

ВОЗМОЖНЫЕ МЕТОДЫ СИНТЕЗИРОВАНИЯ ПОРОШКА ALON

Дмитрий Александрович Предейн

*Студент 4 курса**кафедра «Материаловедение»**Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана**Научный руководитель: С.Д. Карпухин,**кандидат технических наук, доцент кафедры «Материаловедение»***Введение**

Оксинитрид алюминия (ALON) — соединение алюминия, кислорода и азота, которое представляет собой прозрачную керамическую твердую массу, прочность которой в четыре раза превосходит прочность закалённого стекла. Выпускается под торговой маркой ALON™, патент США № 4520116.

Таблица 1. Свойства ALON

Физические свойства	
Молярная масса	56.9877 г/моль
Плотность	3,688 г/см ³
Термические свойства	
Температура плавления	2140 °С
Оптические свойства	
Показатель преломления	1,78891
Структура	
Кристаллическая структура	кубическая шпинель: Al(64+x)/3O32-xNx (2.75 ≤ x ≤ 5)

Оксинитрид алюминия [3] призван заменить довольно привычное пуленепробиваемое стекло. Однако на этом его функции не заканчиваются. Отполировав ALON, из него можно сделать стекло для иллюминатора, более того, его невозможно поцарапать привычными способами, а также он обладает отличной удароустойчивостью.

При всех этих показателях [5], ALON вдвое легче и тоньше чем обычное бронестекло. Также ALON используется как важнейший наружный слой экспериментальной прозрачной брони, которая разрабатывается ВВС США для окон бронированных машин.

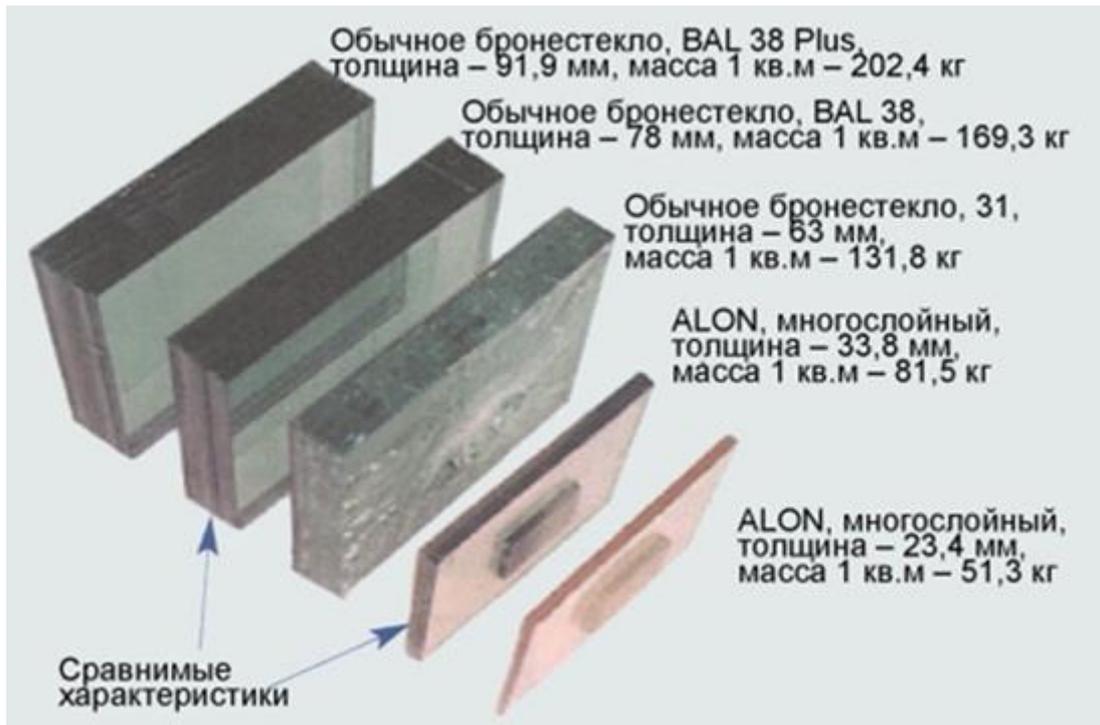


Рис. 1. Сравнение ALON и бронестекла

Компания Microsoft, в корпусе своей разработки «умные часы» применяет именно оксинитрид алюминия. Также он используется в качестве подложек для полупроводниковых интегральных микросхем, для изготовления осветительных приборов. Возможно, изготовление алюминиевых конструкций с использованием ALON-а уже не за горами, однако лишь в случае снижения стоимости материала.



Рис. 2. Прозрачность ALON

По данным литературных источников [4] керамику из оксинитрида алюминия пытаются получать с применением разных технологических методов.

Один из таких методов заключается в получении оксинитридной керамики путём синтеза тонкодисперсных порошков состава $Al_{23}O_{27}N_5$ с последующим их прессованием и спеканием. В то же время такой, традиционный для порошковой металлургии метод, является достаточно сложным и не всегда эффективным. Это обусловлено как чрезвычайно высокой стоимостью самого порошка, так и необходимостью применения при его компактировании высокозатратной технологии изостатического прессования под большим давлением (HIP), которая обеспечивает получение беспористой, высокоплотной структуры, а, следовательно, и высокую степень прозрачности материала. Поэтому важен поиск путей снижения стоимости материала за счёт использования более дешёвого исходного сырья и применения менее затратных технологий компактирования. Известен твердофазный синтез порошков $Al_{23}O_{27}N_5$, и метод прямого синтеза порошков металлического алюминия путём нитрирования в пламени горелки в газовой среде, содержащей смесь азот- и углеродсодержащих газов. Сведения о жидкофазных методах синтеза оксинитрида алюминия в открытой периодике отсутствуют. Используют также метод получения порошка оксинитрида алюминия, основанный на механическом измельчении порошковой смеси алюминия и оксида алюминия в азотсодержащей атмосфере до образования частиц из твердого раствора нитрида алюминия с оксидом алюминия с последующим нагревом смеси в атмосфере азота при избыточном давлении.

Альтернативный подход основан на синтезе оксинитрида алюминия из смеси порошков оксида алюминия и нитрида алюминия с рядом добавок. Однако указывается, что для полного завершения синтеза и обеспечения прозрачности материала процесс должен протекать под давлением и при высокой температуре довольно значительное времени (от 6 до 16 часов). Использование исходных порошков с грубой морфологией приводит к формированию неоднородной поликристаллической структуры с заметной пористостью, что существенно ухудшает прозрачность изделия. Повышение температуры образца до точки плавления материала с целью устранения пористости, не приводит к положительному результату. Для разрешения данной проблемы в некоторых исследованиях предлагается вводить специальные добавки (иттрий и лантан и др.), которые должны способствовать улучшению процесса спекания. В ряде опытов был получен положительный эффект, но прозрачность изделий не поднималась выше 60% от полной прозрачности материала.

В результате анализа этих методов в лаборатории Института металловедения им. Байкова РАН была проведена экспериментальная оценка разных методов синтеза оксинитрида алюминия:

- жидкофазный синтез порошков оксинитрида алюминия с использованием органических соединений;
- спекание смеси из тонкодисперсных порошков Al_2O_3 и AlN , или смеси порошков алюминия и Al_2O_3 в атмосфере азота;
- спекание под давлением смеси порошков Al_2O_3 и AlN , полученных плазмохимическим синтезом.

Материалы и методики

Жидкофазный синтез проводился с использованием метода ультразвукового распылительного пиролиза. В данном случае процесс синтеза порошков оксинитрида алюминия с использованием органических соединений включал управляемую термическую деструкцию смеси компонентов с дальнейшей кристаллизацией полученного продукта при температурах 900-1350 °С. Были использованы методика гомогенизации компонентов в растворе, деструкция органики на воздухе с выдержкой при повышенной температуре, а также обжиг высушенного геля в потоке азота при температуре 1000 °С. В качестве исходных реактивов в работе использовались этилат алюминия $C_6H_{15}AlO_3$ поставка ALDRICH 97 %, $(NH_2)_2CO$ квалификации ЧДА, а также сахаразы $C_{12}H_{22}O_{11}$ ГОСТ 5833-75 для частичного «вскрытия» образующегося в процессе синтеза оксида алюминия. Для того, чтобы устранить образование промежуточных низкотемпературных соединений алюминия с гидроксильной группой ($AlOH$, $AlOON$, $Al(OH)_3$) в качестве растворителя применяли этиловый спирт. Для исследования приготавливали концентрационную серию растворов, варьируя содержание мочевины и сахаразы. Процесс синтеза осуществляли в 4 этапа.

1. Гомогенизация компонентов в растворе при температуре 50 °С в течение суток.

2. Процесс деструкции органики на воздухе с выдержкой при температуре 250 °С. На этом этапе в результате термического разложения алкоксида происходило окисление содержащегося в нем алюминия с присоединением атомов кислорода из воздуха и частичное первичное присоединение к продукту активного атомарного азота из разлагающейся мочевины. Деструкция сахаразы сопровождается образованием углерода, необходимого для "вскрытия" оксидов алюминия при более высокой температуре.

3. Обжиг высушенного геля в токе азота. Температура обжига составляла 1000 °С, время выдержки 3 часа.

4. Обжиг образцов в токе азота с целью последующей кристаллизации структуры в полученном на предыдущем этапе аморфном геле. Состав синтезированных порошков исследовали с помощью рентгеноструктурного анализа.

Спекание смеси из тонкодисперсных порошков Al_2O_3 и AlN и смеси порошков алюминия и Al_2O_3 в атмосфере азота проводилось в диапазоне температур 1400-1800 °С. Исходные порошки Al_2O_3 получали методом ультразвукового распылительного пиролиза.

С использованием экспериментальной установки, представляющей собой вертикальную проходную печь с помещённым внутри неё кварцевым трубчатым реактором, была разработана и освоена технология синтеза наноструктурированных субмикронных сферических частиц. Максимальная температура нагрева активной зоны трубчатого реактора составляла 1000 °С. Аэрозольный туман, пропускаемый через реактор, формировался из рабочего раствора с помощью ультразвукового генератора с рабочей частотой 2,6 МГц. Для приготовления рабочего раствора был использован кристаллогидрат азотнокислого алюминия – $Al(NO_3)_3 \cdot xH_2O$, растворённый в дистиллированной воде. В связи с тем, что температуры в печи было недостаточно для полной кристаллизации частиц в порошке, был применён искусственный приём повышения температуры в микрокаплях аэрозоля за счёт дополнительного тепла, выделяемого при экзотермической реакции. С этой целью в рабочий раствор добавлялся диамид угольной кислоты $(NH_2)_2CO$ (мочевина), что приводило к возникновению экзотермической реакции с выделением дополнительного тепла, ускоряющего процесс фазовых превращений в синтезируемом материале. Для проверки спекаемости полученных порошков были изготовлены опытные образцы-таблетки.

Третий метод заключался в спекании смеси порошков Al_2O_3 и AlN (40:60) с активацией процесса спекания под давлением. В качестве исходных материалов использовались порошки, полученные методом плазмохимического синтеза (рис. 3) [1, 2].

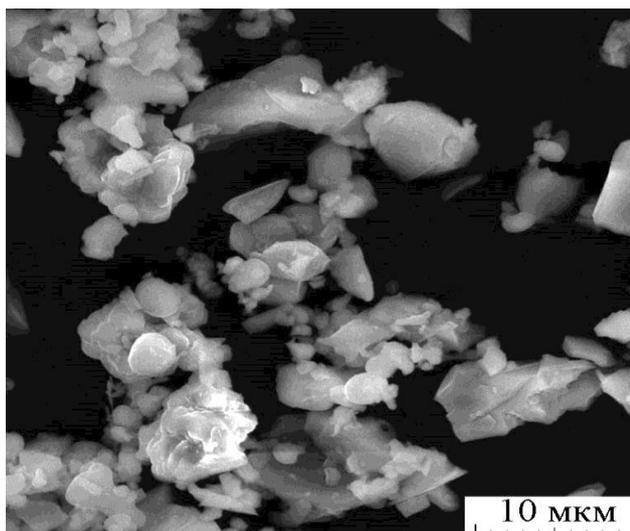


Рис. 3. Смесь порошков, полученных плазмохимическим синтезом: крупные порошинки - Al_2O_3 , мелкие AlN

Такой метод очень производителен и позволяет получать чистые исходные продукты (99,95 %) (рис. 4).

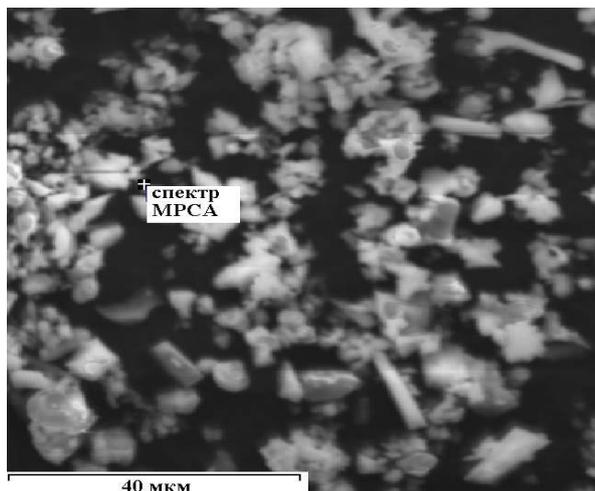


Рис. 4. Исследование частицы порошка Al_2O_3 , полученного плазмохимическим синтезом, с применением метода микрорентгеноспектрального анализа (МРСА)

Процесс спекания под давлением осуществляли в вакуумной камере при температурах 1650 и 1900 °С и давлении 200-270 кг/см². Время процесса варьировалось в пределах 10...12 мин. Температуры были выбраны для проверки литературных данных, согласно которым спекание смеси порошков проводится при температуре до 1700 °С. Графитовые пресс-формы для предотвращения влияния углерода были покрыты обмазкой из нитрида бора на спиртовой основе. Вакуумную камеру подвергали двум последовательным циклам "продувка азотом – откачка" до остаточного давления 10^{-2} ... 10^{-3} мм. рт. ст.

Результаты и их обсуждение

Жидкофазный синтез

Обнаружено, что данный метод чрезвычайно чувствителен к концентрационному соотношению в исходной смеси компонентов и к температурному режиму синтеза. Серия проведённых при разных температурах обжигов показало, что минимальной температурой старта кристаллизации является температура 1300 °С. Рентгеноструктурный анализ прошедших обработку образцов показал, что материал находится в аморфном состоянии. Результаты анализа указывают на то, что на данном этапе газообразный азот не является поставщиком

структурно закрепленного азота в соединении, т.е. процесс азотирования как таковой произошел еще на предыдущих этапах термической гомогенизации раствора и разложения органики, где имелся атомарный азот - продукт разложения мочевины. Углерод - продукт деструкции сахарозы необходим здесь для окисления излишнего неструктурного кислорода. Кроме того, на этом этапе происходит более глубокое упорядочение атомов в локальных микрообъемах геля, что положительно сказывается при дальнейшей кристаллизации оксинитрида алюминия. Рентгеновская съемка образцов также выявила присутствие в большинстве из них помимо оксинитрида алюминия дополнительных фаз: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и AlN. Избежать появления этих фаз в конечном продукте удалось только в случае приготовления исходной смеси следующего состава: 1 моль алкоголята алюминия, 3 моля мочевины, 1 моль сахарозы. Установлено, что оксинитрид алюминия в азотной атмосфере стабилен от комнатной до температуры 1600 °С. Однако данный подход не является в настоящее время перспективным вследствие низких производительности и повторяемости результатов, а также высокой вероятности присутствия в конечном продукте ненужных фаз.

Спекание смеси порошков

Порошки, полученные методом ультразвукового пиролиза, представляли собой наноструктурированные частицы сферической формы со средним диаметром 0,75... 1,3 мкм (рис. 5).

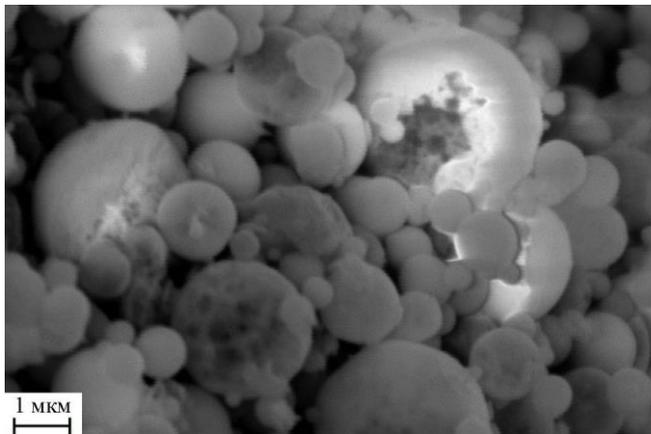


Рис. 5. Порошок Al_2O_3 , полученный методом ультразвукового пиролиза

При этом отсутствовало образование многочастичных трудно разрушимых агломератов частиц, а наличие в частицах разветвлённой сети межнанофрагментарных границ, обеспечивает порошкам при спекании повышенную активность, сопоставимую с активностью ультрадисперсных порошков.

Исследование спекаемости формовок из смеси показали, что оптимальная температура спекания, при которой максимальная плотность получаемого материала достигла 99,2 % (рис. 6), располагается вблизи значения 1550 °С. Недостатки данного подхода в целом были аналогичны предыдущему.

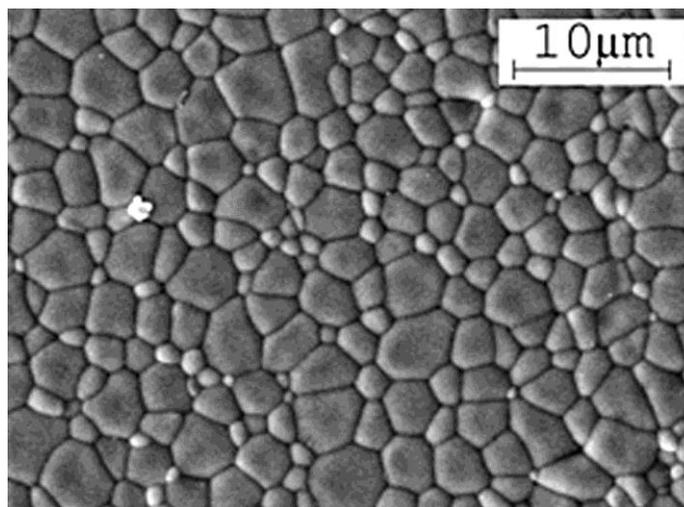


Рис. 6. Материал с плотностью 99,2%, спеченный из порошков, полученных методом ультразвукового пиролиза

Спекание под давлением

При данном подходе были получены таблетки толщиной 5...6 мм и диаметром 30...60 мм. После проведения процесса полученные таблетки подвергались шлифовке. Время выдержки не оказывало влияние на процесс спекания. Образцы полученные при температуре вблизи 1700 °С показали неплохие механические свойства: предел прочности на изгиб $\sigma_{и} = 115...140$ МПа, вязкость разрушения $K_{Ic} = 3,9...4,6$ МПа·м^{-1/2}, микротвердость HRC = 700...1200. Если сравнивать с показателями, обычно приводимыми для керамики типа ALON, то оказывается, что полученный материал в 2...2,4 раза превосходит его по значениям K_{Ic} , сопоставим с ним по твердости и примерно в 2 раза уступает по прочности на изгиб. На разброс механических свойств и их уровень негативное влияние оказывает обнаруженное наличие пористости. Рентгенографические исследования показали, что полученный материал представляет собой композит 49 % AlN - 52 % Al₂O₃, но без присутствия фазы Al₂₃O₂₇N₅. Более подробные исследования, проведенные методом дифракции и анализа электронограмм, позволили установить, что в материале присутствуют две фазы типа Al-N-O. Одна из которых соответствует аналогу Al₂₃O₂₇N₅ - Al₂₈O₃₅N₅ в кристаллической и аморфной форме. Исходя из этого можно сделать вывод, что процесс синтеза Al₂₃O₂₇N₅ при указываемом в литературе значении температуры 1700 °С только начинается, а для его завершения требуются большие значения, которые позволят также значительно снизить пористость. Этот вывод подтвердили положительные результаты спекания при 1900 °С. Образцы, полученные в результате спекания, отличались темным оттенком цвета (рис. 7), что связано с наличием в них углерода.

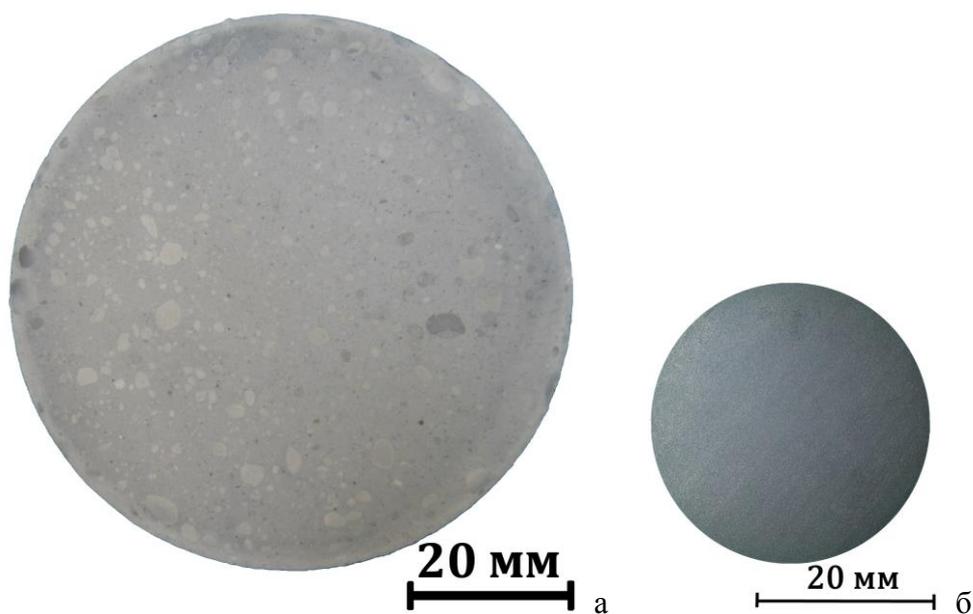


Рис. 7. Образцы, полученные спеканием под давлением из смеси порошков $Al_2O_3 - AlN$: а) при $1650\text{ }^\circ\text{C}$, б) при $1900\text{ }^\circ\text{C}$

Применение обмазки, предотвращая прямую диффузию в твердой фазе углерода из графитовых пресс-форм в образцы, но не позволяет устранить диффузию через газовую фазу. Увеличение температуры спекания приводит к увеличению переноса углерода в образец. Таким образом, указанный метод продемонстрировал свое преимущества перед двумя другими. Его перспективность заключается и в том, что производительность метода плазмохимического синтеза достаточно велика для организации в последующем серийного производства керамики на основе $Al_{23}O_{27}N_5$. Для устранения выявленных недостатков данного метода необходимо проведение дальнейших исследований в направлении устранения из технологии графита и использования температур в интервале $2000...2100\text{ }^\circ\text{C}$. Повышение температур и, возможно, использование дополнительных методов активации процесса спекания (химического, плазменного и др.) позволит получать изделия из рассматриваемой керамики без применения давления. Это позволит исключить влияние материала пресс-форм и получать изделия сложной формы.

Выводы

1. Сведения по синтезу оксинитрида алюминия, приводимые в открытой печати, весьма противоречивы и могут частично не соответствовать действительности. Особенно это касается данных по конкретным технологическим режимам синтеза.
2. Наиболее перспективным подходом для синтеза керамических изделий на основе оксинитрида алюминия в настоящее время можно рассматривать спекание смеси порошков $Al_2O_3 - AlN$ или непосредственно порошка $Al_{23}O_{27}N_5$, полученных методом плазмохимического синтеза (или аналогичного по производительности и чистоте получаемых продуктов).
3. Для получения требуемого набора эксплуатационных характеристик необходимо использовать активацию процесса спекания, применять атмосферу азота, в том числе при пониженном остаточном давлении, устранять из технологического пространства оборудования углеродные материалы, проводить процесс спекания в диапазоне температур $2000...2100\text{ }^\circ\text{C}$.

Литература

1. *Цветков Ю.В., Самохин А.В.* Плазменная нанопорошковая металлургия. Киев: Автоматическая сварка, 2008.
2. *Цветков Ю.В. Самохин А.В., Алексеев Н.В.* Плазмохимические процессы создания нанодисперсных порошковых материалов // Химия высоких энергий, 2006. Т.40, №2. С.120-126.
3. Необычный прозрачный алюминий — Transparent Aluminum Oxynitride. <http://www.sciencedebate2008.com/unusual-aluminum/>
4. Получение оксинитридной керамики из порошка, полученного плазмохимическим синтезом // Колмаков А.Г. , Антипов В.И., Самохин А.В., Просвирнин Д.В., Алексеев Н.В., Аникин В.Н., Вепринцев К.В., Синельников А.А., Куфтырев Р.Ю., Баранов Е.Е., Лещинская К.В., стр. 3, 4.
5. Surmet_ALON_Paper_for_2010_EMWS final. Page 2,Table 1.”Typical Properties of ALON® Optical Ceramics. <http://www.surmet.com>.