

自蔓延高温合成 (SHS) 氮化铝反应机制的研究*

陈克新**

葛昌纯

曹文斌

李江涛

(北京科技大学特陶中心 北京 100083)

摘要

本文采用自行设计的铝箔包覆淬火新方法, 获得了自蔓延高温合成 AlN 过程中不同阶段的燃烧产物, 通过 SEM 观察和热力学分析, 研究了自蔓延高温合成氮化铝的反应机制. 研究表明, 自蔓延高温合成氮化铝的形成过程是铝蒸发后, 铝蒸气与氮气反应, 最终形成氮化铝. 其形成过程以 VC 机制为主.

关键词 燃烧合成, 氮化铝, 形成机制

分类号 TM 286

1 序言

AlN 具有密度低、导热率高、电绝缘性好、比模量大、热膨胀系数小、抗热震性好、机械性能优异等许多独特的性质而引起人们广泛的重视^[1,2]. 然而传统制备 AlN 的方法需高温加热, 不但能耗大, 而且周期长, 导致制备 AlN 粉末的价格昂贵, 阻碍了 AlN 陶瓷的广泛应用^[3].

自蔓延高温合成 (SHS) 是近年来发展起来的一种合成材料的新技术, 该技术具有工艺简单、能耗低及产品纯度高特点. 因此, 采用 SHS 工艺制备氮化铝可望降低其成本, 扩大氮化铝的应用范围. 而弄清 SHS 氮化铝的形成机制, 对于改进 SHS 工艺、控制产品结构具有重要的指导意义.

遗憾的是至今尚未见有关这方面的文献报道. 通过铝粉在氮气中加热合成氮化铝的常规方法, 所采用的温度一般都在 1200°C 以下, 由于氮气在铝中的溶解度很低, 多数人认为氮气以扩散形式通过已形成的氮化物层与铝反应是合成氮化铝的形成机制. 通过热力学计算可以得到铝粉在氮气中 SHS AlN 的绝热温度 ($T_{ad} \approx 2900K$), 实际的燃烧温度由于散热、稀释剂的加入及反应不完全等因素的影响, 要比 T_{ad} 低一些, 根据我们的实验结果, 燃烧温度在 1800~2500K 范围内. 比前面所述常规的铝粉直接氮化法的温度要高得多. 在 $T=2000K$, $P_{N_2}=12MPa$ 时, 氮在液态铝中的扩散系数 $D < 10^{-2}cm^2/s$, 溶解度 $< 0.02at\%$ ^[4], 在很短的燃烧反应过程中, 铝粉不可能通过扩散被完全氮化. SHS 氮化铝的形成机制应不同于常规的铝粉直接氮化法.

2 实验

实验所采用的原始粉末性质如表 1 所示, 将铝粉与自制的氮化铝粉末, 在行星式球磨

* 1997-06-25 收到初稿, 1997-08-04 收到修改稿

高等学校教委博士点专项基金资助项目 (9400811)

** 现通讯地址: 清华大学材料科学与工程系无机非金属材料教研室 北京 100084

表 1 实验所采用的原始粉末的性质
Table 1 Properties of the initial powders

Name of powders	Purity/%	Average diameter/ μm	Impurity/wt%			
			Fe	Si	C	O
Al	>99	20	<0.2	<0.15	-	-
AlN	>99	1	<0.03	-	<0.01	<0.5

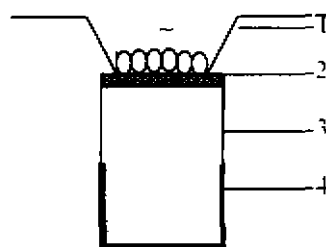


图 1 淬火装置示意图

Fig.1 Schematic diagram of quenching assembly

1. Igniting tungsten wires; 2. The igniter of Ti compact; 3. The mixture of reactant 4. The wrapping layers of Al foil/paper/Al foil/paper

机中混合 8h, 其配比及压力条件如表 2 所示. 混合后的松散粉末放入多孔石墨坩埚中, 然后置于自制的 SHS 反应器内, 抽真空至 10^{-4}Pa . 充入氮气至需要的压力, 通过点火钨丝点燃钛粉压块引燃反应物粉末. SEM 观察在 STEREO SCAN360SEM 上进行.

采用铝箔包覆淬火新方法, 以获得燃烧反应的中间相. 如图 2 所示, 将反应物粉末下部用铝箔 / 纸 / 铝箔 / 纸包住, 使燃烧反应到下部时, 由于氮气难以渗入而熄灭.

采用 W/3%Re-W/25%Re 热电偶直接插入反应物粉末中, 测量燃烧反应温度及燃烧波速, 热电信号经 A/D 转换后与计算机相连. 采用反应前后样品的重量变化来计算氮化率.

表 2 原始反应物粉末的成分配比及燃烧条件
Table 2 Composition of the initial mixture and combustion parameters

Name of sample	Weight percent of AlN/wt%	N ₂ pressure /MPa	Relative density of the samples $\rho_{\text{reality}}/\rho_{\text{theory}}/\%$
A1	0	6	54
A2	40	6	54
A3	40	6	42
A4	0	12	42

3 结果和讨论

3.1 淬火试样的微观形貌分析

图 2(a)~(c) 分别为试样 A1 燃烧合成淬火产物不同部位的 SEM 照片. 图 2(a) 中原始铝粉的粒度分布范围为 $10\sim 80\mu\text{m}$, 以 $\sim 20\mu\text{m}$ 为主. 图 2(b) 为介于燃烧波的预热区与合成区之间的淬火产物形貌, 由于表面张力的作用, 熔融的铝颗粒收缩为球形, 球体表面形成了一层不完整的树枝状氮化铝, 球体内部出现了孔洞. 图 1(c) 位于合成区, 球形铝颗粒 ($\sim 35\mu\text{m}$)

表面被许多更细小的球状氮化铝颗粒 ($\sim 25\mu\text{m}$) 所包围. 试样 A2 与试样 A1 相比, 加入了 40wt% 的添加剂来改善氮气的渗入条件, 其燃烧产物形貌特征如图 2(d) 所示, 球状铝颗粒完全为球状孔洞所替代, 并在孔洞周围形成了比原始铝颗粒更细小的球状氮化铝 ($\sim 25\mu\text{m}$). 这些氮化铝小球球形度高、粒度分布均匀、表面光滑, 并不具有铝滴外溢或通过毛细管外渗氮化形成粗糙的非球形氮化铝颗粒的特点. 明显地表现出是在过饱和度很高的情况下, 快速气相沉积形成的形貌特征.

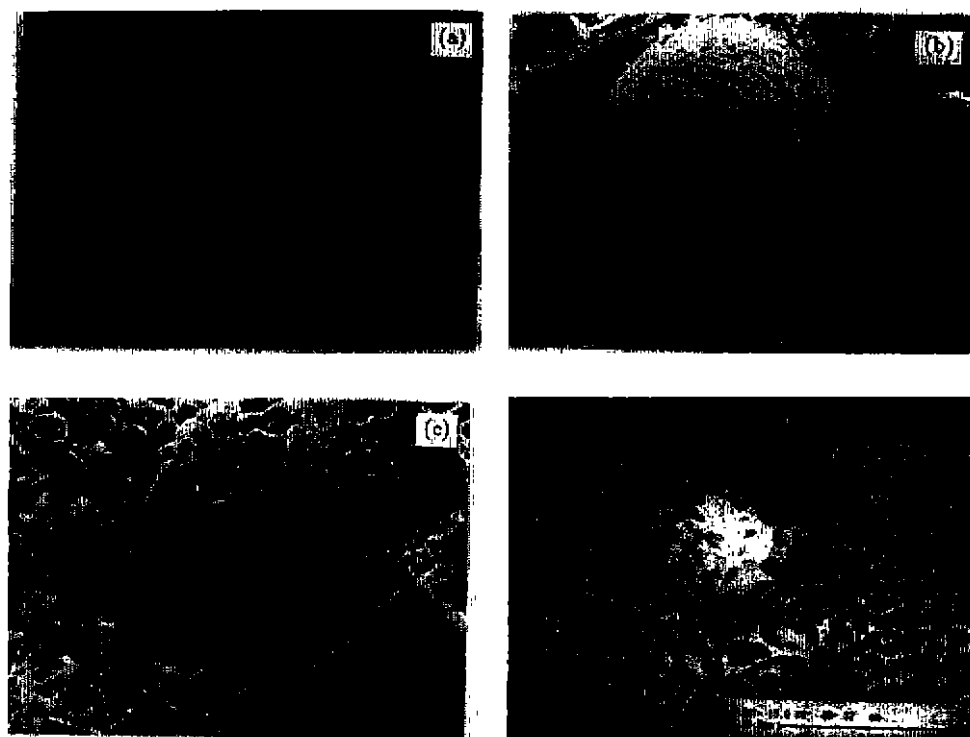


图 2 燃烧反应过程中不同区域的微观形貌

Fig.2 The morphology of different stages in combustion wave

(a) Initial AlN powders; (b) The product from sample A1 between heating stage and synthetic stage; (c) The product from sample A1 in synthetic stage; (d) The product from sample A2 without quenching

由此可推断其氮化过程如下: (1) 在预热区, 铝粉熔化, 然后在表面张力作用下收缩成球形. (2) 由于燃烧波蔓延速度很快, 迅速升温, 同时铝液快速蒸发, 并在铝液表面发生氮化, 形成 AlN 壳层. (3) 铝液继续蒸发的同时, 在铝液周围, 由于过饱和蒸汽压很高, 铝蒸汽氮化形成更细小的氮化铝小球, 随着氮化反应的进行, 样品内部孔隙中的氮气不断参加反应被消耗, 此时在不同的氮气渗透条件下, 将得到不同的合成产物. 如果氮气向试样内部的渗入速度很慢, 甚至不能渗入, 铝蒸汽的氮化反应速度减缓, 燃烧温度迅速降低, 最终导致反应终止, 铝液不能完全蒸发氮化, 导致产物的氮化率较低 (实验测得氮化率为 $\sim 55\%$), 对应于图 2(c). 如果通过加入一定稀释剂的方法来改善氮气渗透条件, 氮气的供给充足, 最后铝液将完全蒸发参加反应而留下球形孔洞, 并在圆形孔洞周围, 铝蒸汽氮化沉积为氮化铝小球, 如图 2(d) 所示.

通过 SEM 观察不同工艺条件下得到的非淬火样品, 燃烧产物氮化铝的形貌也具有气相-晶体 (Vapor-Crystal, VC) 机制沉积反应的结构特征, 如图 3(a)、(b) 所示。

图 3(a) 为试样 A3 的燃烧产物微观形貌, 这种形貌特征, 用 VC 机制可以得到很好的解释, 同试样 A2 相比, 其素坯密度低, 氮气从试样外部向内渗流的孔隙率高, 因此在燃烧反应过程中, 试样内部的氮气压力较高, 铝蒸汽在氮气中的扩散速度较慢, 导致在距离液态铝滴蒸发表面很近的地方, 形成氮化铝的过饱和度很大, 气相沉积速度很快, 在这种生长条件下, 环绕球面形成了许多氮化铝小球^[6], 而在距球面较远的地方, 同样由于铝蒸汽在氮气中的扩散速度很慢, 导致形成氮化铝的过饱和度较低, 供质较慢, 使形成 AlN 的蒸汽压低于均匀成核的临界蒸汽压, 形成了氮化铝晶须^[6], 最终形成了图 3(a) 所示的形貌特征。

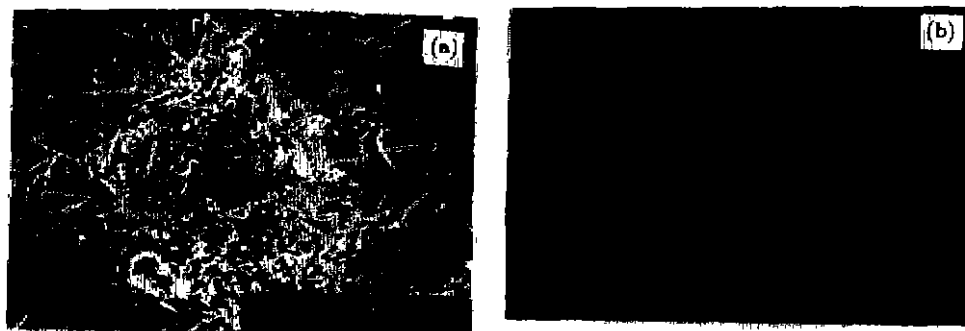


图 3 试样 A3、A4 燃烧产物的 SEM 照片

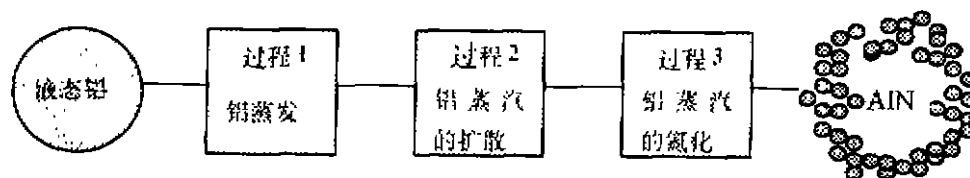
Fig. 3 Morphologies of the product from A3, A4 samples

(a) From sample A3; (b) From sample A4

图 3(b) 为试样 A4 燃烧产物的微观形貌, 图中出现了球冠状氮化铝, 这种结构特征是液相氮化机制所难以说明的, 而利用 VC 机制可以给予解释, 试样 A4 的燃烧反应温度 (T_c) 很高, 实验测得为 2500K, 转化率接近 100%。根据文献 [7] 可知, 铝的饱和蒸汽压随温度的变化关系为 $\lg P_{Al}^O = -327190/T + 5.754$ ($933.6 < T < 2793K$), 铝的饱和蒸汽压随温度的增高而迅速增大, 所以在 2500K 的高温下, 铝的饱和蒸汽压很高。而在燃烧反应过程中, 样品内部氮气会因与 Al 反应而消耗, 这样便会造成样品内局部铝颗粒周围的氮气压力低于铝蒸汽的压力, 此时氮化铝的合成主要决定于氮气的渗透。图 2(b) 中, 氮气沿图中左上角的孔洞渗入较易, 在这种情况下, 迎着氮气渗透乳方向, 铝蒸汽与氮气的反应沉积速度较快, 发育成球冠状氮化铝, 而在球面形氮化铝后面, 由于缺乏氮气的供给, 而不能进行气相沉积反应, 发育成平面, 最终形成了球冠状 AlN。

3.2 自蔓延高温合成 AlN 的动力学分析

由以上分析, 可以推测自蔓延高温合成氮化铝的形成机制以 VC 机制为主, 其反应过程如下:



在本文中, 假设液态铝球的半径 $r=10\mu\text{m}$, 蒸发后在距球心 $L=2r$ 处氮化生成氮化铝, 并且氮气在燃烧过程中向反应前沿的供给是充足的. 那么, 对于过程 1, 单位表面上的蒸发速率为:

$$J_1 = \frac{P_e - P_w}{\sqrt{2\pi MRT}} \quad (1)$$

式中 P_e 为在温度 T 下铝的饱和蒸汽压, P_w 为铝蒸汽在颗粒表面的压力, R 为气体常数, M 为铝的摩尔质量.

对于一个半径为 r 的铝球来说, 其蒸发速率为:

$$M_1 = 4\pi r^2 \cdot J_1 = 4\pi r^2 \cdot \frac{P_e - P_w}{\sqrt{2\pi MRT}} \quad (2)$$

对于过程 2, 单位面积上的扩散率为:

$$J_2 = D \frac{\Delta C}{L} = D \frac{C_2 - C_1}{L} = D \frac{P_w - P_R}{2rRT} \quad (3)$$

式中 D 为铝蒸汽在氮气中的扩散系数, P_R 为在氮化铝生长表面, 铝蒸汽的压力, 对于一个半径为 $L/2 = r$ 的扩散面, 其扩散速率为:

$$M_2 = 4\pi r^2 \cdot J_2 = 4\pi r^2 \cdot D \cdot \frac{P_w - P_R}{2rRT} \quad (4)$$

由于过程 3 相对于过程 1、2 反应速率很快, 所以 P_R 同 P_w 、 P_e 相比, $P_R \rightarrow 0$, 因此式 (4) 简化为:

$$M_2 = 4\pi r^2 D \cdot \frac{P_w}{2rRT} \quad (5)$$

反应处于平衡时:

$$M_1 = M_2 \quad (6)$$

由式 2、5、6 可得, 反应处于平衡时, 单位表面上的蒸发速率和扩散速率:

$$M = M_1 = M_2 = 4\pi r^2 \cdot \frac{P_e / \sqrt{2\pi MRT}}{1 + (RT/2\pi M)^{1/2} \cdot r/2D} \quad (7)$$

所以

$$J = J_1 = J_2 = \frac{P_e / \sqrt{2\pi MRT}}{1 + (RT/2\pi M)^{1/2} / 2D} \quad (8)$$

扩散系数 D 可根据下面的经验公式^[5]求得:

$$D = \frac{8.37 \times 10^3 \cdot T^{3/2}}{P(V_A^{1/3} + V_B^{1/3})(T + C_{AB})} \cdot \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right) \quad (9)$$

其中

$$C_{AB} = (1.504 - 3.43 \times 10^{-2} \cdot V_A/V_B) \cdot \sqrt{T_{SA} \cdot T_{SB}} \quad (10)$$

V_A 、 V_B 分别为正常沸点下凝聚态气体 A 和 B 的克分子体积, V_{SA} 、 V_{SB} 分别为组份 A、B 的正常沸点, M_A 、 M_B 分别为组份 A、B 的克分子量, T 为温度, P 为系统总压. 由式 (9) 可以看出, D 与 P 成反比关系. 当 $T=2100\text{K}$, 环境的氮气压力 $P_{N_2}=6\text{MPa}$ 时, 可以求出铝蒸汽在氮气中的扩散系数 $D=0.284\text{cm}^2/\text{s}$. 半径为 $r=10\mu\text{m}$ 的液态铝球完全蒸发, 并扩散至距离铝球中心 $L=2r$ 的地方氮化所需的时间由:

$$r = \frac{J \cdot t}{\rho_{Al}} \quad (11)$$

可得,

$$t = \frac{r \cdot \rho_{Al}}{J} = 1.27$$

而在实际燃烧条件下, 氮气渗透因铝熔融团聚受阻, 随着氮气的反应消耗, 实际铝颗粒周围的氮气压力要小于环境压力. 在 $T=2100\text{K}$, $P_{N_2} \geq 1.32 \times 10^{-4} \text{MPa}$ ^[6] 时, 铝蒸汽即可氮化生成氮化铝. 在 $P_{N_2}=1.32 \times 10^{-4} \text{MPa}$, $T=2100\text{K}$ 时, 可计算出铝蒸汽在氮气中的扩散系数 $D=19987.5 \text{cm}^2/\text{s}$. 直径为 $2r=20\mu\text{m}$ 的铝粉完全蒸发反应所需的时间为 0.043s . 通过实验测得, 当氮气压力为 6MPa 时, 燃烧波传过 $2r$ 距离所需的时间为 0.013s , 比理论推导所需的时间短, 但在一个数量级上. 由于燃烧波传播过程中, 一层 (铝粉粒径厚度) 铝粉的氮化反应过程尚未结束, 相邻的另一层 (铝粉粒径厚度) 铝粉的氮化反应过程已经开始, 导致燃烧波传过铝粉粒径距离所需时间比一个铝粉颗粒完全氮化所需时间短. 因此以 VC 机制解释氮化铝的形成过程, 在反应时间上是合理的.

4 结论

通过对燃烧产物的 SEM 观察及动力学分析, 可以推断自蔓延高温合成氮化铝是以铝蒸发后, 以 Al 蒸汽形式与氮气反应的 VC 机制形成的. 不同的氮气渗透条件将生成不同结构特征的氮化铝.

参 考 文 献

- 1 王 健, 石功奇, 丁培道. 材料科学与工程, 1993, 11 (2): 37-43
- 2 李凝芳, 周 毅. 材料导报, 1994, 2: 38-43
- 3 Laurel M, Sheppard. *Am. Ceram. Bull.*, 1990, 69 (11): 1801-1812
- 4 Marc Costantino, Firpo. *J. Mater. Res.*, 1991, 6 (11): 2397-2402
- 5 孟广耀. 化学气相沉积无机新材料, 科学出版社, 1984. 29
- 6 潘金生, 陈永华. 复合材料学报, 1995, 12 (4): 1-7
- 7 СКУИКОВИ. (ТЕРМОДИНАМИКАКАРБИДОВИНИТРИДОВСРОВОЧНИКК), ЧЕЛЯБИНСКМЕТАЛЛУРГИЯЧЕЛЯБИНСКОЕОТДЕЛЕНИЕ, 1988. 290

Investigation on the Mechanism of SHS AlN

CHEN Ke-Xin GE Chang-Chun LI Jiang-Tao CAO Wen-Bin

(Laboratory of Special Ceramic & P/M University of Science and Technology Beijing
Beijing 100083 China)

Abstract

The mechanism for SHS AlN was investigated. A novel quenching technique was used to retain the high-temperature structure formed in the sample during combustion process. Based on the microstructure observation and thermodynamic analysis, two-step mechanism for SHS AlN i.e., vaporization of Al and subsequent reaction with N_2 was proposed.

Key words SHS, AlN, Mechanism