

УДК 661.571.1+544.463

Механически стимулированный низкотемпературный синтез нитрида алюминия*

А. С. АБРААМЯН, Г. Р. КАРАГЕДОВ

Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН,
ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск 630128 (Россия)

E-mail: abrrba@mail.ru, garik@solid.nsc.ru

Аннотация

Метод синтеза основан на измельчении грубодисперсного порошка алюминия в планетарно-центробежной мельнице в присутствии поверхностно-активного органического вещества, которое способствует уменьшению размера частиц алюминия и покрывает полученные частицы непроницаемой для кислорода пленкой. Синтез проводится в токе высокочистого азота. При температуре 300–400 °С с частиц прекурсора испаряется органическая пленка, обнаруживается активная по отношению к азотированию поверхность алюминия, и при температуре около 750 °С проходит реакция. Выход продукта составляет 100 %, содержание кислорода в нем менее 0.6 мас. % (предел обнаружения использованного метода). За счет низких температур результирующий порошок слабо агломерирован, размер частиц варьирует в диапазоне 350–500 нм.

Ключевые слова: нитрид алюминия, синтез, механическая активация, спекание

ВВЕДЕНИЕ

Нитрид алюминия – материал, в котором уникально сочетаются высокая теплопроводность (200–240 Вт/(м·К)) и хорошие электроизоляционные свойства (удельное электрическое сопротивление превышает 10^{12} Ом·м). Благодаря этим свойствам, способности выдерживать высокие температуры и работать в агрессивных средах, а также близким к кремниевому коэффициенту термического расширения, керамика из нитрида алюминия широко востребована в современной электронной промышленности [1, 2].

В настоящее время известно много различных способов синтеза порошков нитрида алюминия, среди которых наиболее эффективными считаются прямое азотирование порошка алюминия [3], карботермическое восстановление [4, 5], СВС [6, 7] и плазмохими-

ческий метод [8]. Эти методы имеют ряд недостатков: высокая температура синтеза (вплоть до 2100 °С), обусловленная наличием пленки оксида алюминия на частицах исходного порошка, которая не разрушается вплоть до высоких температур; загрязнение продукта реакции углеродом (карботермическое восстановление); низкий выход продукта; сложная аппаратура (СВС). В результате первичным продуктом реакции синтеза являются грубодисперсные порошки. Для улучшения их реологических свойств перед последующим формованием и спеканием необходимо провести дополнительные операции, а это приводит к загрязнению порошка материалом мелющих тел и, зачастую, к повышенному содержанию примесного кислорода [9].

В данной работе предпринята попытка понизить температуру синтеза AlN прямым азотированием за счет предварительного удаления оксидной пленки с частиц исходного металлического алюминия и получить порошок с более благоприятными для последующего керамического производства характеристиками.

* Материалы IV Международной конференции “Фундаментальные основы механохимических технологий”, 25–28 июня 2013 г., Новосибирск

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использован порошок алюминия ПА-4 (ГОСТ-6058-73), стеариновая кислота (квалификация “ч.”), парафин, поливиниловый спирт (ПВС). Исходный порошок активирован в центробежно-планетарной мельнице АГО-2М стальными шарами диаметром 10 и 11.5–12.5 мм, отношение массы шаров к массе загрузки в барабан составляло 40 : 1, при ускорениях в диапазоне 6–40g или на валковой мельнице (LE-101, Budapest). Синтез AlN из активированных порошков проводился в трубчатой печи Carbolite STF 15/180 в токе азота высокой чистоты (ТУ 2114-003-05758954-2007) при нагреве со скоростью 5 °С/мин до начала реакции и последующей выдержке в течение 3–5 мин, после чего печь охлаждалась. В момент начала реакции азотирования, который определялся по заметному падению скорости потока газа на выходе из печи, его подача возрастала с 0.1 до 5–6 л/мин в расчете на 100 г продукта. Рентгенофазовый анализ исходных, активированных и синтезированных порошков проводили на дифрактометре ДРОН-4 (CuK α -излучение, графитовый монохроматор). Для определения морфологии порошков, размера и формы их частиц в работе использовали сканирующий электронный микроскоп ТМ-1000. Удельную поверхность порошков определяли на установке “Сорбтометр” методом тепловой десорбции азота. Содержание О, N, С в синтезированном порошке определяли термогравиметрическим методом на приборе синхронного термического анализа STA 449 F $_1$ Jupiter. Образец нагревали в платиновых тиглях от комнатной температуры до 1450 °С со скоростью 5 °С/мин в токе продуваемого со скоростью 10 мл/мин газа (80 % He + 20 % O $_2$).

Синтезированный порошок смешивали в центробежно-планетарной мельнице АГО-2М с использованием стальных шаров диаметром 5 мм с 3 % мас. Y $_2$ O $_3$ и формовали сухим пресованием при давлении 1.5–2 т/см 2 . Спекание осуществлялось в атмосфере азота при температуре 1850 °С в печи СНВЭ-1,7.3.1, 7/20 или Nabertherm. Плотность полученного керамического материала определялась гидростатическим методом согласно ГОСТ 20018-74, а его температуропроводность – методом ла-

зерной вспышки на установке LFA-427 при комнатной температуре. По величине температуропроводности определяли теплопроводность по формуле

$$\lambda = a\rho C_p$$

где a – температуропроводность, м 2 /с; ρ – плотность, кг/м 3 ; C_p – удельная теплоемкость материала, равная 0.74 кДж/(кг · К).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены микрофотографии порошка алюминия, активированного совместно с 3 мас. % органического вещества, а на рис. 2 – рентгенограммы активированных порошков нитрида алюминия после прогрева в токе азота при 750 °С.

Предполагалось, что при измельчении добавка сформирует пленку, которая покрывает

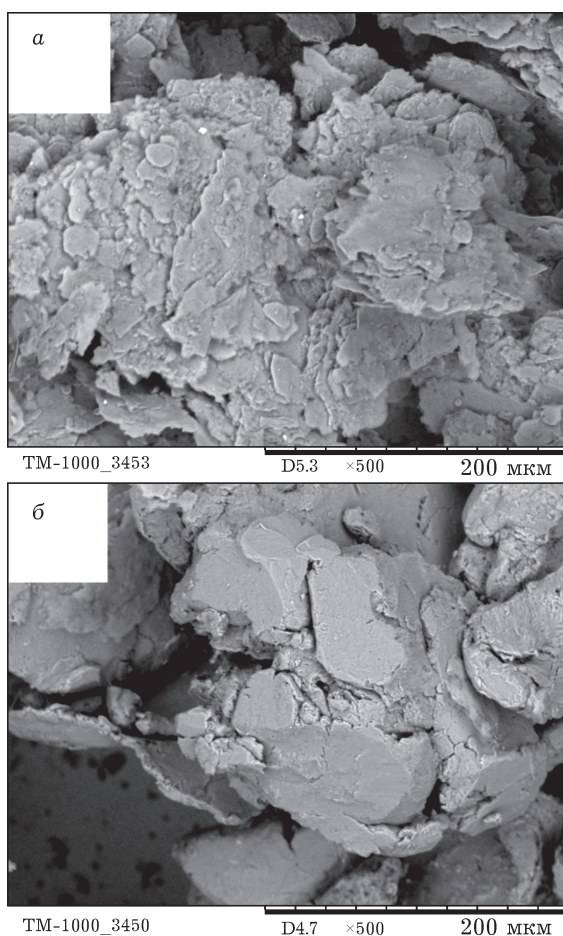


Рис. 1. Микрофотография механически активированного порошка алюминия ПА-4 со стеариновой кислотой (а) и парафином (б).

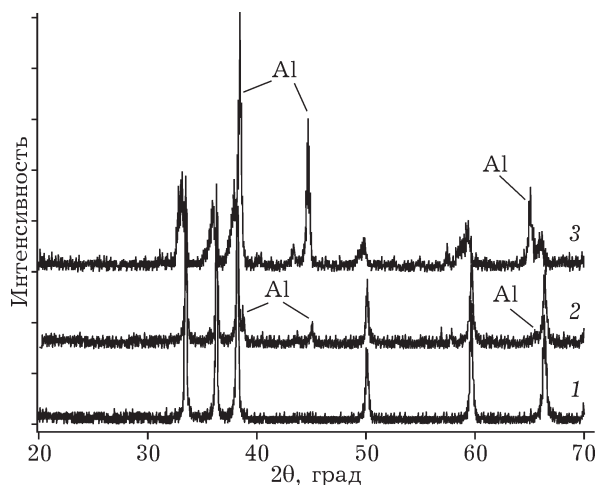


Рис. 2. Рентгенограмма синтезированного при 750 °С нитрида алюминия из активированного порошка металла с органической добавкой: стеариновой кислотой (1), парафином (2) и ПВХ (3).

свежеобразованную поверхность металла и разделит отдельные частицы, образующиеся при механическом воздействии. В результате удастся предотвратить рекристаллизацию, которой обычно сопровождается измельчение металлов, и избежать образования конгломератов, состоящих из мелких частиц с поверхностной пленкой, защищающей их окисления при контакте с воздухом.

На рис. 1 отчетливо видны крупные образования размером более 200 мкм. При этом в случае использования парафина образуются плотные комки, а стеариновая кислота способствует чешуйчатому строению агломератов. При использовании ПВХ получены результаты, аналогичные активации с парафином, но размеры образующихся агломератов примерно в 1.5 раза больше. При нагревании органическая пленка испаряется, и свободная от оксидов поверхность алюминия легко взаимодействует с азотом.

Данные рис. 2 однозначно указывают на прохождение синтеза нитрида алюминия при низкой температуре. Причем, если в качестве органических добавок используются ПВХ или парафин, то на рентгенограммах отчетливо выделяются рефлексы металлического алюминия, и лишь в случае стеариновой кислоты наблюдается монофазный продукт. Последнее, на наш взгляд, связано с хорошей сма-

чиваемостью порошкообразного алюминия стеариновой кислотой, а благодаря невысокой температуре ее плавления, можно достичь текучего состояния уже при развиваемой в мельнице температуре. В результате образующаяся пленка хорошо предохраняет активированный металл от окисления и препятствует слипанию измельчаемых частиц металла.

В случае других органических добавок негативный эффект от слипания частиц выражается, по-видимому, в значительно меньшей пористости агломератов, образованных в результате механического воздействия. Так, удельная поверхность активированного металла составляет 3.5–5 или менее $1 \text{ м}^2/\text{г}$ в случае использования стеариновой кислоты и парафина соответственно. При этом удельная поверхность активированного в стеариновой кислоте металла после удаления органической пленки возрастает более чем в три раза, что и объясняет столь высокую его активность в процессе азотирования.

В случае, когда пористость активированного с кислотой металла искусственно уменьшалась путем прессования брикетов, реакция азотирования практически не наблюдалась, и лишь при температуре 1300 °С на поверхности непрореагировавшего металла формировалась тонкая пленка нитрида. Очевидно, что для полного протекания реакции нитридизации необходимо наличие прекурсора, состоящего из мелких частиц алюминия, расположение которых максимально облегчает доступ азота к свободной от оксидной пленки поверхности частиц.

Оказалось, что, если при активировании алюминия вводить стеариновую кислоту не в виде сухого порошка, а в виде ее раствора в бензине (0.01 г/мл), то для достижения положительного результата – образования в результате нитридизации монофазного продукта (см. рис. 2, кривая 1) – достаточно всего 1 мас. % кислоты. Кроме того, не нужно изменять газовую атмосферу в барабане активатора на инертную. Положительный результат удалось получить при механической обработке алюминия с ускорением от 6g и выше. Необходимое при минимальном ускорении 6g время обработки составило 15 мин. При использовании валковой мельницы оно составляет 5 ч, однако в этом случае можно обрабатывать значительно большие количества вещества.

Температура печи, при которой начинается азотирование активированного алюминия, варьируется в диапазоне 750–900 °С в зависимости от массы загрузки, способа ее расположения в реакторе и других параметров эксперимента. Так, например, при увеличении скорости подачи газа на стадии нагрева в 3–4 раза температура начала процесса повышается, а в продукте значительно содержание непрореагировавшего металла. При температуре ниже 750 °С исходный порошок не претерпевает видимых изменений. Отсутствие сплавления частиц металла между собой в этом случае, вероятно, указывает на образование тонкой пленки нитрида алюминия на их поверхности после удаления защитного слоя стеариновой кислоты.

На рис. 3 приведена зависимость температуры небольшой порошковой загрузки (2–3 г) от времени в условиях, когда термопару вводили непосредственно в объем порошка. Видно, что выделение тепла, которое логично соотносится с началом экзотермической реакции нитридации, начинается довольно резко и заканчивается в короткий промежуток времени. При этом температура реагента заметно повышается. Очевидно, что реальная температура, при которой проходит азотирование, выше температуры печи и зависит от соотношения скоростей выделения и отвода тепла, т. е. от массы загрузки, геометрических особенностей ее расположения (тонкий или толстый слой), материала тигля, скорости потока и т. д.

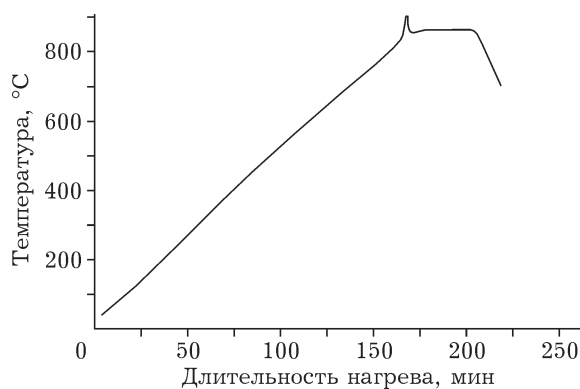


Рис. 3. Зависимость температуры порошковой загрузки от продолжительности нагрева.

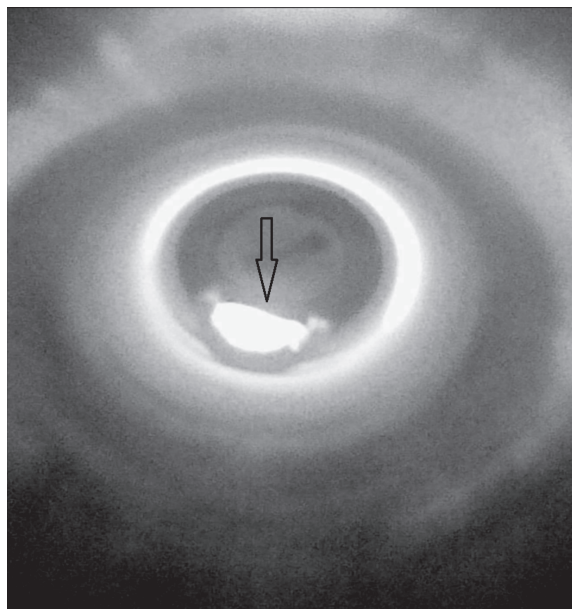


Рис. 4. Фотоснимок образца в корундовой лодочке в момент протекания реакции (температура реактора 750 °С).

Превышение температуры реагента над температурой печи в ряде случаев может быть значительным. Например, на рис. 4 интенсивное свечение порошка в момент реакции свидетельствует о температурах процесса более 1100 °С, в то время как температура печи составляет всего 750 °С. Слишком высокие температуры, развиваемые в реакционной смеси, нежелательны, поскольку в результате образуется очень прочный спек продукта. Кроме того, возможно взаимодействие реагента с материалом тигля (рис. 5). С дру-

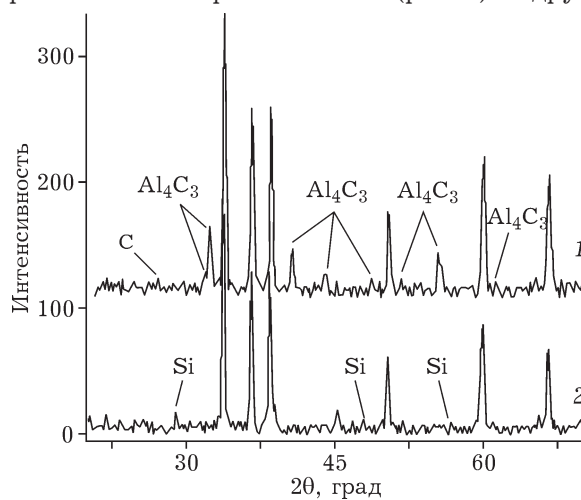
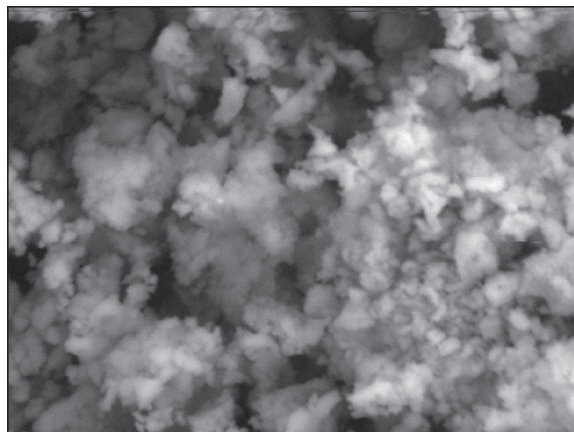


Рис. 5. Рентгенограмма порошка нитрида алюминия, синтезированного при температуре печи 800 °С в графитовой (1) и кварцевой (2) лодочках.



TM-1000_6140 2010.10.13 D3.1 ×10k 10 мкм

Рис. 6. Микрофотография синтезированного порошка нитрида алюминия.

гой стороны, недостаточно интенсивное выделение тепла не обеспечивает необходимого прогрева всей загрузки. Как следствие, продукт содержит металлический алюминий.

В случае оптимально подобранных условий процесса азотирования продукт представляет собой серые пористые хрупкие спеки, легко разрушаемые в агатовой ступке. Порошок состоит из агломерированных сферических частиц (рис. 6) со средним размером 0,2–0,5 мкм, что сопоставимо с размером, определенным по величине удельной поверхности ($3,6\text{--}5,2\text{ м}^2/\text{г}$). Содержание азота составляет $(34,48 \pm 0,68)$ мас. %, кислорода – менее 0,65 мас. %, а углерод не обнаружен. При спекании сформованных таблеток получен керамический материал с плотностью более 97 % и теплопроводностью 195–220 Вт/(м · К).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При механохимической обработке металлического алюминия в присутствии неболь-

шого количества стеариновой кислоты образуются пористые агломераты. Они состоят из измельченных частиц металла, которые покрыты органической пленкой, предотвращающей их от окисления. При нагревании такого прекурсора в токе азота органическая пленка испаряется, а свободные от оксидного слоя частицы взаимодействуют с азотом, образуя AlN при значительно более низких, чем обычно, температурах. Температура печи, при которой происходит взаимодействие, отличается от температуры, развиваемой в загрузке, и определяется соотношением интенсивностей тепловыделения в результате реакции и теплоотвода. При оптимальных условиях эксперимента однофазный нитрид представляет собой легко разрушаемый спек уже при 750 °С. После добавления 3 мас. % Y_2O_3 полученный порошок формируется сухим прессованием и спекается при 1850 °С в плотный керамический материал с теплопроводностью более 195 Вт/(м · К).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Флоренцев С. Н. // Электроника. 2003. № 6. С. 3–9.
- 2 Лоренц Л. // Электротехника. 2002. № 3. С. 2–16.
- 3 Hotta N., Kimura I., Tsukuno A., Saitto N. and Matsuo S. // *Yogyo Kyokaishi*. 1987. Vol. 95, No. 2, P. 274.
- 4 Заявка 1234371 Япония, МКИ⁴ С 01 В 21/072. Получение неспеченного материала для получения керамики из AlN / Т. Кэн, К. Ясунобу, С. Юкио; К.к. Мурата сайсаку се. № 63-61689; Заявл. 14.03.88; Опубл. 19.09.89 // *Кокай токке кохо*. Сер 3(1). 1989. 60. С. 353–355.
- 5 Pan Wei, Yang Qing, Cai Juan. // *Thermochim. Acta*. 1999. Vol. 325. P. 89–93.
- 6 Fu R., Chen K., Agathopoulos S., Ferreira J. M. F. // *J. Crystal Growth*. 2006. Vol. 296 [1]. P. 97–103.
- 7 Marin-Airal R. M., Tedenac J. C., Bockowsky M., Dumer M. C. // *Ann. Chem. (Fr)*. 1995. Vol. 20, No. 3–4. P. 169–180.
- 8 Kyoungjin Kim // *J. Crystal Growth*. 2005. Vol. 283. P. 540–546.
- 9 Koji Watari, Mitsuru Kawamoto, Kozo Ishizaki. // *J. Mater. Sci*. 1991. Vol. 26. P. 4727–4732.