

2000-2-211

AlN/Y₂O₃ 陶瓷燃烧合成研究*

郑永挺 韩杰才 杜善义

(哈尔滨工业大学复合材料研究所, 哈尔滨 150001)

摘要 采用燃烧合成工艺, 在超高压氮气下, 制备了具有较高致密度的 AlN/Y₂O₃ 陶瓷。研究表明, Al-N₂-Y₂O₃ 的自蔓延高温合成 (SHS) 过程为: 660 ℃ Al 熔化, 1000 ℃ Al 剧烈挥发并与 N₂ 迅速反应形成 AlN, 放出大量热, 当反应温度升至 1720 ℃ 时, Y₂O₃ 与 Al₂O₃ 形成共晶液相 Al₅Y₃O₁₂, 发生液相烧结。高温液相烧结使产物的致密度显著提高, 但由于其阻碍 N₂ 向反应前沿的渗透, 产物中残余 Al 含量增加。随着 Y₂O₃ 含量的增加, 液相烧结作用增强, 产物致密度显著提高, 抗弯强度及断裂韧性提高。Al-N₂-Y₂O₃ 体系的 SHS 致密化主要发生在燃烧波蔓延方向, 具有明显的方向性。

关键词 AlN 陶瓷, 燃烧合成, Y₂O₃, gas HIP

中图分类号 TB39, TF046.4

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2000)02-0207-05

氧化铝, 氧化钇, TQ174.758

RESEARCH ON THE REACTION SYNTHESIS OF AlN-BASED CERAMICS WITH THE ADDITION OF Y₂O₃

TF12

ZHENG Yongting, HAN Jiecai, DU Shanyi

Center for Composite Materials, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001

Correspondent: ZHENG Yongting, Tel: (0451)6414517

Manuscript received 1999-08-09, in revised form 1999-11-11

ABSTRACT Compact AlN/Y₂O₃ ceramic was fabricated by combustion synthesis of Al particles in the ultra-high pressure nitrogen (1000 MPa). The SHS reaction procedure of the Al-N₂-Y₂O₃ system is as follows: Al melts at 660 ℃, volatilizes strongly at 1000 ℃ and rapidly reacts with N₂ to form AlN, meanwhile a great deal of reaction heat is released out; When the temperature is up to 1760 ℃, eutectic melt Al₅Y₃O₁₂ form from Y₂O₃ and Al₂O₃, then liquid sintering occurs. Liquid sintering at high temperature decreased the porosity of reaction zone and greatly improved relative density of products. However, high relative density made reaction ratio decrease and residual Al content increase in the products, because it was more difficult for N₂ to penetrate to the reaction zone. With increasing of Y₂O₃ content in the original powder system, porosity of the products decreases, content of Al in the products increases, and the bending strength and fracture toughness are improved. In Al-N₂-Y₂O₃ system, SHS-densification mainly occurs along the combustion front.

KEY WORDS AlN ceramic, combustion synthesis, Y₂O₃, gas HIP

AlN 陶瓷属纤锌矿六方晶系, 具有高的热导率、优良的电绝缘性能、低的热膨胀系数、耐腐蚀、耐磨损, 是优良的电路基板材料和电子封装材料, 并可作为高温、腐蚀等苛刻条件下的结构材料^[1]。AlN 陶瓷较难烧结, 需要较高的烧结温度, 为获得较高的致密度, 一般加入助烧剂, 如 Y₂O₃, CaO, CaF₂ 等^[2-4]。由于传统工艺需要长时间的高温烧结, 生产周期长、能耗高, 成本一般较高, 在一定程度上影响了 AlN 陶瓷的推广及应用。而采用一种新的工艺—燃烧合成工艺

制备 AlN 陶瓷, 有可能在这些方面得到较大的改善。

燃烧合成, 又称自蔓延高温合成 (简称 SHS), 具有反应温度高、反应迅速、不需要外界提供能源等优点, 是一种经济、高效的无机难熔材料的合成方法^[5]。目前, 国内外 AlN 燃烧合成的研究, 主要集中在 AlN 粉末合成方面^[6-8], AlN 陶瓷致密材料的燃烧合成研究较少^[9]。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 陶瓷致密材料, 不仅有利于制造形状复杂的 AlN 陶瓷零件, 而且可以降低陶瓷的制造、加工成本, 具有很好的应用前景。

本文采用 SHS 工艺, 在超高压氮气下 (100 MPa), 以 Y₂O₃ 为助烧剂, 制备了 AlN 陶瓷 (Al+N₂→AlN), 并研究了 Y₂O₃ 对 Al-N₂ 体系 SHS 过程、组织及性能的影响。

* 收到初稿日期: 1999-08-09, 收到修改稿日期: 1999-11-11

作者简介: 郑永挺, 男, 1972 年生, 博士生

初步分析了其致密化机理

1 实验方法

本文实验采用原料为: Al 粉, 活性 Al>98%, 粒度 24 μm; 氮气纯度大于 99%; AlN 粉末由 SHS 工艺合成, 氮含量大于 32%; Y₂O₃ 纯度大于 99.9%. 原料成分 (质量分数, % 为): Al 50, AlN 50, 加入 Y₂O₃ 助烧剂分别为 0, 2.5% 和 5%. 记为 AY0, AY1 和 AY2). 反应式为: $Al + (1/2)N_2 \rightarrow AlN$. 反应时的氮气压力为 100 MPa. 原料根据工艺要求按不同的配比混合后, 在 100 °C 真空条件下干燥 12 h, 然后机械球磨 24 h. 球料比为 3 : 1. 球磨后的原料粉进行气相冷等静压, 制成圆柱型毛坯, 尺寸为直径 50 mm×70 mm, 密实度为 56%(孔隙率为 44%). AlN 陶瓷合成在 SHS 超高压反应器中进行, 图 1 为超高压 SHS 反应器装料示意图. 燃烧温度的测量采用 0.1 mm 的钨铼热电偶. X 射线衍射 (XRD) 定量分析产物的相组成. 产物密度由 Archimedes 法计算而得. 用 SEM 对产物微观组织进行了观察. HRA 法测产物的硬度. 三点弯曲法测量产物的抗弯强度. 试样尺寸为 3 mm×4 mm×36 mm. 三点弯曲法测量产物的断裂韧性. 试样尺寸为 2 mm×4 mm×30 mm, 开口 2 mm. 对 AY0, AY1 和 AY2 样品进行差热分析 (DTA 的 DSC 模式), 温度范围为 25—1400 °C, 升温速率为 40 °C /min.

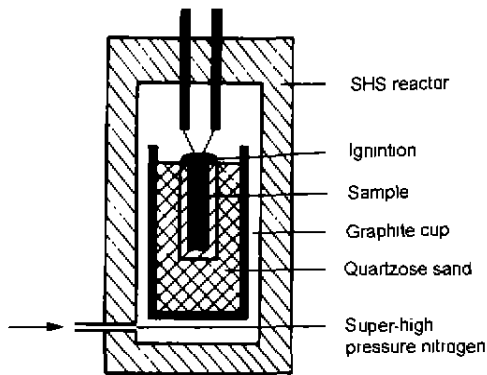


图 1 超高压 SHS 反应器装料示意图

Fig.1 Sketch map of reactor for ultra-high pressure SHS

2 实验结果与讨论

2.1 Y₂O₃ 对燃烧产物组成的影响

图 2 给出了 AY0, AY1 和 AY2 燃烧产物的 X 射线衍射分析结果. 对于不加入 Y₂O₃ 的 AY0, Al 完全转化, 产物为纯 AlN. 而对于加入 Y₂O₃ 的 AY1 和 AY2, 产物由 AlN, Al₅Y₃O₁₂ 和 Al 组成, 可见反应进行得不充分, 有剩余 Al 的存在, 而且随 Y₂O₃ 含量的增高, 产物中的剩余 Al 含量增加, 反应转化率下降. 同时 Al₅Y₃O₁₂ 相的存在表明, Y₂O₃ 在高温下与杂质 Al₂O₃ 反应形成 Al₅Y₃O₁₂. 杂质 Al₂O₃ 可能是在原料球磨过程中由 AlN 表面氧化引

入的.

2.2 氮气压力对 SHS 产物的影响

对于气-固体体系 SHS 反应, 氮气的渗透是一个重要的过程. 作为渗透驱动力的氮气压力对 SHS 过程具有重要的影响. 本文对 AY0 在 20—100 MPa 范围内研究了氮气压力的影响. 如图 3 所示, 随着氮气压力的升高, 反应的转化率显著提高, 这主要是由于高的气体压力改善了氮气在毛坯中的渗透. 从中也可看出, 在氮气压力较低时, 转化率较小, 要想获得高转化率的 AlN 陶瓷, 高的氮气压力是必须的. 当 P_{N₂}=100 MPa 时, 转化率接近 100%. 同时如图 3 所示, 氮气压力对 SHS 产物的致密度也有显著的影响, 随着压力的升高, 产物致密度增高. 本文认为, 致密度的提高有两方面的因素: 一方面, 由于 Al 转化为 AlN 时体积膨胀 (根据计算, 体积膨胀约 25%), 当转化率随氮气压力的升高而增高时, 体积膨胀的效应就会越大, 从而使产物的致密度相应提高. 另一方面, 随着氮气压力的升高, 气相压力的作用随之加强, 从而使产物的致密度提高.

2.3 Y₂O₃ 对 Al-N₂ 体系 SHS 反应过程的影响

图 4 为 Al-N₂ 体系 (AY0) 的差热分析 (DTA) 曲线,

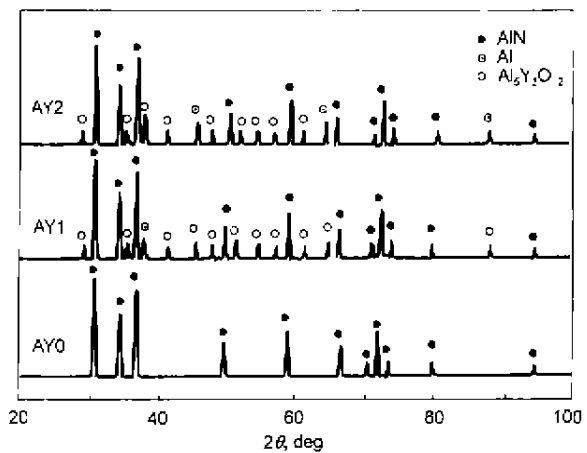


图 2 SHS 产物的 X 射线衍射

Fig.2 X-ray diffraction patterns of the SHS products

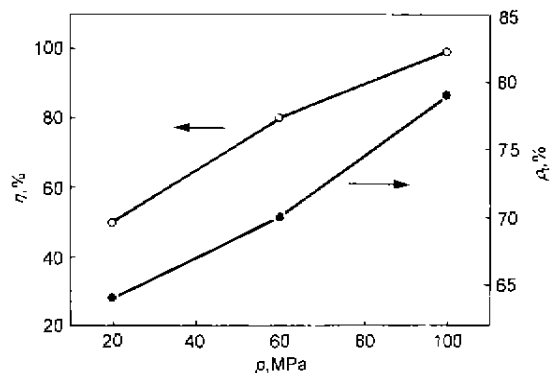


图 3 氮气压力对转化率及产物的相对密度的影响

Fig.3 Effect of nitrogen pressure on conversion degree η (a) and relative density of products ρ, (b)

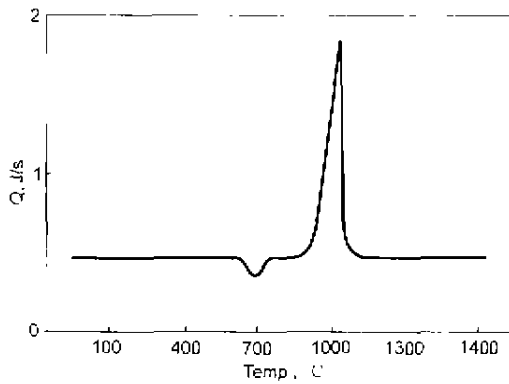


图4 Al-N₂ 体系 DSC 曲线
Fig.4 DSC curve of the Al-N₂ system

AY1 和 AY2 体系的 DSC 分析曲线基本相同, 这里没有列出。AY1 和 AY2 的 DTA 产物经 XRD 分析为 AlN 和 Y₂O₃, 这表明, 在上述温度范围内, Y₂O₃ 基本不参与化学反应, 可见在 660 °C 处出现的吸热峰为 Al 的熔化峰, 温度升至 1000 °C 时出现一强烈的放热峰, 表明此时 Al 与 N₂ 发生剧烈反应, 产物经 XRD 分析为 AlN。由于氮在液态 Al 中扩散系数、溶解度很小^[9], 难以用溶解沉淀、扩散机制来解释在较短时间内 Al 与 N₂ 剧烈反应形成 AlN。由于 Al 在高温下具有较高的蒸汽压, 反应更可能以气相机制进行^[10]。图 5 为 Al 的蒸汽压随温度变化的曲线, 热力学数据来自文献 [11]

$$\ln p_{\text{Al}}^0 = -17101/T + 6855 \quad (T: 298 - 933.6 \text{ K})$$

$$\ln p_{\text{Al}}^0 = -16078/T - 5754 \quad (T: 933.6 - 2793 \text{ K})$$

其中, T 为温度, K; p_{Al}^0 为常压 (0.1 MPa) 下 Al 的饱和蒸汽压, Pa。温度较低时, 如图 5 所示, Al 的蒸汽压很低; 当温度升至约 1000 °C 时, 蒸汽压迅速升高至数百帕, 这将使反应速度迅速提高, 从而形成强烈的放热峰。由上述分析, Al-N₂ 的反应过程为: 660 °C 时 Al 融化, 温度升至 1000 °C 时, Al 剧烈挥发, Al 蒸汽与 N₂ 反应形成 AlN, 同时释放出大量的反应热。

图 6 中给出了 AY0, AY1, AY2 的燃烧温度曲线, 分别记为 a, b, c。由曲线 a 可见, 对于不加入 Y₂O₃ 的 Al-N₂ 体系, 在反应区温度急剧升高并达到峰值 2250 °C。当燃烧波过后, 反应温度仍维持在较高水平, 并略有回升, 表明体系存在着“后烧”现象。燃烧波阵面中未完全反应的 Al 在后烧阶段继续反应。由曲线 b 和 c 可见, Y₂O₃ 的加入使“后烧”过程明显减弱, 并且 Y₂O₃ 的含量越高, “后烧”进行得越不充分, 从而使产物中的剩余 Al 的含量增加, 这与前面的 XRD 分析结果是一致的。

AY1 和 AY2 的燃烧温度分别为 2120 和 2010 °C, 均高于 Y₂O₃ 与 Al₂O₃ 形成共晶液相 Al₅Y₃O₁₂ 温度

(1760 °C)。结合前面的 XRD 分析可知, 在 AY1, AY2 的 SHS 过程中, 当反应温度达到 1760 °C 时, Y₂O₃ 与 Al₂O₃ 形成共晶液相 Al₅Y₃O₁₂, 发生液相烧结。液相烧结有利于产物致密度的提高, 但同时使 SHS 反应区的孔隙率下降, N₂ 难于向反应前沿渗透, 使燃烧温度下降, “后烧”过程不能充分进行。

由此可见, Y₂O₃ 对 Al-N₂ 体系 SHS 的影响主要通过高温下液相烧结作用实现。随 Y₂O₃ 含量的提高, 液相烧结作用增强, 将引起两方面的效应: 一方面, 使产物致密度提高; 另一方面使 SHS 反应区的孔隙率下降, “后烧”过程减弱, 反应转化率下降, 产物中剩余 Al 的含量增加, 如图 7 所示。

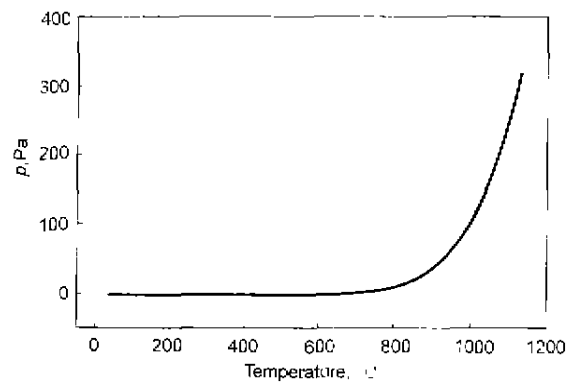


图5 常压下温度对 Al 蒸汽压的影响
Fig.5 Effect of temperature on the pressure of Al vapour

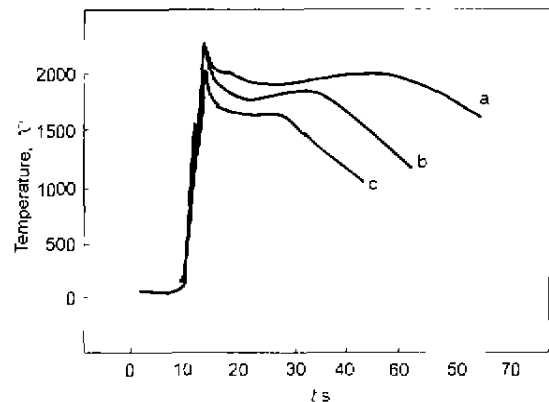


图6 Y₂O₃ 含量对燃烧温度曲线的影响
Fig.6 Curves of combustion temperature for different contents (mass fraction, %) of Y₂O₃
Curve a: AY0 Curve b: AY1 Curve c: AY2

2.4 Y₂O₃-AlN 陶瓷 SHS 致密化机理分析

Y₂O₃ 对 AlN 陶瓷的 SHS 致密化过程有着重要的影响。由上述分析可知, 在 SHS 过程中, 当反应温度升至 1760 °C 时, Y₂O₃ 与 Al₂O₃ 形成共晶液相 Al₅Y₃O₁₂, 发生液相烧结。随着原料中 Y₂O₃ 含量的增加, 液相烧结作用

增强, SHS 反应产物的致密度显著提高, 如图 7 所示. 但与传统烧结工艺不同, Y_2O_3 -AlN 陶瓷的 SHS 致密化具有明显的方向性, 主要发生在轴向, 如图 8 所示. 对于原料中加入 Y_2O_3 的 AY1 和 AY2, 其轴向收缩率远大于径向收缩率, 前者分别为后者的 4—6 倍. 这表明, Y_2O_3 -AlN 陶瓷的 SHS 致密化并不是简单的液相烧结过程, 而与 SHS 过程密切相关.

在 AlN 陶瓷的 SHS 过程中, 导致产物致密化的因素包括: (1) 体积膨胀效应, Al 氮化为 AlN 时体积约膨胀 25%; (2) 高温烧结作用; (3) 气相压力作用. 考虑到体积膨胀效应及高温烧结没有明显的方向取向, 可以认为 SHS 致密化的方向性是由气相压力作用引起的. 图 9 为 Al-N₂ 体

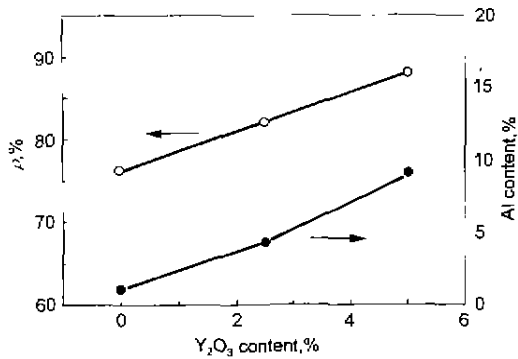


图 7 Y_2O_3 含量对产物的相对密度及自由 Al 含量的影响

Fig.7 Effect of Y_2O_3 content on relative density (ρ) and Al content of the products

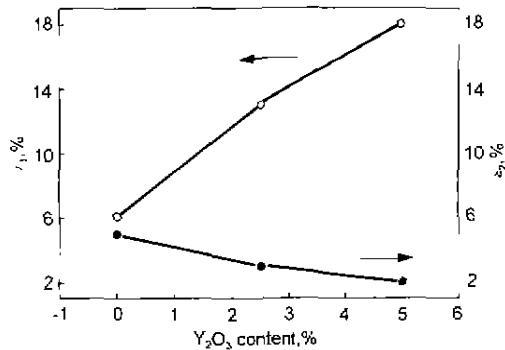


图 8 Y_2O_3 含量对产物收缩率的影响

Fig.8 Effect of Y_2O_3 content on shrink rate of axial (ϵ_1) and radial (ϵ_2) directions

系 SHS 反应的示意图, 燃烧波阵面以速度 v 向原料区蔓延. 由于原料区的孔隙率要远大于反应区, 产物区, 因而氮气的渗透是迎着燃烧波, 从原料区向反应前沿渗透的, 如图 9 所示. 在原料区坯料的孔隙率高达 44%, 气相压力作用是实现困难的. 但在 SHS 波阵面的反应区, 随着反应的进行, 在体积膨胀效应、高温烧结的共同作用下, 坯料的孔隙率将显著地下降, 使氮气向反应前沿渗透的阻力增大. 根据 Newton 第三定律, 气体渗透阻力的反作用力就成为对坯料的气相压力. 随氮气渗透阻力的增大, 气相压力作用相应增强, 从而使坯料孔隙率进一步下降, 渗透阻力增大, 气相压力进一步增大. 可以看出, 这是一个循环促进的过程. 当孔隙率减少至开气孔闭合时, 氮气渗透停止, 反应终止. 未完全反应的 Al 残留在产物中; 同时, 在 100 MPa 的高压氮气下, 实现气相等静压作用. 由于氮气渗透, 气相压力作用主要发生在燃烧波蔓延的方向 (即轴向), 从而使 SHS 致密化具有明显的方向性, 如图 8 所示.

对于 AY0, 产物的孔隙率较大, 气相压力作用较弱, 致密化的方向性不明显, 其致密度提高的主要机制为体积膨胀效应和高温烧结作用. 而对于 AY1 和 AY2, 随 Y_2O_3 含量的增加, 液相烧结作用增强, 反应区孔隙率显著下降, 气相压力作用增强, 使产物致密度得到显著地提高, 并使其致密化具有方向性.

2.5 Y_2O_3 含量对燃烧产物性能的影响

表 1 中给出了 SHS 产物的性能数据, 从中可以看出, Y_2O_3 含量对产物性能有着重要的影响. 随着 Y_2O_3 含量的

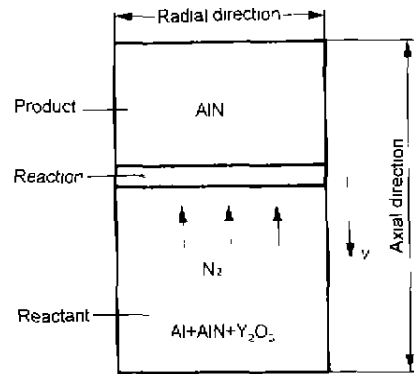


图 9 SHS 反应器示意图

Fig.9 Schematic of SHS reaction

表 1 SHS-AlN 陶瓷的性能

Table 1 Property of SHS-AlN ceramics

Number	Content of Y_2O_3 , mass fraction, %	Density g/cm^3	Relative density %	Hardness (HRA)	Bending strength MPa	Fracture toughness $K_{IC}, MPa \cdot m^{-1/2}$
AY0	0	2.45	75	72	110	2.1
AY1	2.5	2.60	82	66	155	3.2
AY2	5.0	2.70	88	64	170	4.1

增加,产物的相对密度增大。伴随着产物孔隙率的降低、塑性相 Al 含量的增高(见图 2),抗弯强度及断裂韧性得到改善。而随着产物中 Al 含量的增高,产物的硬度下降。与传统烧结工艺相比^[4,6],燃烧合成工艺制备的 AlN 陶瓷孔隙率较高、性能有待于进一步提高。

图 10 为 SHS 产物断口的 SEM 像,由图可见,AY0,

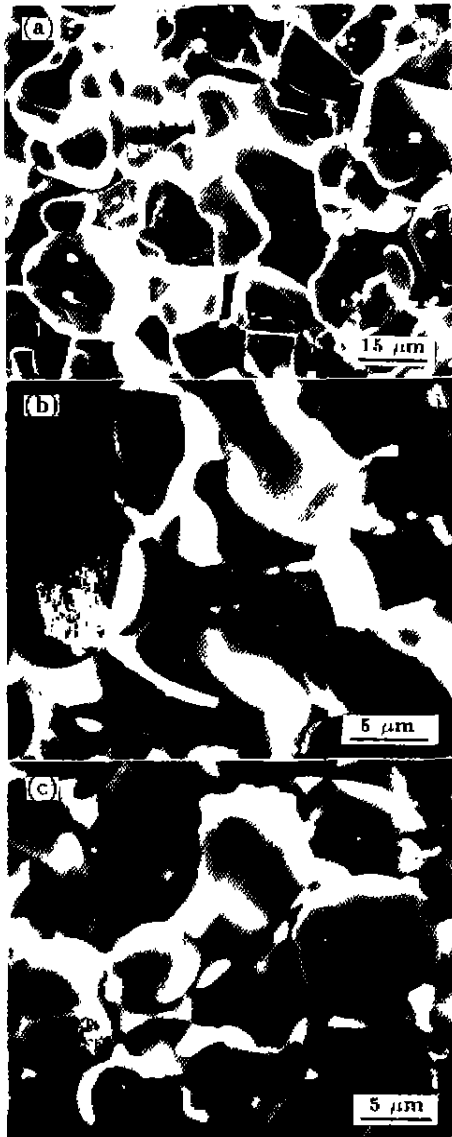


图 10 SHS 产物 AlN 陶瓷的 SEM 显微分析

Fig.10 SEM micrographs of SHS prepared AlN ceramics with different Y₂O₃ contents

(a) AY0 (b) AY1 (c) AY2

AY1 和 AY2 的断口形貌均表现为沿晶断裂, AlN 颗粒呈球状或等轴状。能谱分析结合 X 射线衍射分析,可判断 Al₅Y₃O₁₂ 分布在 AlN 的晶界上,如图 10b 和 c 所示,晶界上的白色相为 Al₅Y₃O₁₂。

3 结论

(1) Al-N₂-Y₂O₃ 体系的 SHS 过程为: 660 °C 时 Al 熔化, 1000 °C 时 Al 剧烈挥发, Al 蒸汽与 N₂ 迅速反应形成 AlN, 并放出大量热, 当反应温度升至 1720 °C 时, Y₂O₃ 与 Al₂O₃ 形成共晶液相 Al₅Y₃O₁₂, 发生液相烧结。

(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 陶瓷的致密度提高。

(3) 高温液相烧结使产物相对密度显著提高, 但使 SHS 反应区孔隙率下降, 导致 N₂ 向反应前沿渗透变得困难, 使反应转化率下降, 产物中自由 Al 含量增加。

(4) Al-N₂-Y₂O₃ 体系的 SHS 致密化主要发生在燃烧波蔓延方向, 具有明显的方向性。

(5) 随着 Y₂O₃ 含量的增加, 产物孔隙率降低, 抗弯强度及断裂韧性提高。

参考文献

- [1] Laurel M. *Am Cera Bull.* 1990; 19(11): 1801
- [2] Baik Y, Drew R A L. *Key Eng.* 1996; 122-124: 553
- [3] Liu Y C, Zhou H P, Wu Y. *J Mater Sci Lett.* 1999; 189: 703
- [4] Zhou H P, Zhou J S. *J Inorg Mater.* 1995; (10): 439
(周和平, 周均松. 无机材料学报. 1995; (10): 439)
- [5] Metzhanov A G. *Particulate Materials and Processes: Advances in Powder Metallurgy & Particulate Materials*, Vol.6. Princeton, NJ, 1992: 341
- [6] Zhou H P, Liu Y C, Wu Y. *J Chin Cera Soc.* 1998; 18: 517
- [7] Jang G J, Zhuang H R, Li W L. *J Inorg Mater.* 1998; 13: 105
(江国健, 庄汉锐, 李文兰. 无机材料学报. 1998; 13: 105)
- [8] Li Y Q, Qiu T, Xu J. *Mater Res Bull.* 1997; 32: 1173
- [9] Costantino M, Firpo J. *Mater Res.* 1991; 6: 2397
- [10] Chen K X. *Ph D Dissertation*, Beijing University of Science and Technology, 1997: 30
(陈克新. 北京科技大学博士论文. 1997: 30)
- [11] Куликов И С. Термодинамика Карбидов и Нитридов. Челябинск: Металлургия, 1988: 288