

文章编号: 1000-324X(2008)01-0104-05

## AlN 陶瓷的高压烧结研究

李小雷<sup>1,2</sup>, 马红安<sup>1</sup>, 左桂鸿<sup>3</sup>, 郑友进<sup>1,3</sup>, 李吉刚<sup>1</sup>, 贾晓鹏<sup>1,2</sup>

(1. 吉林大学 超硬材料国家重点实验室, 长春 130012; 2. 河南理工大学, 焦作 454000; 3. 牡丹江师范学院, 牡丹江 157012)

**摘 要:** 以自蔓延高温合成的 AlN 粉体为原料, 用六面顶压机在高压 (3.1~5.0GPa) 下实现了未添加烧结助剂的 AlN 陶瓷体的烧结. 研究了烧结工艺参数对 AlN 烧结性能的影响. 用 XRD、SEM 对 AlN 高压烧结体进行了表征. 研究表明: 高压烧结能够有效降低 AlN 陶瓷的烧结温度并缩短烧结时间, 烧结体的结构致密. 在 5.0GPa/1300°C 条件下高压烧结 50min 的 AlN 陶瓷的相对密度达 94.9%. 在 5.0GPa/1700°C/125min 条件下制备的 AlN 陶瓷晶格常数比其粉体减小了约 0.09%.

**关 键 词:** AlN 陶瓷; 高压烧结; 致密化

**中图分类号:** TB321, TQ174 **文献标识码:** A

## High Pressure Sintering of AlN Ceramics

LI Xiao-Lei<sup>1,2</sup>, MA Hong-An<sup>1</sup>, ZUO Gui-Hong<sup>3</sup>, ZHENG You-Jin<sup>1,3</sup>, LI Ji-Gang<sup>2</sup>, JIA Xiao-Peng<sup>1,2</sup>

(1. National Lab of Superhard Materials, Jilin University, Changchun 130012, China; 2. Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454000, China; 3. Mudanjiang Teachers College, Mudanjiang 157012, China)

**Abstract:** High-density aluminum nitride ceramics were fabricated without sintering additives under high pressure (3.1–5.0GPa) and different temperature (1300–1800°C) in China-type cubic anvil high-pressure and high-temperature apparatus, using AlN powder produced by SHS method as starting material. The effects of sintering conditions, *i.e.* time, temperature and pressure, on sintering characteristics of AlN ceramics were studied. The sintered bodies were characterized by XRD and SEM. The results show that high pressure sintering can lower the sintering temperature and shorten the sintering time. The microstructure of the sintered bodies is homogeneous. The relative density of AlN ceramics sintered at 5.0GPa and 1300°C for 50min is 94.92%. The lattice parameters of the specimens sintered at 5.0GPa and 1700°C for 125min are decreased by about 0.09% than that of the AlN powder.

**Key words:** AlN ceramics; high pressure sintering; densification

## 1 引言

氮化铝 (AlN) 陶瓷具有高的热导率、低的介电常数、与硅相匹配的热膨胀系数、绝缘、无毒等优良的性能, 使它既可适用于功能材料 (如大功率集成电路基板和高密度封装材料), 又可适用作结构陶瓷材料, 成为现代新材料领域的研究热点之一<sup>[1,2]</sup>. 但是, AlN 属于共价键化合物, 自扩散系数小, 在常压或者热压烧结未添加烧结助剂的 AlN 粉末

往往需要高温和长时间, 且烧结体的致密度和性能不能够完全满足实际需要. AlN 陶瓷体材料的致密化烧结方法很多, 包括热压烧结、反应烧结、放电等离子烧结、采用烧结助剂的常压烧结等. 从降低成本、减少能耗等方面考虑, 在更低温度制备出高致密度的 AlN 陶瓷体材料一直是人们的希望所在. 现在普遍采用的是添加烧结助剂 (主要是稀土和碱土类金属氧化物) 的常压液相烧结方法, 其最

收稿日期: 2007-02-03, 收到修改稿日期: 2007-04-03

基金项目: 国家自然科学基金 (50572032)

作者简介: 李小雷 (1968-), 男, 博士研究生, 副教授. E-mail: lixl@hpu.edu.cn 通讯联系人: 贾晓鹏, 教授. E-mail: jiexp@jlu.edu.cn

低的烧结温度约在 1600~1650°C<sup>[3-9]</sup>.

无添加烧结助剂的 AlN 粉体在常压下能够被完全烧结, 例如 Hirano 等人在常压下 1900 °C, 8h 使得流延法成型的 AlN 粉体致密化烧结, 相对密度为 99.6%<sup>[10]</sup>. 西南交通大学卢中远等人利用两面顶压机在高压下 (5.35GPa, 1700°C, 115min) 制备了以 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为烧结助剂的 AlN 陶瓷, 相对密度达到了 99.8%<sup>[11]</sup>. 但对无添加烧结助剂的 AlN 陶瓷体材料的高压烧结, 迄今为止尚未见相关报道.

本研究以高温自蔓延法生产的 AlN 粉体为原料, 采用高压烧结技术, 实现了无添加烧结助剂的 AlN 陶瓷材料的低温烧结, 对 AlN 粉体的高压烧结性能进行了研究.

## 2 实验方法

### 2.1 原料

采用北京安泰科技股份有限公司难熔材料分公司自蔓延法生产的 AlN 粉体. 图 1 为 AlN 粉体的扫描电镜照片. 可以看出, AlN 粉体颗粒呈不规则的块状或者板状且存在团聚现象, 经激光粒度仪分析其平均粒径为 2.6μm. AlN 粉体化学组成见表 1 所示.

### 2.2 样品制备

样品的高压烧结是在国产六面顶机 (SPD6×1200) 上进行的. 该高温高压设备具有长时间高精度的温度压力稳定控制能力.

六面顶压机的压力是根据铋 (Bi)、钡 (Ba) 和铊 (Tl) 的高压相变点所建立的油压与腔体内部压

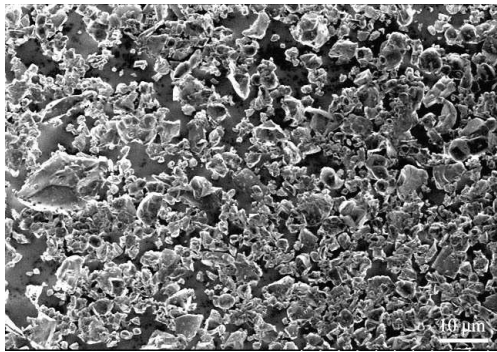


图 1 AlN 粉体 SEM 照片

Fig. 1 SEM image of the AlN powder

表 1 AlN 粉体的化学组成 (wt%)

Table 1 Chemical composition of AlN powder(wt%)

Al	N	O	C	W	Fe	Si	Particle size/μm
≥63.0	≥32.1	<1.0	<0.1	<0.1	<0.05	<0.05	2.6

力的定标曲线进行标定的. 合成温度是根据 Pt60%Rh-Pt30%Rh 热电偶测定的输入功率与温度的关系曲线进行标定的.

AlN 粉体预压成  $\phi 7.5\text{mm} \times 5.0\text{mm}$  的圆柱状坯体, 封装在洁净的钼腔中. 高压烧结腔体采用文献 [12] 的组装, 该组装能够保证烧结体不受污染和烧结温度的均匀性<sup>[12]</sup>. 实验的烧结压力为 3.1~5.0GPa, 烧结温度为 1300~1800°C, 烧结时间从 5~125min 不等.

### 2.3 性能测试

AlN 陶瓷烧结体表面颜色为灰黑色, 抛光后有金属光泽. 用阿基米德排水法测量烧结体的相对密度, SEM 观察断口形貌, 分析烧结体微观结构, XRD 确定烧结体的物相组成.

## 3 结果和讨论

### 3.1 烧结工艺

AlN 烧结采用先加压, 后升温方式, 加热方法采用电阻间热式. 烧结开始后 3min 压力升到所需要的压力 (3.1~5.0GPa), 升压速率约为 25MPa/s. 到达工艺所需压力后, 快速加热至烧结温度 (1300~1800°C), 保温时间为 (3~125min). 烧结完成后, 压力在 2min 内降至常压, 温度以 210°C/min 左右的速率降至室温. 之所以采取快速升降温度和压力的工艺方法, 一方面是高压烧结组装保温性能好, 另一方面也因为 AlN 陶瓷本身的高导热性使整个样品的温度比较均一 (烧结样品的直径也仅有 7.5mm), 不会在某一点形成导致样品开裂或局部翘曲现象.

### 3.2 AlN 粉体的烧结特性

高压烧结工艺参数 (温度、时间、压力) 对纯 AlN 材料相对密度的影响见图 2. 从图 2(a) 可以看出, 当烧结温度为 1700°C, 压力为 5.0GPa 时, 仅仅烧结了 5min, AlN 的相对密度就达到了 98.9%. 当高压烧结时间从 5min 延长到 50min 时, 相对密度增加到 99.9%, 达到了最大值. 当烧结时间延长, 超过 50min, 材料的相对密度基本保持不变, 甚至有所下降.

图 2(b) 显示了在高压烧结 AlN 陶瓷体材料时烧结压力对其致密度的影响. 烧结压力在 3.1~3.8GPa 之间, AlN 陶瓷的相对密度提高较快. 虽然致密度在 5.0GPa 时达到最大值, 但在 3.8GPa 以上, 材料的相对密度增加不是很明显. 这说明对于未掺加烧结助剂的高压烧结 AlN 陶瓷体材料, 3.8GPa 是一个较为合适的压力.

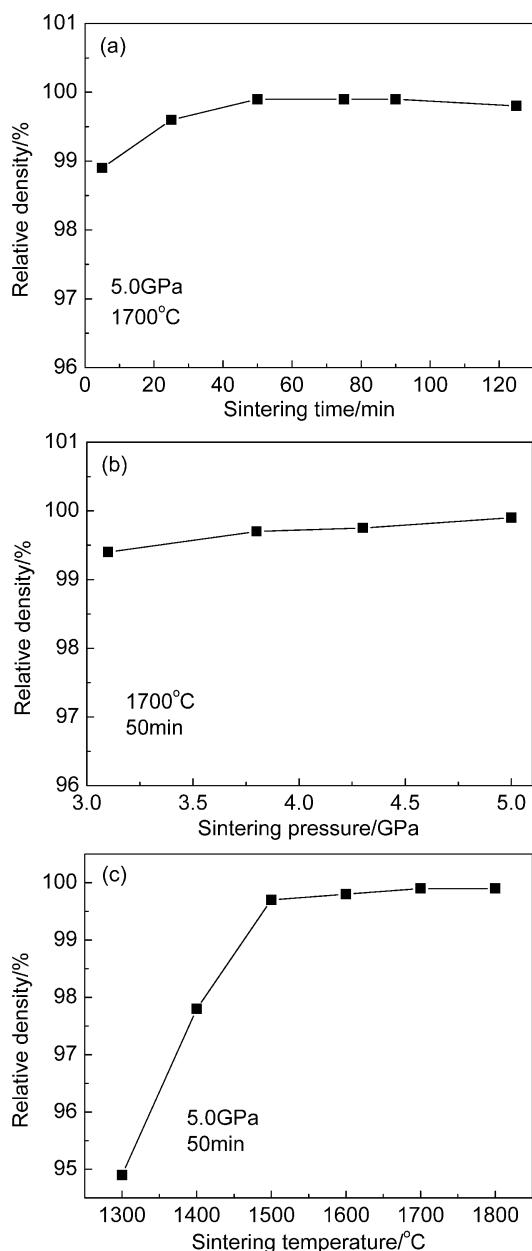


图2 烧结条件对AlN陶瓷相对密度的影响

Fig. 2 Effect of sintering conditions on the relative density of AlN ceramics

(a) Sintering time; (b) Sintering pressure; (c) Sintering temperature

从图2(c)可以看出,在5.0GPa, 50min条件下,烧结温度在1300~1500°C之间,致密度提高很快,而1500~1700°C,材料的相对密度随着温度的升高仅有缓慢的增大,1700~1800°C,烧结体的致密度保持不变.可以看出,在压力为5.0GPa,温度为1300°C情况下烧结50min,氮化铝陶瓷体的相对密度达到了94.9%.

上述研究表明,和常压烧结相同,温度和时间在AlN陶瓷体材料的高压烧结时也起着重要的作用.相对于传统烧结方法,高压烧结AlN陶瓷体材

料可以降低烧结温度,缩短烧结时间.

在常压下烧结,气孔对达到理想的致密程度有很大的障碍,坯气孔中的气压增大抵消了界面能的推动力作用,另一方面,封闭的气孔中只能由体扩散的物质填充,而体扩散要比界面扩散慢得多,且AlN自扩散系数很小,因此无压烧结AlN陶瓷很难达到致密化程度,而高压烧结是AlN陶瓷达到理想致密化的有效途径之一.一般可以把高压烧结分为两个阶段.在第一阶段,也就是烧结初期,压力的施加首先使颗粒的接触区发生塑性屈服,各类蠕变机制导致物质迁移,同时,原子或空位不可避免地发生体积扩散和晶界扩散,晶界中的位错也可能沿晶界攀移,导致晶界滑动.在热压烧结的第二阶段,上述机制仍然存在,只不过孔洞成为孤立的闭孔,位于晶界相交处.同时,并不排除在晶粒内部存在的微孔.在常压烧结条件下,应力水平不足以使材料全部屈服发生塑性流动,但在高压下,应力水平已足够使材料大部分屈服发生塑性流动<sup>[13]</sup>.

从上述分析可以看出,高压烧结之所以能够有效地促进AlN的烧结,主要是因为高压烧结与无压烧结相比,烧结驱动力除了表面能外,还有额外的压力,从外部施加高压极大地补充了驱动力,因此烧结效能高,在短时间内能够把AlN粉末烧结为致密均匀的陶瓷体材料,且可以不用或者少用烧结助剂.

### 3.3 X射线衍射分析

对AlN粉体及其陶瓷烧结体进行了XRD检测,发现1700°C烧结,不同保温时间的AlN陶瓷体的XRD图谱基本相同.图3(a)是AlN粉体的XRD图谱,图中除了AlN的主晶相外,没有发现其他物质特征峰的存在.3(b)、3(c)是在5.0GPa, 1700°C

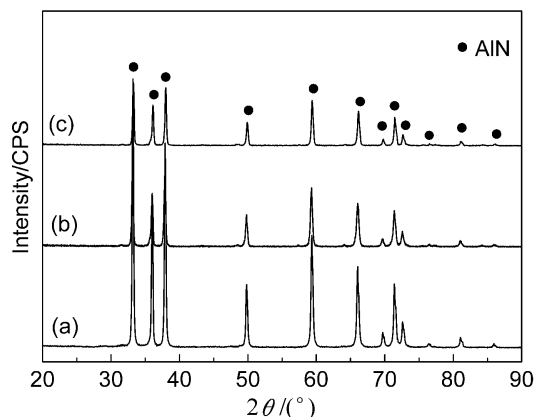


图3 AlN粉体及其陶瓷烧结体的XRD图谱

Fig. 3 XRD patterns of (a) AlN powder and AlN ceramics sintered at 1700°C and 5.0 GPa for (b) 7min and (c) 125min

条件下烧结 75 和 125min 的 AlN 烧结体的 XRD 图谱, 与粉体的相同。

依据图 3(a) 和 3(c) 中 AlN 相的特征峰值, 分别计算了 AlN 粉体和高压烧结体的晶格常数. 自蔓延方法制备的 AlN 粉体的晶格常数为:  $a=3.115$ ,  $c=4.984$ , 而经过 5.0 GPa/1700°C/75min 烧结的 AlN 的晶格常数为:  $a=3.111$ ,  $c=4.974$ . 可以看出, 经过高压烧结后, AlN 的晶格常数减小了约 0.09%. AlN 晶格常数减小的主要原因是高压的作用. 高压使得组成物质的原子之间的间距有所压缩, 外在表现为晶格常数的减小. 上述实验现象符合 Gorczyca 等和 Ueno 等对 AlN 在高压、超高压下 (0~22.9GPa) 晶格常数变化的计算结果 [14,15].

### 3.4 微观结构分析

对 1700°C, 5.0GPa 条件下分别经过 5、50、75、125min 烧结的 AlN 陶瓷体进行了 SEM 观察. 从图 4 可以看出, 高压烧结的 AlN 陶瓷体材料和无压烧结的陶瓷体微观结构有着明显的不同. 相对于常压或者热压烧结, 高压烧结的 AlN 陶瓷体结构更加致密, 均匀, 晶粒也较小. Virkar 等在常压下 1850°C 对分别添加  $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$  的 AlN 陶瓷烧结了 100min, 其烧结体的相对密度分别为 96.8% 和 99.4%, 而在 5.0GPa 下, 无添加烧结助剂的 AlN 粉体分别经过 25、50min 的烧结, 其相对密度达到了 99.6% 和 99.9%.

六面顶压机腔体内部是六个方向同时受到压力, 相对于文献 [11] 所采用的两面顶压机而言, 在六面顶压机腔体的中央部位 (样品所在位置), 其所受的压力更接近于等静水压, 也就是说应用六面顶压机进行高压烧结时样品所受到的压力更均匀, 更接近于高压下的热等静压烧结技术, 这有助于提高烧结样品微观结构的均匀性.

从图 4(a) 可以看出, 经过高压下 5min 烧结的 AlN 还含有少量的气孔, 晶界不明显, 未发现明显的其他相物质的存在. 说明烧结时间短, AlN 烧结体没有达到完全致密化, 这时的 AlN 体材料的相对密度为 98.9%. 由此推测, 在未添加烧结助剂的 AlN 烧结初期, 烧结机制主要是固相扩散.

从图 4(a)、(b)、(c) 可以看出, 随着烧结时间的延长, 断裂模式以穿晶断裂为主. 在 AlN 烧结体中发现了很少量的晶界相物质. 从表 1 的化学分析可以知道, 自蔓延高温合成的 AlN 粉体存在一些杂质, 如 AlN 表面有少量  $\text{Al}_2\text{O}_3$  存在, 这些杂质高温下和 AlN 发生反应, 由此产生少量的晶界相物质. Kim 等人对富 AlN 的 AlN- $\text{Al}_2\text{O}_3$  系统进行了研究, 发现该系统在 1700°C 及以上温度, 会产生 AlON 相组织, 包括  $\phi'$ -AlON( $\text{Al}_{22}\text{O}_{30}\text{N}_2$ ),  $20\text{H}(\text{Al}_{10}\text{N}_8\text{O}_3)$  和  $27\text{R}(\text{Al}_9\text{N}_7\text{O}_3)$  等 [16]. 晶界相的产生对无添加助剂的 AlN 的高压烧结能够起到一定的促进作用.

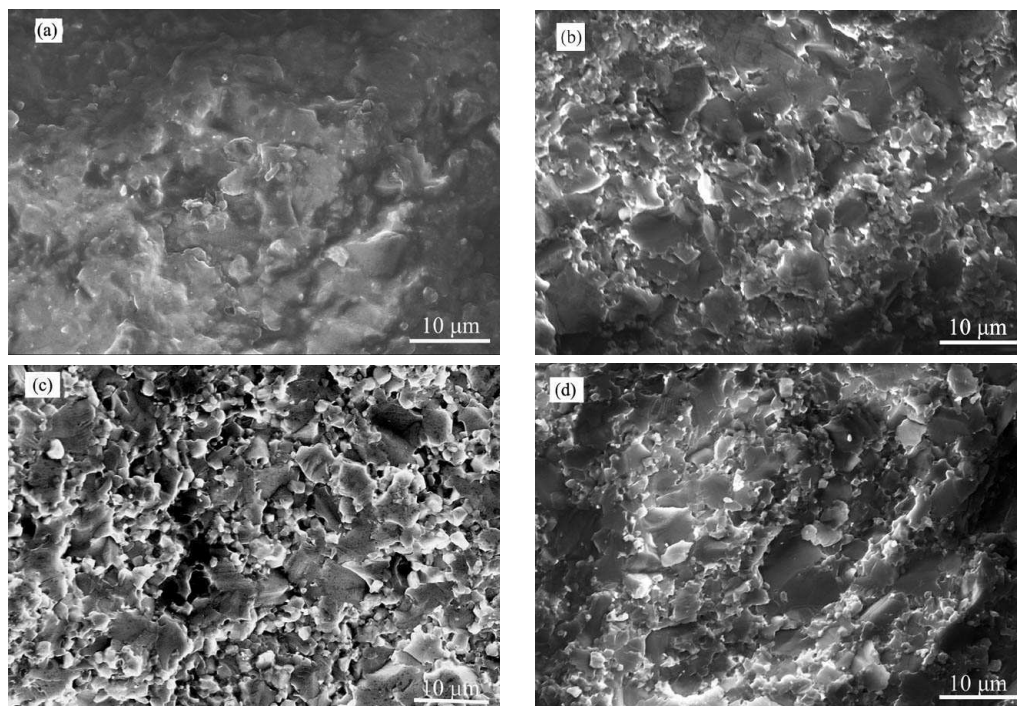


图 4 AlN 陶瓷试样断口 SEM 照片

Fig. 4 Fractured surfaces of the AlN samples sintered at 1700°C and 5.0GPa for (a) 5min, (b) 50min, (c) 75min, (d) 125min

## 4 结论

1. 与常压烧结相比, 高压烧结 AlN 粉体可以有效地降低烧结温度和缩短烧结时间, 增进致密化, 是获得高致密度陶瓷的有效途径.

2. 在压力为 5.0GPa, 温度为 1300°C 情况下烧结 50min, AlN 陶瓷体的相对密度达到了 94.9%.

3. 高压烧结的 AlN 陶瓷晶粒细小, 结构均匀, 晶界不明显, 断裂模式以穿晶断裂为主.

4. 高压的作用使得 AlN 六方相的晶格常数略微减小.

## 参考文献

- [1] Sheppard L M. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 1990, **69** (11): 1801–1812.
- [2] 金海云, 王 雯, 高积强, 等 (JING Hai-Yun, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2006, **21** (1): 176–180.
- [3] Slack G A, Tanzilli R A, Pohl R O, *et al.* *J. Phys. Chem. Solids*, 1987, **48** (7): 641–647.
- [4] 秦明礼, 曲选辉, 段柏华, 等 (QING Ming-Li, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2005, **20** (1): 245–250.
- [5] Virkar A V, Jackson T B, Cutler R A. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1989, **72** (11): 2031–2042.
- [6] Jackson T B, Virkar A V, More K L, *et al.* *J. Am. Ceram. Soc.*, 1997, **80** (6): 1421–1435.
- [7] Watari K, Valecillos M C, Brito S, *et al.* *J. Am. Ceram. Soc.*, 1996, **79** (12): 3103–3108.
- [8] Shoichi K, Masaki Y, Naoki O, *et al.* *Ceram. Int.*, 2007, **33** (2): 269–272.
- [9] Qiao L, Zhou H, Xue H, *et al.* *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2003, **23** (9): 61–67.
- [10] Hirano M, Kato K, Isobe T, *et al.* *J. Mater. Res.*, 1993, **28** (17): 4725–4730.
- [11] Lu Z Y, Teng Y C, Liao Q L, *et al.* *J. Mater. Sci-Mater. Electron.*, 2005, **16** (8): 483–487.
- [12] Ma H A, Jia X P, Chen L X, *et al.* *J. Phys.: Condens. Matter*, 2002, **14** (44): 11181–11184.
- [13] 崔国文. 缺陷、扩散与烧结. 北京: 清华大学出版社, 1990. 175–182.
- [14] Gorczyca I, Christensen N E, Perlin P, *et al.* *Solid State Commun.*, 1991, **79** (12): 1033–1034.
- [15] Ueno M, Onodera A, Shimomura O, *et al.* *Phys. Rev. B*, 1992, **45** (17): 10123–10126.
- [16] Kim Y W, Park H C, Lee Y B, *et al.* *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2001, **21** (13): 2383–2391.