

冲击波对氮化铝粉体的活化及烧结

薛鸿陆 洪延姬

(国防科技大学 长沙 410073)

摘要 ALN在冲击波活化后,粉末内部储存了大量表面能及缺陷能,实现了不加助剂的烧结。我们对此工艺进行独创性的探索,已经证明随着冲击波压力的增大,ALN粉末粒度先是减小后是增大;粉末的微观应变随着冲击波压力增大而急剧增大。并得出压力幅度在8~12GPa范围内的冲击波活化过的ALN粉末,其烧结活性的提高,相当明显。

关键词 冲击波活化 氮化铝粉末 烧结活性

中图分类号 O521.2

1 引言

20世纪中叶随着材料工业和合成化学工业的发展,在传统硅酸盐陶瓷基础上,出现了新一代无机非金属材料,如:氮化物、碳化物、氧化物及硼化物等。为区别于传统的硅酸盐陶瓷,按日本人说法,新型无机材料被称为精细陶瓷(Fine Ceramics)。精细陶瓷按化学组成大致可以分为氧化物和非氧化物陶瓷两大类,对于氧化物陶瓷一般可以用常规烧结方法成型,非氧化物陶瓷,如:氮化物、碳化物及硼化物,大都是共价键结合为主的化合物,不容易用一般的常规烧结方法成型,必须探求特殊的工艺方法。氮化硅(Si_3N_4)和氮化铝(AlN)是两种目前最典型、最有应用价值、最有发展前途的氮化物陶瓷材料。氮化铝陶瓷以其优越的性能,特别是高电阻、与氧化铝陶瓷相媲美的硬度及强度、高热导率、耐腐蚀、抗冲击及与单晶硅相近的热膨胀系数等特性,已成为发展电子技术、微波技术以及其它高技术产业很有发展前途的新型材料。

纯的氮化铝粉体对烧结的响应极差。氮化铝素坯在氮气环境中加热到1950℃以上,虽然已经有占重量6%的粉体升华,但素坯仍然没有发生密实化。1974年日本人K. Komeya等在论文^[1]中报道,他们正式知道了在氮化铝粉体中加入 Y_2O_3 、 SiO_2 、 CaO 等助剂,可以使氮化铝粉体烧结活化。这些助剂主要起两种作用:(1)在高温烧结时,加入的助剂形成了氮化铝晶粒之间的液相,从液相结晶出铝酸镱($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$)、铝酸钙(CaAl_2O_7)等,实现晶粒之间的液相烧结,制成高密度的瓷片;(2)结晶过程还有助于晶粒内的氧扩散到晶界而析出,最终可以得到热导率较高的瓷片。

目前国内外都普遍采用加入烧结助剂的方法实现氮化铝陶瓷粉体的烧结成型。该方法已成功地用来生产用于集成电路衬垫的电子陶瓷件及其它类似的商品。但这种有效的方法也存在局限性。加助剂烧结是靠助剂在烧结高温下形成的液相(第二相)把氮化铝固体晶粒粘接起来,这种第二相一般以玻璃相保留在最终瓷片内,当瓷片在高温下应用时,

起粘接作用的第二相熔化,使陶瓷固体晶粒又碎散,减弱甚至丧失承载能力。即用加助剂方法生产的氮化铝陶瓷不能用做高温结构陶瓷。

针对非氧化物粉体不加助剂的烧结,国外在1966年就提出了一种新型的工艺方法——冲击波活化烧结方法^[2]。该方法是用冲击波预先处理粉体,以增加粉体的烧结活性,而后靠常规的烧结方法制成最后的密实体。

1968~1978年原苏联对几十种粉体在冲击波作用下的化学活性和烧结能力的改进方面进行了大规模的研究^[3]。美国从80年代起开始投入较大的力量。1983年科学院的国家科学研究委员会的国家材料咨询局,接连发表了两篇报告^[4,5],其中强调了使用爆炸技术来加工具有不寻常性质的陶瓷材料的重要性,并且由美国国防先进科技研究规划局开始组织关于这方面的DARPA(Defence Advanced Research Project Agency)计划。冲击波活化粉体的烧结研究是其中一个重要的组成部分。他们的工作证明:许多冲击波作用过的陶瓷粉体,通过烧结可以得到具有较高密度的烧结体,在烧结能力上这一明显的增进归功于冲击波处理产生的颗粒尺寸的减小和晶格畸变的增加。

我国在这方面的科学研究还很落后,目前国内的研究机构和工厂的注意力几乎全部集中在对氮化铝粉体的加助剂烧结上,对于氮化铝粉体的不加助剂的烧结,特别是冲击波活化烧结仍没有顾及。本文的工作,是为我国开展这方面的工作探索一条道路,其中,冲击波处理氮化铝粉体的实验是在国防科技大学应用物理系轻气炮实验室完成的;烧结实验是在清华大学材料系非金属无机材料实验室完成的。

2 冲击波对氮化铝陶瓷粉体的活化

2.1 加载方案的选则

要实现对冲击波处理过的氮化铝粉体微观结构特性的标定工作,必须从冲击波对氮化铝粉体加载的精确控制入手,用气炮产生的高压气体推动飞片撞击靶板,在靶中得到的冲击波的平面性、脉冲压力及宽度测试结果的可靠性和重复性都较好,故我们采用这种方法。

2.2 回收装置的设计

设计回收具时,我们注意到一般的回收装置都有这样的缺点:每次加工的粉体质量较少,不能靠它们生产供冲击波活化烧结研究所需的必要数量的粉体,而且粉体在受冲击波压缩时,不能与外界密封。冲击压缩不能在惰性介质中进行,故不可避免ALN粉体在冲击波造成的高压和高温下氧化。美国Sandia国家实验室在70年代设计了一组著名的回收具,他们称之为Bear

系列和Bertha系列回收具,并说这是粉体承冲击压缩条件能可靠回收的唯一实验回收具^[6]。考虑到这套回收具结构复杂、成本高及无设计图等因素,决定自行设计。我们设计的回收具如图1所示。这套回收具有以下几个特点:(1)设计简单、成本低、装取样品方便;(2)可以依靠焊接保证样品与外界空气的隔离密封;(3)粘贴卸能块后,适合于在气炮上使用。我们对用本装置回收到的粉体,多次测试其含氧量,结果证明在冲击波压缩过程中粉体

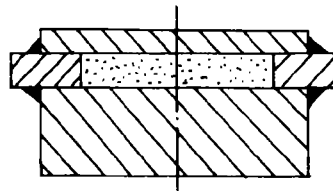


图1 回收装置

Fig. 1 Recovery fixture

几乎没有氧化。

2.3 冲击波活化参数的测量

研究冲击波对氮化铝陶瓷粉体的调节作用,首先要确定以哪些参数作为冲击波活化的标称参数(名义参数)。考虑到飞片加载的一维性并不能保证回收装置内粉体样品受载的一维性,即粉体样品内冲击波参数不是定常的,也不是均匀的,文献[1]用二维模拟揭示了粉体样品内冲击压力和温度的不定常性和非均匀性,所以用粉体内的压力和温度作标称参数是困难的。因此我们决定取飞片撞击回收具时,回收具中冲击波入射峰值压力作为标称压力 p ,这个压力决不代表粉体样品中某一点的压力,仅是为了标定我们研究的冲击波对氮化铝陶瓷粉体的活化而人为决定采用的冲击波参数。

飞片和回收具的材料均是 A3 钢,所以飞片撞击回收具属于“对称碰撞”问题。只要测试了飞片撞击靶板的速度,冲击压力可以由冲击波基本关系式求出。

3 冲击波作用过的氮化铝陶瓷粉体性能的鉴定

回收到的氮化铝粉体需要进行化学成分、物理性能和工艺性能的检测。我们测试的重点是氮化铝粉体的物理性能。

3.1 粉体粒度及粒度分布的测试

冲击波对氮化铝粉体的冲击压缩,改变了粉体的粒度和粒度分布。我们用光学沉积法测量氮化铝粉体的粒度及粒度分布。分析实验测试结果表明:(1)随着冲击压力 p 的增大,粒度先是减小而后增大,在冲击压力约为 4 GPa 时粒度可以最小。说明冲击压缩期间研细和键合作用都是存在的,在低压时,研细效果明显;高压时键合效果明显;(2)随着冲击压力 p 的增大,粒度分布先趋于窄小,而后变宽。

3.2 粉体比表面积的测试

测定比表面积最常用的测试方法是氮气吸附法,简称 BET 法。用 BET 法将受冲击波作用过的和未作用过的粉体对比测试,就能得到冲击波引起的颗粒研细、团聚或形态学变

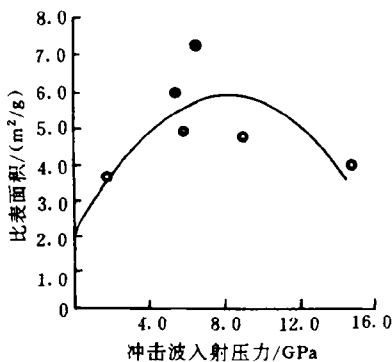


图 2 粉体比表面积随冲击压力的变化关系

Fig. 2 Specific surface area as a function of shock pressure

化的直接信息。测试结果如图 2 所示。随着压力增大,比表面积先是增大而后缓慢减下来,即粉体的比表面积不是冲击压力的单调函数,是存在极大值的。对于氮化铝粉体,以 BET 法测得的结果为准,极大值出现在冲击压力为 6.3 GPa 处,极大值比初始粉体的比表面积增大了 289% 左右,达到了 7.08 m²/g。

3.3 粉体晶格畸变的测量

对冲击波调节过的氮化铝粉体进行 X 射线衍射波型拓宽的研究,目的是为了获得有关晶粒细化和晶格应变方面的信息。

对于 X 射线衍射线条的宽度可以采用两种定义:(1)取衍射强度等于最大强度一半

处的宽度、即半高宽度,用符号 FWHM 表示;(2)取衍射线积分强度和最大强度之比,即劳埃积分宽度,用符号 β 表示。在我们研究中要将晶粒细化和晶格畸变引起的宽化定量的分离开来,以得出它们对冲击压力不同的依赖关系。基本关系式为

$$\beta = \frac{\beta_0 \beta_s}{\int_{-\infty}^{+\infty} M(x) \cdot N(x) \cdot dx} \quad (1)$$

$$\beta_0 = \frac{\lambda}{D \cos \theta}; \quad \beta_s = 4 \epsilon \tan \theta \quad (2)$$

式中: β 为衍射线总的劳埃积分宽度; β_0 、 β_s 分别为晶粒细化和晶格畸变引起的劳埃积分宽度; $M(x)$ 、 $N(x)$ 分别为晶粒细化和晶格畸变的宽化函数; D 为微晶尺寸; ϵ 为微观应变。

近似函数分析法是指 $M(x)$ 、 $N(x)$ 用三种钟罩函数 $\frac{1}{1+kx^2}$ 、 $\exp(-kx^2)$ 、 $\frac{1}{(1+kx^2)^2}$ 来近似代替,具体用哪一个函数拟合,现在仍凭经验选定。常用的有二种分布法:

柯西分布法

$$\frac{\beta \cos \theta}{\lambda} = \frac{1}{D} + 4 \epsilon \cdot \frac{\sin \theta}{\lambda} \quad (3)$$

高斯分布法

$$\left(\frac{\beta \cos \theta}{\lambda}\right)^2 = \frac{1}{D^2} + 16 \epsilon^2 \cdot \left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right)^2 \quad (4)$$

我们先作样品的全谱扫描证明冲击压缩期间氧化铝粉体没有发生相变,再对每一个样品都进行单谱分析。选取二条谱线:第一条谱线是由晶面指数为(103)的晶面产生的衍射线,对应的布拉格角 $2\theta=33.2^\circ$;第二条谱线是由晶面指数为(100)的晶面产生的,对应的布拉格角 $2\theta=66.0^\circ$ 。测试结果如图 3 所示。从图 3 中可以清楚地看到,不同布拉格角的二条衍射线的 PWHM 和 β 均随冲击压力单调增大,即冲击压力越大,回收到粉体样品的 X 射线衍射的半高宽度 FWHM 和劳埃积分宽高 β 越大。

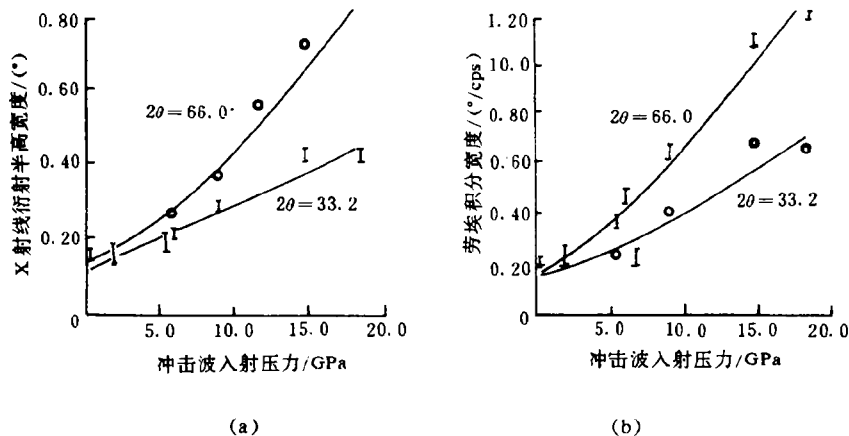


图 3 FWHM 和 β 随冲击压力的变化关系

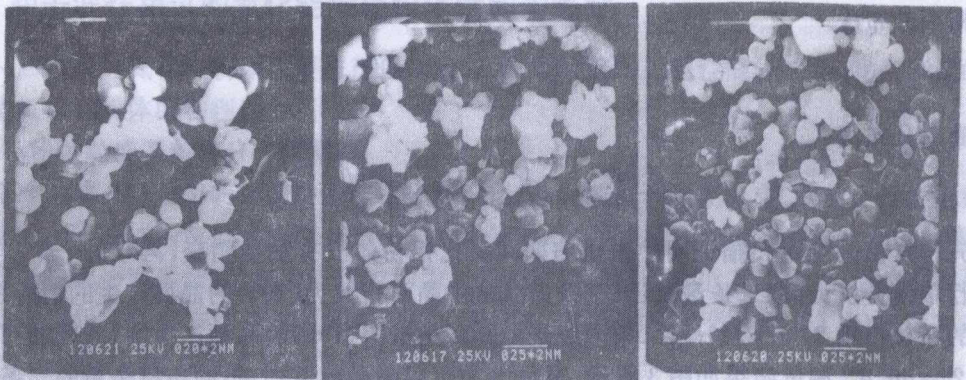
Fig. 3 FWHM and β as a function of shock pressure

用近似函数分析法进一步研究微晶尺寸 D 和微观应变 ϵ 随冲击压力变化规律,计算

结果表明:微晶尺寸 D 和微观应变 ε 在冲击压力范围(0.0~18.1 GPa)是冲击压力的单调函数,微晶尺寸 D 随冲击压力的增大而慢慢地减小;微观应变 ε 随冲击压力的增加而迅速增加。微晶尺寸的减小对应晶界能量的增加;微观应变的增加对应粉体缺陷能的增加。

4 冲击波活化过的氧化铝粉体的热压烧结

选取三种氧化铝粉体:1#样品是未经冲击波作用的氧化铝粉体;2#样品和3#样品是受冲击波活化过的氧化铝粉体。从图4中可以看到:1#样品团聚严重,粒度约为 $1.1 \mu\text{m}$;2#样品团聚体较少,粒度约为 $1.01 \mu\text{m}$;3#样品团聚程度居中,粒度约为 $0.83 \mu\text{m}$ 。三种样品在完全相同的烧结工艺条件下进行热压缩,对最后的烧结体做力学性能及微观结构测试,以期证明受冲击波作用过的氧化铝粉体比未受冲击波作用过的粉体有更好的烧结活性。



(a) 1# $p=0$ GPa

(b) 2# $p=7.8$ GPa

(c) 3# $p=10$ GPa

图4 三种粉体扫描电镜照片(p 为冲击压力)

Fig. 4 SEM images of three samples (p is shock pressure)

具体的热压烧结工艺是先造粒和成型,再把素坯($\phi 50\text{mm} \times 5\text{mm}$)放入炉中烧结。开炉同时抽真空十分钟,再通入氮气,1400℃开始加压,到1730℃加压至4.5吨,在1730℃恒温1小时,压力保持4.5吨,关炉后继续通氮气直至冷却。

对瓷片进行四项测试:1)瓷片密度;2)瓷片抗弯强度;3)扫描电镜照片(SEM);4)透射电镜照片(TEM)。扫描电镜照片是从强度试验做完后的新断口拍摄到的。测试结果如图5及图6所示。

从SEM断口照片来看,3#样品烧结瓷片的微晶大小均匀,且发生穿晶断裂,因此抗弯强度也较高;2#和1#样品都有异常长大的晶粒,而且主要是发生沿晶断裂;3#样品的烧结瓷片的密度高,但从机械性能的角度看,抗弯强度不理想;2#和1#样品都出现了异常长大的晶粒,主要原因可能是在烧结过程中出现了过份的晶粒增大,甚至有少量分布不均匀的液相,TEM照片清楚地展示出微晶尺寸;并清楚地揭示了瓷片中有大量的位错、层错和其它缺陷。3#样品晶界比较清晰,存在大量位错,包括层错,三角晶界处有夹杂;2#样品晶界不如3#样品晶界清晰,没有明显三角晶界,也存在大量位错。1#样品晶粒生长不完善,无明显晶界。

与清华大学无机材料实验室共同研究这些结果后,总的结论是:经过冲击波处理后的AlN粉体,其热压缩烧结性能确有较大改善,但瓷片强度,包括抗弯强度还很不理想,这与烧结工艺不完全合适有关。

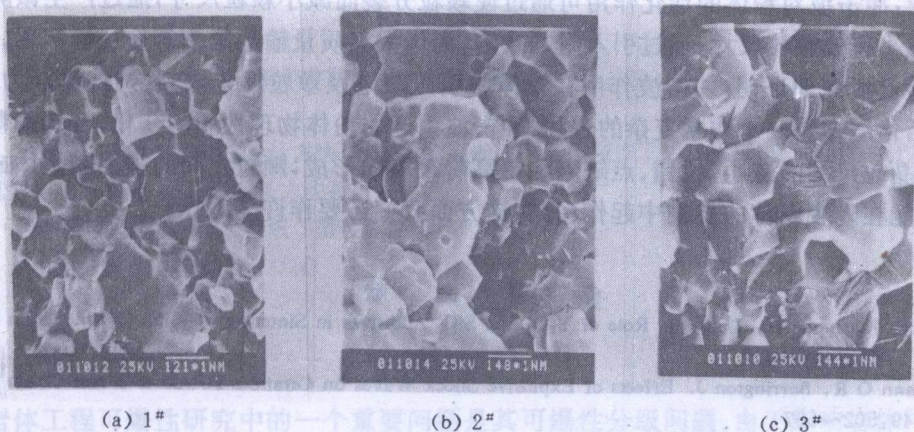


图5 三种瓷片断口SEM照片

Fig. 5 SEM images of fracture surfaces of three samples

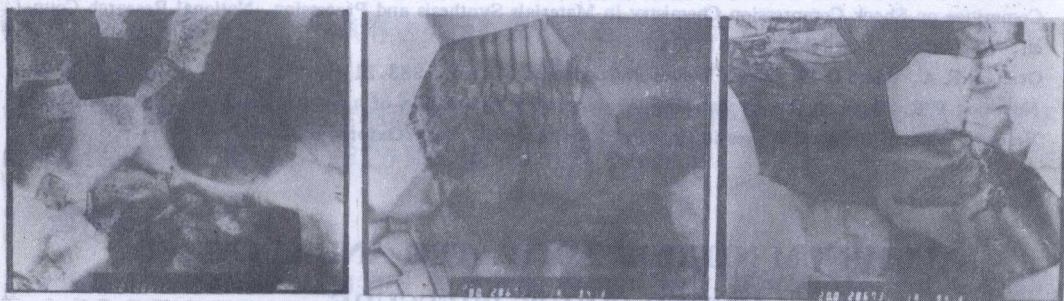


图6 三种瓷片TEM照片

Fig. 6 TEM images of three samples

5 理论分析及结论

烧结是制造耐火陶瓷产品的重要工艺过程。通常所希望的最后产品是密实的细晶粒瓷片。一般很难将粉体冷压缩到大于理论密度的65~70%,因此,必须在一个颗粒内部产生变形,这种变形造成一种传质运输过程,以得到填充孔隙的净效应。

在烧结机理中,涉及从颗粒表面到颈部的质量运输,只能改变孔洞的形状,而不是孔洞的体积。只有涉及质量通过颗粒边界或晶格中的缺陷,向孔洞表面的扩散运动,才能产生密实化。这些质量运输都涉及晶格空位的扩散运动。因为空位的运输都是热激活过程,所以扩散烧结是与温度密切相关的。在这个过程中,一个原子必须运动走过的平均距离大致与颗粒尺寸成比例,在扩散中运输所需要的时间随运输距离的平方变化。因此,减小颗粒尺寸可以大大地增进烧结速率。烧结工艺的发展,都指向减小粉体颗粒尺寸,以利用这

—显著的增进。

烧结理论已证明,位错也能像微晶粒边界那样,作为空位的源和汇行动。在动力学上,空位沿位错的扩散与通过一个颗粒的边界的扩散相象。

结论:冲击波对粉体的活化作用可通过使颗粒分裂而减小颗粒尺寸;通过产生微晶粒结构而减小有效颗粒尺寸;通过引入附加缺陷,而增大其质量输运速率等途径来实现。

实验已清楚地证明,冲击波作用在粉体中引入缺陷及颗粒细化,能改进烧结能力,但冲击波活化烧结是一个非常复杂的过程,冲击波引起的粉体物理性质的变化,特别是颗粒研细,微晶粒尺寸的减小,位错、点缺陷和更高阶缺陷的形成,颗粒之间的强的团聚体或键合等,都能在陶瓷粉体的烧结中起作用,在这方面我们还要作许多工作。

参 考 文 献

- 1 Konmeya K, Inoue H, Tsuge B. Role of Y_2O_3 and SiO_2 Additives in Sintering of AlN. *J Am Ceram Soc*, 1974, 37(9):411~415
- 2 Bergmann O R, Barrington J. Effects of Explosive Shock Waves on Ceramics Powders. *J Am Ceram Soc*, 1966,49:502~507
- 3 Ananin A V, Breusov O N, Dremn A N, Ivanova V B, Pershon S V, Tatsii V F, Fenhretdinov. Effect of Shock Waves on Refractory Compounds (Part 1). *Soviet Powder Metallurgy*, 1976,9:714~717
- 4 Committee on the Status of High-Technology Ceramics in Japan, Materials Advisory Board, National Research Council, Washington D C, NMAB-418,1984.
- 5 Committee on Shock Compression Chemistry in Materials Synthesis and Processing, National Research Council, Washington D C, NMAB-418,1984.
- 6 Graham R A, Webb D W. *Shock Waves in Condensed Matter*, 1983.211
- 7 Norwood F R, Graham R. A, Sawaoka A. Numerical Simulation of a Simple Recovery Fixture for High Velocity Impact. In: *Shock Waves in Condensed Matter*. New York/Oxford,1985.837~842

ALUMINUM NITRIDE ACTIVATED AND SINTERED UNDER SHOCK PRESSURE

Xue Honglu, Hong Yanji

(National University of Defense Technology, Changsha, 410073, China)

ABSTRACT The shock-activated ALN powder can be sintered under pressure without addition of assisting agents. After the action of the shock waves, the ALN powder are accumulated considerable surface energy and defect energy, In this way we create a new process for the procedure of sintering. After accomplishing a large number of experiments, we have confirmed in the end that the particle size of the powder decreases at first under the action of the shock wave, but it increases in the later. The microstrain of the powder increases steeply as a result of the raising of the pressure amplitude of the shock wave. In summary, we have shown from an amount of experiments that by means of the activation of ALN powder by shock waves with an amplitude of 8~12 GPa, such activated powder shows really a considerable promotion of the sintering ability.

KEY WORDS shock activation, Aluminum nitride, sintering ability