

[文章编号] 1004- 0609(2001)01- 0059- 04

AION 的合成工艺^①

王习东^{1, 2}, 李文超¹

(1. 北京科技大学 理化系, 北京 100083; 2. 华东冶金学院 冶金系, 马鞍山 243002)

[摘 要] 分析了合成 AION 的各种方法。用模式识别结合神经网络对碳热还原氮化合成 AION 工艺进行了优化, 利用模式逆映射得到了理想的合成工艺参数。对 AION 体系进行了热力学初步分析, 计算了温度为 2073 K 时合成 AION 的热力学参数状态图。根据热力学参数状态图所确定的条件, 热压合成了 AION 陶瓷。对所合成的 AION 试样进行了 X 射线衍射标定及部分物理性能的测定。其密度为 3.63 g/cm³, 约为其理论密度的 97.8%。

[关键词] 氮氧化铝; 合成; 模式识别

[中图分类号] TQ 174.75⁺ 8.1

[文献标识码] A

AION(以下简称阿隆)是 AlN 和 Al₂O₃ 的固溶体。由于它具有优良的力学、光学及化学性能, 因而近 40 年来受到了各国科技人员的广泛关注^[1~ 3]。AION 具有良好的耐高温性、热震稳定性和抗侵蚀性能, 因而可成为一种理想的高温结构陶瓷或近代耐火材料; 高纯、致密的 AION 陶瓷具有透光性, 因此 AION 还是一种很有前途的高温窗口材料^[4, 5]。尽管人们对阿隆体系进行了很多试验研究^[6~ 10], 但是对其研究还有待于进一步深化。

1) 理论分析不完善。阿隆体系的热力学数据严重不足, 相关系图互不一致。

2) 合成工艺没有优化。尽管有许多文献和专利报道了多种合成阿隆的方法, 但是理论分析还不深入, 尤其对合成工艺参数未进行优化。

3) 对阿隆的性能研究不够。抗氧化及抗化学侵蚀虽有研究, 但结果相互矛盾, 宏观性能与显微结构的关系未见报道。

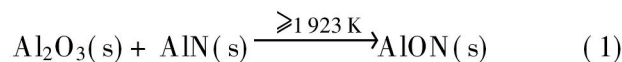
4) 阿隆固溶区的温度及浓度范围不十分确定。在低温下阿隆是否分解及分解动力学都未进行系统的研究。

本文对阿隆的合成进行了理论分析, 在此基础上进行了合成试验研究, 并优化了合成工艺参数。

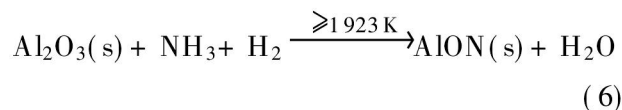
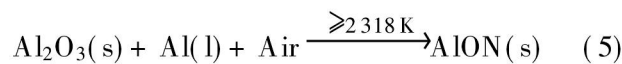
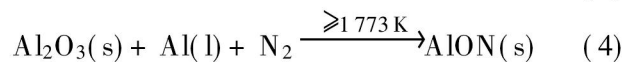
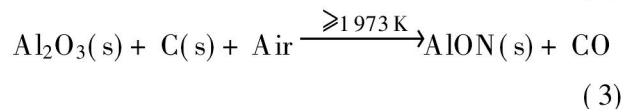
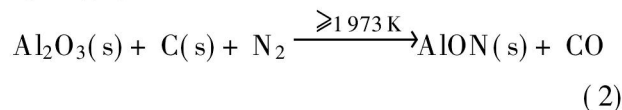
1 阿隆的合成方法及分析

AION 的合成可通过固相反应、还原氮化及气相反应来实现^[7~ 10]。各种合成反应可表达如下:

1) Al₂O₃(s) 和 AlN(s) 粉混合后直接反应



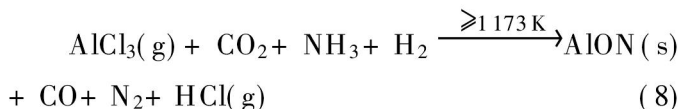
2) Al₂O₃ 的还原氮化



3) 金属铝在空气中的氧化与氮化



4) 气相反应(CVD film)



在以上各合成反应中, 反应(4)和(7)的结果与热力学研究结果相矛盾。其原因可能是加入了烧结助剂或所用原料不纯。如加入 MgO 等烧结助剂, 不仅可促进烧结, 而且可扩大 AION 固溶体的稳定温度范围。

自 1959 年 Yamaguchi^[7] 首先报道了碳热还原氮化制备 AION 以来, 许多文献都报道了这种制备方法。此外, 还有二步法, 即先在 1823 K 时在氮气中氮化, 然后在 1973~ 2073 K 时制得 AION。

① [基金项目] 国家自然科学基金资助项目(59872002 及 50074004)
[作者简介] 王习东(1961-), 男, 副教授, 博士研究生。

[收稿日期] 2000- 02- 16; [修订日期] 2000- 07- 10

但是,按照反应(2),其反应产物成分很难控制。在高温合成过程中,大量的气体挥发物随气流逃逸,如 $\text{Al}(\text{g})$ 或 $\text{Al}_2\text{O}(\text{g})$;在石墨加热炉内,还原条件也难以控制,因而影响反应产物的 O/N 比。到目前为止还不能肯定 AION 是通过固相反应还是通过气相反应生成的。一方面, AION 的生成速度较慢,即使高温下也需一段保温时间,因而有研究者认为 AION 是通过固相扩散生成;但另一方面,在 AION 的合成温度范围内,气态铝具有较高的活性,因而也有人考虑其气相反应合成的可能。

2 阿隆的合成工艺理论及试验结果

阿隆合成工艺条件的确定必须以阿隆的热力学性质为依据,因此对阿隆的热力学性质及其关系进行分析研究具有重要的意义。

2.1 阿隆合成热力学初步分析

1964 年 Lejus^[11] 绘制了 $\text{AlN}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 二元系的第一幅相关系图,此后 McCauley^[12], Kaufman^[13], Hillert^[14, 15], Willems^[16], Lucia^[17] 以及 Qiu^[18] 等都对 $\text{AlN}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 二元系进行了热力学研究和相图评估。但是由于试验测定困难等原因,阿隆的热力学数据及相关系都未得到一致的认识。

McCauley 等人在 Lejus^[11] 绘制的相图基础上,结合自己及他人的实验结果提出了实验相关系图。到目前为止,该相图是最完整的实验相图。但是该相图中, AION, AlN 和 Al_2O_3 的三相共存线 (1973 K) 明显不符合相律。

图 1 是 Willems^[16] 等人的实验相关系图。它是根据在阿隆固溶区内,不同温度下,阿隆的晶格常数与其组成具有线性关系的原理而实验测定的相图;是热力学上合理的阿隆固溶区的 $\text{AlN}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 二元系相图。

Kaufman^[13] 和 Dorner^[6] 等分别对 $\text{Al}_7\text{O}_9\text{N}$ 进行了热力学计算,其中 Dorner^[6] 的计算结果与试验结果比较吻合:

$$\Delta_f G^\ominus(\text{Al}_7\text{O}_9\text{N}) / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}) = -5\,135\,200 + 1\,054.5T \quad (9)$$

阿隆合成工艺参数的确定需要依据 $\text{Al}-\text{O}-\text{N}$ 系热力学优势区图。从图 1 可以看出,不同温度下与 AlN 平衡共存的 AION 组成落在 EA 线上,而与 Al_2O_3 平衡共存的 AION 组成落在 EB 线上。因此计算出不同温度下组成位于 EA 及 EB 的 AION 标

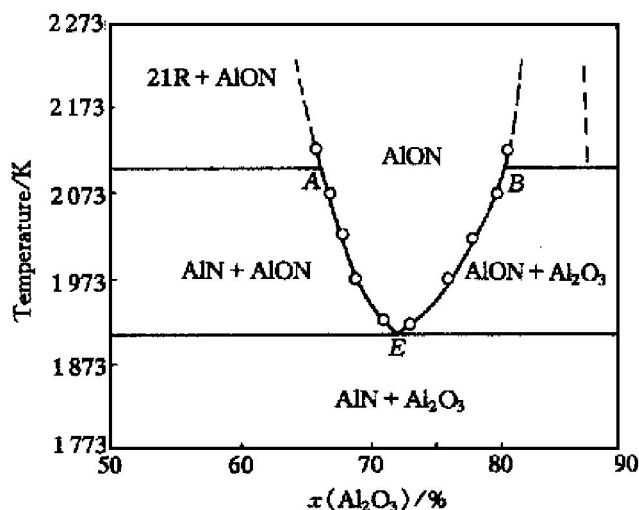


图 1 AION 固溶区相图

Fig. 1 Phase relations of AlON (in N_2 gas)

准生成自由能可以确定 AION 相区的参数状态图。

以图 1 的 AION 热力学稳定区为依据,利用拟抛物线规则^[19]及 Dorner 的计算结果,估算了不同温度下组成在 EA 及 EB 线上的 AION 的 Gibbs 生成自由能。温度为 2073 K 时的计算结果如下:

$$\begin{aligned} B \text{ 点 } \Delta_f G^\ominus(\text{Al}_{1.8}\text{O}_{2.4}\text{N}_{0.2}) / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}) \\ = -828\,700 \pm 397; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} A \text{ 点 } \Delta_f G^\ominus(\text{Al}_{1.67}\text{O}_{2.01}\text{N}_{0.33}) / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}) \\ = -708\,690 \pm 635. \end{aligned}$$

利用以上估算的 AION 热力学数据及 JANAF 热力学数据,绘制了温度为 2073 K 时的热力学参数状态图,如图 2 所示。

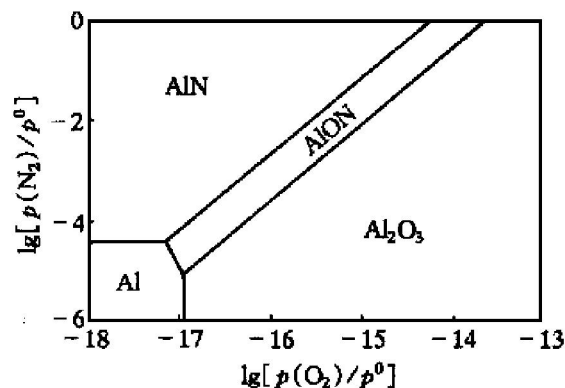


图 2 $\text{Al}-\text{O}-\text{N}$ 系热力学参数状态图 (2073 K)

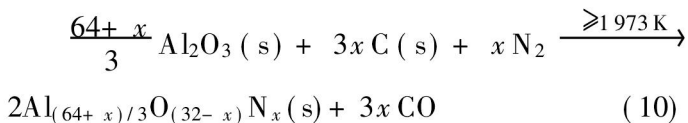
Fig. 2 Phase stability diagram of $\text{Al}-\text{O}-\text{N}$ system (2073 K)

由图 2 可知,在 2073 K 时合成阿隆的气相成分应控制为:当氮气压力为 0.1 MPa 时,氧气压力应控制在 $10^{-12.6} \sim 10^{-13.2}$ MPa;而当氮气压力为 25 MPa 时,氧气压力应控制在 $10^{-10.2} \sim 10^{-10.8}$ MPa。因此,通常只有在加入适当的还原剂时,才

能合成阿隆陶瓷。

2.2 碳热还原氮化合成阿隆陶瓷的工艺优化

Al_2O_3 碳热还原氮化合成阿隆是目前较为成熟而且经济的方法。其总反应可写为



影响此反应的因素较多, 如合成温度、保温时间、配碳量、氮气压力及流量等。单一因素分析忽略了各因素间的相互作用, 而正交试验对相互作用较强的因素又难以区分。利用模式识别结合神经网络(PR-ANN)既可优化工艺, 又可预报新工艺参数。本文对李亚伟等人^[10]的试验进行了模式识别配合神经网络处理。以合成温度、保温时间、配碳量及氮气流量等参数为考察对象, 以合成试样的阿隆相含量为目标值, 当阿隆相含量大于 75% 时定义为理想结果, 当阿隆相含量小于 75% 时定义为非理想结果。从而通过模式识别可以把合成工艺参数区分为理想与非理想两类。模式识别率大于 95%。结果如图 3 所示。

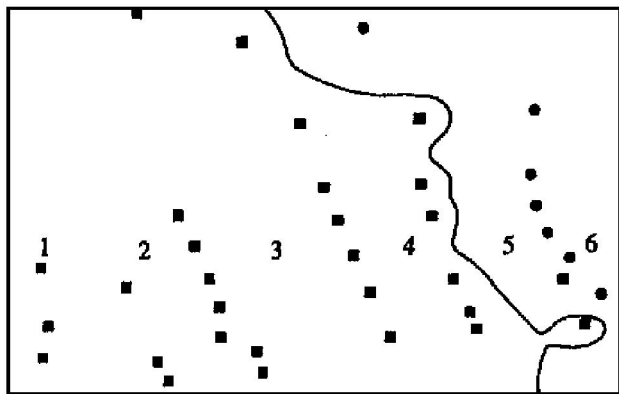


图 3 阿隆合成工艺参数的模式识别结果

Fig. 3 Pattern recognition of AlON synthesis

在图 3 中, 曲线左边对应非理想合成工艺条件, 右边对应理想合成工艺条件。同时, 应用模式逆映射的方法便可得到该区域各点的合成工艺参数。如图 3 中 1, 2, 3, 4, 5, 6 点对应的合成工艺参数示于表 1。

从图 3 和表 1 可以看出, 随着合成温度的升高, AlON 的合成工艺由非理想区域进入理想区域。在非理想区内的 1, 2, 3, 4 点对应的温度均低于 1973 K, 而理想区内的 5, 6 两点对应的温度均高于 1973 K。这与热力学研究结果基本一致。

表 1 阿隆合成工艺参数

Table 1 Process parameters of AlON synthesis

Point	T/K	t/h	Flow of $\text{N}_2/(\text{L}\cdot\text{min}^{-1})$	$x(\text{Al}_2\text{O}_3)/x(\text{C})$
1	1819	3.45	0.565	1.06
2	1878	3.36	0.418	1.21
3	1932	3.00	0.213	1.35
4	1971	2.47	0.009	1.32
5	2069	2.46	0.025	1.51
6	2130	2.69	0.005	1.54

2.3 热压合成阿隆陶瓷的试验研究

碳热还原氮化氧化铝难以得到高纯的阿隆, 而且以碳为还原剂, 所得阿隆中的 O/N 比不易控制。只有采用 Al_2O_3 与 AlN 的直接合成才能得到高纯致密的阿隆陶瓷。

根据所作的热力学参数状态图, 以 Al_2O_3 , AlN 和 Al 粉为原料热压合成了 AlON 陶瓷。合成工艺过程为: 原料为分析纯的 Al_2O_3 , AlN 和 Al 粉, Al_2O_3 和 AlN 粉的平均粒径分别为 0.56 μm 和 0.50 μm ; 称量 Al_2O_3 , AlN 和 Al 粉, 并使其摩尔比为 $x(\text{Al}_2\text{O}_3) = 0.643$, $x(\text{AlN}) = 0.321$ 及 $x(\text{Al}) = 0.036$; 用球磨罐将各粉在无水乙醇中混匀 24 h; 将混合料经预压成型后在 2073 K, 25 MPa, N_2 气氛中热压烧结 3 h; 对热压制得的样品进行 XRD 衍射分析及性能测试。

热压合成阿隆试样的 XRD 分析结果如图 4 所示。由于金属 Al 粉的加入, 可使烧结气氛控制在阿隆热力学稳定区, 从而可制得较纯的阿隆陶瓷。XRD 衍射分析未发现明显的杂质峰。阿隆试样的密度为 3.63 g/cm^3 , 约为其理论密度的 97.8%。

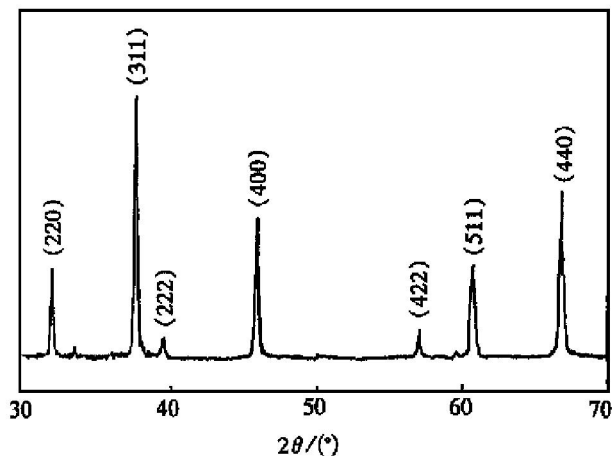


图 4 AlON 试样的 XRD 衍射分析结果

Fig. 4 XRD pattern of AlON

[REFERENCES]

- [1] McCauley J W. A simple mode for aluminum oxynitride spinels [J]. J of Amer Ceram Soc, 1978, 61(7/8): 372 – 373.
- [2] Goursat P, Goeuriot P and Milly M. An investigation of Al-O-N system [J]. Materials Chemistry, 1976, 1: 131 – 149.
- [3] Corbin N D and McCauley J W. Nitrogen-stabilized aluminum oxide spinel [J]. SPIE, 1981, 197 (Emerging optical materials): 19– 23.
- [4] McCauley J W and Corbin N D. Phase relations and reaction sintering of transparent cubic aluminum oxynitride spinel [J]. J Amer Ceram Soc, 1979, 62(9/10): 476– 479.
- [5] Corbin N D. Aluminium oxynitride spinel: A Review [J]. J Eur Ceram Soc, 1989, 5: 143– 154.
- [6] Dorner P, Gauckler L J, Krieg H, et al. CALPHAD, 1979, 3(4): 241– 257.
- [7] Yamaguchi G and Yanagida H. Study on the reductive spinel—a new spinel formula $\text{AlN} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ instead of the previous one Al_3O_4 [J]. Chem Soc of Japan Bull, 1959, 32(11): 1264– 1265.
- [8] Zheng J and Forslund B. Carbonthermal synthesis of aluminum oxynitride (AlON) powder: Influence of starting materials and synthesis parameters [J]. J Eur Ceram Soc, 1995, 15: 1087– 1100.
- [9] Jung T and Schmidt M. Properties of $\text{AlO}_x\text{N}_y/\text{GaAs}$ Structures made by plasma nitridation of evaporated aluminum films [J]. Phys Stat Sol (a), 1986, 96: 75.
- [10] LI Ya-wei, LI Nan and HE Ping-xian. Preparation of aluminum oxynitride by carbonthermal reduction of aluminum oxide in a flowing N_2 atmosphere [J]. China's Refractory, 1996, 5(1): 24– 29.
- [11] Lejus A M. Sur la formation a haute temperature de spinelles non stoichiometriques et de phase derives [J]. Rev Hautes Tempr et Refrac, 1964, 1: 53– 95.
- [12] McCauley J W and Corbin N D. Progress in Nitrogen Ceramics [M]. NATO ASI Sci, Ser E, 1983. 65, 111 – 118.
- [13] Kaufman L. Calculation of quasibinary and quasiternary oxynitride system-3 [J]. CALPHAD, 1979, 3(4): 175 – 191.
- [14] Hillert M and Jonsson S. Thermodynamic calculation of Al-O-N system [J]. Z Metallkd, 1992, 83(10): 714– 719.
- [15] Hillert M and Jonsson S. Thermodynamic calculation of Si-Al-O-N system [J]. Z Metallkd, 1992, 83(10): 720– 728.
- [16] Willems H X, Hendrix M M R M, de With G, et al. Thermodynamic of AlON 2: Phase relations [J]. J Eur Ceram Soc, 1992, 10: 339– 346.
- [17] Lucia D and Bo Sund man. A thermodynamic reassessment of the Si-Al-O-N system [J]. J Am Ceram Soc, 1995, 15: 239– 247.
- [18] Qiu C and Metselaar R. Phase relations in aluminum carbide-aluminum nitride-aluminum oxide system [J]. J Am Ceram Soc, 1997, 80(8): 2013– 2020.
- [19] LI Wen-chao(李文超). 拟抛物面规则及其在氧化物相图中的应用 [J]. J of the Chinese Ceramics Society (硅酸盐学报), 1996, 24(1): 81– 85.

Synthesis technology of AlON

WANG Xi-dong^{1, 2}, LI Wen-chao¹

(1. Department of Physical Chemistry, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, P. R. China;

2. Department of Metallurgy, East China University of Metallurgy, Maanshan 243002, P. R. China)

[Abstract] The synthesis technology of AlON ceramics was investigated. The program of pattern recognition was used to optimize the parameters of AlON synthesis process, and the proper parameters were obtained by inverse projection. The thermodynamic properties of AlON were preliminary analyzed and estimated, phase stability diagrams at 2073 K were calculated. AlON ceramics was synthesized by hot-press sintering under the conditions given by phase stability diagram. The density of AlON is 3.63 g/cm^3 , about 97.8% of its theoretic density.

[Key words] aluminum oxynitride; synthesis; pattern recognition

(编辑 袁赛前)