

文章编号: 1000-324X(2004)01-0069-06

NH₄Cl/KCl 添加剂对铝粉氮化反应的影响

邱 羽, 高 濂

(中国科学院上海硅酸盐研究所高性能陶瓷与超微结构国家重点实验室, 上海 200050)

摘 要: 研究了 NH₄Cl/KCl 添加剂对铝粉氮化反应的影响. 运用 TG/DSC 考察了 Al 粉、Al+NH₄Cl 和 Al+NH₄Cl/KCl 等前驱体粉末的氮化过程. 运用 XRD、SEM、XRF 对氮化产物进行了表征. 研究表明: NH₄Cl 能降低氮化温度, 避免铝粉发生熔化和结块, 保证得到纳米尺度的 AlN 颗粒; KCl 的蒸发则可以破坏铝粉表面的氮化膜, 促进铝粉的完全氮化, 且只有两种同时作为添加剂使用, 才能实现铝粉的完全氮化. 用氮气做为反应气体可以消除因添加剂引入水分杂质的影响. NH₄Cl/KCl 还是一种低残留的添加剂, 可以用来制备高纯度的 AlN.

关 键 词: NH₄Cl; KCl; 铝粉; 氮化

中图分类号: TB 44 **文献标识码:** A

1 引言

氮化铝 (AlN) 具有高的热导率和电阻率、与硅相近的热膨胀系数、良好的高温稳定性和抗热震性、以及耐腐蚀等特点^[1,2], 在工业应用上是一种非常重要的陶瓷材料, 可用作大规模集成电路的散热基片和封装材料, 此外, 氮化铝还是一种理想的耐火材料, 越来越多地应用于各种金属和合金的熔体承受体和坩埚^[3]. 目前, 工业生产氮化铝粉的方法主要为铝粉直接氮化法和氧化铝碳热还原法. 相比之下, 铝粉直接氮化法具有简单和成本低的优点, 但存在的主要问题是铝粉在低于氮化温度的熔点 (660°C) 时就开始熔化而结成块, 并且在表面形成一层氮化膜而阻止了氮化反应向内部进行, 这样就无法获得粒度小、纯度高的氮化铝粉体. 通常需要研磨等中间步骤来粉碎结块的铝粉, 或者添加氟化物^[4]等添加剂来破坏氮化膜. 其中使用添加剂的方法比较简单廉价, 有利于工业上进行连续的生产, 因此寻找一种有效的添加剂以促进铝粉的氮化反应具有很重要的意义.

Okada 等^[5]将铝粉与 Y₂O₃ 混和, 并在低于铝粉熔点的温度下进行氮化, 以避免因铝粉熔化造成的聚结, 但铝粉没有完全氮化, 且大部分的 Y₂O₃ 和 YN 在反应后仍保留了下来. Scholz 等^[6]发现含高 Mg 低 Si (Mg/Si>10) 的 Al-(Mg, Si) 合金熔体可以全部转变成 AlN. 裴新美等^[7]将铝粉和碳黑按适当比例球磨混和, 在 1350~1450°C 氮化后得到纳米 AlN 粉体, 但需要在 650°C 的空气中煅烧脱碳. Vaidhyanathan 等^[8]将铝粉与 NH₄Cl 按重量比 1:1 混合, 再用微波法合成 AlN 粉, 证明 NH₄Cl 可以防止铝粉在被氮化前熔化结块, 并且完全分解无污染.

收稿日期: 2002-12-12, 收到修改稿日期: 2003-01-17

作者简介: 邱 羽 (1978-), 男, 博士研究生. 通讯联系人: 高 濂. E-mail: liangaoc@online.sh.cn

本文采用 NH_4Cl 和 KCl 作为添加剂, 实现普通铝粉完全氮化成纳米 AlN 粉体, 氮化温度较纯铝粉的氮化温度降低了 120°C , 且添加剂在氮化反应后的残留浓度很低. 采用 TG/DSC 分析了前驱体粉末 (铝粉和添加剂的混合物) 的氮化过程, 采用 XRD、SEM、XRF 对氮化产物进行了表征, 并在此基础上, 就 NH_4Cl 和 KCl 作为添加剂对铝粉氮化反应的影响进行了研究.

2 实验部分

2.1 前驱体粉末的制备和表征

将铝粉 ($>99\%$, 100~200 目), NH_4Cl ($\geq 99.5\%$) 和 KCl ($\geq 99.5\%$) 按重量比 1:1:1 在塑料罐中球磨混合 48h, 以丙酮为球磨助剂, 小钢球与粉料比例为 10:1. 在 80°C 干燥后, 得到前驱体粉末. 其氮化过程由德国耐驰公司 STA 449C 热重 / 差示扫描量热仪 (TG/DSC) 记录, 升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$, 气氛为氮气, 流量为 $20\text{mL}/\text{min}$.

2.2 氮化铝粉末的制备和表征

将约 3.5g 前驱体粉末放入氧化铝舟中, 装入管式气氛炉, 先通 1h 氨气以驱逐管中大部分的空气, 保持氨气流量为 $0.5\text{L}/\text{min}$, 升温至 $800\sim 1200^\circ\text{C}$, 升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$, 保温 3~5h, 然后, 在流动氨气下, 自然冷却至室温, 得到氮化物粉体. 在流动的高纯氮气中的实验操作同上. 对氮化产物的物相分析在 Rigaku D/Max 2550V 型 X 射线衍射仪 ($\text{CuK}\alpha$, $\lambda=1.5418\text{\AA}$) 上进行; 利用 JEOL JSM-6700F 扫描电子显微镜 (SEM) 对样品形貌进行观察; 残留的添加剂 (K 元素和 Cl 元素) 的浓度用 Philips PW2404 型 X 射线荧光光谱仪 (XRF) 测定.

3 结果和讨论

3.1 前驱体粉末的氮化过程

图 1 是不同成分的前驱体粉末的热分析结果. 由图 1a 可以看出, 在纯铝粉的 DSC 曲线上, 除了对应铝粉的熔化, 在 661°C 有个小的吸热峰外, 1128°C 还有一强放热峰, 并伴随增重现象, 显然铝粉在氮气中发生氮化反应, 增重的实验值 (39.1%) 小于理论值 (扣除水含量后为 49.5%), 说明铝粉并没有完全氮化成 AlN , 只有 79% 的铝粉被氮化. 另外, 在 $400\sim 500^\circ\text{C}$ 有个小的失重 (4.6%), 是由于样品脱去水分所引起的, 在不同的前驱体粉末中都存在 (图 1(a)~(c)).

$\text{Al}+\text{NH}_4\text{Cl}$ 前驱体粉末 (图 1(b)) 在 288°C 附近有个大的吸热峰, 是由 NH_4Cl 的分解引起的, 造成 48.6% 的失重, 说明 NH_4Cl 几乎完全分解. 值得注意的是, 铝粉氮化的放热峰从纯铝粉的 1128°C 下降至 916°C , 降低了 212°C , 强度也明显减弱, 说明加入 NH_4Cl 作为添加剂, 可以显著降低铝粉的氮化温度. 其原因可能有两个, 一是由于 NH_4Cl 的分解是吸热反应, 可以吸收大量热量使体系的温度降低, 二是 NH_4Cl 分解产生的 HCl 与铝粉表面的氧化层反应后, 暴露出新鲜的铝, 可以在较低的温度下被氮化. 铝粉的氮化导致了 14.2% 的增重, 理论值为 24.0%, 有 59% 的铝粉被氮化, 甚至低于纯铝粉的情况. 这是因为氮化温度较低, 反应速率较慢造成的, 因此实现铝粉的完全氮化需要一定的反应时间. 实验结果也证实了铝粉的完全氮化需要 3h 以上 (见 3.2). 在氮化反应放热峰之前 898°C 处还有一个小的放热峰, 这在 $\text{Al}+\text{NH}_4\text{Cl}+\text{KCl}$ 前驱体粉末的氮化过程中也出现了 (图 1(c)), 但在纯铝粉的氮化过

程中没有出现. 这可能是由于添加剂引入的水分引起的铝粉氧化反应^[9]. 氮化产物的 XRD 测试结果 (图 4 和图 5) 也证明了加入添加剂后有 Al_2O_3 生成.

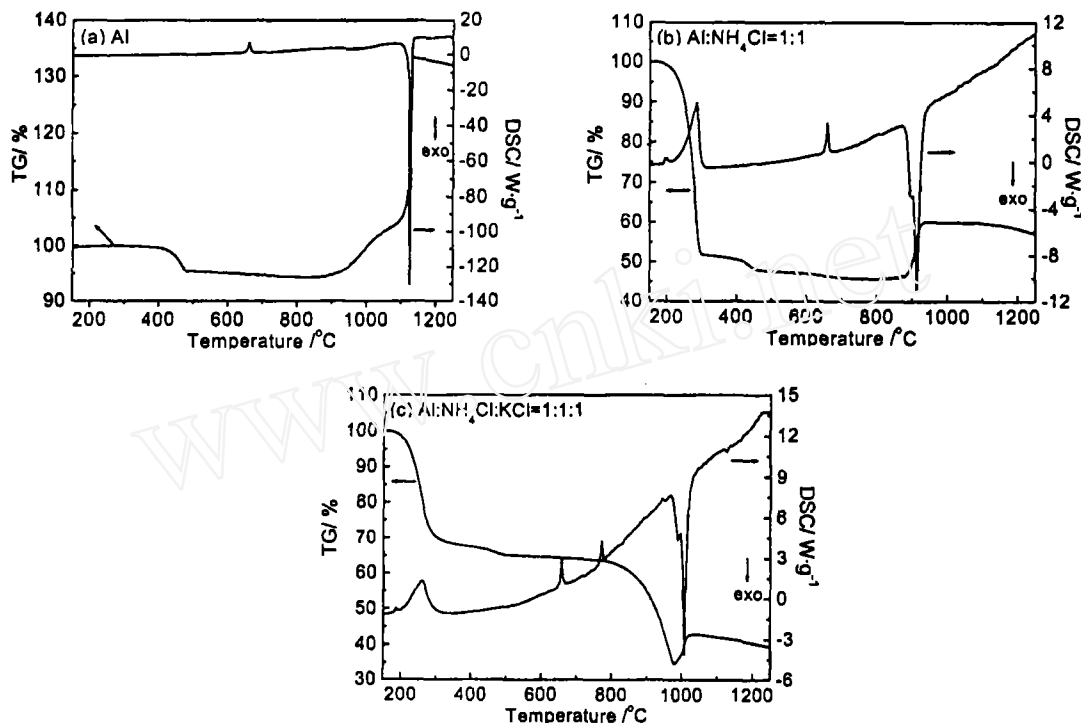


图 1 不同成分的前驱体粉末的热重和差示扫描量热曲线

Fig. 1 TG and DSC curves of the different precursor powders

(a) Pure Al; (b) $\text{Al}:\text{NH}_4\text{Cl}=1:1$; (c) $\text{Al}:\text{NH}_4\text{Cl}:\text{KCl}=1:1:1$

在加入另一种添加剂 KCl 后, $\text{Al}+\text{NH}_4\text{Cl}/\text{KCl}$ 前驱体粉末的氮化过程 (图 1(c)) 与 $\text{Al}+\text{NH}_4\text{Cl}$ 类似, 除了在 771°C 出现 KCl 的熔化吸热峰以及在 $700\sim 1000^\circ\text{C}$ 范围内 KCl 蒸发造成的失重, 氮化反应的放热峰移至 1007°C , 但仍比纯铝粉降低了 121°C . 据此我们确定氮化实验的温度范围为 $800\sim 1200^\circ\text{C}$.

3.2 添加剂对铝粉氮化反应的影响

图 2 是 $\text{Al}+\text{NH}_4\text{Cl}/\text{KCl}$ 前驱体粉末在不同温度下氨气氮化 5h 后的 XRD 图谱. 从图中可以看出, 800°C 时, 开始出现 AlN , 此时 NH_4Cl 已经完全分解, 但大部分的 KCl 仍留在产物中. 900°C 保温 5h 后, KCl 全部蒸发, Al 仍为产物的主要成分. 1000°C 时铝粉完全氮化成 AlN , 这与热分析的结果一致. 图 3 是 1100°C 氮化 5h 合成的 AlN 粉体的 SEM 照片, 由图可知, 反应后的 AlN 颗粒的尺寸 $< 100\text{nm}$, 由于颗粒小, 表面积大, 有利于颗粒内部的 Al 与氨气的完全反应. 这里选用的原料是普通的 100~200 目的铝粉, 能形成纳米级的 AlN 颗粒是添加剂起作用的结果. 比较实验结果说明, 纯铝粉即使在 1200°C 下也不能完全氮化, 而在加入添加剂后, 降低了铝粉的氮化温度, 并促进了氮化反应的完全进行. 首先, NH_4Cl 的分解带走大量的热量, 降低了体系温度, 防止了铝粉的熔化结块^[8]. 同时, 由于释放大量气体, 在铝粉中产生大量的孔隙. 这些孔隙也起到了阻止铝粉结块的作用, 并且增大了与氨气接触的面积, 使氨气能进入到粉体内部进行反应. 其次, KCl 蒸发时产生的蒸气破坏

了铝粉表面的氮化膜,使得氨气能够通过表层 AlN 扩散进入 Al 颗粒内部完成氮化.

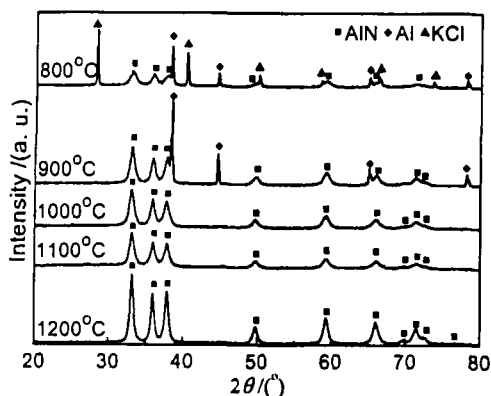


图 2 Al+NH₄Cl/KCl 在氨气中经不同温度氮化 5h 后的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of powders obtained by nitriding Al+NH₄Cl/KCl precursor in ammonia for 5h under different temperatures

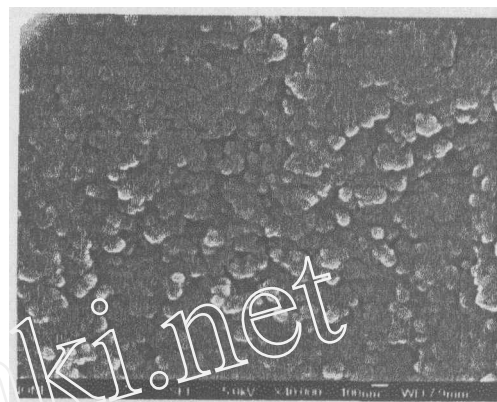


图 3 Al+NH₄Cl/KCl 在氨气中氮化 (1100°C, 5h) 所得 AlN 粉体的 SEM 形貌

Fig. 3 Scanning electron micrograph of AlN powders obtained by nitriding Al+NH₄Cl/KCl precursor powders in ammonia (1100°C, 5h)

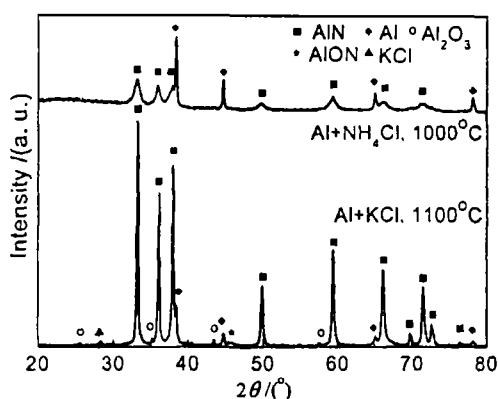


图 4 不同成分的前驱体粉末在氨气中氮化产物的 XRD 图谱

Fig. 4 XRD patterns of powders obtained by nitriding different precursors in ammonia

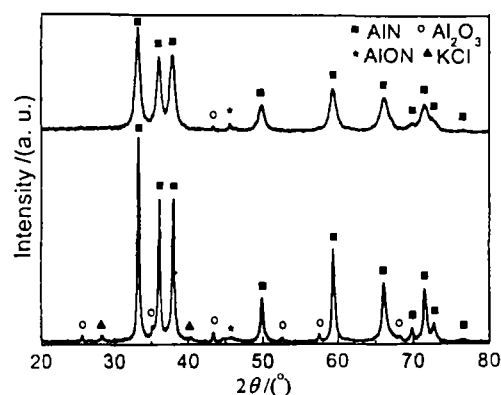


图 5 Al+NH₄Cl/KCl 在不同气氛中氮化产物的 XRD 图谱

Fig. 5 XRD patterns of powders obtained by nitriding Al+NH₄Cl/KCl precursor in different atmospheres

为研究 NH₄Cl 和 KCl 各自所起的作用,对 Al+NH₄Cl 和 Al+KCl 前驱体粉末分别进行了对比实验.由图 4 可以看到,当只加入其中的一种添加剂时,铝粉均未被完全氮化. Al+NH₄Cl 前驱体粉末在 1000°C 氮化 5h 后,得到的是疏松的粉体,其中未反应的 Al 是产物中的主要成分,说明铝粉表面的氮化膜没有得到破坏,阻碍了氨气与 Al 颗粒内部的反应. Al+KCl 前驱体粉末在 1100°C 氮化 5h 后,得到的是粗糙并结块的固体,其中主要为 AlN,还有未反应的 Al 和未蒸发的 KCl,以及少量的 Al₂O₃. 由于没有 NH₄Cl 的分解以降低体系温度,铝粉在高温下熔化并结块,大块铝颗粒内部的铝仍难以与氨气反应,部分 KCl 和 Al₂O₃ 被包裹在 Al 颗粒内部留存了下来.对比实验结果证明了 NH₄Cl/KCl 作为添加剂在铝粉氮

化反应中所起的促进作用.

热分析的结果表明, 必须考虑添加剂所含水分对反应产生的影响. H_2O 能在高温下与铝粉反应生成 Al_2O_3 . 图 5 为在氨气气氛中 1100°C 氮化 3h 和在氨气气氛中 1000°C 氮化 5h 后所得产物的 XRD 图谱. 当在氨气中的反应时间较短 (3h) 时, 除了有 Al_2O_3 , 还有 AlON 生成 (图 5 上). Kim 等^[10] 也报道了在含有水分的体系中会产生 Al_2O_3 和 AlON . 但反应 5h 后, Al_2O_3 和 AlON 都转变成了 AlN . 说明水分与铝粉反应生成的 Al_2O_3 能与氨气通过反应式 (1) 转变成 AlN , AlON 有可能是该反应的中间产物, 也可能是 AlN 与水分反应的产物.



$\text{Al} + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{KCl}$ 前驱体在氮气中反应后同样也含有 Al_2O_3 和 AlON (图 5 下), 但由于 Al_2O_3 与氮气不反应, 因此在保温 5h 后, Al_2O_3 和 AlON 并没有消失. 此外, 还有少量的 KCl 残余. 因此当 $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{KCl}$ 作为铝粉的添加剂使用时, 用氨气或氮气与氨气的混合气体进行氮化, 并达到一定的反应时间后, 才能得到纯度较高的 AlN ^[11].

表 1 不同反应条件下氮化产物中残留的添加剂含量

Table 1 Residual concentrations of the additives detected by XRF

Temperature/ $^\circ\text{C}$	Time/h	Residual additives/wt%	
		Cl	K
1000	5	0.44	0.16
1100	5	0.24	0.13
1200	5	0.20	0.11

NH_4Cl 和 KCl 在反应后的残留浓度很小, 用 XRF 测定的 Cl 元素和 K 元素在 AlN 粉体中的浓度如表 1 所示. 结果表明, NH_4Cl 和 KCl 是一种很好的低残留的添加剂, 且随反应温度的升高, 其残留的浓度下降.

4 结论

$\text{NH}_4\text{Cl}/\text{KCl}$ 是一种很好的添加剂, 可以将铝粉的氮化反应温度降低约 120°C , 在 1000°C 的氨气中氮化 5h 后, 可以得到纯的 AlN 粉体, 其颗粒的尺寸 $<100\text{nm}$. 其中 NH_4Cl 的作用是降低氮化温度, 避免铝粉发生熔化和结块, 保证得到纳米尺度的 AlN 颗粒; KCl 的蒸发可以破坏铝粉表面的氮化膜, 促进铝粉的完全氮化, 且只有两种同时作为添加剂使用, 才能得到颗粒小、纯度高的 AlN 粉. $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{KCl}$ 会同时引入水分, 生成 Al_2O_3 等杂质, 但在氨气气氛中又会转变成 AlN , 因此在氨气中进行氮化可以避免水分的影响. NH_4Cl 在 $180\sim 300^\circ\text{C}$ 完全分解, KCl 在氮化过程中蒸发, 在最终的 AlN 产物中的残留量很低, 其中 Cl 的含量低于 0.5%, K 的含量低于 0.2%.

参考文献

- [1] Selvaduray G, Sheet L. *Mater. Sci. Tech.*, 1993, **9**: 463-473.
- [2] Pratsinis S E, Wang G, Panda S. *J. Mater. Res.*, 1995, **10** (3): 512-520.
- [3] 王延玲, 张延安, 杨 欢, 等. 材料导报, 1998, **12** (6): 41-44.

- [4] 李世普. 特种陶瓷工艺学, 第一版. 武汉: 武汉工业大学出版社, 1990. 134.
- [5] Okada T, Toriyama M, Kanzaki S. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2000, **20**: 783–787.
- [6] Scholz H, Greil P. *J. Mater. Sci.*, 1991, **26**: 669–677.
- [7] 裴新美, 戴英, 南策文. 硅酸盐通报, 2001, **4**: 49–51.
- [8] Vaidhyanathan B, Agrawal D K, Roy R. *J. Mater. Res.*, 2000, **15** (4): 974–981.
- [9] Wang H, Han J, Li Z, *et al.* *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2001, **21**: 2193–2198.
- [10] Kim J Y, Sriram M A, McMichael P H, *et al.* *J. Phys. Chem. B.*, 1997, **101** (24): 4689–4696.
- [11] Wang M C, Tsai M S, Wu N C. *J. Cryst. Growth*, 2000, **210**: 4189–4195.

Effect of $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{KCl}$ as the Additives on the Nitridation of Aluminium Powders

QIU Yu, GAO Lian

(State Key Laboratory of High Performance Ceramics and Superfine Microstructure, Shanghai Institute of Ceramic, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

Abstract: The effect of $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{KCl}$ as the additives on the nitridation of aluminium powders was investigated. Pure nanosized AlN powders were obtained after nitriding Al powders at 1000°C for 5h when $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{KCl}$ was used as the additives. TG/DSC analysis was used to record the nitridation process of aluminium powders when different additives such as NH_4Cl , KCl and $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{KCl}$ were used. The resulting powders under different experiment conditions were characterized by XRD, SEM and XRF. The results show that NH_4Cl can lower the nitridation temperature and prevent the melting and coalescence of reactant Al particles, thus nanosized AlN particles will be obtained. Apertures generated by the evaporation of KCl avoid the formation of a dense nitride layer on Al particles and enable the diffusion of NH_3 to complete the nitridation of Al. NH_3 as the reactant gas can eliminate the effect of moisture impurity introduced by additives. $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{KCl}$ is a good additive with low residue and for the production of high purity AlN.

Key words NH_4Cl ; KCl; aluminium; nitridation