

氮化铝粉体制备工艺研究

肖 劲 邓松云* 吴胜辉 陈燕彬 李 劼
(中南大学冶金科学与工程学院, 长沙 410083)

摘要: 以氢氧化铝为铝源, 乙炔黑为碳源, 采用碳热还原和铝粉直接氮化同时进行, 并辅以微波加热的新工艺制备了氮化铝粉体。结果表明, 采用该工艺在反应温度为 1300 °C、反应时间为 1 h 的条件下能获得氮化率高且分散性能良好的氮化铝粉末, 该工艺反应活化能仅为常规碳热还原法所需活化能的 1/4。

关键词: 氮化铝; 制备工艺; 活化能

中图分类号: O614.3+1; O613.61; TQ174

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2010)03-0464-05

Preparation Technology of Aluminium Nitride

XIAO Jin DENG Song-Yun* WU Sheng-Hui CHEN Yan-Bin LI Jie
(College of Metallurgical Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083)

Abstract: Aluminium nitride (AlN) powder was prepared by carbon thermal reduction method and aluminum powder direct-reduction method as well as microwave heating using aluminum hydroxide and acetylene black as aluminum source and carbon source. The results show that the pure AlN powder with good dispersivity can be obtained only by heating at 1300 °C for 1 hour when the new technique is used. Moreover, activation energy calculation result shows that the activation energy can reduce 3/4 in the process of the new technique comparing with the general carbon thermal reduction reaction.

Key words: aluminium nitride powder; preparation technology; activation energy

氮化铝 (AlN) 陶瓷的制备工艺和性能均受到粉体特性的直接影响, 要获得高性能的 AlN 陶瓷, 制备性能优良的 AlN 粉体是首要因素, 因为 AlN 粉体的纯度、粒径大小及分布、颗粒形态等对氮化铝的成型和烧结有重要影响, 特别是 AlN 粉体中的氧杂质会严重降低热导率^[1], 因此, 粉体制备是 AlN 陶瓷生产中的一个重要关键环节。

氮化铝粉体的制备方法很多^[2], 目前研究最多的主要有: 铝粉直接氮化法、Al₂O₃ 碳热还原法、化学气相沉积法、高温自蔓延合成法以及等离子化学合成法。其中, 前两种方法是研究最早的方法, 已经应用于工业化大规模生产。但是, 这两种方法各有优劣。

铝粉直接氮化法^[3]的反应温度一般在 800~1200 °C。该方法的优点是工艺简单, 能在较低的温度下进行合成, 适合于工业上大批量生产的要求; 缺点主要是铝粉转化率低, 反应过程难控制, 产物易结块, 产品质量差等。因为金属铝在 660 °C 时开始熔化, 大约在 800 °C 开始与 N₂ 进行反应, 所以 Al 粉在合成温度时易熔化和团聚, 造成 N₂ 扩散困难, 难以和 Al 粉充分进行反应, 转化率低。并且, 随着反应的继续进行, Al 粉颗粒表面上逐渐生成氮化物膜, 使氮难以进一步渗透, 阻碍氮化反应。这都是造成 Al 粉转化率低, 产品团聚、质量差, 反应过程难以控制的因素。另外, 生成的氮化铝粉体容易自烧结, 形成

收稿日期: 2009-09-14。收修改稿日期: 2009-11-14。

国家科技支撑计划课题资助 (No. 2009BAE85B02)

*通讯联系人。E-mail: aeric@163.com

第一作者: 肖 劲, 男, 42 岁, 教授; 研究方向: 有色金属冶金, 超细材料、功能电极材料。

团聚,需要将生成的 AlN 粉体再进行球磨,这样延长了工艺周期,提高了生产成本,并且球磨粉碎过程中容易带入杂质,影响产品纯度。

Al₂O₃ 碳热还原法^[4]是将高纯氧化铝粉体与碳黑粉体作为起始原料,经过球磨混合均匀,在流动的氮气气氛中高温(一般高于 1 550 ℃)氮化,反应生成 AlN,再经脱碳处理,得到纯净的氮化铝粉体:



这种方法具有原料来源广、成本低(可以用比氧化铝成本更低的铝土矿作原料),工艺过程简单,能大批量生产,合成的产品具有粒度分布均匀,纯度高,不易团聚,易于烧结等优点,是在目前工业生产中最主要的方法。但是该方法最大的缺点是合成温度高,反应时间长。

蒋新等^[5]研究发现,与 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相比,Al(OH)₃ 具有更高的反应活性,能提高产物氮含量。综合上述两种常用的氮化铝制备方法,本工作以 Al(OH)₃、乙炔黑以及铝粉为原料,采用 Al₂O₃ 碳热还原与铝粉直接氮化相结合的方法,并辅以微波加热方式^[6]制备了氮化铝粉体,该工艺针对上述两种方法而言做到了扬长避短,同时具有工艺控制简单、反应温度低、合成时间短、颗粒分散性好以及氮化铝转化完全等优点。

1 实验部分

实验所用原料有氢氧化铝(化学纯)、乙炔黑(灰份小于 0.05%,比表面积为 156 m²·g⁻¹)、铝粉(纯度大于 99%,粒度小于 50 μm),普通 N₂(纯度约为 98%);实验所用主体设备为 WZ 3/2.45-Φ50*485 型微波高温烧结炉,实验的主要工艺流程如图 1 所示。

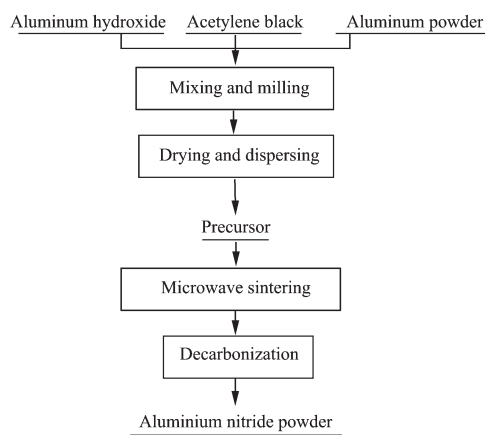


图1 氮化铝粉体制备工艺流程图

Fig.1 Flow chart for AlN preparation

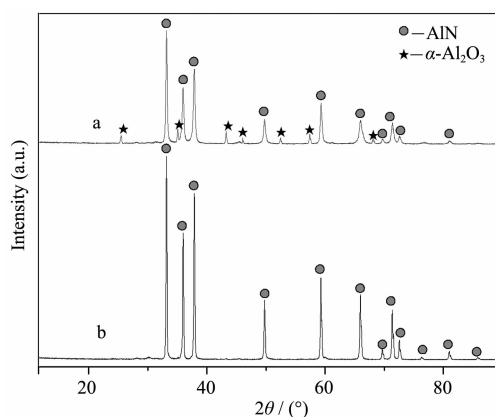
按照一定比例分别称取氢氧化铝和乙炔黑(控制 C/Al 原子比为 3:1)以及 5wt%~20wt% 的铝粉混合球磨 5 h,将球磨后的料浆干燥、粉碎后得到前驱物粉料。将前驱物粉料置于微波高温烧结炉内,在特定的升温曲线下通入氮气,反应完成之后,得到的反应产物为 AlN 和 C 混合的黑色粉末,将反应产物进行脱碳处理,即得到灰白色氮化铝粉体。

2 结果与讨论

2.1 微波氮化反应中添加铝粉对氮化铝转化率的影响

实验考察了在合成温度为 1 300 ℃、保温时间 1 h 下添加铝粉前后以及铝粉添加量对氮化铝转化率的影响。图 2 为添加铝粉前后反应产物脱碳后的 XRD 图(铝粉添加量为 10wt%),表 1 是不同铝粉添加量(Aluminum powder content)所得产物的氮化铝转化率(AlN yield),图 3 为分别添加 10wt% 铝粉(a)和添加 20wt% 铝粉(b)的 SEM 图。

从图 2 可以看出,在 1 300 ℃、反应时间 1 h 的实验条件下,不加铝粉时所产生的前驱物不能完全被还原氮化,产物中还有一部分 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$;而加入 10wt% 铝粉后反应产物氮化后的 XRD 图显示为纯相氮化铝,这是因为添加的铝粉在 800 ℃左右就可以与氮气首先反应,形成细小且分散的氮化铝晶粒,这些晶粒在整个反应中起着晶种的作用,大量晶种的形成,对促进氧化铝的氮化具有积极的诱导作用。在接下来的铝粉添加量对产物氮化铝转化率的影响实验中(表 1),我们发现,不添加铝粉的样品在 1 300 ℃、



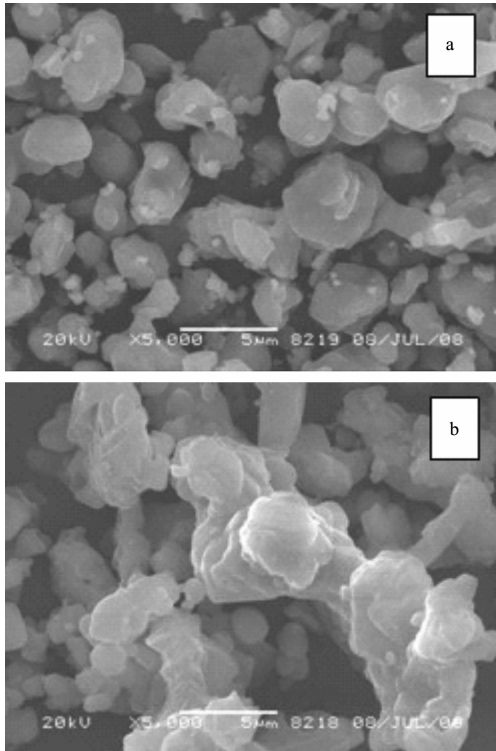
a: Without aluminum powder; b: With 10% aluminum powder
synthesis temperature 1 300 ℃, reaction time 1 h

图2 加铝粉前后反应产物的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of reaction products with and without aluminum powder addition

表 1 铝粉添加量对 AlN 产率的影响
Table 1 Effect of aluminum powder on AlN yield

Aluminum powder content / wt%	AlN yield / %	Products dispersity
0	70	Good
5	80	Good
10	99	Good
15	99	Good
20	99	A little agglomeration



a: With 10wt% aluminum powder; b: With 20wt% aluminum powder

图 3 微波氮化反应产物脱碳后的 SEM 图

Fig.3 SEM images of microwave nitridation reaction products after decarbonization

反应时间 1 h 的实验条件下, 所得产物氮化铝的转化率较低(只有 70%), 添加 5wt% 铝粉后, 氮化铝的转化率可达 80%, 当铝粉添加量达到 10wt%~15wt% 时, 氮化铝的转化率达到 99%, 且粉体的分散性 (Products Dispersity) 能良好(图 3(a)); 当铝粉添加量

达到 20wt% 时, 虽然氮化铝的转化率也很高, 但是粉体出现了少量的结块现象, 这是由于铝粉过多, 出现局部熔化结块现象(图 3(b))。

2.2 升温速率对微波氮化反应的影响

升温速率是合成 AlN 粉体的一个重要的参数, 因为在这个 Al-O-N-C 体系中, 既有铝粉直接氮化过程, 又有氧化铝的碳热还原过程, 每个温度段的升温速率都有可能影响到反应的进行。本实验通过调节微波炉的功率来控制升温速率, 研究升温速率对微波合成 AlN 粉体的影响。实验设定了 3 条升温线路 (temperature line), 见图 4, 其中线路 1 和线路 3 的反应温度 (reaction temperature) 为 1 300 ℃, 为了相应的比较, 线路 2 分别做了 1 300 和 1 400 ℃ 的反应温度实验, 反应在最高温度点均保温 1 h。实验结果描述如表 2。

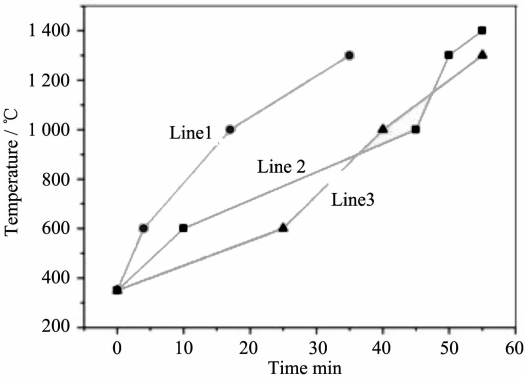


图 4 微波氮化反应温度控制线路

Fig.4 Temperature control line of microwave nitridation reaction

表 2 不同温度控制线路所得产物比较
Table 2 Products under different temperature control

Temperature line	Reaction temperature / ℃	Crystal composition
line1	1 300	Pure AlN
line2	1 300	AlN with a little α -Al ₂ O ₃
line2	1 400	Pure AlN
line3	1 300	Pure AlN

由表2可知,通过线路1和线路3的升温速率至1300℃的反应温度,保温1h,反应产物均能完全氮化,得到纯相AlN,而以线路2的升温速率至1300℃,保温1h,氧化铝不能完全氮化,反应产物主相为AlN,还含有少量的 α -Al₂O₃,需要再升温至1400℃,保温1h,才能完全转化成AlN;线路1和线路3从600℃升至1000℃,再从1000℃升至1300℃,这2个温度段的升温速率相差不大,它们的差别在于低温区350℃升至600℃时,这个温度段线路1要比线路3的升温速率大得多,线路1的升温速率几乎是线路3的5倍,但是实验结果却是一样的,说明低温区350至600℃这个温度段的升温速率对反应影响不大;而以线路2升温至1300℃未能得到纯相AlN,其关键在于600至1300℃这个温度段的升温速率远远小于线路1和线路3,相当于它们的0.37~0.43倍,需要继续升温至1400℃,才能完全反应。以上分析说明了600至1000℃为关键控制温度区,在这个温度段快速升温将有利于促进氮化反应。

2.3 反应温度对微波氮化反应产物的影响

在850、950、1050、1200、1300℃下(反应时间均为1h)进行微波氮化实验,反应结束后,将所得的反应产物在干燥空气中670℃下脱碳1.5h。所得粉体的X射线衍射分析结果如图5所示。

由图5可知,在850℃时,反应产物中主相为 α -Al₂O₃,只有很少量的AlN,随着反应温度的提高,物相 α -Al₂O₃的含量逐渐降低,AlN含量将逐渐增加。在1300℃时,已观察不到其他相的存在,表明实现了完全转化。一般认为在空气中,在1100~1200℃的温度范围内,各种形态的氧化铝都会转化为热力学形态稳定的 α -Al₂O₃。而对本实验而言,850℃左右就形成了热力学稳定的 α -Al₂O₃,没有见到其他形态的氧化铝,说明各种形态的氧化铝转化为热力学形态稳定的 α -Al₂O₃的相变温度降低了。这可能与微波环境和铝粉优先氮化有关。

2.4 微波氮化反应活化能的计算

为了进一步研究微波体氮化过程中促进氧化铝的转变,降低其氮化温度的作用机理,实验针对不同氮化温度下(铝粉添加量为10wt%)所得产物的XRD衍射结果,计算其中AlN物相的百分含量,再根据Johnson、Mehl和Avrami(JMA)公式对所得数据处理后作图,然后结合阿伦尼乌斯公式^[7]计算该试样还原氮化反应的活化能。

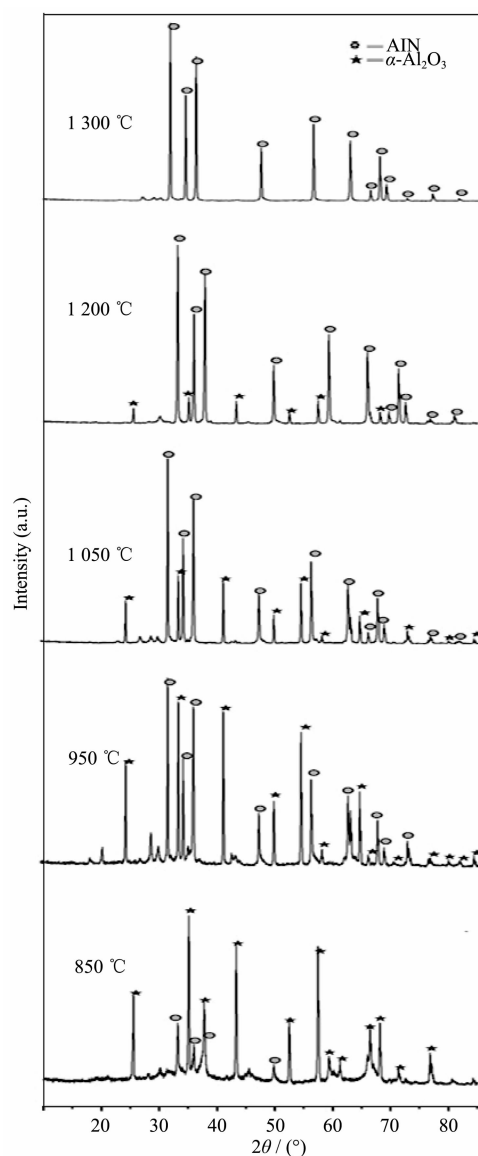


图5 不同温度下反应产物的XRD的图

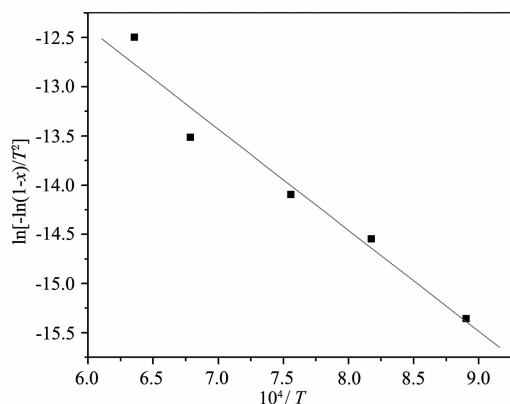
Fig.5 XRD patterns of reaction products at different temperatures

氮化温度分别为850、950、1050、1200和1300℃,不同氮化温度所得产物的氮化铝含量见表3。由JMA公式可知, $\ln[-\ln(1-x)/T^2]$ 与 $10^4/T$ 呈一次函数关系,即以 $\ln[-\ln(1-x)/T^2]$ 作为纵坐标,以 $10^4/T$ 作为横坐标作图可得到一条直线,借助直线的斜率与阿伦尼乌斯公式即可计算出试样的反应活化能。将表3的数据代入以上两式计算得到对应的值,结果见表3。

根据表3的数据,以 $10^4/T$ 为横坐标、 $\ln[-\ln(1-x)/T^2]$ 为纵坐标作图(见图6),由图6可知,通过试样在不同温度下氮化所得产物中AlN的含量计算得到的 $\ln[-\ln(1-x)/T^2]$ 与 $10^4/T$ 基本呈一次函数关系。

表 3 AlN 物相含量以及 $\ln[-\ln(1-x)/T^2]$ 和 $10^4/T$ 在各温度下的计算结果Table 3 AlN content and calculation results with $\ln[-\ln(1-x)/T^2]$ and $10^4/T$ at different temperatures

Reaction temperature / °C	AlN content / wt%	$\ln[-\ln(1-x)/T^2]$	$10^4/T$
850	23.6	-15.36	8.905
950	51.2	-14.55	8.177
1 050	73.3	-14.097	7.559
1 200	94.67	-13.515	6.789
1 300	99.99	-12.501	6.357

Note: x -AlN content(wt%), T -reaction temperature图 6 $\ln[-\ln(1-x)/T^2]$ 与 $10^4/T$ 的关系图Fig.6 Relationship between $\ln[-\ln(1-x)/T^2]$ and $10^4/T$

由 JMA 公式及阿伦尼乌斯公式可得:

$$k = -E/R \quad (3)$$

其中, k —直线的斜率; E —反应的活化能; R —气体常数($8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$).将式(3)变形可得 $E = -k \times R$, 因此可计算出反应的活化能为:

$$E = -k \times R = -(-0.83 \times 10^4) \times 8.314 = 68.61 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

在常规的碳热还原制备氮化铝的反应中氮化温度通常较高,一般在 1550°C 以上,主要是因为反应的活化能较高。Komeya 等^[8]在研究添加剂 CaF_2 对反应的影响时,发现 CaF_2 的加入可以把反应活化能从 $250 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 降到 $190 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,降低了氮化温度,加速了反应的进行。本实验在原料中配入了 10wt% 的铝粉,然后结合微波煅烧,使得反应活化能降低到 $68.61 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,仅为常规反应的 1/4 左右。我们认为这与添加的铝粉在 800°C 左右就先与氮气反应形成了一些细小且分散的氮化铝晶粒有密不可分的关系,这些晶粒在整个反应中起着“晶种”的作用,对促

进氧化铝的氮化具有积极的诱导作用,最终使得反应的相变温度、开始氮化温度、合成温度均得以降低。

3 结 论

将碳热还原法制备氮化铝的原料中配入 10wt% 的铝粉,再结合微波煅烧可以降低反应活化能,提高固相反应速度、增大物质的扩散能力。该工艺兼顾了碳热还原和铝粉直接氮化两种方法的优势,并有效地避免了两种方法的劣势,做到了工艺控制简单、反应温度低、合成时间短、颗粒分散性好以及氮化铝转化完全等。

参考文献:

- [1] WANG Liu-Yan(王柳燕), ZHANG Ning(张 宁). *Powder Metallurgy Industry(Fenmo Yejin Gongye)*, **2008**,**18**(3):42-46
- [2] ZOU Dong-Li(邹东利), YAN Dian-Ran(阎殿然). *Ceramic (Taoci)*, **2006**,**29**(4):10-13
- [3] JIANG Wei(江 巍), LIU Ya-Yun(刘亚云). *Insulators and Surge Arresters(Dianci Bileiqi)*, **2005**,**6**:16-18
- [4] QIN Ming-Li(秦明礼), QU Xuan-Hui(曲选辉), LIN Jian-Liang(林健凉), et al. *Materials Review(Cailiao Daobao)*, **2001**, **15**(7):56-59
- [5] JIANG Xin(蒋 新), HUANG Li-Ping(黄利萍), LI Hong(李 虹), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **1994**,**9**(3):312-318
- [6] DAi Chang-Hong(戴长虹), LIU Su-Lan(刘素兰), ZHANG Xian-Peng(张显鹏), et al. *Acta Phys.-Chim. Sin. (Wuli Huaxue Xuebao)*, **1997**,**13**(4):380-384
- [7] Hiromu Sasaki. *J. Ceram. Soc.*, **1964**,**47**:512-520
- [8] Komeya K. *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **1993**,**101**(12):1317-1323