

氮气压力对自蔓延燃烧法合成 AN 的影响

崔珊 王芬 任秀峰

(陕西科技大学材料科学与工程学院,西安 710021)

文摘 以铝粉、 NH_4F 为原料,Nb为添加剂,在 N_2 压力小于0.5MPa条件下,用高温SHS成功地合成了AN粉体。研究了添加剂和 N_2 压力对燃烧合成的影响,运用TG/DSC考察了粉末原料的氮化过程,采用XRD、SEM对粉体的物相、显微形貌进行观察表征。研究表明,当 $\text{Al}/\text{NH}_4\text{F}=4$,在添加剂Nb的作用下,合成的AN粉体颗粒分布均匀、氧含量低且具有良好结晶形态;在反应前、中期,合适 N_2 压力有助于提高粉体的转化率。

关键词 氮气压,SHS,AN,Nb掺杂

Influence of Nitrogen Pressure on AN Synthesized by SHS Method

Cui Shan Wang Fen Ren Xiufeng

(Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an 710021)

Abstract Aluminum nitride (AN) powders were prepared by a self-propagating high-temperature synthesis (SHS) process. Aluminum and NH_4F powders were used as start powders and Nb as additives, ignited in a nitrogen atmosphere under N_2 pressure of 0.5 MPa. The influences of additives and nitrogen pressure on combustion synthesis were discussed. The nitriding process of powder mixtures, the phase composition and morphology of products were characterized by TG/DSC, X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscope (SEM), respectively. The results show that the as-prepared AN particles were well-crystallized with uniform particle size distribution and low oxygen content under the action of Nb as additive and $\text{Al}/\text{NH}_4\text{F}=4$; In the prophase and in the middle of the reaction the rate of Al conversion increased with nitrogen pressure increasing.

Key words Nitrogen pressure, SHS, AN, Nb additives

1 前言

AN具有高击穿场强、高热导率、高电阻率、高化学和热稳定性等优异性能,被广泛作为电子器件、高温高功率器件、集成电路等领域的封装隔离介质材料^[1~4]。另外,AN属于直接带隙半导体(禁带宽度6.2 eV),是重要的蓝光、紫外发光材料,其优良的压电性、高的声表面波传播速度、较高的机电耦合系数,被作为GHz级声表面波器件的优选材料^[5~6]。近年来,AN与发光材料形成的固溶体作为缓冲层外延为其光电特性的应用提供了更为广阔的发展前景^[7]。但是,由于AN是一种共价化合物,自扩散系数小,烧结温度很高(1800以上),限制了它的广泛应用^[8~9]。因此,采用一种合成低成本的方法制备高烧结活性、高纯度的AN粉体就成了问题的关

键^[10~12],SHS^[13~15]具有工艺过程简单、能耗低、生产效率高、产品纯度高且烧结活性高等优点,被广泛用来制备高烧结活性氮化物粉体。本文采用SHS制备AN粉体;采用SEM和XRD对所制备的粉体物相及微观形貌进行表征,着重研究了 N_2 压力对燃烧合成的影响。

2 实验

2.1 AN粉体的制备

以Al粉[纯度99.1%(质量分数,下同),粒度74 μm ,上海山浦化工有限公司]为反应物, NH_4F (纯度96%,西安化学试剂厂),Nb粉(纯度96%,西安化学试剂厂)为添加剂。将粉料按表1配料后放入玛瑙研钵中研磨30min,再将混合均匀的粉料经真空干燥后在10MPa压力下,以单向式油压机压制成

收稿日期:2008-06-02

作者简介:崔珊,1983年出生,硕士研究生,主要从事AN高温复合材料的研究

圆柱状预制体。将预制体放入氧化铝瓷舟中,装入气氛炉,先抽真空,使真空度到 0.1 MPa,再充入 N_2 气,保持 N_2 压力 $p = 0.5$ MPa,流量为 2.5 L/h,以 20 / min 的速率升至 1 000 ,随后自然冷却到室温,即可得到 AN 粉体。

表 1 原料配比

Tab 1 Compositions of tested materials

试样	质量分数 / %		
	Al	NH_4F	Nb
B ₁	80	20	0
B ₂	60	20	0
B ₃	50	20	0
B ₁ N ₁	80	19	1
B ₁ N ₂	80	18	2
B ₁ N ₃	80	17	3

2.2 测试与表征

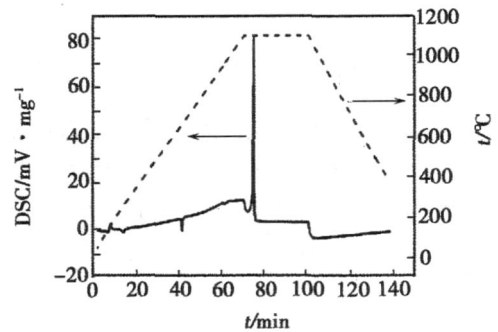
采用日本理学 D/max2200pc 型 X 射线衍射仪 (XRD) 进行物相组成分析, Oxford VEGA - TS5136XM 型扫描电镜观察粉体颗粒的形貌, NETZSCH STA 409 PC/PG 型热重分析仪对燃烧合成过程进行分析。

3 结果与讨论

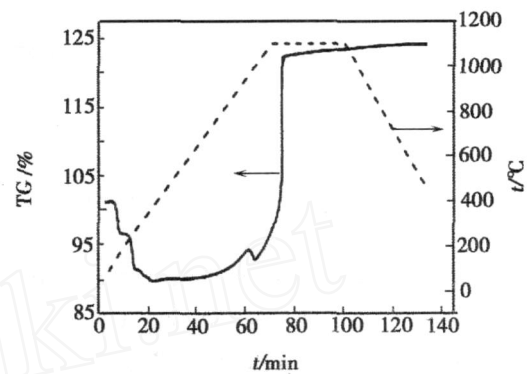
3.1 AlN 粉体的燃烧合成

图 1 为 Al- N_2 体系的 TG/DSC 分析结果。以 B₁ 配方配料, Nb 为添加剂, 在 N_2 气氛中以 15 / min 的速率升至 1 100 。由图 1(a) 可以看出, 在 255.9 有一较大的 NH_4F 分解的吸热峰, 且伴随有 10% 的失重, 说明在 NH_4F 分解的同时, 有新物质生成。与纯 Al 粉的 DSC 曲线类似, 对应 Al 粉的熔化, 在 665 有个吸热峰。此时 N_2 与 Al 液或 Al 粉开始发生反应, 少量的 Al 粉转化为 AN, 与图 1(b) 在 665 以后, 质量开始增加相吻合。当温度升至 1 100 时, 出现一个强烈的放热峰, 产物经 XRD 分析为 AN, 说明此时 Al 与 N_2 发生剧烈反应, 生成 AN。此后延长保温时间, 对体系质量无任何影响, 表明氮化反应已进行完全。由于 N_2 供应不充足 (N_2 气氛保护)、热量损失大 (反应物少) 等条件导致体系增重 23.4%, 小于理论值 41.3% [图 1(b)]。 N_2 在液态 Al 中扩散系数和溶解度很小^[16], 很难用溶解沉淀、扩散机制解释在 5 min 内 Al 与 N_2 剧烈反应形成 AN。通过热力学数据^[17] 计算得知, Al 的蒸气压随温度的增加成指数形式迅速提高, 当温度升至 1 000 时, 蒸气压升至 10.4 MPa, 已可使反应以气相进行。因此, 从理论上讲, 当加热到 1 000 , 足以使产物完全转化为 AN 粉体。由上可知 Al- N_2 体系反应过程为: 首先 NH_4F 分解,

降低体系的热量, 避免在 665 左右铝粉熔融结块。随着温度升高, Al 饱和蒸气压迅速增大, 当温度升至 1 000 时, 剧烈挥发的 Al 蒸气与 N_2 反应形成 AN。



(a) DSC



(b) TG

图 1 Al- N_2 体系的 TG/DSC 热分析曲线

Fig 1 TG/DSC curves of Al- N_2 system

3.2 合成产物的微观形貌和物相分析

依据气相生长晶体 (包括晶须) 规律^[18], 颗粒的微观形貌与 Al 的过饱和蒸气压密切相关, 当过饱和度和度较低时, 易形成晶须; 过饱和度较高时则在气相中均质成核, 形成粉体; 中等过饱和度则倾向于形成树枝状与小圆粒状晶体。SHS 合成粉体, 是利用反应体系自身放出的热量, 燃烧波蔓延的速度极快, 一般在几秒中内即可完成, 很容易造成温度和铝蒸气的波动, 因此形成不规则的产物。

图 2 是 NH_4F 和 Al 在低 N_2 压力条件下, SHS 合成产物的微观形貌。可以看出, 燃烧合成产物聚集形态有球形颗粒, 树枝状晶须、晶棒、晶片。图 3 是 Al 和 NH_4F 、Nb 在低 N_2 压力条件下, SHS 合成产物的微观形貌。可以看出, 粉体的聚集形态有六边形的晶片、球形颗粒和少量的晶须、晶棒。与图 2 相比, 图 3 中晶须含量明显低于前者, 这是 NH_4F 自身含有或者反应生成一定量的 H_2O , 而水蒸汽对 AN 含氧量的增大有很大促进作用。反应体系中的杂质氧为晶须以 V-L-S 方式生长提供了媒质, 晶须生长所需要的能量大大降低, 因此粉体中的晶须比较多。而添加

剂 Nb能降低体系中的氧含量,因此有利于降低晶须含量。燃烧波蔓延速度之快,造成温度梯度大,Al的饱和蒸气压波动大,因此,很难得到微观形貌均一的粉体。

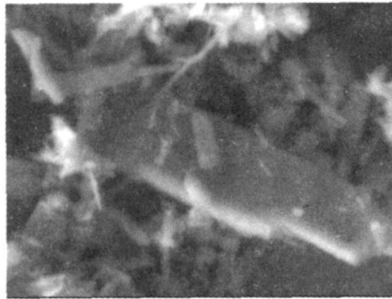


图 2 仅含 NH_4F 添加剂 SHS 产物 AN 粉体的微观形貌
Fig 2 MicroMorphology of SHS products of AN powders with NH_4F powder doping

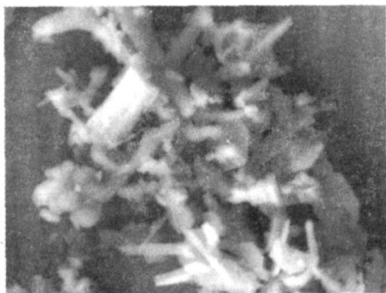


图 3 含 Nb/ NH_4F 添加剂 SHS 产物 AN 粉体的微观形貌
Fig 3 Micromorphology of SHS products of AN powders with Nb/ NH_4F powder doping

NH_4F 在 SHS 合成中很重要,当 NH_4F 含量较低时,Al 熔融结块, N_2 供应不充足,影响 Al 粉氮化反应; NH_4F 含量超过一定限度时,过量 NH_4F 分解产生大量的气孔,阻碍了 Al 粉直接接触,降低了热量传递导致转化率降低。在对应的 NH_4F 含量与转化率关系曲线上出现极值点。因此控制合适的 Al/ NH_4F 配比有助于 N_2 渗透,避免 Al 粉得熔融结块,得到转化率较高的 AN 粉体。

图 4 为 Al/ NH_4F = 2.5 ~ 4 (质量比), 燃烧合成产物的 XRD 测试结果,其中 B_1 、 B_2 、 B_3 分别为 Al/ NH_4F 为 4、3、2.5 燃烧合成产物的物相组成。可以看出,三者的主晶相都是 AN,但是 B_1 中 Al_2O_3 、Al 的含量低于 B_2 、 B_3 ,这说明当 Al/ NH_4F = 4 时,氮化反应进行较彻底,且粉体中的氧含量也大大降低。

图 5 为不同添加剂燃烧合成产物的 XRD 图谱。可以看出,含添加剂 Nb 粉、 NH_4F 燃烧合成产物的 XRD 谱除 AN 的特征谱线外,未发现其他杂质相的谱线。而在相同的工艺条件下,仅含添加剂 NH_4F 燃烧合成产物的 XRD 除存在 AN 的特征峰外,还有少量的 Al_2O_3 和 Al 特征峰,这说明添加剂 Nb 粉、 NH_4F

可以使氮化反应进行彻底,降低 Al_2O_3 含量。

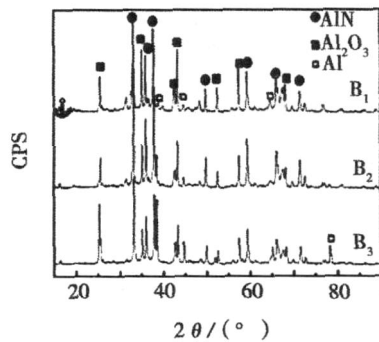


图 4 不同 Al/ NH_4F 产物的 XRD 图谱
Fig 4 XRD pattern of products with different Al/ NH_4F

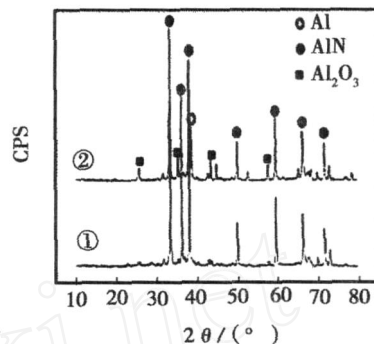


图 5 含不同添加剂产物的 XRD 图谱
Fig 5 XRD pattern of products with different additives
—Nb 和 NH_4F ; — NH_4F .

3.3 N_2 压力对燃烧过程的影响

SHS 合成 AN 的速率与 N_2 渗透,氮化反应的势垒,以及 N_2 在产物中的扩散密切相关。对反应 $\text{Al} + 1/2\text{N}_2 = \text{AN}(\text{s})$, 要使反应能够自发进行,此体系所需最小 N_2 压力如式 (1)^[19] 所示;但对于给定孔隙率,要想获得完全的转化率而不依靠 N_2 的渗透,所需 N_2 最小压力如式 (2)^[19] 所示;该体系 N_2 压力为 0 ~ 2.5 MPa,远低于式 2 所需要的压力。

$$P_{\text{N}_2} = \exp\left(\frac{2G}{RT}\right) \quad (1)$$

$$P_{\text{N}_2} = \frac{S(1-\epsilon)}{V_m} \cdot \frac{RT}{V_m} \quad (2)$$

式中, G 为吉布斯自由能, S 为化学计量比, ϵ 为孔隙率, P_{N_2} 为 N_2 压力, V_m 为金属的摩尔体积, R 为气体常数, T 为绝对温度。

在低 N_2 压力条件下, N_2 的传输、渗透在自蔓延燃烧合成过程中非常重要。反应前期 NH_4F 分解产生了大量的气孔,便于 N_2 传输、渗透,孔隙中含有供氮化反应的足量 N_2 。在反应中期,液态熔化 Al 与 N_2 反应生成 AN。随着产物层厚度增加, N_2 的传输、渗透势垒增加, Al 的转化率逐渐降低,此时提高 N_2 压力对

传输、渗透有利,但该实验体系 N_2 压力最大为 2.5 MPa,因此无法得到高纯度的 AN 粉体。反应后期,燃烧波迅速蔓延,体系温度迅速升高,液态 Al 和蒸汽压以指数形式升高^[20],在内部压力的作用下,AN 层破裂, N_2 与 Al 迅速反应生成 AN。反应后期,铝以气相机制与 N_2 发生反应, N_2 与反应体系充分接触,在产物中层渗透和扩散势垒可以忽略,反应转化率可高达 99%。分析可知,燃烧合成前、中期,可以通过提高 N_2 压力来提高产率,而后期反应以气相机制进行, N_2 压力对提高产率的影响不大,温度提高对燃烧合成有促进作用。

4 结论

通过 SHS 合成反应,在加热温度 1 000、 N_2 压力小于 0.5 MPa 的条件下,制备出颗粒粒度小、结晶形态良好的 AN 粉体。分析燃烧合成过程得知,Al 与 N_2 以气相机制进行反应,能降低氮化反应势垒和提高 Al 与 N_2 接触面积。采用 SEM、XRD 分析得知,Al/ NH_4F = 4,在添加剂 Nb 的作用下,可提高产物的转化率,降低粉体中的氧含量。 N_2 压力对燃烧合成前、中期有较大的作用。但后期,反应以气相机制进行,在很短时间内即可使氮化反应进行完全, N_2 压力与延长保温时间对提高产率影响不大。

参考文献

- 1 王超,彭超群,王日初等. AN 陶瓷基板材料的典型性能及其制备技术. 中国有色金属学报, 2007; 17(1): 1 730 ~ 1 738
- 2 秦明礼,曲选辉,林建凉等. 氮化铝陶瓷的研究和发展. 稀有金属材料与工程, 2002; 31(1): 8 ~ 12
- 3 秦明礼,杜学丽,孙伟等. 氮化铝粉末特性对氮化铝-氮化硼复合陶瓷结构和性能的影响. 硅酸盐学报, 2007; 35(3): 332 ~ 33
- 4 李吉刚,马红安,李小雷等. Al/AN 复相陶瓷超高压烧结的研究. 超硬材料工程, 2007; 19(3): 24 ~ 27
- 5 Yin W N, Stoke E J, Zanzuchi P J et al Epitaxially grown AN and its optical band gap. J. Appl Phys, 1973; 44: 292 ~ 297
- 6 Zhuang D, Edgara J H, Liua B et al Bulk AN crystal growth by direct heating of the source using microwaves. J. Cryst

Growth, 2004; 262(4): 168 ~ 174

- 7 颜国君,陈光德,邱复生等. 氮化铝薄膜的光学性能. 光子学报, 2006; 35(2): 221 ~ 223
- 8 杜学丽,秦明礼,冯培忠等. Y_2O_3 对 SPS 烧结纳米 AN 粉末的影响. 稀有金属材料与工程, 2007; 36(9): 78 ~ 81
- 9 Maria S, Morten W. Thermodynamic studies on the AN sintering powders treated with phosph-ate species. J. Am. Ceram. Soc., 2007; 90(10): 1 589 ~ 3 595
- 10 匡加才,张长瑞,周新贵等. 不同铝源对碳热还原法合成氮化铝粉末的影响. 宇航材料工艺, 2003; 33(5): 44 ~ 48
- 11 Rosenb V, Gany A. Activation of combustion synthesis of aluminum nitride powder. Journal of Materials Processing Technology, 2004; (147): 197 ~ 203
- 12 Zeng Xiofeng, Qian Duanfen, Li Weifeng Effects of additives on the microwave synthesis of AN powde. J. Am. Ceram. Soc., 2007; 2(2): 1 ~ 4
- 13 韩杰才,王华彬,杜善义. 自蔓延高温合成的理论与研究方法. 宇航材料工艺, 1997; 27(2): 20 ~ 25
- 14 Sakurai T, Yamadab O, Miyamotoa Y. Combustion synthesis of fine AN powder and it's reaction control. Materials Science and Engineering, 2006; 415(2): 40 ~ 44
- 15 Jason Shin, Do Hwan Ahn Self-propagating high-temperature synthesis of aluminum nitride under lower nitrogen pressure. J. Am. Ceram. Soc., 2000; 83(5): 1 021 ~ 1 028
- 16 郑永挺. AN 陶瓷燃烧合成. 哈尔滨工业大学博士论文, 2000
- 17 梁英教,车荫昌. 无机物热力学数据手册. 东北大学出版社, 1996
- 18 Jiang Guojian, Zhuang Hanrui, Wang Benming Morphologies and growth mechanisms of aluminum nitride whiskers by SHS method (1). Journal of Synthetic Crystals, 1999; 28(4): 382 ~ 386
- 19 Amunir Z, Bholi J. The combustion synthesis of refractory nitrides part 1-theoretical analysis. Journal of Materials Science, 1987; 22: 710 ~ 714
- 20 Mohamed Radwan, Yoshinari Miyamoto Growth of quasi-aligned AN nanofibers by nitriding combustion synthesis. J. Am. Ceram. Soc., 2007; 90(8) 2 347 ~ 2 351

(编辑 任涛)