Pressureless Sintered Nitride Composites in the AlN-Al₂O₃ System

Young Woo Kim*, Kyu Heon Kim**, Dong Hyun Kim**, Seog Young Yoon**, and Hong Chae Park***†

*SOFC Research Project, Research Institute of Industrial Science and Technology, Pohang 790-330, Korea

**School of Materials Science and Engineering, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea

(Received July 11, 2014; Revised September 1, 2014; Accepted September 2, 2014)

AlN-Al₂O₃ 계에서의 상압소결 질화물복합체

김영우* · 김규현** · 김동현** · 윤석영** · 박흥채***†

*포항산업과학연구원 SOFC연구단

**부산대학교 재료공학부

(2014년 7월 11일 접수 ; 2014년 9월 1일 수정 ; 2014년 9월 2일 채택)

ABSTRACT

Particulate nitride composites have been fabricated by sintering the compacted powder of AlN and 5 - 64.3 mol% Al₂O₃, with a small addition of Y₂O₃ (Y₂O₃/AlN, 1 wt%), in 1-atm nitrogen gas at 1650 - 1900°C. The composites were characterized in terms of sintering behavior, phase relations, microstructure and thermal shock resistance. AlN, 27R AlN pseudopolytype, and aluminium oxynitride (AION, 5AlN·9Al₂O₃) were found to exist in the sintered material. Regardless of batch composition, the AlN-Al₂O₃ powder compacts exhibited similar sintering behavior; however, the degree of shrinkage commonly increased with increasing Al₂O₃ content, consequently giving high sintered bulk density. By increasing the Al₂O₃ addition up to ≥ 50 mol%, the matrix phase in the sintered material was converted from AlN or 27R to AION. Above 1850°C, a liquid phase was formed by the reaction of Al₂O₃ with AlN, aided by Y₂O₃ and mainly existed at the grain boundaries of AION. Thermal shock resistance was superior in the sintered composite consisting of AION with dispersed AlN or AlN matrix phase.

Key words : AlN, AION, Sintering behavior, Thermal shock resistance

1. 서 론

질화알루미늄 (AlN)과 알루미늄산질화물 (AION)은 높은 열전도도, 고온에서의 우수한 전기 및 기계적 성질, 용융금속에 대한 화학적 안정성 등의 장점을 보유하므로 유용한 구조용 세라믹재료다. 2성분계 AlN-Al₂O₃에서 유사한 다형의 산질화물에 대하여 보고¹⁻³⁾되어 있다. 그들 중의 하나인 스피넬 구조의 AION이 Yamaguchi⁴⁾에 의해서 처음으로 확인되었으나 이의 안정화 영역범위에 대해서는 논란이 있다. Willems등⁵⁾은 AION은 단지 제한된 범위의 산소 및 질소분압 하에서만 안정하다는 것과 아울러 AION의 생성반응은 너무 느려 1750°C 이하의 온도에서는 평형에 도달할 수 없다는 것을 그 이유로 제시하였다. AION은 양론조성 5AlN·9Al₂O₃를 가지며 2050°C 부근에서 alumina-rich한 안정한 액상과 nitride-rich한 불안정 (휘

발성)액상으로 비조화용융 (incongruently melting)한다.⁶⁾

AION의 제조공정기술⁷⁾로는 Al₂O₃의 환원-질화 (reduction-nitridation), 연소반응에 의한 금속 Al의 산질화 (oxynitridation), AlCl₃를 함유하는 기상반응, AlN과 Al₂O₃의 직접 반응법 등이 알려져 있다. 이 중에서 산화물과 질화물의 직접반응법이 가장 널리 이용되며, AlN은 Al₂O₃와 반응하여 1650°C 이상에서 AION을 생성한다.^{6,8,9)} AION의 소결에 관한 연구는 비교적 적은 편이다.¹⁰⁻¹²⁾ 이를 요약하면, 초기 반응소결단계에서는 증발-응축기구가 치밀화를 지배한다. 즉, 치밀화 없이 표면적을 감소시키는 이 기구에 의한 물질의 이동을 최소화하기 위해서는 AlN과 Al₂O₃의 휘발을 억제시킬 수 있도록 분위기를 조절해야 한다. 소결조제의 존재는 전이액상을 생성하여 초기 소결할 동안 액상소결을 증진시킨다. 1300 - 1500°C의 온도범위에서 물질내부를 통한 이온의 확산이 일어난다. 또한 1600°C 이상에서는 체적확산에 의해서 치밀화가 진행된다.

2성분계 AlN-Al₂O₃에 대하여 다양한 연구가 행하여지고 있으나, 그 결과는 조성범위와 반응조건에 따라 상이하다. 본 연구에서는 35.7 - 95 mol% AlN을 함유하는 알

†Corresponding author : Hong Chae Park

E-mail : hcpark1@pusan.ac.kr

Tel : +82-51-510-2392 Fax : +82-51-512-0528

루미나 압분체를 질소분위기에서 1650 - 1900°C 상압소결 시 일어나는 소결거동, 상관계, 미세구조를 관찰하였으며 격자정수를 측정하고 소결체의 열충격저항성을 검토하였다. 이 반응계에서 조성범위에 따른 반응소결, 미세구조의 발달, 기계적 성질, 열확산에 관한 연구결과를 이미 보고¹³⁻¹⁵⁾하였다.

2. 실험 방법

AlN (F-grade, Tokuyama Soda)과 Al₂O₃ (AES-11-C, Sumitomo Chemicals)를 출발물질로 사용하였다. AlN 분말의 중위경과 비표면적은 0.6 µm과 8.2 m²/g이었으며 Al₂O₃ 분말의 그것은 각각 0.5 µm과 4.1 m²/g이었다. 알루미늄에 AlN을 35.7 - 95 mol%, AlN 함량 기준으로 1 wt% Y₂O₃가 되도록 Y(NO₃)₃·5H₂O (99.9%, Aldrich Chemicals)를 첨가하였다. 배치분말을 폴리에틸렌 용기에 알루미늄 불과 함께 넣고 에탄올을 매체로 하여 48시간 ball milling하였다. 이 때 분산제로 0.3 wt% DARVAN-C (R. T. Vanderbilt)와 0.5 wt% PVB (Aldrich Chemicals) 결합제를 첨가하였다. 건조한 혼합분말을 50 mesh 이하로 미분쇄하고 70 MPa의 압력으로 die pressing한 후, 200 MPa의 압력으로 냉간 정수압하였다.

유기물질을 제거시키기 위하여 공기 중 500°C에서 성형체를 하소한 후, 분위기 가압 소결로 (GPS furnace, FPW 100/150-2200-100-LA, KCE Special Furnace)를 이용하여 1200°C까지는 진공, 그 이상의 온도에서는 1기압의 질소 가스 분위기로 1650 - 1900°C 범위의 소정의 온도에서 2 시간 소결하였다.

서로 다른 배치조합의 소성수축을 5 × 15 mm 크기의 성형체를 이용하여 GPS로에 부착된 dilatometer를 이용하여 측정하였으며, 물을 매체로 하는 Archimedes 원리를 이용하여 소결체의 부피밀도를 측정하였다. 결정상의 분석을 XRD (D-MAX 1400, Rigaku)를 이용하였다. AION과 AlN의 격자상수를 결정하기 위하여 XRD에 내장된 lattice parameter program (rotating anode system 사용)으로 계산하였으며, 이를 위하여 10개의 AION 회절피크와 9개의 AlN 피크를 선택하여 각각의 평균값을 이용하였다. SEM (JSM-840A, Jeol)을 이용하여 소결체의 미세구조를 관찰하였다. 또한, 소결체의 표면을 diamond slurry를 사용하여 연마하고, 이어서 질소분위기에서 1400°C, 30분간 thermal etching한 후, EPMA (JXA-8600, Jeol)를 이용하여 line profile함으로써 질소와 산소의 농도분포를 조사하였다. 소결된 시편의 입계와 이차상의 분석을 주사투과전자현미경 (STEM, JEM-200CX, Jeol)을 이용하여 수행하였다.

열충격저항 측정을 위한 시편의 제작 및 측정조건은 다음과 같다. 각재형 소결체 (30 × 50 mm)의 양면을 diamond

grit 325, 600, 1000으로 차례로 연마한 후, multi-cutter MX-833, Maruto)를 이용하여 폭 4 mm, 두께 3 mm 크기의 시편으로 절단하였다. 각 시편을 공기 중에서 7°C/min의 속도로 소정의 온도까지 가열시켜 1시간 유지한 후, 25°C 증류수에 떨어뜨렸다. 먼저 100°C 간격으로 800°C까지 열충격시험을 행하고, 강도의 저하가 현저한 구간에서는 온도를 세분하여 실험하였다. 꺾임강도의 측정은 inner span 10 mm, outer span 30 mm, crosshead speed 0.5 mm/min의 조건으로 4점법으로 행하였다.

3. 결과 및 고찰

AlN-Al₂O₃ 압분체의 소결거동에 미치는 AlN 첨가의 영향을 조사하였다. AlN의 첨가량에 관계없이 거의 유사한 패턴의 소성수축거동(Fig. 1)을 나타내었으나 온도에 따른 수축의 정도는 차이가 있었다. 35.7 mol% AlN을 첨가한 경우는 1700°C에서 약 14.5%의 선수축을, 1450°C 부근에서 최대의 수축속도를 나타내었다. 또한, 50 mol% AlN을 첨가한 물질에서는 1800°C에서 약 16%의 수축률을, 1420 및 1670°C 부근에서 두 번의 큰 수축속도를 나타낸 반면에, 70 mol% 첨가의 경우는(Fig. 1) 이 보다 100°C 정도 높은 1520 및 1770°C 부근에서 커다란 수축속도를 나타내었다. AlN의 첨가량에 따라 다소간의 차이가 있으나 1400 - 1550°C 범위의 보다 낮은 온도에서 나타나는 큰 수축속도는 AlN과 Al₂O₃의 급격한 반응에 기인하는 것으로, 두 번째의 큰 수축속도를 나타내는 1650 - 1800°C는 반응생성물인 AION 기지상의 본격적인 치밀화가 개시되는 온도로 생각된다.

AlN의 첨가량이 감소할수록 반응소결의 향상과 상대적으로 많은 양의 액상의 생성으로 인하여 수축의 정도는 증가하였으며, 따라서 높은 소결밀도를 나타내었다. 일례로, 35.7 mol% AlN이 첨가된 시편은 1650°C 소결로 이

Fig. 1. Shrinkage and shrinkage rate curves of the AlN-Al₂O₃ compact with 70 mol% AlN content with sintering temperature at 1-atm nitrogen gas.

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of the AlN-Al₂O₃ compacts sintered at 1750°C for 2 h with various AlN contents.

미 이론밀도의 95.2%, 1750°C에서 97.6%인데 반하여 70 mol% AlN이 첨가된 시편의 경우는 동일한 소결온도에서 각각 91.9%, 96.2%의 상대밀도를 나타내었다.

1750°C 및 1900°C에서 소결한 35.7, 50, 70, 86, 95 mol% AlN을 함유하는 AlN-Al₂O₃ 물질의 XRD 회절패턴을 Figs. 2, 3에 각각 나타내었다. 35.7 mol%의 AlN을 첨가한 시편은 소결온도에 관계없이 AION과 약한 강도의 AlN 피크를 나타내었는데, 이는 Quinn 등⁹⁾이 30 및 37.5 mol% AlN을 첨가하여 1900°C에서 48시간 소결한 시편은 95 - 98% AION으로 구성된다는 결과와 유사하였다. 50 및

Fig. 3. X-ray diffraction patterns of the AlN-Al₂O₃ compacts sintered at 1900°C for 2 h with various AlN contents.

70 mol% AlN을 첨가한 시편에서도 AION이 주상으로 존재하였으며 AlN 함량이 높은 경우가 낮은 회절강도의 AION 피크를 나타내었다. 이러한 결과는 AlN-Al₂O₃계의 상태도에 관한 Gauckler와 Petzow¹⁶⁾ 및 McCauley와 Corbin¹⁷⁾의 결과와도 일치한다. 특히 86 mol% AlN을 함유하는 시편의 경우, 1900°C에서 27R상으로 기지물질이 변화하였다. Lejus¹⁾가 AlN-Al₂O₃계에서 X상의 존재를 언급한 후, Gauckler와 Petzow¹⁶⁾는 이 X상을 X6 및 X7이 혼합된 상이라고 하였다. 이 이외에도 1기압 질소분위기 하에서 생성된 12H, 21R, 27R 등의 여러 가지 다형의 존

Fig. 4. AION lattice parameter in the composites containing 35.7, 50, and 70 mol% AlN as a function of sintering temperature.

재가 알려져 있다.¹⁷⁾ 95 mol% AlN이 첨가된 경우는 AlN이 주상으로 동정되었으며, 소결온도가 증가할 때 회절강도는 감소하였다.

알루미나에 35.7, 50, 70 mol% AlN을 각각 첨가한 소결물질에 존재하는 AION의 격자상수를 소결온도의 함수로 Fig. 4에 나타내었다. 35.7 mol% AlN이 첨가된 시편에서 AION의 격자상수는 소결온도의 증가와 더불어 증가하여 1850°C에서 7.979 Å의 최대치를 나타내었으나 1900°C에서는 7.954 Å로 다시 감소하였다. AlN이 50 mol% 첨가된 시편의 경우, 1650°C에서의 격자상수는 7.971 Å이었으며 소결온도의 증가와 더불어 그 값은 감소하여 1850°C에서 7.956 Å를 나타내었다. 또한, 70 mol% AlN 첨가의 경우는 AION의 격자상수가 1850°C까지 거의 일정한 7.970 Å를 나타내었다. 공정조건에 상이로 인하여 단순 비교는 어렵지만, 알루미나에 30-37.5 mol% AlN을 첨가한 1925°C 소결시편에서 측정된 AION의 격자상수는 8.938-7.951 Å,¹⁷⁾ 20-30 mol% AlN이 첨가된 1700°C 소결에서 7.934-7.948 Å¹⁾의 격자상수를 갖는 AION을 얻었다는 연구결과가 있다.

AlN을 50, 70, 95 mol% 첨가한 AlN-Al₂O₃ 압분체를 1650-1900°C에서 소결한 후 AlN의 c축의 격자상수를 Fig. 5에 나타내었다. 95 mol% AlN이 첨가된 시편에서 AlN의 격자상수는 1650°C에서 4.988 Å, 1850°C에서 4.996 Å, 1900°C에서는 4.992 Å이었다. 이들 값은 소결조제로 SiO₂를 사용한 경우의 AlN의 격자상수 4.976-4.978 Å¹⁸⁾ 및 CaO를 사용해서 얻은 4.978-4.979 Å¹⁹⁾ 보다는 다소 컸다. AlN 격자상수의 변화는 고용된 산소이온의 농도에 의존한다. Harris등²⁰⁾은 어느 임계산소농도 (약 0.75 at%) 이하에서는 질소자리에 산소의 치환과 알루미늄 원자공

Fig. 5. AlN lattice parameter in the composites containing 50, 70 and 95 mol% AlN as a function of sintering temperature.

공의 생성 (즉, $O_N + V_{Al}$)으로 인하여 AlN 단위격자의 수축이 일어나며, 그 이상에서는 이러한 결함의 집합모델 (defect-cluster model)에 의해서 팽창이 일어난다고 제시하였으나, 본 연구에서처럼 소결조제로서 소량의 Y₂O₃의 첨가뿐만 아니라 출발물질로서 다량의 알루미나를 함유하는 반응계에서 공정변수에 따른 생성 질화물의 격자정수의 변화기구를 규명하기는 어렵다.

35.7-95 mol% AlN을 첨가한 AlN-Al₂O₃ 물질을 1650-1900°C에서 2시간 소결 후, 연마, 열에칭한 표면의 미세구조를 관찰하였다. 50 mol% AlN을 첨가한 1650°C 소결 시편의 미세구조에서는 35.7 mol% AlN 첨가의 경우와 마찬가지로 AION 뿐만 아니라 AlN 입자가 존재하였다 (Fig. 6). 1750°C에서는 AION의 입계가 불분명하였으나 1850°C에서는 보다 명확해졌다. 1900°C에서 보다 많은 액상이 AION의 입계에 존재하였다. Fig. 7에서 볼 수 있는 바와 같이, 70 mol% AlN을 첨가한 물질에서는 1650°C에서 상당량의 AlN 입자의 존재와 불충분한 액상생성이 생성되었으며, 아울러 AION의 치밀화가 거의 일어나지 않았다. 1750°C에서는 상당량의 액상이 생성되어 입계의 구분이 불분명해졌으며, 소결온도가 1850°C 이상으로 증가하면서 이 액상은 대부분 AION의 입계에 존재하였다. 86 mol% AlN을 첨가한 경우는 (Fig. 8), Y₂O₃의 존재 하에서 AlN과 Al₂O₃가 1650°C에서 반응하여 이미 상당량의 액상을 생성함으로써 AlN의 입계가 분명하지 않았으며, 일부 생성된 AION 입자 관찰되었다. 소결온도가 1750°C로 증가하면서 AlN 입자의 성장이 뚜렷하였으나 그 입계는 불분명했으며 AlN의 입자 주위에 상당량의 액상이 생성되었다. 1750°C의 경우와는 매우 다른 미세구조가 1850°C에서 관찰되었다. 기공의 존재와 입자의 표면에 얇

Fig. 6. SEM micrographs of polished and etched surface AlN-Al₂O₃ specimens containing 50 mol% AlN sintered at (a) 1650, (b) 1750, (c) 1850, and (d) 1900°C for 2 h.

Fig. 7. SEM micrographs of polished and etched surface AlN-Al₂O₃ specimens containing 70 mol% AlN sintered at (a) 1650, (b) 1750, (c) 1850, and (d) 1900°C for 2 h.

Fig. 8. SEM micrographs of polished and etched surface AlN-Al₂O₃ specimens containing 86 mol% AlN sintered at (a) 1650, (b) 1750, (c) 1850, and (d) 1900°C for 2 h.

Fig. 9. EPMA analysis for AlN-Al₂O₃ specimens containing 86 mol% AlN sintered at 1750°C (left) and 1850°C (right) for 2 h.

은 액상의 퍼가 상당히 형성되었다. 이러한 미세구조의 차이는 1750°C에서의 주상이 AlN인데 반하여 소결온도가 1850°C로 증가하면서 주상이 그것의 다형인 27R로 변하기 때문으로 생각된다. 이 두 온도에서의 주된 구성상의 상이에 따른 미세구조의 차이를 확인하기 위하여 EPMA를 이용하여 line profile에 의한 성분분석을 행하고, 그 결과를 Fig. 9에 나타내었다. 1750°C에서 소결한 시편에서는 AlN과 액상의 구분이 명확하였으나 1850°C 소결

Fig. 10. EPMA analysis for AlN-Al₂O₃ specimen containing 95 mol% AlN sintered at 1850°C for 2 h.

Fig. 11. STEM photographs of AlN-Al₂O₃ specimens containing 50 mol% AlN sintered at 1750°C for 2 h.

의 경우는 산소가 상당히 고용되어 있음을 알 수 있다. 아울러, 1850°C에서 소결한 95 mol% AlN을 첨가한 물질의 미세구조와 EPMA 분석결과를 Fig. 10에 나타내었다. XRD 분석결과 AION으로 확인된 secondary phase가 기지 물질로부터 분리되어 존재하였다. AlN 입자의 표면에 존재하는 일부의 액상으로 인하여 산소성분이 검출되었으며 SEM 사진의 이차상의 입자에서 산소와 질소성분이 공존하였다.

1750°C에서 소결한 시편의 미세구조를 주사투과전자현미경 (STEM)을 이용하여 좀 더 세밀히 관찰하였다(Fig. 11).

Fig. 12. Bend strength of AlN-Al₂O₃ specimens with various AlN contents as a function of quenching temperature.

0.4 - 1 μm 정도의 미세한 계재물이 널리 분포되어 있었다. AlN 입계가 명확히 구분되었으며 입계와 삼중점 하에서 유리상이 거의 존재하지 않았다. AlN의 입계에서 특이한 모양의 AION 입자가 확인되었다.

Fig. 12에 AlN의 첨가량이 다른 4가지 입자복합체의 열충격저항성을 나타내었다. 35.7 mol% AlN을 첨가한 경우는 1700°C, 2시간, 50 및 70 mol% AlN을 첨가한 경우는 1800°C, 2시간, 95 mol% AlN을 첨가한 경우는 1850°C에서 2시간동안 1기압의 질소분위기에서 소결한 시편을 열충격저항의 측정에 사용하였다. 주로 AION 결정상으로 구성된 35.7 mol% AlN을 첨가한 물질의 임계온도차 (ΔT_c, critical temperature difference)는 약 215°C로, 이 값은 Quinn 등⁹⁾이 반응소결하여 제조한 AION의 175 - 180°C, 그리고 알루미늄에 73 mol% AlN을 첨가하여 가압소결한 투광성 AION⁴⁾의 임계온도차, 200°C보다는 조금 높은 값을 나타내었다. 열충격에 의해서 현저한 강도감소를 나타내는 임계온도차는 35.7 mol% AlN의 첨가 (주로 AION으로 구성)에 비하여 50 (300°C) 및 70 mol% (275°C) AlN이 첨가된 시편 (AION 기지에 AlN이 분산되어 있는 형태의 입자복합체)에서 다소 높은 값을 나타내었다. 이러한 차이는 AlN의 임계온도차가 AION의 그것보다 높은 데 기인한다. 95 mol% AlN을 첨가한 경우의 임계온도차는 300°C 정도로, 소결조제로 Y₂O₃와 SiO₂를 사용하여 hot-pressing하여 제조한 AlN 소결체의 임계온도차, 250°C²¹⁾보다 약간 높았다.

4. 결 론

최소한 2개의 결정상과 대부분의 배치조성에서 입계에 유리상을 함유하는 입자복합체가 35.7 - 95 mol% AlN과

소량의 Y_2O_3 을 함유하는 $AlN-Al_2O_3$ 계에서 $1900^\circ C$ 이하의 제어된 분위기소결에서 얻어졌다. 조성에 관계없이 유사한 소결패턴을 나타내었다. AlN 첨가량의 증가와 더불어 동일한 온도에서의 수축의 정도는 감소하였으며 AlN 과 Al_2O_3 사이의 반응개시온도와 반응생성물, $AlON$ 의 본격적인 치밀화가 시작하는 온도부근에서 큰 수축속도를 나타내었다. 70 mol% 이하의 AlN 을 첨가하여 제조한 소결체의 미세구조는 AlN 입자가 분산된 다결정의 $AlON$ 기지로 구성되어 있었다. 반면에, 86, 95 mol% AlN 함유하는 물질은 $AlON$ 또는 27R 다형입자가 분산된 AlN 기지로 구성되어 있었다. 열충격저항성은 $AlON$ 에 비하여 AlN 결정상을 상대적으로 많이 함유하고 있는, 즉 알루미늄의 첨가량이 적은 물질에서 우수하였다.

Acknowledgment

이 논문은 부산대학교 자유과제 학술연구비(2년)에 의하여 연구되었음.

REFERENCES

1. A. Lejus, "Formation at High Temperature of Nonstoichiometric Spinel and of Derived Phases in Several Oxide Systems Based on Alumina and in the System Alumina-Aluminum Nitride," *Rev. Int. Hautes Temp. Refract.*, **1** 53-95 (1964).
2. J. W. McCauley, "A Simple Model for Aluminum Oxynitride Spinel," *J. Am. Ceram. Soc.*, **61** [7-8] 372-73 (1978).
3. H. Takebe, T. Kameda, M. Komatsu, K. Komeya, and K. Morinaga, "Fabrication of Translucent Sintered Aluminum Oxynitride Spinel (ALON)," *J. Ceram. Soc. Jpn. Inter. Edn.*, **97** [1122] 163-69 (1989).
4. G. Yamaguchi, "On the Refractive Power of the Lower Valent Al Ion (Al^+ or Al^{++}) in the Crystal," *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **23** [3] 89-90 (1950).
5. H. X. Willems, M. M. R. M. Hendrix, G. de With, and R. Metselaar, "Thermodynamics of Alon II: Phase Relations," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **10** [4] 339-46 (1992).
6. J. W. McCauley and N. D. Corbin, "Phase Relations and Reaction Sintering of Transparent Cubic Aluminum Oxynitride (ALON)," *J. Am. Ceram. Soc.*, **62** [9-10] 459-76 (1979).
7. N. D. Corbin, "Aluminum Oxynitride Spinel: A Review," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **5** [3] 143-54 (1989).
8. T. M. Hartnett, E. A. Maguire, R. L. Gentilman, N. D. Corbin, and J. W. McCauley, "Aluminum Oxynitride Spinel (ALON): A New Optical and Multimode Window Material," *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **3** 67-76 (1982).
9. G. D. Quinn, N. D. Corbin, and J. W. McCauley, "Thermomechanical Properties of Aluminum Oxynitride Spinel," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **63** 723-30 (1984).
10. N. D. Corbin, The Influence of Carbon, Nitrogen and Argon on Aluminum Oxynitride Spinel Formation; pp. 113-16, in M. S. Thesis, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, 1982.
11. E. A. Maguire, T. M. Harnet, and R. L. Gentilman, "Method of Producing Aluminum Oxynitride Having Improved Optical Characteristics," U. S. Patent No. 4686070, 11 August 1987.
12. I. U. Kim and V. L. Richards, "High-temperature Electrical Conductivity of Aluminum Oxynitride Spinel," *J. Am. Ceram. Soc.*, **68** C-120 (1985).
13. Y. W. Kim, B. H. Park, H. C. Park, Y. B. Lee, K. D. Oh, and F. L. Riley, "Sintering, Microstructure, and Mechanical Properties of ALON- AlN Particulate Composites," *Brit. Ceram. Trans.*, **97** [3] 97-104 (1997).
14. Y. W. Kim, H. C. Park, Y. B. Lee, K. D. Oh, and R. Stevens, "Reaction Sintering and Microstructural Development in the System Al_2O_3 - AlN ," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **21** [13] 2383-91 (2001).
15. Y. W. Kim, Y. W. Oh, S. Y. Yoon, R. Stevens, and H. C. Park, "Thermal Diffusivity of Reaction-Sintered ALON/ Al_2O_3 Particulate Composites," *Ceram. Inter.*, **34** [8] 1849-55 (2008).
16. L. J. Gauckler and G. Petzow, "Representation of Multi-component Silicon Nitride Based Systems," pp. 41-60 in Nitrogen Ceramics, Ed. by F. L. Riley, Noordhoff Publishing Co., Leyden, 1977.
17. J. W. McCauley and N. D. Corbin, "High Temperature Reactions and Microstructures in the Al_2O_3 - AlN System," pp. 111-18 in Progress in Nitrogen Ceramics, Ed. by F. L. Riley, Martinus Nijhoff, Boston, 1983.
18. P. S. de Baranda, A. K. Knudsen, and E. Ruh, "Effect of CaO on the Thermal Conductivity of Aluminum Nitride," *J. Am. Ceram. Soc.*, **76** [7] 1751-60 (1993).
19. P. S. de Baranda, A. K. Knudsen, and E. Ruh, "Effect of Silica on the Thermal Conductivity of Aluminum Nitride," *J. Am. Ceram. Soc.*, **76** 1761-71 (1993).
20. J. H. Harris, R. A. Youngman, and R. G. Teller, "On the Nature of the Oxygen-related Defect in Aluminum Nitride," *J. Mater. Res.*, **5** 1763-73 (1990).
21. K. Komeya and F. Noda, "Aluminum Nitride and Silicon Nitride for High Temperature Vehicular Gas Turbine Engines," *Toshiba Review*, **92** 13-8 (1974).