

文章编号: 1000-324X(2006)06-1501-05

微波低温烧结制备氮化铝透明陶瓷

卢 斌¹, 赵桂洁¹, 彭 虎², 曾小锋²

(1. 中南大学材料科学与工程学院, 长沙 410083; 2. 长沙隆泰科技有限公司, 长沙 410013)

摘 要: 微波烧结 (Microwave Sintering) 是一种新型、高效的烧结技术, 具有传统烧结技术无可比拟的优越性. 本文在不添加任何烧结助剂的前提下, 采用高纯微米级氮化铝 (AlN) 粉, 在 1700°C/2h 的微波低温烧结工艺条件下制备出透明度较高的 AlN 透明陶瓷. 分析结果表明, 采用微波低温烧结工艺制备的 AlN 透明陶瓷晶粒尺寸细小 (<10 μ m), 晶粒发育完善且分布均匀, 晶界平直光滑且无第二相分布, 从而证明用微波烧结可以实现 AlN 透明陶瓷的低温烧结.

关 键 词: 微波烧结; AlN; 透明陶瓷; 制备

中图分类号: TQ 174; TF 124 **文献标识码:** A

1 引言

AlN 陶瓷因具有低电导率、高热导率、较低的介电损耗等优良的综合性能而得到广泛地应用. AlN 透明陶瓷是在原有优异性能的基础上同时具有在可见光或红外光区域的透光性, 从而大大拓展了 AlN 陶瓷的应用领域. 如果能实现制备 AlN 透明陶瓷, 它将取代许多原有性能欠佳或生产成本过高的材料而成为红外窗口和激光的主导材料. 由于非氧化物的 AlN 烧结活性较低, 所以很难制备 AlN 透明陶瓷. 传统烧结法制备 AlN 陶瓷通常加入烧结助剂 (一般为稀土化合物或碱土化合物, 如 CaC₂、Y₂O₃、CaO、La₂O₃、Dy₂O₃ 等) 来提高其烧结活性. 此外, AlN 极易发生水解, 也是导致难获得 AlN 透明陶瓷的原因之一. 为了实现样品最终具有较好的透光性, 无论采用何种方法都必须严格控制各步生产工序, 尽量减少引入杂质相的因素, 避免因第二相所形成的散射中心降低透明陶瓷的透光性.

目前, 国内外有关制备 AlN 透明陶瓷的报道不多. Coble^[1] 最早于 19 世纪 70 年代曾报道过透明陶瓷的制备方法. Nobuyuki 等人^[2] 和周艳平等人^[3] 报道了添加烧结助剂的热压烧结法制备出 AlN 透明陶瓷. 刘军芳等人^[4] 则采用未添加任何烧结助剂的放电等离子烧结技术制备出 AlN 透明陶瓷. Cheng Jiping^[5] 采用微波烧结技术在较高烧结温度 (1850°C) 下制备得到 AlN 透明陶瓷. 上述各种制备 AlN 透明陶瓷的方法都有其优缺点, 其中, 不添加任何烧结助剂的微波烧结法被认为是一条获得 AlN 透明陶瓷非常有前途的低成本化技术途径. 然而, 受微波烧结设备的限制, 通常很难获得较高的烧结温度, 因此, 有必要开展微波低温烧结工艺制备 AlN 透明陶瓷的研究.

收稿日期: 2005-08-09, 收到修改稿日期: 2006-04-18

基金项目: 湖南省自然科学基金 (01JJY2056)

作者简介: 卢 斌 (1962-), 男, 博士, 教授. E-mail: luoffice@mail.csu.edu.cn

AlN 的低温烧结是一个相对概念,指的是将 AlN 在低于 1700°C 的温度下进行烧结.除了不受设备限制外,还出于减少能耗、降低成本以及实现 AlN 与金属浆料的共烧等多种因素而考虑的.一般认为, AlN 表层的氧是在高温下才开始向其晶格内部扩散的.因此,低温烧结可以延缓高温烧结时表层氧向 AlN 晶格内部扩散,增进后续热处理过程中的排氧效果,有利于制备出高热导率的陶瓷材料.目前已报道的 AlN 低温烧结的文献中^[6,7],均采用了各种烧结助剂,烧结时间也较长,一般在 4~6h.

本文在无任何添加助剂条件下采用低温微波烧结工艺制备出致密的 AlN 透明陶瓷,并研究了其组织结构的特点.

2 实验方法

试验所用原料为市售的 AlN 粉.成型尺寸为两种: $\phi 12\text{mm} \times 5.0\text{mm}$ 和 $\phi 22\text{mm} \times 5.0\text{mm}$.微波烧结试验在 MPG-2100C 微波炉中进行,微波源功率为 1~10kW. AlN 透明陶瓷样品制备工艺流程如图 1 所示.微波烧结工艺:烧结温度为 1600~1700°C,保温时间为 1~2h,升温速率为 10~25°C/min,在 N₂ 气氛下进行烧结,保温结束后随炉冷却至室温.在整个微波烧结过程中,每隔 10min 记录一次数据,包括温度、功率、状态等.

在日本理学 (Rigaku)X 光衍射仪 D/max-RB 上对 AlN 粉末和微波烧结样品进行相组成分析.采用 Mastersizer Microplus Ver. 2.19 激光衍射粒度分析仪分析 AlN 粉末的粒度及分布特性.采用排水法测试微波烧结样品的密度 (精度为 0.0001g).对微波烧结样品进行双面抛光至 0.5mm 厚度,在 Polyvar-Met 金相显微镜上进行金相组织观察.在日本 Sirion 200 场发射扫描电子显微镜上对 AlN 粉末形貌特征和微波烧结样品断口形貌特征进行观察.

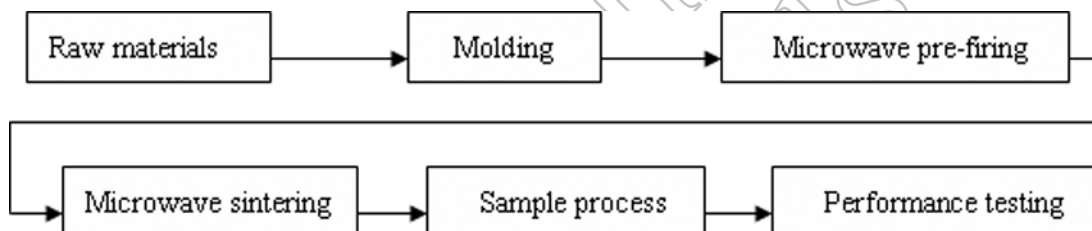


图 1 微波烧结工艺流程

Fig. 1 Process of microwave sintering

3 结果和讨论

3.1 AlN 粉末的表征

AlN 粉末的成分分析结果如表 1 所示.从表中可以看出, AlN 粉体中 O、C、Ca、

表 1 微米级 AlN 粉末的组成

Table 1 Compositions of AlN powders

Elements	Al	N	O	C	Ca	Fe	Si	Ni
Composition	65.5%	33.6%	0.9%	0.06%	300ppm	<100ppm	<20ppm	<20ppm

Fe、Si、Ni 的含量均非常低, Fe、Si 的含量也均低于 100ppm, O 含量为 0.9%. AlN 粉体的 XRD 图谱如图 2 所示.从图中可以看出,该粉末中除六方结构的 AlN 相外,不存在任何

第二相.

AlN 粉体的粒度分布如图 3 所示. 从图中可以看出, 粒径分布较窄, 粒径范围主要集中在 $<1\mu\text{m}$ 和 $1\sim5\mu\text{m}$ 之间, 而且在两个范围内均成正态分布, 其中位粒径为 $0.38\mu\text{m}$, 粒径较小^[1~5]. 图 4 为 AlN 粉体的 SEM 照片. 从图中可以看出, 粉体除有少量团聚外, 颗粒分布均匀, 且具有非常好的球形度. AlN 颗粒表面出现的粘附颗粒是喷金处理所导致的结果.

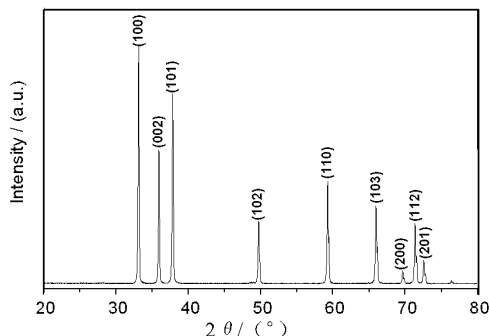


图 2 AlN 粉末的 X 射线衍射图谱
Fig. 2 XRD pattern of AlN powders

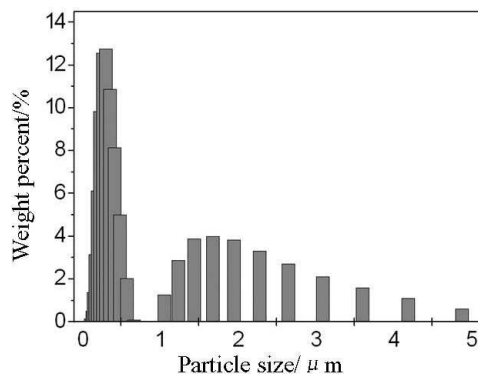


图 3 AlN 粉末的粒度分布
Fig. 3 Particle size distribution of AlN powders

仓元信行等人^[8]一直强调制备高透光性的 AlN 陶瓷的首要条件是原料粉末必须具备高纯度, 尤其是 Mg、Fe 等金属杂质的含量不能高于 200ppm, 氧含量必须严格控制, 对颗粒粒径和分布也有严格的要求. 由上可见, 研究采用的原料纯度较高, 粒径分布较窄, 且具有非常好的球形度, 说明本论文所采用的 AlN 原料粉末可满足制备透明陶瓷的要求.

3.2 AlN 透明陶瓷的制备及组织结构

采用排水法测量了烧结后的 AlN 陶瓷样品的密度. 分析结果显示其相对密度在 95.1%~99.7% 之间, 且随着烧结温度的升高, 相对密度也随之增加, 在 $1700^{\circ}\text{C}/2\text{h}$ 的烧结条件下可获得相对密度高达 99.7% 的样品, 接近理论密度值.

在 $1700^{\circ}\text{C}/2\text{h}$ 烧结条件下获得的样品经过切片、粗磨、细磨、双面抛光 (光洁度为 11~13 级) 加工处理到厚度为 0.5mm 后, 肉眼可见是透明的. 图 5 给出了在 $1700^{\circ}\text{C}/2\text{h}$ 烧结条件下制备的高致密 AlN 透明陶瓷的宏观照片. 从图中可以看出, 所制备的样品均显示出一定的透明度, 且当烧结温度一定时, 延长烧结时间可以明显提高样品的透明度. 这除了样品致密度略有提高外, 很可能与晶粒发育完善有关.

图 6 为在 $1700^{\circ}\text{C}/2\text{h}$ 烧结条件下制备的致密 AlN 透明陶瓷 XRD 谱. 从图中可以看出, 主要为六方结构的 AlN 相, 此外, 还发现存在着较弱的第二相衍射峰, 含量较少. XRD 分析表明, 该第二相为菱形结构的 $\text{Al}_8\text{O}_3\text{N}_7$. AlN 陶瓷制备过程中, 氧化物相的存在一般有两种可能性: 一是由于发生水解反应; 另一途径是由于与氧发生氧化反应. Bachelard^[9] 提出

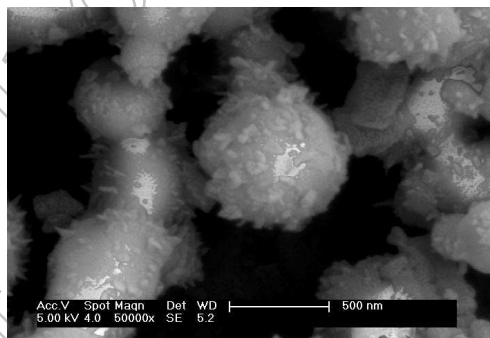


图 4 AlN 粉末的 SEM 照片
Fig. 4 SEM photograph of AlN powders

了 AlN 的氧化机理有如下三种可能方式:

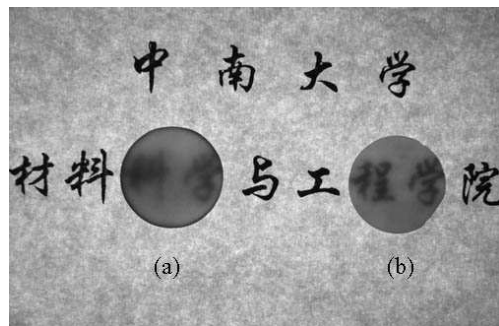
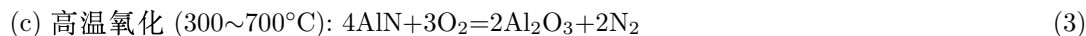
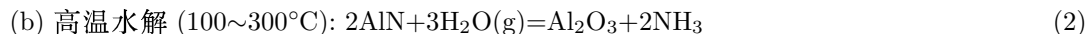


图 5 AlN 透明陶瓷样品 (厚度 0.5mm)

Fig. 5 Transparent AlN ceramics specimen (0.5mm thickness)

Process: 1700°C, (a) 1h; (b) 2h

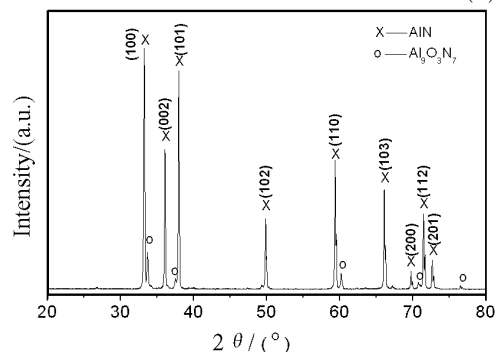


图 6 AlN 透明陶瓷的 X 射线衍射图

Fig. 6 XRD pattern of transparent AlN ceramics

Process: 1700°C/2h

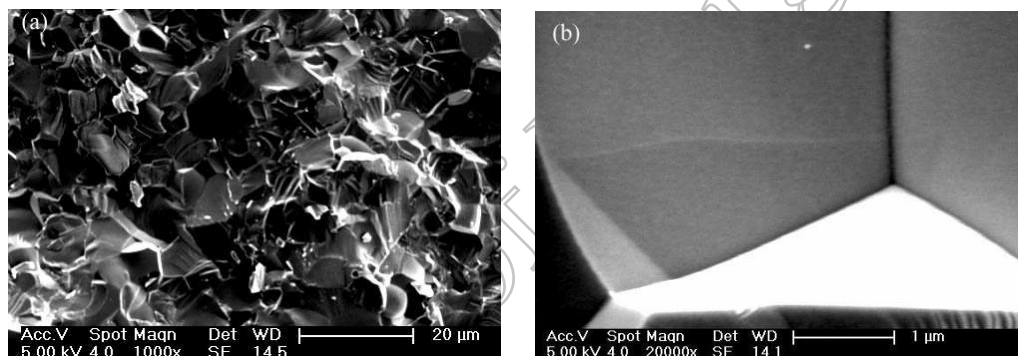


图 7 AlN 透明陶瓷断口形貌 SEM 照片

Fig. 7 SEM photographs of the fracture surface of transparent AlN ceramics

(a) Process: 1700°C/2h; (b) Partial magnification of graph (a)

由于在整个工艺过程中都严格控制水分, 所以基本上不存在发生水解反应的可能性. 因此, 氧化物相的产生主要是由于烧结过程中炉腔内氧的存在而发生高温氧化所致. 由上可见, 若能进一步提高炉腔内的真空度, 有可能降低陶瓷在烧结过程中氧化现象的发生, 获得高透明度的 AlN 陶瓷.

图 7 为在 1700°C/2h 烧结条件下制备的高致密 AlN 透明陶瓷断口的 SEM 照片. 从图 7(a) 中可以看出, AlN 相晶粒分布均匀, 无异常长大现象, 晶粒粒径较小, 平均粒径 $<10\mu\text{m}$, 该晶粒尺寸在所报道的 AlN 透明陶瓷制备的文献中是最小的^[1~5]. 分析表明, 该烧结样品除了具有较高透光性外, 同时还具有较小的粒径, 不但有利于 AlN 陶瓷具有较好的机械强度, 而且还为 AlN 陶瓷获得较高的热导率提供了前提条件. 图 7(b) 为图 7(a) 局部放大的 SEM 照片. 从图中可以看出, AlN 相晶粒生长较为完整规则, 晶面以二维形式紧密接触, 晶粒棱角尖锐, 表明晶粒生长完善. 晶界平直光滑, 三角晶界干净, 晶粒间接触紧密不存在

气孔, 两个晶粒之间基本上不存在玻璃相和晶界结晶相。由此也表明该烧结样品具有较好的透光性和较高的热导率。

采用微波低温烧结工艺获得了相对密度达 99.7% 的 AlN 陶瓷样品, 而且所获得的样品的界面组织结构要比相关文献所报道 AlN 透明陶瓷的内部组织结构要好。这除了选取的原料粉末具有较好的烧结性能外, 还得益于应用了微波烧结技术^[10], 在低温下能制备出 AlN 透明陶瓷。

4 结论

1. 采用微波烧结技术制备 AlN 透明陶瓷是一种行之有效的方法, 并且可以实现 AlN 透明陶瓷的低温烧结, 在 1700°C/2h 烧结条件下, 获得相对密度达 99.7% 的 AlN 透明陶瓷。

2. 用微波低温烧结技术制备的 AlN 透明陶瓷, 其晶粒尺寸细小 ($<10\mu\text{m}$), 晶粒发育完善、分布均匀, 晶界平直光滑且无第二相, 这些都为获得较高透光性能和高热导率的陶瓷提供了有利的条件。

参考文献

- [1] Coble R L. Transparent alumina and method of preparation. U.S.Pat. No. 3026210, Mar. 10, 1962.
- [2] Kuramoto N, Taniguchi H. *Journal of materials sciengce letters*, 1984, **3**: 471-474.
- [3] Zhou Y P, et al. *Journal of Inorganic materials*, 1999, **14** (4): 674-678.
- [4] 刘军芳, 付正义, 张金咏, 等. 陶瓷学报, 2001, **22** (3): 157-160.
- [5] Cheng J P, Agrawal D, Zhang Y J, et al. *Focus on Electronics*, 2000, **9**: 71-74.
- [6] Watari K, Valecillos M C, Brito M E, et al. *J. Am. Ceramic. Soc.*, 1996, **79** (12): 3103-3108.
- [7] Miao W G, Wu Y, Zhou H P, et al. *J. Mater. Sci. Lett.*, 1997, **16**: 1245-1246.
- [8] Kuramoto N, Taniguchi H, Aso I. *J. Ceram. Bullet*, 1989, **68**: 883-887.
- [9] Bachelard R, Joubert. *Mater. Sci. Eng.*, 1989, **9**: 247-251.
- [10] 胡晓力, 陈 楷, 严 虹. 中国陶瓷. 1995, **31** (1): 29-32.

Preparation of Aluminum Nitride Transparent Ceramics by Low Temperature Microwave Sintering

LU Bin¹, ZHAO Gui-Jie¹, PENG Hu², ZENG Xiao-Feng²

(1. School of Material Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China; 2. Changsha Long Tai Science and Technology Company Limited, Changsha 410013, China)

Abstract: Microwave sintering is a new and highly active kind of singtering technology which is superior to the technology of traditional sintering. With highly pure AlN powders and without singtering additives, AlN transparent ceramics were obtained by using microwave sintering at 1700°C for 2h. The result of experiments indicates that the AlN transparent ceramics prepared by this process have fine grain sizes (less than $10\mu\text{m}$), uniform grain distribution, and no oxidized phrases. From above analysis, it is proved that AlN transparent ceramics can be sintered at low temperature by the microwave sintering technology.

Key words microwave sintering; AlN; transparent ceramics; preparation