

文章编号: 1004- 0609(1999)04- 0769- 05

AlN 陶瓷自蔓延高温合成^①

郑永挺 王华彬 韩杰才 杜善义 赫晓东

(哈尔滨工业大学 复合材料研究所, 哈尔滨 150001)

摘 要: 采用自蔓延高温合成工艺, 在 20~ 100 MPa 高压氮气条件下, 获得氮化完全、致密度接近 80% 的 AlN 陶瓷。研究了稀释剂含量、氮气压力、毛坯初始空隙率等初始条件对产物转化率和致密度的影响。结果显示, 适量的稀释剂可获得高转化率和相对致密的 AlN 陶瓷, 稀释剂含量低于 40% 时, 由于熔融 Al 团聚, 氮气渗透困难, 反应不完全, 且产物分层; 超过 60% 时, 自蔓延反应不能进行。随着氮气压力增加, 反应转化率提高, 加上气相等静压作用, 有利于提高产物的致密度。当毛坯相对密度 $\rho_0 = 0.59$ 时, 可使产物获得较高的致密度, 过大或过小的毛坯相对密度都不利于产物致密度的提高。

关键词: AlN 陶瓷; 自蔓延高温合成; 致密化

中图分类号: TQ 038.7

文献标识码: A

AlN 陶瓷属纤锌矿六方晶系, 热导率高、介电性优良、热膨胀系数与 Si 相近、耐腐蚀、耐磨损, 是理想的电路基板材料和电子封装材料^[1, 2], 也可作为高温、腐蚀等苛刻条件下的结构材料。近年来, 国内外开展了大量 AlN 陶瓷方面的研究^[3~ 6]。AlN 陶瓷较难烧结, 目前合成 AlN 陶瓷的主要方法有: (1) 无压烧结; (2) 热压烧结; (3) 反应烧结等。由于这些工艺方法都需要长时间的高温烧结, 生产周期长, 能耗高, 成本较高, 在一定程度上影响了 AlN 陶瓷的推广及应用。作者采用一种新的高效经济的工艺——自蔓延高温合成法(Self-propagating high-temperature synthesis, 简称 SHS), 制备 AlN 陶瓷。该工艺不需要外加能源, 且合成迅速, 可以在工艺方面得到较大的改善。

目前, 国内外 AlN 自蔓延高温合成工艺的研究, 主要集中在 AlN 粉末合成方面^[7, 8]。而把 SHS 过程与气相等静压作用结合起来, 在超高压氮气下直接制备 AlN 陶瓷, 尚缺乏报道。此法不仅可降低 AlN 陶瓷的成本, 且有利于直接制备出近无余量的、形状复杂的陶瓷部

件。作者采用自蔓延高温合成工艺, 在高压氮气(20~ 100 MPa) 保护下, 以 Al 和 AlN 粉为主要原料, 合成了 AlN 陶瓷($\text{Al} + \text{N}_2 + \text{AlN} \longrightarrow \text{AlN}$), 并对其合成工艺进行了较系统的研究。

1 实验方法

实验原料为东北轻合金加工厂生产的 FT2 铝粉, 活性铝 > 98%, 平均粒度 24 μm ; 氮气纯度大于 99%; AlN 粉末为 SHS 工艺合成, 纯度大于 99%。原料成分为: Al + AlN, $w(\text{AlN})$ 为 20%, 40%, 50% 和 60%。原料根据工艺的要求按不同的配比混合后, 在 100 $^\circ\text{C}$ 真空条件下干燥 12h, 然后机械球磨 24h, 球料比为 3: 1。球磨后的原料在高压氮气下进行气相冷等静压, 得到 $d50\text{mm} \times 70\text{mm}$ 圆柱型毛坯, 毛坯初始相对密度分别为 0.56, 0.59 和 0.63。AlN 合成在超高压反应器中进行, 图 1 为高压 SHS 反应装料示意图。用 0.1 mm 的钨铼热电偶测量燃烧温度; X 射线衍射(XRD) 定量分析产物成分; 阿基米德法测定产物密度, SEM 作微观

① 收稿日期: 1999- 04- 09; 修回日期: 1998- 08- 17

郑永挺(1972-), 男, 博士研究生

组织观察。

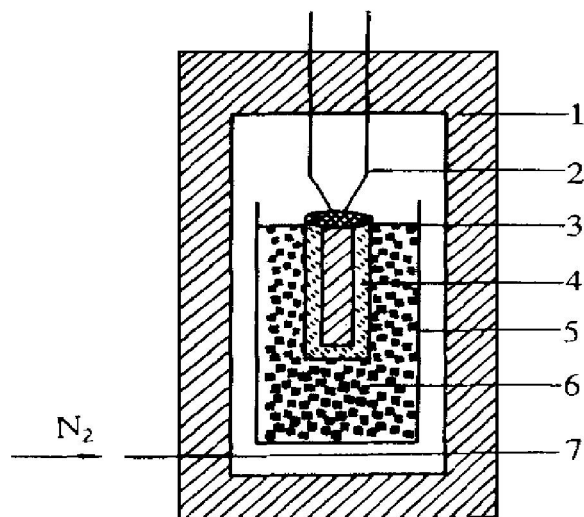


图 1 超高压 SHS 反应器装料示意图

Fig. 1 Charging scheme of SHS reactor for super-high pressure

- 1—SHS reactor; 2—Resistance wire;
3—Medicament for ignition; 4—Sample;
5—Cup of graphite; 6—Quartz sand;
7—Super-high pressure nitrogen

2 实验结果与讨论

2.1 稀释剂含量的影响

在 Al-N_2 体系的 SHS 过程中, 由于 Al 熔点较低 ($t_m = 660^\circ\text{C}$), 高温燃烧反应下的熔融 Al 易发生团聚, 阻碍氮气向毛坯内部渗透, 进而影响反应转化率。Al 与 AlN 的浸润性较差, 加入一定量的 AlN 作为稀释剂, 可以部分防止熔融 Al 团聚, 从而改善氮气渗透性, 提高转化率。稀释剂含量 $w(\text{AlN})$ 分别为 20%, 40%, 50% 和 60%。毛坯初始相对密度为 0.59, SHS 反应时氮气压力为 100 MPa。实验结果显示, 随稀释剂含量增加, 转化率显著升高, 如图 2 所示。当稀释剂含量为 50% 时, 原料中的 Al 完全转化为 AlN, 如图 3 所示。

稀释剂含量对产物形态也有重要影响。当稀释剂含量为 20% 或 40% 时, 产物具有振荡燃烧明显分层的特征; 含量为 50% 时, 产物均匀致密, 相对密度为 78%; 含量为 60% 时, 不能点燃。根据 SHS 均质燃烧理论, 燃烧稳定性判据为 $\alpha = (RT/E^*)(9.1C_pT/q - 2.5)$, 一

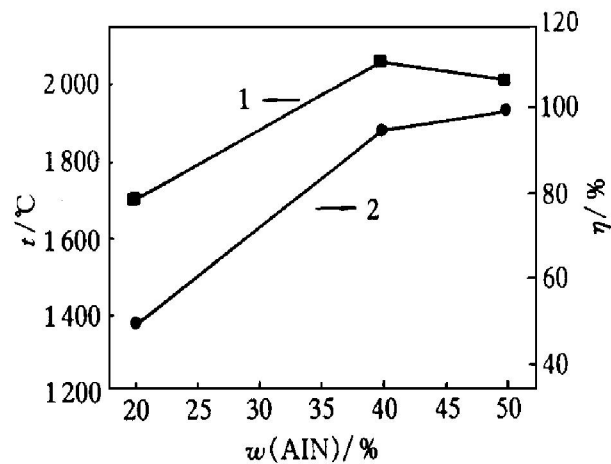


图 2 稀释剂含量对转化率及燃烧温度的影响

Fig. 2 Effect of diluent content on the degree of conversion and temperature of SHS-reaction
(1) —Temperature of reaction; (2) —Degree of conversion

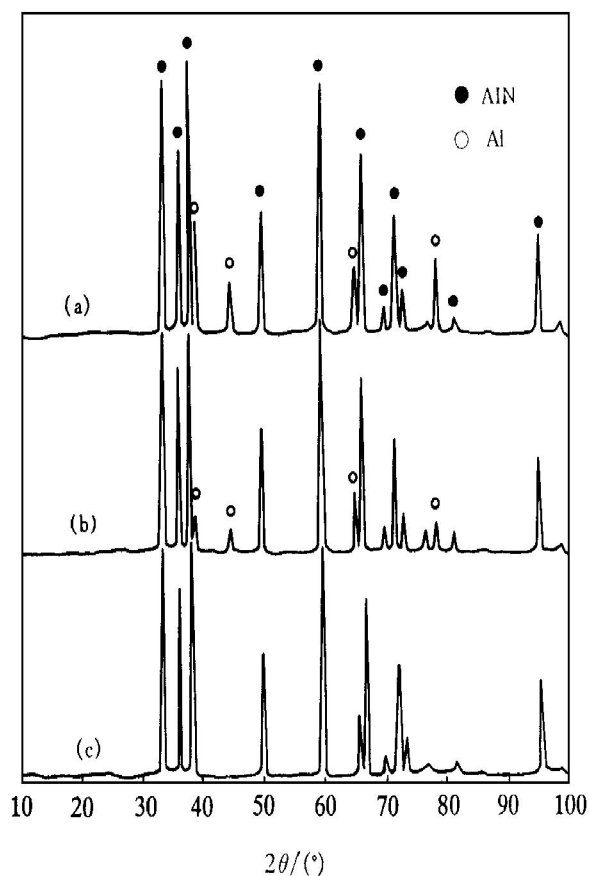


图 3 SHS 产物的 X 射线衍射分析

Fig. 3 The X-ray diffraction patterns of SHS products at different diluent content

- (a) — $w(\text{AlN}) = 20\%$; (b) — $w(\text{AlN}) = 40\%$;
(c) — $w(\text{AlN}) = 50\%$

般情况下, 燃烧温度较高, $\alpha > 1$ 时, 表现为稳态燃烧; 温度较低, $\alpha < 1$ 时, 为非稳态燃烧 (如振荡燃烧)。而本文的结果用上述理论却不

能得到很好的解释,如图2所示,稀释剂含量为40%时的燃烧温度高于含量为50%时的温度,但前者为非稳态燃烧,后者为稳态燃烧,这与上述理论是矛盾的。因而在 AlN_2 体系中,不仅要考虑温度的影响,更要考虑氮气渗透过程对燃烧方式的影响。稀释剂含量为20%或40%时,熔融Al团聚较为严重,阻碍氮气渗透。当反应消耗氮气的速度大于氮气渗透传输的速度,反应前沿氮气缺乏,反应速度降低,反应消耗氮气的速度相应下降;当氮气渗透速度大于反应消耗速度时,反应前沿氮气压力逐渐回升,反应速度加快,如此循环反复,燃烧以振荡方式进行。

可见稀释剂含量较少时,SHS反应过程中Al团聚较严重,阻碍了氮气渗透。氮气渗透阻力的反作用力就成为对坯体的气相压力,使坯体致密度提高;当开气孔闭合时,在高压氮气的气相等静压作用下,得到致密产物,同时未完全反应的Al残留在产物中。而稀释剂含量较高时,上述作用减弱,产物致密度较低。图4所示为SHS产物断口的SEM形貌分析。稀释剂含量为20%时,产物较为致密,且Al含量较高(见图2),断口具穿晶断裂特征。稀释剂含量为50%时,产物呈球状或等轴状,孔隙较多,表现为沿晶断口。

2.2 SHS反应时氮气压力的影响

对于气-固体系SHS反应来说,氮气渗透是一个重要过程。作为渗透驱动力的氮气压力对SHS过程有重要影响。本研究采用稀释剂含量为50%,相对密度为0.59的试样,分析了20~100 MPa范围氮气压力的影响。如图5所示,随着氮气压力升高,反应转化率显著提高,这主要是由于高气体压力改善了氮气在毛坯中的渗透。从中也可看出,氮气压力较低时,转化率较小,要想获得高转化率的AlN陶瓷,高氮气压力是必需的。当 $p_{\text{N}_2} = 100 \text{ MPa}$ 时,转化率接近100%。同时,氮气压力对SHS产物的致密度也有显著影响,随着压力升高,产物致密度增高(见图5)。致密度的提高有两方面的原因:一方面,由于Al转化为AlN

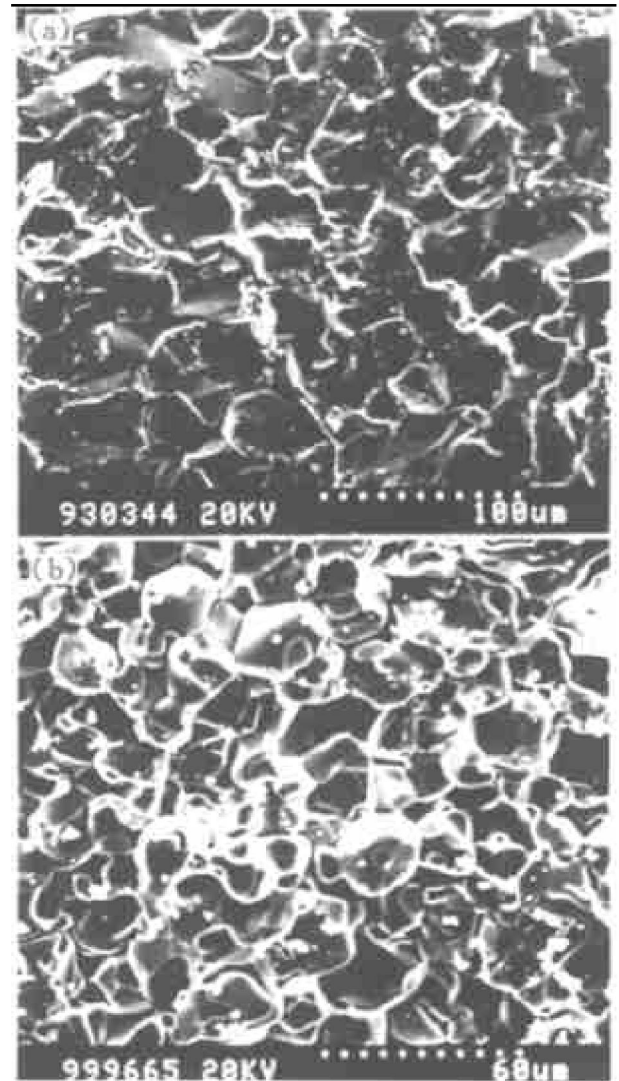


图4 SHS产物AlN陶瓷的SEM显微分析

Fig. 4 SEM micrographs of SHS products
AlN ceramics

(a) $-w(\text{AlN}) = 20\%$; (b) $-w(\text{AlN}) = 50\%$

时体积膨胀(约膨胀25%),当转化率随氮气压力升高而增高时,体积膨胀的效应就越大,从而使产物的致密度相应提高;另一方面,如图6所示,随着氮气压力升高,产物的收缩率增高,这表明随着氮气压力升高,气相等静压作用随之加强,从而使产物的致密度提高。

2.3 毛坯初始孔隙率的影响

在前面工作基础上,研究毛坯相对密度的影响。原料为:50%Al + 50%AlN。毛坯相对密度分别为:0.56, 0.59, 0.63。SHS反应压力为100 MPa。随毛坯相对密度 ρ_0 的升高,毛坯的孔隙率相应降低,从而影响氮气渗透,降低反应转化率,见图7(1)。但产物的致密度并不随毛坯相对密度的增高而单调增加,而是在

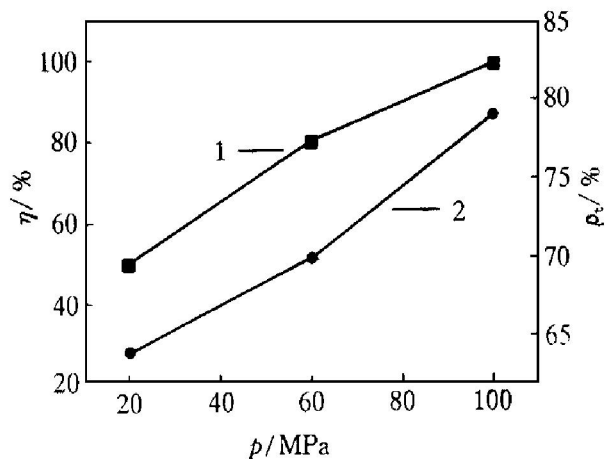


图5 氮气压力对转化率及产物的相对密度的影响

Fig. 5 Effect of nitrogen pressure on degree of conversion η (1) and relative density of products ρ_t (2)

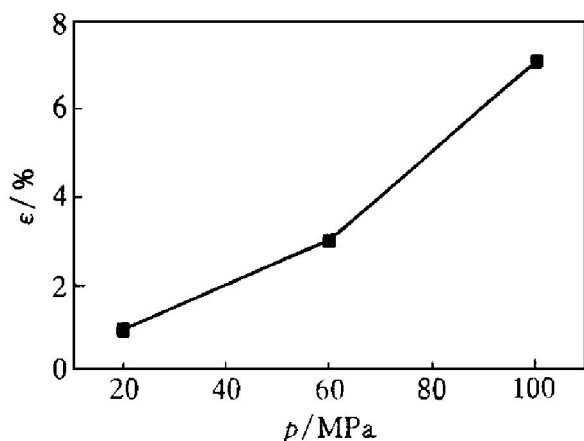


图6 氮气压力对产物收缩率的影响

Fig. 6 Effect of nitrogen pressure p on product's shrink ϵ

$\rho_0 = 0.59$ 处出现一个峰值, 如图 7(2) 所示。这是由于: 一方面, 如果不考虑其他因素, 产物的致密度应随着毛坯相对密度的增高而增加; 另一方面, 如图 8 所示, 随着毛坯相对密度的增高, 产物收缩率下降, 同时由于转化率降低, 反应的体积膨胀效应相应减弱, 从而使产物致密度下降。在正反两方面因素的作用下, 在 $\rho_0 = 0.59$ 处出现峰值。

3 结论

(1) 稀释剂含量低于 40% 时, 由于熔融 Al 的团聚, 氮气渗透困难, 反应不完全, 且产物

分层; 稀释剂含量超过 60% 时, 自蔓延反应不

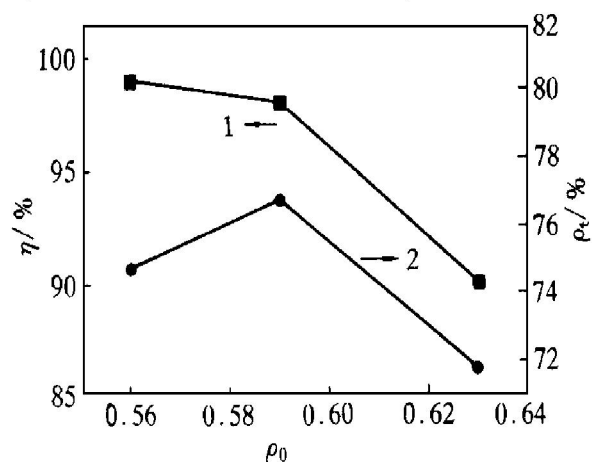


图7 毛坯相对转化率及产物相对密度的影响

Fig. 7 Effect of relative density ρ_0 on degree of conversion η (1) and relative density ρ_t (2) of products

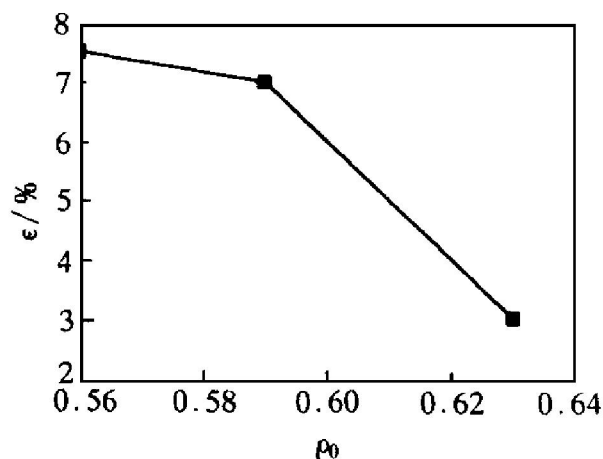


图8 毛坯相对密度对产物收缩率的影响

Fig. 8 Effect of relative density ρ_0 on degree of shrink ϵ

能进行。适量的稀释剂(50%)可获得转化率高和相对致密的 AlN 陶瓷。

(2) 随着氮气压力的增加, 反应的转化率提高, 反应的体积膨胀效应及气相等静压作用增强, 从而使合成的 AlN 陶瓷致密度提高。

(3) 过大或过小的毛坯相对密度都不利于产物致密度的提高, 需选择合适的毛坯相对密度。

(4) 采用自蔓延高温合成工艺, 获得氮化完全、致密度接近 80% 的 AlN 陶瓷。

REFERENCES

- 1 Liang Guangchuan(梁广川), Liang Jinsheng(梁金

- 升) and Lin Shunwang(林舜旺). Journal of Hebei University of Technology (河北工业大学学报), 1998, 27(1): 94~ 99.
- 2 Du Shuai(杜 帅), Gao Longqiao(高陇桥) *et al.* Journal of the Chinese Ceramic Society(硅酸盐学报), 1998, 26(4): 496~ 502.
- 3 Zhuo Heping(周和平), Liu Yaowu(刘耀武) and Wu Yin(吴 音). Journal of the Chinese Ceramic Society (硅酸盐学报), 1998, 26(4): 517~ 522.
- 4 Zhang Qiaoxin(章桥新) and Wang Yufu(王玉伏). The Chinese Journal of Nonferrous Metals (中国有色金属学报), 1998, 8(suppl. 1): 177~ 179.
- 5 Schuster J C. Rev Chem Miner, 1987, 24: 676~ 686.
- 6 Weimer A W, Cochran G A, Eisman G A *et al.* J Am Ceram Soc, 1994, 77(1): 3~ 18.
- 7 Jiang Guojian(江国健), Zhuang Hanrui(庄汉锐) and Li Wenlan(李文兰). Journal of Inorganic Materials(无机材料学报), 1998, 13(1): 105~ 108.
- 8 Chen Kexin(陈克新), PhD Dissertation, University of Science and Technology Beijing(北京科技大学), 1997: 30~ 68.

Self-propagating high-temperature synthesis of AlN ceramic

Zheng Yongting, Wang Huabin, Han Jiecai, Du Shanyi, He Xiaodong

Center for Composite Materials

Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, P. R. China

Abstract: Full conversion AlN ceramics with approximately 80% relative density were fabricated by self-propagating high-temperature synthesis (SHS) of Al particles in high pressure nitrogen. The effects of initial factors such as the content of diluent, nitrogen pressure and the porosity of compacts on the conversion and relative density of products were discussed in detail. Full conversion and relative density of AlN ceramics were synthesized by addition of appropriate diluents. At the lower level of the diluent in the sample, nitrogen gas is difficult to infiltrate due to aggregation of molten Al, Al cannot completely converse into AlN. As the content of the diluents is up to 60%, self-propagating high-temperature synthesis reaction cannot be self-sustained. With increasing of the pressure of nitrogen, the conversion of product increases and the relative density of the ceramics is improved. The low or high relative density of the sample is not benefit to improve the relative density of the ceramics.

Key words: AlN ceramics; self-propagating high-temperature synthesis; densification

(编辑 张曾荣)