

燃烧合成 AlN-SiC 固溶体陶瓷 *

陈克新 葛昌纯 曹文斌 李江涛
(清华大学) (北京科技大学)

摘 要 在氮气氛围中, 点燃铝粉, 硅粉和碳黑的混合粉末, 合成 AlN-SiC 陶瓷. 研究了氮气压力和反应物配比对燃烧温度、燃烧波蔓延速度以及燃烧产物的影响. 结合热力学分析, 解释了 AlN-SiC 固溶体的形成机理及反应次序. 用扫描电镜观察了反应产物的形貌.

关键词 燃烧合成 氮化铝 碳化硅 复相陶瓷

分类号 TM286

COMBUSTION SYNTHESIS (CS) OF AlN-SiC SOLID SOLUTION CERAMICS

CHEN Kexin**

(State Key Laboratory of New Ceramics and Fine Processing, Tsinghua University,
Beijing 100084)

GE Changchun CAO Wenbin LI Jiangtao
(University of Science and Technology Beijing)

ABSTRACT The feasibility of synthesizing AlN-SiC solid solution ceramics by combustion synthesis reaction is demonstrated through igniting the mixtures of aluminum, silicon, carbon black under different nitrogen pressure. The effects of the nitrogen pressure and the ratio of Al/Si+C on the phase formation of product and the characteristics of combustion behavior were investigated. Combining thermodynamic analysis, the reaction sequence and reason for CS AlN-SiC solid solution were explained.

KEY WORDS combustion synthesis, AlN-SiC, solid solution

AlN 因密度低, 导热率高, 电绝缘性好, 比模量大, 热膨胀系数小, 抗热震性好以及机械性能优异而得到广泛的应用. 但 AlN 用作结构陶瓷, 有强度不高, 可靠性差等缺点. AlN 和 SiC 有相似的 2H 结构, 而且化合价和晶胞参数有很大的相似性, Culter 等^[1]认为 SiC 和 AlN 在一定条件下能形成完全固溶体, 相似的结构和高性能意味着两者的复合可能改善材料的性能.

但是, 制备 AlN-SiC 固溶体的工艺条件极为苛刻, 限制了此材料的发展和应用^[2]. 燃烧合成具有工艺简单, 产物纯度高等特点, 可望改善 AlN-SiC 固溶体形成的工艺条件.

* 高等学校教委博士点基金资助项目 9400811, 1997 年 8 月 1 日收到初稿; 1998 年 9 月 15 日收到修改稿.

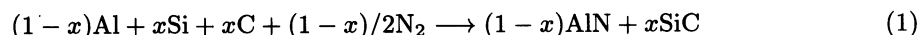
本文联系人: 陈克新, 北京市 100084, 清华大学材料科学与工程系无机非金属材料教研室

** To whom correspondence should be addressed

Al/N₂ 为高放热反应 (-318kJ/mol) 体系, 在不需预热的条件下, 铝粉在氮气中点燃后, 可以自蔓延燃烧. 为了使反应彻底完成, 需要加入一定量的 AlN 粉末作为稀释剂. 而 Si/C 为低放热体系 (-69.5kJ/mol), 原始反应物粉末需要加热到 1200 °C, 燃烧反应才能自蔓延进行^[3]. 利用 Al/N₂ 高放热反应放出的热量能保持 Si/C 反应的自蔓延进行, 还可免除 AlN 稀释剂的加入.

1 实 验 方 法

燃烧合成反应可表示为:



分别按 $x=0$ (原子百分数, 下同), $x=30\%$, 50% , 60% , 85% 配比, 将 Al, Si, C 在行星式球磨机中混合 8h. 将混合后的松散粉末放入多孔耐热坩锅中, 然后置于自制的 SHS 反应器内, 抽真空至 133Pa, 并洗气三次. 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.

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 转换后输入计算机, 所用 W/3%Re-W/25%Re 热电偶的分度误差为 0.5%. 合成产物用 X 射线衍射方法 (XRD, Cu 靶, $K\alpha$) 进行相分析. 用扫描电镜观察合成产物的微观形貌.

2 结 果 与 讨 论

2.1 氮气压力的影响

当式 (1) 中, $x=30\%$, 氮气压力分别为 3, 8, 12MPa 时, 燃烧产物的物相组成如图 1 所示.

可以看出, 随着氮气压力的增加, 未反应 Al, Si 的衍射峰逐渐减弱, 当氮气压力增至 12MPa 时, 未反应的 Al, Si 衍射峰完全消失, 燃烧产物只由 AlN-SiC 的固溶体组成. 在不同的氮气压力下的燃烧产物中没有出现 Si₃N₄, Al₄C₃ 相.

同时, 当氮气压力升高时, 燃烧温度随之升高, 燃烧波蔓延速度也随之加快 (表 1).

随着氮气压力的升高, 氮气向试样内部的渗透能力随之增强, 氮气向燃烧前沿的供给愈充足, 因此 Al 的氮化进行得愈完全, 单位时间内放出的热量愈多, 驱动燃烧波的净能量愈高. 因此, Al, Si 的衍射峰随氮气压力的升高而降低, 当氮气压力为 12MPa 时, Al, Si 的衍射峰完全消失. 单位时间内放出热量的增多导致燃烧温度的增高, 驱动燃烧波的能量增加导致燃烧波速的加快 (表 1).

表 1 氮气压力对燃烧温度和燃烧波蔓延速度的影响 ($x=30\%$)

Table 1 Effect of nitrogen pressure on combustion temperature and wave velocity

Nitrogen pressure/MPa	3	8	12
Combustion temperature/ °C	1810	1940	2090
Combustion wave velocity/mm·s ⁻¹	0.98	1.70	2.31

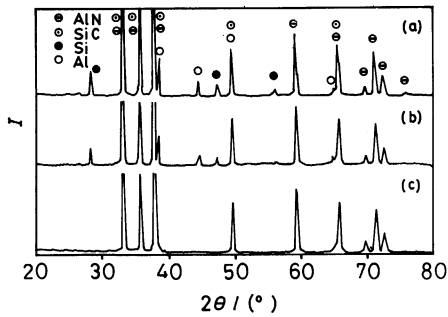


图 1 $x=30\%$ 时不同氮气压力下燃烧产物的 X 射线衍射图

Fig.1 XRD patterns of the combustion product under different nitrogen pressure as $x=30\%$. (a) $P_{N_2}=3\text{MPa}$; (b) $P_{N_2}=8\text{MPa}$; (c) $P_{N_2}=12\text{MPa}$

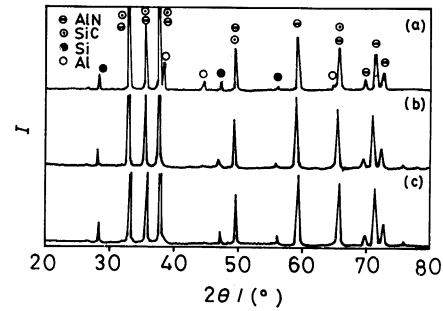


图 2 $x=30\%$ (a), 50%(b) 和 60%(c) 时燃烧产物的 X 射线衍射图

Fig.2 XRD patterns of the combustion product as $x=30\%$ (a), 50%(b) and 60%(c)

2.2 Al/Si+C 配比对燃烧行为的影响

在 8MPa 氮气压力下 Al/Si/C 粉末的燃烧产物主要由 AlN-SiC 固溶体及少量未反应的 Si 组成, 其中当 $x=30\%$ 时, 除残存未反应 Si 之外, 反应产物中还存在少量未反应的 Al, 如图 2a 所示. 在 8MPa 氮气压力下, 燃烧波蔓延速度随 x 值的增加而变慢, 燃烧温度降低 (表 2).

当氮气压力固定在 8MPa 时, 随着 Si+C/Al 原子比 x 的增大, 弱放热体系 Si-C 反应所占的比例增加, 强放热体系 Al-N 反应相对减少, 最终导致燃烧温度降低, 驱动燃烧波的能量减少, 燃烧波速变慢. 对于 Al-N₂ 气固反应, 在原始反应物中增大 Si+C 所占比例, 相当于增加稀释剂含量. 这将有利于 Al 粉的氮化, 因此随原始反应物中 Si+C 所占比例的增加, 燃烧产物中铝的衍射峰完全消失. 如图 2b, c 所示.

表 2 燃烧温度及燃烧波蔓延速度

Table 2 Velocities of the combustion wave under different x values

x	0%	30%	50%
Combustion temperature/ °C	2120	1950	1800
Combustion wave velocity/mm·s ⁻¹	2.94	1.70	1.57

Si/C/N 之间可存在下面两种反应:



由 (1) 和 (2) 可得



燃烧反应最终生成 Si_3N_4 还是 SiC 将取决于式 (3) 中的自由能变化 ΔG , 对于式 (3) 中的 SiC , Si_3N_4 , C 固态物质, 其自由焓不随压力变化而变化. 而对于 N_2 气, 其自由能与压力的关系为:

$$G_{\text{N}_2} = G_{\text{N}_2}^0 + RT \ln P_{\text{N}_2} \quad (4)$$

则式 (3) 中的自由能变化为:

$$\Delta G = 3G_{\text{C}}^0 + G_{\text{Si}_3\text{N}_4}^0 - 2G_{\text{N}_2}^0 - 2RT \ln P_{\text{N}_2} - 3G_{\text{SiC}}^0 \quad (5)$$

当 $\Delta G = 0$ 时,

$$\ln P_{\text{N}_2} = \frac{3G_{\text{C}}^0 + G_{\text{Si}_3\text{N}_4}^0 - 2G_{\text{N}_2}^0 - 3G_{\text{SiC}}^0}{2RT} \quad (6)$$

利用文献 [4] 所给出的数据, 绘出 $\Delta G=0$ 时 $\ln P_{\text{N}_2}$ 随温度的变化如图 3 所示. 燃烧过程中, 当一定温度下的 $\ln P_{\text{N}_2}$ 的数值高于曲线 a 上对应点的数值时, 式 (3) 的 $\Delta G < 0$, 反应将向右进行, 将生成 Si_3N_4 , 而不生成 SiC ; 反之, 当低于曲线 a 对应点的数值时, 将生成 SiC , 而不生成 Si_3N_4 .

同样地, 当其值高于相同温度下曲线 b 上对应点的数值时, 将生成 AlN , 而不生成 Al_4C_3 ; 反之, 将生成 Al_4C_3 , 而不生成 AlN .

在本文的实验条件下, 燃烧的最高温度在 2070K~2300K 之间, 所采用的氮气压力为 3~12MPa, 对应于图 3 中 Si_3N_4 与 SiC 稳定区分界线附近的 CDEF 矩形阴影内. 由于燃烧所达到的最高温度高于 $\text{Al}(T_m=660^\circ\text{C})$ 和 $\text{Si}(T_m=1414^\circ\text{C})$ 的熔点, 因此在燃烧过程中, Al , Si 要发生熔化, 使原始粉坯中的孔隙塌落, 阻碍氮气向试样内部的渗透, 燃烧反应过程中, 试样内部的氮气压力低于试样周围的环境压力, 致使在燃烧反应接近燃烧温度时, 其温压范围位于 AlN , SiC 稳定区之内, 导致最终反应产物中, 没有 Si_3N_4 , Al_4C_3 相生成.

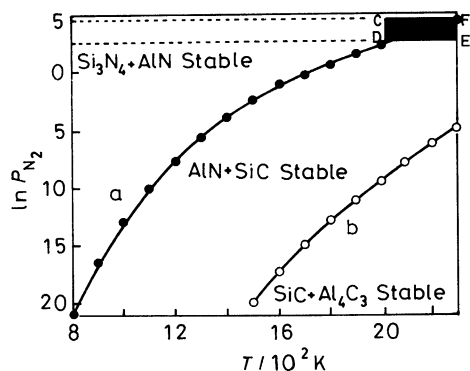


图 3 氮气压力及燃烧温度对 $\text{Al}/\text{SiC}/\text{N}_2$ 反应生成物稳定性的影响示意图

Fig.3 Effect of nitrogen pressure and combustion temperature on the product stability combusted by $\text{Al}/\text{SiC}/\text{N}_2$

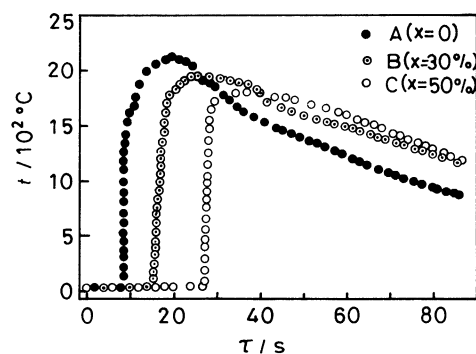


图 4 8MPa 氮气压力下, $x=0$, $x=30\%$, $x=50\%$ 时的燃烧温度曲线

Fig.4 Curves of the combustion temperature under 8MPa as $x=0$, $x=30\%$, $x=50\%$

图 3 表明在较低的温度和较高的氮气压力下, 反应式 (3) 的 $\Delta G < 0$, 更易生成 Si_3N_4 而不生成 SiC. 图 4 为在 8MPa 氮气压力, 不同配比条件下的燃烧温度随时间的变化曲线图, 从中可以看出, Al/Si/C/N₂ 的燃烧温度曲线 (曲线 B, C), 在达到最高温度后, 出现了平台区, 在降温阶段, 降温速度较慢, 温度曲线也较平缓, 说明出现了显著的后燃烧现象, 而纯铝粉直接在氮气中燃烧得到的温度曲线 a, 在达到最高温度后并没有出现明显的平台区, 在降温阶段, 温度曲线较陡峭, 降温速度较快, 这说明 AlN-SiC 固溶体的形成是在后燃烧阶段实现的. Osamu Yamada 等^[5] 在研究 Si+C 在 3~10MPa 氮气压力下燃烧合成碳化硅时也发现硅粉首先与氮气反应生成 Si_3N_4 并放出大量的热, 使燃烧温度迅速升高到大约 1800 °C, 此时生成的 Si_3N_4 开始蒸发分解, Si 蒸汽与碳反应生成 SiC. 因此, Al/Si/C/N₂ 的燃烧反应过程可能是这样的, 原始反应物经点燃后 Al, Si 与 N₂ 快速反应生成 AlN、 Si_3N_4 , 使反应温度迅速升至约 1800 °C, 此时 Si_3N_4 开始分解. 分解生成的 Si 蒸汽与 C 和 AlN 生成 AlN-SiC 固溶体的方式可能有两种: (1) 生成 SiC 后, 再与 AlN 形成 AlN-SiC 固溶体; (2) Si 与 C 直接以原子的形式进入 AlN 晶格, 形成 AlN-SiC 固溶体. 前者需要经历 Si-C 键的破裂, 然后进入 AlN 晶格形成 AlN-SiC 固溶体, 需要比第二种方式更高的能量, 因此 AlN-SiC 固溶体的形成更可能以第二种方式来实现. 此外, 在不同实验中得到的燃烧产物中有未反应的 Si 存在, 未发现 SiC 相, 这也说明 Si, C 以原子形式直接进入 AlN 晶格形成 AlN-SiC 固溶体, 而不是形成 SiC 之后, 再与 AlN 形成 AlN-SiC 固溶体. 在形成 AlN-SiC 固溶体的同时, 未反应的 Al 继续氮化放热, 此刻, Al 粉氮化放热与 Si, C, AlN 形成 AlN-SiC 固溶体放热之和大于 Si_3N_4 的分解吸热及反应系统向环境散热之和. 因此, 燃烧温度继续上升, 但同 Si_3N_4 分解前相比, 升温速度变缓, 导致在 1800 °C 附近出现一拐点如图 4 所示. 随着 Al 粉不断氮化, 未反应的铝逐渐减少, 单位时间内参加氮化反应的 Al 量也逐渐减少, 反应放出的热量也逐渐减少, 当放热之和等于吸热与向环境散热之和时, 将出现燃烧温度曲线平台区. 随后, 当放热之和小于吸热与向环境散热之和时燃烧温度开始下降, 但由于 Si, C 通过扩散进入 AlN 晶格形成 AlN-SiC 固溶体的速率较慢, Si, C 与 AlN 形成 AlN-SiC 固溶体的反应放热将持续相对较长的时间, 导致降温速度缓慢, 温度随时间的变化曲线在此阶段下降的较平缓, 当试样温度降低到某一温度时, Si, C 将不能进入 AlN 晶格形成 AlN-SiC 固溶体, 未反应的 Si 和 C 将保留在燃烧产物中. 因此提高及保持燃烧温度, 将是除去燃烧产物中未反应 Si 的关键.

2.3 燃烧产物的微观形貌

图 5 表明燃烧产物为单一规则的圆形颗粒, 说明燃烧产物为单相的 AlN-SiC 固溶体.



图 5 8MPa 氮气压力下 $x=30\%$ 时燃烧产物的微观形貌

Fig.5 Micrography of combustion product as $x=3\%$ under 8 MPa nitrogen pressure

3 结 论

1. 当 Al/Si+C 原子比为 7/3 时, 随着氮气压力的升高, 燃烧温度升高, 燃烧波蔓延速度加快, 燃烧产物中 Al, Si 逐渐减少, 直至消失.
2. 当氮气压力为 8MPa 时, 随 Al/Si+C 原子比的减少, 燃烧温度降低, 燃烧波速变慢, 燃烧产物中 Al 逐渐减少, 直至消失, 未反应的 Si 量变化较小.
3. Al/Si/C/N₂ 燃烧合成 AlN-SiC 固溶体时, Al, Si 与 N₂ 气首先燃烧反应生成 AlN, Si₃N₄, 使反应温度迅速升高, Si₃N₄ 开始蒸发分解, 分解出的 Si 与原料中的 C 一同进入 AlN 晶格, 形成 AlN-SiC 固溶体.
4. 提高燃烧温度是除去燃烧产物中未反应 Si 的关键.

参 考 文 献

- 1 I.B.Culter, P.D.Miller, W.Rafanie, Nature(London), **275**(56), 434(1978)
- 2 Jow-Lay Huang, Jyh-Ming Jih., J.Mater.Res., **10**(3), 651(1995)
- 3 O.Yamada, Y.Miyamoto, M.Koizumi, J.Mater.Res., **1**(2), 275(1986)
- 4 O.Knacke, O.kubaschewski, K.Hesselmann, *Thermochemical Properties for Inorganic Substances* (Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, 1991) p.19, 58, 63, 264, 1845, 1848
- 5 Osamu Yamada, Kiyoshi Hirao, Mitsue Koizumi, Yoshinari Miyamoto, J.Am.Ceram., **72**(9), 1737(1989)