

高压氮气中自蔓延燃烧合成氮化铝*

江国健 庄汉锐 李文兰 邬凤英 张宝林
(中国科学院上海硅酸盐研究所 上海 200050)

摘 要

高压氮气下, 自蔓延燃烧合成 (SHS) 氮化铝实验中, 研究了稀释剂含量、添加剂含量、氮气压力、反应物的相对密度、反应物厚度对燃烧波最高温度、燃烧波蔓延速率的影响, 并制备了含氮量较高 (33.4wt%) 的氮化铝。

关 键 词 自蔓延燃烧合成, 氮化铝, 高压氮气

分 类 号 TQ 133

1 引言

利用自蔓延高温合成 (Self-propagating High-temperature (Combustion) Synthesis 简称 SHS) 可望解决常规合成 AlN 纯度低、能耗高等缺点。SHS 方法虽具有许多优点, 但是存在自发反应难以控制的缺点。本文采用 SHS 方法, 以 Al 粉为原料, 通过 $\text{Al} + \text{N}_2 \rightarrow \text{AlN}$ 的反应制备 AlN, 着重研究了高压氮气中反应物相对密度、氮气压力的改变、反应物的厚度、稀释剂和添加剂的加入对燃烧波最高温度和燃烧波蔓延速率的影响, 以便控制反应进行。

2 实验

本实验采用 Al 粉 (平均粒度 $24.9\mu\text{m}$, 化学组成见表 1, 形貌示于图 1(a)) 和 AlN 粉 (平均粒度 $6.83\mu\text{m}$, 形貌示于图 1(b)), 按一定比例混合后装填于多孔石墨坩埚中, 反应物顶上铺盖一层 Ti 粉, 用铝箔将坩埚内壁与粉料隔开, 分别用两对镍硅 - 镍铝热电偶和一对钨铼热电偶测燃烧波蔓延速率和温度变化 (信号由计算机记录并处理, 由打印机打印), 燃烧波蔓延速率由两对镍硅 - 镍铝热电偶头部之间距离除以热电偶接收到燃烧波传到时温度变化信号的时间差得到^[1,2]。本实验中外加热源采用钨丝线圈通电发热, 点燃 Ti 粉, 并引燃 Al 粉。本研究使用 XRD 确定相组成, SEM 观察原料和产物分散后粉末形态。

表 1 铝粉的化学合成

Table 1 Chemical composition of aluminium powder

Element	Al	O	Mg	Fe	Si	others
Content/wt%	>95	1.74	0.63	0.44	0.20	trace

3 结果和讨论

发热体持续发热 30~70s 点燃 Ti 粉, 引燃 Al 粉, Al 粉在高压 N_2 (纯度 99.99%) 中剧烈燃烧, 并形成一平面燃烧波向下传播。

1997-02-27 收到初稿, 1997-04-01 收到修改稿

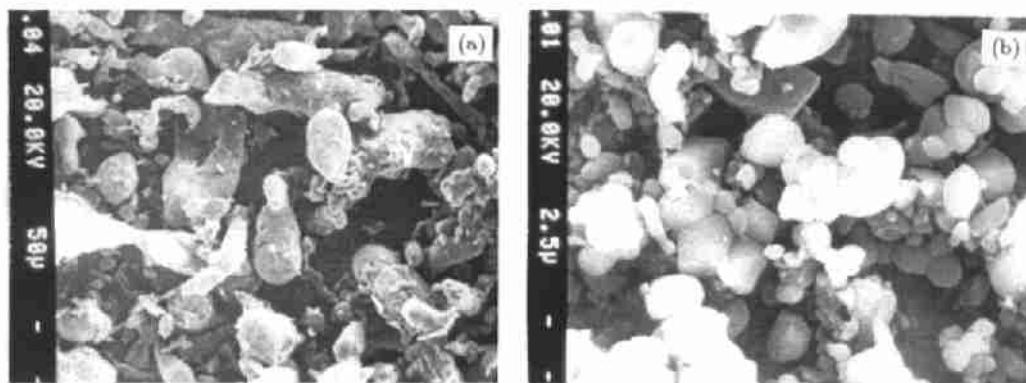


图 1 Al 粉和稀释剂 AlN 的 SEM 形貌

Fig.1 SEM morphology of aluminium powder and aluminium nitride as diluent

(a) Aluminium powder; (b) Aluminium nitride as diluent

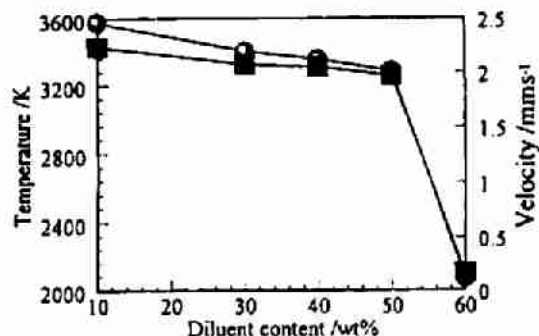


图 2 稀释剂量对燃烧温度和燃烧波蔓延速率的影响

Fig.2 Effect of diluent content on temperature and velocity

Relative density: 25%~27%, P_{N_2} : 9MPa, thickness: 55mm, ○: temperature, ■: velocity

3.1 稀释剂量对燃烧反应的影响

Al 氮化是强放热反应, 纯 Al 粉在氮化过程中释放出大量的热量, 但 Al 熔点低 (673°C), Al 熔融, 形成动力学障碍, 阻止反应继续进行, 使 Al 粉结成 Al 块, 其表面是反应不完全的黑色 Al, 产物含氮量低, 成份不均匀. 解决的办法是, 加入部分反应产物 (作为稀释剂和晶种) 或惰性物质, 吸收反应热, 使温度降低及使熔 Al 分散. 图 2 显示了不同起始混合物 ($x\text{Al} + (1-x)\text{AlN}$, $x: 0 \sim 100\%$) 燃烧反应的最高温度 T_{\max} 和燃烧波蔓延速率 V (下同), 从图中可见随着起始混合物中 Al 含量的减少, T_{\max} 和 V 都降低, 这是稀释剂 AlN 吸收氮化反应热引起的. 图中许多起始混合物的温度超过绝热温度 2900K, 这是由于 Al/N 高和发生热爆反应^[3] (纯 Al 发生热爆反应时, 许多黑色的 Al 粉撒到 SHS 炉壁上, 合成产物高度减少一半) 引起的, 这一点与文献 [4] 是一致的. 实验中还观察到稀释剂量太大 ($>70\%$), 燃烧不能维持, 这与过量稀释剂吸热太多使反应不能自行维持有关.

3.2 添加剂量对燃烧反应的影响

在添加了部分 AlN 作为稀释剂的同时, 又添加了一种惰性添加剂 (一种卤化物) 来降低

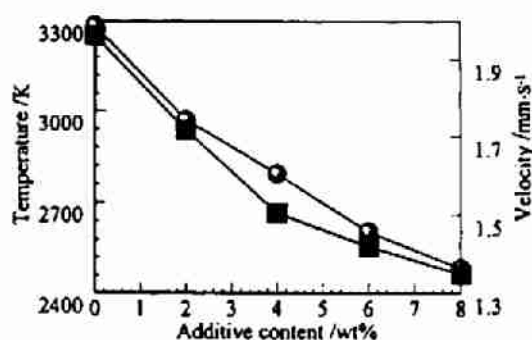


图 3 添加剂量对燃烧温度和燃烧波蔓延速率的影响

Fig.3 Effect of additive content on temperature and velocity

Relative density: 25%~27%, P_{N_2} : 9MPa, thickness: 55mm, ○: temperature, ■: velocity

反应温度(下同). 图3显示了这种添加剂的含量对 T_{\max} 和 V 的影响, 从图中可见这种添加剂能明显降低 T_{\max} 和 V , 这是由于这种添加剂升华吸热和稀释剂吸收反应热的缘故.

3.3 氮气压对燃烧反应的影响

元素氮化作为SHS的重要研究领域, 研究^[5,6]显示反应中三个动力学能垒起着主要作用, 即氮气通过气孔渗透以保持反应区有充足的氮气的量, 自身氮化反应的动力学能垒和氮气通过产物层的扩散. 如果在常压下进行反应, 由于表层不存在氮气渗透的能垒, 因此反应较快, 表面首先反应, 形成产物层, 导致内部存在氮气渗透能垒, 转化率很低, 因此需要在高压下才可能得到高转化率产物. 图4为实验条件下获得的氮气压与 T_{\max} 和 V 的关系曲线. 随着氮气压的增大, 氮气渗透反应物表面熔融层的速度增大, 反应易于进行, T_{\max} 和 V 增大. 但如果氮气压力太高, 易发生类似加压自蔓延新工艺的过程, 反应的同时, 在高压氮气中易产生致密化现象, 导致产物后处理困难, 因此选择一定范围的氮气压力是必要的.

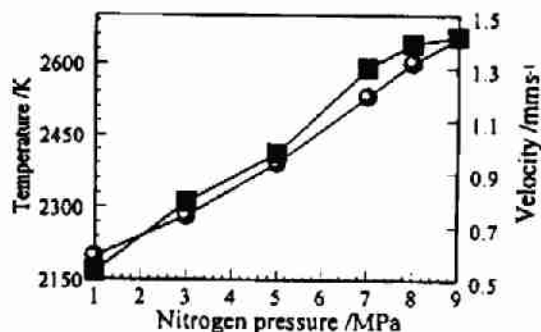


图4 氮气压对燃烧温度和燃烧波蔓延速率的影响

Fig.4 Effect of nitrogen pressure on temperature and velocity

Relative density: 25%~27%, thickness: 55mm, ○: temperature, ■: velocity

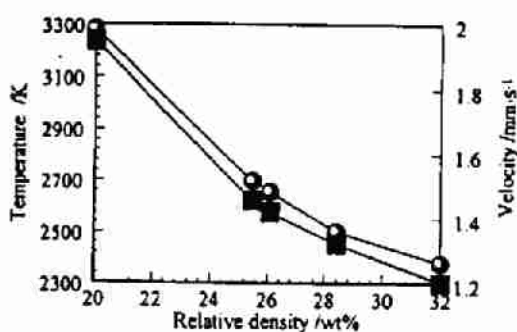


图5 相对密度对燃烧温度和燃烧波蔓延速率的影响

Fig.5 Effect of relative density on temperature and velocity

P_{N_2} : 9MPa, thickness: 55mm, ○: temperature, ■: velocity

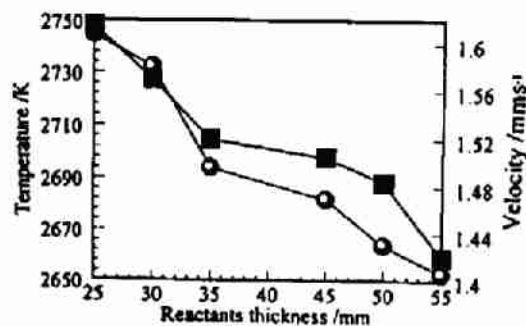


图6 厚度对燃烧温度和燃烧波蔓延速率的影响

Fig.6 Effect of reactant thickness on temperature and velocity

P_{N_2} : 9MPa, relative density: 25%~27%, ○: temperature, ■: velocity

3.4 相对密度对燃烧反应的影响

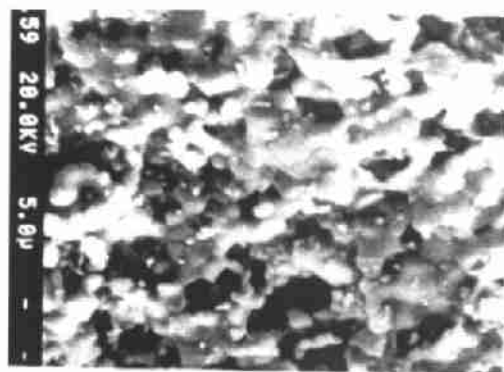


图7 燃烧产物的SEM

Fig.7 SEM micrograph of combustion products

如上所述, 元素 SHS 氮化存在的三个能垒显示, 反应要充分进行, 必须在反应区有充分的氮气量. 相对密度低, 能保证起始时原位氮气量高, 而且也有利于氮气渗透, 因此反应初始混合物存在较低相对密度是必需的^[5,6]. 图 5 为不同相对密度的起始反应物对 T_{\max} 和 V 的关系曲线. 从图中可见, 随相对密度的增大, T_{\max} 和 V 都有所降低, 相对密度的增大, 坯体的气孔率减少, 氮气难以渗透, 阻碍进一步反应, 引起 T_{\max} 和 V 降低.

3.5 厚度对燃烧反应的影响

图 6 为不同厚度的混合物对 T_{\max} 和 V 的关系曲线. 随着厚度的增加, 反应速率增大, 这与厚度减少有利氮气渗透有关, 但在实验条件下的厚度范围 (25~55mm) 内, T_{\max} 和 V 变化不大 (图中所示), 这可能与中心区域随厚度的减小、散热较快有关.

在以上实验的基础上, 利用购得的 99% 的 Al 粉, 合成了含氮量 33.4wt%、含氧量 0.82wt% 的 AlN, 其 SEM 如图 7 所示 (限于篇幅, XRD 图略).

4 结论

1. SHS 合成 AlN 过程中燃烧波蔓延速率随稀释剂量、添加剂量、反应物的相对密度、反应物厚度的增加而减小, 随氮气压力的增加而增大.

2. SHS 合成 AlN 过程中燃烧波蔓延速率随稀释剂量、添加剂量、反应物的相对密度、反应物厚度的增加而减小, 随氮气压力的增加而增大.

3. 利用 Al 粉氮化的强放热反应可快速、方便地用 SHS 法制备含氮量较高的 AlN 粉.

致谢 感谢本所周艳平博士对本工作的帮助和本所陈深在计算机接口方面的帮助

参 考 文 献

- 1 江国建, 庄汉锐, 李文兰等, “高压下自蔓延燃烧合成氮化铝的研究”, 96'CMRS 论文 (已接受)
- 2 江国建, 庄汉锐, 李文兰等, “自蔓延燃烧合成氮化铝及表面处理”, 第五届全国颗粒制备与处理学术会议暨 97 全国粉体制备与处理技术交流论文 (已接受)
- 3 小田原修. “燃烧合成理论—燃烧形态”, NEW CERAMICS, 1991, (8): 62-66
- 4 Namyan C C, Petrov Yu M, Steceek L K. In: “Combustion Process in Chemical Technology and Metallurgy”, Merzhanov A G. in Chernolovka, 1975. 188-193
- 5 Munir Z A. Anselmi-Tamburini Umberto. *Mater. Sci. Rep.*, 1989, 3: 277-365
- 6 Yi H C, Moore. *J. Mater. Sci.*, 1992, (25): 1159-1168

Self-propagating High-Temperature Synthesis of Aluminium Nitride in High-pressurized Nitrogen Atmosphere

JIANG Guo-Jian ZHUANG Han-Rui LI Wen-Llan WU Feng-Ying ZHANG Bao-Lin
(Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences Shanghai 200050 China)

Abstract

Through combustion of aluminium powder in pressurized nitrogen atmosphere, aluminium nitride (AlN) containing higher content of nitrogen was prepared by self-propagating high-temperature (combustion) synthesis (SHS) method. The effects of diluent content, additive content, nitrogen pressure, relative density of reactants, thickness of reactants on the SHS of AlN under pressurized nitrogen were studied.

Key words SHS, AlN, high pressurized nitrogen