

Bereiding en eigenschappen van translucent gammaaluminium oxynitride

Citation for published version (APA):

Willems, H. X., With, de, G., & Metselaar, R. (1993). Bereiding en eigenschappen van translucent gamma-aluminium oxynitride. *KGK, Tijdschrift voor Klei, Glas en Keramiek, 14*(3), 43-46.

Document status and date: Gepubliceerd: 01/01/1993

Document Version:

Uitgevers PDF, ook bekend als Version of Record

Please check the document version of this publication:

- A submitted manuscript is the version of the article upon submission and before peer-review. There can be important differences between the submitted version and the official published version of record. People interested in the research are advised to contact the author for the final version of the publication, or visit the DOI to the publisher's website.
- The final author version and the galley proof are versions of the publication after peer review.
- The final published version features the final layout of the paper including the volume, issue and page numbers.

Link to publication

General rights

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- · Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
 You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal.

If the publication is distributed under the terms of Article 25fa of the Dutch Copyright Act, indicated by the "Taverne" license above, please follow below link for the End User Agreement:

www.tue.nl/taverne

Take down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us at:

openaccess@tue.nl

providing details and we will investigate your claim.

Download date: 04. Oct. 2023

kgk



HX. Willems, G. de With &R. Metselaar Centrum voor Technische Keramiek, Postbus 595, 5610 AN Eindhoven.

Figuur 1: >> Het Alon gebied in het Al₂O₃-AlN fasendiagram.

Bereiding en eigenschappen van translucent γ-aluminium oxynitride

Techniek

Samenvatting

Dit artikel is een samenvatting van de inhoud van een proefschrift dat op 12 oktober 1992 aan de TU Eindhoven werd verdedigd. In het onderzoek is aandacht besteed aan γ-aluminium oxynitride (Alon). Het Al₂O₃-AlN fasendiagram in de omgeving van het Alon gebied werd vastgesteld, waarbij is komen vast te staan dat Alon niet stabiel is onder 1640°C; bij lagere temperaturen kan Alon echter gestabiliseerd worden door MgO toe te voegen. Het is mogelijk translucente Alons te maken met samenstellingen van 67,5, 73 en 77,5 mol% Al₂O₃. Van deze Alons zijn een aantal electrische, optische en mechanische eigenschappen gemeten, zodanig dat een vrij compleet beeld is ontstaan van de bereiding en de resulterende eigenschappen van dit materiaal.

Summary

This paper is a summary of the contents of a PhD-thesis, which was defended on oktober 12, 1992, at the Eindhoven University of Technology. The research has been concentrated on γ-aluminium oxynitride (Alon). The phase diagram of the Al₂O₃-AlN system in the vicinity of the Alon phase field has been established and Alon was found to be unstable below 1640°C; below this temperature Alon could be stabilized by adding MgO. It is possible to produce translucent Alons with compositions of 67.5, 73 and 77.5 mol% Al2O3 and a number of electrical, optical and mechanical properties of these Alons have been measured. In this way, a comprehensive overview of the preparation and the resulting properties of this material has been made.

Auteu

Rik Willems werd geboren in Eindhoven op 2 juli 1964 en studeerde Scheikundige Technologie aan de Technische Universiteit Eindhoven (TUE) van 1982 tot 1988. Daarna was hij als Assistent in Opleiding werkzaam bij de TUE, waar hij onder begeleiding van prof. dr. G. de With en prof. dr. R. Metselaar (Vakgroep Vaste Stof Chemie en Materiaalkunde) onderzoek heeft verricht dat geleid heeft tot een proefschrift. Dit artikel is een verkorte weergave van dat proefschrift, dat aan de TUE verdedigd werd op 12 oktober 1992. Het hierin beschreven onderzoek is gedeeltelijk ondersteund door de Commissie voor het Innovatiegerichte Onderzoek Programma Technische Keramiek (IOP-TK, projectnummer 88.A022).

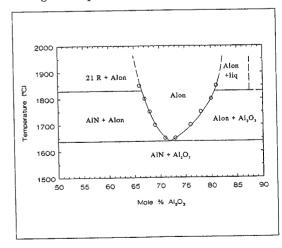
1. Inleiding

Aluminium oxynitride (ook wel Alon genoemd) is een keramisch materiaal dat in de belangstelling

staat omdat het als polykristallijn materiaal tot transparantie gesinterd kan worden. Alon heeft een kubisch kristalrooster en heeft daarom geen last van dubbelbreking aan de korrelgrenzen. Om een goede transparantie te verkrijgen moet het Alon echter wel zeer dicht zijn omdat poriën ook licht kunnen verstrooien; dichtheden hoger dan 99.7% van de theoretische dichtheid zijn nodig en blijken ook gehaald te kunnen worden. Het transparante materiaal zou bijvoorbeeld toegepast kunnen worden als hoge-temperatuur venster.

Verder is Alon interessant omdat het een spinel type kristalrooster heeft waarin niet alle plaatsen gevuld zijn, wat interessante transport-eigenschappen op zou kunnen leveren. Een ideaal spinel heeft per formule-eenheid 3 kationen en 4 anionen; de ideale samenstelling voor Alon zou dan Al₃O₃N (1 Al₂O₃ • 1 AlN) moeten zijn, maar deze verbinding bestaat niet. Alon bevat relatief meer Al₂O₃ (ongeveer 3 Al₂O₃ • 1 AlN) en daarom bevat de structuur kation-vakatures, ongeveer 1 per eenheidscel.

Hoewel Alon al meer dan 30 jaar bekend is, waren er een aantal zaken nog niet uitgezocht. Zo was het bijvoorbeeld niet bekend of Alon stabiel is bij kamertemperatuur en in welke samenstellingen (welke O/N verhoudingen) Alon precies kan worden gemaakt. Ook was het niet bekend of de vakatures en de stikstofatomen in het rooster geordend zijn of dat ze willekeurig zijn verdeeld, de transporteigenschappen waren niet of nauwelijks gemeten en tenslotte was weinig bekend over het mechanisch gedrag. Het hier gepresenteerde onderzoek was naast het produceren van translucent Alon gericht op het vullen van deze lacunes.



2. Fasenrelaties

Het onderzoek heeft zich in eerste instantie gericht op het produceren van Alon uitgaande van Al₂O₃ en AlN poeders. Een compact van Al₂O₃ en AlN werd hiertoe bij hoge temperatuur door middel van reactiesinteren omgezet in Alon. Het voor dit systeem meest gebruikte fasendiagram [1] bleek niet juist weer te geven welke samenstellingen van

kgk

Figuur 2. >> Microstructuur van Alon: a) ongedoteerd,

Figuur 2. >> Microstructuur van Alon: b) gedoteerd met 3 gewichts% MgO (witte balk = 25 µm). Alon gemaakt konden worden. Figuur 1 is een door ons verbeterde versie van het Al₂O₃ fasendiagram in de buurt van het Alon gebied [2].

Hieruit blijkt dat de breedte van het Alon gebied afhankelijk is van de temperatuur: bij 1850°C is Alon stabiel tussen 66 en 81 mol% Al₂O₃, terwijl bij 1700°C de grenzen van het gebied op 69 en 76 mol% Al₂O₃ liggen. Bij temperaturen lager dan 1640°C blijkt Alon niet stabiel te zijn en te ontleden in Al₂O₃ en AlN [3]. Deze ontleding gaat echter vrij langzaam en het materiaal kan bij kamertemperatuur in handen worden gekregen door na de reactie niet al te langzaam af te koelen (reactietemperatuur ca. 1850°C; afkoeltijd enkele uren).

Wij hebben aangetoond dat Alon bij temperaturen onder 1640°C gestabiliseerd kan worden door er MgO aan toe te voegen [4]. Er ontstaat dan een mengkristal (een magnesium-aluminium-oxynitride) dat dezelfde kristalstructuur heeft als Alon en MgAl₂O₄. Om een oxynitride te maken dat bijvoorbeeld bij 1400°C stabiel is, moet er echter vrij veel MgO aan Alon worden toegevoegd (ca. 25 mol%). Hierdoor zullen de resulterende eigenschappen van dit oxynitride waarschijnlijk dichter bij die van MgAl₂O₄ dan bij die van Alon liggen.

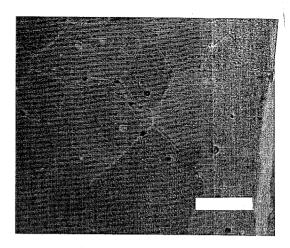
3. Poederbereiding en sinteren

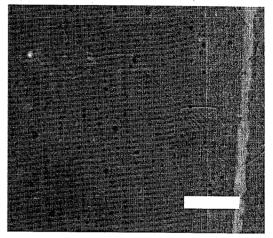
Om translucent Alon te maken werd uitgegaan van commerciëel verkrijgbaar Al₂O₃ poeder (Rubis synthétique des Alpes A15Z, Jarrie, Frankrijk) en AlN poeder (H. C. Starck grade C, Berlijn, Duitsland). De hoeveelheid Al₂O₃ in het mengsel was 67,5, 73 of 77,5 mol%; deze samenstellingen liggen bij 1850°C binnen het homogeniteitsgebied van Alon. De poeders werden gemengd in een Turbula menger (type T2C, W. A. Bachofen Maschinenfabrik AG, Basel, Zwitserland) met isopropanol en Si₃N₄ kogels in een polyetheen fles. Na het mengen werd de isopropanol verwijderd en werd het mengsel gedroogd in een droogstoof bij 150°C gedurende 24 uur. Daarna werden de organische verontreinigingen verwijderd door 2 uur bij 600°C in lucht te stoken. Het poeder werd door een zeef met een doorlaat van 65 µm gehaald en uniaxiaal tot pillen geperst onder een druk van 10-20 MPa. Deze preparaten werden vervolgens naverdicht in een isostatische pers onder een druk van 250 MPa. De uiteindelijke groene dichtheid was ca. 55%.

Deze preparaten werden vervolgens gesinterd in een BN kroes in een gasdruk sinteroven (KCE Sondermaschinen GmbH type FPW 100/150-2200-100 DIL, Rödenthal, Duitsland) bij 1850°C gedurende 1,5 uur onder een stikstofdruk van 3 bar. Tijdens het sinteren werden de preparaten ingebed in een poederbed met dezelfde samenstelling als de te sinteren preparaten, waaraan 25% BN was toegevoegd om excessief sinteren van het poederbed te voorkómen.

Op deze manier konden translucente preparaten met een dichtheid van 99.7% van de theoretische dichtheid geproduceerd worden. De invloed van diverse toevoegingen op de dichtheid is onderzocht [5]. Door ca. 1 gewichts% MgO aan het mengsel toe te voegen kon een dichtheid van 99.9% behaald worden. De MgO toevoegingen resulteren in een regelmatige korrelgroei en een vermindering van de intragranulaire porositeit, zie figuur 2. Toevoegingen van Si₃N₄ en Y₂O₃ hadden een ongunstig effect op de dichtheid en de translucentie: bij toevoeging van Si₃N₄ ontstond Sialon dat niet stabiel is onder de hier gebruikte reactie-

omstandigheden en ontleedt en bij toevoeging van Y_2O_3 ontstond een laagsmeltende verbinding die grijs of geelachtig van kleur was. Bij de vorming van deze verbinding is waarschijnlijk ook het poederbed betrokken.





4. Eigenschappen

Met behulp van neutronendiffractie (verricht bij het ECN te Petten) is geprobeerd inzicht te krijgen in de bezetting van de verschillende plaaten in het spinelrooster van Alon [6]. Het blijkt dat de vacatures in Alon zich vrijwel volledig bevinden op de zogenaamde octaeder-plaatsen in het spinelrooster. De tetraeder-plaatsen en de plaatsen voor de anionen zijn volledig met atomen bezet. Er zijn geen aanwijzingen gevonden voor een superstructuur van de vakatures op de octaeder-plaatsen noch voor een superstructuur van de stikstof atomen in het anion-rooster.

Omdat Alon niet stabiel is onder 1640°C konden geen mechanische transport metingen aan Alon gedaan worden; de daarvoor benodigde kruipmetingen, die over het algemeen lang duren, zouden moeten plaatsvinden bij dusdanig hoge temperaturen dat de ontleding van Alon niet verwaarloosbaar is. Het bleek echter wél mogelijk de electrische eigenschappen van Alon te meten omdat deze metingen in vrij korte tijd kunnen worden uitgevoerd.

Voor de bepaling van de electrische eigenschappen werden wisselstroom metingen uitgevoerd aan Alons met samenstellingen corresponderend met 67,5, 73 en 77,5 mol% Al₂O₃ [7].

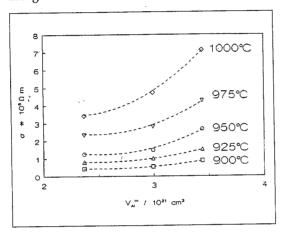
Het aantal intrinsieke aluminium vacatures in deze Alons is verschillend en bedraagt respectievelijk 2,4 • 10²¹, 3,0 • 10²¹ en 3,4 • 10²¹ cm⁻³.

De metingen werden verricht met een opstelling gebaseerd op een Frequency Response Analyser kgk

Figuur 3. >
De electrische geleiding van Alon
als functie van de vacature-concentratie bij verschillende temperatu-

(Solartron type 1174, Schlumberger, Farnborough, Engeland) bij temperaturen tussen 850 en 1100°C.

Uit de electrische metingen bleek dat de geleiding in Alon thermisch geactiveerd is en dat de activerings-energieën respectievelijk 2,73, 2,79 en 2,84 eV zijn voor Alon met een samenstelling van 67,5,73 en 77,5 mol% Al₂O₃. Naar alle waarschijnlijkheid wordt de electrische lading getransporteerd door migratie van aluminium vacatures; de diffusiecoëfficiënt van de vacatures blijkt van dezelfde grootte-orde te zijn als de diffusie-coëfficiënt van Mg²⁺ in MgAl₂O₄. Het verband tussen de aluminium vacature concentratie en het electrisch geleidingsvermogen van Alon (figuur 3) laat echter zien dat het geleidingsvermogen meer dan lineair toeneemt met de vacatureconcentratie, terwijl men een lineair of een minder-dan-lineair verband zou verwachten. Een reden voor deze afwijking is nog niet gevonden.



Tenslotte zijn een aantal mechanische en optische metingen uitgevoerd aan Alons met samenstellingen corresponderend met 67,5, 73 en 77,5 mol% Al₂O₃ [8]. De mechanische metingen bestonden uit hardheidsmetingen volgens Vickers (H_v, met indentatiekrachten van 4,9, 9,8 en 19,6 N), breuksterkte- (O_f) en scheurweerstands-metingen (K_{1c}, met de zogenaamde 'Single Edge Notched Beam' configuratie) in 3-punts buiging en meting van de elastische eigenschappen met de puls-echo techniek. Op grond van deze laatste metingen werden

de Young's modulus (E) en de Poisson verhouding (1) berekend. De optische metingen hadden betrekking op de maximale in-lijn transmissie (I/I_{0,line} max) en de golflengtes van het licht waarbij de transmissie nul werd ('UV cut-off' en 'IR cut-off'). De resultaten van de metingen staan vermeld in tabel 1. In deze tabel staan ook nog een aantal andere grootheden: roosterparameters (a), dichtheden (bepaald met de archimedes methode) en korrelgroottes (bepaald met de lineaire intercept methode).

Als de hoeveelheid Al₂O₃ in de samenstelling van het Alon toeneemt, nemen de hardheid, de Young's modulus en de UV cut-off af, terwijl de korrelgrootte, de Poisson verhouding, de in-line transmissie en de IR cut-off toenemen. De breuksterkte en de scheurweerstand van de hier geteste Alons zijn ongeveer gelijk aan elkaar.

Tenslotte werden ook de slijtage-eigenschappen van Alon bepaald in Alon/Y-TZP systemen [9] bij kamertemperatuur met een zelf gebouwde opstelling (Centrale Werkplaats, TU Eindhoven). In deze opstelling maakt een Y-TZP bol (diameter 2 mm) een heen-en-weer gaande beweging tegen een vlakke Alon plaat (spoorlengte 10 mm, frequentie 1 of 4 Hz en belasting 2 of 8 N). Hierbij bleek polijsten het belangrijkste slijtagemechanisme te zijn bij lage belasting en frequentie; de slijtage is dientengevolge zeer gering. Bij hoge belasting breken Alon-korrels uit het materiaal maar dit heeft geen invloed op de slijtagesnelheid. Bij hoge frequentie wordt na een aantal uren een overgang waargenomen tussen milde en ernstige slijtage. De ernstige slijtage wordt veroorzaakt doordat Alon deeltjes zich hechten aan de Y-TZP bol; hierdoor bepalen na verloop van tijd Alon-Alon contacten de slijtage. Naar verwachting vindt de overgang van milde naar ernstige slijtage onder hoge belasting gemiddeld na kortere tijd plaats dan onder lage belasting.

5. Conclusies

Door het verrichte onderzoek is het Al₂O₃-AlN fasendiagram in de omgeving van het Alon gebied vastgesteld. Hierbij is komen vast te staan dat Alon niet stabiel is onder 1640°C; bij lagere temperaturen kan Alon echter gestabiliseerd worden door

Tabel 1: > Overzicht van de mechanische en optische eigenschappen van Alon. De ± waarden geven de standaarddeviatie (ਨ੍ਹ-1) aan.

Eigenschap	Eenheid	Samenstelling (mol% Al2O3)		
		67.5	73	77.5
a	nm		0.7942 ± 0.0001	0.7936 ± 0.0001
Dichtheid	g cm ⁻³	3.683 ± 0.002	3.674 ± 0.002	3.651 ± 0.002
Dichtheid	%	99,7 ± 0.1	99.7 ± 0.1	99.2 ± 0.1
Korrelgr.	μm	25.9 ± 6.5	26.9 ± 3.2	40.2 ± 7.0
H _v (4.9N)	GPa	19.93 ± 1.65	17.94 ± 0.71	16.87 ± 1.17
H _v (9.8)	GPa	17.70 ± 0.67	17.67 ± 1.13	16.07 ± 0.70
H _v (19.6N)	GPa	16.93 ± 0.56	16.11 ± 0.76	15.12 ± 0.49
o _f (20°C)	MPa	455 ± 55	500 ± 51	494 ± 72
o _f (600°C)	MPa	314 ± 38	294 ± 26	289 ± 22
K _{1c} (20°C)	MPam ^{1/2}	2.79 ± 0.17	2.66 ± 0.30	2.86 ± 0.42
K _{1c} (600°C)	MPam ^{1/2}	1.87 ± 0.22	2.07 ± 0.11	1.87 ± 0.16
E	GPa	316.7 ± 0.3	314 ± 1.2	306.0 ± 0.1
ν	-	0.236 ± 0.001	0.247 ± 0.002	0.255 ± 0.002
I/I _{0,line} max	%	35	40	50
UV cut-off	nm	230	220	218
IR cut-off	μm	7.15	7.15	7.70



MgO toe te voegen. Het is mogelijk translucente Alons te maken met samenstellingen van 67,5,73 en 77,5 mol% 3 en van deze Alons zijn een aantal electrische, optische en mechanische eigenschappen gemeten, zodanig dat een vrij compleet beeld is ontstaan van de bereiding en de resulterende eigenschappen van dit materiaal.

Literatuur

[1] McCauley, J.W. & Corbin, N.D., High temperature reactions and microstructures in the Al₂O₃-AlN system. In Progress in nitrogen ceramics, Ed.F.L. Riley, Nijhoff, The Hague, 1983, 111-118. [2] Willems, H.X., Hendrix, M.M.R.M., de With, G. & Metselaar, R., Thermodynamics of Alon II: phase relations. J. Eur. Ceram. Soc., 10 (1992) 339-346. [3] Willems, H.X., Hendrix, M.M.R.M., Metselaar, R. & de With, G., Thermodynamics of Alon I: Stability at lower temperature. J. Eur. Ceram. Soc., 10 (1992) 327-338.

[4] Willems, H.X., de With, G. & Metselaar, R., Thermodynamics of Alon III: stabilisation with MgO. Toegestuurd aan J. Eur. Ceram. Soc.

[5] Willems, H.X., Metselaar, R. & de With, G. Production of translucent γ-aluminium oxynitride In Proceedings of the 2nd Conference of the European Ceramic Society, 11014 September 1991 Augsburg, Duitsland (in druk).

[6] Willems, H.X., de With, G., Metselaar, R., Helmholdt, R.B. & Petersen, K.K., Neutron diffraction of γ aluminium oxynitride. Toegestuurd aan J. Mater Sci. Lett.

[7] Willems, H.X., van Hal, P.F., de With, G. & Metselaar, R., AC conductivity measurements on γ-aluminium oxynitride. Toegestuurd aan Mater. Res. Bull.

[8] Willems, H.X., van Hal, P.F., de With, G. & Metselaar, R., Mechanical properties of translucent γaluminium oxynitride. Toegestuurd aan J. Mater. Sci.

[9] Van den Berg, P.H.J., Willems, H.X. & de With, G., Wear and friction of Y-TZP spheres reciprocating against vatious Alon plates. Toegestuurd aan J. Mater. Sci.

14e Jaargang, nummer 3

Kort Aktueel

NKV-DKG symposium, 29 april 1993 in Aken

"Keramische Composieten"

composietmaterialen alsook op geografische schaal een rol. Om 10.10 uur beide grensgebieden te verkennen organiseert de Nederlandse Keramische Vereniging samen met de Bezirksgruppe Nordrhein-Westfalen van de DKG op 29 april 1993 een symposium met het thema "Keramische Composieten" in Aken. De voordrachten komen zowel van Nederlandse als van Duitse zijde en ook de excursies, die 's middags zullen worden gehouden, vinden in beide lan- 12.00 uur den plaats. Vooral voor de Nederlandse deelnemers biedt 14.30 uur deze dag de interessante mogelijkheid een bezoek te brengen aan de verschillende instituten van de RWTH in Aken. Laat de geografische grenzen voor wat ze zijn en ontmoet uw Duitse (Europese) collega's.

Plaats

Steigenberger Hotel Quellenhof Monheimsallee 52 5100 Aachen Tel: (+49) 241 152081 Fax: (+49) 241 154504

Deelname

De deelnamekosten voor deze dag bedragen voor NKV- en DKG-leden DM 60,- en voor niet-leden DM 90,- en dienen ter plaatse te worden voldaan. In de prijs is de lunch inbegrepen.

Programma

Grensgebieden spelen zowel in 10.00 uur Opening en welkom van de deelnemers.

10.10 uur "Chemical Vapour Infiltration as a method to produce ceramic composites"

J. Gerretsen, R.A. Terpstra

Centrum voor Technische Keramiek, CTK, Eindhoven.

11.00 uur "Verbundwerkstoffe - Möglichkeiten und Grenzen der Verstärkung keramischer

Werkstoffe"

en

"Werkstoff-Forum der RWTH Aachen - Ziele, Arbeitsgruppen,

Forschungsschwerpunkte"

H.R. Maier, R. Terjung

Institut für Keramische Komponenten im Machinenbau, Institut für Process- und

Anwendungstechnik Keramik, RWTH Aachen.

12.00 uur Gezamenlijke lunch.

14.30 uur Excursies:

1. SPHINX, Maastricht (Sanitair)

- 2. MOSA, Maastricht (Wandtegels)
- 3. VEGLA, Aken (Glas)
- 4. GHT Institut für Gesteinshüttenkunde, RWTH Aken (Prof. Ondracek, Prof. Telle)
- 5. IKKM Institut für Keramische Komponenten im Machinenbau, RWTH Aken (Prof. Maier)
- 6. WZL Laboratorium für Werzeugmachinen und Betriebslehre, RWTH Aken, und IPT FhG Fraunhofer-Institut für Produktionstechnologie, Aken (Prof. König)
- 7. Institut für Werkstoffkunde, RWTH Aken (Prof. Lugscheider)

Meer informatie over deze dag en aanmeldingen bij:

Geschäftstelle der DKG Frankfurter Strasse 196 D-5000 Köln 90 (Porz-Wahn) Germany Tel: (+49) 2203 69069 Fax: (+49) 2203 69301