

سنتز کربوترمال و نیتروژن دهی دو مرحله‌ای آلمینیوم اکسی‌نیترید (AlON)

سیما کمالی^{*}، محمد مسعود محبی، محمد رضازاده، محمد حسن طاهریان

سرامیک‌های پیشرفته، دانشگاه بین‌المللی امام خمینی (ره)، قزوین

* sima.kamali72@yahoo.com

چکیده:

هدف از این پژوهش، سنتز پودر گاما آلمینیوم اکسی‌نیترید با شبکه اسپینل مکعبی بوده است. جهت انجام این فرآیند، از روش احیای کربوترمال و نیتروژن دهی پودر اولیه‌ی آلمینیا استفاده شد. این فرآیند به صورت دو مرحله‌ای انجام شد که در مرحله‌ی اول در دمای ۱۵۵۰°C مقداری از آلمینیا با کربن موجود احیا شده و آلمینیوم نیترید تشکیل شد و سپس در مرحله دوم در دمای ۱۷۵۰°C آلمینیات باقیمانده با آلمینیوم نیترید واکنش داده و آلمینیوم اکسی‌نیترید تشکیل شد. به منظور دستیابی به فاز غالب آلمینیوم اکسی‌نیترید و از مقادیر مختلف کربن (۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ درصد) استفاده شد و درصد وزنی فاز میانی در دماهای ۱۵۵۰ و ۱۶۵۰ درجه سانتی‌گراد برای نمونه بهینه بررسی شد. نتایج نشان دهنده تشکیل بیشترین درصد آلمینیوم اکسی‌نیترید در ۱۰ درصد وزنی کربن می‌باشد.

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۳۰ آذر ۱۳۹۷

پذیرش: ۱۵ تیر ۱۳۹۸

کلید واژه:

آلومینیوم اکسی‌نیترید، نیتریده کردن، سنتز، سرامیک شفاف

۱- مقدمه

با پیشرفت تکنولوژی، تک بلورهای برخی مواد نظری یاقوت قرمز برای پنجره‌های فروسرخ، ایتریوم آلمینیوم گارنت^۱ برای لیزرها و PZN-PT و $PbZn_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ ⁻ برای کاربردهای الکتروپاتیکی^۲ مورد استفاده قرار گرفتند.

تولید تک بلورها نیازمند تجهیزات زیاد و صرف وقت و هزینه‌ی بالا است، به همین جهت برای تولید در مقیاس

مواد شفاف گروه خاصی از مواد هستند که در جنبه‌های گوناگون زندگی انسان، کاربرد گسترده‌ای دارند. شفافیت ویژگی فیزیکی منحصر به فرد موادی است که اجازه‌ی عبور نور از میان خود بدون حضور پراکندگی را می‌دهند [۱]. از جمله مواد متعارف شفاف، شیشه‌ها، پلیمرها و هیدریدهای قلیایی هستند که در صنعت و زندگی روزانه کاربرد فراوانی دارند. این مواد استحکام مکانیکی پایینی دارند و گاهی اوقات پایداری شیمیایی و فیزیکی آن‌ها برای برخی

¹ YAG

² Electro Optic



مکانیکی و شفافیت بسیار خوب، آلون را برای پنجره‌های فروسرخ و مرئی، گنبدهای موشک^۵، زره‌های شفاف و کاربردهای پزشکی همانند ایمپلنت‌های مقاوم به بار^۶ مناسب ساخته است. از این رو توجه به این ماده هم در صنایع نظامی و هم در صنایع غیرنظامی به طور روزافزون در حال افزایش است.^{[۸][۹]}

برای این که بتوان این ماده را به گونه‌ی تجاری فراهم آورد، گسترش روش‌های به صرفه برای تولید پودر گاما-آلون بسیار مهم است. از زمانی که یاماگوچی^۷ و یاناجیدا^۸ برای نخستین بار به روش احیای کربوترمال و نیتروژن دهی^۹ پودر گاما-آلون را ساختند، روش‌های گوناگونی برای ساخت این ماده به کار رفته است.^[۵] از میان این روش‌ها واکنش حالت جامد^{۱۰}، احیای کربوترمال و نیتروژن دهی و احیای آلومینوترمال و نیتروژن دهی^{۱۱} بیشترین کاربرد را در ساخت پودر ریز و تک فاز گاما-آلون دارند.^[۱۰]

۱- احیای کربوترمال و نیتروژن دهی

نخستین گزارش در زمینه روش احیای کربوترمال و نیتروژن دهی توسط یاماگوچی در ۱۹۵۹ منتشر شد که نخستین پژوهش در زمینه آلون نیز بود. در مقایسه با دیگر روش‌ها، روش احیای کربوترمال و نیتروژن دهی (به اختصار CRN) پرکاربردترین روش در ساخت پودر AlON می‌باشد^[۸]. اساس این روش رابطه (۱) زیر است:

صنعتی مناسب نیستند. بنابراین ساخت سرامیک‌های شفاف دارای ویژگی‌های مکانیکی و اپتیکی مناسب به علت صرفه‌جویی در مصرف هزینه و زمان، امری حائز اهمیت است.^{[۳][۴]}

آلومینیوم اکسی‌نیترید^۱ که به اختصار گاما-آلون^۲ نامیده می‌شود، یک محلول جامد ساخته شده از آلومینیوم اکسید (Al₂O₃)^۳ و آلومینیوم نیترید (AlN)^۴ است که دارای ساختار اسپینل مکعبی ناقصی می‌باشد. فرمول شیمیایی این ماده $\text{Al}_{(64+x)}\text{O}_{(32-x)}$ است که x از ۲ تا ۵ می‌تواند متغیر باشد. افزودن مقادیر اندکی نیتروژن به آلومینا، باعث تبدیل ساختار آن از رمبوهدرال به ساختار اسپینلی متعلق به آلون می‌شود. در واقع نیتروژن ساختار کریستال مکعبی اسپینل را در گستره وسیعی از ترکیبات پایدار می‌سازد.^{[۵][۶]} پایداری این ماده در برابر دمای بالا، خودگی و فراتابی، این ماده را به گزینه مناسبی برای کاربرد در ساخت نسوزهای پیش‌رفته، ابزار برش و پنجره‌های دما بالا تبدیل کرده است. این ماده چهار برابر سخت‌تر از شیشه سیلیسی ذوبی و ۱۵٪ سخت‌تر از اسپینل MgAl₂O₄ است.^[۷] از سوی دیگر، خواص نوری عالی این ماده در مقایسه با تک بلور یاقوت - به عنوان مستحکم‌ترین و سخت‌ترین سرامیک شفاف - موجب گردیده تا همواره آن را یک ماده‌ی مهم برای کاربردهای نوری برشمرنده. گستره‌ی شفافیت آلون از طول موج‌های ۰/۲ میکرون در ناحیه فرابنفش تا ۶ میکرون در ناحیه فروسرخ کشیده شده است. در برداشتن ویژگی‌های

^۵ Missile Dome

^۶ Load Bearing Implants

^۷ Yamaguchi

^۸ Yanagida

^۹ Carbothermal Reduction and Nitridation (CRN)

^{۱۰} Solid State Reaction

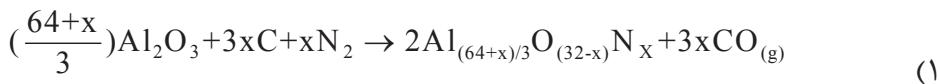
^{۱۱} Aluminothermic Reduction and Nitridation

^۱ Aluminium Oxynitride

^۲ γ-AlON

^۳ Alumina

^۴ Aluminum Nitride



جدول ۱- مزایا و کاستی‌های تولید آلون به روش کربوترمال و نیتروژن‌دهی.

کاستی‌ها	مزایا
دشواری رسیدن به خلوص بالا به علت باقی‌ماندن کربن در فرآورده‌ی نهایی [۱۱]	نیاز به تجهیزات ساده‌تر و هزینه پایین‌تر مواد اولیه نسبت به روش واکنش حالت جامد [۱۰]
یکنواختی بسیار بالای ترکیب شیمیایی فرآورده‌ی نهایی بالاست [۸]	دشواری رسیدن به آلون تک‌فاز به علت وابستگی فرآیند به عوامل گوناگون و پیچیدگی کنترل آن‌ها [۱۲]

آن جایی که روش ریتولد از الگوریتم جفت‌سازی الگوی پراش پرتو ایکس استفاده می‌کند و تمام خطوط برای هر فاز به دقت و با جزئیات در نظر گرفته می‌شود، خطوط دارای همپوشانی مشکل‌ساز نیستند. استفاده از تمام خطوط در یک الگو، خطای کسر وزنی را به حداقل می‌رساند. در این روش، از تمام پیک‌های فاز مورد نظر و نه فقط قوی‌ترین آن‌ها، استفاده می‌شود [۱۳].

روش ریتولد، روشی جهت تعیین مقدار کمی اجزای کریستالی و آمورف در یک ترکیب چند فازی است. این روش مبتنی بر رابطه‌ی (۲) است:

$$W_p = S_p(ZMV)_p / \sum_{i=1}^n S_i(ZMV)_i \quad (2)$$

که در این رابطه، W کسر وزن نسبی فاز p در مخلوطی از n فاز، S و Z و M و V به ترتیب فاکتور وزن ریتولد، عدد واحد فرمول به ازای هر سلول، واحد توده‌ی فرمول (در واحدهای توده‌ی اتمی) و حجم سلول واحد (در \AA^3) است [۱۴].

۲- فعالیت‌های تجربی

۲-۱-۲- مواد و دستگاه‌های به کار رفته در پژوهش

در جداول ۲، ۳ و ۴ به ترتیب، مشخصات مواد، دستگاه و آزمون‌های مشخصه‌یابی به کار رفته در این پژوهش، ارائه شده است. درصد وزنی فازهای به دست آمده، به‌منظور کمی سازی و مقایسه‌ی نتایج، توسط نرم افزار MAUD با دقت $\pm 2 \text{ wt\%}$ با استفاده از الگوهای پراش پرتو ایکس محاسبه شد. به‌منظور کار با نرم‌افزار ابتدا فایل نتایج XRD در آن بارگذاری و سپس با توجه به فازهای موجود، فایل CIF هر فاز بارگذاری می‌شود. نتایج آنالیز کمی نرم‌افزار در صورتی مورد قبول است که میزان خطای محاسبه شده توسط نرم‌افزار کمتر از 2 wt\% باشد و خطوطی که نرم‌افزار رسم می‌کند، به طور کامل منطبق بر الگوی پراش پرتو ایکس باشد. در نرم‌افزار MAUD از روش ریتولد جهت بررسی الگوهای پراش پرتو ایکس استفاده می‌شود. از



جدول ۲- مواد به کار رفته در پژوهش.

ماده	شرکت سازنده	درجه خلوص	اندازه ذره
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ نانو پودر	US Research Nanomaterials	>۹۹	۲۰ nm
کربن آکتیو ^۱	Merck	>۹۹	۱۰۰ μm
اتانول	Merck	>۹۹	—

جدول ۳- دستگاه‌های به کار رفته در پژوهش.

نام دستگاهی	مشخصات دستگاه
مخلوطکن اغتشاشی ^۲	ساوپس صنعت، سه بعدی، حجم: ۳ لیتر
کوره خلا	نیک سرام رازی: حداکثر خلا 10^5 m bar ۵ حداکثر دما: 2200°C
خشک کن	فن آزمایشگاهی، حداکثر دما: 300°C
ترزاو	۰/۱ mg، دقت: ED2242، مدل SARTORIUS

جدول ۴- مشخصات آزمون مشخصه‌یابی مورد استفاده در پژوهش.

نام آزمون مشخصه‌یابی	مشخصات
پراش پرتو ایکس (XRD)	دستگاه پراش پرتو ایکس D8، دارای پرتو ایکس با طول موج مشخصه $A_{\text{Cu K}\alpha} = ۱/۵۴۰۶۰ \text{ Å}$ و نرخ روشن $۰/۰۵ \text{ degree.s}^{-1}$
میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)	مدل XL30 Philips ساخت شرکت Philips، هلند با ولتاژ شتابدهی ۲۰ کیلو ولت

^۱ Activated Carbon

^۲ Turbolar Mixer



۲-۲-۲- بررسی محصولات میانی

محصولات میانی در دمای 1550°C پس از نگهداری به مدت دو ساعت، در دمای 1550 ، 1600 ، 1650 و 1700 درجه سانتی گراد بدون نگهداری در دما، برای نمونه با بیشترین درصد فاز آلون بررسی شد.

۳- نتایج و بحث

۱-۳- بررسی فازهای تشکیل شده در درصدهای وزنی مختلف کربن

الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های سنتز شده و نتایج فازیابی آن‌ها در جدول ۷ و شکل ۱ آورده شده است. همان‌گونه که در شکل ۱ مشخص است، در دو ترکیب 20 و 25 درصد وزنی کربن، به دلیل وجود مقادیر بالای کربن، احیای بیش از حد اتفاق افتاده و در دو نمونه C SKY-20C و SKY-25C درصد بسیار بالایی آلومینیوم نیترید تشکیل شده است. با توجه به نتایج فازیابی، در نمونه‌ی SKY-10C، فاز غالب، آلون است. بنابراین درصد وزنی محصولات میانی با 10 درصد وزنی کربن بررسی شد.

جدول ۷- درصد وزنی فازهای تشکیل شده در آزمایش.

Al_2O_3 (wt%)	AlN (wt%)	AlON (wt%)	نام نمونه
۶۵	شناسایی نشده	۳۳	SKY-5C
شناشایی نشده	۱۳	۸۷	SKY-10C
شناشایی نشده	۴۰	۵۸	SKY-15C
شناشایی نشده	۹۸	شناشایی نشده	SKY-20C
شناشایی نشده	۹۸	شناشایی نشده	SKY-25C

۲-۲- روش آزمایش

۱-۲-۲- سنتز آلومینیوم اکسی‌نیترید (AlON)

هر نمونه‌ی آزمایش شامل ۵ گرم پودر که با توجه به شرایط آزمایش، شامل درصدهای وزنی مختلفی از کربن (5 ، 10 و 15 و 20 درصد وزنی) به عنوان احیا کننده و همچنین نانو پودر گاما-آلومینا بود. این مخلوط همراه با اتانول و 6 عدد گلوله‌ی آلومینایی با قطر 5 میلی‌متر به مدت 12 ساعت درون میکسر سه بعدی با سرعت چرخش 20 rpm مخلوط شد. پس از اختلاط در میکسر، مخلوط به دست آمده به مدت 4 ساعت در خشک کن با دمای 80°C قرار داده شد. پس از خشک شدن مخلوط، در هاون پودر شده و سپس در بوته‌ی آلومینایی ریخته شد. این بوته درون کوره‌ی خلاً تحت جو نیتروژن قرار داده شد.

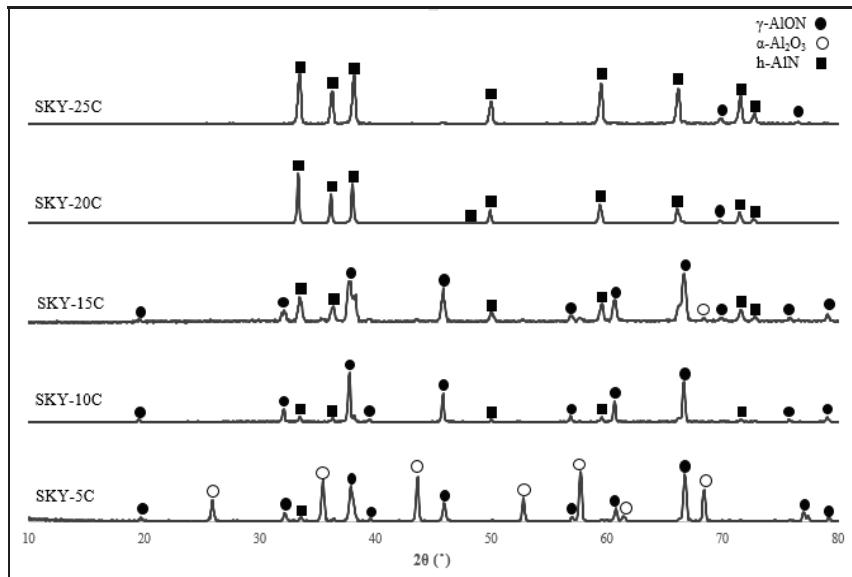
شرایط دما و زمان کوره در جدول ۵ و در جدول ۶ نیز نام نمونه‌ها همراه با ترکیب اولیه‌ی آن‌ها آورده شده است.

جدول ۵- شرایط دما و زمان نگهداری در دمای کوره خلاً

مرحله	دما (°C)	زمان نگهداری (ساعت)
۱	۱۵۵۰	اول
۲	۱۷۵۰	دوم

جدول ۶- نام و ترکیب اولیه‌ی نمونه‌های سنتز شده.

نام نمونه	کربن (wt%)	آلومینا (wt%)
SKY-5C	۵	۹۵
SKY-10C	۱۰	۹۰
SKY-15C	۱۵	۸۵
SKY-20C	۲۰	۸۰
SKY-25C	۲۵	۷۵



شکل ۱ - الگوی پراش پرتو ایکس بررسی نمونه‌های شامل نمونه‌های ۲۵-۵ درصد کربن به همراه نتایج فازیابی.

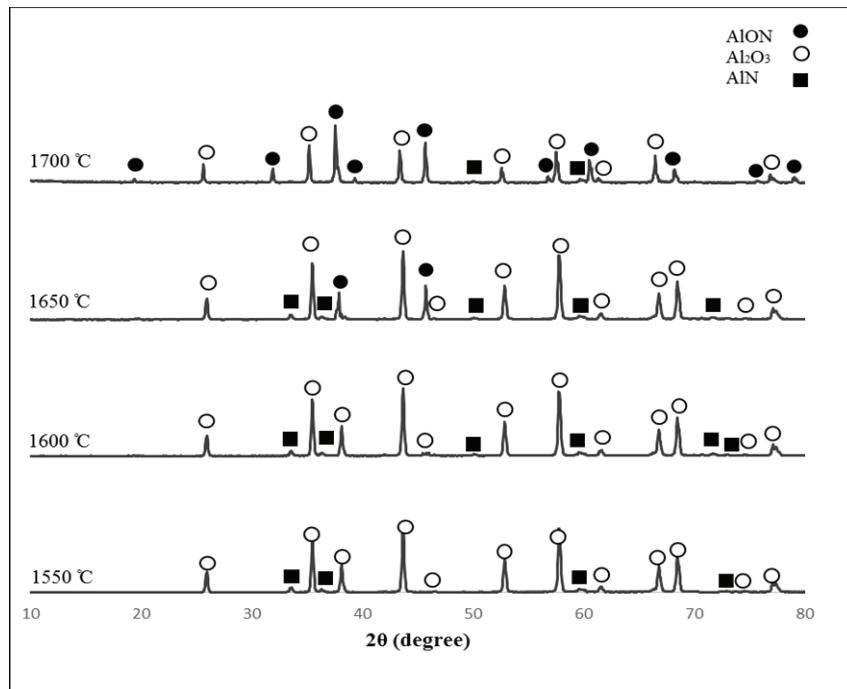
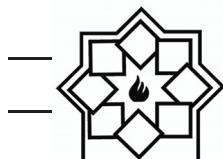
ناگهانی در دمایی بیشتر از دمای 1670°C اتفاق می‌افتد. روند کاهشی درصد فاز آلومینیوم نیترید در دمای 1750°C پس از نگهداری به مدت یک ساعت (الگوی پراش پرتو ایکس مربوط به نمونه‌ی SKY-10C)، تغییر کرده و افزایش یافته است که می‌تواند به علت طولانی بودن زمان واکنش و احیای بیش از حد آلومینا با توجه به گرافیتی بودن کوره و حضور همیشگی عامل احیا کننده، باشد. در شکل ۳ ریزساختار پودر SKY-10C آورده شده است.

۲-۳- محصولات میانی

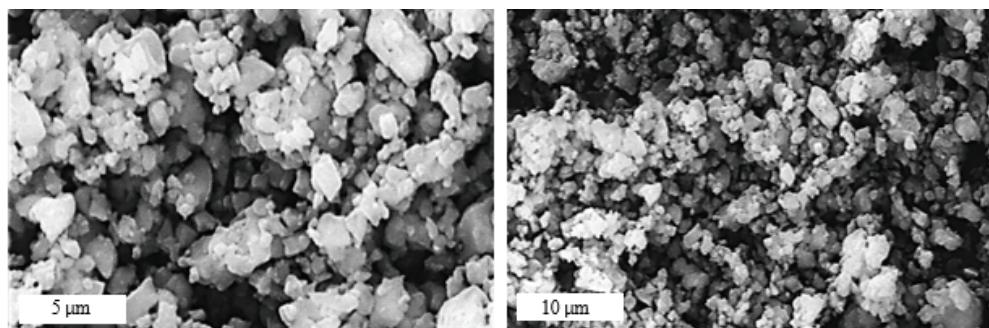
در شکل ۲ و جدول ۸، به ترتیب الگوی پراش پرتو ایکس و درصد وزنی فازهای میانی آورده شده است. همان‌طور که از نتایج مشخص است، بالا رفتن دما پس از مرحله‌ی اول سنتز، هم فاز آلومینیوم نیترید و هم فاز آلون در حال تشکیل است. نکته‌ای که وجود دارد این است که در دمای 1700°C افزایش ناگهانی در فاز آلون مشاهده می‌شود. که این موضوع مطابق با یافته‌های پژوهش‌های پیشین [۱۵] این افزایش

جدول ۸- درصد وزنی فازهای میانی تشکیل شده.

Al ₂ O ₃ (wt%)	AlN (wt%)	AlON (wt%)	دما
۹۳	۷	شناسایی نشده	1550°C
۸۵	۱۵	شناسایی نشده	1600°C
۸۴	۱۲	۴	1650°C
۴۸	۶	۴۶	1700°C



شکل ۲- الگوی پراش پرتو ایکس بررسی نمونه‌های شامل نمونه‌های ۲۵-۵ درصد کربن به همراه نتایج فازیابی.



شکل ۳- تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی SEM از پودر SKY-C10 در بزرگنمایی‌های مختلف.

- افزایش درصد وزنی تشکیل فاز آلون در دمایی بیشتر از ۱۶۵°C به حداقل خود می‌رسد.
- طولانی بودن زمان واکنش دوم می‌تواند باعث احیای بیش از حد آلومینا و تشکیل آلمینیوم نیترید مازاد شود.

مراجع

- [1] Carter, C. B., & Norton, M. G. "Ceramic materials: science and engineering",

۴- نتیجه‌گیری

- تولید پودر گاما-آلون به عنوان فاز غالب به صورت دو مرحله‌ای (سنتر همزمان آلمینیوم نیترید و آلون) با استفاده از مواد اولیه مقرر به صرفه گاما-آلومینا و کربن فعال امکان‌پذیر است.
- بیشترین درصد فاز آلون تشکیل شده در ۱۰ درصد وزنی کربن به عنوان عامل احیا کننده است.



- reduction and nitridation method", *Journal of Materials Research*, Vol. 29.19, pp. 2325-2331, 2014.
- [12] Zheng, J. and B. Forslund, "Carbothermal synthesis of aluminium oxynitride (AlON) powder: influence of starting materials and synthesis parameters", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 15.11, pp. 1087-1100, 1995.
- [13] Bish, D.L. and S. Howard, "Quantitative phase analysis using the Rietveld method", *Journal of Applied Crystallography*, Vol. 21.2, pp. 86-91, 1988.
- [14] Martinez, A., D. Bellon, and L. Reina, "Quantitative phase analysis from powder diffraction using de Rietveld method in hydrogen storage alloys based on TiCr", *Journal of Physics: Conference Series*. IOP Publishing. 2016.
- [15] Bandyopadhyay, S., et al., "Effect of Reaction Parameters on γ - AlON Formation from Al_2O_3 and AlN ", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 85.4, pp. 1010-1012, 2002.
- Vol. 716, p. 712. New York: Springer, 2007.
- [2] Greskovich, C., and J. Anthony Brewer, "Solubility of magnesia in polycrystalline alumina at high temperatures", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 84.2, pp. 420-25, 2001.
- [3] Greskovich, C. and J. Chernoch, "Improved polycrystalline ceramic lasers", *Journal of Applied Physics*, Vol. 45.10, pp. 4495-4502. 1974.
- [4] Greskovich, C., C. O'clair, and M. Curran, "Preparation of Transparent Y_2O_3 - Doped ThO_2 ", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 55.6, pp. 324-325. 1972.
- [5] Peng, D., et al. "Carbothermal Reduction and Nitridation Synthesis of γ -AlON Powder under High Heating Rate", in *Advanced Materials Research*. 2009.
- [6] Kong, L.B., et al., "Transparent Ceramic Materials, in *Transparent Ceramics*", Springer. pp. 29-91, 2015.
- [7] Zhang, N., et al., "The pressureless sintering and mechanical properties of AlON ceramic", *Materials Science and Engineering: A*, Vol. 528.19-20, pp. 6259-6262, 2011.
- [8] Liu, X., et al., "Hard transparent AlON ceramic for visible/IR windows", *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, Vol. 39, pp. 38-43, 2013.
- [9] Bodhak, S., et al., "In vitro biological and tribological properties of transparent magnesium aluminate (Spinel) and aluminum oxynitride (AlON®)", *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, Vol. 22.6, pp. 1511-1519, 2011.
- [10] Liu, Q., et al., "Highly transparent AlON ceramics sintered from powder synthesized by carbothermal reduction nitridation", *Ceramics International*, Vol. 42.7, pp. 8290-8295, 2016.
- [11] Wang, Y., et al., "Two-step preparation of AlON transparent ceramics with powder synthesized by aluminothermic