

反应自生成 AlN 传质过程的研究*

王 群 王文忠

(东北大学材料与冶金学院 沈阳 110006)

高 钦 沈玉辉 陈建峰

(大连理工大学材料系 大连 116023)

摘 要

根据反应自生成 AlN 的传质及生长特征, 构造出传质模型, 并建立了传质方程. 分析表明: 整个反应过程分 AlN 晶体生长并伴随 Si 元素富集及 AlN、Si_{cryst} 晶体共生两个阶段进行; N 原子的扩散传质速率是控制总反应速率的关键因素.

关键词 AlN, 反应自生成, 氮化, 传质生长

1 引言

反应自生成技术是由 Al 合金的直接氧化法, 又称 DIMOX^[1] 法扩展开的一种陶瓷复合材料合成技术. 采用不同的合金, 在不同的气氛下反应, 可得到 Al₂O₃^[2]、AlN^[3]、ZrN、TiN^[4,5] 等各种类型的陶瓷复合材料. 当前这一领域的研究主要体现在以下几方面: (1) 合成新型陶瓷复合材料; (2) 提高材料致密度及室温抗弯强度^[4]; (3) 采用纤维增强技术提高材料的高温强度^[5]; (4) 以 DIMOX 方法合成 Al₂O₃/Al 复合材料的合成机理^[6,7]. 本文着重研究了反应自生成 AlN 过程中, Al 合金溶液的传质方式及反应特征.

2 实验方法

熔炼成分为 Mg 7wt%、Si 4wt%, 其余为 Al 的合金. 快速冷却以防止铸锭的宏观偏析. 将 20×20×20mm 的方锭放入刚玉坩埚中, 合金周围的 CaSO₄ 填料是一种有效的阻生剂, 它一方面能防止 Al 合金溶液同坩埚壁的粘连, 另一方面则阻止 AlN 的横向生长. 反应温度为 1100°C. 使用的高纯氮经高效脱氧剂深度脱氧后, 进入反应室, N₂ 的含氧量低于 10ppb. 为排除反应室中的残存氧, 在反应开始前进行多次抽真空、再充气重复操作过程, 反应开始后控制 N₂ 流量为 40mL/min. 利用 S-360 扫描电镜观察产物的 SEM 形貌特征.

3 实验结果与分析

3.1 传质过程

反应自生成 AlN 的组织形貌特征可表述为: AlN 晶体沿 [0001] 晶向生长, 形成了按宏观生长方向平行排列的柱状晶体组织^[8], 如图 1(a) 所示. 这种特征同反应自生成 Al₂O₃/Al 陶瓷复合材料有很大的差别: Al₂O₃ 晶体生长方向为 <001> 晶向^[9]. 由网络状 Al₂O₃ 及 Al 相构成. 按照网络间毛细力传质的观点^[7], 晶体的微观生长速度同材料的总体生长速度应保

* 1995 年 10 月 24 日收到初稿, 11 月 27 日收到修改稿
国家自然科学基金、国家博士后科研基金资助项目

持同步。然而 SEM 观察发现，密集排列的 AlN 晶柱可以单独生长 (图 1b)，并能超出材料的宏观生长基面 (图 1c)。图 1(d) 是产物横断面 SEM 形貌，可观察到 AlN 晶体并非完整实体，而具有夹芯结构。能谱分析发现，中心及边缘均由 Al 元素组成，但经 10% HF 溶液浸蚀后，发现中心部位被溶去 (图 1e)，这种不完整 AlN 晶体产生的原因应归结为网络生长或柱状生长机制，在生成的 AlN 晶柱内及晶柱间存在的微观孔洞，实际上成为反应过程中 Al 合金溶液向生长端传输的传质通道。

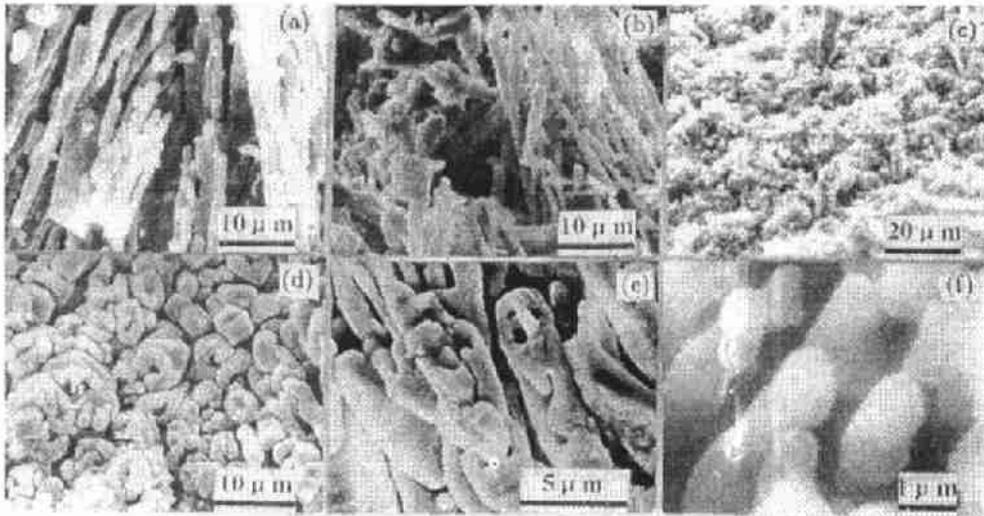


图 1 Al 合金氮化反应的传质及生长特征 (a) 柱状 AlN 晶体形貌, (b) AlN 晶柱生长形貌, (c) AlN 晶体生长超过基面, (d) 产物的横断面 SEM 形貌, (e) 中空 AlN 晶柱 (10% HF, 15min 侵蚀), (f) AlN 晶柱顶端的液珠

Fig.1 Characteristics of crystal growth and mass transfer (a) SEM morphology of product showing a rod like and parallel structure, (b) morphology of AlN crystal, (c) AlN crystal growing beyond the base surface, (d) SEM morphology of cross-section of product showing wick like structure, (e) etched (10% HF, 15min) fracture of cross-section showing the hollow AlN rod, (f) fracture morphology showing molten alloy being transported in capillaries

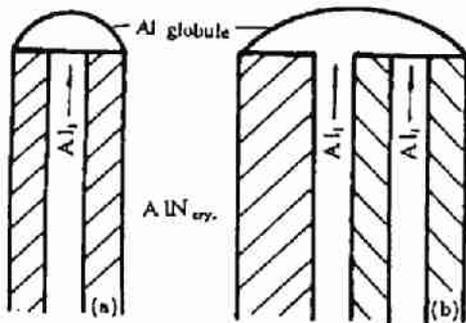


图 2 传质过程示意图

Fig.2 Schematic of mass transfer

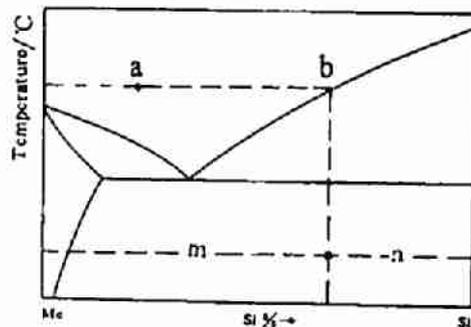


图 3 晶体生长过程说明

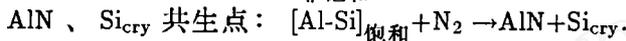
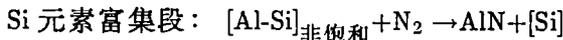
Fig.3 Schematic of the process of crystal growth

由于 AlN 晶体沿一维方向生长，因此生长界面就应在 AlN 晶柱的顶端，并且在晶柱顶

端还必然存在一个微小的合金液相区液珠,使得气氛中的 N 同液相区中的 Al 反应生成 AlN,图 1(b) 及图 1(f) 均证实了这一推论. 反应不断进行,则晶柱顶端的液相不断消耗,通过 AlN 晶柱内及束集 AlN 晶柱间的传质通道的虹吸作用, Al 合金溶液连续向上供应,最终形成内部具有微观通道的 AlN 晶柱. 该过程可由图 2 示意说明.

3.2 传质模型

实验证实,反应初期合金中镁元素蒸发非常强烈,这种蒸发的主要作用就是降低气氛中的氧分压,有利于氮化反应^[8]. 进入 AlN 稳定生长期后,合金中的 Mg 元素已基本消耗完. 在 1000°C 下合成 AlN, 3h 后中止反应,取剩余合金进行成分分析,结果为: Mg < 0.03wt%, Si 3.29wt%, 其余 Al. 产物的能谱分析结果也表明,生成的 AlN 组织中不含有 Mg 元素,因此, Al-Si-Mg 合金的氮化过程实际上可近似认为是对 Al、Si 合金溶液的氮化. 经热力学计算,温度低于 1414°C 时, Al-Si 合金溶液在氮化过程中,只能形成 AlN,而不能生成 Si₃N₄^[9]. 所以,在反应自生成 AlN 的同时,合金溶液(更确切地说应是 AlN 晶体生长端的液珠)中的 Si 元素发生富集,使得该处的成分沿图 3 所示的 ab 线向右变化. 变到 b 点后,液珠中的 Si 元素达到饱和溶解度. 同样可计算出该点处合金氮化不能生成 Si₃N₄. 因此以后的反应过程是个稳态生长过程,即液珠中的成分不发生变化, AlN 晶体与 Si 晶体同时生长,出现了在非共晶成分点形成“共晶”组织的特性. 这样,整个反应过程可表示为:



以上两个过程可由图 4 所示的传质模型清楚地说明. 图中的传质通道是 AlN 晶柱中及晶柱间的毛细孔. 传质球即为 AlN 晶柱生长端的液珠.

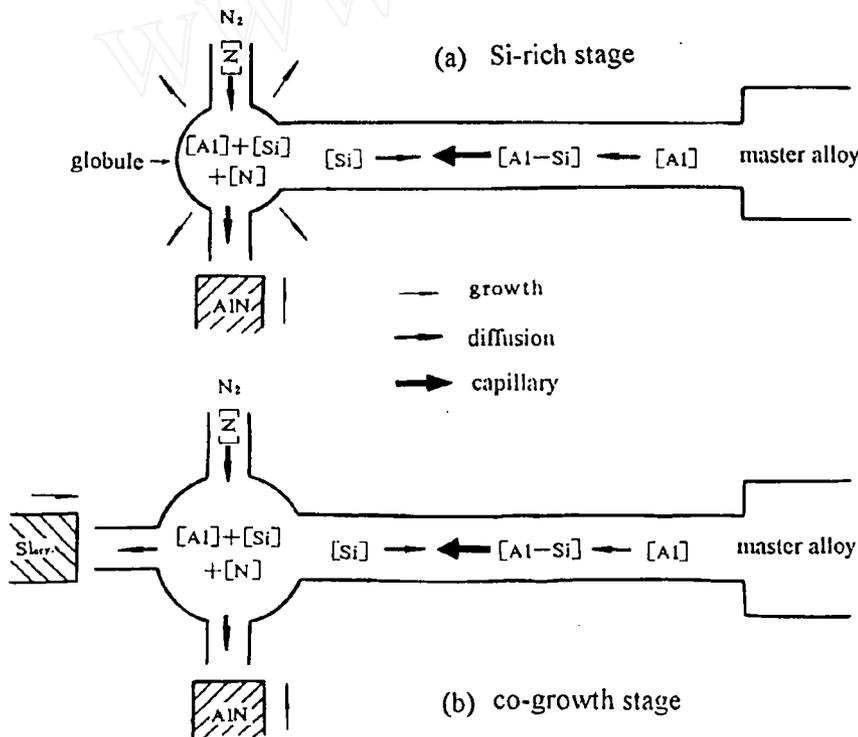


图 4 反应自生过程的传质模型

Fig.4 Mass transfer model of nitridation reaction of molten alloy

3.3 传质方程

根据图 4 可写出各元素的传质方程:

$$W_{\text{Si}} = \rho_{\text{Si}}V - D_{\text{Si}}\left(\frac{\partial \rho_{\text{Si}}}{\partial x}\right) \quad (1)$$

$$W_{\text{Al}} = \rho_{\text{Al}}V + D_{\text{Al}}\left(\frac{\partial \rho_{\text{Al}}}{\partial x}\right) \quad (2)$$

$$W_{\text{N}} = D_{\text{N}}\left(\frac{\partial \rho_{\text{Si}}}{\partial x}\right) \quad (3)$$

式中: W_{Si} 、 W_{Al} 、 W_{N} 为 Si、Al、N 的总质量流 ($\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$), ρ_{Si} 、 ρ_{Al} 、 ρ_{N} 为 Si、Al、N 的质量浓度 (g/cm^3), D_{Si} 、 D_{Al} 、 D_{N} 为 Si、Al、N 的扩散系数 (cm/s), V 为毛细管中液体的平均流速 (cm/s).

反应过程中 Al、N 两种元素不可能出现单一元素的积累增加, W_{Al} 、 W_{N} 应按生成 AlN 的反应方程式保持定比关系, 即 $W_{\text{Al}}:W_{\text{N}}=27:14$. 在 ab 区间即 Si 元素富集段, 反应体系中晶体的质量增加速率可写为:

$$W_{\text{Si}} = 0 \quad (4)$$

$$M_{\text{AlN}} = C_1 D_{\text{N}}\left(\frac{\partial \rho_{\text{N}}}{\partial x}\right) = C_2 [\rho_{\text{Al}}V + D_{\text{Al}}\left(\frac{\partial \rho_{\text{Al}}}{\partial x}\right)] \quad (5)$$

式中 W_{Si} 、 W_{AlN} 为 Si、AlN 晶体的质量增加速率 ($\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$), C_1 、 C_2 为比例系数, 分别等于 41/14、41/27.

在 AlN、Si₃N₄ 共生点 b 处, 反应体系中晶体的质量增加速率可写为:

$$M_{\text{Si}} = \rho_{\text{Si}}V - D_{\text{Si}}\left(\frac{\partial \rho_{\text{Si}}}{\partial x}\right) \quad (6)$$

$$M_{\text{AlN}} = C_1 D_{\text{N}}\left(\frac{\partial \rho_{\text{N}}}{\partial x}\right) = C_2 [\rho_{\text{Al}}V + D_{\text{Al}}\left(\frac{\partial \rho_{\text{Al}}}{\partial x}\right)] \quad (7)$$

$$M_{\text{AlN}} = \frac{41n}{27m} M_{\text{Si}} \quad (8)$$

式中: m 、 n 是图 3 中的两段成分杠杆臂长度.

分析 (5)、(7)、(8) 式可知, AlN 晶体生长速率同时受 Al、N、Si 元素的传质速率控制, 其中包括毛细传质及扩散传质两项. 根据 Poiseuille 方程:

$$Q = \frac{\pi r^4 \Delta P}{8\mu} \quad (9)$$

式中: Q 为最大毛细传输速率, r 为毛细管半径, μ 为流体的粘度, ΔP 为作用于毛细管中流体的合力. 可推算出, 毛细传质速率远远大于反应自生成材料的生长速率^[9]. 因此可得

结论: 在反应自生成过程中, 具有毛细传质途径的 Al、Si 元素的物流供应不会影响 AlN 晶体的生长速率, 真正控制反应速率的因素只能是低速传质项: N 原子的扩散传质速率。

4 结论

1. Al 合金溶液通过 AlN 柱晶中的毛细孔向生长端传输, 反应过程仅发生在生长晶体顶端的微小液相区中。

2. 构造出反应自生成 AlN 的传质模型, 由该模型可非常直观地理解反应过程中 Si 元素富集及 AlN、Si_{cry} 共生长这两个基本过程。

3. 建立了元素传质及晶体生长方程, 并得出结论: N 原子在晶体顶端液相微区中的扩散速率是整个反应过程的“瓶颈”环节。

参 考 文 献

- 1 Andrew W Urquhart. *Advanced Materials and Processes*, 1991, 7: 25.
- 2 Newkirk M S, Leshner H D, et al. *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 1987, 8 (7-8): 879.
- 3 Scholz H, Greil P. *J. Mater. Sci.*, 1991, 26: 669.
- 4 Aghajanian M K, MacMillan N H, et al. *J. Mater. Sci.*, 1989, 24: 658.
- 5 Fareed A S, Sonuparlak B, et al. *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 1990, 11 (7-8): 82.
- 6 Antolin S, Nagelberg A S, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1992, 75 (2): 447.
- 7 Nagelberg A S, Antlin S, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1992, 75 (2): 445.
- 8 王 群. 博士论文, 大连理工大学, 1991.
- 9 Khatri S C, Koczak M J, et al. *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 1992, 13 (7-8): 485.

Mass Transfer Model and Crystal Growth Equation for Nitridation Reactions of Al-Si-Mg Alloys

WANG Qun WANG Wenzhong

(School of Materials & Metallurgy, Northeastern University Materials Shenyang 110006 China)

GAO Qin SHEN Yuhui CHEN Jianfeng

(Department of Materials Science and Engineering Dalian University of Science and Technology Dalian 116023 China)

Abstract

Mass transfer model and equation were established according to the characteristics of nitridation reactions of molten Al-Si-Mg alloys. It shows that nitridation process is divided into two stages: stage I — AlN crystal growth with Si-enrichment; stage II — co-growth of binary crystal AlN and Si_{cry}. The rate of N atom diffusion is the key factor of controlling whole nitridation rate.

Key words AlN, nitridation reaction, mass transfer, growth