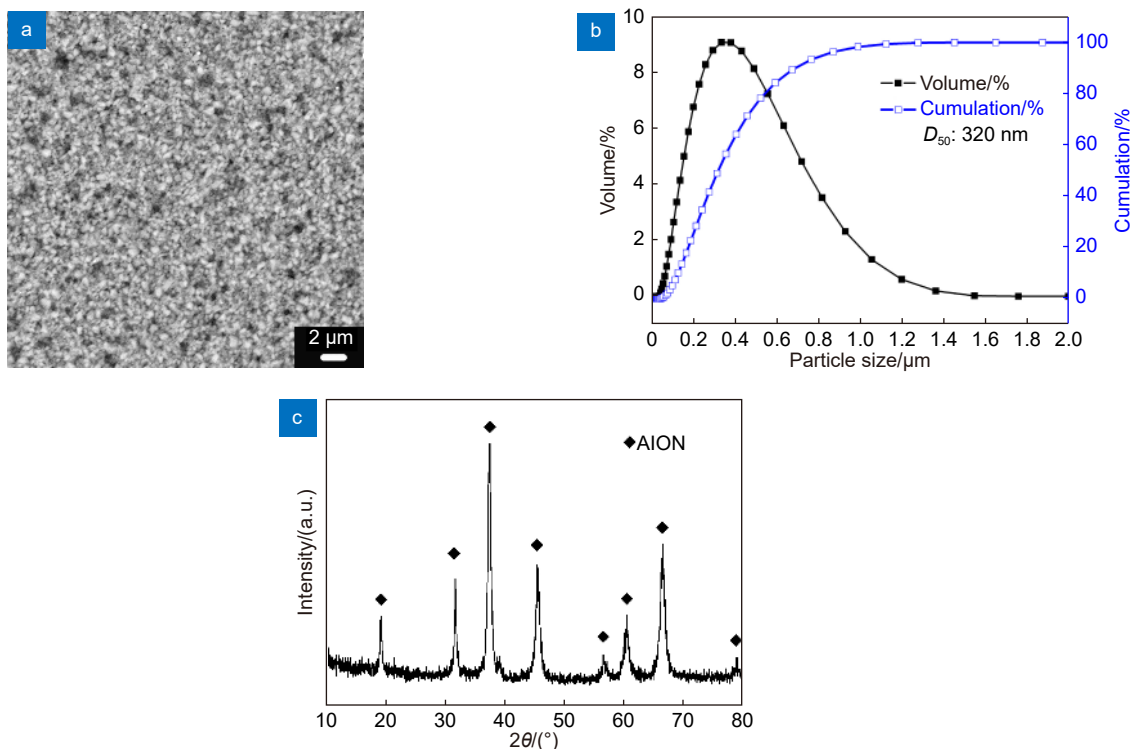


图 2 研磨后的 AION 粉体 SEM、XRD 以及粒径分布结果

Fig. 2 SEM, XRD and particle size distribution results of AION powder after ball milling

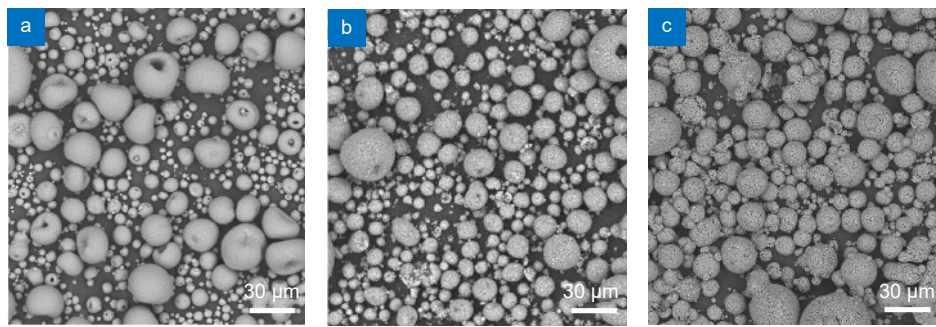


图3 不同固相含量浆料喷雾造粒球 SEM 形貌。

(a) 30 wt%; (b) 40 wt%; (c) 50 wt%

Fig. 3 SEM morphology of spraying granulated powders by different solid content slurries.

(a) 30 wt%; (b) 40 wt%; (c) 50 wt%

少量直径小于  $10\ \mu\text{m}$  的颗粒, 而且颗粒没有中空塌陷迹象, 均为致密球形颗粒, 这更有助于后续 AION 粉体颗粒的致密均匀冷等静压成型。

AION 粉体喷雾造粒主要分为三个阶段: 1) AION 浆料在高压气体作用下雾化为球形微液滴; 2) 雾化液滴进入具有一定温度的干燥气流场, 与热气体充分接触; 3) 雾化液滴中的溶剂受热蒸发, 固体颗粒聚集形成团聚体。雾化液滴直径是影响干燥后粉体粒径和形貌的重要因素, 而影响液滴直径的主要因素有雾化强度(雾化气体压力)、浆料流速、浆料黏度、表面张力等。当雾化器的参数一定时, 雾化液滴的直径  $D_d$  可表示为

$$D_d = C \left( \frac{\sigma^{0.375} \rho_L^{0.25} \mu_L^{0.06}}{\rho_A^{0.375}} \right) \left( \frac{f_L}{f_L v_L + f_A v_A} \right), \quad (3)$$

式中:  $C$  为常数, 与雾化喷头参数有关,  $\rho$ ,  $\mu$ ,  $\sigma$ ,  $v$  分别为浆料(L)和雾化气体(A)的密度、表面张力、黏度、速度和流速<sup>[19]</sup>。从式(3)可知, 液滴直径与浆料的密度、表面张力和黏度呈正相关, 这些参数与浆料的固相含量之间有直接的联系。通常浆料的固相含量越高, 其密度、表面张力、黏度越大, 雾化得到的液滴直径越大。雾化液滴的固相含量也会影响造粒颗粒的直径和密度:

$$\frac{\rho_g}{\rho_d} = \frac{D_d^3 C_d}{D_g^3 C_g}, \quad (4)$$

式中:  $C$ ,  $D$ ,  $\rho$  分别为雾化液滴(d)和造粒颗粒(g)的固相含量、直径和密度<sup>[19]</sup>。由式(4)可以得出当浆料固相含量提高, 得到的造粒颗粒粒径和密度也会相应的提高。因此随着 AION 浆料固相含量提高, 得到的 AION 造粒颗粒粒径也会逐渐增大, 与图3中结果

相符。同时当雾化液滴中 AION 固相含量提高后, 雾化液滴中的液相所占体积减小, 在热气流场的快速干燥作用下, 能保障雾化液滴中溶剂均匀挥发, 因此得到的造粒颗粒均匀紧实, 呈规则球形。当雾化液滴中 AION 固相含量较低时, 雾化液滴中的液相所占体积较大, 在热气流场的快速干燥作用下, 液滴表层容易快速挥发, 形成具有表面致密层的包裹体, 而包裹体内部仍有未来得及挥发的溶剂, 当内部溶剂进一步挥发后, 由于固相含量不够, 内部颗粒以表层包裹体为骨架逐渐坍塌形成中空结构, 如图4所示。总体来说, AION 固相含量越高, 制得的造粒颗粒粒径越大, 越致密均匀, 有利于 AION 造粒颗粒充分填充模具, 并在加压过程中流动均化, 制得的 AION 素坯更致密均匀。

图5为基于喷雾造粒 AION 粉体颗粒成型的不同形状素坯照片。从图中可以看出, 通过喷雾造粒结合冷等静压成型方法, 可成型平板、球壳、圆锥罩等形状的 AION 素坯。成型的素坯尺寸在  $\Phi 60\ \text{mm} \sim \Phi 200\ \text{mm}$  不等, 成型的素坯外观完好、无明显崩裂, 尺寸可精确控制。因此, 喷雾造粒结合冷等静压成型方法在成型大尺寸复杂结构 AION 透明窗口, 例如导弹导引头罩、红外窗口、光电吊舱窗口等方面, 有广阔的应用前景。

### 3.3 成型压力对 AION 素坯微观结构和性能的影响

表1为不同成型压力制得的 AION 素坯密度的对比。当冷等静压成型压力为  $150\ \text{MPa}$  时, 得到的 AION 素坯密度为  $1.98\ \text{g/cm}^3$ , 按 AION 理论密度  $3.688\ \text{g/cm}^3$  可计算相对致密度为  $53.7\%$ 。当冷等静压成型压力增加至  $200\ \text{MPa}$  后, AION 素坯的密度从  $1.98$

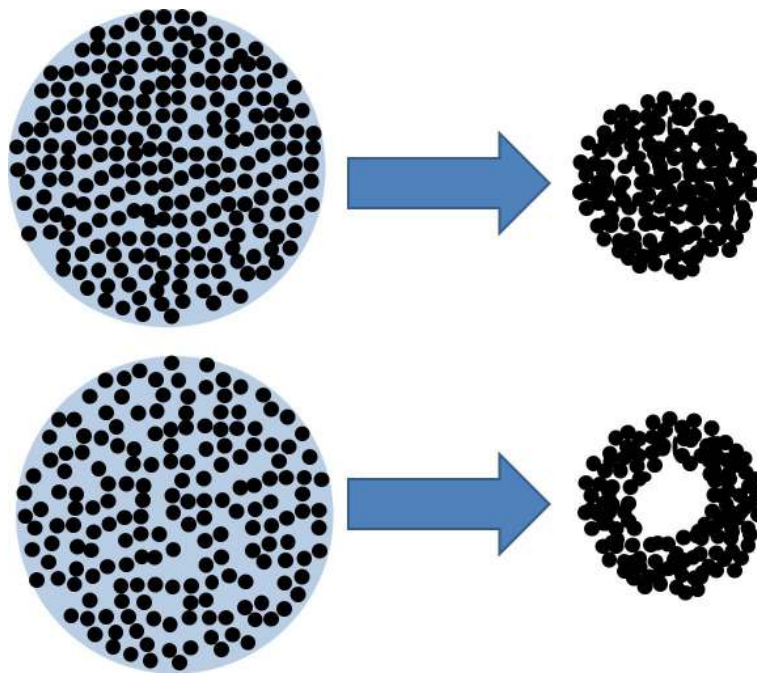


图 4 不同固相含量雾化液滴干燥示意图

Fig. 4 Schematic diagrams of drying atomized droplets with different solid contents



图 5 成型坯体图片

Fig. 5 Pictures of formed green body

表 1 不同成型压力坯体密度

Table 1 Green body density of different forming pressures

序号	成型压力/MPa	AION 素坯密度/(g/cm <sup>3</sup> )
1	150	1.98±0.03
2	200	2.17±0.02
3	260	2.18±0.02

g/cm<sup>3</sup> 提高至 2.17 g/cm<sup>3</sup>, 相对密度提高至 58.8%, 成型压力的增大使素坯的致密度得到明显提升。当冷等静压成型压力进一步提高到 260 MPa 时, AION 素坯的密度未进一步大幅提高, 只是略微增加至 2.18 g/cm<sup>3</sup>, 说明在 200 MPa 时 AION 素坯基本实现最大化致密, 继续增加压力, 密度增加收效不大。

图 6 是不同压力成型 AION 素坯断面 SEM 图片,

图 6(a)~6(c) 分别对应成型压力为 150 MPa、200 MPa 和 260 MPa。从图中未发现造粒球形颗粒特征, 说明造粒球颗粒在 150 MPa 及以上等静压力作用下, 通过聚集、流动、塑性形变相互粘接形成连续的整体。对比图 6(a)~6(c) 可以发现, 当成型压力为 150 MPa 时, 断面不平整, 有规则的起伏结构; 而当成型压力为 200 MPa 和 260 MPa 时, 得到的素坯断面更平整, 更

均匀。当成型压力为 150 MPa 时粉体颗粒压力传递速率相对较慢, 长时间未达到平衡状态, 粉体颗粒之间的相互流动、塑性变形并未充分进行, 导致坯体微区内密度分布不均匀。密度大的区域素坯强度高, 密度小的区域素坯强度低, 当素坯在外力作用下断裂时, 裂纹会沿着密度低、强度低的区域扩展。当成型压力较低时, 坯体的密度、强度不均匀, 裂纹沿着密度较低、强度较低的区域扩散, 导致断面不平齐。而当成型压力达到 200 MPa 及以上时, 足够大的外界压力使粉体颗粒之间压力传递能快速达到平衡状态, 颗粒之间的相互流动、塑性变形充分进行, 素坯的密度和强度分布均匀, 因此得到的断面更平整。从图 6 断面中还可以看出, 当成型压力较小时, 素坯内部存在疏松区域, 颗粒之间的孔隙相对较大; 成型压力提高后, 素坯内部整体均匀致密, 孔隙尺寸也更小。

图 7 是不同压力下成型的 AION 素坯的孔径分布和平均孔径对比。可以看出冷等静压成型后的素坯内

部气孔尺寸均为纳米级, 主要分布在 60 nm~80 nm 左右, 在 40 nm 左右有较小的分布峰。当成型压力为 150 MPa 时, AION 素坯内部孔尺寸主要在 80 nm 左右, 平均孔径为 77 nm; 当成型压力为 200 MPa 时, 素坯内部孔尺寸变小, 主要分布在 70 nm 左右, 平均孔径为 67 nm; 当成型压力增大至 260 MPa 时, 素坯内部气孔尺寸分布几乎不变, 平均孔径为 66 nm。综上, 当成型压力为 150 MPa~260 MPa 时, 坯体中主要存在孔径在 40 nm 左右的介孔和孔径在 70 nm 以上的大孔。随着成型压力逐渐增大, 坯体中大孔孔径分布不断减小, 而介孔尺寸分布几乎不变。这主要是由于素坯中的介孔周围 AION 颗粒堆积已足够紧密, 压缩空间有限; 而大孔周围的 AION 颗粒堆积相对疏松, 还可以被进一步压缩。因此, 当外界成型压力逐渐增大时, 大孔周围 AION 颗粒有限被压缩而引起大孔孔径尺寸降低。当成型压力增大至 200 MPa 以上时, 坯体内部达到均匀致密状态, 颗粒之间很难被进一步压

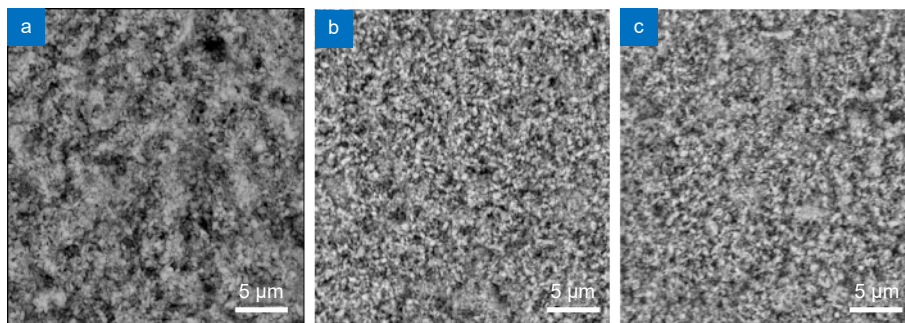


图 6 不同压力 AION 素坯 SEM。(a) 150 MPa; (b) 200 MPa; (c) 260 MPa

Fig. 6 SEM results of AION green body formed by different pressures. (a) 150 MPa; (b) 200 MPa; (c) 260 MPa

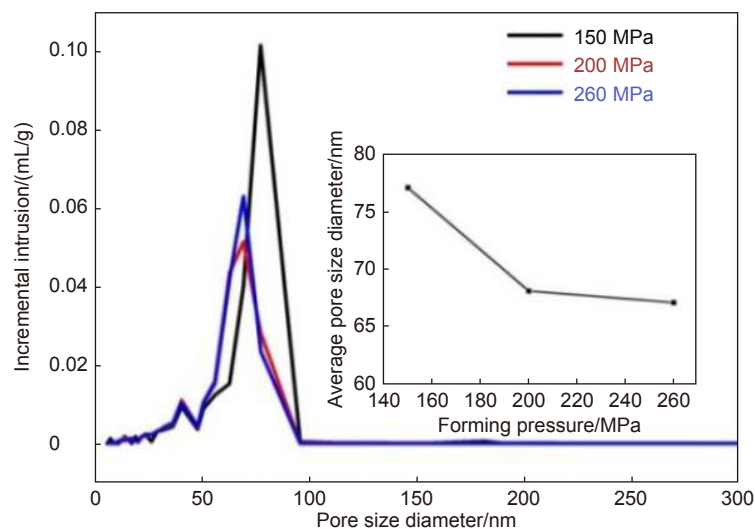


图 7 不同压力成型素坯孔径分布

Fig. 7 Pore size distribution of green body formed by different pressures

缩, 因此随着成型压力增大, 素坯孔径分布几乎不变, 素坯密度也只是略微增加。

### 3.4 成型压力对 AION 陶瓷性能的影响

表 2 为不同压力下成型素坯烧结后 AION 透明陶瓷的密度。当成型压力为 150 MPa 时, 得到的 AION 透明陶瓷密度为  $3.667 \text{ g/cm}^3$ ; 成型压力增大至 200 MPa, AION 透明陶瓷的密度提高至  $3.676 \text{ g/cm}^3$ ; 成型压力进一步增大, AION 透明陶瓷的密度几乎没有变化。与成型压力对 AION 素坯密度影响规律类似, 随着成型压力增大, AION 透明陶瓷密度也随之增大, 当成型压力超过一定临界值后 (200 MPa), 陶瓷的密度增加不明显。另外, 成型压力对 AION 陶瓷密度的影响比素坯密度影响更小, 当成型压力从 150 MPa 提升至 200 MPa 时, 素坯密度提高了约 5.4%, 相应的 AION 透明陶瓷密度只提高了 0.2%。气孔尺寸分布是影响素坯烧结致密性的重要因素, 气孔尺寸越小, 收缩速率越快, 得到的陶瓷更致密。从图 7 中可以看出, 当压力从 200 MPa 增大至 260 MPa, 平均气孔尺寸从 67 nm 变为 66 nm, 基本保持稳定, 因此得到的陶瓷密度也基本保持不变。

图 8 是不同成型压力下制备的 AION 透明陶瓷透过率的对比。成型压力与 AION 透明陶瓷透过率之间的关系与密度类似。随着成型压力从 150 MPa 增大至 200 MPa, AION 透明陶瓷在 400 nm 处透过率从 76% 增大至 79%, 在红外区域例如 2000 nm 处透过率差异更小, 在 1% 以内。随着压力进一步增大, 在可见和红外波段 AION 透明陶瓷的透过率均没有明显的增长。说明制得的 AION 透明陶瓷中气孔主要为纳米级, 尺度与可见短波波长更为接近, 对可见光散射更明显, 对波长较长的红外波段, 散射能力则有限。因此, 不同成型压力制得的 AION 透明陶瓷在 400 nm 处透过率差异较大, 而在 2000 nm 透过率差异不明显。

基于冷等静压成型工艺, 结合常压烧结方法, 制备出  $\Phi 170 \text{ mm}$  口径的 AION 透明陶瓷平板和  $\Phi 110 \text{ mm}$  口径球罩, 如图 9 所示。从图中可以看出, AION 透明陶瓷背面字迹清晰可见, 透光性良好, 通过冷等静压成型/常压烧结工艺实现了  $\Phi 100 \text{ mm}$  量级口径 AION 陶瓷样件的透明化, 验证了冷等静压成型/常压烧结工艺制备透明化 AION 透明陶瓷的可行性。

表 2 不同成型压力陶瓷密度

Table 2 AION transparent ceramic density of different forming pressures

序号	成型压力/MPa	AION透明陶瓷密度/( $\text{g/cm}^3$ )
1	150	$3.667 \pm 0.006$
2	200	$3.676 \pm 0.004$
3	260	$3.675 \pm 0.005$

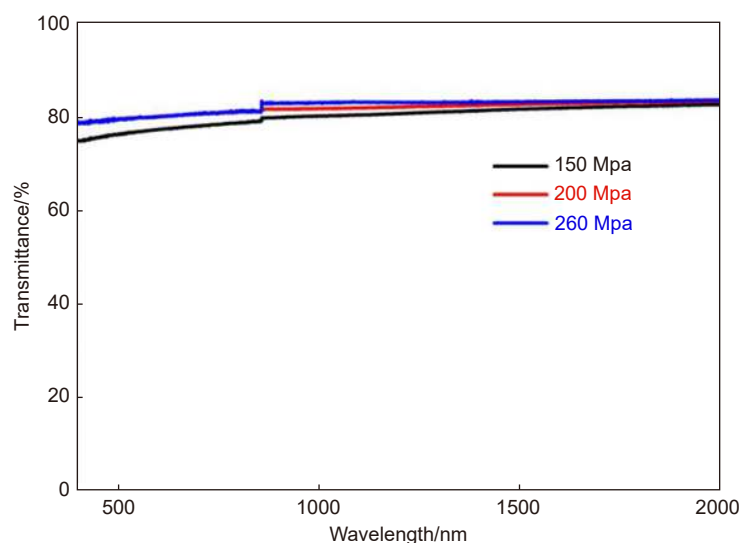


图 8 不同成型压力透过率 (2 mm 厚度)

Fig. 8 Transmittance of different forming pressures (thickness 2 mm)





图9 基于冷等静压成型-常压烧结工艺制备的AION透明陶瓷平板(a)与球罩(b)

Fig. 9 AION transparent ceramic plate (a) and dome (b) fabricated by cold isostatic pressing and pressureless sintering

## 4 结论

1) 通过喷雾造粒工艺, 可将纳米级的AION粉造粒成均匀、致密的微球, 有效改善了粉体的流动性和填充性能。基于喷雾造粒的AION球形粉体颗粒, 成型出不同尺寸的平板、球壳、圆锥罩等形状的AION素坯。

2) 成型压力增大, AION素坯的密度提高, 素坯内部整体更加均匀致密, 平均孔径尺寸减小。当成型压力超过200 MPa后, 素坯的密度、微观结构和平均孔径变化不明显。制备的AION透明陶瓷在400 nm处透过率为76%~79%, 2000 nm处透过率82%~83%, 成型压力对AION透明陶瓷透过性能影响不大。

3) 基于冷等静压成型/常压烧结工艺, 制备出 $\Phi 170$  mm AION透明陶瓷平板和 $\Phi 110$  mm球罩样件, 验证了冷等静压成型/常压烧结工艺制备透明化AION透明陶瓷的可行性, 为推进AION透明陶瓷在光学窗口方面的应用奠定基础。

## 参考文献

- [1] Corbin N D. Aluminum oxynitride spinel: a review[J]. *J Eur Ceram Soc*, 1989, **5**(3): 143-154.
- [2] Hartnett T M, Bernstein S D, Maguire E A, et al. Optical properties of ALON (aluminum oxynitride)[J]. *Infrared Phys Technol*, 1998, **39**(4): 203-211.
- [3] Klement R, Rolic S, Mikulikova R, et al. Transparent armour materials[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2008, **28**(5): 1091-1095.
- [4] McCauley J W, Patel P, Chen M W, et al. AION: a brief history of its emergence and evolution[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2009, **29**(2): 223-236.
- [5] Chen F. Progress and prospect of AION transparent ceramics[J]. *J Hubei Polytech Univ*, 2019, **35**(3): 58-62,70.  
陈凤. AION透明陶瓷的研究进展[J]. *湖北理工学院学报*, 2019, **35**(3): 58-62,70.
- [6] Lei J X, Shi Y, Shi J B. Characterization of the AION powders fabricated by carbothermal reduction and nitridation method and preparation of the transparent ceramic[J]. *Bull Chin Ceram Soc*, 2018, **37**(5): 1520-1524.
- [7] 雷景轩, 施鹰, 石坚波. 碳热还原氮化法合成AION粉体的表征及透明陶瓷的制备[J]. *硅酸盐通报*, 2018, **37**(5): 1520-1524.
- [8] Xu J X, Shan Y C, Wang G, et al. Nucleation density on the synthesis of AION powder and preparation of transparent ceramics[J]. *J Inorg Mater*, 2018, **33**(4): 373-379.
- [9] 许建鑫, 单英春, 王光, 等. 形核密度对AION粉体合成及其透明陶瓷制备的影响[J]. *无机材料学报*, 2018, **33**(4): 373-379.
- [10] Liu X J, Yuan X Y, Zhang F, et al. Fabrication of aluminum oxynitride transparent ceramics by carbothermal reduction nitridation processing[J]. *J Inorg Mater*, 2010, **25**(7): 678-682.
- [11] 刘学建, 袁贤阳, 张芳, 等. 碳热还原氮化工艺制备AION透明陶瓷[J]. *无机材料学报*, 2010, **25**(7): 678-682.
- [12] Tian T Y, Du H B, Jiang H W, et al. Preparation and properties of AION transparent ceramics[J]. *J Chin Ceram Soc*, 2010, **38**(8): 1455-1458.
- [13] 田庭燕, 杜洪兵, 姜华伟, 等. AION透明陶瓷的制备与性能[J]. *硅酸盐学报*, 2010, **38**(8): 1455-1458.
- [14] Qi J Q, Zhou J C, Pang W, et al. Study on the preparation of ALON powder by solid state reaction method[J]. *Rare Met Mater Eng*, 2007, **36**(S1): 88-91.
- [15] 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, **36**(S1): 88-91.
- [16] Wei W, Fu Z Y, Wang H, et al. Research on AION transparent ceramics by SPS[J]. *J Wuhan Univ Technol*, 2009, **31**(15): 13-14,44.
- [17] 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): 13-14,44.
- [18] Goldman L M, Balasubramanian S, Smith M, et al. Conformal ALON<sup>®</sup> windows[J]. *Proc SPIE*, 2015, **9453**: 945306.
- [19] Goldman L M, Kashalikar U, Ramisetty M, et al. Scale up of large ALON<sup>®</sup> and spinel windows[J]. *Proc SPIE*, 2017, **10179**: 101790J.
- [20] Goldman L M, Smith M, Ramisetty M, et al. Scale up of large ALON windows[J]. *Proc SPIE*, 2019, **10985**: 109850F.
- [21] Li J M, Zhang B H, Tian R, et al. Hot isostatic pressing of transparent AION ceramics assisted by dissolution of gas inclusions[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2021, **41**(7): 4327-4336.
- [22] Feng Z, Qi J Q, Guo X F, et al. A new and highly active sintering additive: SiO<sub>2</sub> for highly-transparent AION ceramic[J]. *J Alloys Compd*, 2019, **787**: 254-259.
- [23] Shi J L. Solid state sintering I — pore microstructural model and thermodynamic stability, densification equations[J]. *J Chin Ceram Soc*, 1997, **25**(5): 499-513.
- [24] 施剑林. 固相烧结——I 气孔显微结构模型及其热力学稳定性, 致密化方程[J]. *硅酸盐学报*, 1997, **25**(5): 499-513.
- [25] Stunda-Zujeva A, Irbe Z, Berzina-Cimdina L. Controlling the

morphology of ceramic and composite powders obtained via spray drying – A review[J]. *Ceram Int*, 2017, **43**(15): 11543–11551.

[19] Zhang L, Yang H, Qiao X B, et al. Systematic optimization of spray drying for YAG transparent ceramics[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2015, **35**(8): 2391–2401.

## 作者简介



李海龙 (1988-), 男, 硕士, 副研究员, 主要从事透明陶瓷和碳化硅反射镜等方面的研究。

E-mail: lihailong@ioe.ac.cn



【通信作者】刘红 (1972-), 男, 硕士, 研究员, 主要从事轻量化反射镜和光功能陶瓷等方面的研究。

E-mail: liuh@ioe.ac.cn

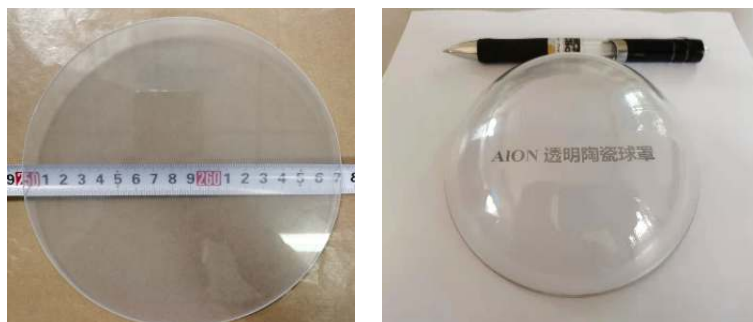


【通信作者】鲜浩 (1969-), 男, 硕士, 研究员, 主要从事自适应光学和光机系统设计等方面的研究。

E-mail: xianhao@ioe.ac.cn

# Effect of forming process on microstructures and properties of aluminum oxynitride

Li Hailong<sup>1,2</sup>, Min Pan<sup>1</sup>, Feng Zhao<sup>1</sup>, Xian Hao<sup>1\*</sup>, Liu Hong<sup>1\*</sup>, Fang Jingzhong<sup>1</sup>



AION transparent ceramic plate and dome fabricated by cold isostatic pressing and pressureless sintering

**Overview:** Aluminum Oxynitride (AION) transparent ceramic has high transparency from the ultraviolet to mid-infrared range, excellent mechanical properties, high temperature resistance and excellent chemical stability. It's a new structure-function integration optical material and an ideal material for photoelectric windows, missile domes, and transparent armors. The fabrication of AION transparent ceramic mainly includes synthesis of the AION nanopowders, forming nanopowders to green body, sintering of the green body into a dense transparent ceramic, grinding and polishing. The preparation of green body with high density and homogeneous microstructure is the key technical procedure for fabricating AION transparent ceramic. Generally, cold isostatic pressing is used for fabricating AION green body. However, AION nanopowders possess high specific surface area and are easy to form non-uniform agglomeration. If the nanopowders are directly formed by cold isostatic pressing, the density of the green body will be poor, and finally resulting in poor performance of the sintered AION ceramic. In order to solve the problem of non-uniform agglomeration of AION nanopowders, the AION powders can be granulation processed into uniform, dense, good fluidity spherical particles, and then dense green body can be obtained by cold isostatic pressing. Spray granulation is an effective method to realize nanopowders micro-spheroidization, but, there is no report on dealing with spray granulation of AION nanopowders. In this paper, we aimed to improve density and homogeneity of AION green body by spray granulation combined with cold isostatic pressing, and fabricate AION ceramics with larger size and more complex structure. First, single phase AION powders were prepared by solid-state reaction method and ball-milled into nanopowders with an average particle diameter of 320 nm, and narrow size distribution. Second, We optimized the spray granulation process. The effect of solid content of AION slurries on properties of spray granulated particles were investigated. When the solid content of AION slurry was 50 wt%, dense spherical particles with a diameter greater than 10  $\mu\text{m}$  and good fluidity were obtained. Third, The effect of cold isostatic pressing pressure on density, microstructure, average pore diameter of green bodies and optical transmittance of sintered ceramics were intensively investigated. The results showed that when cold isostatic pressing pressure was increased to 200 MPa, the density of AION green body reached to 2.17  $\text{g}/\text{cm}^3$ , the relative density increased to 58.8%, and the green body had small pore and uniform microstructure. The in-line transmittance of AION ceramic fabricated by cold isostatic pressing and pressureless sintering reached 83% at 2000 nm for the thickness of 2 mm. Last, we have demonstrated our work on fabricating AION transparent ceramics with a diameter of  $\Phi 170$  mm plate and  $\Phi 110$  mm dome. Those spray granulation, cold isostatic pressing and pressureless sintering techniques can be used to fabricate high quality, large size AION transparent ceramics in the future.

Li H L, Min P, Feng Z, et al. Effect of forming process on microstructures and properties of aluminum oxynitride[J]. *Opto-Electron Eng*, 2022, 49(6): 210354; DOI: [10.12086/oe.2022.210354](https://doi.org/10.12086/oe.2022.210354)

<sup>1</sup>Institute of Optics and Electronics, Chinese Academy of Sciences, Chengdu, Sichuan 610209, China; <sup>2</sup>University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

\* E-mail: [xianhao@ioe.ac.cn](mailto:xianhao@ioe.ac.cn); [liuh@ioe.ac.cn](mailto:liuh@ioe.ac.cn)