УДК 661.571.1

ХИМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ПОРОШКОВ НИТРИДА АЛЮМИНИЯ

[1]Ревва И.Б., [2]Чухломина Л.Н.

[1]ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», Томск, e-mail: revva@tpu.ru;

[2]Томский научный центр, Отдел структурной макрокинетики СО РАН, Томск

Представлены результаты исследований отражающих взаимосвязь свойств и способа получения промышленных порошков нитрида алюминия на их реакционную активность. Установлено количественное изменение химического и фазового состава порошков при взаимодействии с влагой воздуха при естественной и повышенной влажности. Определен состав продуктов взаимодействия порошков нитрида алюминия с влагой воздуха.

Ключевые слова: нитрид алюминия, оксид алюминия, гидролиз, степень превращения

CHEMICAL RESISTANCE OF ALUMINUM NITRIDE POWDERS

[1]Revva I.B., [2]Chukhlomina L.N.

[1]National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Tomsk, e-mail: revva@tpu.ru;

[2]Russian Academy of Science, Department of Structural Macrokinetics, Tomsk Scientific Center, Tomsk

The paper presents the results of the survey reflect the relationship of properties and a process for producing aluminum nitride industrial powders on their reaction activity. Been ascertained he quantitative change in the chemical and phase composition of powders by reacting with moisture in the air and natural moisture. The composition of the products of the interaction of aluminum nitride powders with moisture in the air was determined.

Keywords: aluminum nitride, aluminum oxide, hydrolysis, conversion

Применяемый в настоящее время разработчиками электронной аппаратуры оксид бериллия, который имеет лучшую среди диэлектриков теплопроводность, является остродефицитным, малодоступным и высокотоксичным материалом. В связи с этим приобретает особое значение поиск альтернативного материала. Одним из таких материалов является нетоксичный экологически чистый нитрид алюминия [1]. Интерес к керамике из нитрида алюминия растет каждый год. Все больше встречается публикаций, изучающих устойчивость керамики из нитрида алюминия к действию различных химических реагентов (кислот, оснований, их растворов и воды), а также к окислению на воздухе [2, 3]. Для производства керамики применяют коммерческие порошки нитрида алюминия различных производителей с разной реакционной активностью, что обусловлено способом их получения. Исследовались порошки, полученные методами прямого азотирования (ПА) и самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС).

Целью настоящей работы являлось исследование активности взаимодействия порошков нитрида алюминия с влагой воздуха, определение изменения состава порошков и продуктов взаимодействия.

Материалы и методы исследования

В работе исследовались коммерческие порошки нитрида алюминия производства H.C. Starck (Германия) g B, полученный способом ПА, и производства Eno Material (Китай), изготовленные способом СВС.

На рис. 1 представлены данные электронной микроскопии порошков нитрида алюминия, выполненные на растровом электронном микроскопе JSM 7500FA. На снимках видно, что нитрид алюминия производства H.C. Starck представлен крупными объемными частицами обломочной формы с размерами крупных частиц до 10 мкм. На поверхности крупных частиц расположены мелкие размером от 1 мкм и менее.

Нитрид алюминия производства Eno Material также представлен крупными фрагментами обломочной формы размером от 10 до 15 мкм, на поверхности которых расположены мелкие частицы менее 1 мкм. Представленные порошки имеют близкую морфологию и размеры частиц, что связано с необходимостью помола, полученного спёка нитрида алюминия после синтеза, независимо от способа получения. В таблице 2 представлены данные гранулометрического состава исследуемых порошков, выполненного на лазерном дифракционном анализаторе размеров частиц SALD 7101. Полученные результаты подтверждают данные электронной микроскопии о сходном гранулометрическом составе используемых порошков.

Определение фазового состава исходных порошков и продуктов проводили на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD-7000, расшифровку вели по базе данных PDF-2 2013 г. По данным РФА все порошки нитрида алюминия были представлены единственной фазой нитрида алюминия (000-25-1133).

Точное определение содержание кислорода и азота в порошке нитрида алюминия проводили на приборе фирмы LECO марки ONH836. Содержание кислорода в исходных порошках было различным. Порошок нитрида алюминия производства H.C. Starck g B содержал 1,24 мас. % кислорода, производства Eno Material содержал 0,88 мас. % кислорода.

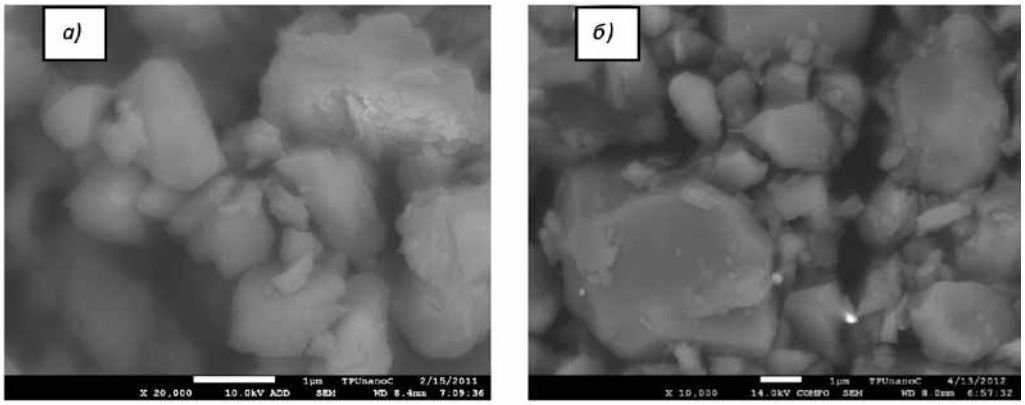

Рис. 1. Микрофотографии порошков нитрида алюминия: ПА а) ×20000; СВС б) ×10000

Таблица 1

Данные гранулометрии порошков нитрида алюминия

Порошок нитрида алюминия	Размер частиц, мкм		
	D_{10},	D_{50}	D_{90}
ПА (H.C. Starck)	0,60	4,50	9,50
СВС (Eno Material)	1,00	4,00	10,00

Методика проведения эксперимента заключалась в следующем: порошки нитрида алюминия насыпались в чашку Петре, чтобы увеличить площадь поверхности для взаимодействия, и помещались в два эксикатора. В первом эксикаторе создавалась и поддерживалась воздушная среда с высокой влажностью (96-98%), во втором – влажность воздушной среды была 15% (условно «сухая» среда).

Нитрид алюминия при взаимодействии с водой воздуха начинает гидролизоваться по следующим реакциям:

$$AlN+2H_2O \rightarrow AlOOH_{(аморф)}+NH_3$$

$$NH_3+H_2O \Leftrightarrow NH_4^+ + OH^-$$

$$AlOOH_{(аморф)}+H_2O \xrightarrow{OH^-} Al(OH)_{3(кристал)}$$

Пробы отбирали с определенной периодичностью, которые затем анализировались.

Результаты исследования и их обсуждение

Изменение фазового состава СВС порошка, хранившегося в сухих условиях, во времени представлено на рис. 2.

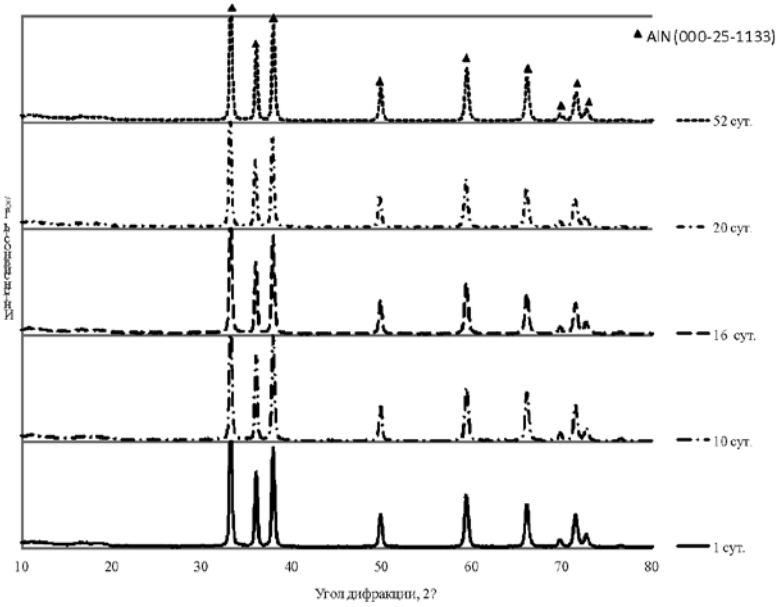

Рис. 2. Данные фазового состава СВС порошка, хранящегося в условиях «сухой» атмосферы

По данным РФА, порошок нитрида алюминия не изменил фазового состава при хранении даже в течение 52 суток, все рефлексы на рентгенограммах принадлежат нитриду алюминия. Изменение фазового состава СВС порошка, хранившегося во влажных условиях, во времени представлено на рис. 3.

Первым признаком взаимодействия порошков с влагой воздуха является запах аммиака, который был обнаружен уже через 4 часа при отборе пробы. Поскольку взаимодействие нитрида алюминия с влагой проходит через стадию образования аморфных нестехиометрических продуктов, на рентгенограмме изменения стало видно только на 5 сутки. Из представленных данных, с увеличением времени хранения интенсивность рефлексов принадлежащих Al(OH)3 возрастает, а рефлексов нитрида алюминия снижается.

Аналогичным образом ведет себя порошок нитрида алюминия фирмы H.C. Starck, полученный прямым азотированием. Изменение фазового состава для проб, хранившихся в сухой атмосфере, не наблюдается и на 52 сутки. Изменение фазового состава порошка по данным рентгенофазового анализа, хранящегося во влажных условиях, начинается в 1 день.

Изменение химического состава определяли по изменению содержания азота, водорода, кислорода, характеризующих содержание нитрида и гидроксида алюминия соответственно, результаты определений представлены на рис. 4.

Установлено, что степень превращения нитрида алюминия для порошка ПА (производства Китай) в 1,7 раза выше, чем для порошка СВС. Наибольшее количество образовавшегося гидроксида алюминия связано с более высокой активностью порошков, полученных прямым азотированием.

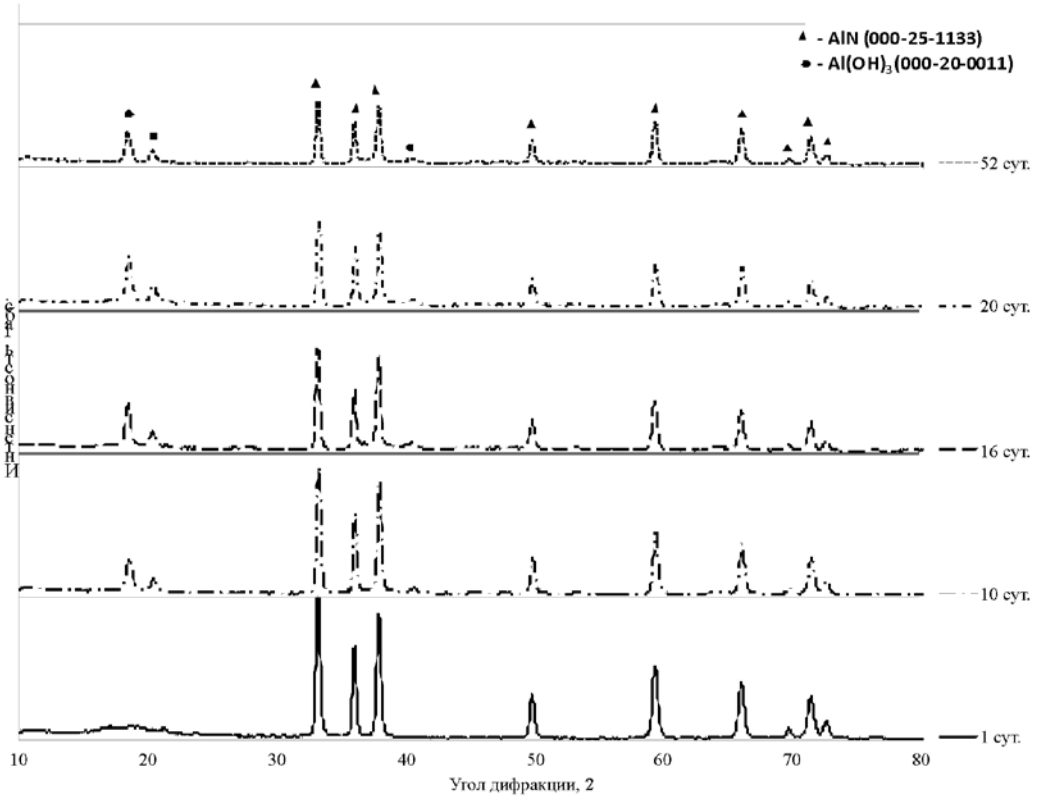

Рис. 3. Данные фазового состава СВС порошка, хранящегося в условиях влажной атмосферы

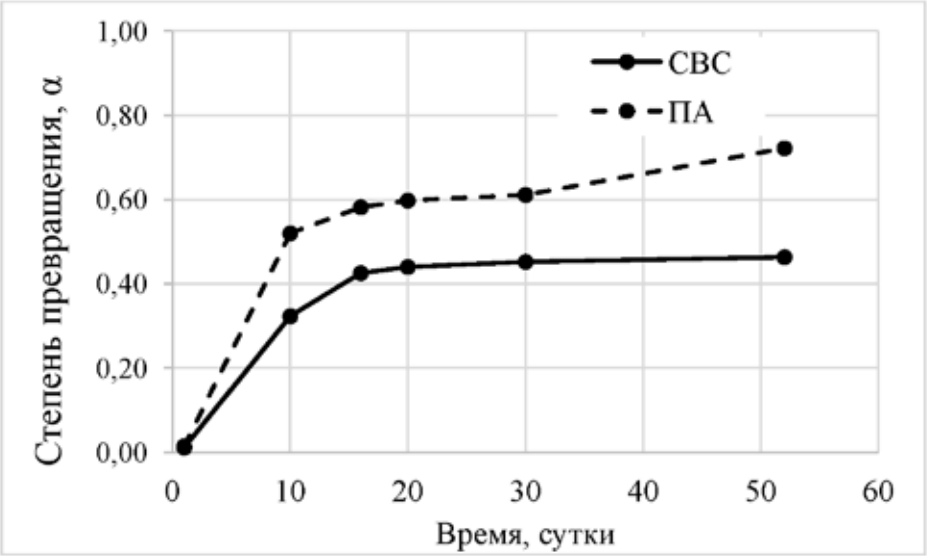

Рис. 4. Изменение степени превращения порошков AlN при хранении во влажной атмосфере в зависимости от времени

При этом из полученных данных видно, что в случае исследования СВС порошков процесс гидролиза практически прекращается на 20 сутки. Для порошков ПА процесс гидролиза не заканчивается даже на 52 сутки (рис. 4), о чем свидетельствует вид полученной кривой для порошка ПА.

Выводы

Исследованы процессы взаимодействия порошков AlN с влагой воздуха. Выявлено, что при длительном хранении, вплоть до 52 суток, любых порошков нитрида алюминия в «сухой» атмосфере (влажность не более 15%) состав и свойства AlN не изменяются. Показано, что взаимодействие с влагой воздуха (влажность 96–98%) начинается уже на первые сутки. При этом порошок, полученный методом прямого азотирования, активнее взаимодействует с образованием гидроксида алюминия, чем порошок произведенный СВС.

Список литературы

1. Mitina N.A., Zemnickaya A.A., Boriskin S.A., Larina K.V., Ditts, A.A. Obtaining heat-conducting materials from aluminum nitride // 2012 7th International Forum on Strategic Technology, IFOST 2012 Proceedings: in 2 vol., (Tomsk, September 18-21, 2012). – Tomsk, 2012 – Vol. 2 – p. 92-96.

2. Толбанова Л.О., Ильин А.П. Устойчивость к воде нитрид содержащих керамических материалов, синтезированных сжиганием в воздухе // Известия Томского политехнического университета. – 2010. т. 316, №3. – С. 12-17.

3. Коршунов А.В., Голушкова Е.Б., Перевезенцева Д.О., Ильин А.П. Макрокинетика взаимодействия электровзрывных порошков алюминия с водой и водными растворами // Известия Томского политехнического университета. – 2008. т. 312, №3. – С. 5-10.