

## 添加 $\text{La}_2\text{O}_3$ 快速无压烧结制备高红外透过率 AION 陶瓷

郝雪敏<sup>1</sup>, 马莉娅<sup>1</sup>, 郭浩然<sup>1</sup>, 单英春<sup>1</sup>, 韩晓光<sup>1</sup>, 徐久军<sup>1</sup>, 李江涛<sup>2</sup>

(1. 大连海事大学材料系, 辽宁 大连 116026; 2. 中国科学院理化技术研究所, 北京 100080)

**摘 要:** 利用  $\text{La}_2\text{O}_3$  作为烧结助剂, 分别采用  $D_{50}$  为 1.1  $\mu\text{m}$  和 2.0  $\mu\text{m}$  的 AION 粉体, 在 1880  $^\circ\text{C}$  保温 2.5 h 快速无压烧结成功制备了红外透过率达 80%~84% (3 850 nm 处) 的 AION 陶瓷。基于 AION 粉体粒度研究了  $\text{La}_2\text{O}_3$  掺量对陶瓷透过率的影响规律, 并通过研究高透光性 AION 陶瓷烧结过程升温阶段的物相组成、微观结构及致密化进程, 揭示了其致密化机制。结果表明,  $\text{La}_2\text{O}_3$  对 AION 分解具有一定的抑制作用, 使样品中的  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  含量较低, 从而避免了颗粒的早期团聚、粗化等, 为后期致密化烧结奠定了良好的基础, 同时, 高致密度高透光性 AION 陶瓷的快速无压烧结制备表明  $\text{La}_2\text{O}_3$  能为后期烧结提供充足的动力。

**关键词:** 氮氧化铝; 氧化镧; 烧结助剂; 粉体粒度; 透明陶瓷; 无压烧结

**中图分类号:** TQ174 **文献标志码:** A **文章编号:** 0454-5648(2024)03-0794-10

**网络出版时间:** 2024-02-06



立方尖晶石型氮氧化铝( $\gamma\text{-AlON}$ )简称 AION, 是  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{AlN}$  体系中的一个重要的单相固溶体, 具有各向同性的特点<sup>[1-2]</sup>。AION 陶瓷不仅在较宽的波段范围(0.2~6.0  $\mu\text{m}$ )具有优异的透光性, 而且还拥有强度高、硬度大、耐高温及化学稳定性好等优点, 是透明装甲和红外探测窗口的优选材料<sup>[2-6]</sup>。

气孔、杂质及晶界在陶瓷中会引起光的散射和折射, 从而降低透光性<sup>[7-8]</sup>。近年来, 为了获得具有高透光性的 AION 陶瓷, 人们从 AION 粉体合成、坯体成型到致密化烧结全过程都开展了深入细致的研究工作, 通过合成高纯 AION 粉体、对 AION 粉体粒度进行设计及优化、调控烧结助剂及掺量、优化成型方法、尝试不同的烧结技术并优化工艺参数等手段来探索提高 AION 陶瓷透光性的途径<sup>[9-18]</sup>。在这些研究中, 烧结助剂发挥着重要的作用, AION 通常须在烧结助剂作用下才能实现气孔有效排出, 获得高致密度和高透光性。目前, AION 透明陶瓷的制备常采用  $\text{Y}_2\text{O}_3$ <sup>[15,19]</sup>、 $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{La}_2\text{O}_3$ <sup>[20]</sup>、 $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{La}_2\text{O}_3/\text{MgO}$ <sup>[4, 21-22]</sup>及  $\text{SiO}_2$ <sup>[23-24]</sup>等作为烧结助剂, 并在烧结助剂与工艺联合作用下实现了高透光性 AION 陶瓷的制备。但是, 目前高透光性 AION 陶瓷的烧结仍

面临一定的问题, 例如:  $\text{Y}_2\text{O}_3$  掺量与 AION 粉体粒度级配需密切配合, 过量的  $\text{Y}_2\text{O}_3$  易使细颗粒的 AION 在快速致密化烧结前发生分解从而产生过多的  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , 造成颗粒早期团聚/粗化, 甚至导致物质分离, 进而对后期的致密化造成不利影响<sup>[19, 25]</sup>; 以  $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{La}_2\text{O}_3/\text{MgO}$  等为烧结助剂时获得高致密度 AION 陶瓷的工艺难度较大, 无压烧结的保温时间较长( $\geq 6$  h), 甚至还需通过热等静压处理才能有效排出气孔, 获得高透光性<sup>[24, 26-28]</sup>。近期, 利用  $\text{CaCO}_3$  烧结助剂制备 AION 透明陶瓷的研究表明,  $\text{CaCO}_3$  对 AION 粉体粒度适应性较好, 添加  $\text{CaCO}_3$  至  $D_{50}$  为 0.6~1.1  $\mu\text{m}$  的 AION 粉体中均可通过无压烧结在较短保温时间内(2.5 h)获得具有高透光性的 AION 陶瓷<sup>[29]</sup>。可见, 拓展烧结助剂研究应是寻求高透光性 AION 陶瓷快速无压烧结制备的一条可行途径, 如果利用烧结助剂能够采用级配无特殊要求的粗颗粒 AION 粉体实现高透光性 AION 陶瓷快速无压烧结制备, 则可有效降低工艺难度, 在提高效率的同时减少成本。

针对  $D_{50}$  为 1.1  $\mu\text{m}$  和 2.0  $\mu\text{m}$  的粗颗粒 AION 粉体, 采用  $\text{La}_2\text{O}_3$  作为烧结助剂, 在 1880  $^\circ\text{C}$  保温 2.5 h

收稿日期: 2023-08-25。 修订日期: 2023-09-08。

基金项目: 国家自然科学基金(52372058); 中央高校基本科研业务费专项资金资助(3132023515); 大连市科技创新基金重点学科重大课题项目(2021JJ11CG002)资助。

第一作者: 郝雪敏(1998—), 女, 硕士研究生。

通信作者: 单英春(1977—), 女, 教授。

Received date: 2023-08-25. Revised date: 2023-09-08.

First author: XI Xuemin (1998—), female, Master candidate.

E-mail: q1254869801@163.com

Correspondent author: SHAN Yingchun (1977—), female, Professor.

E-mail: shanychun@dlmu.edu.cn

无压烧结制备 AION 透明陶瓷, 研究  $\text{La}_2\text{O}_3$  掺量及 AION 粉体粒度对 AION 陶瓷透光性的影响规律。同时, 通过研究高透光性 AION 陶瓷升温过程中的物相组成、微观结构及致密化进程, 揭示  $\text{La}_2\text{O}_3$  在快速无压烧结制备高透光性 AION 陶瓷过程中的作用机制。

## 1 实验

### 1.1 AION 陶瓷制备

原料为实验室自制的纯相 AION 粉体<sup>[14]</sup>和  $\text{La}_2\text{O}_3$  粉体(纯度(质量分数) $\geq 99.99\%$ , 上海阿拉丁生化科技股份有限公司)。在 AION 粉体中添加 0~0.50%  $\text{La}_2\text{O}_3$  (质量分数)作为烧结助剂, 用  $\text{Si}_3\text{N}_4$  球作为磨介在无水乙醇中对原料粉体进行球磨, 其中, 一组粉体先以 170 r/min 球磨 12 h, 再继续以 210 r/min 球磨 18 h (共 30 h); 另一组粉体以 170 r/min 球磨 24 h。浆料烘干造粒后把所得粉体装入直径为 13 mm 的圆柱形模具, 以 50 MPa 预成型后再 120 MPa 冷等静压, 制得坯体, 将坯体放入真空气氛烧结炉, 以 20  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  升温至烧结温度, 在高于大气压 2.5~4.0 kPa 微正压的  $\text{N}_2$  环境中通过无压烧结制备 AION 陶瓷。烧结工艺分为 2 类: 一是在 1 880  $^{\circ}\text{C}$  保温 2.5 h 制备 AION 透明陶瓷; 二是将坯体升温至 1 400~1 900  $^{\circ}\text{C}$  制备样品(不保温), 研究升温过程样品的物相组成转变、微观结构演化及致密化进程。将 AION 透明陶瓷双面研磨抛光至 2 mm 厚, 进行透过率测试。为了观察所制备 AION 陶瓷的晶粒形貌, 在 1 640  $^{\circ}\text{C}$  保温 40 min 对样品进行热腐蚀处理。

### 1.2 样品表征

用 D/Max-Ultima+型 X 射线衍射仪分析样品的物相组成, 测试条件: Cu 靶, 管电压 40 kV, 管电

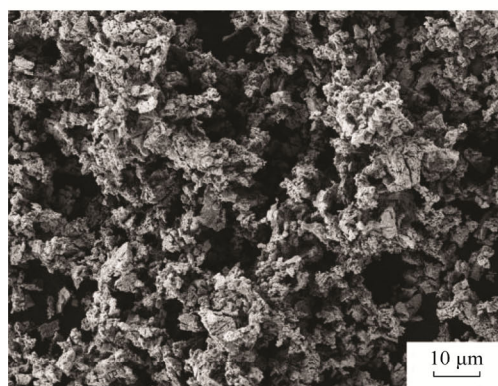
流 40 mA。用 Supra 55 型场发射扫描电子显微镜观察粉体及陶瓷的断口形貌。用 Mastersizer 3000 型激光粒度分析仪检测粉体粒度。分别用 Cary 5000 型分光光度计和 Nicolet iS50 型 Fourier 红外光谱仪测试 AION 透明陶瓷在 200~1 500 nm 和 1 500~6 000 nm 的透过率。基于 Archimedes 原理, 用排水法测量样品的密度, 并计算相对密度。用 GX51 型金相显微镜观察热腐蚀后 AION 陶瓷的晶粒形貌。用 MH-6 型显微硬度计通过压痕法测试透明陶瓷的硬度, 载荷为 500 gf, 每个样品测试 5 组数据, 计算结果取平均值。

## 2 结果与讨论

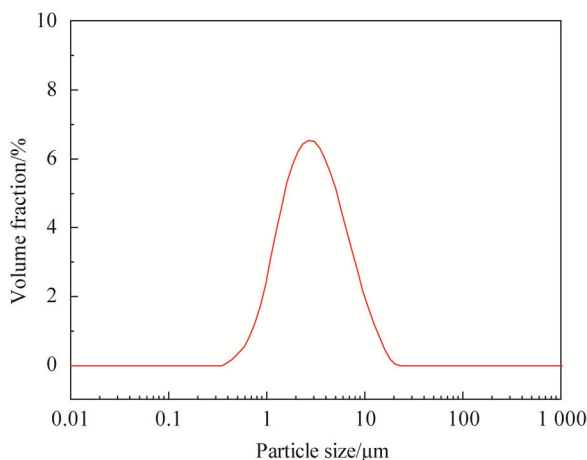
### 2.1 AION 粉体的性能

图 1 是  $\text{La}_2\text{O}_3$  粉体的 SEM 照片和粒度分布图。由图 1 可以看出,  $\text{La}_2\text{O}_3$  粉体呈不规则形状, 粒度测试结果表明, 其颗粒尺寸分布范围为 0.41~21.20  $\mu\text{m}$ ,  $D_{50}$  为 3.2  $\mu\text{m}$ 。

图 2 是 AION 粉体的 XRD 谱、粒度分布图及 SEM 照片。在图 2a 的 XRD 谱中仅观察到了 AION 的衍射峰, 表明所用原料为纯相 AION 粉体。如图 2b 所示, 添加了  $\text{La}_2\text{O}_3$  烧结助剂的 AION 粉体经 30 h (170 r/min, 12 h  $\rightarrow$  210 r/min, 18 h) 球磨后的  $D_{50}$  为 1.1  $\mu\text{m}$ , 粒度分布范围为 0.36~4.03  $\mu\text{m}$ , 而以 170 r/min 球磨 24 h 的粉体  $D_{50}$  为 2.0  $\mu\text{m}$ , 粒度分布范围为 0.52~5.21  $\mu\text{m}$ 。为便于分析, 根据粉体的  $D_{50}$  将粉体及其烧结样品分别记作样品 P1.1 和样品 P2.0。由图 2c 和图 2d 可以看出, 球磨后的原料粉体分散性较好, 颗粒大小与粒度分布测试结果相符, 样品 P1.1 粉体颗粒尺寸较小, 而样品 P2.0 粉体颗粒较粗大。



(a) SEM image



(b) Particle size distribution

图 1  $\text{La}_2\text{O}_3$  粉体的 SEM 照片和粒度分布图

Fig. 1 SEM image and particle size distribution of  $\text{La}_2\text{O}_3$  powder

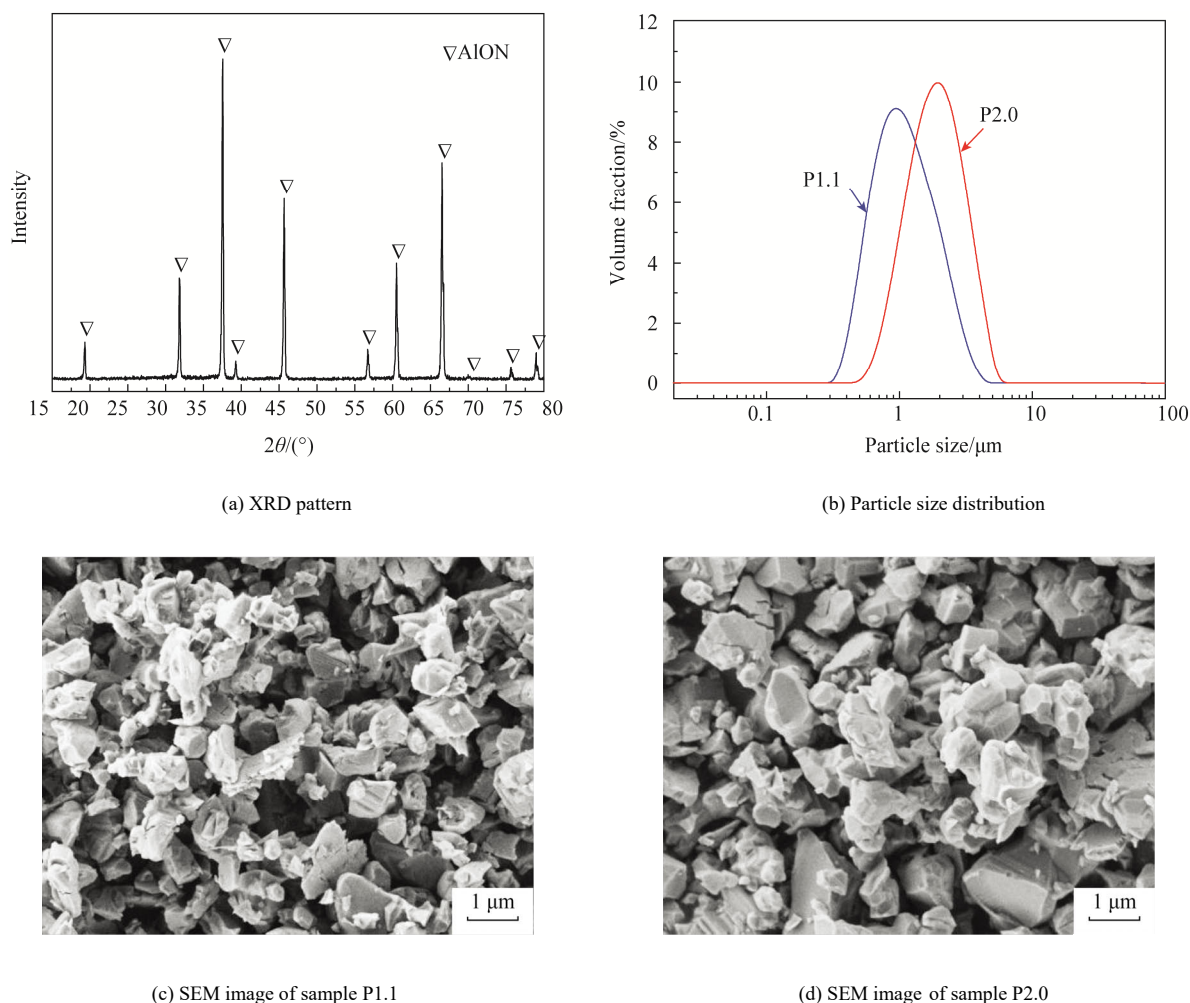


图2 AlON 粉体的性能  
Fig. 2 Properties of AlON powders

## 2.2 $\text{La}_2\text{O}_3$ 掺量和 AlON 粉体粒度对陶瓷透光性的影响

将  $\text{La}_2\text{O}_3$  掺量分别为 0~0.25% 和 0~0.50% 的样品 P1.1 和样品 P2.0 在 1 880 °C 保温 2.5 h 无压烧结制备 AlON 透明陶瓷, 分别针对 2 种不同粒度的 AlON 粉体研究  $\text{La}_2\text{O}_3$  掺量对陶瓷透光性的影响规律。依据 AlON 粉体的  $D_{50}$  和  $\text{La}_2\text{O}_3$  掺量标记样品, 例如样品 P1.1+0.15% 代表  $D_{50}=1.1\ \mu\text{m}$  的 AlON 粉体添加 0.15%  $\text{La}_2\text{O}_3$  制备的样品。

AlON 陶瓷的透光性测试结果及样品照片如图 3 所示。所制备的 AlON 陶瓷中除无助剂 P2.0 外均具有一定的透波性, 且在红外波段透过率较高。由图 3 还可以观察到, 使用  $\text{La}_2\text{O}_3$  作为烧结助剂不仅有效提高了 AlON 陶瓷的透过率, 在 3 850 nm 波长处使样品 P1.1 和样品 P2.0 的透过率分别由无助剂的 17% 和 0 提高到 80% 和 84%, 而且使所制备陶

瓷的短波截止波长变小, 透波区间由无助剂时样品 P1.1 的 2 500~6 000 nm 和样品 P2.0 的不透波拓宽到 220~6 000 nm。同时, 图 3 的 AlON 陶瓷透过率测试结果还表明, 所制备陶瓷的透光性受  $\text{La}_2\text{O}_3$  掺量和 AlON 粉体粒度协同作用影响,  $\text{La}_2\text{O}_3$  掺量需与 AlON 粉体粒度相匹配才能制得透光性较好的 AlON 陶瓷, 当 AlON 粉体粒度较大时应添加较高掺量的  $\text{La}_2\text{O}_3$  烧结助剂才能制得高透光性的 AlON 陶瓷。此外, 由图 3e 还可以看出, 在样品 P1.1 和样品 P2.0 中,  $\text{La}_2\text{O}_3$  掺量对 AlON 陶瓷透光性的影响规律具有相似性。样品 P1.1 中  $\text{La}_2\text{O}_3$  掺量不大于 0.15%、样品 P2.0 中  $\text{La}_2\text{O}_3$  掺量不大于 0.40% 时, 增加  $\text{La}_2\text{O}_3$  掺量均可有效提高 AlON 陶瓷的透过率,  $\text{La}_2\text{O}_3$  掺量分别为 0.15~0.25% 和 0.40% 的样品 P1.1 和样品 P2.0 在 3 850 nm 波段的透过率达到了 80%~84%, 但是继续增加  $\text{La}_2\text{O}_3$  掺量时, AlON 陶

瓷的透过率都有所下降。由此可见, 使用  $D_{50}$  为  $1.1\ \mu\text{m}$  和  $2.0\ \mu\text{m}$  的粗颗粒 AION 粉体, 添加适当掺量的  $\text{La}_2\text{O}_3$  作为烧结助剂均可在无压烧结温度不

高、保温时间较短的条件下制得具有高红外透过率的 AION 陶瓷, 而且 AION 粉体粒度较大时所需  $\text{La}_2\text{O}_3$  掺量也较高。

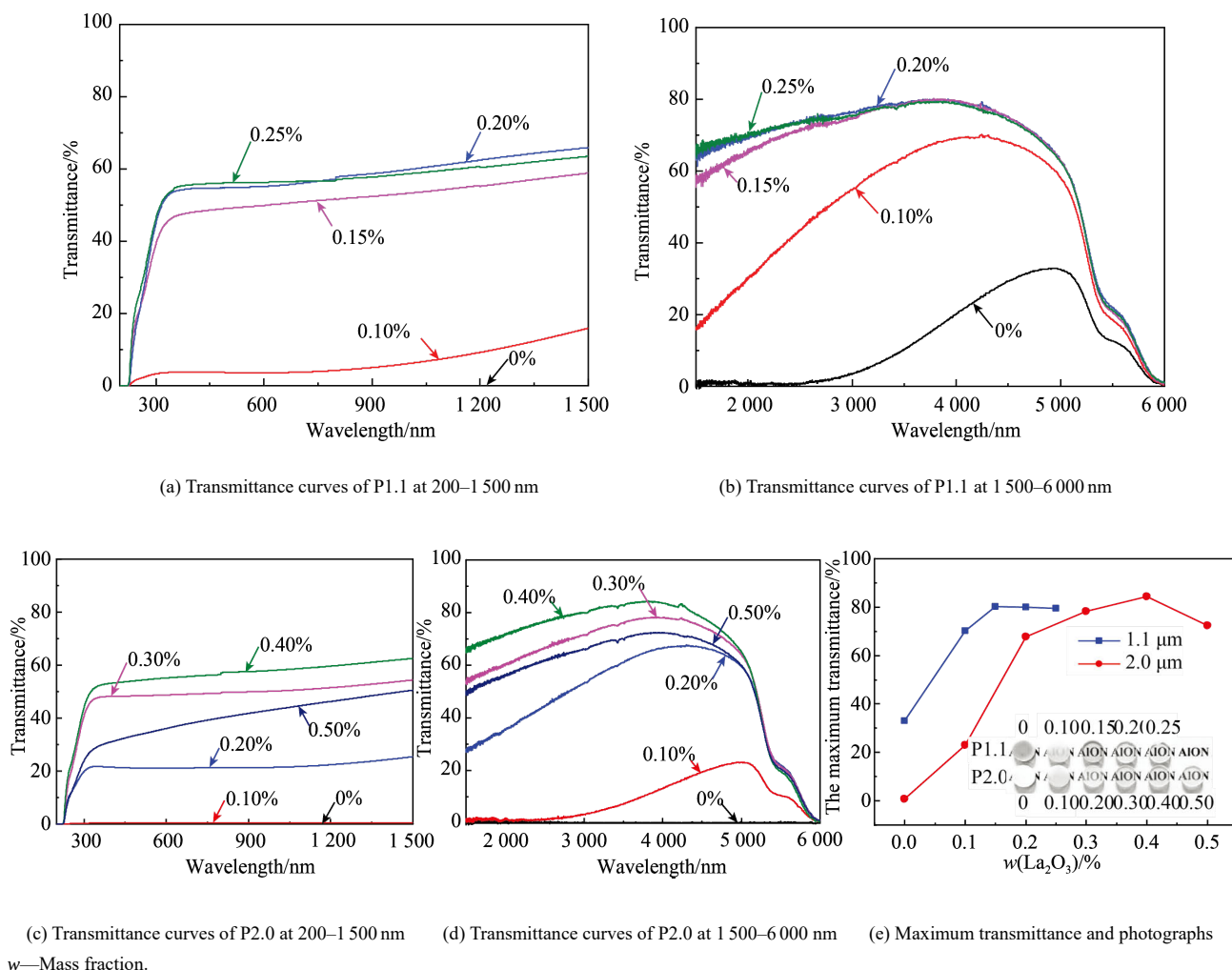


图 3  $\text{La}_2\text{O}_3$  掺量对不同粒度 AION 粉体所制备陶瓷透光性的影响

Fig. 3 Effects of doping amount of  $\text{La}_2\text{O}_3$  on transparency of AION ceramics prepared by AION powders with different particle sizes

### 2.3 高透过率 AION 陶瓷的微观结构及力学性能

对具有高红外透过率的样品 P1.1+0.20%和样品 P2.0+0.40% AION 陶瓷进行微观结构观察、密度及硬度测试。由图 4a 和图 4b 的样品断口形貌可知, 样品 P1.1+0.20%中仅存在尺寸很小的少量气孔(见图 4a 中的标记处), 而样品 P2.0+0.40%中未见明显气孔, 二者的相对密度分别为 99.81%和 99.82%, 表明经  $1880\ ^\circ\text{C}$  保温 2.5 h 的快速无压烧结有效地排除了样品中的气孔, 获得了高致密度, 其应是样品 P1.1+0.20%和样品 P2.0+0.40% 陶瓷具有高透光性的主要原因。

样品 P1.1+0.20%和样品 P2.0+0.40% AION 热腐

蚀后的微观形貌如图 4c 和图 4d 所示, 相较样品 P2.0+0.40%, 样品 P1.1+0.20%的晶粒尺寸较大, 二者的平均晶粒尺寸分别为  $97.3\ \mu\text{m}$  和  $60.2\ \mu\text{m}$ 。虽然 2 个样品中均存在孪晶, 但样品 P2.0+0.40%中的孪晶数量较多, 该样品的原料粉体颗粒尺寸较大, 粉体中可能存在较多孪晶结构, 源于粉体的孪晶遗传特性可能是造成该现象的一个重要原因<sup>[30]</sup>。同时, 大量孪晶也使该陶瓷拥有较小的平均晶粒尺寸。硬度测试结果表明, 具有高红外透过率的样品 P1.1+0.20%和样品 P2.0+0.40% AION 还具有较高的硬度, 其  $H_V$  分别为  $(16.00 \pm 0.31)\ \text{GPa}$  和  $(16.36 \pm 0.31)\ \text{GPa}$ , 这应与样品中的孪晶结构有关<sup>[31]</sup>。

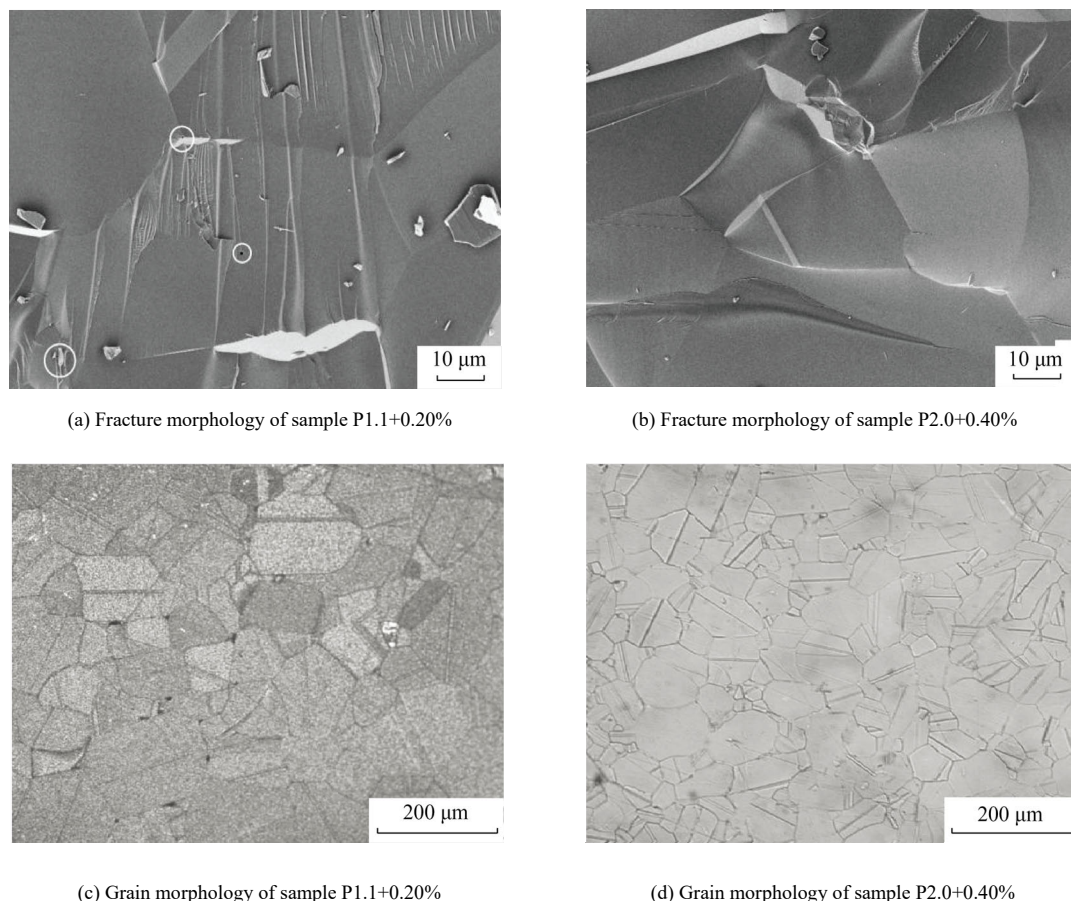


图 4 高红外透过率 AION 陶瓷的微观结构

Fig. 4 Microstructure of the AION ceramics with high infrared transmittance

## 2.4 高透过率 AION 陶瓷的快速无压烧结致密化机制分析

为了研究高透过率 AION 陶瓷的快速无压烧结致密化机制,分别在  $D_{50}$  为  $1.1\ \mu\text{m}$  和  $2.0\ \mu\text{m}$  的 AION 粉体中添加  $0.20\%$  和  $0.40\%$   $\text{La}_2\text{O}_3$  烧结助剂 (P1.1+0.20% 和 P2.0+0.40%), 与无助剂样品 P1.1+0% 和样品 P2.0+0% 共同升温至  $1\ 400\sim 1\ 900\ ^\circ\text{C}$ , 研究样品在升温过程中的物相组成、微观结构及其与致密化进程之间的关系。所有样品的 XRD 谱和  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  含量如图 5 所示, 可以看出在升温过程中样品中均存在 AION 在较低温度先分解生成  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  和 AlN ( $\leq 1\ 600\sim 1\ 700\ ^\circ\text{C}$ ), 然后  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  和 AlN 在较高温度又重新固溶形成 AION 的现象。但是, 所有样品中的  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  含量均不高 ( $\leq 25.1\%$ ), 且粉体粒度较大样品中的  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  含量更低。同时, 由图 5 还可以观察到, 以无助剂样品为参照, 分别添加  $0.20\%$  和  $0.40\%$   $\text{La}_2\text{O}_3$  至  $D_{50}$  为  $1.1\ \mu\text{m}$  和  $2.0\ \mu\text{m}$  的 AION 粉体中使升温前期 ( $\leq 1\ 600\ ^\circ\text{C}$ ) 样品的  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  含量减少, 说明  $\text{La}_2\text{O}_3$  起到了一定的抑制 AION 分解的作用。

由图 6 所示, 样品 P1.1+0%、样品 P1.1+0.20% 和样品 P2.0+0%、样品 P2.0+0.40% 升温过程中的断口形貌可以看出, 在  $1\ 500\sim 1\ 700\ ^\circ\text{C}$  的升温阶段, 所有样品中均未出现文献[19]和文献[25]中观察到的严重的颗粒团聚、粗化、尺寸均匀化及物质分离现象, 其为后期 AION 的快速致密化烧结创造了良好的条件。在图 6 中,  $1\ 500\ ^\circ\text{C}$  时样品中的颗粒形貌与其粉体形貌相似(图 2c 和图 2d), 颗粒之间无明显结合生长现象, 但随着烧结温度升高,  $1\ 500\sim 1\ 700\ ^\circ\text{C}$  升温过程中样品 P1.1+0% 和样品 P1.1+0.20% 中颗粒之间距离拉近, 逐渐形成烧结颈,  $1\ 700\sim 1\ 800\ ^\circ\text{C}$  晶粒迅速长大, 而在此过程中样品 P2.0+0% 和样品 P2.0+0.40% 的颗粒仍保持较为自由的颗粒状态。因此, 在  $1\ 400\sim 1\ 800\ ^\circ\text{C}$  的升温过程中 AION 粉体粒度较小的 P1.1 样品致密度较高(图 7)。此外, 与其它样品相比,  $1\ 800\ ^\circ\text{C}$  时样品 P1.1+0.20% 中已发生明显的晶粒生长, 样品中气孔含量显著降低, 可见在粒度较小的 AION 粉体中添加较少的  $\text{La}_2\text{O}_3$  即可起到促进晶粒生长和致密化进程的作用。

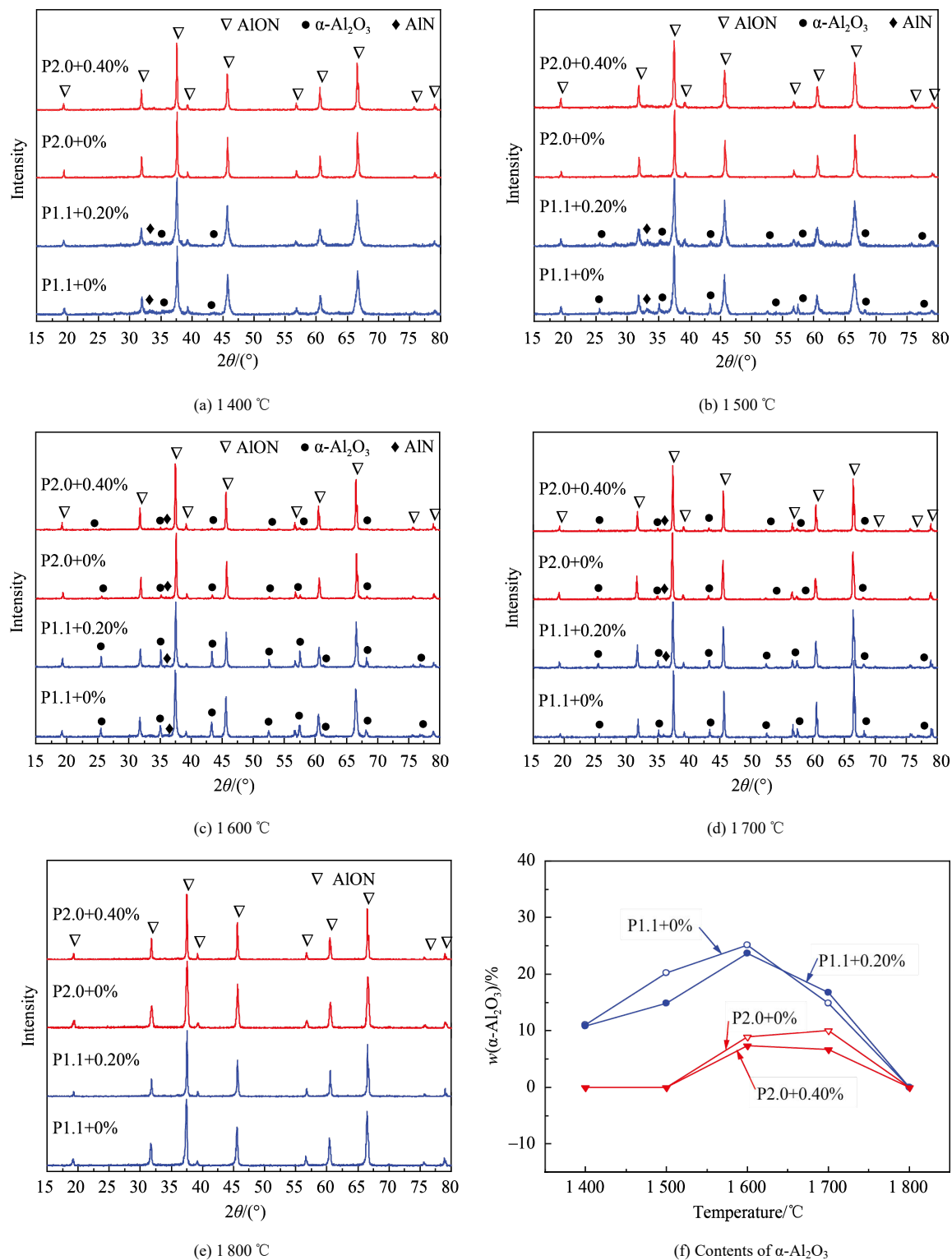
图 5  $\text{La}_2\text{O}_3$  掺量不同样品升温至不同温度时的 XRD 谱及其  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  含量

Fig. 5 XRD patterns of samples (doped with different amounts of  $\text{La}_2\text{O}_3$  and undoped additive) heated to different temperatures and their  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  contents

进一步观察图 7 所示升温过程中样品的相对密度变化情况发现, 大于  $1700^{\circ}\text{C}$  时, 样品 P1.1 和样品 P2.0 2 组样品的致密化进程均较快, 其中当温

度  $>1800^{\circ}\text{C}$  时 P2.0 样品致密化速率更快, 表明  $\text{La}_2\text{O}_3$  能够有效地促进后期 AION 的致密化进程。因此,  $\text{La}_2\text{O}_3$  作为单一烧结助剂使用时, 其作用不仅体现

在前期抑制 AION 分解, 通过控制样品中  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  含量避免/削弱颗粒过早团聚/粗化及物质分离, 为后期致密化烧结创造良好的微观结构条件这些方面, 而且还具有促进后期致密化进程, 有效排出气孔获

得高致密度的作用。所以, 采用  $\text{La}_2\text{O}_3$  烧结助剂, 与  $D_{50}$  为  $1.1\ \mu\text{m}$  和  $2.0\ \mu\text{m}$  的 AION 粉体配合使用, 通过控制  $\text{La}_2\text{O}_3$  掺量在  $1\ 880\ ^\circ\text{C}$  保温  $2.5\ \text{h}$  获得了致密度高的高红外透过率 AION 陶瓷。

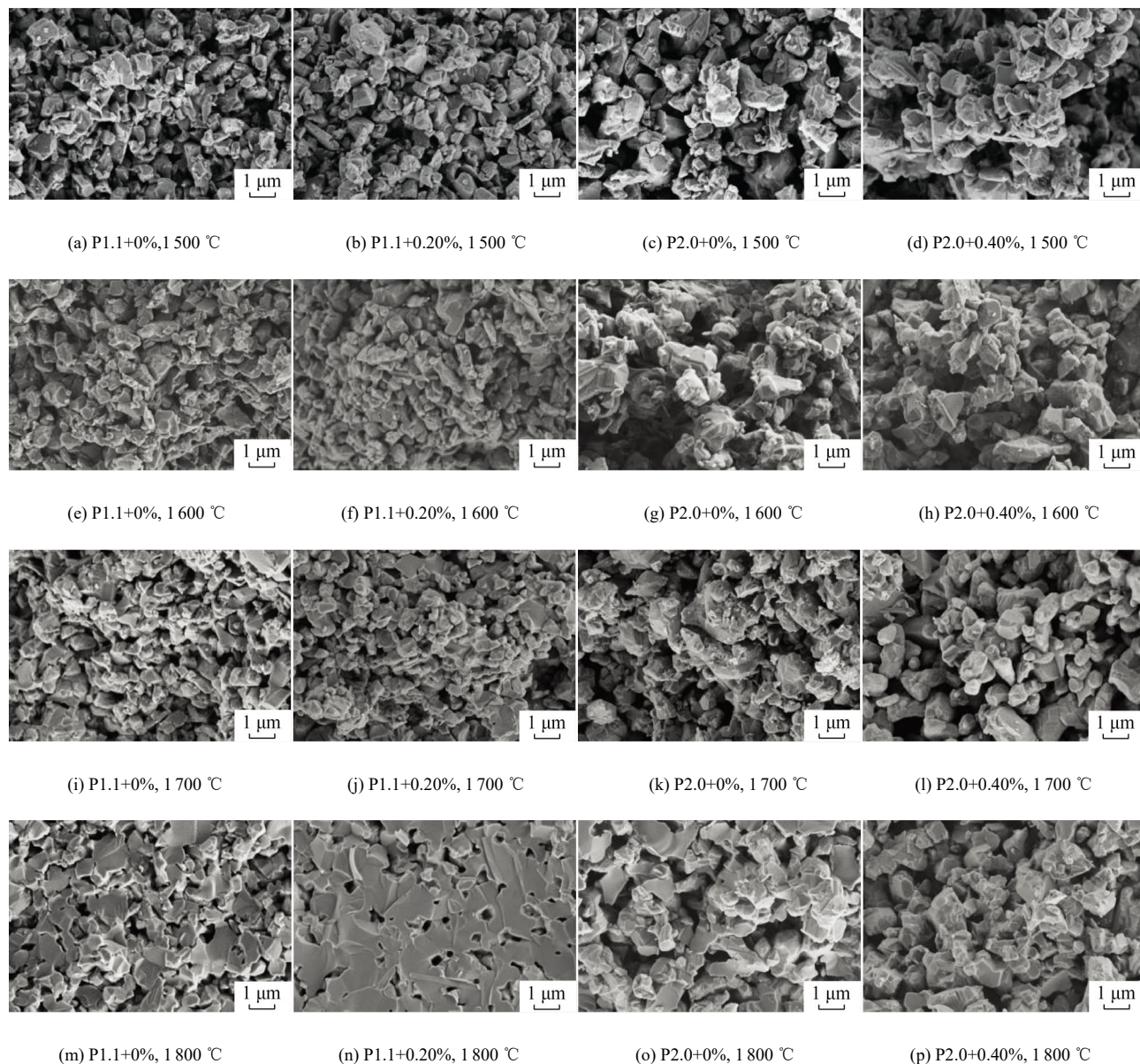


图 6 升温过程样品的断面形貌

Fig. 6 Fracture surfaces of the samples at different temperatures during heating

综上所述,  $\text{La}_2\text{O}_3$  具有一定的抑制 AION 分解的作用, 因此可减少升温阶段前期样品中的  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  含量, 避免/削弱烧结前期因 AION 分解产生过量  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  而导致颗粒团聚/粗化及物质分离等不利现象, 为后期致密化烧结奠定良好的微观结构基础, 使进入 AION 快速致密化阶段时颗粒尺寸仍较小且具有一定的重排能力。更重要的是,  $\text{La}_2\text{O}_3$  能够为后期的 AION 致密化烧结提供充足的动力, 促进后

期致密化进程(无助剂样品后期致密化效果不佳的主要原因在于缺乏烧结动力)。在 AION 烧结过程中,  $\text{La}^{3+}$  在晶界处的溶质阻力作用限制了晶界迁移, 从而抑制晶粒生长, 使气孔排出行程变短, 其可能是  $\text{La}_2\text{O}_3$  能够促进 AION 后期致密化进程的一个原因。因此, 基于粒度较大的 AION 粉体, 使用  $\text{La}_2\text{O}_3$  作为烧结助剂并调控其掺量, 在较短的保温时间内实现了高红外透过率 AION 陶瓷的快速无压烧结。

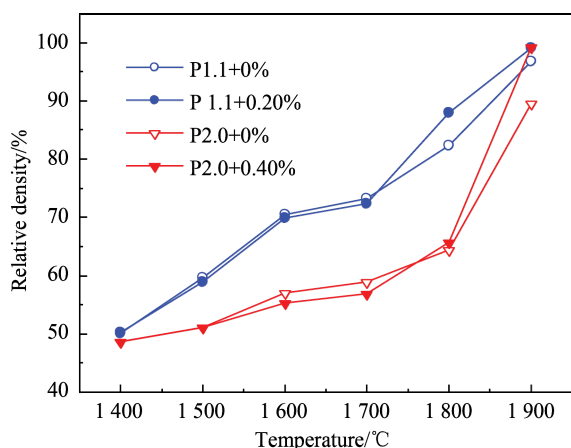


图 7  $\text{La}_2\text{O}_3$  掺量和 AION 粉体粒度对升温过程样品致密度的影响

Fig. 7 Effects of the doping amount of  $\text{La}_2\text{O}_3$  and particle size of AION powders on relative density of the samples during heating

### 3 结论

1) 分别以  $D_{50}$  为 1.1  $\mu\text{m}$  和 2.0  $\mu\text{m}$  的 AION 粗粉为原料, 添加  $\text{La}_2\text{O}_3$  作为烧结助剂, 在 1880  $^{\circ}\text{C}$  保温 2.5 h 通过快速无压烧结成功制备了具有高红外透过率的 AION 陶瓷。 $D_{50}$  为 1.1  $\mu\text{m}$  和 2.0  $\mu\text{m}$  的 AION 粉体中  $\text{La}_2\text{O}_3$  掺量分别为 0.15%~0.25% 和 0.40% 时, 所制备陶瓷的最大红外透过率达 80%~84% (3850 nm), 高致密度应是其获得高透过率的主要原因。

2) 基于  $D_{50}=1.1 \mu\text{m}$  和  $D_{50}=2.0 \mu\text{m}$  的 AION 粉体无压烧结制备陶瓷的升温过程中,  $\text{La}_2\text{O}_3$  对 AION 分解具有一定的抑制作用, 降低了样品中 AION 分解产生的  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  含量, 从而削弱/防止了颗粒早期的团聚/粗化及物质分离现象, 为后期快速致密化烧结奠定了微观结构基础。而且, 基于前期的良好微观结构,  $\text{La}_2\text{O}_3$  能够为后期 (>1700  $^{\circ}\text{C}$ ) AION 的致密化烧结提供充足的动力, 从而能够在较短保温时间内有效排出气孔, 实现高透光性 AION 陶瓷快速无压烧结制备。

3) AION 粉体烧结制备陶瓷的升温过程中, 可以利用烧结助剂抑制 AION 分解、降低样品中的  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  含量, 从而削弱或避免颗粒过早团聚/粗化, 以便为后期致密化烧结创造良好的微观结构条件, 这是实现 AION 快速致密化的前期保障。同时, 烧结助剂还须为后期的致密化提供必要的动力, 以利于气孔高效排出, 其是快速获得高透光性 AION 陶瓷的必要条件。

### 参考文献:

- [1] WILLEMS H X, HENDRIX M M R M, DE WITH G, et al. Thermodynamics of alon II: phase relations[J]. J Eur Ceram Soc, 1992, 10(4): 339–346.
- [2] 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.
- [3] HARTNETT T M, GENTILMAN R L. Optical and mechanical properties of highly transparent spinel and ALON domes[C]//28th Annual Technical Symposium. Proc SPIE 0505, Advances in Optical Materials, San Diego, USA. 1984, 0505: 15–22.
- [4] JIA X T, ZHANG Z H, LI X Y, et al. Investigation on mechanical properties of AION ceramics synthesized by spark plasma sintering[J]. J Eur Ceram Soc, 2023, 43(3): 889–899.
- [5] LIU X J, CHEN F, ZHANG F, et al. Hard transparent AION ceramic for visible/IR windows[J]. Int J Refract Met Hard Mater, 2013, 39: 38–43.
- [6] GOLDSTEIN A, KRELL A. Transparent ceramics at 50: progress made and further prospects[J]. J Am Ceram Soc, 2016, 99(10): 3173–3197.
- [7] SHAHBAZI H, TATAEI M, ENAYATI M H, et al. Structure-transmittance relationship in transparent ceramics[J]. J Alloys Compd, 2019, 785: 260–285.
- [8] 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.
- [9] 张芳, 王士维, 张昭, 等. AION 粉体制备及透明陶瓷的烧结[J]. 稀有金属材料与工程, 2009, 38(增刊 2): 403–406.  
ZHANG Fang, WANG Shiwei, ZHANG Zhao, et al. Rare Met Mater Eng, 2009, 38(Suppl 2): 403–406.
- [10] YUAN X, LIU X J, ZHANG F, et al. Synthesis of  $\hat{\text{I}}^3$ -AION powders by a combinational method of carbothermal reduction and solid-state reaction[J]. J Am Ceram Soc, 2010, 93(1): 22–24.
- [11] LIU Q, JIANG N, LI J, et al. Highly transparent AION ceramics sintered from powder synthesized by carbothermal reduction nitridation[J]. Ceram Int, 2016, 42(7): 8290–8295.
- [12] SU M Y, ZHOU Y F, WANG K, et al. Highly transparent AION sintered from powder synthesized by direct nitridation[J]. J Eur Ceram Soc, 2015, 35(4): 1173–1178.
- [13] FENG Z, QI J Q, HUANG X, et al. Planetary ball-milling of AION powder for highly transparent ceramics[J]. J Am Ceram Soc, 2019, 102(5): 2377–2389.
- [14] SHAN Y C, XU J X, WANG G, et al. A fast pressureless sintering method for transparent AION ceramics by using a bimodal particle size distribution powder[J]. Ceram Int, 2015, 41(3): 3992–3998.
- [15] WANG J, ZHANG F, CHEN F, et al. Fabrication of aluminum oxynitride ( $\gamma$ -AION) transparent ceramics with modified gelcasting[J]. J Am Ceram Soc, 2014, 97(5): 1353–1355.
- [16] FENG Z, QI J Q, LU T C. Highly-transparent AION ceramic fabricated by tape-casting and pressureless sintering method[J]. J Eur Ceram Soc, 2020, 40(4): 1168–1173.
- [17] KAMALI S, MOHEBI M M, TAHERIAN M H, et al. Highly transparent AION fabricated via SPS synthesized by  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{C}$  core-shell starting powder and CRN method[J]. Int J Appl Ceram Technol, 2021, 18(3): 724–738.
- [18] CHEN F, ZHANG F, WANG J, et al. Microstructure and optical properties of transparent aluminum oxynitride ceramics by hot isostatic pressing[J]. Scr Mater, 2014, 81: 20–23.

- [19] SHAN Y C, ZHANG Z H, SUN X N, et al. Fast densification mechanism of bimodal powder during pressureless sintering of transparent AlON ceramics[J]. J Eur Ceram Soc, 2016, 36(3): 671–678.
- [20] 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]. J Eur Ceram Soc, 2015, 35(1): 23–28.
- [21] YANG J, CONG Y, LING J R, et al. Preparation of transparent AlON from powders synthesized by novel CRN method[J]. J Eur Ceram Soc, 2022, 42(3): 935–943.
- [22] ZHANG J, LEI J, SHI Y, et al. Effect of  $Y_2O_3$ ,  $La_2O_3$  and MgO co-doping on densification, microstructure and properties of AlON ceramics[J]. J Ceram Sci Technol, 2017, 8(1): 177–182.
- [23] FENG Z, QI J Q, GUO X F, et al. A new and highly active sintering additive:  $SiO_2$  for highly-transparent AlON ceramic[J]. J Alloys Compd, 2019, 787: 254–259.
- [24] LI J M, ZHANG B H, TIAN R, et al. Hot isostatic pressing of transparent AlON ceramics assisted by dissolution of gas inclusions[J]. J Eur Ceram Soc, 2021, 41(7): 4327–4336.
- [25] SHAN Y C, LI P, SUN X N, et al. Study on AlON phase evolution and densification behavior as a function of particle size and doping amount[J]. J Eur Ceram Soc, 2020, 40(12): 3906–3917.
- [26] MIN P, LI H L, FENG Z, et al. Pressureless sintering of highly transparent aluminum oxynitride ceramic by precipitation-coating with sintering aid[J]. J Eur Ceram Soc, 2023, 43(4): 1663–1670.
- [27] KUMAR R S, JOHNSON R. Aqueous slip casting of transparent aluminum oxynitride[J]. J Am Ceram Soc, 2016, 99(10): 3220–3225.
- [28] SHAN Y C, MA L Y, SUN X N, et al. Fast fabrication of AlON ceramics with ultra-high transmittance by the assistance of hot isostatic pressing treatment[J]. J Eur Ceram Soc, 2022, 42(13): 5538–5544.
- [29] MA L Y, SUN X N, GUO H R, et al. Study on robust additive of  $CaCO_3$  for fast fabrication of highly transparent AlON ceramics by pressureless sintering[J]. J Am Ceram Soc, 2023, 106(8): 4770–4784.
- [30] DING M M, WANG T, MAERZ B, et al. Formation of twins in AlON material and its effects on the Vickers hardness and fracture toughness[J]. Ceram Int, 2019, 45(17): 21127–21135.
- [31] GUO H L, ZHANG J, MAO X J, et al. Strengthening mechanism of twin lamellas in transparent AlON ceramics[J]. J Eur Ceram Soc, 2018, 38(9): 3235–3239.

## Highly Infrared Transparent AlON Ceramics Doped with $La_2O_3$ via Fast Pressureless Sintering

XI Xuemin<sup>1</sup>, MA Liya<sup>1</sup>, GUO Haoran<sup>1</sup>, SHAN Yingchun<sup>1</sup>, HAN Xiaoguang<sup>1</sup>, XU Jiujun<sup>1</sup>, Li Jiangtao<sup>2</sup>

(1. Department of Materials Science and Engineering, Dalian Maritime University, Dalian 116026, Liaoning, China;

2. Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

### Extended Abstract

**Introduction** Transparent aluminum oxynitride (AlON) ceramics have superior optical transparency properties, high strength and hardness, having great potential applications as window, dome, and other optical components requiring high strength combined with optical transparency. Recent efforts are made to fabricate transparent AlON ceramics, i.e., synthesis of high purity AlON powder, optimization of the particle size distribution of AlON powder, and doping with various additives in different amounts. In these works, sintering additives, such as  $Y_2O_3$ ,  $Y_2O_3/La_2O_3$ ,  $Y_2O_3/La_2O_3/MgO$ , etc., are commonly used to accelerate densification process of AlON. However, a long dwelling duration of  $\geq 6$  h is generally required to eliminate pores to obtain a high transmittance in pressureless sintering. Although the dwelling duration of pressureless sintering AlON ceramics can be shortened to 2.5 h, it is crucial to carefully match the doping amount of  $Y_2O_3$  with the particle size of AlON powder. The excessive  $Y_2O_3$  doping can result in a significant decomposition of AlON into  $\alpha$ - $Al_2O_3$  and AlN, and the massive formation of  $\alpha$ - $Al_2O_3$  can lead to particle aggregation/coarsening, and even separation between components during the early stage of sintering, which in turn retards the subsequent densification process. Studies on using  $CaCO_3$  as an additive to fabricate AlON ceramics indicate that it should be a promising way to fabricate highly transparent AlON ceramics via suppressing AlON decomposition during heating with sintering additive. In this paper,  $La_2O_3$  was respectively doped to AlON powders with median particle size ( $D_{50}$ ) of 1.1  $\mu m$  and 2.0  $\mu m$  to prepared transparent AlON ceramics via pressureless sintering (PS) at 1880  $^{\circ}C$  for 2.5 h. The effect of  $La_2O_3$  doping amount on the transmittance of AlON ceramics was investigated, and the phase composition, microstructure and densification process of samples during heating were monitored to investigate the fast densification mechanism of AlON.

**Methods** Pure AlON powder and  $La_2O_3$  powder were used as starting materials. The AlON powders doped with 0–0.50%  $La_2O_3$  were ground in absolute ethyl alcohol in a grinding mill with  $Si_3N_4$  balls, and AlON powder with  $D_{50}$  of 1.1  $\mu m$  and 2.0  $\mu m$  were obtained, referred to as P1.1 and P2.0, respectively. The ground powders were loaded into a pellet of 13 mm in diameter at 50 MPa and then cold isostatically pressed at 120 MPa to prepare green bodies. The green bodies were pressureless sintered in  $N_2$  in a graphite furnace at a heating rate of 20  $^{\circ}C/min$ . One group of samples were sintered at 1880  $^{\circ}C$  for 2.5 h to prepare transparent AlON ceramics, and another group samples were respectively heated to 1400–1900  $^{\circ}C$  (no dwelling) to investigate the phase transformation, microstructure evolution and densification process during heating. The transparent AlON ceramics were ground and mirror polished on the both sides to a thickness of 2 mm for the optical transmittance measurement. The polished samples were hot etched at 1640  $^{\circ}C$  for 40 min to determine their microstructure.

**Results and discussion** After a 2.5 h dwell at 1 880 °C, all the  $\text{La}_2\text{O}_3$  doped AlON ceramics prepared (*i.e.*, P1.1 and P2.0) show higher transmittance than their undoped counterparts, and the transmittances at 3 850 nm enhance from 17% and 0% to 80% and 84%, respectively. Moreover, the doping of  $\text{La}_2\text{O}_3$  broadens the transmission wavelength range of the fabricated samples at 2 500–6 000 nm for P1.1 and the optical range at 220–6 000 nm for P2.0. Doping amount of  $\text{La}_2\text{O}_3$  has a similar effect on the transmittance of AlON ceramics prepared by P1.1 and P2.0. When the doping amount of  $\text{La}_2\text{O}_3 \leq 0.15\%$  in P1.1 and  $\leq 0.40\%$  in P2.0, increasing the doping amount of  $\text{La}_2\text{O}_3$  contributes to the enhanced transmittance of the AlON ceramics. Doping 0.15%–0.25% and 0.40%  $\text{La}_2\text{O}_3$  into P1.1 and P2.0, respectively, results in the transmittances of AlON ceramics up to 80%–84% at 3 850 nm. The high transmittance of fabricated AlON ceramics is mainly due to the high relative density. For the two highly transparent AlON ceramics prepared by P1.1 doped with 0.20%  $\text{La}_2\text{O}_3$  and P2.0 doped with 0.40%  $\text{La}_2\text{O}_3$ , their average grain sizes are 97.3  $\mu\text{m}$  and 60.2  $\mu\text{m}$ , and their Vickers hardness values are  $(16.00 \pm 0.31)$  GPa and  $(16.36 \pm 0.31)$  GPa.

For the samples prepared by P1.1 doped with 0.20%  $\text{La}_2\text{O}_3$  and by P2.0 doped with 0.40%  $\text{La}_2\text{O}_3$ , although AlON undergoes decomposition and reformation during heating,  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  content in the samples does not exceed 25.1%. Moreover, a lower amount of  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  appears in the sample P2.0, compared to the sample P1.1 at 1 400–1 700 °C. Furthermore, compared to the samples without additive doping, the two samples above exhibit lower  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  contents at  $\leq 1\,600$  °C. It is indicated that the decomposition of AlON during heating is slightly suppressed by doping  $\text{La}_2\text{O}_3$  as an additive. No obvious particle aggregation/coarsening or no composition decomposition occur on the fracture surface of the samples due to the reduced  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  content in the samples. It is beneficial for the subsequently densification process.

**Conclusions** AlON ceramics with a high infrared transmittance of 80%–84% at 3 850 nm were fabricated via pressureless sintering at 1 880 °C for 2.5 h after doping 0.15%–0.25% and 0.40%  $\text{La}_2\text{O}_3$  to AlON powders with  $D_{50}$  of 1.1  $\mu\text{m}$  and 2.0  $\mu\text{m}$ , respectively. During heating,  $\text{La}_2\text{O}_3$  could suppress the decomposition of AlON and lead to a lower amount of  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  being decomposed from AlON. This could reduce the particle aggregation/coarsening and even the separation of composition at the early stage of sintering. The obtained exceptional microstructure was beneficial for the subsequent fast densification. Moreover,  $\text{La}_2\text{O}_3$  could provide sufficient sintering kinetics to effectively eliminate pores at the later stage of sintering, thus promoting the densification of AlON.

**Keywords** aluminum oxynitride; lanthanum oxide; sintering additive; particle size of powder; transparent ceramics; pressureless sintering