

文章编号: 1000-324X(2006)04-0821-07

高能球磨制备立方 AlN 及其高温相变

李鹏亮, 周敬恩, 席生岐

(西安交通大学材料科学与工程学院金属材料强度国家重点实验室, 西安 710049)

摘 要: 研究了高能球磨过程中 Al_2O_3 的相变, 随着球磨时间的延长, 粉末中发生了 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 向 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的转变. 高能球磨 20h, Al_2O_3 部分非晶化, 同时, 有立方 AlN 生成. 增加球磨强度, 立方 AlN 生成量增加, 650r/min 高能球磨 40h, AlN 生成量达到 72%. 随后的氮气气氛退火实验发现, 在 500°C 以上, 立方氮化铝与氧化铝反应, 生成 AlON 相. AlON 相的生成, 有效地降低了碳热还原氮化反应激活能.

关 键 词: 立方氮化铝; 氧化铝; 高能球磨; AlON

中图分类号: TQ174 **文献标识码:** A

1 引言

氮化铝 (AlN) 是一种具有纤锌矿型结构形态的难熔化合物, 氮化铝晶体是以 $[\text{AlN}_4]$ 四面体为结构单位, 具有 Wurtzite 结构的共价化合物, 属于六方晶系. 氮化铝材料的优点是室温强度高, 且强度随温度升高而下降较缓. 它还具有高的热导率 (理论上可以达到 $320\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), 与硅相匹配的热膨胀系数 ($20\sim 50^\circ\text{C}$, $4.6\times 10^{-6}\text{K}^{-1}$), 可靠的电绝缘性 (电阻率 $> 10^{16}\Omega\cdot\text{m}^{-1}$), 低的介电常数 (约为 8.8), 无毒. 可以作为大功率半导体器件的绝缘基片, 大规模和超大规模集成电路的散热基片和电子器件封装材料^[1,2]. 作为原料, 氮化铝粉末的纯度、粒度、氧含量及其他杂质含量对氮化铝陶瓷的烧结、成形工艺, 以及导热率和其他性能有重要的影响. 因此, 要获得性能优良的氮化铝陶瓷, 必须首先制备出高纯度、细晶粒、性能稳定的 AlN 粉末.

碳热还原法由于产品纯度高, 成形与烧结性能好, 工艺简单, 便于控制等优点而占有优势. 目前, 国际市场上供应的 AlN 粉末 70% 以上采用此法生产^[3]. 但是碳热还原法的反应温度高, 需要开展进一步的研究, 降低反应温度, 降低成本, 使得氮化铝陶瓷得到更广泛的推广.

利用球磨活化氧化铝, 然后再在高温进行碳热还原反应合成氮化铝的方法称为机械力活化合成法 (Mechanical Activation Synthesis)^[4~6]. 机械力活化合成 AlN 粉末是降低合成温度, 缩短反应时间以及降低随后氮化铝陶瓷烧结温度的经济有效的技术.

作者在研究氧化铝高能球磨过程中相变效应时发现, 在高纯氮气保护气氛中球磨 Al_2O_3 , 会有 AlN 生成. 高能球磨过程中生成的 AlN 为立方结构, 与常规的六方结构 AlN 不同. 对

收稿日期: 2005-08-05, 收到修改稿日期: 2005-11-18

基金项目: 高等学校博士点基金 (20040698053); 教育部科学技术研究重点项目 (105159)

作者简介: 李鹏亮 (1974-), 男, 博士研究生. E-mail: lip1@mailst.xjtu.edu.cn

于立方 AlN 研究的报道仅限于采用有机溶剂热合成法的制备及其催化特性^[7,8], 高能球磨过程直接生成立方 AlN 还未见有相关报道。

为了研究这种立方氮化铝对粉末后续碳热还原反应的影响, 对高能球磨粉末进行了高温退火处理, 并对高温退火过程中生成的 AlON 相进行了讨论。

2 实验

2.1 实验原料

实验原料粉末为市售分析纯 Al_2O_3 粉末, 粉末的基本情况列于表 1。

表 1 原始粉末性能
Table 1 Properties of original Al_2O_3 powder

Particle size/ μm	Impurity content/wt%		
	Chloride	Sulfate	Fe
75	0.01	0.03	0.005

2.2 高能球磨及粉末退火实验

高能球磨实验采用搅拌式高能球磨实验机, GCr15 钢球, 循环水冷却。球磨工艺参数为: 球料比 20:1, 转速为 450r/min, 高纯氮气保护球磨。为了减少高能球磨引入的铁污染, 在实验前用相同的工艺预先球磨 Al_2O_3 粉末 30h, 使得球磨罐内壁、搅拌杆和磨球上包覆一层 Al_2O_3 。

粉末退火在管式气氛烧结炉中进行, 高纯氮气保护加热, 加热元件 SiC 棒, 加热速率 $15^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

2.3 分析测试

球磨粉末的物相分析采用日本理学 Rigaku X-ray diffractometer X 射线衍射仪, $\text{CuK}\alpha$ 辐射。粉末的形态采用 JEM-200cx 透射电子显微镜分析。粉末差热分析采用 Netzsch STA 409 差热分析仪, 高纯氮气保护加热, 加热速率 $15^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

3 结果和讨论

3.1 高能球磨过程中 AlN 的生成

图 1 所示为不同球磨时间 (0.5~10h) 氧化铝粉末的 XRD 图谱。

由图 1 的 XRD 图谱可以看到, 随着球磨时间的延长, 图谱曲线上各个位置的衍射峰发生了明显宽化和降低, 表明高能球磨使得氧化铝晶粒得到细化。同时, 粉末中发生了 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 向 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的转变。

继续延长球磨时间到 20h, 产生了两个重要的新现象: Al_2O_3 粉末的非晶化和 AlN 生成, 如图 2 所示。与图 1 不同, 图 2 的 XRD 图谱曲线背底增加很多, 从 $15^\circ \sim 40^\circ$ 位置的衍射峰尤其明显, 几乎快成为一个馒头峰, 这是 Al_2O_3 在球磨过程中部分非晶的结果。非晶的形成是由于高能球磨的细化作用, Al_2O_3 晶粒的严重畸变和高密度的缺陷 (空位、位错、相界、晶界和空洞等), 提高了体系的自由能, 促进了非晶化反应^[9,10]。

球磨过程中 AlN 相的生成是由于高能球磨的晶粒细化作用和 Al₂O₃ 晶粒造成的大量缺陷使得氮在氧化铝表面的吸附增加, 在晶格内的扩散激活能也大大降低. 高能球磨还造成 Al-O 键的断裂^[11]. 这些因素的共同作用, 克服了 Al-N 反应能垒.

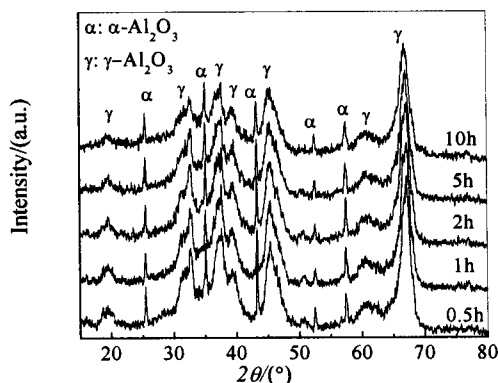


图 1 不同球磨时间 Al₂O₃ 粉末的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of Al₂O₃ powders after high-energy ball milling

可以预见, 继续增加高能球磨能量输入, 会有更多的立方 AlN 反应生成. 为此, 进行了 450r/min 40h 和 650r/min 40h 两组高能球磨实验, 实验所得粉末 X 射线衍射图谱见图 3. 450r/min 球磨 40h 粉末和 450r/min 球磨 20h 粉末 XRD 图谱变化不大, 如图 3 曲线 1 所示. 高能球磨 20h 以后, 主要发生的是粉末的团聚而不是继续细化或反应.

提高转速结果如图 3 曲线 2 所示, 650r/min 球磨 40h, Al₂O₃ 粉末非晶比例下降, 这是更多的能量输入使得非晶晶化的结果^[12]. 650r/min 球磨 40h 后粉末中立方 AlN 的含量更高, XRD 定量分析结果表明, AlN 含量达到 72%.

3.2 高能球磨粉末形貌分析

图 4 所示为高能球磨 Al₂O₃ 粉末透射电镜照片和电子衍射斑点, 经过 450r/min 高能球磨 20h, Al₂O₃ 粉末呈等轴状, 粒度在 20~50nm 之间, 颗粒分布均匀, 如图 4(a) 所示. 电子衍射花样也验证了 X 射线衍射分析结果: 粉末中有大量的非晶, 电子衍射花样表现为非晶衍射圆盘和纳米晶环, 纳米晶环标定结果表明粉末中含有 AlN.

而 650r/min 高能球磨 40h 后, Al₂O₃ 粉末团聚严重, 非晶发生晶化, 衍射花样显示为纳米晶环, 衍射花样标定结果表明粉末主要由立方 AlN 和 α-Al₂O₃ 组成, 如图 4(b) 所示.

XRD 图谱和透射电子衍射花样标定结果表明, 球磨过程中生成的 AlN 晶体属于立方晶系, 与常规碳热还原反应生成的六方 AlN 晶体结构不同. 如表 2 所示.

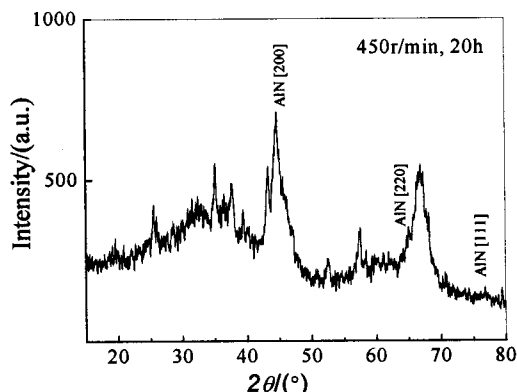


图 2 高能球磨 20h 粉末的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD pattern of powders after ball milling for 20h

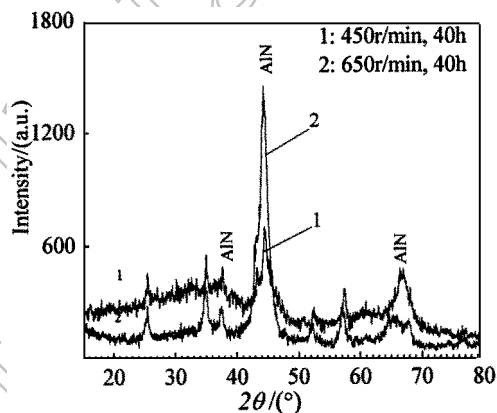


图 3 高能球磨 40h 粉末 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of powders after ball milling for 40h

表 2 不同工艺过程合成 AlN 相的晶体结构

Table 2 Crystal structure of AlN synthesized with different processes

Process	Crystal kind	Lattice	Lattice parameter/ 10^{-1}nm
Carbothermal reduction	Hexagonal	$P63mc[186]$	$a=3.11, c=4.98$
High energy ball milling	Cubic	$Fm3m[225]$	$a=4.045$

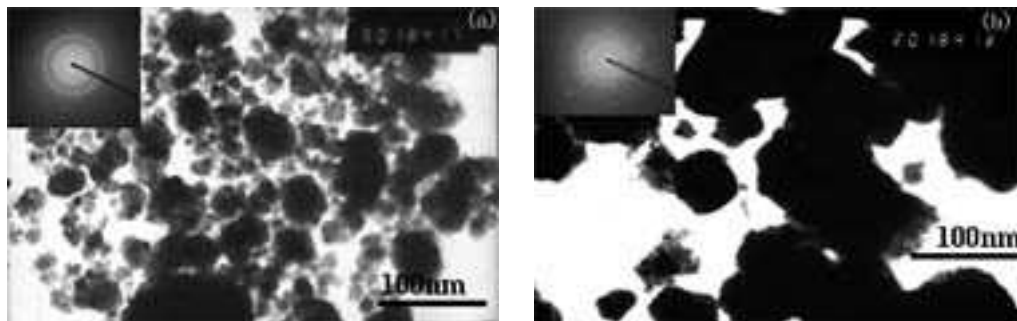


图 4 高能球磨粉末透射电镜照片

Fig. 4 TEM images of milled powders

(a) 450r/min, 20h; (b) 650r/min, 40h

3.3 高能球磨 20h 粉末退火

为了探讨高能球磨过程中生成的立方 AlN 对后续碳热还原反应的影响, 依据粉末差热分析结果, 对粉末进行了四组退火实验, 退火温度分别为 350、520、680 和 800°C, 保温时间均为 2h.

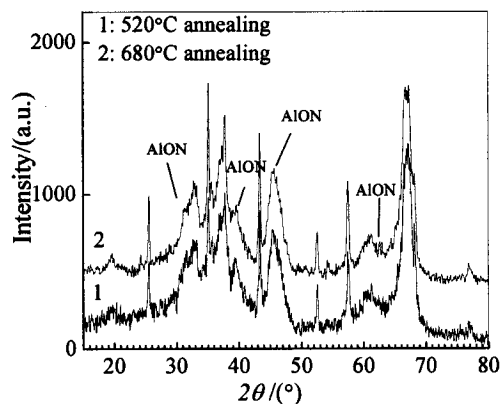


图 5 退火粉末的 XRD 图谱

Fig. 5 XRD patterns of milled powders after annealing

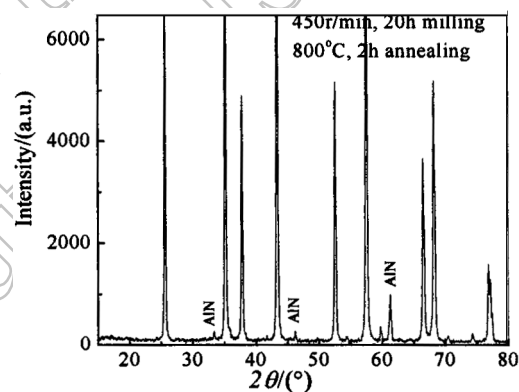


图 6 800°C 退火粉末的 XRD 图谱

Fig. 6 XRD pattern of milled powders after annealing at 800°C

图 5 所示为 20h 球磨粉末 520、650°C 退火的 XRD 图谱. 经过 2h 保温, 粉末中的非晶相部分晶化, 表现在 XRD 谱线上, 谱线的背底降低, 衍射峰变得尖锐. 从各个相成分分布来看, 粉末中立方 AlN 和 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 含量都有所减少, 而 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 含量增加. 同时, 500°C 以上温度退火, 生成了另外一种新相: AlON.

根据退火粉末 X 射线衍射图谱中各个相衍射峰积分强度半定量分析得到的各相组成数据如表 3 所示.

表 3 不同温度退火粉末中不同相含量变化(wt%)

Table 3 Variation of content of different phases with annealing temperatures (wt%)

Annealing temperature	γ -Al ₂ O ₃	α -Al ₂ O ₃	AlN	AlON
Non-annealing	41.37	29.22	29.41	/
350°C	40.21	35.55	24.4	/
520°C	34.30	37.70	12.78	15.21
680°C	32.51	40.95	10.34	16.20
800°C	/	94.9	5.10 (Hexagonal)	/

碳热还原反应中 AlON 相的出现已经被很多人发现^[13~15], AlON 相有几种生成机制. 一种是 Al₂O₃ 在氮气中氮化生成. 刘新宽认为^[15], 氧化铝经高能球磨后, 晶粒细化, 表面积增加, 且在表面形成了大量的断键, 表面原子处于活性状态. 在高温, 高活性的氧化铝与 N₂ 就有可能发生氮化反应生成 AlON:



这一机制的前提是需要还原性的气氛或者外加碳源, 仅在氮气中的退火显然不满足式 (1) 的反应条件.

另一种是生成机制是 AlO 与氮气反应生成 AlON:



不同温度退火粉末的 XRD 分析并未发现有 AlO 相, 因此, 式 (2) 所示的反应机制也不符合本文的条件.

还有一种机制是氧化铝与氮化铝反应生成 AlON. 根据表 3 的 XRD 定量分析结果, 在 520 和 680°C 退火, 粉末中 γ -Al₂O₃ 和立方 AlN 的量都有所减少, 显然是发生了这样的转变:



继续升高退火温度, AlON 相发生了变化. 高能球磨粉末在 800°C 保温 2h, 粉末的组成为 α -Al₂O₃ 和六方 AlN, XRD 衍射图谱见图 6. 这一结果表明, 温度高于 800°C, 立方 AlN 已经反应完, 而 AlON 继续和 N₂ 反应, 生成六方 AlN. 但是粉末中六方 AlN 的含量很少, 表明, 在 800°C 的温度下, 由于没有还原性气氛, AlN 和 AlON 与氮气中极少量的氧发生反应^[16], 生成 Al₂O₃.

结合图 7 所示的 DEC 图谱和前面的分析, 高能球磨粉末在退火加热过程中的相变分为以下几个步骤: 500°C 之前, 主要是非晶的晶化, 晶格畸变和颗粒微应变的回复, DSC 曲线表现为放热; 在 500~850°C 之间, Al₂O₃ 和立方 AlN 反应生成 AlON, DSC 曲线上表现为吸热; 温度高于 850°C, AlN 和 AlON 发生氧化, DSC 曲线上表现为放热.

3.3 650r/min 高能球磨 40h 粉末退火

图 8 所示为 650r/min 高能球磨 40h 粉末两个温度退火后 X 射线衍射图谱.

按照上面的分析结果, 500°C 以上温度退火, Al₂O₃ 与立方 AlN 反应生成 AlON 相. 原始 Al₂O₃ 粉末 650r/min 高能球磨 40h 后, 立方 AlN 含量达到 70% 以上. 与 450r/min 高能球磨 20h 粉末相比, 没有足够多的 γ -Al₂O₃ 与立方 AlN 反应. 因此, 650r/min 高能球磨 40h

粉末在 900°C 退火 2h, 仍然有大量的立方 AlN 保留下来.

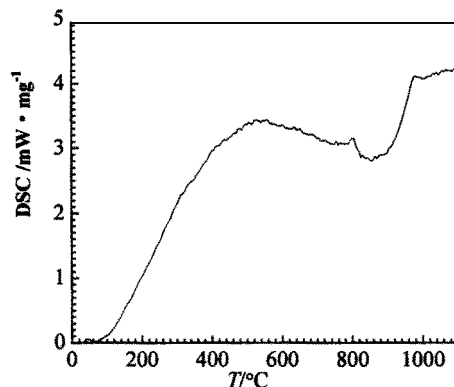


图 7 高能球磨 20h 粉末的 DSC 曲线

Fig. 7 DSC pattern of powders after milling for 20h

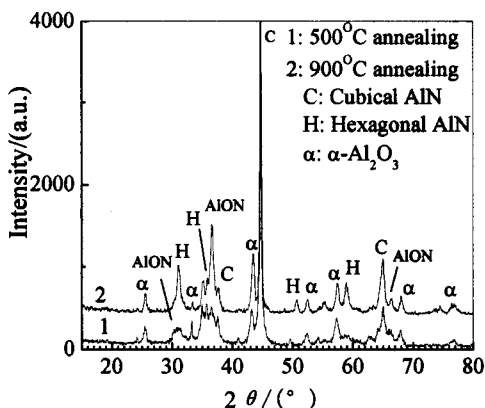


图 8 650r/min 高能球磨 40h 粉末退火的 XRD 图谱

Fig. 8 XRD pattern of 650r/min milled powders after annealing

3.4 立方 AlN 和 AION 相对碳热还原氮化反应的影响

退火实验结果表明: 温度高于 500°C, 高能球磨生成的立方 AlN 与 Al_2O_3 发生反应生成 AION 相.

一般研究认为^[13], 在碳热还原反应中, AION 相先于 AlN 形成. 认为 N 向氧化铝中扩散而形成 AION, 粉末中氮含量超过 2% 时, AlN 相结晶出来. 刘新宽通过热力学计算证明, 这一机制能很好地解释机械力活化后氮化铝生成温度下降的实验结果^[15]. 本文研究结果表明, 在没有外加碳源的条件下, 高能球磨后, 六方 AlN 的生成温度降低到 800°C 以下.

本文的退火实验是在非还原气氛中进行的, 外加碳源对立方氮化铝高温转变和 AION 形成机制的影响, 有待进一步的研究.

4 结论

1. 450r/min 高能球磨 20h, Al_2O_3 部分非晶化. 同时, 有立方 AlN 相生成, 其结构不同于常规的六方结构 AlN.
2. 提高球磨转速和延长球磨时间, 立方 AlN 生成量也相应增加.
3. 加热温度高于 500°C, 高能球磨生成的立方 AlN 与 Al_2O_3 发生反应, 生成 AION 相.
4. 立方 AlN 和 AION 相的生成, 有效地降低了碳热还原反应激活能. 在没有外加碳源的情况下, 六方 AlN 的生成温度降低到 800°C 以下.

参考文献

- [1] 秦明礼, 曲选辉, 林健凉, 等. 稀有金属材料与工程, 2002, **31**(1): 8-12.
- [2] 王家俊, 益小苏. 包装工程. 2003, **24**(3): 46-48.
- [3] 孟献丰, 陆春华, 倪亚茹, 等. 材料导报. 2003, **17**(3): 35-37.
- [4] Ren R M, Yang Z G, Shaw L L. *Scripta Materialia*, 1998, **38**(5): 753-761.
- [5] 刘新宽, 马明亮, 席生歧, 等 (LIU Xin-Kuan, et al). 硅酸盐学报 (Journal of Chinese Ceramic Society), 2000, **28**(5): 468-471.

- [6] 刘新宽, 马明亮, 周敬恩, 等. 功能材料, 2000, **31(1)**: 82–86.
- [7] Hao H P, Yu N S, *et al.* *Journal of Crystal Growth*, 2002, **242**: 229.
- [8] 李 玲, 好宵鹏, 于乃森, 等. 人工晶体学报, 2004, **33(3)**: 296–300.
- [9] Curyanarayana C, Ivanovb E, Boldyrev V V. *Materials Science and Engineering A*, 2001, **304–306**: 151–158.
- [10] Alan C. *Applied Physical Letters*, 2003, **82**: 2017–2019.
- [11] 陆厚根. 粉体工程导论, 上海: 同济大学出版社, 1993.
- [12] 吴文正, 姚可夫. 稀有金属材料与工程, 2005, **34(3)**: 505–509.
- [13] Tajika M, Kohno T, Yamaguch T. *Ceramic Transaction*, 1991, **22**: 157–162.
- [14] Wlliams H X, Hendrix R M, Metselaar R, *et al.* *Journal of European Ceramics Society*, 1992, **10**: 327–337.
- [15] 刘新宽, 马明亮, 席生岐, 等. 中国有色金属学报, 2000, **10(10)**: 46–49.
- [16] Balat M. *Calphad*, 1996, **20(2)**: 161–170.

Cubic AlN Synthesized by High Energy Ball Milling and Its Phase Conversion at High Temperature

LI Peng-Liang, ZHOU Jing-En, XI Sheng-Qi

(State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials, School of Material Science and Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Key words The phase conversion of Al_2O_3 during high-energy ball milling was investigated. After 20h milling, amorphous and AlN were observed in powders, these were not reported previously. The crystal structure of AlN gained during ball milling is cubic, differs from that of the regular hexagonal AlN synthesized with carbothermal reduction. AlON phase forms by the reaction of cubic AlN and $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ after annealing in N_2 atmosphere at the temperature above 500°C . The formation of AlON phase decreases the commencing temperature of AlN.

Key words cubic aluminum nitride; alumina; high energy ball milling; AlON