فصلنامه‌ی علمی پژوهشی

علم و مهندسی سرامیک

دوره‌ی ۸، شماره‌ی ۲، تابستان ۱۳۹۸

سنتز کربوترمال و نیتروژن‌دهی دو مرحله‌ای آلومینیوم اکسی‌نیترید (AlON)

سیما کمالی*، محمد مسعود محبی، محمد رضازاده، محمد حسن طاهریان

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

* sima.kamali72@yahoo.com

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۳۰ آذر ۱۳۹۷

پذیرش: ۱۵ تیر ۱۳۹۸

کلید واژه:

آلومینیوم اکسی‌نیترید، نیتریده کردن، سنتز، سرامیک شفاف

چکیده:

هدف از این پژوهش، سنتز پودر گاما آلومینیوم اکسی‌نیترید با شبکه اسپینل مکعبی بوده است. جهت انجام این فرآیند، از روش احیای کربوترمال و نیتروژن‌دهی پودر اولیه‌ی آلومینا استفاده شد. این فرآیند به صورت دو مرحله‌ای انجام شد که در مرحله‌ی اول در دمای ۱۵۵۰°C مقداری از آلومینا با کربن موجود احیا شده و آلومینیوم نیترید تشکیل شد و سپس در مرحله دوم در دمای ۱۷۵۰°C آلومینای باقیمانده با آلومینیوم نیترید واکنش داده و آلومینیوم اکسی‌نیترید تشکیل شد. به منظور دستیابی به فاز غالب آلومینیوم اکسی‌نیترید و از مقادیر مختلف کربن (۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ درصد) استفاده شد و درصد وزنی فاز میانی در دماهای ۱۵۵۰، ۱۶۰۰ و ۱۶۵۰ درجه سانتی‌گراد برای نمونه بهینه بررسی شد. نتایج نشان دهنده تشکیل بیشترین درصد آلومینیوم اکسی‌نیترید در ۱۰ درصد وزنی کربن می‌باشد.

۱- مقدمه

مواد شفاف گروه خاصی از مواد هستند که در جنبه‌های گوناگون زندگی انسان، کاربرد گسترده‌ای دارند. شفافیت ویژگی فیزیکی منحصربه‌فرد موادی است که اجازه‌ی عبور نور از میان خود بدون حضور پراکندگی را می‌دهند [۱]. ازجمله 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 کاربردها کافی نیست [۲].

با پیشرفت تکنولوژی، تک بلورهای برخی مواد نظیر یاقوت قرمز برای پنجره‌های فروسرخ، ایتریوم آلومینیوم گارنت[1] برای لیزرها و PZN-PT و $PbZn_{1/3}Nb_{2/3}O_3$-$PbTiO_3$ برای کاربردهای الکترواپتیکی[2] مورد استفاده قرار گرفتند.

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

[1] YAG
[2] Electro Optic

[Downloaded from ijcse.ir on 2025-11-02]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1398.8.2.7.0]

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 آلومینوم اکسید (Al_2O_3)[۳] و آلومینیوم نیترید (AlN)[۴] است که دارای ساختار اسپینل مکعبی ناقصی می‌باشد. فرمول شیمیایی این ماده $Al_{(64+x)/3}O_{(32-x)}N_x$ 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، خوردگی 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 $MgAl_2O_4$ 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 برشمرند. گستره‌ی شفافیت آلون از طول موج‌های ۰/۲ میکرون در ناحیه فرابنفش تا ۶ میکرون در ناحیه فروسرخ کشیده شده است. در برداشتن ویژگی‌های 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 به‌صرفه برای تولید پودر گاما-آلون بسیار مهم است. از زمانی که یاماگوچی[۷] و یاناگیدا[۸] برای نخستین بار به روش احیای کربوترمال و نیتروژن‌دهی[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 نیترژن‌دهی و احیای آلومینوترمال و نیتروژن‌دهی[۱۱] بیش‌ترین کاربرد را در ساخت پودر ریز و تک فاز گاما-آلون دارند[۱۰].

۱-۱- احیای کربوترمال و نیتروژن‌دهی

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

[1] Aluminium Oxynitride
[2] γ-AlON
[3] Alumina
[4] Aluminum Nitride
[5] Missile Dome
[6] Load Bearing Implants
[7] Yamaguchi
[8] Yanagida
[9] Carbothermal Reduction and Nitridation (CRN)
[10] Solid State Reaction
[11] Aluminothermic Reduction and Nitridation

[Downloaded from ijcse.ir on 2025-11-02]
[DOR: 20.1001.1.23222352.1398.8.2.7.0]

$$(\frac{64+x}{3})Al_2O_3+3xC+xN_2 \rightarrow 2Al_{(64+x)/3}O_{(32-x)}N_X+3xCO_{(g)} \quad (۱)$$

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

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

۲- فعالیت‌های تجربی

۲-۱- 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 ۲± 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 ۲wt% 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 آن‌جایی 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:

$$W_p = S_p(ZMV)_p / \sum_{i=1}^{n} S_i(ZMV)_i \quad (۲)$$

که در این رابطه، W کسر وزن نسبی فاز p در مخلوطی از n فاز، و S، Z، 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 $Å^3$) است [۱۴].

[Downloaded from ijcse.ir on 2025-11-02]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1398.8.2.7.0]

جدول ۲- مواد به کار رفته در پژوهش.

اندازه ذره	درجه خلوص	شرکت سازنده	ماده
۲۰nm	>۹۹	US Research Nanomaterials	نانو پودر γ-Al_2O_3
۱۰۰μm	>۹۹	Merck	کربن اکتیو[1]
_____	>۹۹	Merck	اتانول

جدول ۳- دستگاه‌های به کار رفته در پژوهش.

مشخصات دستگاه	نام دستگاهی
ساویس صنعت، سه بعدی، حجم: ۳ لیتر	مخلوط‌کن اغتشاشی[2]
نیک سرام رازی: حداکثر خلأ 5×10^{-5}m bar حداکثر دما: ۲۲۰۰°C	کوره خلأ
فن آزما گستر، حداکثر دما: ۳۰۰°C	خشک‌کن
SARTORIUS، مدل ED2242، دقت: ۰/۱ mg	ترازو

جدول ۴- مشخصات آزمون مشخصه‌یابی مورد استفاده در پژوهش.

مشخصات	نام آزمون مشخصه‌یابی
دستگاه پراش پرتو ایکس Bruker D8، دارای پرتو ایکس با طول موج مشخصه ۱/۵۴۰۶۰A (Cu K_α) و نرخ روبش ۰/۰۵ degree.s^{-1}	پراش پرتو ایکس (XRD)
مدل XL30 ساخت شرکت Philips، هلند با ولتاژ شتاب‌دهی ۲۰ کیلو ولت	میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

[1] Activated Carbon
[2] Turbolar Mixer

[Downloaded from ijcse.ir on 2025-11-02]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1398.8.2.7.0]

۲-۲- روش آزمایش

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

هر نمونه‌ی آزمایش شامل ۵ گرم پودر که با توجه به شرایط آزمایش، شامل درصدهای وزنی مختلفی از کربن (۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ درصد وزنی) به عنوان احیا کننده و همچنین نانو پودر گاما-آلومینا بود. این مخلوط همراه با اتانول و ۶ عدد گلوله‌ی آلومینایی با قطر ۵ میلی‌متر به مدت ۱۲ ساعت درون میکسر سه بعدی با سرعت چرخش ۲۰ rpm مخلوط شد. پس از اختلاط در میسکر، مخلوط به دست آمده به مدت ۴ ساعت در خشک‌کن با دمای ۸۰°C قرار داده شد. پس از خشک شدن مخلوط، در هاون پودر شده و سپس در بوته‌ی آلومینایی ریخته شد. این بوته درون کوره‌ی خلأ 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 خلأ

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

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

۲-۲-۲- بررسی محصولات میانی

محصولات میانی در دمای ۱۵۵۰°C پس از نگهداری به مدت دو ساعت، در دمای ۱۵۵۰، ۱۶۰۰، ۱۶۵۰ و ۱۷۰۰ درجه سانتی گراد بدون نگهداری در دما، برای نمونه با بیشترین درصد فاز آلون بررسی شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- 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.

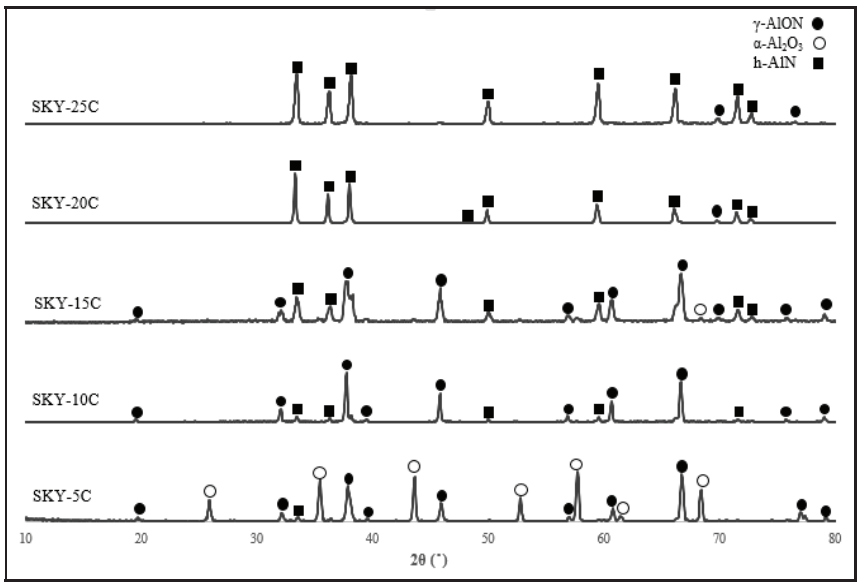
همان‌گونه که در شکل ۱ مشخص است، در دو ترکیب ۲۰ و ۲۵ درصد وزنی کربن، به دلیل وجود مقادیر بالای کربن، احیای بیش از حد اتفاق افتاده و در دو نمونه‌ی SKY-20C و SKY-25C درصد بسیار بالایی آلومینیوم نیترید تشکیل شده است. با توجه به نتایج فازیابی، در نمونه‌ی SKY-10C، فاز غالب، آلون است. بنابراین درصد وزنی محصولات میانی با ۱۰ درصد وزنی کربن بررسی شد.

جدول ۷- درصد وزنی فازهای تشکیل شده در آزمایش.

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

[Downloaded from ijcse.ir on 2025-11-02]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1398.8.2.7.0]



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

۳-۲- 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، با 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 ۱۷۰۰°C افزایش ناگهانی در فاز آلون مشاهده می‌شود. که این موضوع مطابق با یافته‌های پژوهش‌های پیشین [۱۵] این افزایش ناگهانی در دمایی بیش‌تر از دمای ۱۶۷۰°C اتفاق می‌افتد. روند کاهش‌ی درصد فاز آلومینیوم نیترید در دمای ۱۷۵۰°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.

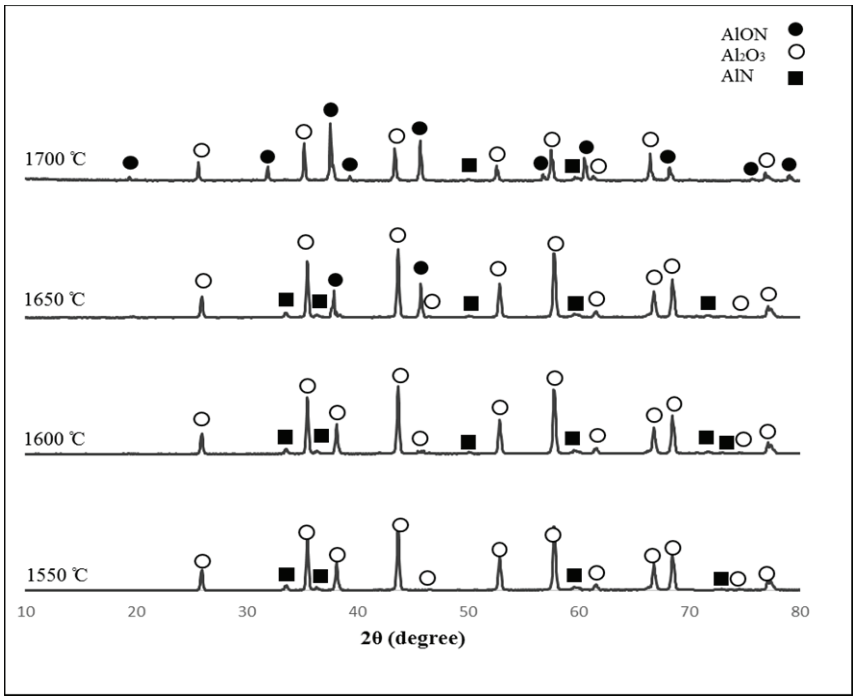
در شکل ۳ ریزساختار پودر SKY-10C آورده شده است.

جدول ۸- درصد وزنی فازهای میانی تشکیل شده.

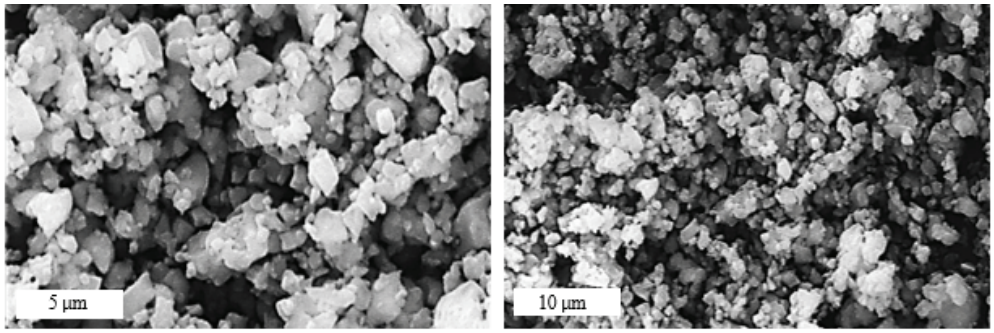
دما	AlON (wt%)	AlN (wt%)	Al_2O_3 (wt%)
۱۵۵۰°C	شناسایی نشده	۷	۹۳
۱۶۰۰°C	شناسایی نشده	۱۵	۸۵
۱۶۵۰°C	۴	۱۲	۸۴
۱۷۰۰°C	۴۶	۶	۴۸

[Downloaded from ijcse.ir on 2025-11-02]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1398.8.2.7.0]



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



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

۴- نتیجه‌گیری

- تولید پودرگاما-آلون به عنوان فاز غالب به صورت دو مرحله‌ای (سنتز همزمان آلومینیوم نیترید و آلون) با استفاده از مواد اولیه‌ی مقرون 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.
- افزایش درصد وزنی تشکیل فاز آلون در دمایی بیش‌تر از ۱۶۵۰°C به حداکثر خود می‌رسد.
- طولانی بودن زمان واکنش دوم می‌تواند باعث احیای بیش از حد آلومینا و تشکیل آلومینیوم نیترید مازاد شود.

مراجع

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

[Downloaded from ijcse.ir on 2025-11-02]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1398.8.2.7.0]

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 Y2O3 - Doped ThO2_",_ 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 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 Al2O3 and AlN_",_ Journal of the American Ceramic Society, Vol. 85.4, pp. 1010-1012, 2002.

[Downloaded from ijcse.ir on 2025-11-02]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1398.8.2.7.0]