

研究论文

钙辅助溶胶-凝胶碳热还原法合成 超细氮化铝粉体

杨清华, 王焕平, 张文娟, 陈淑文, 华有杰, 王世峰, 徐时清

(中国计量学院材料科学与工程学院, 浙江 杭州 310018)

摘要: 以硝酸铝、葡萄糖和硝酸钙为原料, 通过溶胶-凝胶工艺获得了组分均匀的 Al_2O_3 、C 和 CaO 前驱体, 进而利用碳热还原反应合成超细氮化铝粉体, 探讨了钙助剂对氮化铝合成温度及粉体颗粒生长的影响规律。结果表明: 钙助剂的添加, 通过与前驱体中氧化铝在较低温度下发生反应, 先后生成 CaAl_4O_7 、 $\text{Ca}_3\text{Al}_{10}\text{O}_{18}$ 、 CaAl_2O_4 和 $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ 等铝酸钙相; 上述铝酸钙相能在较低温度下形成液相, 可有效促进氮化铝的合成和粉体颗粒的生长, 从而在 1400°C 合成纯相氮化铝。当原料中钙铝摩尔比为 0.0262 时, 在 1350°C 氮化得到了粒径 $60\sim 80\text{ nm}$ 的氮化铝粉体, 仅有少量铝酸钙相存在; 当氮化温度上升至 1400°C 时, 铝酸钙相因挥发而消失, 得到粒径 $100\sim 180\text{ nm}$ 的单相氮化铝粉体。

关键词: 氮化铝; 超细粉体; 钙助剂; 溶胶-凝胶; 低温合成

DOI: 10.3969/j.issn.0438-1157.2012.06.037

中图分类号: O 611.4; TB 321

文献标志码: A

文章编号: 0438-1157 (2012) 06-1907-06

Effect of Ca-compound on low temperature synthesis of AlN ultrafine powders by carbothermal reduction nitride route from sol-gel precursor

YANG Qinghua, WANG Huanping, ZHANG Wenjuan, CHEN Shuwen,
HUA Youjie, WANG Shifeng, XU Shiqing

(School of Materials Science and Engineering, China Jiliang University, Hangzhou 310018, Zhejiang, China)

Abstract: AlN ultrafine powders were synthesized at a low temperature by carbothermal reduction nitride (CRN) route from a sol-gel precursor by using aluminum nitrate, glucose and calcium nitrate as raw materials. The influence of Ca-compound on the phase transformation behavior of the precursors, as well as the particle size and morphology of synthesized AlN powders were investigated. X-ray diffraction patterns showed that Ca-compound reacted with alumina powder and resulted in aluminate phases of CaAl_4O_7 , $\text{Ca}_3\text{Al}_{10}\text{O}_{18}$, CaAl_2O_4 and $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$. Those aluminate phases became liquid phase during the nitradation process, which promoted the transformation of Al_2O_3 to AlN and vaporized at a high temperature. Compared to the approach without additive, Ca-compound addition reduced the synthesis temperature of AlN from 1500°C to 1400°C . SEM photographs showed that AlN powders synthesized with Ca-compound addition were larger than those without Ca-compound addition, and high doping of Ca-compound led to the growth of AlN powders. With $[\text{Ca}]/[\text{Al}]$ of 0.0262, the particle sizes of AlN powders synthesized at 1350°C were $60\sim 80\text{ nm}$. When the nitradation temperature was increased to 1400°C ,

2011-09-15 收到初稿, 2012-02-22 收到修改稿。

联系人: 徐时清。第一作者: 杨清华 (1986—), 男, 硕士研究生。

基金项目: 浙江省自然科学基金项目 (Y1110648); 浙江省优先主题重点工业项目 (2011C11026)。

Received date: 2011-09-15.

Corresponding author: Prof. XU Shiqing, sxucjlu@hotmail.com

Foundation item: supported by the Natural Science Foundation of Zhejiang Province (Y1110648) and Zhejiang Province Key Industrial Project (2011C11026).

the single AlN with the particle sizes of 100—180 nm was obtained.

Key words: AlN; ultrafine powder; Ca-compound; sol-gel; low temperature synthesis

引 言

氮化铝陶瓷 (AlN) 具有高热导率、与硅相匹配的线膨胀系数、低介电常数、优良的电绝缘性能、耐腐蚀以及环保无毒等特点, 已经替代氧化铝与氧化铍成为目前超大规模集成电路基板的首选材料, 在现代电子与微电子等高新技术领域得到了广泛的应用^[1-2]。但由于氮化铝属于共价化合物, 其自扩散系数小, 难以烧结致密, 纯氮化铝陶瓷的烧结温度高达 1900℃^[3]。为提高氮化铝陶瓷的烧结性能, 目前主要通过以下两个途径来实现: 一个是在氮化铝中添加适量的烧结助剂, 以液相烧结方式促进陶瓷的致密化进程^[4-5]; 另一个是选用粒径细小的亚微米甚至纳米级粉体, 利用超细粉体的高比表面能促进氮化铝陶瓷的致密烧结^[6-9]。

在制备超细氮化铝粉体的研究上, 目前主要集中在利用湿化学方法 (如溶胶-凝胶法、共沉淀法) 获得分子级混合均匀的铝源和碳源, 进而通过碳热还原反应获得粒径细小、比表面积高的氮化铝粉体。如 Kuang 等^[10]通过溶液低温燃烧工艺获得碳铝前驱体, 然后在 1500℃ 氮化得到了粒径 80~150 nm 的氮化铝粉体; 秦明礼等^[11]以硝酸铝和炭黑为原料, 通过化学沉淀法获得混合均匀的 Al_2O_3 和 C 前驱体, 再在 1550℃ 氮化得到粒径 400 nm、比表面积 $4.26 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 的氮化铝粉体; 宋扬等^[12]以异丙醇铝、蔗糖、尿素为原料, 采用溶胶-凝胶工艺获得前驱体, 然后在 1500℃ 氮化得到粒径 23 nm、比表面积 $70 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 的氮化铝粉体。从上述研究结果可知, 利用湿化学法结合碳热还原工艺合成超细氮化铝粉体的氮化温度一般在 1500℃ 左右, 这个温度虽然相比于传统固相法的氮化温度 1600℃^[13]要低约 100℃, 但仍属于较高的温度范畴。

为降低超细氮化铝粉体的合成温度, 本文拟在前驱体制备过程中引入钙助剂, 通过溶胶-凝胶工艺制备获得含氧化钙的前驱体, 进而通过碳热还原反应合成氮化铝粉体, 利用钙助剂降低超细氮化铝粉体的合成温度, 同时探讨钙助剂对氮化铝粉体物相及形貌的影响规律。

1 实验原料及方法

1.1 实验原料

硝酸铝 ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 分析纯, 天津市博迪化工有限公司); 葡萄糖 ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 分析纯, 天津市科密欧化学试剂有限公司); 硝酸钙 ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 分析纯, 天津市博迪化工有限公司); 去离子水为实验室自制。

1.2 氮化铝粉体的制备

按表 1 的比例将硝酸铝、葡萄糖和硝酸钙溶解于去离子水中, 混合搅拌均匀后在 130℃ 保温 6 h, 得到泡沫状粉体。将上述泡沫状粉体在 1200℃ 的氮气气氛下保温 1 h, 得到组分均匀的 Al_2O_3 、CaO 和 C 前驱体。将上述前驱体置于石墨坩埚中, 在 1200~1500℃ 的 N_2 -5% H_2 流通气氛下氮化 2 h, 流量为 $1 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$; 氮化后的粉体再在 700℃ 的空气中保温 2 h 以除去多余的炭, 最终得到氮化铝粉体。

表 1 原料配方

Table 1 Compositions of raw materials

Sample	[C]/[Al]	[Ca]/[Al]	CaO/% (mass)
1	5	0	0
2	5	0.0131	2
3	5	0.0262	4
4	5	0.0407	6
5	5	0.0551	8
6	5	0.0703	10

1.3 分析方法

差热-失重分析 (DTA-TG): 采用美国 TA SDT Q600 型热分析仪测定泡沫状粉体的差热-失重变化情况, 氮气气氛, 升温速率为 $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

X 射线衍射分析 (XRD): 采用德国 Bruker Axs D2 型 X 射线衍射仪测定样品的晶体结构, CuK_α 辐射, $\lambda=0.15406 \text{ nm}$, 管电压为 30 kV, 管电流为 10 mA, 扫描范围为 $10^\circ \sim 80^\circ$ 。

扫描电子显微分析 (SEM): 采用日本 HITACHI S-4800 型扫描电子显微镜观察超细粉体的微观形貌, 二次电子成像, 工作电压 15 kV。

2 结果与讨论

2.1 前驱体表征

图1为钙铝摩尔比为0.0262的泡沫状粉体的DTA-TG曲线。从图中可以观察到,在100~130℃有个较小的吸热峰,同时伴有10%的失重,是由于自由水挥发的结果;在160℃附近有个尖锐的放热峰,对应着15%的失重,主要是由于硝酸铝分解成铝的碱式化合物造成的;在200~420℃区间有个平缓的吸热峰,失重达45%,这可能是由于铝的碱式化合物分解成氧化铝的吸热过程与葡萄糖碳化的放热过程共同作用所致。从图中还可以观察到,600℃之后的失重曲线基本不再发生变化,表明前驱体中硝酸盐分解和葡萄糖碳化已经完成,但在900~1200℃的差热曲线上有个平缓的吸热峰,这主要是由于前驱体中无定形氧化铝向 γ 型氧化铝转变所致。

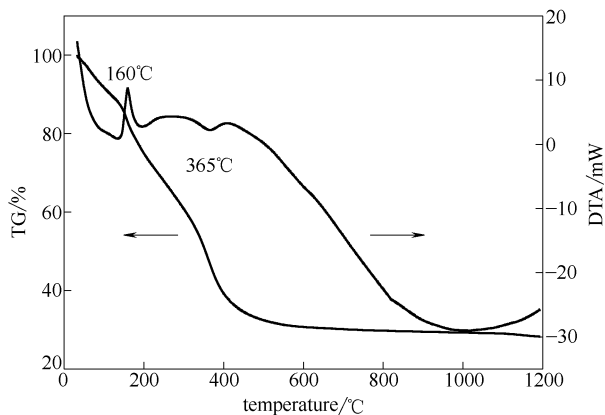


图1 $[Ca]/[Al]$ 为0.0262的泡沫状粉体的DTA-TG曲线

Fig. 1 DTA-TG curves of foamy powders with $[Ca]/[Al]$ of 0.0262

图2为不同钙添加量的前驱体在1200℃预烧1h后的物相分析。从图中可以观察到,所有产物中均只观察到 γ - Al_2O_3 相,表明经过预烧,前驱体中发生了由无定形氧化铝向 γ 型氧化铝的转变,而碳依然以无定形态存在。产物中并没有检测到明显的CaO相,表明CaO以无定形态存在,或者由于CaO因添加量较少而不能明显检测到其结晶相。

2.2 氮化铝粉体的合成与表征

图3为未添加钙助剂样品在不同温度氮化后的物相分析。由图可得,当氮化温度为1200℃时,产物中开始出现AlN(JCPDS No. 65-3049)相,但同时存在大量的 γ - Al_2O_3 (JCPDS No. 50-0741)

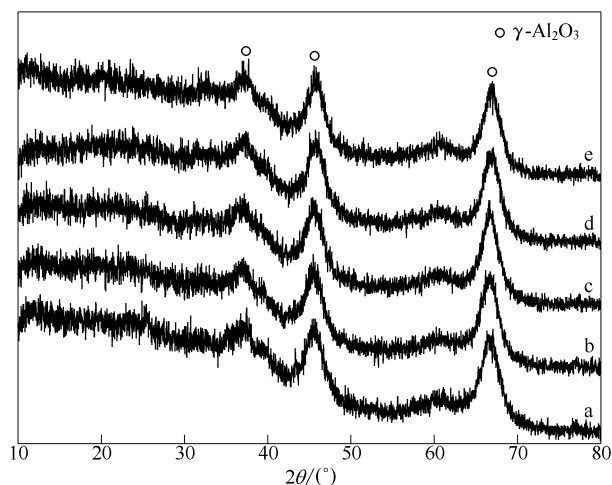


图2 不同钙添加量的前驱体在1200℃预烧后的XRD图谱

Fig. 2 XRD patterns of precursors precalcined at 1200°C
 $[Ca]/[Al]$: a—0.0131; b—0.0262;
 c—0.0407; d—0.0551; e—0.0703

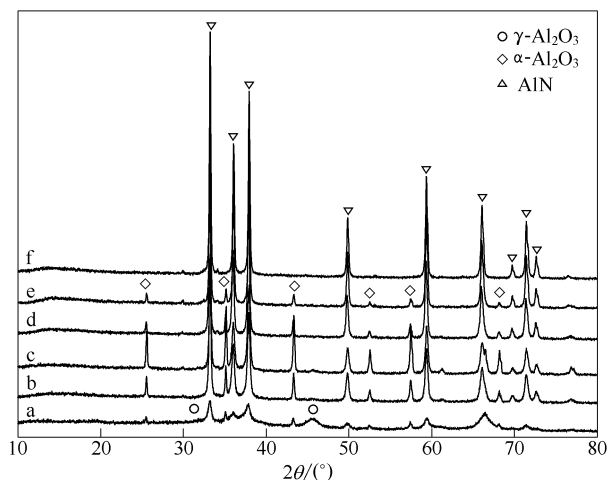


图3 未添加钙助剂样品在不同温度氮化后的XRD图谱

Fig. 3 XRD patterns of products without Ca additive synthesized at different temperatures
 a—1200℃; b—1300℃; c—1350℃; d—1400℃;
 e—1450℃; f—1500℃

和 α - Al_2O_3 (JCPDS No. 46-1212)相,这说明在1200℃的流通 N_2 -5% H_2 气氛下, Al_2O_3 已经开始向AlN转变。当氮化温度经过1300℃升高至1350℃时, γ - Al_2O_3 完全消失,而AlN和 α - Al_2O_3 的衍射峰同时增强,说明在该温度范围内发生了大量氧化铝向 α - Al_2O_3 的转变,同时 Al_2O_3 氮化成AlN的转变加剧。随着氮化温度的继续升高, α - Al_2O_3 相开始减弱,而AlN相持续增强;当氮化温度达到1500℃时, α - Al_2O_3 相彻底消失,产物中仅存在AlN单相。从上述分析结果可知,在未添加钙助剂时, Al_2O_3

被完全氮化成 AlN 的温度在 1500℃ 左右, 这与文献 [10-12] 报道的结果基本一致。

图 4 为不同钙助剂添加量样品分别在 1350、1400、1450℃ 氮化后的物相分析。从图中可以得知, 当氮化温度为 1350℃ 时, 所有氮化产物中除了 AlN 外, 还存在明显的 CaAl_4O_7 (JCPDS No. 23-1037) 相和微量的 $\text{Ca}_3\text{Al}_{10}\text{O}_{18}$ (JCPDS No. 01-0572) 相, 并没有观察到 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 衍射峰的存在。从图中还可以观察到, 随着钙添加量的增加, CaAl_4O_7 相的衍射峰明显增强。上述结果表明, 经过 1350℃ 氮化后, Al_2O_3 除了发生碳热还原反应生成 AlN 外, 还与 CaO 反应生成 CaAl_4O_7 、 $\text{Ca}_3\text{Al}_{10}\text{O}_{18}$ 等铝酸钙相。

当氮化温度上升到 1400℃ 时, 从图中观察到只在高钙助剂添加量的样品中出现微量 CaAl_2O_4 (JCPDS No. 23-1036) 相和 $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ (JCPDS No. 48-1882) 相, 而 CaAl_4O_7 和 $\text{Ca}_3\text{Al}_{10}\text{O}_{18}$ 相完全消失。这说明 CaAl_4O_7 和 $\text{Ca}_3\text{Al}_{10}\text{O}_{18}$ 在 1400℃ 发生了向 CaAl_2O_4 和 $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ 的转变, 同时生成的铝酸钙相因高温熔化成液相并产生挥发致使其含量减少。随着氮化温度继续升高至 1450℃, 铝酸钙相挥发完全, 所有产物中均只观察到单一的 AlN 物相。

图 5 示出了钙铝摩尔比为 0.0262 的样品在不同温度氮化后的 SEM 照片。从图中可以观察到, 当氮化温度为 1200℃ 时, 粉体颗粒粒径仅为 10 nm 左右; 当氮化温度升高至 1350℃ 时, 粉体颗粒迅速增长至 60~80 nm; 随着氮化温度的持续升高, 粉体颗粒继续长大, 1400℃ 和 1450℃ 氮化后粉体颗粒的粒径分别为 100~180 nm 和 150~220 nm。

图 6 为不同钙添加量的样品在 1400℃ 氮化后的 SEM 照片。由图可得, 未添加助剂的样品经过 1400℃ 氮化后得到的粉体颗粒较小, 粒径在 30~60 nm 左右; 而添加了钙助剂的样品在 1400℃ 氮化后粉体颗粒发生明显的长大, 且随着助剂添加量的增加粉体颗粒粒径逐渐增大。当钙铝摩尔比分别为 0.0131、0.0262、0.0407、0.0551 和 0.0703 时, 1400℃ 氮化后粉体颗粒的平均粒径分别为 80~120、100~180、150~220、200~300 和 300~400 nm, 这说明钙助剂的添加促进了 AlN 粉体颗粒的生长。

2.3 钙助剂作用机理分析

在降低氮化铝陶瓷烧结温度的研究中, 已有添加氧化钙作为烧结助剂的研究报道; 其机理是在烧

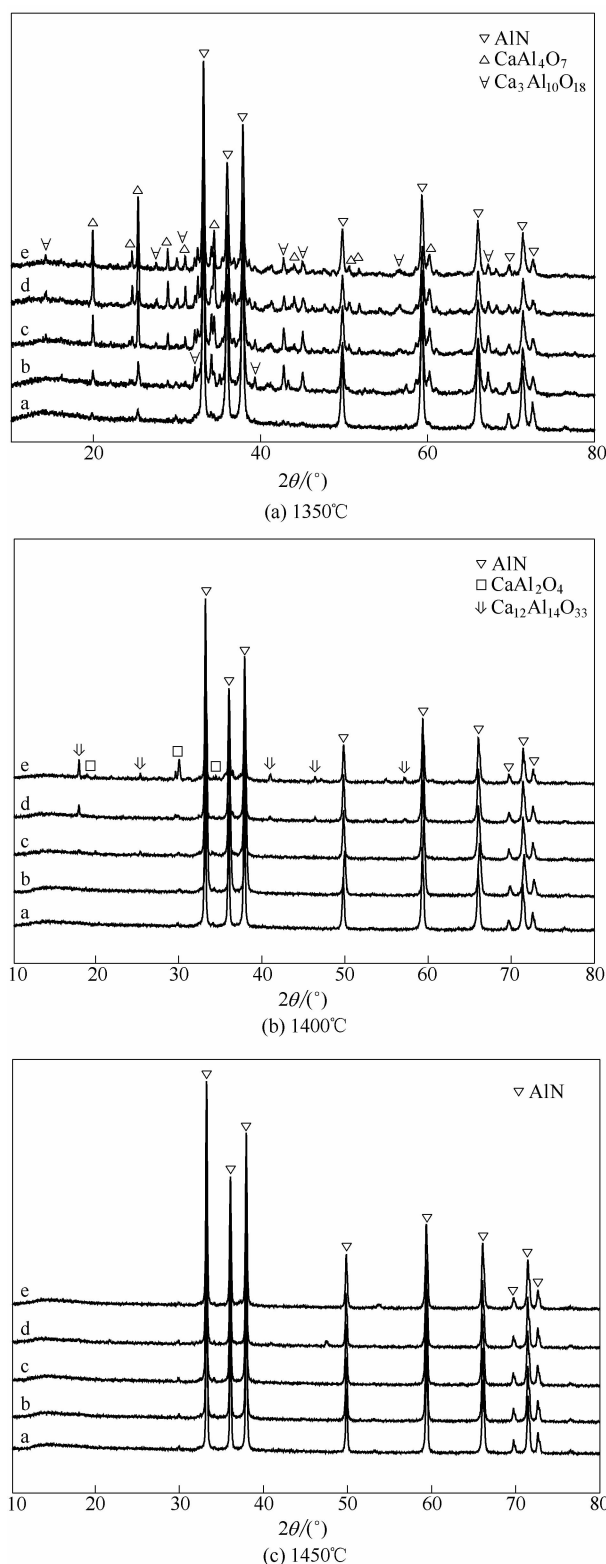


图 4 不同钙助剂添加量样品在 1350、1400、1450℃ 氮化后的 XRD 图谱

Fig. 4 XRD patterns of products synthesized at 1350, 1400, 1450℃ with different Ca additives

[Ca]/[Al]: a—0.0131; b—0.0262;
c—0.0407; d—0.0551; e—0.0703

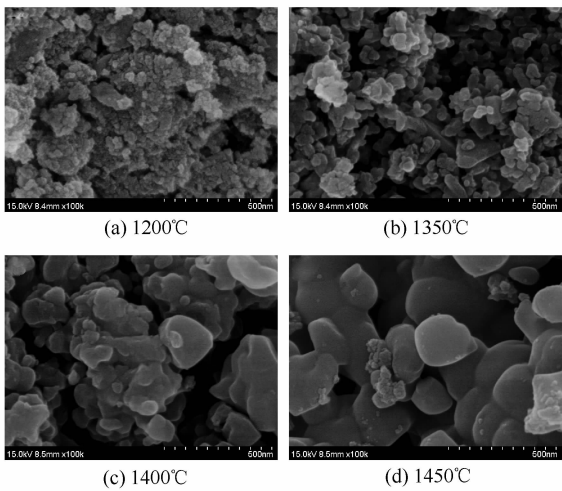


图 5 $[\text{Ca}]/[\text{Al}]$ 为 0.0262 的样品
在不同温度氮化后的 SEM 照片

Fig. 5 SEM photographs of products synthesized at different temperatures with $[\text{Ca}]/[\text{Al}]$ of 0.0262

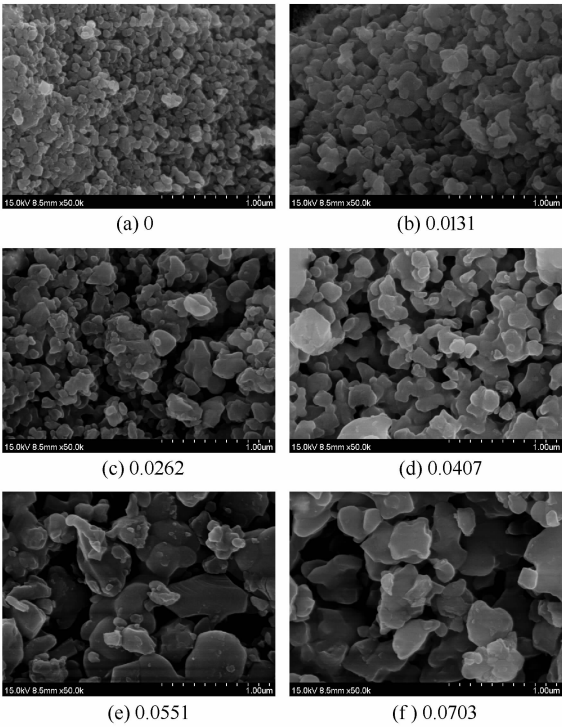


图 6 不同 $[\text{Ca}]/[\text{Al}]$ 的样品
在 1400℃ 氮化后的 SEM 照片

Fig. 6 SEM photographs of products synthesized at 1400℃ with different Ca additives

结过程中，氧化钙与氮化铝粉体表面的氧化铝反应生成铝酸盐相，铝酸盐相会在较低温度下形成液相，通过液相烧结的方式促进氮化铝陶瓷的致密烧结^[14-15]。

在本研究中，通过溶胶-凝胶工艺以及 1200℃

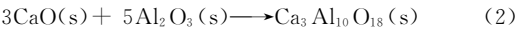
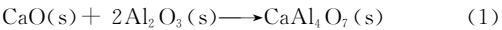
的预烧得到了混合均匀、粒径细小的 Al_2O_3 、 CaO 和 C 前驱体；在对上述前驱体进行氮化的过程中， Al_2O_3 与 CaO 在较低温度下发生一系列反应生成铝酸钙相，相关物相转变过程如表 2 所示。

表 2 不同钙添加量样品在不同温度氮化后的物相

Table 2 Phase transitions of precursors with different Ca contents during their nitridation reaction process

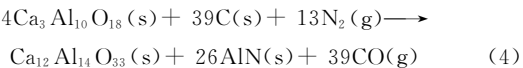
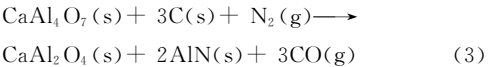
Sample	1350℃	1400℃	1450℃
1	AlN ; Al_2O_3	AlN ; Al_2O_3	AlN ; Al_2O_3
2	AlN ; CaAl_4O_7	AlN	AlN
3	AlN ; CaAl_4O_7 ; $\text{Ca}_3\text{Al}_{10}\text{O}_{18}$	AlN	AlN
4	AlN ; CaAl_4O_7 ; $\text{Ca}_3\text{Al}_{10}\text{O}_{18}$	AlN	AlN
5	AlN ; CaAl_4O_7 ; $\text{Ca}_3\text{Al}_{10}\text{O}_{18}$	AlN ; CaAl_2O_4 ; $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$	AlN
6	AlN ; CaAl_4O_7 ; $\text{Ca}_3\text{Al}_{10}\text{O}_{18}$	AlN ; CaAl_2O_4 ; $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$	AlN

在碳热还原前期（1350℃），前驱体中 CaO 与 Al_2O_3 反应主要生成 CaAl_4O_7 相，同时有少量 $\text{Ca}_3\text{Al}_{10}\text{O}_{18}$ 相生成，对应的化学反应为



在 CaO 作为烧结助剂以液相方式促进氮化铝陶瓷致密烧结的过程中， CaO 与 Al_2O_3 反应生成铝酸钙相的温度一般在 1500~1600℃^[14-15]。而在本研究中，由于各原料是在分子级均匀混合的，前驱体中 CaO 与 Al_2O_3 在低于 1350℃ 的温度下即能反应生成 CaAl_4O_7 相和 $\text{Ca}_3\text{Al}_{10}\text{O}_{18}$ 相，并在 1350℃ 左右熔化形成液相，以液相润湿作用增加了原料中各物质分子的扩散系数，从而促进 Al_2O_3 向 AlN 转变，有效降低了氮化铝的合成温度。因此，合适的烧结助剂不仅能实现氮化铝陶瓷的低温致密化烧结，同样可以在碳热还原法合成氮化铝粉体中降低其氮化温度。

随着氮化温度继续升高至 1400℃， CaAl_4O_7 和 $\text{Ca}_3\text{Al}_{10}\text{O}_{18}$ 在以液相润湿作用提高扩散系数的同时产生挥发，残留的铝酸钙相在氮气作用下发生物相转变： CaAl_4O_7 相与氮气反应生成 CaAl_2O_4 相，而 $\text{Ca}_3\text{Al}_{10}\text{O}_{18}$ 相则向 $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ 相转变，对应的化学反应式如下



由于形成的铝酸钙相沸点较低, 其在高温下会以气相形式进行挥发^[16-17]。因此, 当氮化温度升高到 1450℃ 时, 产物以 AlN 单相存在。

在氮化过程中铝酸钙液相的出现, 通过润湿粉体颗粒提高原料中各物质分子的扩散系数, 不仅促进了氮化铝在较低温度下的合成, 还能有效促进氮化铝粉体颗粒的生长。以钙铝摩尔比为 0.0262 的样品为例, 由于铝酸钙液相在 1350~1400℃ 大量生成, 使得在 1400℃ 氮化得到产物的粒径增长至 100~180 nm, 而 1350℃ 合成的粉体粒径仅为 60~80 nm; 当温度高于 1400℃ 时, 由于大部分铝酸钙液相发生了挥发, 因此粉体颗粒的粒径增长不是很明显, 1450℃ 氮化得到粉体颗粒的粒径仅增长至 150~220 nm。

3 结 论

在碳热还原法制备氮化铝超细粉体的过程中, 钙助剂通过与前驱体中氧化铝在较低温度下发生反应, 先后生成 CaAl_4O_7 、 $\text{Ca}_3\text{Al}_{10}\text{O}_{18}$ 、 CaAl_2O_4 和 $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ 相, 并能在较高温度下因挥发而消失。

所生成的铝酸钙相能在氮化过程中形成液相, 再以液相润湿作用提高原料中各物质分子的扩散系数, 从而有效促进氮化铝的合成和粉体颗粒的生长, 可将单一相氮化铝的合成温度从 1500℃ 降低至 1400℃。

当原料中钙铝摩尔比为 0.0262 时, 在 1350℃ 氮化得到了粒径 60~80 nm 的氮化铝粉体, 仅有少量铝酸钙相存在; 当氮化温度上升至 1400℃ 时, 铝酸钙相因挥发而消失, 得到粒径 100~180 nm 的单相氮化铝粉体。

References

- [1] Sheppard L M. Aluminum nitride: a versatile but challenging material [J]. *Journal of the American Ceramic Society Bulletin*, 1990, **69** (11): 1801-1812
- [2] Baik Y, Drew R A L. Aluminum nitride: processing and applications [J]. *Key Engineering Materials*, 1996, **122/123/124**: 553-570
- [3] He X L, Ye F, Zhang H J, Liu L M. Effect of Sm_2O_3 content on microstructure and thermal conductivity of spark plasma sintered AlN ceramics [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, **482** (1/2): 345-348
- [4] Baranda P S, Knudsen K A, Edwin R. Effect of yttria on the thermal conductivity of aluminum nitride [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1994, **77** (7): 1846-1850
- [5] Enloe J H, Rice R W, Lau J W, Kumar R, Lee S Y. Microstructural effects on the thermal conductivity of polycrystalline aluminum nitride [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1991, **74** (4): 2214-2219
- [6] Kuramoto N, Taniguchi H, Aso I. Sintering and properties of high-purity AlN ceramics [J]. *Advanced Ceramics*, 1989, **26**: 107-109
- [7] Hashimoto N, Yoden H, Deki S. Sintering behavior of fine aluminum nitride powder synthesized from aluminum polynuclear complexes [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1992, **75** (8): 2098-2106
- [8] Panchula M L, Ying J Y. Nanocrystalline aluminum nitride (II): Sintering and properties [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2003, **86** (7): 1121-1127
- [9] Watari K, Brito M E, Yasuoka M, Valecillos M C, Kanzaki S. Influence of powder characteristics on sintering process and thermal conductivity of aluminum nitride ceramics [J]. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 1995, **103** (9): 891-900
- [10] Kuang J C, Zhang C R, Zhou X G, Wang S Q. Influence of processing parameters on synthesis of nano-sized AlN powders [J]. *Journal of the Crystal Growth*, 2004, **263** (1/2/3/4): 12-20
- [11] Qin Mingli (秦明礼), Du Xueli (杜学丽), Li Shuai (李帅), Sun Wei (孙伟), Qu Xuanhui (曲选辉). Preparation of AlN powders from precipitated precursor [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals* (中国有色金属学报), 2005, **15** (12): 1974-1979
- [12] Song Yang (宋扬), Wang Chang'an (汪长安), Huang Yong (黄勇). Synthesis of AlN nanocrystalline powders [J]. *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程), 2005, **34** (s1): 147-150
- [13] Nakao W, Fukuyama H, Nagata K. Gibbs energy change of carbothermal nitridation reaction of Al_2O_3 to form AlN and reassessment of thermochemical [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2002, **85** (4): 889-896
- [14] Michel A, Christial C, Jacob K T, Roger L. Mass-spectrometric and electrochemical studies of thermodynamic properties of liquid and solid phases in the system $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1981, **64** (5): 307-314
- [15] Eirik H, Yingda Y, Grande T, Ragnvald H, Mari-Ann E. Sintering of AlN using $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ as a sintering additive: chemistry and microstructural development [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2002, **85** (12): 2971-2976
- [16] Molisani A L, Yoshimura H N. Low-temperature synthesis of AlN powder with multicomponent additive systems by carbothermal reduction-nitridation method [J]. *Materials Research Bulletin*, 2010, **45** (6): 735-738
- [17] Takayuki I, Katsutoshi K, Takeshi M, Junichi T. Synthesis of AlN powder by carbothermal reduction-nitridation of various Al_2O_3 powders with CaF_2 [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1999, **82** (11): 2993-2998