碳热还原氮化法合成γ-AlON 粉体的研究进展

朱丹'周佳成'郑建新'戴煜^{1,2}

(1 南昌大学物理与材料学院,南昌 330031)

(2 湖南顶立科技股份有限公司,长沙 410118)

文 摘 针对碳热还原氮化法合成 γ-AlON 粉体的研究进展进行综述,首先简要介绍了 γ-AlON 陶瓷材料的性质,随后重点对原材料及其混合方式和合成工艺进行综述,分析和总结各因素在碳热还原体系中对 γ-AlON 粉体性能的影响,最后对碳热还原氮化法合成高品质 γ-AlON 粉体的方向进行总结和展望。

关键词 γ-AlON,碳热还原氮化法,原料,粉体合成工艺

中图分类号:TQ174

DOI:10.12044/j.issn.1007-2330.2025.02.002

Research Progress on Synthesis of AlON Powders by Carbothermal Reduction Nitridation

ZHU Dan¹ ZHOU Jiacheng¹ ZHENG Jianxin¹ DAI Yu^{1,2}

(1 College of Physics and Materials Nanchang University, Nanchang 330031)

(2 Advanced Corporation for Materials & Equipments Co. Ltd. , Changsha 410118)

Abstract This review paper provides an overview of the advancements made in the synthesis of γ -AlON powders using the carbothermal reduction nitridation method. Firstly, the properties of γ -AlON ceramics are briefly introduced. Subsequently, the focus shifts towards the raw materials, mixing methods, and synthesis processes involved were summarized and influence of each factor on the performance of γ -AlON powders within the carbothermal reduction system were analyzed in detail. Finally, the paper concludes with a summary of the current state and future directions of the synthesis of high-quality γ -AlON powders through carbothermal reduction nitridation.

Key words γ -AlON, Carbothermal reduction nitridation, Raw materials, Powder synthesis process

0 引言

γ-AlON(以下简称 AlON)透明陶瓷不仅在可见 光/红外波段具有良好的透光性,而且具有耐高温、耐 磨损、耐腐蚀、高强度和高硬度等优异特性,其力学 性能媲美蓝宝石,且相较于蓝宝石在复杂形状方面 易于成形,因此受到国内外的广泛关注^[1-3]。上个世 纪80年代,美国 Raytheon公司率先实现了 AlON 透明 陶瓷的具体应用。在21世纪初美国 Surmet公司又引 进美国 Raytheon 公司有关 AlON 陶瓷材料的知识产 权等成果持续进行研发。近年来,该公司已具备批 量化生产38 cm×69 cm 及最大46 cm×89 cm AlON 透 明陶瓷平板的能力,并开发出在可见光/红外波段具 有梯度折射率的透镜,同时成功将 AlON 透明陶瓷应 用在扫描仪、透明装甲、激光制导导弹头罩等领 域^[4-7]。而国内对 AION 透明陶瓷的研究始于 20 世纪 90 年代^[8],目前有数家高校及科研院所致力于该研 究领域,其中上海硅酸盐研究所王士维团队、四川大 学卢铁城团队和大连海事大学单英春团队在高活性 AION 粉体合成、大尺寸 AION 透明陶瓷成型及制备 方面取得一定成果,但国内制备的 AION 透明陶瓷目 前仍处于实验室阶段,尚未实现产业化发展^[9-14]。

制备 AION 透明陶瓷的关键在于合成超细、高纯、高烧结活性单相 AION 粉体^[15],目前 AION 粉体的合成主流采用 Al₂O₃-AIN 高温固相法和 Al₂O₃-C-N₂ 碳热还原氮化法(Carbothermal Reduction Nitridation Method,以下简称为 CRN法)^[16-18]。虽然高温固相法的合成工艺和反应原理较为简单,但是由于 AIN 粉体存在易水解问题,在混料过程中需避免吸潮及与

通信作者:戴煜,1966年出生,博士,教授,主要从事先进碳/陶复合材料及构件的制备技术及产品开发的研究。E-mail:daiyu@vip.163.com

收稿日期:2023-07-06

基金项目:湖南省重点研发计划(2019WK2051);长沙市重大专项(kh200302)

第一作者简介:朱丹,1994年出生,博士研究生,主要研究方向为高性能功能陶瓷。E-mail:a4236623@126.com

水接触^[19],而且原材料混合过程工序复杂、工期时间 长、人工成本高,因此不利于规模化生产。相比而 言,CRN法工序简单、工期较短、成本低廉,适合工业 化大规模生产。

本文结合近年来国内外相关研究成果,针对影响CRN法合成AlON粉体的主要因素,系统阐述了原材料及其混合方式和合成工艺对合成AlON粉体性能的影响,最后对CRN法合成高品质AlON粉体的研究方向进行了总结和展望。

1 AION 陶瓷材料性质

在 Al₂O₃-AlN 体系中有多种不同结构的 AlON 相存在^[20-21],根据晶体结构分为纤锌矿型结构、单斜结构和尖晶石结构。其中,γ-AlON(简称 AlON)属立方尖晶石结构,是该体系可稳定存在的一个重要单相固溶体^[22],应用广泛,化学式为 Al_{(64+x)/3}O_{32-x}N_x(2≤x≤5)^[23-24],晶体结构模型(图1)为面心立方结构^[25]。



图 1 AlON晶体结构模型^[25] Fig. 1 AlON crystal structure model^[25]

AlON 相结构中氮原子固溶范围较宽,其AlN 相 固溶范围为16~35 mol%^[26],在0.2~6 μm波长内均具 有较高的透光性,AlON 陶瓷材料主要性能见表1^[4], Al₂O₃-AlN二元平衡相图如图2所示,其中AlON相只 存在于特定范围的固溶区间及温度区域内。



Fig. 2 Phase equilibrium diagram for the pseudo-binary $Al_2O_3 - AlN^{[27]}$

表1 AION透明陶瓷综合性能^[4]

Tab 1	Comprehensive properties of AION transport correnties ^[4]
1 ab. 1	Comprehensive properties of AION transparent ceramics

密度/g·cm ⁻³	晶体结构	晶格常数/nm	晶粒尺寸/μm	抗压强度/MPa	弹性模量/GPa	折射率1)	断裂韧性/MPa·m ^{1/2}
3.688	立方尖晶石结构 Al(64+x)/3O32-xNx (2 <x<5)< td=""><td>0.7946</td><td>250~400</td><td>2677</td><td>334</td><td>1.790@0.633μm; 1.777@1.06μm; 1.722@3.39μm; 1.653@5μm</td><td>2.0</td></x<5)<>	0.7946	250~400	2677	334	1.790@0.633μm; 1.777@1.06μm; 1.722@3.39μm; 1.653@5μm	2.0
抗弯强度 /MPa	介电常数和损耗系数 (1 GHz)	透光范围 /µm	泊松比	比热容 /J·(g·℃) ⁻¹	剪切模量 /GPa	热导率 /W・(m・K) ⁻¹	线胀系数 /10 ⁻⁶ ℃ ⁻¹
380~700 ²⁾	K=9.19; Tan $\delta=3.1 \times 10^{-4}$	0.2~6.0	0.239	0.92	135	9.62(75°C) 7.11(270°C) 6.3(540°C) 7.11(830°C)	5.65(30~200 °C) 6.40(30~400 °C) 6.93(30~600 °C)

注:1)折射率与成分有关;2)强度通过精密抛光得到了提升,但通常仍依赖于研磨和抛光。

2 CRN法合成AION粉体

CRN法通常是以Al₂O₃和C为原料,混合均匀后在N,环境下反应合成AlON粉体,反应方程式为^[28]:

 $5Al_2O_{3(s)} + 3C_{(s)} + N_{2(g)} \rightarrow 2Al_5O_6N_{(s)} + 3CO_{(g)}$ (1)

在Al,O,-C-N,反应体系中,参与反应的除了 Al,O₃、C和高纯N,三种原料外,在反应的过程中还会 产生部分低价态含铝气体,如Al(g)、Al₂O(g)等^[29-31], 该反应体系涉及气-固反应,反应十分复杂,目前对 这一体系的反应过程、机理至今还存在着许多分 歧^[32]。H. X. WILLEMS 等^[33]根据不同反应的热力学 计算数据,绘制出2000 K下Al-O-N体系产物相热 力学参数图,其中AION稳定相区间极窄,极易受N, 气分压和0,气分压的波动向 AlN 相或 Al₂O₃相转变。 李亚伟^[32]、X. M. XIE^[34]、王跃忠^[35]、王习东^[36]等通过 AlON 相形成的热力学计算发现,在Al₂O₃-C-N₂反应 系统中,Al₂O₃在高温下被C还原为Al(g)、Al₂O(g)、 AlO(g)、AlO₂(g)等低价含铝气体,在1650 ℃以下这 些低价态含铝气体与N2气反应率先生成 AlON 相后 被还原成 AlN 相, 不同铝蒸汽压力下, 形成 AlON 相 的反应机理不同,并且AlON相稳定区范围较窄,极 易受CO、Al(g)气体分压和温度的影响,向Al₂O₃相和 AlN相转变。

总而言之,在CRN法反应过程中,AlON相的形成极易受到温度和气氛的影响,且采用不同的混合方式制备的原料混合物反应活性不尽相同。因此,合理调控CRN法合成AlON粉体反应中的原材料及其混合方式和合成工艺,才有望获得物相批次稳定、组分一致的纯相AlON粉体,从而有助于实现大尺寸AlON透明陶瓷的制备。

2.1 原材料及其混合方式

在 CRN 法反应合成 AlON 粉体反应中, 原材料的 选择对于合成 AlON 粉体的性能具有重要的影响, 传 统方法主要以氧化铝和碳粉作为原材料, 采用物理 方式(行星式球磨机^[37]、高能球磨机^[38])进行机械混 合, 此方法存在原材料反应活性低、混合不均匀等问 题。近年来, 研究者们尝试采用不同反应活性的原 材料及新型混合方式, 以提高原材料反应活性, 促使 原料混合物均匀混合, 达到减少粉体团聚、增大原材 料接触面积、提高反应速率的目的。

Y. W. LI 等^[39]探究了 5 种铝源与炭黑为原材料 对合成 AION 粉体的影响,在经过1 550 ℃氮化后产 物颗粒形貌因铝源不同而形态各异,其中以铝凝胶 为铝源的氮化产物颗粒形貌呈现细小长条状,而α -Al₂O₃为铝源的氮化产物颗粒形貌呈现粗大菱形状, 后经过1 800 ℃下保温,从 AION 相生成速率中表现 出氢氧化铝、勃姆石、铝凝胶和煅烧氧化铝的反应活 - 16 - 性均高于α-Al₂O₃,其认为原因在于,CRN法合成过 程中AlON相先被合成出来作为中间相,随后转化为 AIN相,最后AIN相在高温下固溶进Al,O,晶格中形 成 AION 相,因此在反应初始阶段采用与 AION 同为 面心立方结构的γ-Al₂O₃作为铝源更易生成AlON中 间相,促进氮化反应进行,提高后续反应速率。邓启 煌等^[28]对比了γ-Al₂O₃和α-Al₂O₃对合成AlON粉体 的影响,以γ-Al₂O₃为铝源,在1900℃下保温2h可 合成出纯相 AlON, 而以α-Al₂O₃为铝源合成的粉体 中存在少量Al₂O₃相和AlN相,同样证明 y-Al₂O₃反应 活性高于α-Al,O₃。郭浩^[40]以4种不同形貌及颗粒尺 寸的γ-Al₂O₃和纳米碳粉为原材料合成AlON粉体, 以片状纳米 γ-Al₂O₃为铝源的原料混合物存在不同 程度的元素富集,造成高温合成产物中除了AlON相 外还存在少量未完全固溶的 AIN 相,产物形貌呈现 台阶状、团聚严重、尺寸较大等特征,制备出的AlON 透明陶瓷透过率较低,而以近球状纳米γ-Al₂O₃为铝 源的原料混合物各元素分布均匀,高温合成产物为 纯相AlON粉体,产物形貌呈现颗粒圆润、略微团聚、 尺寸较小等特征,制备出的AlON透明陶瓷最高透过 率可达85%。雷景轩等[41]分别用微米碳粉和纳米炭 黑与 y-Al₂O₃为原料合成 AlON 粉体,结果表明,其高 温合成产物形貌与原料碳源形貌高度相似,并且采 用纳米炭黑为碳源在1730℃下保温2h可获得纯相 AlON 粉体,相比于微米碳粉为碳源可降低20℃合成 温度,但是采用纳米炭黑合成的AlON粉体除碳后呈 浅灰色,存在残余碳难以清除影响粉体纯度的问题, 造成所制备 AION 透明陶瓷透过率不高。X.Y. YUAN等^[42]分别研究了炭黑和蔗糖与 y-Al₂O₃为原料 对合成 AlON 粉体性能的影响,结果表明采用炭黑将 导致Al₂O₃颗粒包裹纳米炭黑,进而导致合成出的 AlON粉体存在渗碳和严重团聚现象,该现象与上述 实验所得结果相吻合,而采用蔗糖作为碳源可以在 Al₂O₃表面形成一层碳膜,将Al₂O₃颗粒彼此隔绝,避 免碳被包裹同时减少原料间团聚,有利于氮气进入, 促进氮化反应的进行,可合成出分散性好、粒径1~2 μm的纯相 AlON 粉体。

传统 CRN 反应原料主要采用机械球磨方式进行 混合,不同的球磨工艺会影响原料混合物性能及其 在 CRN 法中的烧结活性,于博文^[43]通过控制球磨工 艺,探究了 C/Al₂O₃粉体吸光度对合成 AlON 粉体性能 的影响,结果表明,适当提高球料比、降低液固比、增 加球磨转速和球磨时间将有利于获得高吸光度的原 料混合物,同时原料混合物吸光度越高,其比表面积 越大,合成 AlON 粉体所需温度更低,保温时间更短, 且合成出的 AlON 粉体颗粒形貌均匀、粒径细小,氮

宇航材料工艺 http://www.yhclgy.com 2025年 第2期

- 16 -

氧比(N/O)高,碳残余量少。同样,单英春^[44]等亦证 明随着球磨时间的延长,活性炭颗粒尺寸降低,原料 混合均匀性提高,反应保温时间缩短,有利于纯相 AlON的合成。

一般来说,无机铝源和碳源为原料普遍采用机 械球磨方式混合,该方法不仅效率低、易引入杂质, 而且存在原料反应活性低、合成温度高,产物易团聚 等缺点。为改善上述缺点,采用可溶性原料,通过湿 化学方式进行混合是有效的方法。V. SABAGHI^[45]、 X. M. XIE^[46]、D. PENG^[47]等采用γ-Al₂O₃为铝源,分别 以聚丙烯腈、蔗糖、可溶性淀粉为有机碳源,实验结 果表明,采用可溶性有机碳源可制得混合均匀的原 料混合物,有效降低合成温度,改善产物颗粒团聚现 象,获得粒度细小、颗粒分散的 AlON 粉体。X. JIN 等^[48]利用尿素与甲醛产生缩聚反应生成脲醛树脂包 覆在γ-Al₂O₃颗粒表面,形成γ-Al₂O₃-脲醛树脂核壳 结构,其核壳结构如图 3 所示,在1700 ℃下保温 2 h



(a) γ -Al₂O₃



合成出粒度分布呈现0.2和0.7μm双峰分布且分散 的纯相 AlON 粉体,经过1 950 ℃煅烧 8 h 所制备的 AlON透明陶瓷最高透过率可达83.6%。J. YANG 等^[49]以硝酸铝、尿素、蔗糖为原料,采用水热高压反 应釜法进行前驱体的制备与混合,形成C包覆 AlOOH的长条形壳核结构的原料混合物,在1700℃ 下保温2h合成出颗粒分散的纯相AlON粉体,其形 貌呈现长条形。Y. M. ZHANG等^[50]同样采用硝酸 铝、尿素和蔗糖作为原料,采用溶液燃烧法制备出蓬 松原料混合物,其能谱分布如图4所示,Al、O、C元素 在该原料混合物中分布均匀、接触充分,实现分子层 级混合,因其具有较高的反应活性,在1700℃下保 温 10 min 即可合成出平均颗粒尺寸 0.846 µm 的纯 相AION粉体。B. NADERI-BENI等^[51]以仲丁醇铝为 铝源、乙腈和氯仿作为溶剂、氢氧化肼作为催化剂, 采用溶胶-凝胶法制备原料混合物,在1500 ℃保温8h 制备出平均粒径18~45 nm 纯相近球形 AlON 颗粒。



图 3 原料及前驱物 TEM 微观形貌^[48]





(a) 前驱体形貌



(b) Al元素





图4 溶液燃烧法合成前驱体SEM微观形貌及能谱图^[50]

Fig. 4 SEM micromorphology and energy spectrum of precursor synthesized by solution combustion method^[50]

综上所述,通过采用高活性铝源或碳源可有效 提高原料混合物反应活性,以传统高活性纳米炭黑 作为碳源时,虽然其反应活性较高,相比于活性炭等 碳源,可降低合成温度,但该方法在混料的过程中纳 米炭黑易被Al₂O₃颗粒包覆,导致CRN法反应后产物 晶粒内夹杂碳,即使经高温除碳后,产物仍呈棕 色^[41],存在碳无法除净的问题^[52],粉体纯度不足将严 重影响高透过率AlON透明陶瓷的制备。采用可溶 宇航材料工艺 http://www.yhclgy.com 2025年 第2期

性原料,可有效提高原料混合物的均匀程度,缩短物 质扩散距离,减少晶粒生长时间,抑制Al₂O₃颗粒的粗 化、生长和聚集,促进AlON相的生成和细化,改善 AlON团聚现象^[41],有利于获得高透过率AlON透明 陶瓷。但是,可溶性原料存在产率较低、成本较高、 工艺复杂等缺点,而纳米炭黑又存在残余碳无法除 净的问题,因此为满足AlON粉体的工业化批量生产 亟需开发一种获得高纯度、高反应活性且易除碳的 均匀原料混合物的工艺。

2.2 合成工艺

2.2.1 温度制度

温度制度对于CRN法合成AION粉体尤为重要, 其中升温制度、升温速率、氮化及固溶温度和保温时 间都会影响AION粉体的性能。CRN法合成AION粉 体的升温制度通常采用两步加热法,即首先在AIN 粉体合成温度进行适当保温获得足量AIN相,再继 续升温至适当温度使AIN相固溶进Al₂O₃晶格中以合 成AION粉体。

X. M. XIE 等^[34]对两步法升温制度进行探究,发现在第一步1200~1600℃不同氮化温度阶段保温2h后,再分别升温至1750℃保温1.5h,均可合成纯相AION粉体,但由于1200~1500℃温度阶段保温后仍有较多残余碳未反应,进一步升温存在气相传质现象,致使合成的AION粉体存在明显台阶状和团聚现象,因此在第一步需要足够的温度和时间确保氮化反应充分进行,消耗大部分碳以减少其对AION颗粒生长的影响。郭浩^[40]将原料混合物经1550℃氮化4h后得到C、AIN和Al₂O₃的混合氮化产物,并置于600℃空气中煅烧以除去产物中的残余碳,再重新升温到1780~1830℃进行固溶反应,避免了氮化后残余碳对固溶阶段产生不良影响,并通过残碳量计算出实际反应的碳含量,从而实现合成AION粉体的组分精细化控制,并有助于提高AION粉体物相的批次稳定性。

X. N. SUN 等^[53]采用快速 (50 °C/min)和慢速 (5 °C/min)两种升温速率,分别以一步升温和两步升 温探究其对 AION 粉体的影响,结果表明,采用一步 快速升温法在1750 °C保温30 min即可合成出纯相 且颗粒相对分散的 AION 粉体,其原生粒径范围在 0.38~4.56 μm,这是因为一步快速升温抑制了α -Al₂O₃颗粒的团聚与长大,使其在高温阶段仍保持较 小颗粒,减少了颗粒间传质通道,降低了所需的反应 驱动力,实现了快速合成纯相 AION 粉体,有效阻碍 了 AION 粉体颗粒的粗化和团聚,并且由一步快速升 温法合成的 AION 粉体所制备的 AION透明陶瓷透过 率最高,其最高透过率可达83.63%。

田婷燕^[54]等探究了CRN法的合成温度和保温时 间对合成AION粉体的影响,实验结果表明,随着合 成温度升高和保温时间延长,产物中残余Al₂O₃相较 少,粉体纯度提高,但过高合成温度和过长保温时 间,将增加粉体破碎难度,影响AION粉体的烧结活 性。J.YANG等^[49]用同种原料混合物在1700、1750℃ 下均可合成纯相AION粉体,但两者制备的AION透 明陶瓷在1100 nm波长处的透过率分别是56.5%和 83.4%,造成这种差异的原因是低温合成的AION相 较于高温合成的AION相而言,热稳定性较差,在烧 - 18 - 结过程中更易分解成Al₂O₃相和AlN相,随后重新固 溶生成AlON相从而影响AlON透明陶瓷性能。

在反应过程中,应保证适当的合成温度及保温时间,在确保产物为稳定的纯相 AION 粉体前提下,避免粉体颗粒粗化影响 AION 粉体烧结活性,同时快速升温可抑制原料长大,促进反应进行和防止 AION 粉体粗化,有利于制备高透过率 AION 透明陶瓷。

2.2.2 气氛体系

在CRN法合成 AION 粉体的反应体系中, N, 和 CO分别作为氮化反应气体以及氮化产物气体,其分 压影响 AlON 相的合成及反应速率^[55]。J. ZHENG 等^[56]探究了不同气氛体系对合成 AlON 粉体相的影 响,实验结果表明:在氮化阶段低N,压力有利于促进 AlN相生成;在固溶阶段高N,压力会阻碍了AlON相 的生成:流动 N,会影响碳热还原反应体系稳定性,导 致 AlON 相向 AlN 相或 Al-O。相转变: CO 作为氮化反 应产物气体,其分压越小越有利于氮化反应的进行, 但在固溶阶段适当的CO分压有利于AlON相生成。 盛鸿飞等^[55]也对CRN法合成AlON粉体过程中的N。 压力进行了研究,发现随着N。压力的增大,合成产物 AlON 相中 AlN 相的固溶度会随之提高。郭浩^[40]针对 CRN 法合成 AION 粉体存在同批次及批次间组分偏 差问题进行了氮化及固溶反应阶段气氛体系优化, 在氮化阶段前通入N,带出原料中的水蒸气,避免水 蒸气与C发生反应生成CO影响合成粉体稳定性;在 固溶阶段使用带盖坩埚,如图5所示,可避免AlON粉 体表面过度氮化,使CRN反应气氛体系稳定,确保合 成粉体内外组分一致。



在 CRN 法合成 AlON 粉体过程,气体流速、气体 分压等气氛体系工艺将影响 AlON 粉体组分,通过优 化气氛体系可有效提高反应的稳定性,从而实现合 成 AlON 粉体同批次及批次间组分稳定,将有助于提 高 AlON 透明陶瓷光学均匀性。

2.2.3 添加剂

在 CRN 法反应合成 AlON 粉体过程中通过添加 少量助剂的方式调控反应过程目前鲜有报道。O.Y. CHEN 等^[57]设计 5wt%C-95wt% y-Al₂O₃和 3. 6wt%C-88.6wt%γ-Al₂O₃-7.8wt%MgO两种碳热原料体系,通 过不同温度的烧结实验对比了 MgAlON 和 AlON 的碳 热合成工艺,并分析了 MgAlON 的碳热合成机理。实 验结果表明,添加MgO的原料随着反应温度升高先 进行 MgO 和 Al₂O₃的固溶反应合成 MgAl₂O₄,随后进 行 Al₂O₃的氮化反应合成出 AlN,最后进行 Al₂O₃、 MgAl₂O₄和 AlN 的固溶反应形成 MgAlON,其中 MgAl₂O₄阻碍颗粒之间的团聚,有助于形成粒径更细 的产物; MgAlON 粉体合成温度在1600℃, 远低于 AlON 粉体合成温度的1720℃,这说明在碳热原料 中加入适当MgO添加剂,可以细化粉体粒径并降低 产物纯相的合成温度。B.Y.MA等^[58]采用纳米炭 黑、y-Al₂O₃和 MgO 为原料,在0.1 MPa、2 L/min 的流 动氮气环境下,在1600℃保温2h即可合成颗粒细 小、不易团聚、粒径范围在 0.3~0.9 µm 的纯相球形 MgAlON 粉体。该粉体加入LiF,烧结助剂后,通过无 压烧结于1700 ℃保温2h、1850 ℃保温20h制备出 最高透过率达86.59%的MgAlON透明陶瓷。该研究 表明,加入适当MgO添加剂,可以有效提高粉体致密 化能力和烧结活性,制备出高性能的透明陶瓷。M. R. LOGHMAN-ESTARKI^[59]等采用铝醇盐、尿素和蔗 糖制备铝溶胶体系合成 AlON 粉体, 通过添加 10wt% 醋酸镁促进 AlN 相和 Al₂O₃相固溶,在1700 ℃保温2 h合成出纯相AlON粉体。

在CRN法合成AION粉体过程中引入添加剂提高反应效率的研究较少,目前研究主要集中在引入Mg离子作为添加剂,其主要原因是由于Mg离子半径与铝离子半径相近,可通过固溶进AION晶格中引起晶格畸变,产生畸变能,增大反应驱动力,降低合成温度,促进AION粉体合成。

3 结语

由于采用CRN法合成出的AION粉体具有纯度 高、颗粒尺寸小、组分批次稳定、烧结活性高等优点, 有利于制备高透过率AION透明陶瓷,并且该方法比 较适合AION粉体的大规模生产。因此,近年来,许 多研究者对CRN法合成AION粉体进行了广泛的研 究,并取得了一系列进展。但受限于AION粉体的高 昂生产成本的影响,AION透明陶瓷在实际应用过程 中仍然受到阻碍,因此如何大规模、低成本生产高品 质AION粉体成为未来最重要的挑战。为此,建议从 以下两个方面进行尝试:(1)采用连续式粉体合成装 备取代间歇式合成,从而提高AION粉体生产效率以 降低成本;(2)优化反应气氛工艺,以保证AION粉体 的物相批次稳定性。 参考文献

[1] SHAN Y C, SUN X N, REN B L, et al. Pressureless sintering of highly transparent AlON ceramics with $CaCO_3$ doping [J]. Scripta Materialia, 2018, 157:148–151.

[2] MCCAULEY J W, 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.

[3] ZHENG K P, WANG H, XU P Y, et al. Effect of nitrogen content on optical properties of transparent γ -AlON polycrystalline ceramics [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2021, 41(7): 4319–4326.

[4] GOLDMAN L M, TWEDT R, Balasubramanian S, et al. ALON optical ceramic transparencies for window, dome, and transparent armor applications [C]. Window and Dome Technologies and Materials Xii. SPIE, 2011, 8016: 64–77.

[5] NAG N, JHA S, SASTRI S, et al. ALON GRIN optics for visible–MWIR applications[C]. Advanced Optics for Defense Applications: UV through LWIR. SPIE, 2016, 9822: 241–249.

[6] RAMISETTY M, GOLDMAN L M, NAG N, et al. Transparent Ceramics Enable Large, Durable, Multifunctional Optics[J]. Photonics Spectra, 2014, 59.

[7] WARNER C T, HARTNETT T M, FISHER D, et al. Characterization of AlON optical ceramic [C]. Window and Dome Technologies and Materials IX. SPIE, 2005, 5786: 95-111.

[8] 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.

LI Y W, LI N, YUAN R Z. Effect of adding MgO on the synthesis of spinel-type alumina nitrate powder by carbothermal reduction[J]. Journal of Silicates, 1997, 25(6): 669–674.

[9] JI H H, CHEN H T, ZHANG B H, et al. Direct ink writing of aluminium oxynitride (AlON) transparent ceramics from water-based slurries [J]. Ceramics International, 2022, 48 (6): 8118-8124.

[10] GUO H, YANG S, CHEN H, et al. Effects of AlN content on mechanical and optical properties of AlON transparent ceramics[J]. Ceramics International,2020,46(10):16677-16683.

[11] FENG Z, QI J Q, LU T C. Highly-transparent AlON ceramic fabricated by tape-casting and pressureless sintering method[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2020, 40 (4): 1168–1173.

[12] FENG Z, QI J Q, CHENG Q Y, et al. The stability of aluminum oxynitride (AlON) powder in aqueous system and feasible gel-casting for highly-transparent ceramic [J]. Ceramics International, 2019, 45(17): 23022–23028.

[13] NAN J, LIU Q, XIE T F, et al. Fabrication of highly transparent AlON ceramics by hot isostatic pressing post-treatment [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2017, 37(13): 4213-4216.

[14] 吴建,王卓健,胡智臣,等.透明AION陶瓷的发展现 状和挑战[J].中国有色金属学报,英文版,2023,33(3):15.

WU J, WANG Z J, HU Z C, et al. Recent progress and challenges of transparent AlON ceramics [J]. Transactions of

宇航材料工艺 http://www.yhclgy.com 2025年 第2期

Nonferrous Metals Society of China, 2023, 33(3): 15.

[15] 陈小明, 伏利, 苏建灏, 等. AlON 陶瓷的研究现状 与发展趋势[J]. 材料导报, 2020, 34(S2): 1117-1122.

CHENG X M, FU L, SU J H, et al. Current research status and development trend of AlON ceramics [J]. Materials Guide, 2020, 34(S2): 1117-1122.

[16] BANDYOPADHYAY S, RIXECKER G, ALDINGER F, et al. Effect of reaction parameters on γ -AlON formation from Al₂O₃ and AlN [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2002, 85(4): 1010–1012.

 $[\,17\,]$ QI J Q, WANG Y Z, LU T C, et al. Preparation and light transmission properties of AlON ceramics by the two–step method with nanosized $\rm Al_2O_3$ and AlN [J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2011, 42: 4075–4079.

[18] WANG Y Y, LI Q G, HUANG S F, et al. Preparation and properties of AlON powders [J]. Ceramics International, 2017: 471–476.

[19] 李克,杨章富,李新柱等. γ-AlON 陶瓷粉体合成 的研究进展[J]. 硅酸盐通报, 2021, 40(7): 2360 - 2367.

LI K, YANG Z F, LI X Z, et al. Research progress on the synthesis of γ -AlON ceramic powders [J]. Silicate Bulletin, 2021, 40(7):2360–2367.

[20] MCCAULEY J W, 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.

[21] MCCAULEY J W, CORBIN N D. High temperature reactions and microstructures in the Al₂O₃-AlN system [J]. Progress in Nitrogen Ceramics, 1983: 111-118.

[22] 张芳, 王士维, 张昭, 等. 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(Z2): 403-406.

ZHANG F, WANG S W, ZHANG Z, et al. AlON powder preparation and sintering of transparent ceramics[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2009, 38(Z2): 403–406.

[23] TABARY P, SERVANT C. Crystalline and microstructure study of the AlN – Al_2O_3 section in the Al – N – O system. II. ' – and δ –AlON spinel phases [J]. Journal of Applied Crystallography, 1999, 32(2): 253–272.

[24] YAMAGUCHI G, Yanagida H. Study on the reductive spinel—a new spinel formula AlN – Al_2O_3 instead of the previous one $Al_2O_3[J]$. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 1959, 32(11): 1264–1265.

[25] WANG Y Z, LU T C, ZHANG R S, et al. Electronic, elastic, thermodynamic properties and structure disorder of γ –AlON solid solution from ab initio calculations [J]. Journal of alloys and compounds, 2013, 548: 228–234.

[26] TU B T, WANG H, LIU X, et al. First-principles insight into the composition-dependent structure and properties of γ -Alon[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2014, 97(9): 2996–3003.

[27] 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 S, ZHOU Y F, SU M Y, et al. Research progress and prospect of transparent AlON ceramics [J]. Modern Technical Ceramics, 2017, 38(2): 85–95.

[28] 邓启煌,沈祥风,韩斌,等.高温碳热还原氮化工艺对合成AlON粉体的影响[J].陶瓷学报,2016,37(6):682-685.

DENG Q H, SHEN X F, HAN B, et al. Effect of hightemperature carbon thermal reduction nitriding process on the synthesis of AlON powders [J]. Journal of Ceramics, 2016, 37 (6): 682-685.

[29] HIRAI S, MIWA T, IWATA T, et al. Formation of AlN by carbothermic reduction of Al_2O_3 in a flowing N_2 atmosphere [J]. Journal of the Japan Institute of Metals, 1989, 53(10): 1035–1040.

[30] LEFORT P, BILLY M. Mechanism of AlN formation through the carbothermal reduction of Al_2O_3 in a flowing N_2 atmosphere [J]. Journal of the American Ceramic Society, 1993, 76(9): 2295–2299.

[31] 黄莉萍, 黄熊璋, 符锡仁, 等. 氮化铝粉末的制备 [J]. 硅酸盐学报, 1986(03): 332-338-389.

HUANG L P, HUANG X Z, FU X R, et al. Preparation of aluminum nitride powder [J]. Journal of Silicates, 1986(03): 332–338–389.

[32] 李亚伟, 李楠, 袁润章, 等. Al₂O₃-C-N₂系统反应热 力学初步探讨[J]. 硅酸盐通报, 2001, 20, (4): 3-8.

LI Y W, LI N, YUAN R Z, et al. Preliminary discussion on the thermodynamics of the reaction of Al_2O_3 -C- N_2 system[J]. Silicate Bulletin, 2001, 20(4): 3-8.

[33] WILLEMS H X, HENDRIX M, METSELAAR R, et al. Thermodynamics of alon I: Stability at lower temperatures [J]. Journal of the European ceramic society, 1992, 10(4): 327-337.

[34] XIE X M, WANG Y, QI J Q, 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.

[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.

WANG Y Z, LU T C, YU Y, et al. Synthesis of AlON powder by aluminum thermal reduction method and its thermodynamic analysis [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2009, 38(S2): 48-51.

[36] 王习东, 李文超. Al-O-N系热力学及 AlON 的合成 [C]. 中国物理学会相图专业委员会, 安徽师范大学. 第十届 全国相图学术会议论文集, 2000: 219 - 227.

WANG X D, LI W C. Thermodynamics of Al–O–N system and synthesis of AlON [C]. Phase diagram professional committee of Chinese Physical Society, Anhui Normal University. Proceedings of the 10th National Academic Conference on Phase Diagrams, 2000: 219–227.

 $[\,37\,]$ FENG Z, QI J Q, HUANG X, et al. Planetary ball-milling of AlON powder for highly transparent ceramics [J]. Journal of

宇航材料工艺 http://www.yhclgy.com 2025年 第2期

-20 -

the American Ceramic Society, 2019, 102(5):2377-2389.

[38] 李鹏亮,周敬恩,席生岐.高能球磨制备立方 AlN 及其高温相变[J].无机材料学报,2006,21(4):821-827.

LI P L, ZHOU J G, XI S Q. Preparation of cubic AlN by high-energy ball milling and its high-temperature phase transformation [J]. Journal of Inorganic Materials, 2006, 21 (4): 821-827.

[39] LI Y W, LI N, YUAN R Z. Effect of raw materials on carbothermal reduction synthesis of γ –aluminum oxynitride spinel powder [J]. Journal of materials science, 1999, 34: 2547–2552.

[40] 郭浩. 氮氧化铝粉体的可控合成及其透明陶瓷性能研究[D]. 中国科学院大学(中国科学院上海硅酸盐研究 所), 2021.

GUO H. Controlled synthesis of alumina nitride powder and its transparent ceramic properties [D]. University of Chinese Academy of Sciences (Shanghai Institute of Silicate, Chinese Academy of Sciences), 2021.

[41] 雷景轩, 施鹰, 谢建军, 等. 碳源对 AION 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.

LEI J X, SHI Y, XIE J J ET, et al. Effect of carbon source on the synthesis of AlON powder and its transparent ceramic preparation[J]. Materials Engineering, 2015, 43(8): 37–42.

[42] YUAN X Y, LIU X J, et al. Synthesis of γ -AlON powders by a combinational method of carbothermal reduction and solid-state reaction [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2010, 93(1): 22–24.

[43]于博文. Al₂O₃/C 混合粉体吸光度对 AlON 粉体及其透明陶瓷性能的影响[D]. 大连海事大学, 2018.

YU B W. Effect of absorbance of Al_2O_3/C hybrid powder on the properties of AlON powder and its transparent ceramics [D]. Dalian Maritime University, 2018.

[44] 单英春, 许建鑫, 关春龙, 等. 球磨时间对碳热还 原 AION 粉体相组成的影响[J]. 功能材料, 2014, 45(04): 4112-4115.

SHAN Y C, XU J X, GUAN C L, et al. Effect of ball milling time on the phase composition of carbon thermal reduced AlON powders[J]. Functional Materials, 2014, 45(04):4112-4115.

[45] SABAGHI V, DAVAR F, TAHERIAN M H. Ultrasonic-assisted preparation of AlON from alumina/carbon coreshell nanoparticle [J]. Ceramics International, 2019, 45 (3): 3350 - 3358.

[46] XIE X M, WANG Y, QI J Q, et al. Ethanol-waterderived sucrose - coated - Al₂O₃ for submicrometer AlON powder synthesis [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2016, 99(8): 2601–2606.

[47] PENG D, WANG H, WANG W M, et al. Carbothermal reduction and nitridation synthesis of γ –AlON powder under high heating rate [C]. Advanced Materials Research. Trans Tech Publications Ltd, 2009, 66: 73–76.

[48] JIN X H, 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.

[49] YANG J, CONG Y, LING J R, et al. Preparation of transparent AlON from powders synthesized by novel CRN method[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2022, 42 (3): 935–943.

[50] ZHANG Y M, WU H Y, QIN M L, et al. Rapid synthesis of AlON powders by nitriding combustion synthesis precursor[J]. Ceramics International, 2021, 47(16):23590–23596.

[51] NADERI-BENI B, ALIZADEH A. Preparation of single phase AlON powders aided by the nitridation of sol-gel-derived nanoparticles [J]. Ceramics International, 2019, 45
(6): 7537-7543.

[52] TIAN T Y, DU H B, SUN F, et al. Synthesis of aluminum oxynitride powder by carbothermal reduction method[C]. Advanced Materials Research. Trans Tech PublicationsLtd, 2010, 105: 791-793.

[53] SUN X N, ZHANG X R, ZHANG C B F, et al. Fast one-step carbothermal reduction and nitridation method using nano-sized Al_2O_3 and carbon black to prepare aluminium oxynitride powder for highly transparent ceramics [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2022, 105(4): 2663–2677.

[54] 田庭燕, 杜洪兵, 姜华伟, 等. 热还原法合成 AlON 粉体的研究[J]. 硅酸盐通报, 2009, 28(5): 1093-1096.

TIAN T Y, DU H B, JIANG H W, et al. Synthesis of AlON powder by carbon thermal reduction [J]. Silicate Bulletin, 2009, 28(5): 1093-1096.

[55] 盛鸿飞, 彭康, 王红洁, 等. 碳热还原氮化法制备 超细 AION 粉体及其烧结性能研究[J]. 陶瓷学报, 2018, 39 (5): 545 - 552.

SHENG H F, PENG K, WANG H J, et al. Preparation of ultrafine AlON powder by carbothermal reduction nitriding method and its sintering properties [J]. Journal of Ceramics, 2018, 39(5): 545-552.

[56] ZHENG J, FORSLUND B. Carbothermal synthesis of aluminium oxynitride (AlON) powder: influence of starting materials and synthesis parameters [J]. Journal of the European Ceramic Society, 1995, 15(11): 1087-1100.

[57] CHENG Q Y, WANG Y Z, QI J Q, et al. A contrast of carbothermal reduction synthesis of MgAlON and AlON powders for transparent ceramics [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 791: 856–863.

[58] MA B Y, WANG Y Z, ZHANG W, et al. Pressureless sintering and fabrication of highly transparent MgAlON ceramic from the carbothermal powder [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 745: 617–623.

[59] LOGHMAN-ESTARKI M R. Effect of carbon black content and particle size on the phase evolution of aluminum oxynitride (AlON)[J]. Ceramics International, 2016, 42(15): 17680-1768.