

文章编号: 1000-324X(2003)01-0083-08

MgAlON 陶瓷的合成热力学与相关性能

王习东, 王福明, 李文超

(北京科技大学理化系, 北京 100083)

摘 要: 评估、计算了 Mg-Al-O-N 系的热力学性质, 并绘制了热力学参数状态图. 在此基础上, 合成了 MgAlON 陶瓷. 对所合成材料的显微结构、晶体特征、物理性能及其抗氧化性能等进行了试验测定. 所合成的 MgAlON 经 X 射线衍射和透射电镜分析未发现杂相, 高分辨电镜分析发现 MgAlON 晶界无玻璃相, 晶粒间为直接结合. 试验得出了一套 MgAlON 的 X 射线衍射的指标化结果. MgAlON 的三点抗弯强度在室温至 1723K 温度内都很高. MgAlON 氧化过程的表现反应活化能为 260kJ/mol, 表现扩散活化能为 573 kJ/mol.

关 键 词: MgAlON; 合成; 热力学; 性能

中图分类号: TQ 174 **文献标识码:** A

1 引言

1976 年 Jack^[1] 首先报道了 MgAlON 陶瓷, 随后 Weiss^[2], 孙维莹^[3], Willems^[4], Granon^[5,6] 研究了 MgAlON 陶瓷的合成与相关系. MgAlON 同 AlON 和 MgAl₂O₄ 具有相同的晶体结构和相近的晶格常数, 并有比 AlON 更稳定的热力学性能, 因而是很有前途的结构陶瓷. 此外, MgAlON 具有半透明特性, 又可使其成为理想的高温窗口材料. 但是, MgAlON 材料的热力学性质、合成工艺参数及力学性能等都未见报道, 而且没有标准的 X 射线卡片供 MgAlON 合成时参考.

因此, 本文分析了 MgAlON 的热力学性质, 以热力学分析为基础, 确定了 MgAlON 的合成工艺条件并热压合成了 MgAlON 陶瓷. 试验测定了所合成的 MgAlON 的力学性能与显微结构, 提出了一套 MgAlON 的标准 X 射线卡片. 由于缺乏 MgAlON 的氧化性能, 本文还试验研究了其氧化动力学.

2 MgAlON 的热力学性能分析

多篇文章报道了 MgAlON 陶瓷的合成与相关系^[1~6](图 1). 但是 MgAlON 陶瓷的合成工艺参数未见报道. 为确定 MgAlON 陶瓷的合成工艺参数, 热力学参数状态图是非常重要的, 为此必须知道 MgAlON 的 Gibbs 自由能.

至今为止, MgAlON 的 Gibbs 自由能未见报道, 而实验测定将非常困难. 考虑到 MgAlON、MgAl₂O₄ 和 AlON 具有相同的结构和相近的晶格常数, 假定 MgAlON 是 AlON 和 MgAl₂O₄

收稿日期: 2001-12-14, 收到修改稿日期: 2002-02-19

基金项目: 国家自然科学基金 (50074004)

作者简介: 王习东 (1961-), 男, 博士, 副教授. E-mail: wxidong@cenpok.net

的近理想溶液, 这样 MgAlON 的 Gibbs 自由能便可由 AlON 和 MgAl_2O_4 的热力学数据进行估算, 有关 AlON 和 MgAl_2O_4 的 Gibbs 自由能如下^[7,8]:

$$\Delta_f G^0(\text{MgAl}_2\text{O}_4) = -2450311.1 + 519.13T \text{ (J/mol)}^{[7]} \quad (1)$$

$$\Delta_f G^0(\text{Al}_7\text{O}_9\text{N}) = -5315213.2 + 1054.520T \text{ (J/mol)}^{[8]} \quad (2)$$

对不同组成 MgAlON 的 Gibbs 自由能进行了估算, 部分结果如下:

$$\Delta_f G^0(\text{Mg}_{0.1}\text{Al}_{1.6}\text{O}_{2.2}\text{N}_{0.2}) = -1308073.75 + 258.66T \text{ (J/mol)} \quad (3)$$

$$\Delta_f G^0(\text{Mg}_{0.2}\text{Al}_{1.45}\text{O}_{2.15}\text{N}_{0.15}) = -1287344.2 + 256.41T \text{ (J/mol)} \quad (4)$$

$$\Delta_f G^0(\text{Mg}_{0.3}\text{Al}_{1.3}\text{O}_{2.1}\text{N}_{0.1}) = -1266614.64 + 255.6T \text{ (J/mol)} \quad (5)$$

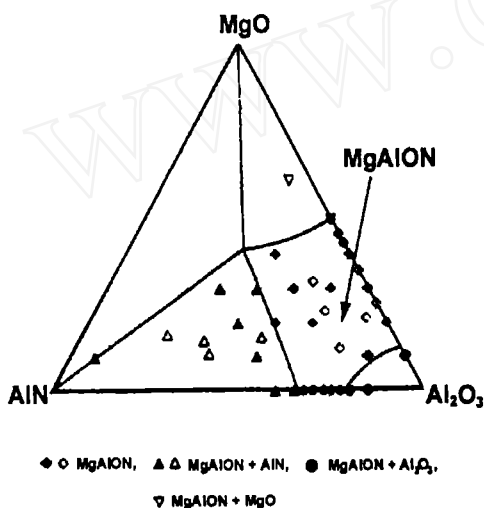


图 1 Mg-Al-O-N 系相关系图

Fig. 1 Phase diagram of Mg-Al-O-N system ($T=2073\text{K}$)

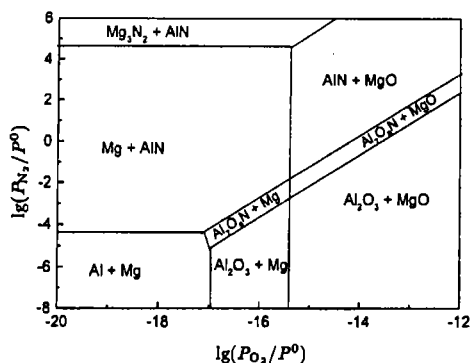


图 2 2073K 温度下 Al-O-N 和 Mg-O-N 系叠加热力学参数状态图

Fig. 2 Overlap phase stability diagram of Al-O-N and Mg-O-N system ($T=2073\text{K}$)

利用 JANAF 热力学数据^[7] 及以上分析数据 (选择 $\text{Al}_7\text{O}_9\text{N}$ 的热力学数据为 AlON 的数据), 计算了 2073K 时 Mg-O-N 和 Al-O-N 系叠加的热力学参数状态图, 如图 2 所示. 图 2 中部分相区的物相可相互反应, 并将改变各平衡线的位置. 考虑到这些化学反应, 以 $\text{Mg}_{0.3}\text{Al}_{1.3}\text{O}_{2.1}\text{N}_{0.1}$ 的热力学数据作为 MgAlON 的热力学数据并假定所有的物相 (O_2 和 N_2 除外) 均处于标准状态 (其活度为 1), 对图 2 进行了重新计算, 并得到了图 3 所示的 2073K 时 Mg-Al-O-N 系热力学参数状态图.

从图 3 可以看出, 合成 MgAlON 必须控制适宜的气氛, 在 2073K 及 101325Pa 条件下, 氧分压必须控制在 $10^{-6} \sim 10^{-10}\text{Pa}$ 范围. 如氧分压高于 10^{-6}Pa , 则平衡相产物为 MgAl_2O_4 , 若氧分压低于 10^{-10}Pa , 则平衡相产物为 AlN 和 MgO .

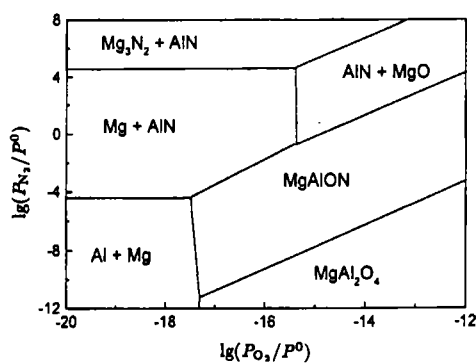


图 3 2073K 温度下 Mg-Al-O-N 系参数状态图

Fig. 3 Potential phase diagram of Mg-Al-O-N system ($T=2073\text{K}$)

3 试验原料及试验过程

以 Al_2O_3 、 AlN 和 MgO 为原料, 其组成如表 1 所示. Al_2O_3 、 AlN 和 MgO 均为分析纯, 平均粒度分别为 0.10、0.56 和 $0.50\mu\text{m}$. 试验步骤如下:

表 1 试验原料的摩尔百分数
Table 1 Molar fractions of raw materials

No	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{mol}\%$	$\text{AlN}/\text{mol}\%$	$\text{MgO}/\text{mol}\%$
1	60	10	30
2	65	15	20
3	70	20	10
4	60	30	10

3.1 MgAlON 的合成

按表 1 所示的摩尔组成分别称量 Al_2O_3 、 AlN 和 MgO 微粉, 并在乙醇溶液中球磨混匀 24h. 待混合料干燥后预压成型, 然后将混合料圆柱块表面覆盖一层氮化硼后在 2073K 温度、25MPa 压力下反应烧结 3h.

3.2 MgAlON 的晶格特性分析

把所合成的 MgAlON 陶瓷碾成细粉后进行 X 射线衍射分析, 利用 Si 作为内标, 并用 Treor90^[9] 晶体结构计算程序对 X 射线各衍射峰进行校正.

3.3 MgAlON 的显微结构分析

把所合成的 MgAlON 试样磨成薄片, 并经小角度离子减薄制得适宜的透射电镜试样, 利用透射电镜和高分辨电镜分析所合成的 MgAlON 试样的显微结构和晶体特征.

3.4 MgAlON 陶瓷的力学性能

把 MgAlON 制成 $3\text{mm}\times 4\text{mm}\times 40\text{mm}$ 的条状试样后检测其从室温至 1723K 高温的三点抗弯强度.

3.5 MgAlON 的抗氧化试验

把 MgAlON 试样制成 $1\text{mm}\times 6\text{mm}\times 20\text{mm}$ 的片状试样, 利用 SETARAM TGA92 型热分析仪在 1473~1773K 温度范围内进行了 MgAlON 试样的抗氧化试验.

4 试验结果

4.1 X 射线衍射分析结果

对所合成的 MgAlON 陶瓷试样进行了 X 射线衍射分析, 部分结果如图 4 所示. 如前所述, 用 Si 作为内标对各衍射峰进行了标定. 组成为 $\text{Mg}_{0.2}\text{Al}_{1.45}\text{O}_{2.15}\text{N}_{0.15}$ 的 X 射线衍射数据的指标化结果如表 2 所示, 所有的衍射峰都标定为具有面心立方结构的晶格常数为 0.7975nm 的晶胞.

MgAlON 的晶体结构为 $Fd\bar{3}m$, 随着组成不同, MgAlON 的晶格常数不同. $\text{Mg}_{0.3}\text{Al}_{1.3}\text{O}_{2.1}\text{N}_{0.1}$ 、 $\text{Mg}_{0.2}\text{Al}_{1.45}\text{O}_{2.15}\text{N}_{0.15}$ 、 $\text{Mg}_{0.1}\text{Al}_{1.5}\text{O}_{1.9}\text{N}_{0.3}$ 和 $\text{Mg}_{0.1}\text{Al}_{1.6}\text{O}_{2.2}\text{N}_{0.2}$ 的晶格常数分别为 0.8004、0.7975、0.7973、0.7957nm.

4.2 MgAlON 的显微结构

利用高分辨电镜分析了 MgAlON 的晶粒界面, 结果如图 5 所示. 从图 5 可知, MgAlON 晶界未发现玻璃相, 晶粒间为直接结合.

利用透射电镜配合能谱分析对 MgAlON 试样的晶相、型貌等进行了衍射分析, 部分结果如图 6 所示. 其中两套衍射斑点分别为从 [110] 晶带旋转试样 30°C 至 [211] 所得到. 两套斑点都标定为具有 MgAlON 晶格常数的面心立方结构晶体.

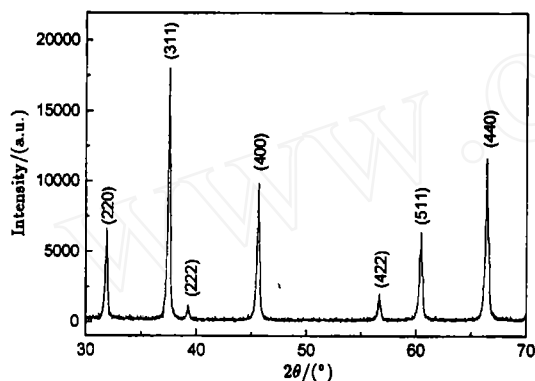


图 4 MgAlON(Mg_{0.2}Al_{1.45}O_{2.15}N_{0.15}) 的 X 射线衍射图

Fig. 4 XRD pattern of MgAlON
(Mg_{0.2}Al_{1.45}O_{2.15}N_{0.15})

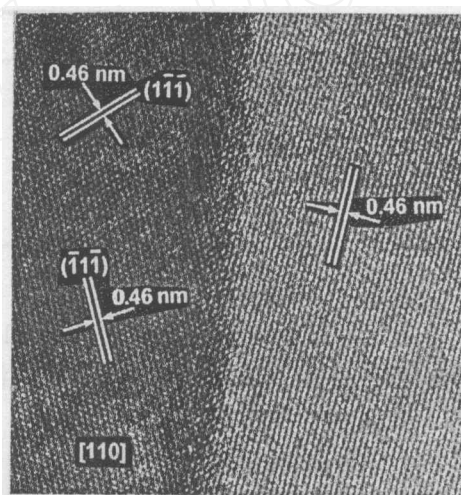


图 5 MgAlON 试样的高分辨电镜照片
Fig. 5 HREM analysis of MgAlON
(Mg_{0.2}Al_{1.45}O_{2.15}N_{0.15})

表 2 MgAlON 的 X 射线衍射指标化结果

Table 2 X-ray standard diffraction file of MgAlON(Mg_{0.2}Al_{1.45}O_{2.15}N_{0.15})

<i>hkl</i>	<i>2θ</i> -OBS	D-OBS	D-CALC	<i>I</i> / <i>I</i> ₀ -OBS
1 1 1	19.263	4.6039	4.6041	16
2 2 0	31.709	2.8196	2.8194	36
3 1 1	37.360	2.4051	2.4044	100
2 2 2	39.100	2.3019	2.3021	6
4 0 0	45.440	1.9944	1.9937	54
4 2 2	56.480	1.6280	1.6278	10
5 1 1	60.240	1.5350	1.5347	36
4 4 0	66.240	1.4098	1.4097	66
5 3 1	69.700	1.3480	1.3480	2
6 2 0	75.320	1.2608	1.2609	4
5 3 3	78.600	1.2162	1.2161	9
4 4 4	84.020	1.1510	1.1510	5
7 1 1	87.240	1.1166	1.1167	1

4.3 MgAlON 的力学性能

试验测定了 MgAlON 的三点抗弯强度, 结果如图 7 所示. MgAlON 的抗弯强度在所测温度范围都非常高. 试验发现, 随着温度的上升, 抗弯强度略有增加, 主要原因可能是随着温度上升, 热压合成的材料内残余应力下降及微裂纹愈合等. 但是当测量温度从 1573K 上升到 1723K 时, 抗弯强度则从 329MPa 下降到 202MPa. 此抗弯强度与温度的关系曲线符合多晶材料的一般规律.

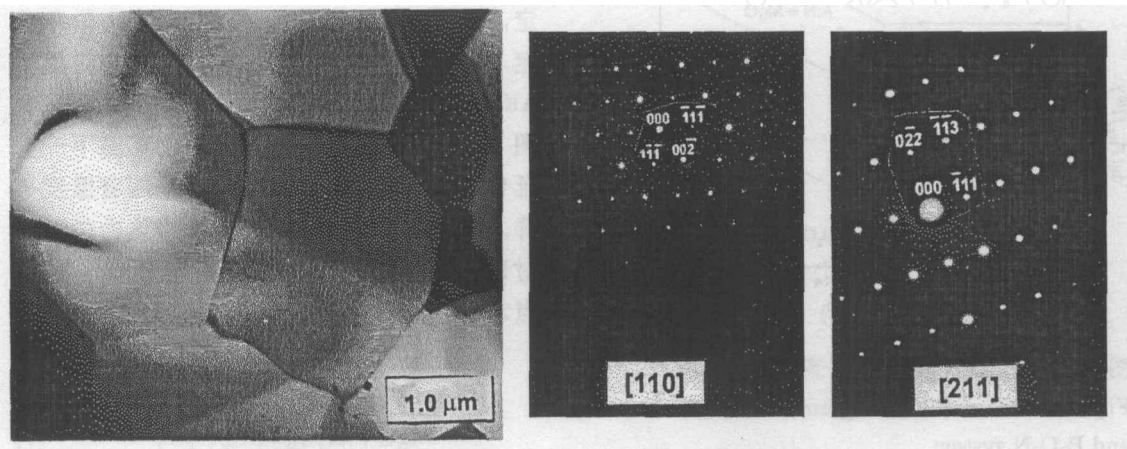


图 6 MgAlON 试样的透射电镜照片及衍射斑点

Fig. 6 TEM results of MgAlON(Mg_{0.2}Al_{1.45}O_{2.15}N_{0.15})

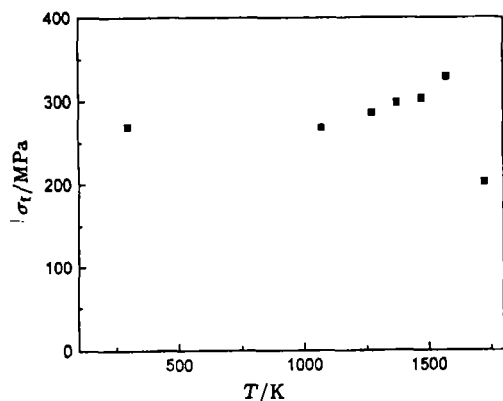


图 7 MgAlON (Mg_{0.2}Al_{1.45}O_{2.15}N_{0.15}) 的三点抗弯强度

Fig. 7 Three-point bending strength of MgAlON (Mg_{0.2}Al_{1.45}O_{2.15}N_{0.15})

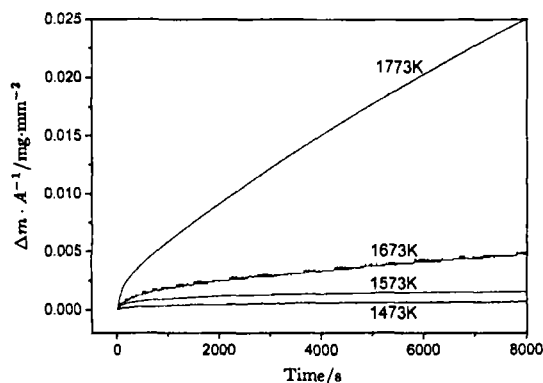


图 8 MgAlON 片状试样氧化增重曲线

Fig. 8 Oxidation of AlON and MgAlON plates (Mg_{0.2}Al_{1.45}O_{2.15}N_{0.15})

4.4 MgAlON 的氧化

在 1473~1773K 温度范围内进行了 MgAlON 片状试样的抗氧化试验, 结果如图 8 所示.

5 讨论

5.1 热力学分析

从图 3 可知,在 2073K 温度及 101325Pa 氮气压力下,氧分压必须保持在大约 $10^{-6} \sim 10^{-10}$ Pa 才能合成 MgAlON. 然而,一般的氮气不能满足如此低的氧分压,因此,在合成 MgAlON 时用 BN 包裹在试样外面以满足适宜的氧分压. 从图 9 可以看出,由于 BN 的存在,平衡氧分压刚好处于 MgAlON 的热力学稳定区. 对所合成试样进行 X 射线衍射和透射电镜分析也证实了以上热力学分析及合成工艺参数的可靠性.

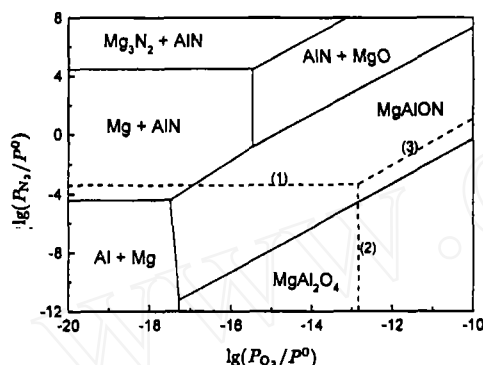


图 9 Al-Mg-O-N 和 B-O-N 系参数状态图

Fig. 9 Phase stability diagram of Al-Mg-O-N and B-O-N system

(1) $2B + N_2 = 2BN$; (2) $4B + 3O_2 = 2B_2O_3$;

(3) $4BN + 3O_2 = 2B_2O_3 + 2N_2$

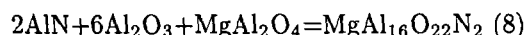
MgAl₂O₄ 在整个温度范围都热力学稳定, 而 AlON 在某一温度以下则热力学不稳定. 因此 MgAlON 的热力学稳定性将处于 AlON 和 MgAl₂O₄ 之间. Mg-Al-O-N 系相图 [1~6] 中 MgAlON 的固溶区在高温下一直延伸到 AlN-Al₂O₃ 二元系. 但是随着温度下降, 固溶区缩小. 利用所估算的热力学数据对以下反应进行热力学分析也证实了这一点.



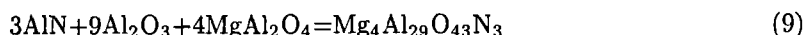
$$\Delta_r G^0(15) = 32382. - 17.29T \text{ (J)}^{[8]}$$



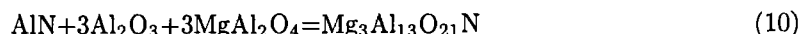
$$\Delta_r G^0(16) = -33163.64 - 12.48T \text{ (J)}$$



$$\Delta_r G^0(17) = 133830.73 - 118.8T \text{ (J)}$$



$$\Delta_r G^0(18) = 200746.1 - 227.71T \text{ (J)}$$



$$\Delta_r G^0(19) = 66915.4 - 94.55T \text{ (J)}$$

从反应 (6) 和 (7) 可以看出, Al₇O₉N 只能在 1873K 温度以上才热力学稳定, 而 MgAl₂O₄ 在整个温度范围内都稳定. 反应 (8)~(10) 表明 Mg₃Al₁₃O₂₁N 直到 707.7K 热力学稳定, 而 MgAl₁₆O₂₂N₂, 只在 1126.5K 温度以上才稳定, 随着 Mg (或 MgO) 含量的增加, MgAlON 的稳定区扩大.

5.2 MgAlON 晶格常数与组成的关系

利用 X 射线衍射分析对所合成的 MgAlON 的晶格常数进行了测定. 试验结果发现随着 MgAlON 的组成不同, 其晶格常数不同.

根据本试验结果与标准 JCPDS 卡片得到, Al_{1.75}O_{2.25}N_{0.25}(1/4Al₇O₉N)、Mg_{0.1}Al_{1.6}O_{2.2}N_{0.2}(80%Al_{1.75}O_{2.25}N_{0.25}+20% Mg_{0.5}AlO₂)、Mg_{0.2}Al_{1.45}O_{2.15}N_{0.15}(60%Al_{1.75}O_{2.25}N_{0.25}+40%Mg_{0.5}AlO₂)、Mg_{0.3}Al_{1.3}O_{2.1}N_{0.1}(40%Al_{1.75}O_{2.25}N_{0.25}+60% Mg_{0.5}AlO₂) 和 Mg_{0.5}AlO₂(1/2MgAl₂O₄) 的晶格常数分别为 0.7940、0.7957、0.7975、0.8004 和 0.8083nm. 晶格常数与 MgAlON 中 Mg_{0.5}AlO₂ 摩尔分数的关系如图 10 所示, 关系式如下:

$$a = 0.70409 + 0.00517 \times (Mg_{0.5}AlO_2) + 0.00902 \times (Mg_{0.5}AlO_2)^2 \text{ (nm)} \quad (11)$$

Willems 等 [4] 和 Granon 等 [5] 试验测定了 MgAlON 的组成 (MgO 与 AlN 摩尔分数) 与其晶格常数的关系如下:

$$a=0.7900+0.0160 \times \text{AlN}+0.0206 \times \text{MgO} \text{ (nm)}^{[4]} \quad (12)$$

$$a=0.7900+0.0150 \times \text{AlN}+0.0375 \times \text{MGO} \text{ (nm)}^{[5]} \quad (13)$$

本试验所测结果处于 Willems 等^[4]和 Granon 等^[5]两式之间. 比较 $\text{Mg}_{0.1}\text{Al}_{1.6}\text{O}_{2.1}\text{N}_{0.2}$ (0.7957nm) 和 $\text{Mg}_{0.1}\text{Al}_{1.5}\text{O}_{1.9}\text{N}_{0.3}$ (0.7973nm) 发现, $\text{Mg}_{0.1}\text{Al}_{1.6}\text{O}_{2.1}\text{N}_{0.2}$ 和 $\text{Mg}_{0.1}\text{Al}_{1.5}\text{O}_{1.9}\text{N}_{0.3}$ 中 MgO 的摩尔分数相同, 仅 AlN 的摩尔分数相差 0.1, 而其晶格常数相差 0.0016nm, 这表明晶格常数计算公式中 AlN 的前置系数应为 0.016, 因而与公式 (12) 完全一致且与公式 (13) 非常接近. 因此用晶格常数 a 与 AlN 摩尔分数 0.016 倍的差 ($a-0.016\text{AlN}$) 与 MgO 的摩尔分数作图, 可得到如下的关系式:

$$a=0.7900+0.016 \times \text{AlN}+0.019 \times \text{MgO}+0.035 \times (\text{MgO})^2 \quad (14)$$

5.3 MgAlON 的氧化动力学

在 1473~1773K 温度范围进行了氧化试验, 结果如图 8 所示. 试验前期, 氧化在试样表面进行, 氧化过程的控速环节为界面化学反应, 并有如下的关系式.

$$\Delta m/A = k_r t \quad (15)$$

式中, Δm 是氧化过程的试样增重, A 是界面面积, k_r 为速率常数, t 是氧化时间.

从图 8 中氧化曲线的初始直线阶段的斜率可以得到不同温度下的氧化过程速率常数 k_r . 利用 $\ln(k_r)$ 和 $(1/T)$ 作图, 便可根据阿累尼斯公式得到化学反应控速时的氧化过程活化能为 260kJ/mol.

随着氧化过程的进行, 氧化产物层不断增厚, 反应气体扩散阻力不断增加, 经过一段时间, 当氧化产物层达到一定厚度时, 扩散成为氧化过程的控速环节. 而界面化学反应则处于平衡状态. 由于氧化产物层相对较薄 ($<30\mu\text{m}$), 假定反应界面面积不变, 即可推导出如下方程:

$$(\Delta m/A)^2 = k_d t \quad (16)$$

利用 $(\Delta m/A)^2$ 与 t 作图, 在一定时间后为一直线, 该直线的斜率即为在扩散控速阶段氧化过程的速率常数 k_d , 利用不同温度下的 $\ln(k_d)$ 与 $(1/T)$ 作图, 根据阿累尼斯公式即可计算出表观扩散活化能为 573kJ/mol.

6 结论

1. 分析了 Mg-Al-O-N 系热力学, 估算了部分 MgAlON 的 Gibbs 自由能如下:

$$\Delta_f G^0(\text{Mg}_{0.1}\text{Al}_{1.6}\text{O}_{2.2}\text{N}_{0.2}) = -1308073.75 + 258.66T \text{ (J/mol)}$$

$$\Delta_f G^0(\text{Mg}_{0.2}\text{Al}_{1.45}\text{O}_{2.15}\text{N}_{0.15}) = -1287344.2 + 256.41T \text{ (J/mol)}$$

$$\Delta_f G^0(\text{Mg}_{0.3}\text{Al}_{1.3}\text{O}_{2.1}\text{N}_{0.1}) = -1266614.64 + 255.6T \text{ (J/mol)}$$

2. 计算了 Mg-Al-O-N 系热力学参数状态图, 在热力学分析的基础上热压合成了 MgAlON 陶瓷.

3. 用 X 射线对所合成的 MgAlON 陶瓷进行了分析, 以 Si 为内标利用 Treor90 晶体结构

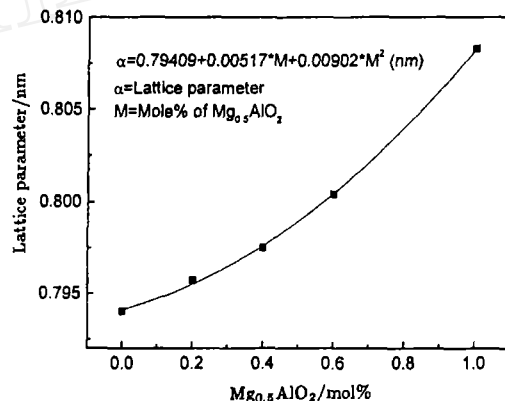


图 10 MgAlON 晶格常数与组成的关系

Fig. 10 Relationship of lattice parameters and content of MgAl_2O_4

计算程序对 X 射线各衍射峰进行了校正, 给出了一套 MgAlON 的 X 射线衍射的指标化结果.

4. 对所合成的 MgAlON 进行透射电镜分析未发现杂相, 高分辨电镜分析发现 MgAlON 晶界无玻璃相, 晶粒间为直接结合.

5. 对 MgAlON 进行了室温至高温 (1723K) 三点抗弯强度的检测, MgAlON 的三点抗弯强度在所测温度内都很高, 但是, 当温度从 1573K 上升至 1723K 时, 抗弯强度从 329MPa 下降到 202MPa.

6. 对 MgAlON 进行氧化试验发现, 在氧化初期为界面化学反应控速, 其表观反应活化能为 260kJ/mol, 而氧化后期为扩散控速, 表观扩散活化能为 573kJ/mol.

参考文献

- [1] Jack K H. *J. Mater. Sci.*, 1976, **11**: 1135-1158.
- [2] Weiss S, Greil P, Gauckler L J. *Commun. Amer. Ceram. Soc.*, 1982, C68-C69.
- [3] 孙维莹, 马利泰, 严东生. 科学通报, 1990, **35**: 200-202.
- [4] Willems H X, Metsellar R. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 1993, **12**: 43-49.
- [5] Granon A, Goeuriot, Thevenot F, *et al. J. Euro. Ceram. Soc.*, 1994, **13**: 365-370.
- [6] Granon A, Goeuriot P, Thevenot F. *J. Euro. Ceram. Soc.*, 1995, **15**: 249-254.
- [7] JANAF, Thermodynamical Tables, Third Edition 1985, David R. Lide Jr (ed), Thermal Group, 1707 Building, DOW Chemical U.S.A., Midland, MI 48674, USA.
- [8] Dorner P, Gauckler L J, Krieg H, *CALPHAD*, 1979, **3** (4): 241-257.
- [9] Werner P E, Eriksson L, Westdahl M. *J. Appl. Crystallogr.*, 1985, **18**: 367-370.

Synthesis Thermodynamics and Properties of MgAlON Ceramics

WANG Xi-Dong, WANG Fu-Ming, LI Wen-Chao

(Department of Physical Chemistry, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: The thermodynamic properties of Mg-Al-O-N system were evaluated and the phase stability diagram of MgAlON was established. Based on the thermodynamic analysis, MgAlON with different compositions was synthesized. The microstructures, crystalline characteristics, mechanical properties and oxidation resistance of the synthesized materials were experimentally measured and discussed. A standard diffraction file of MgAlON was suggested. X-ray diffraction and TEM analysis show that there is no other phase than MgAlON detected. HREM analysis of MgAlON indicates that there is no glass phase existed at the grain boundaries, the grains are bounded directly. Three-point bending strength of MgAlON keeps very high until 1723K. Oxidation experiments of MgAlON show that the activation energies of oxidation during the chemical reaction rate controlling stage and that during the diffusion controlling stage are 260 kJ/mole and 573 kJ/mole, respectively.

Key words MgAlON; synthesis; thermodynamics; properties