

# سنتز کربوترمال و نیتروژن دهی دو مرحله‌ای آلومینیوم اکسی نیتريد (AION)

سیما کامالی\*، محمد مسعود محبی، محمد رضازاده، محمد حسن طاهریان

سرامیک‌های پیشرفته

**چکیده:** هدف از این پژوهش، سنتز پودر گاما آلومینیوم اکسی نیتريد با شبکه اسپینل مکعبی بوده است. جهت انجام این فرآیند، از روش احیای کربوترمال و نیتروژن دهی پودر اولیه‌ی آلومینا استفاده شد. این فرآیند به صورت دو مرحله‌ای انجام شد که در مرحله اول در دمای ۱۵۵۰°C مقداری از آلومینا با کربن موجود احیا شده و آلومینیوم نیتريد تشکیل شد و سپس در مرحله دوم در دمای ۱۷۵۰°C آلومینای باقیمانده با آلومینیوم نیتريد واکنش داده و آلومینیوم اکسی نیتريد تشکیل شد. به منظور دستیابی به فاز غالب آلومینیوم اکسی نیتريد 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 سانتی گراد برای نمونه بهینه بررسی شد. نتایج نشان دهنده تشکیل بیشترین درصد آلومینیوم اکسی نیتريد در ۱۰ درصد وزنی کربن می‌باشد.

**کلمات کلیدی:** آلومینیوم اکسی نیتريد، نیتريد کردن، سنتز، سرامیک شفاف.

## ۱- مقدمه

مواد شفاف گروه خاصی از مواد هستند که در جنبه‌های گوناگون زندگی انسان، کاربرد گسترده‌ای دارند. شفافیت و 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 کاربردها کافی نیست [۲]. با پیشرفت تکنولوژی، تک بلورهای برخی مواد نظیر یاقوت قرمز برای پنجره‌های فرسوخ، ایتريوم آلومینیوم گارنت<sup>۱</sup> برای لیزرها و PZN-PT و  $PbZn_{1/3}Nb_{2/3}O_3-PbTiO_3$  برای کاربردهای الکترواپتیکی<sup>۲</sup> مورد استفاده قرار گرفتند.

تولید تک بلورها نیازمند تجهیزات زیاد و صرف وقت و هزینه‌ی بالا است، به همین جهت برای تولید در مقیاس 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 اکسی نیتريد<sup>۳</sup> که به اختصار گاما-آلون<sup>۴</sup> نامیده می‌شود، یک محلول جامد ساخته شده از آلومینیوم اکسید ( $Al_2O_3$ )<sup>۵</sup> و آلومینیوم نیتريد (AIN)<sup>۶</sup> 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

<sup>1</sup> YAG

<sup>2</sup> Electro Optic

<sup>3</sup> Aluminium Oxynitride

<sup>4</sup>  $\gamma$ -AlON

<sup>5</sup> Alumina

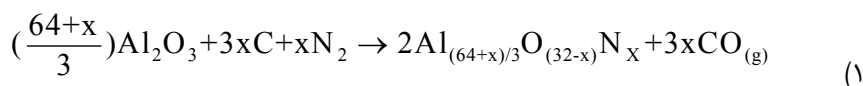
<sup>6</sup> Aluminum Nitride

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<sup>۱</sup>، زره‌های شفاف و کاربردهای پزشکی همانند ایمپلنت‌های مقاوم به بار<sup>۲</sup> 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<sup>۳</sup> و یاناگیدا<sup>۴</sup> برای نخستین بار به روش احیای کربوترمال و نیتروژن‌دهی<sup>۵</sup> پودر گاما-آلون را ساختند، روش‌های گوناگونی برای ساخت این ماده به کار رفته است [۵]. از میان این روش‌ها واکنش حالت جامد<sup>۶</sup>، احیای کربوترمال و نیتروژن‌دهی و احیای آلومینوترمال و نیتروژن‌دهی<sup>۷</sup> 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 AION می‌باشد [۸]. اساس این روش رابطه (۱) زیر است:



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]
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 کمی‌سازی و مقایسه‌ی نتایج، توسط نرم افزار MAUD با دقت  $\pm 2\%$  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  $2\%$  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

<sup>1</sup> Missile Dome

<sup>2</sup> Load Bearing Implants

<sup>3</sup> Yamaguchi

<sup>4</sup> Yanagida

<sup>5</sup> Carbothermal Reduction and Nitridation (CRN)

<sup>6</sup> Solid State Reaction

<sup>7</sup> Aluminothermic Reduction and Nitridation

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،  $S$ ،  $Z$ ،  $M$  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  $\text{\AA}^3$ ) است [۱۴].

جدول ۲- مواد به کار رفته در پژوهش.

ماده	شرکت سازنده	درجه خلوص	اندازه ذره
نانو پودر $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	US Research Nanomaterials	>۹۹	۲۰ nm
کربن اکتیو <sup>۱</sup>	Merck	>۹۹	۱۰۰ $\mu\text{m}$
اتانول	Merck	>۹۹	_____

جدول ۳- دستگاه‌های به کار رفته در پژوهش.

نام دستگاهی	مشخصات دستگاه
مخلوط‌کن اغتشاشی <sup>۲</sup>	ساویس صنعت، سه بعدی، حجم: ۳ لیتر
کوره خلاء	نیک سرام رازی: حداکثر خلاء $5 \times 10^{-5} \text{ m bar}$ حداکثر دما: $2200^\circ\text{C}$
خشک‌کن	فن آزما گستر، حداکثر دما: $300^\circ\text{C}$
ترازو	SARTORIUS، مدل ED2242، دقت: $0.1 \text{ mg}$

جدول ۴- مشخصات آزمون مشخصه‌یابی مورد استفاده در پژوهش.

نام آزمون مشخصه‌یابی	مشخصات
پراش پرتو ایکس (XRD)	دستگاه پراش پرتو ایکس Bruker D8، دارای پرتو ایکس با طول موج مشخصه $1.5406 \text{ \AA}$ (Cu $K\alpha$ ) و نرخ روبش $1/0.5 \text{ degree.s}^{-1}$
میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)	مدل XL30 ساخت شرکت Philips، هلند با ولتاژ شتاب‌دهی ۲۰ کیلو ولت

## ۲-۲- روش آزمایش

### ۲-۲-۱- سنتز آلومینیوم اکسی‌نیتريد (AION)

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 میکسر،

<sup>1</sup> Activated Carbon

<sup>2</sup> Turbolar Mixer

مخلوط به دست آمده به مدت ۴ ساعت در خشک کن با دمای  $80^{\circ}\text{C}$  قرار داده شد. پس از خشک شدن مخلوط، در هاون پودر شده و سپس در بوته‌ی آلومینایی ریخته شد. این بوته درون کوره‌ی خلاء 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 ( $^{\circ}\text{C}$ )	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

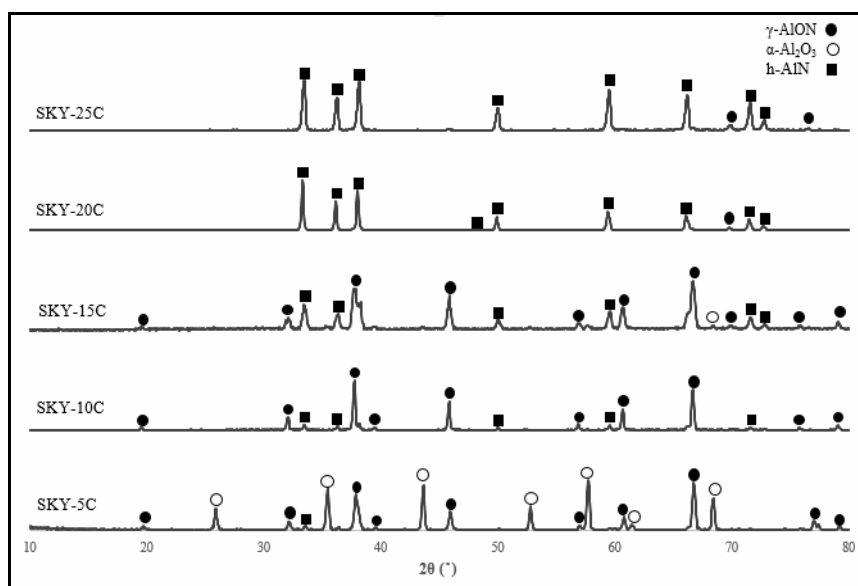
### ۲-۲-۲- بررسی محصولات میانی

محصولات میانی در دمای  $1550^{\circ}\text{C}$  پس از نگهداری به مدت دو ساعت، در دمای  $1550$ ،  $1600$ ،  $1650$  و  $1700$  درجه سانتی‌گراد 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 فازبندی آن‌ها به ترتیب در شکل ۱ و جدول ۷ آورده شده است.



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

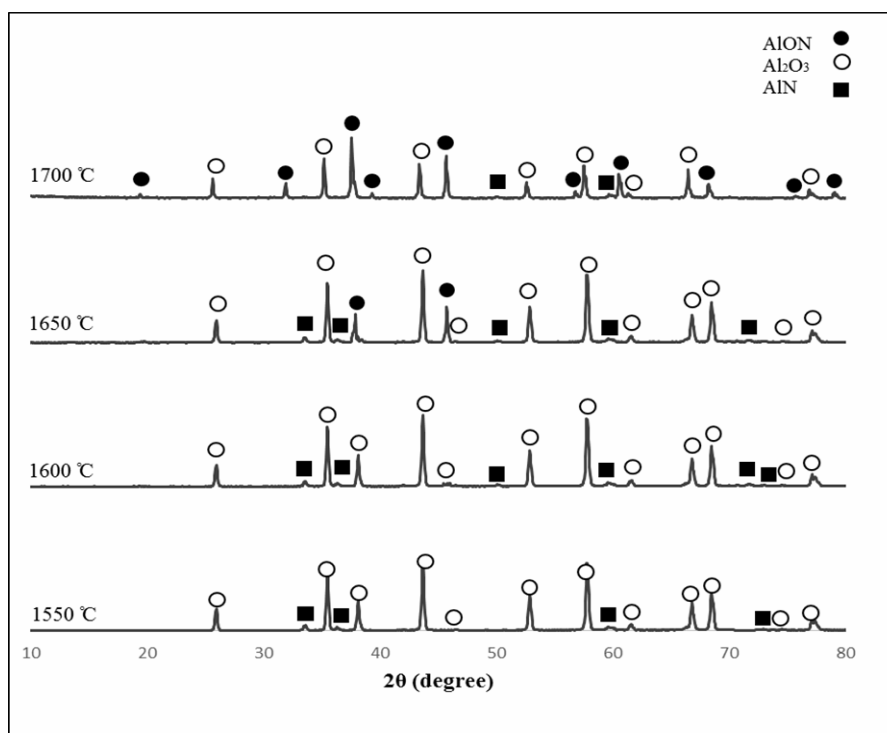
همان گونه که در شکل ۱ مشخص است، در دو ترکیب ۲۰ و ۲۵ درصد وزنی کربن، به دلیل وجود مقادیر بالای کربن، احیای بیش از حد اتفاق افتاده و در دو نمونه‌ی SKY-20C و SKY-25C درصد بسیار بالایی آلومینیوم نیتريد تشکیل شده است. با توجه به نتایج فازبندی، در نمونه‌ی SKY-10C، فاز غالب، آلون است. بنابراین درصد وزنی محصولات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

جدول ۲- درصد وزنی فازهای تشکیل شده در آزمایش.

نام نمونه	AION (wt%)	AIN (wt%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (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

### ۲-۳- محصولات میانی

در شکل ۲ و جدول ۸، به ترتیب الگوی پراش پرتو ایکس و درصد وزنی فازهای میانی آورده شده است. همان طور که از نتایج مشخص است، با بالا رفتن دما پس از مرحله‌ی اول سنتز، هم فاز آلومینیوم نیتريد 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 نیتريد 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.

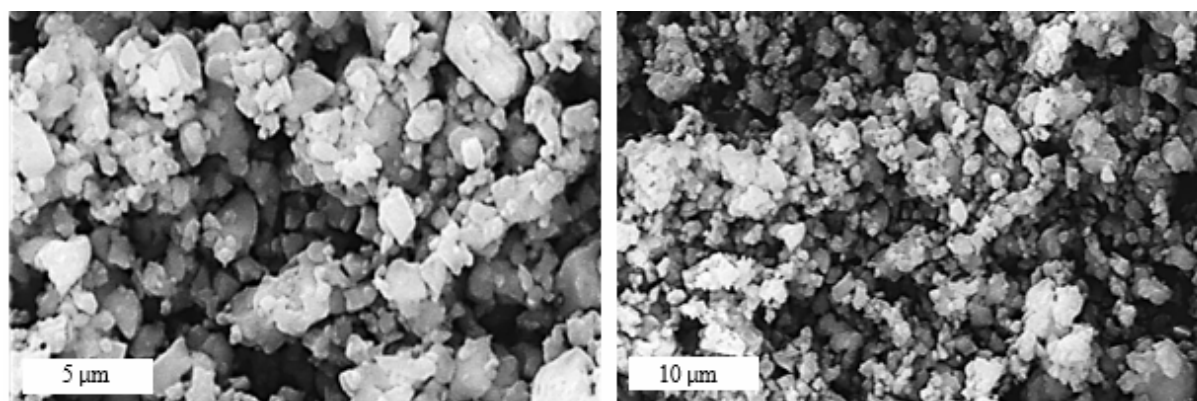


شکل ۲- الگوی پراش پرتو ایکس بررسی نمونه‌های شامل نمونه‌های ۵-۲۵ درصد کربن به همراه نتایج فازبندی.

جدول ۸- درصد وزنی فازهای میانی تشکیل شده.

Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (wt%)	AlN (wt%)	AION (wt%)	دما
۹۳	۷	شناسایی نشده	۱۵۵۰°C
۸۵	۱۵	شناسایی نشده	۱۶۰۰°C
۸۴	۱۲	۴	۱۶۵۰°C
۴۸	۶	۴۶	۱۷۰۰°C

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



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

#### ۴- نتیجه گیری

- تولید پودر گاما-آلون به عنوان فاز غالب به صورت دو مرحله‌ای (سنتر همزمان آلومینیوم نیتريد و آلون) با استفاده از مواد اولیه مقرون به صرفه گاما-آلومینا و کربن فعال امکان پذیر 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 بیش تر از ۱۶۵۰°C به حداکثر خود می‌رسد.
- طولانی بودن زمان واکنش دوم می‌تواند باعث احیای بیش از حد آلومینا و تشکیل آلومینیوم نیتريد مازاد شود.

#### مراجع

- [1] Carter, C. B., & Norton, M. G. "Ceramic materials: science and engineering", 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-AION 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 AION ceramic", *Materials Science and Engineering: A*, Vol. 528.19-20, pp. 6259-6262, 2011.
- [8] Liu, X., et al., "Hard transparent AION 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  $\gamma$  AlON Formation from Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and AlN", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 85.4, pp. 1010-1012, 2002.