

# AlN 和 AlN/h-BN 层状复合陶瓷的高温氧化行为

张 涛<sup>1</sup>, 金海云<sup>2</sup>, 赵继峰<sup>1</sup>, 金志浩<sup>1</sup>

(1. 西安交通大学 金属材料强度国家重点实验室, 陕西 西安 710049)  
(2. 西安交通大学 电力设备电气绝缘国家重点实验室, 陕西 西安 710049)

**摘 要:** 采用循环氧化法对单相 AlN 和层状 AlN/h-BN 复合陶瓷在 1000 及 1300 °C 空气中的氧化动力学曲线进行研究。结果指出, 在 1000 °C 时, 层状 AlN/h-BN 复合陶瓷的氧化增量低于单相 AlN 陶瓷; 在 1300 °C 时, 其氧化动力学曲线分为缓慢增重、快速氧化增重和抛物线增重 3 个阶段, 由 XRD 分析及扫描电镜观察发现, 在 1300 °C 氧化 30 h 后, 试样已不存在 BN 相, 并且由于界面层 BN 的氧化挥发而残留有微孔。

**关键词:** AlN/h-BN; 层状复合陶瓷; 性能; 高温氧化

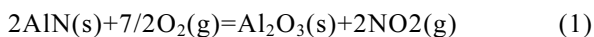
**中图分类号:** TQ 174.0

**文献标识码:** A

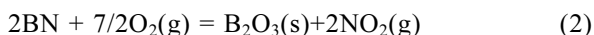
**文章编号:** 1002-185X(2009)11-2008-04

氮化铝(AlN)和 AlN/h-BN 层状复合陶瓷均具有高热导率、低膨胀系数、可靠的电绝缘性能、低的介电常数和介电损耗、良好的抗热冲击及抗腐蚀性、与多种熔盐和熔融金属不浸润。作为高温结构材料很有应用潜力, 同时又是新一代电子基板与封装材料。由 AlN 层和 BN 层交替排列组成的 AlN/h-BN 层状陶瓷在室温下具有高的断裂韧性、强度和非常灾难性断裂行为<sup>[1]</sup>。AlN/h-BN 复合陶瓷不仅具有优良的力学性能、介电特性, 还具有良好的可加工性能, 因而适合于制备各种形状复杂、精度要求高的元器件<sup>[2-4]</sup>。但是和 AlN 相比, h-BN 的抗氧化性较差, 因而复合陶瓷在高温使用时存在氧化, 不仅影响使用寿命, 而且影响其性能<sup>[5-8]</sup>。因此对层状 AlN/h-BN 复合陶瓷氧化行为的研究具有重要的工程应用价值。

国内外学者对 AlN 陶瓷在各种氧化环境中的氧化进行了研究, 其结果很不一致, 还没有形成统一的认识, 一般认为在空气中 AlN 的初始氧化温度为 700~800 °C, 氧化产物是  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。文献[9,10]认为, AlN 陶瓷在 1300 °C 氧化时, 氧化曲线服从抛物线规律, 在氧化气氛中 AlN 陶瓷的氧化按式(1)进行:



当温度高于 900 °C 时, h-BN 开始和氧发生明显反应:



文献[11]指出, 在 1000 °C 以上的氧化性气氛中, h-BN 的氧化动力学曲线服从线形规律, h-BN 氧化后生成 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 在 1000 °C 时开始以气态大量挥发。

本实验采用循环氧化法在 1000 和 1300 °C 空气中

对单相 AlN 和 AlN/h-BN 层状陶瓷的氧化动力学曲线进行了研究。

## 1 实 验

氧化试样采用相同烧结工艺制备的 AlN/h-BN 层状复合陶瓷和单相 AlN 陶瓷<sup>[1]</sup>, 尺寸为 3 mm×4 mm×10 mm, AlN/h-BN 层状试样的基体 AlN 层厚度为 45 μm, 弱夹层 h-BN 的厚度为 5 μm。

高温氧化试验在硅钼棒电阻炉中进行, 将试样放在氧化铝托盘上垫高、悬空。氧化温度分别为 1000 和 1300 °C, 经不同时间的氧化保温后, 试样冷却至室温, 在电子天平上精确测定在氧化过程中的质量变化:

$$\Delta m = m - m_0 \quad (3)$$

式中,  $m$  为氧化前试样质量,  $m_0$  为氧化后试样的质量, 根据氧化前后质量的变化  $\Delta m$  及总表面积  $S$  可以计算出其氧化增量  $\Delta W$ :

$$\Delta W = (\Delta m / S) \times 100\% \quad (4)$$

## 2 结果与讨论

图 1 为 AlN/h-BN 层状陶瓷和单相 AlN 陶瓷试样在 1000 °C 空气中氧化不同时间的试样单位面积质量变化  $\Delta W$  和氧化时间  $t$  的关系。

由图 1 可以看出, 在 1000 °C 氧化时 AlN/h-BN 层状陶瓷的氧化增量  $\Delta W$  在氧化时间小于 30 h, 氧化增量小于单相 AlN 陶瓷, 但随着氧化时间的继续增加, 呈现出增加趋势, 表明 AlN/h-BN 层状陶瓷在 1000 °C

收稿日期: 2009-06-12

基金项目: 陕西省自然科学基金 (SJ08-ZT04)

作者简介: 张 涛, 男, 1974 年生, 博士生, 西安交通大学金属材料强度国家重点实验室; 通讯作者: 金海云, 讲师, 西安交通大学电力设备电气绝缘国家重点实验室, 陕西 西安 710049, 电话: 029-82667942, E-mail: jhaiyun@yahoo.co.jp

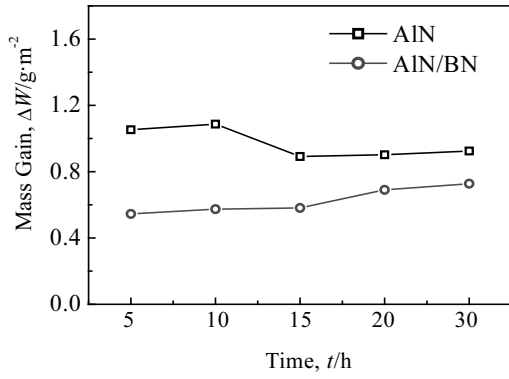


图 1 1000 °C 时氧化增重  $\Delta W$  与时间  $t$  的关系

Fig.1 Mass change with oxidation time in air at 1000 °C

氧化时以缓慢增重为主, 而单相 AlN 陶瓷随氧化时间的增加增重不明显。

根据热氧化生长动力学的 Deal Grove 模型<sup>[12]</sup>, 物质热氧化过程的起始阶段, 氧化过程受表面反应控制。此时氧化增重  $\Delta W$  可表示为

$$\Delta W = K_0 \exp(-E_a/K \cdot T)t \quad (5)$$

式中,  $K_0$  为实验常数,  $E_a$  为氧化反应激活能,  $K$  为波尔兹曼常数,  $T$  为氧化温度,  $t$  为氧化时间。而当氧化层达到一定厚度时, 氧化过程转为扩散控制, 如式(6):

$$\Delta W = D_0 [\exp(-E_i/KT) \cdot t]^{1/2} \quad (6)$$

式中,  $D_0$  为实验常数,  $E_i$  为扩散激活能。

由式(5)和(6)可知, 试样的氧化过程在 1000 °C 受表面反应控制, 氧化反应进行地非常缓慢, 由于外界提供的能量低于扩散激活能, 对单相 AlN 陶瓷, 开始氧化时, 增重比层状陶瓷明显, 当试样表面形成一定厚度的  $Al_2O_3$  氧化层后, 会阻止反应的进一步进行, 因此在 1000 °C 时, 随着时间的增长, 增重变化不明显。氧化试样的 XRD 分析证实了这一点。

图 2 为单相 AlN 陶瓷试样在氧化 30 h 后的 XRD 图谱。由图可以看出, 只生成了少量的  $Al_2O_3$ 。对于 AlN/BN 层状陶瓷试样, AlN 与 BN 均被氧化, AlN 氧化形成  $Al_2O_3$  增重, 而 BN 氧化生成的  $B_2O_3$  不断挥发减重, 同时在层间会不断的裸露出新的 AlN, 使其氧化过程不断延续, 由于 2 个作用的叠加, 使得层状试样的增重低于块状试样。但是随着氧化时间的增加, 层状材料的曲线还在缓慢增重。

图 3 是层状 AlN/BN 复合陶瓷的 XRD 图谱。从图 3 可以看出, 试样在 1000 °C 氧化 30 h 后, 界面层 BN 虽然经历了长时间的氧化挥发, 试样中却依然残存一定量的  $B_{13}O_2$  与  $Al_3BO_9$ , 因此可以认为, 在 1000 °C 时, 层状材料界面层中的 BN 氧化与挥发是非常有限的。

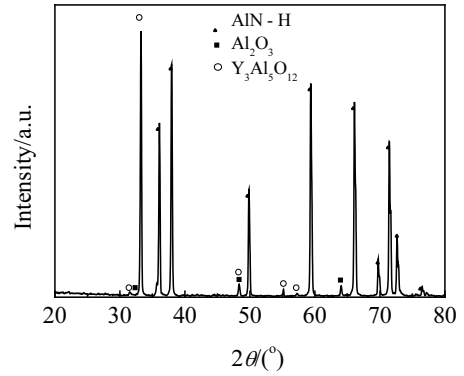


图 2 单相 AlN 陶瓷在 1000 °C 氧化 30 h 的 XRD 图谱

Fig.2 XRD pattern of AlN ceramics after oxidizing at 1000 °C for 30 h

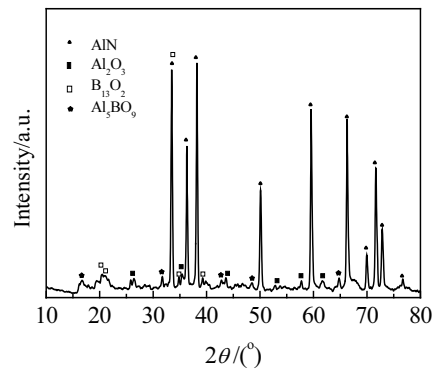


图 3 层状 AlN/BN 复合陶瓷在 1000 °C 氧化 30 h 的 XRD 图谱

Fig.3 XRD pattern of AlN/BN laminated ceramic after oxidizing at 1000 °C for 30 h

图 4 为试样在 1300 °C 的氧化增重  $\Delta W$  与氧化时间  $t$  的关系曲线。由图看出, 单相 AlN 陶瓷的  $\Delta W$  随  $t$  的增加呈抛物线规律, 根据式(5)可知, 单相 AlN 陶瓷在 1300 °C 氧化时, 受扩散机制控制。由 1300 °C 氧化试样的 XRD 分析结果(图 5)可知, 氧化产物主要为  $\alpha-Al_2O_3$ , 该  $\alpha-Al_2O_3$  氧化膜有阻止进一步氧化的趋势, 如果材料要进一步氧化, 将通过在表面氧化层中的扩散来进行, 因而在氧化 10 h 之后, 随着氧化时间的进一步增加, 氧化增量不显著。

对于 AlN/BN 层状陶瓷, 由图 4 可以看出, 在 1300 °C 氧化时的氧化增重较单相 AlN 陶瓷有明显的不同, 其增重趋势大概可以分为 3 个阶段。

阶段 I: 缓慢氧化增重阶段, 在 10 h 以前, AlN 的氧化增重与  $B_2O_3$ (BN 氧化为  $B_2O_3$ )挥发失重同时进行, 导致该阶段的增重速率比较缓慢。

阶段 II: 快速氧化增重阶段(10~20 h), 在该阶段,

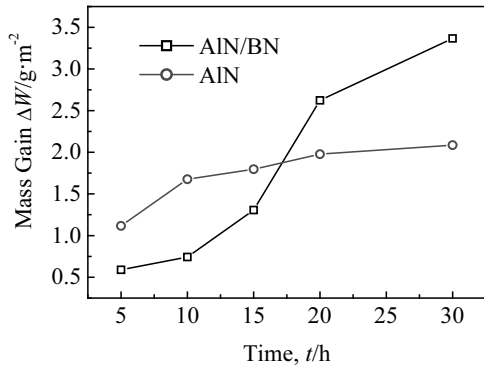


图 4 1300 °C 时氧化增重  $\Delta W$  与时间  $t$  的关系

Fig.4 Mass changes with oxidation time in air at 1300 °C

$B_2O_3$  基本上已经完全挥发, 同时层间裸露出许多新的 AlN 表面, 此时, 先前裸露的 AlN 表面的扩散氧化与新形成的 AlN 表面氧化反应同时进行, 导致该阶段氧化速率比较快。

阶段 III: 抛物线型氧化增重阶段(20 h 以后), 在这一阶段中, 几乎已经没有新的 AlN 表面生成, AlN 表面基本上已经完全生成一层  $Al_2O_3$  氧化层, 氧化完全转为扩散控制, 即氧化增重开始以抛物线形式进行。

图 6 为 AlN/BN 层状陶瓷在 1300 °C 氧化 20 h 的扫描电镜断口。可以看出, 由于界面层 BN 的氧化挥发, 在两 AlN 层间留下了许多孔隙, 同时在试样端面和沿界面方向 AlN 层边界处形成了厚度为 10~20  $\mu m$  的氧化层, 但层间仍有部分 AlN 相, 由于 AlN 相已经完全被氧化层包裹, 因此氧化完全以扩散机制为主的抛物线型规律进行。

图 7 为 AlN/BN 层状陶瓷在 1300 °C 氧化 30 h 的 XRD 图谱。可以看出, 氧化试样中已经不再有 BN 相

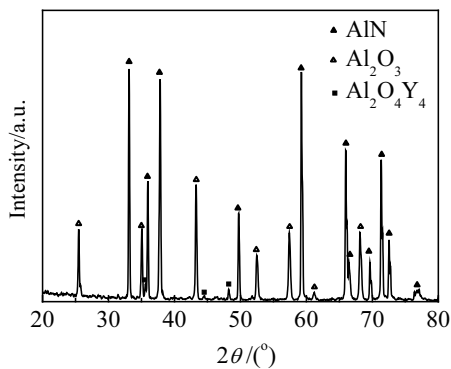


图 5 单相 AlN 陶瓷在 1300 °C 氧化 30 h 的 XRD 图谱

Fig.5 XRD pattern of AlN ceramic after oxidizing at 1300 °C for 30 h

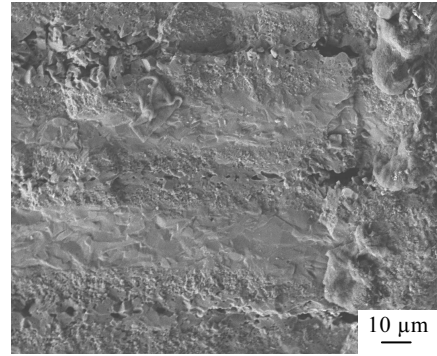


图 6 AlN/BN 层状陶瓷在 1300 °C 氧化 20 h 的断口

Fig.6 SEM image of AlN/BN laminated ceramic after oxidizing at 1300 °C for 20 h

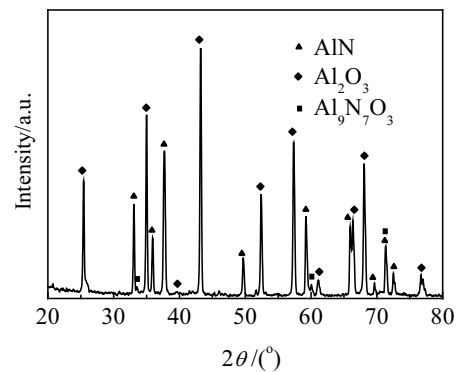


图 7 AlN/BN 层状陶瓷在 1300 °C 氧化 30 h 的 XRD 图谱

Fig.7 XRD pattern of AlN/BN laminated ceramic after oxidizing at 1300 °C for 30 h

的存在, 而  $Al_2O_3$  的衍射峰强度明显高于 AlN, 这说明在试样表面部分的 AlN 已经大部分被氧化成  $Al_2O_3$ , 同时还发现中间产物  $Al_9N_7O_3$  的存在, 它们均阻止 AlN 进一步被氧化。

### 3 结 论

1) 在 1000 °C 氧化时, 层状 AlN/BN 复合陶瓷的氧化增重低于单相 AlN 陶瓷。

2) 在 1300 °C 时, 层状 AlN/h-BN 复合陶瓷由于基体层 AlN 相和弱夹层 h-BN 相的不同氧化规律相互叠加, 使其氧化动力学曲线分为缓慢增重、快速氧化和抛物线氧化增重 3 个阶段。1300 °C 氧化 30 h 后, 试样中已不存在 h-BN 相, 并且由于界面层 BN 的氧化挥发而残留有微孔。

- [1] Zhang T, Jin H Y, Zhao J F *et al. Mater Sci Forum*[J], 2008, 569: 97
- [2] Jin H Y, Wang W, Gao J Q. *J Mater Lett*[J], 2006, 60: 190
- [3] Li Yongli(李永利), Qiao Guanjun(乔冠军), Jin Zhihao(金志浩). *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程) [J], 2004, 33(7): 744
- [4] Wang Xiangdong(王向东), Qiao Guanjun(乔冠军), Jin Zhihao(金志浩). *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程) [J], 2003, 32(7): 498
- [5] Weimer. *J Am Ceram Soc* [J], 1994, 1(1): 3
- [6] Suryanarayana D, Matienzo L J, Spencer D F. *IEEE Trans Compon Hybrids Manuf Technol*[J], 1989, 12(4): 566
- [7] Katnani A D, Paparthomas K L. *J Vac Sci Technol*[J], 1986, A5(4): 135
- [8] Xie Jin(谢进), Xu Chuanxiang(徐传骧). *Journal of the Chinese Ceramic Society*(硅酸盐学报)[J], 1996, 6(12): 699
- [9] Jou Z C, Virkar A V. *J Am Ceram Soc*[J], 1990, 73(7): 1928
- [10] Pei Xinmei(裴新美). *Foshan Ceramics*(佛山陶瓷) [J], 2001, (8)53: 16
- [11] Coer C G, Economy J. *Carbon*[J], 1995, 33(4): 389
- [12] Huang Hanyao(黄汉尧). *Theory of Semiconductor Device Technics*(半导体器件工艺原理)[M]. Shanghai: Shanghai Science Press, 1985: 50

## Oxidation Behavior of AlN and AlN/BN Laminated Composites Ceramics at High Temperatures

Zhang Tao<sup>1</sup>, Jin Haiyun<sup>2</sup>, Zhao Jifeng<sup>1</sup>, Jin Zhihao<sup>1</sup>

(1. State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

(2. State Key Laboratory of Electrical Insulation and Power Equipment, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

**Abstract:** The oxidation kinetics curves of both AlN and AlN/BN laminated composite ceramics at 1000 and 1300 °C were studied using a cycle-oxidation method. The result shows that the weight increase of AlN/h-BN laminated ceramic composites is lower than AlN ceramic at 1000 °C, and the oxidation dynamics curve of AlN/BN laminated composite ceramics could be divided into three courses at 1300 °C: a slowly weight increase, a rapid weight increase and a parabola shape weight increase. The XRD analysis and SEM observations show that there was no BN inside the AlN/BN laminated composite ceramics after 1300 °C oxidation and the micropores remain due to the vaporizing of B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxidized by BN.

**Key words:** AlN/BN; laminated ceramic composites; properties; oxidation at high temperature

Biography: Zhang Tao, Candidate for Ph. D., State Key Laboratory of Electrical Insulation and Power Equipment, Xi'an Jiaotong University; Corresponding Author: Jin Haiyun, Lecturer, State Key Laboratory of Electrical Insulation and Power Equipment, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, P. R. China, Tel: 0086-29-82667942, E-mail: jhaiyun@yahoo.co.jp