

22 775-779

原位自反应合成 AlN 粉体 *

金海波 陈克新 周和平 汪雨荻 邹宗树 王文忠

(清华大学新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室, 北京 100084) (东北大学材料与冶金学院, 沈阳 110006)

摘要 探讨了利用原位自反应技术合成 AlN 粉体的可行性。通过化学成分分析、X 射线衍射及扫描电镜等检测手段对氮化产物进行表征, 并对氮化反应热力学及合成条件对氮化反应的影响进行了分析。实验结果表明, AlN 粉体原位自生法可降低合成温度, 简化合成工艺, 所合成的 AlN 粉体具有纯度高、氧含量低, 以及经粉化处理后粒度较均匀、细小等特点。

关键词 铝合金, AlN, 原位自反应, 氮化

中图分类号 TQ 133

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2000)07-0775-05

氮化铝粉体

TF123.34
TQ133.1

SYNTHESIS OF ALUMINUM NITRIDE POWDER BY IN SITU REACTION

JIN Haibo, CHEN Kerin, ZHOU Heping, WANG Yudi

The State Key Laboratory of New Ceramic and Fine Processing, Tsinghua University, Beijing 100084

ZOU Zongshu, WANG Wenzhong

School of Materials and Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110006

Correspondent: JIN Haibo, Tel: (010)62772548, Fax: (010)62772549, E-mail: Haibojn@mail.east.net.cn

Manuscript received 1999-11-19, in revised form 2000-03-27

ABSTRACT Aluminum nitride powder was synthesized by *in situ* reaction. The character of AlN powder is determined by means of chemical analysis, XRD, SEM, granularity analysis etc. The results show that this technology has unique advantages compared with conventional synthesis methods, which have two major difficulties including higher cost and higher oxygen content. The effects of synthesized temperature and additives in raw alloys on the reaction are discussed.

KEY WORDS aluminum alloys, AlN, *in situ* reaction, nitridation

AlN 具有高热导率、低介电系数、高电阻率及与 Si 相匹配的热膨胀系数, 可以用作新一代电子基板以及封装材料^[1]。AlN 原料粉体的粒度和纯度对 AlN 基板的性能起决定性作用, 尤其是氧含量的高低对其热导率的影响极大。为了得到高热导、高致密度的 AlN 基板, 要求 AlN 原料粉体的粒度尽可能均匀细小, 纯度(质量分数)在 95% 以上, 氧含量(质量分数)低于 1%。AlN 粉体制备工艺以及粉体质量已经成为 AlN 陶瓷商品化的重要环节。

虽然目前 AlN 粉体的制备方法有许多种^[2], 但工业上较为成熟的有两种: (1) 金属 Al 直接氮化法。工艺较简单, 转化率高, 耗能低, 但是由于氮化反应放热强烈, 反应过程难以控制, 产品质量不稳定, 制得的 AlN 粉末往往有自烧结现象。而且在反应过程中, 由于金属 Al 表

面形成一层紧密的 AlN 薄膜, 阻碍了进一步的反应, 需长时间才能反应完全。(2) 氧化物高温碳热还原法。具有原料方便、设备简单、反应易控制且能制得质量较高的粉体等特点, 但是一次装料方法不连续, 存在生产周期长、能耗大、效率低、工艺繁琐、成本高等缺点。其它制备方法如等离子体化学合成法、气相反应法等都因其局限性, 只限于实验室阶段。

本文首次将原位自生技术(又称 Al 合金直接氮化)应用于 AlN 粉体的合成。合成的粉体的纯度(质量分数)为 97.2%, 氧含量(质量分数)为 0.16%, 粉化处理后的粉体粒度为 2—5 μm。

1 实验方法

选用纯 Al(99.999%)、纯 Mg(99.999%) 和 Si 含量为 26%(质量分数)的 Al-Si 作为中间合金, 以配制 Al-Mg-Si 三元合金, 合金在氮气和熔剂保护下进行熔炼。铸锭长为 60 mm, 宽为 40 mm, 高为 30 mm, 合金成分按

* 收到初稿日期: 1999-11-19, 收到修改稿日期: 2000-03-27

作者简介: 金海波, 男, 1972 年生, 博士后

需要进行配制。

将盛有 Al 合金母体的刚玉坩埚置于反应室内, 密闭后进行 5 次抽真空再充气操作, 高纯氮气流经高效脱氧剂深度脱氧后进入反应室, 气源中的最终氧分压达到 10^{-3} Pa. 气体保持微弱流动状态, 流量为 10 mL/min.

本实验采用成分 (质量分数 (%), 下同) 为 Al-9.0Mg-2.0Si 的合金, 在 1273 K 恒温氮化. 对氮化产物分别进行化学成分分析, 用 X 射线衍射 (XRD, $\text{CuK}\alpha$) 进行相分析, 用扫描电镜 (SEM, H-800, Hitachi Ltd, Japan) 观察合成产物的微观形貌.

2 实验结果

将 Al-9.0Mg-2.0Si 合金在 1273 K 恒温氮化 10 h, 在反应室内壁附着大量的黄色粉末, 经 X 射线衍射分析证明为 Mg_3N_2 . 对坩埚中的氮化产物进行 X 射线衍射分析, 证实均为 AlN 相. 未发现其它杂质相 (图 1), 表明氮化反应进行得十分完全.

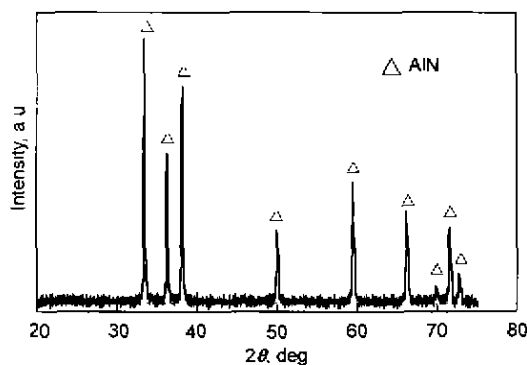


图 1 Al-9.0Mg-2.0Si 合金在 1273 K 恒温氮化 10 h 氮化产物的 X 射线衍射分析结果

Fig.1 X-ray diffraction pattern of nitridation product at 1273 K for 10 h of Al-9.0Mg-2.0Si alloy

化学成分分析结果 (质量分数, %) 如下: Al 64.08, N 33.21, Si 1.32, O 0.16, Mg 0.30, Fe 0.01, Mn 0.01, Ca 0.001, Ag 0.0001. 可见所合成的 AlN 粉体中氮含量高达 33.21%, 而氧含量仅为 0.16%.

将氮化产物进行破碎, 再以酒精为介质球磨 24 h, 最后进行粒度分析. 图 2 给出了球磨后的 AlN 粉体的粒度分布曲线. 从图可知, 90% 的 AlN 粉体颗粒粒度小于 $5 \mu\text{m}$, 且 60% 的 AlN 粉体颗粒粒度小于 $2 \mu\text{m}$.

3 讨论

3.1 氮化反应热力学分析

氮化反应过程中, 体系中的反应物、产物以及可能进行的反应主要包括

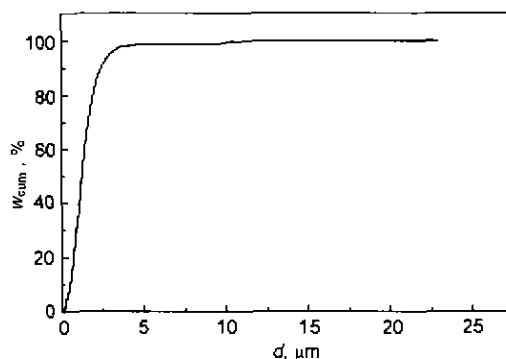
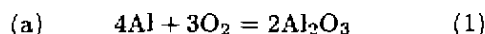
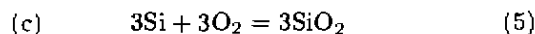
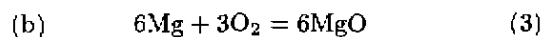


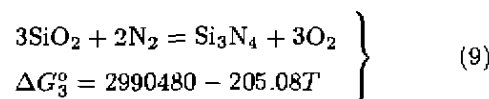
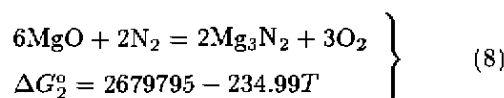
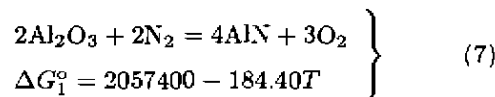
图 2 AlN 颗粒直径分布与累计质量分数的关系

Fig.2 Cumulative mass fraction (w_{cum}) vs equivalent spherical diameter (d) of AlN powder milled for 24 h



其中, Al 和 Mg 可为液态、溶解态或气态, Si 可为固态、溶解态或气态.

由上述 (a), (b), (c) 三组反应可以得到以下三个平衡方程式及标准 Gibbs 自由能数据



根据式 (7—9) 三组反应计算出 Al, Mg 和 Si 在 1273 K 时 O_2 的平衡分压分别为: 1.2×10^{-20} , $2.8 \cdot 10^{-28}$ 和 2.2×10^{-19} (单位均为 Pa), 并可以得到整个体系中氧分压 $\ln p_{\text{O}_2}$ 与温度 T 之间的关系曲线 (见图 3).

从图 3 可以看出, Al, Si 和 Mg 三种元素形成其相应的氮化物所需的氧分压阈值 (即最高值) 由低到高的顺序为: Mg_3N_2 , AlN, Si_3N_4 . 并且随着温度升高, 各元素的氮化反应的氧分压阈值亦升高, 对氮化反应有利.

在氮化温度下, 在 Al-Mg-Si 三元合金中, Mg 的蒸气压最高. 例如在 1273 K 时, 三种元素的平衡蒸气压

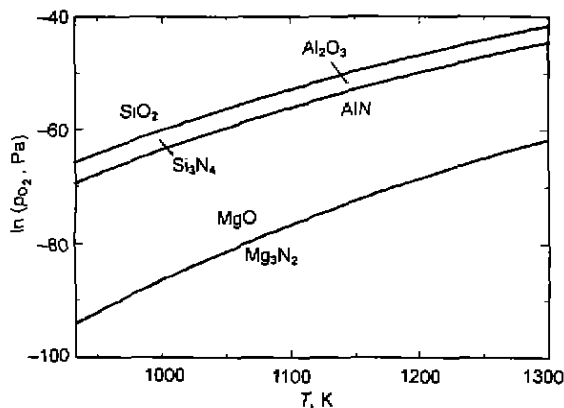


图 3 Al-Mg-Si-N-O 系 $\ln p_{O_2}$ 与温度 T 的关系曲线

Fig.3 Relation curves of $\ln p_{O_2}$ vs T of Al-Mg-Si-N-O system

比约为: $p_{Mg} : p_{Al} : p_{Si} = 10^6 : 1 : 10^{-3}$ [3], 液态单质 Mg 的蒸气压与温度的关系式 [4] 为

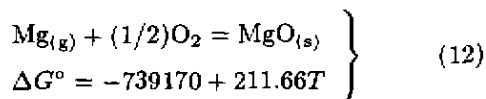
$$\lg p_{Mg}^* = -6.1818 \times 10^3/T + 6.990 \quad (10)$$

式中, p_{Mg}^* 为纯 Mg 的蒸气压. 在合金系中, Mg 的蒸气压为

$$p_{Mg} = p_{Mg}^* \cdot a_{Mg} \quad (11)$$

式中, a_{Mg} 为 Mg 的活度.

在氮化反应过程中, 由于氮化反应温度较高, 因此合金中的 Mg 会大量挥发出来形成 Mg 蒸气, 与气氛中的氧发生如下反应



设 Mg 的活度系数为 0.1 [3], 综合式 (10—12) 可得

$$\ln p_{O_2} = 38.365 - 146409.62/T - 2 \ln x_{Mg} \quad (13)$$

由式 (13) 可以看出, 随着合金中 Mg 含量的增加, 体系中的平衡氧分压降低. 然而就是在该实验条件下, 合金进行氧化反应时, 发现在对反应室内壁上存在大量的黄色物质, 坩埚壁上也同样存在黄色物质. 对这些黄色附着物进行的 X 射线衍射分析表明其为 Mg_3N_2 . 根据这种现象可以断定, 在氮化反应过程中, 合金本身具有一种很强的脱氧能力, 使气氛中实际氧分压降低到生成 Mg_3N_2 的氧分压阈值以下. 由于生成 AlN 的氧分压阈值高于生成 Mg_3N_2 的氧分压阈值, 因此可知气氛中实际氧分压低于生成 AlN 的氧分压阈值, 完全可以发生氮化反应生成 AlN.

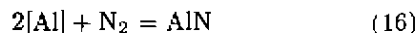
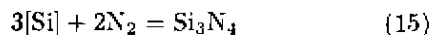
当 Al-10Mg-4.0Si(质量分数 (%), 下同) 合金在 1273 K 进行氮化时, 可以根据式 (10—13) 计算出氮化

体系中的平衡氧分压 $p_{O_2} = (2.94 \times 10^{-30})$ Pa, 该值远低于生成 AlN 的氧分压阈值 $((1.2 \times 10^{-20})$ Pa). 因此可以断定, 在氮化反应过程中可以生成 AlN. 反应初期, 由于气氛中的氧分压较高, 而且氮化反应的温度较高, 所以 Mg 的消耗较大, 再加上氮化过程中气体处于微弱流动状态, 这些因素都将导致气氛中的 Mg 含量不断减少. 实验中观察到的在反应室内壁及坩埚周围的黄色 Mg_3N_2 附着物, 主要是由于反应初期合金中的 Mg 大量挥发, 并与气氛中的氮发生反应生成大量的 Mg_3N_2 , 沉积于反应室内形成的. 由图 3 可以看出, 如果在氮化气氛中的氧分压超过生成 Mg_3N_2 的氧分压阈值, 则会发生反应

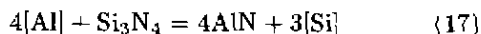


而生成 MgO, 使系统中的氧分压持续维持在 (2.8×10^{-28}) Pa, 从而阻止了反应 (7) 向生成 Al_2O_3 的方向进行, 即阻止了 Al 被氧化生成 Al_2O_3 . 由此说明沉积的 Mg_3N_2 在反应中期与后期均起到持续脱氧的作用.

当进入本体氮化阶段时, 可将整个氮化体系近似视为由 Al, Si 和 N 三个组元组成, 可能发生的主要化学反应如下



将式 (15, 16) 合并, 可得到的总反应式为



体系中 Al 和 Si 的活度可用 Medima 模型结合一些热力学基本关系式进行计算 [5].

由总反应式 (17), 再根据质量作用定律, 可以得到以下关系式

$$\ln \eta^\circ = -17.683 + 70315.131/T \quad (933-1685 \text{ K}) \quad (18)$$

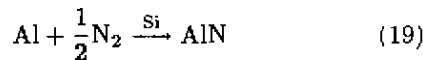
式中, $\eta^\circ = a_{Si}^3/a_{Al}^4$, η° 可以作为总反应式 (17) 的平衡判据. 若一个实际反应的 $\eta < \eta^\circ$, 则反应式 (17) 向生成 AlN 的方向进行, 反之则生成 Si_3N_4 .

当氮化温度为 1273 K 时, 由式 (18) 可计算出 $\eta^\circ = 2.0 \times 10^{16}$. 当 Al-10Mg-4.0Si 合金进行氮化时, 实际的 $\eta = 7.6 \times 10^{-5}$, 可见 $\eta \ll \eta^\circ$. 所以反应式 (17) 可以向生成 AlN 的方向进行. 但随着氮化反应的不断进行, 合金熔体中的 Al 将不断被消耗, Si 的相对含量不断增加. 由 Al-Si 二元合金相图可知, 1273 K 时 Si 在 Al 液中的最大溶解度 (质量分数) 约为 45%, 相应 $\eta = 0.866 \ll \eta^\circ$, 说明此时反应 (17) 仍然向生成 AlN 的方向进行.

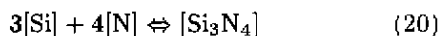
3.2 掺杂元素对氮化反应的影响

合金中的 Mg 元素在氮化反应初期大量挥发, 与气氛中的氧或氮发生反应, 所生成的 Mg_3N_2 沉积在反应室的内壁上, 并在后续的氮化反应阶段起到持续脱氧作用; 当进入本体氮化阶段时, Mg 在母合金溶液中的含量已极少^[6], 对合金的本体氮化反应基本不产生影响.

在本体氮化阶段, Al 和 N 发生反应, 其表现反应为



热力学分析及 X 射线衍射分析结果表明, 上述反应不是一步完成的. 由于 Al 溶液中有掺杂元素 Si 的存在, 上述反应实际由以下两个基本反应构成



式中的 Si 实际上起到催化剂的作用. 催化剂 Si 以反应中间产物 Si_3N_4 的形式担负起 Al 液中氮的传递作用, 表现上也相当于 Si 增大了 Al 熔体中氮的活度. 由于 Si 元素和 Al 熔体同处于一相, 所以 Si 元素的催化作用属于单相催化.

图 4 为当原始合金中的 Mg 含量为 9.0% 时, Si 的初始含量对氮化速率的影响. 从图可以看出, 当原始合金中 Si 含量为 0.5% 时, 合金的氮化速率很低; 随着原始合金中 Si 含量的不断增加, 氮化反应速率不断增大.

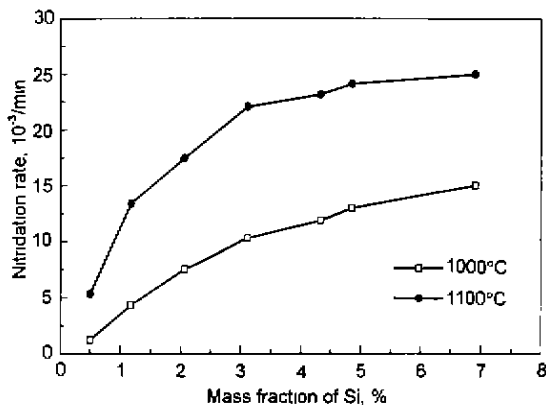


图 4 Al-Mg-Si 合金直接氮化速率与 Si 初始含量之间的关系

Fig.4 Relation of nitridation rate and Si initial content for direct nitridation of Al-Mg-Si alloys (9.0Mg)

图 5 为 Al-9.0Mg-0.5Si 合金在 1273 K 恒温氮化 10 h 所得到的氮化产物的 X 射线衍射结果. 从图可以明显看出氮化产物中有未氮化的残余金属 Al 相存在, 从而证实 Si 元素在氮化反应过程中确实起到催化作用.

3.3 合成温度对合成 AlN 粉体的影响

Al 合金直接氮化反应属于熔体与气相反应, 气相向

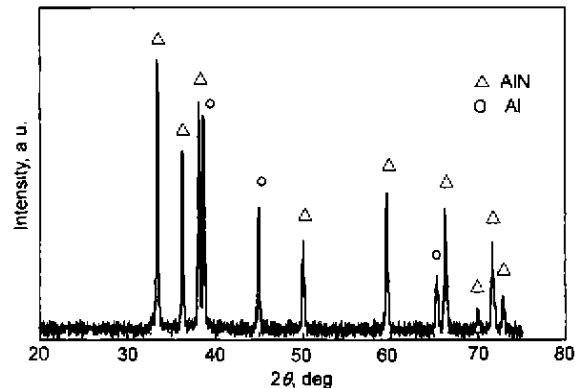


图 5 Al-9.0Mg-0.5Si 合金在 1273 K 恒温氮化 10 h 氮化产物的 X 射线衍射结果

Fig.5 X-ray diffraction pattern of nitridation product for Al-9.0Mg-0.5Si alloy at 1273 K for 10 h

Al 合金熔体中的扩散传质是实现这种类型反应的关键. 在 Al 合金直接氮化反应过程中, 氮在 Al 合金熔体中的饱和溶解度和最大扩散速率与氮分压和温度之间的关系式^[6]分别为

$$[N] = m\sqrt{p_{N_2}} \exp\left(-\frac{\Delta H}{2RT}\right) \quad (22)$$

$$v_{N,\max} = n\sqrt{p_{N_2}} \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (23)$$

式中, $[N]$ 为氮在 Al 合金熔体中的饱和溶解度 (质量分数, %), $v_{N,\max}$ 为氮原子在金属熔体中的最大扩散速率 (mol/s), m 和 n 为常数, ΔH 为反应的热效应 (kJ/mol), p_{N_2} 为氮分压 (Pa), Q 为扩散激活能 (kJ/mol), R 为气体常数 (J/(mol·K)), T 为温度 (K).

由式 (16, 17) 可以看出, 温度 T 和氮分压 p_{N_2} 都对氮原子的饱和溶解度和最大扩散速率有较大的影响. 即升高温度, 增加 N_2 分压, 均使氮的传质速率增加, 有利于 AlN 的生成.

图 6 给出了不同合成温度下所得氮化产物的 SEM 照片. 从图可以明显看出, 氮化产物中的 AlN 颗粒粒度和形貌与合成温度有一定的关系. 随着合成温度的升高, AlN 颗粒粒度有增大的趋势, 且颗粒的形貌也发生了变化. 在较低温度 (如 1273 和 1373 K) 下所得到的氮化产物是由许多相互独立发育的球形小颗粒组成, 颗粒之间呈软聚集状态 (如图 6a, b); 而在 1473 和 1573 K 下所得到的氮化产物中, AlN 颗粒的形貌发生了较大的变化 (如图 6c, d), AlN 颗粒不但有球状的, 而且还有棒状、块状聚集, 呈现硬聚集特征. 由此可见, 随着氮化温度的升高, AlN 颗粒粒度增大, 颗粒之间的聚集状态也由软聚集向硬聚集转变, 产物的疏松度降低, 不易粉化.

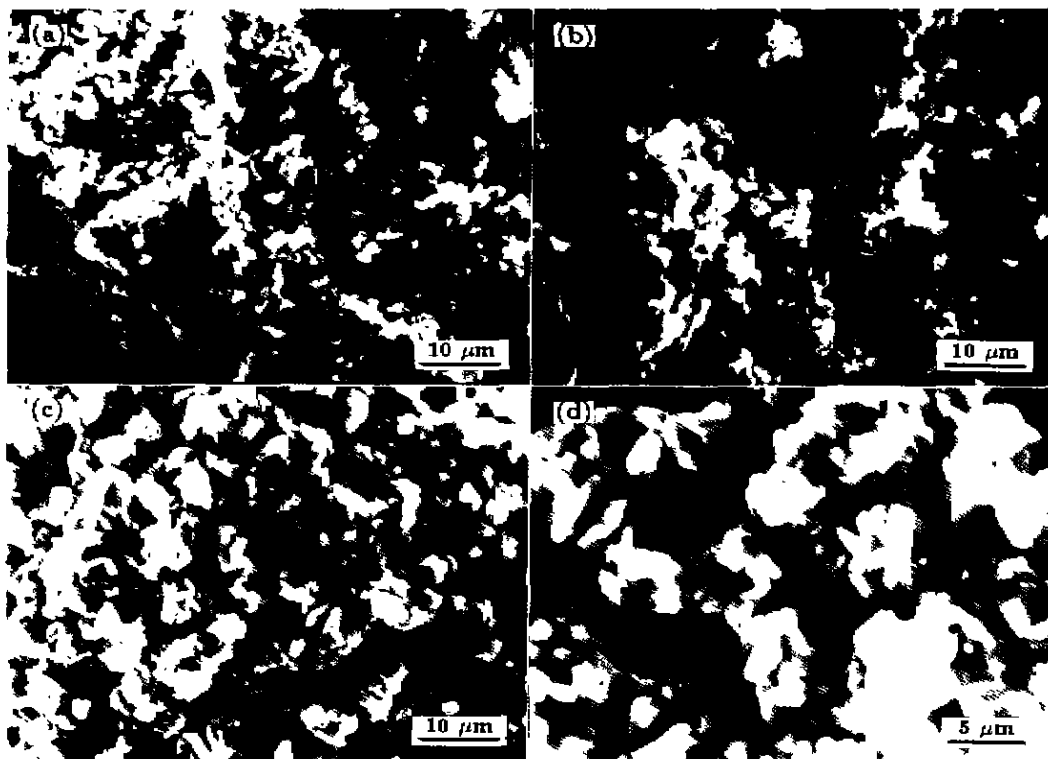


图 6 不同温度下氮化产物的 SEM 形貌像

Fig. 6 SEM photographs of nitridation products at different temperatures

(a) 1273 K (b) 1373 K (c) 1473 K (d) 1573 K

4 结论

以 Al 合金块体为原料, 利用反应自生成技术可以合成出高性能的 AlN 粉体. 实验表明, 合成温度过高, 会导致氮化产物内部颗粒尺寸、形貌和聚集状态的变化. 原始合金中的掺杂元素 Mg 主要起到持续脱氧作用, 而 Si 元素在氮化反应过程中, 实质上是起到单相催化的作用. 随着原始合金中 Si 含量的不断增加, 氮化反应速率增大.

参考文献

- [1] Slack G A, Tranzili R A, Pohl R O, Vandersande J W. *J Phys Chem Solids*, 1957; 48: 641
- [2] Sheppard L M. *Am Ceram Soc Bull*, 1990, 69: 1801
- [3] Lou V L K, Mitchell T E, Heuer A H. *J Am Ceram Soc*, 1985, 68: 49
- [4] Juneja J M, Iyengar G N K, Abraham K P. *J Chem Thermodyn*, 1980, 18: 1025
- [5] Ding X Y, Wang W Z. *Acta Metall Sin*, 1994; 30: B444 (丁学勇, 王文忠. *金属学报*, 1994; 30: B444)
- [6] Jin H B. *Master Thesis*, Northeastern University, Shenyang, 1999 (金海波. 东北大学硕士学位论文. 沈阳, 1999)