

## Nitrid kerámiák környezetkímélő előállítása és vizsgálata

### Environmentally friendly preparation of nitride ceramics and their examination

Dr. BALÁZSI Katalin, Dr. FURKO Mónika, Dr. BALÁZSI Csaba

Energiatudományi Kutatóközpont, Műszaki Fizikai és Anyagtudományi Intézet 1121,  
Budapest, Konkoly-Thege út 29-33, Tel: +3613922249, Fax: +3613922226,  
E-mail: balazsi.csaba@energia.mta.hu

#### Kivonat

Az alumínium-oxinitrid (AlON) kerámiaanyagok hő- és kémiai stabilitása rendkívüli, éppen ezért széleskörűen alkalmazzák különféle iparágakban. Ebben a cikkben röviden összefoglaljuk és összehasonlítjuk a napjainkban használatos főbb AlON-előállítási eljárásokat, kitérve a módszerek előnyeire és hátrányaira. Habár napjainkban a megnövekedett ipari kereslet következtében intenzív fejlesztések és kutatások folynak AlON-kerámiák előállítására, még mindig igény van olyan átfogó kutatásra, újfajta porszintézis és megmunkálás kidolgozására, melynek segítségével költséghatékonyabban és nagyobb mennyiségben lehetne előállítani tömör, ellenálló, átlátszó kerámiákat. Emellett a szinterelési körülmények és az átmeneti folyadékfázisú szinterelés optimalizálása is szükséges lépés.

#### Abstract

The thermal- and chemical stabilities of aluminum oxynitride (AlON) materials are prominently excellent that makes them perfect candidates for a wide range of applications. This article provides a brief description and comparison of the most common AlON preparation methods along with their advantages and disadvantages. Although there has been extensive research on the material, especially more recently because of increased commercial interest, extensive systematic powder synthesis and processing studies have not been carried out to determine alternate, more cost efficient routes to fully dense transparent bodies. Further optimization of reaction sintering and transient liquid phase sintering could be important processing routes.

**Keywords:** AlON, ceramics, powder synthesis, sintering

## 1. BEVEZETÉS

Az AlON kerámiát elsőként az 1970-es években állítottak elő, amikor Japán, amerikai és francia kutatók rájöttek, hogy alumínium-oxidhoz nitrogént adagolva egy új, spinelszerű fázis alakul ki. Ezt az átlátszó alumínium-oxinitrid kerámia anyagot nevezték el később AlON-nak. Ez a kerámia anyag rendkívül egyedi tulajdonságokkal rendelkezik, ami kiválóan alkalmassá teszi a legkülönfélébb ipari alkalmazásokra. Jelenleg, a piacon elérhető AlON por szemcsemérete átlagosan 150–200 µm között mozog, azonban újfajta technológiák kidolgozásával ez a szemcseméret csökkenthető, így a kerámia tulajdonságai is javulnak. Problémát okoz azonban, hogy a kerámiaanyag nagy keménysége miatt az utólagos megmunkálása és polírozása is nagyon költséges folyamat [1].

Az AlON kerámia egyedi tulajdonságai a speciális kristályszerkezetében rejlenek. Az oxigén atom nitrogénnel történő helyettesítése az Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ban, vagy fordítva, oxigén bevitel az AlN fázisba, egy teljesen új, stabil fázis kialakulását eredményezi, ami más kristályszerkezettel és tércsoport szimmetriával rendelkezik, úgymint az α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> romboéderes, AlON köbös és AlN hexagonális [2]. Más tulajdonságai, úgymint a dielektromos veszteség, rendkívül kis mennyiségűek lehetnek, mivel a szemcsehatárokon a hőtágulási folyamat hatására nem keletkezik maradék feszültség. Az AlN egy érdekes anyag, mivel az elméleti hővezető képessége szobahőmérsékleten rendkívül magas a

dielektromos anyagokhoz képest, és összehasonlítható vagy még nagyobb is lehet, mint sok fém esetében [3].

Az utóbbi években számos különböző módszert dolgoztak ki kutatócsoportok tömör, polikristályos, transzparens AlON kerámiák gyártására [2-14]. McCauley [2] és mtsai munkájukban  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -AlN porkeverék reakciószinterelését végezték el. Ezt a technológiát más kutatócsoportok is gyakran alkalmazzák [15,16]. Az egyszerű szinterelés, a nagynyomású szinterelés valamint a nagynyomású izosztatikus szinterelés során AlON port használnak pórusmentes, tömör, átlátszó AlON kerámiák kialakítására. Az előzőekben említett módszerek fő hátránya a magas szinterelési hőmérséklet és a hosszú szinterelési idő, így gazdaságosság szempontjából előnyös lehet ezek csökkentése illetve lerövidítése anélkül, hogy a kerámia mechanikai tulajdonságaira káros hatással lenne. A legelterjedtebben használt és legígéretesebb technológiák az iparban a melegpréselés (HP), meleg izosztatikus préselés (HIP) és plazmaszinterelés (SPS).

## 2. KÍSÉRLETI RÉSZ

### 2.1 Kerámia porkeverék készítése és szinterelése

Kísérleti munkánk során használt kiindulási alappor aluminum-nitrid (AlN), 4.0 - 8.0 m<sup>2</sup>/g fajlagos felülettel és 0.80 - 1.8 μm-es átlagos szemcsemérettel rendelkezik. Az alappor oxidálását kemencében (Metals-Res-PCA10), 900 °C-on végeztük, levegő atmoszférán, 3, 6 és 10 órán keresztül. Az oxidálási folyamatot követően az alapporhoz PEG kötőanyagot -préselési segédanyagot- adtunk, amelyet bolygómalomban (Fritsch) 3 órán keresztül öröltük 250 rpm fordulatszámmal, etanolos közegben. A porkeverék alakformázását 0,5 x 0,5 x 5 cm méretű pálcákra Fritsch présgéppel végeztük el. Az alakformálás után a mintákat szintereltük HIP készülékkel (ABRA AG Modell: 8/16-200-2000) 1700 °C-on, 5 óra hőntartással, 20 MPa gáznyomáson, nitrogénben. A porformában különböző ideig oxidált és szinterelt AlN minták jelölései a következők: Referencia AlN (AlN), AlN – 3 óra oxidálás után (AlON3), AlN – 6 óra oxidálás után (AlON6), AlN – 10 óra oxidálás után (AlON10).

### 2.2 Minták minősítése

A szinterelt minták sűrűségét Archimédesz módszerrel határoztuk meg. A szinterelt minták töretfelületeinek morfológiáját Keyence VHW-950F optikai mikroszkóp segítségével vizsgáltuk. A mechanikai tulajdonságokat 3- és 4-pontos töréstesztekkel, 10 kN nyomófejű Intron 5966 készülék segítségével határoztuk meg.

## 3. EREDMÉNYEK ÉS KIÉRTÉKELÉSÜK

### 3.1 Szerkezeti jellemzők

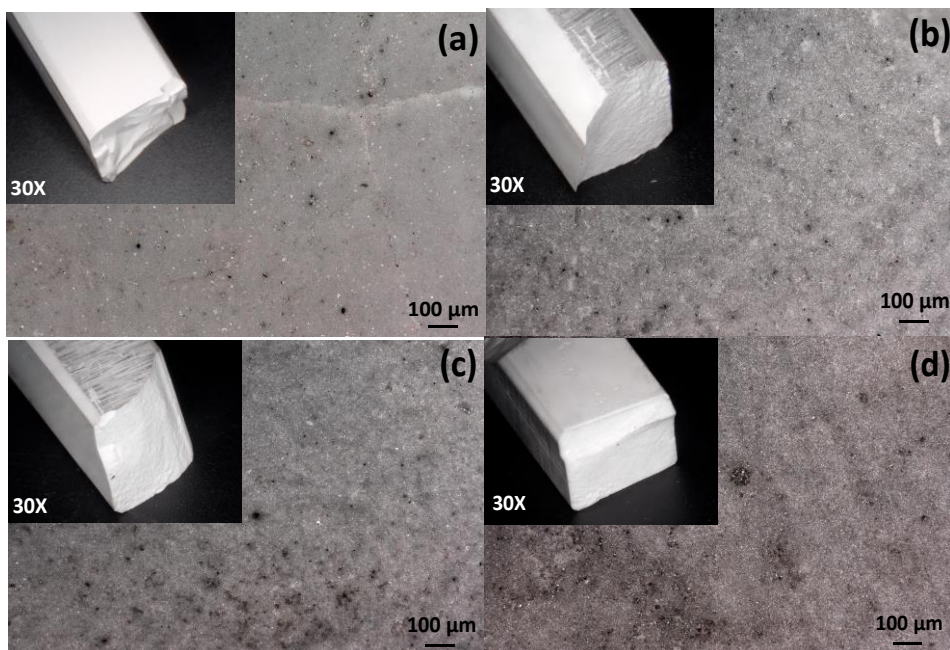
Az 1. ábrán a referencia AlN és a különböző ideig oxidált minták optikai mikroszkópos felvételei láthatók szinterelés után, valamint a töretfelületek a 4-pontos töréstesztek után. A referencia minta mikrométeres szemcseméretű, homogén eloszlású részecskékből áll, míg az oxidált minták esetén nagyobb szemcsék és agglomerátumok is megfigyelhetők. Az oxidált minták esetén a törött felület is más morfológiát mutat. Az AlN referencia minta töretfelülete úgynevezett transzkristallin (a repedés a szemcséken keresztül halad) jellegű, az oxidált minták töretfelülete inkább interkristallin (a repedés a szemcsék között halad) jellegre utal (1. ábra).

### 3.2 Mechanikai jellemzők

*Különböző ideig oxidált és utólag szinterelt AlN pálcák sűrűség adatai és számított porozitásuk (a sűrűség értékeket 6 párhuzamos mérés átlagaként tüntetjük fel)* 1. táblázat

Minta	$\rho_{\text{látszólagos}} / \text{gcm}^{-3}$	$\rho_{\text{valós}} / \text{gcm}^{-3}$	$\sim \phi / \% *$
AlN	2,55	2,88	17
AlON3	2,87	3,59	28
AlON6	2,93	3,81	31
AlON10	3,27	3,71	16

\*átlag sűrűségből számítva



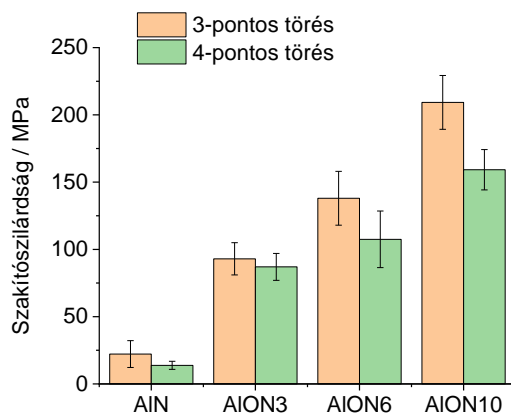
1. ábra Optikai mikroszkópos felvételek AlN referencia mintán (a) 3 óra oxidálás után (b), 6 óra oxidálás után (c) valamint 10 óra oxidálás után (d)

A minták porozitását az alábbi egyenlet segítségével számítottuk:

$$\phi = \frac{\rho_{\text{valós}} - \rho_{\text{látszólagos}}}{\rho_{\text{valós}} - \rho_{\text{foly.}}} * 100, \text{ where } \rho_{\text{foly.}} = 0,997 \text{ g/cm}^3. \quad (1)$$

Az 1. táblázatból látható, hogy mindegyik minta esetében a látszólagos és a valós sűrűség értékek eltérnek, ami a minták pórusos jellegére utal. A legnagyobb sűrűségeket a 10 órán keresztül oxidált AlN mintákon mértük, míg a legkisebb sűrűsége a referencia AlN pálcáknak volt. A porozitás szempontjából az figyelhető meg, hogy a 3 és 6 órán keresztül oxidált minták jóval porózusabbak, mint a referencia, azonban a 10 órán keresztül oxidált minta esetében már hasonló értékeket kaptunk. Ezt azt mutatja, hogy az oxidálási folyamat idejének növelése csökkenti a porozitást, és növeli a minta sűrűségét, ezáltal javulhatnak a mechanikai tulajdonságok.

A minták szakítószilárdságának változása az oxidálási idővel a 2. ábrán látható.



2. ábra Különböző ideig oxidált AlN pálcák szakítószilárdság értékei  $\pm$  standard deviáció

Megfigyelhető, hogy az oxidálási idő növelése jelentős mértékben javította a minták szakítószilárdságát a referencia mintához képest. Az AlN pálcá esetében a mért érték a 4 pontos

töréskereszténél átlag 13,8 MPa, míg 10 óra oxidálás után 159,2 MPa, ami jelentős, egy nagyságrendnyi növekedést jelent. A grafikonból az is látható, hogy a szakítószilárdság az oxidálási idővel egyenes arányban növekszik.

#### 4. KONKLÚZIÓ

Munkánk során oxidált AlN mintákat állítottunk elő és vizsgáltuk az oxidálási idő hatását a minták mechanikai tulajdonságaira nézve. Kimutattuk, hogy az oxidálási idő növelésével nőtt a minta sűrűsége és javultak a mechanikai tulajdonságai. A legnagyobb sűrűségű, legkisebb porozitású és legjobb mechanikai tulajdonságokkal rendelkező minta a 10 órán keresztül oxidált AlN volt.

#### KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

A kutatómunkát az „ALON kerámiák környezetkímélő előállításának és vizsgálata” NKFI-129976 NNE projekt támogatta.

#### IRODALMI HIVATKOZÁSOK

- [1] J.W. McCauley, P. Patel, M. Chen, G. Gilde, E. Strassburger, B. Paliwal, K.T. Ramesh, D.P. Dandekar, AION: A brief history of its emergence and evolution, *J. Eur. Ceram. Soc.* 29. (2009) 223–236.
- [2] J.W. McCauley, N.D. Corbin, Phase Relations and Reaction Sintering of Transparent Cubic Aluminum Oxynitride Spinel (AION), *J. Am. Ceram. Soc.* 62. (1979) 476–479.
- [3] J.W. McCauley, Structure and Properties of Aluminum Nitride and AION Ceramics. Army Research Laboratory Aberdeen Proving Ground, (2002) MD 210053069.
- [4] Y. Shana, Z. Zhang, X. Suna, J. Xua, Q. Qin, J. Li, Fast densification mechanism of bimodal powder during pressureless sintering of transparent AION ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.* 36. (2016) 671–678.
- [5] N. Zhang, B. Liang, X.Y. Wang, H.M. Kan, K.W. Zhu, X.J. Zhao, The pressureless sintering and mechanical properties of AION ceramic, *Mat. Sci. Eng. A*, 528 (2011) 6259–6262.
- [6] N. Jiang, Q. Liu, T. Xie, P. Ma, H. Kou, Y. Pan, J. Li, Fabrication of highly transparent AION ceramics by hot isostatic pressing post-treatment, *J. Eur. Ceram. Soc.* 37 (2017) 4213–4216.
- [7] F. Chen, F. Zhang, J. Wang, H. Zhang, R. Tian, Z. Zhang, S. Wang, Hot isostatic pressing of transparent AION ceramics with Y2O3/La2O3 additives, *J. Alloys Comp.* 650 (2015) 753–757.
- [8] J.M. Xue, Q. Liu, T. Xiu, L. Ma, M. Fang, L. Gui, Hot-pressed translucent aluminum oxynitride (AION) ceramics, *Key Eng. Mater.* 368-372 (2008) 450–452.
- [9] Y. Shan, Z. Zhang, X. Sun, J. Xu, Q. Qin, J. Li, Further experimental investigation on fast densification mechanism of bimodal powder during pressureless sintering of transparent AION ceramics, *Cer. Internat.* 43 (2017) 8195–8201.
- [10] F.C. Sahin, H.E. Kanbur, B. Apak, Preparation of AION ceramics via reactive spark plasma sintering, *J. Eur. Ceram. Soc.* 32 (2012) 925–929.
- [11] X. Li, J. Huang, J. Luo, Progress and Challenges in the Synthesis of AION Ceramics by Spark Plasma Sintering, *T. Indian Ceram. Soc.* 76/1 (2017) 14–20.
- [12] D. Zientara, M.M. Bucko, J. Lis, Dielectric properties of aluminium nitride- $\gamma$ -AlO materials, *J. Eur. Ceram. Soc.* 27 (2007) 4051–4054.
- [13] J. Zheng, B. Forslund, Carbothermal Synthesis of Aluminium Oxynitride (ALON) Powder: Influence of Starting Materials and Synthesis Parameters, *J. Eur. Ceram. Soc.* 15 (1995) 1087–1100.
- [14] M. Su, Y. Zhou, K. Wang, Z. Yang, Y. Cao, M. Hong, Highly transparent AION sintered from powder synthesized by direct nitridation, *J. Eur. Ceram. Soc.* 35 (2015) 1173–1178.
- [15] Y.W. Kim, B.H. Park, H.C. Park, Y.B. Lee, K.D. Oh, F. Riley, Sintering, microstructure and mechanical properties of AION–AlN particulate composites, *British Ceram. Trans.* 97/3 (1998) 97–104.
- [16] Y.W. Kim, H.C. Park, Y.B. Lee, K.D. Oh, R. Stevens, Reaction sintering and microstructural development in the system Al2O3–AlN, *J. Eur. Ceram. Soc.* 21 (2001) 2383–2391.