

[文章编号] 1004- 0609(2000) Suppl. 1- 0046- 04

氧化铝碳热还原反应机制及其热力学^①

刘新宽¹, 马明亮², 席生歧², 周敬恩², 王渠东¹, 丁文江¹

(1. 上海交通大学 金属基复合材料国家重点实验室, 上海 200030; 2. 西安交通大学 材料科学与工程学院, 西安 710049)

[摘要] 研究了球磨活化后氧化铝碳热还原反应合成氮化铝的机理, 提出了通过氧化铝碳热还原反应合成氮化铝的新机制: 氧化铝首先发生氮化反应生成 AlON 相, AlON 再还原氮化生成氮化铝。通过热力学计算得到的反应平衡温度与实验得到的氮化铝开始生成温度相吻合。

[关键词] 氧化铝; 碳热还原反应; 氮化铝

[中图分类号] TQ 172

[文献标识码] A

氮化铝是近年来倍受人们关注的一种新型陶瓷材料, 碳热还原法是氮化铝粉末制备的最主要方法之一, 该工艺具有工艺简单, 原料来源广泛, 制得的氮化铝质量高等优点, 但也有合成温度高, 耗能多等导致氮化铝粉末制造成本居高不下的缺点^[1]。为改进和完善这种工艺, 有必要就有关的基础理论和反应机制开展深入的研究。但迄今为止, 有关这方面的报道较少, 看法也很不一致^[2~5]。

氧化铝碳热还原反应一般在 1 200 °C 开始^[1]。作者研究发现^[6], 氧化铝经过高能球磨活化后, 氧化铝碳热还原反应合成氮化铝的温度降低。通常认为是球磨活化造成体系的能量增加, 使得反应温度降低, 但是计算表明, 用储藏能观点并不能从热力学上解释氮化铝生成温度大幅度降低的实验现象。作者在实验结果的基础上, 提出了一种关于氧化铝碳热还原反应的新机制, 并对上述问题从热力学上给予了合理的解释。

1 实验

实验原料为分析纯的氧化铝和活性碳, 其性能如表 1 所示。

表 1 原料粉末的性能

Table 1 Properties of raw material powders

Material	Particle size / μm	Impurity content / %			
		Fe	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	Pb
Al ₂ O ₃	75	0.005	0.03	0.01	0.005
C	78	0.02	-	0.025	0.005

将原始氧化铝粉末与碳黑粉末分别放入搅拌式高能球磨机内球磨^[7], 然后将氧化铝粉末和碳粉按质量比 1: 1 的比例混合后在流动的氮气中加热到高温并保温 3 h, 再将粉末于 650 °C 空气中保温 3 h 以除去多余的碳。粉末中的氮含量用 LECO 公司的 TN-114 定氮仪分析。粉末中氮的化学状态用 XPS 分析, 仪器型号为 PH15400。

2 实验结果与讨论

2.1 氮化铝的开始生成温度

图 1 示出了不同反应温度下球磨粉末及原始粉末碳热还原反应生成的氮化铝含量。从图 1 可以看到, 球磨粉末在 1 000 °C 时有氮化铝生成, 低于此温度, 则没有氮化铝生成; 原始粉末在 1 250 °C 时有氮化铝生成, 低于此温度则没有氮化铝生成。这说明, 对于原始粉末, 氮化铝开始生成的温度约为 1 250 °C, 对于球磨粉末, 氮化铝开始生成的温度约为 1 000 °C。可见, 粉末经球磨活化后, 反应开始温度明显降低。

2.2 碳热还原反应的热力学分析

对于氧化铝碳热还原反应合成氮化铝的氮化反应, 一般认为其反应式为



化学反应的开始温度由反应自由能的高低所决定。对氧化铝碳热还原反应, 由范特荷甫等温方程可知

$$\Delta G_T = \sum \Delta G_{T_p} - \sum \Delta G_{T_r} + 3RT \ln \frac{p_{CO}}{p_{N_2}} \quad (2)$$

① [收稿日期] 1999- 11- 23; [修订日期] 2000- 03- 30

[作者简介] 刘新宽(1970-), 男, 博士。

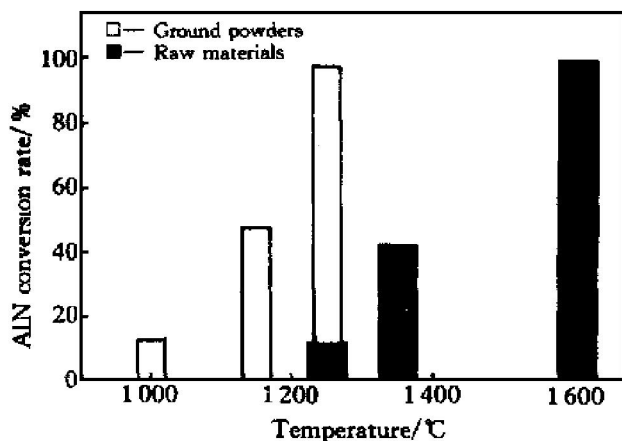


图 1 不同反应温度生成的氮化铝含量

Fig. 1 Conversion rates of aluminum nitride at different temperatures

式中 ΔG_{T_p} , ΔG_{T_r} 分别为生成物及反应物在温度 T 时的生成自由能; p_{CO} , p_{N_2} 分别为 CO, N_2 的分压; R 为气体常数, T 为温度。

由 $\Delta G_T = 0$ 可计算反应平衡温度, 它与 CO, N_2 的分压有关。当 CO 的分压越小, N_2 的分压越大, 则反应开始温度越低。由于反应气氛为流动氮气, 故可认为 $p_{N_2} = 100$ kPa。表 2 列出了不同 CO 分压下计算的反应平衡温度。为方便起见, 计算采用标准生成自由能, AlN, Al_2O_3 , CO 的标准生成自由能数据取自文献[8], 如表 3 所列, 单质 C, N_2 的生成自由能取为零。

表 2 不同 CO 分压下反应平衡温度

Table 2 Equilibrium temperatures at different pressures of CO

p_{CO} / kPa	T / K
100	1930
10	1654
1	1446
0.1	1286
0.01	1156

Forslund^[9] 曾测量了氧化铝碳热还原反应时 CO 的分压, 发现流动氮气中 CO 最大体积分数约为 1%, 这里不妨取 $p_{CO} = 1$ kPa, 算得反应平衡温度为 $T = 1446$ K。这与实际观察到的氮化铝生成温度很接近。

经球磨活化后的粉末, 晶粒细化, 表面能升高, 加上球磨产生的晶格缺陷等储藏能, 使物质处于较高能阶, 自由能发生了变化。根据对球磨后粉末中储藏能的研究, 认为经球磨后, 材料储藏能主要有应变能、表面能、位错能及界面能等, 其中以表

面能为主^[10]。以氧化铝为例, 如取氧化铝的表面能 90 $\mu\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$, 其密度为 3.99 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ^[11], 当氧化铝颗粒从 $r = 50$ μm 细化到 $r = 50$ nm 时其表面能增加为 44.726 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。经高能球磨 20 h 后氧化铝的显微应变可达 0.25%^[7], 氧化铝的弹性模量取为 10 GPa ^[12], 计算其储存的应变能为 0.038 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 远小于其表面能。

忽略其它形式的储藏能, 将晶粒细化后表面能的增量代入反应的自由能表达式中, 算得反应平衡温度下降 $\Delta T = 23$ K, 与实验结果相差很大。由此可见, 单纯用储藏能的变化无法解释球磨活化后氧化铝碳热还原反应温度大幅降低的实验结果。

2.3 新机制的提出

将高能球磨后的氧化铝在氮气中于 1050 $^{\circ}\text{C}$ 加热, 然后分析其氮含量, 发现其氮含量可达 0.45%。对氮化处理后粉末进行 XPS 分析, 结果证明氮化反应的发生。图 2 所示为球磨氧化铝在氮气中退火后的 XPS 谱, 图中 N_{1s} 峰为 396.3 eV, O_{1s} 峰为 531.1 eV, 观察到的 N_{1s} 结合能与 Liao^[13] 报道的值相符, 观察到的 N_{1s} 峰应归于 Al—N 键^[14], O_{1s} 峰应归于 Al—O 键, 说明氧化铝发生了氮化反应, 生成 AlON 相, 这直接证明了 Tajika^[15] 提出的 AlON 先于 AlN 形成的观点。

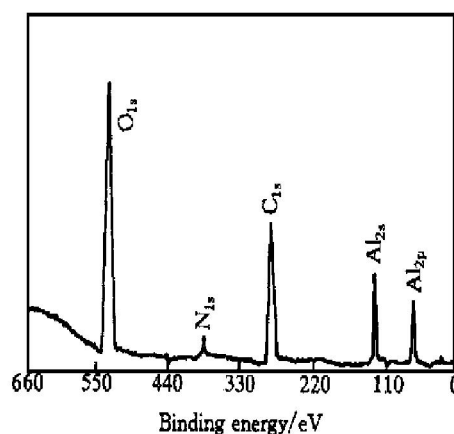


图 2 氧化铝退火后的 XPS 谱

Fig. 2 XPS pattern of alumina annealed in nitrogen

根据研究^[16], 氧化铝在氮气中加热时, 氮可以向氧化铝中扩散, 从而形成 AlON 相。氧化铝经球磨后, 晶粒细化, 表面积增加且在表面形成了大量的断键, 表面原子处于高活性状态, 而体系为还原性气氛, 高活性的氧化铝与 N_2 就有可能在高温发生氮化反应生成 AlON。

AlON 形成后, 再与碳粉、氮气发生碳热还原反应, 生成氮化铝。热力学计算表明, AlON 通过碳热

还原反应生成氮化铝，可使氮化铝的生成温度降低。

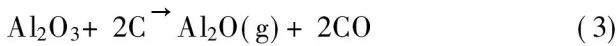
用 AION 相替换反应式(1)中的 Al₂O₃，再按式(2)计算反应的平衡温度。由于 AION 相的热力学数据缺乏，故将 AION 相分子式取为 Al₂₃O₂₇N₅，因为可得到这种组成的 AION 相的标准生成自由能数据，见文献[16]，AlN 和 CO 的标准生成自由能数据取自文献[8]，具体数值列于表 3，单质的生成自由能取为零。取 p_{CO}= 1kPa, p_{N₂}= 100kPa, 由反应自由能 ΔG_T= 0, 计算得反应平衡温度为1050 ℃, 这与实验结果基本吻合。需要指出的是, p_{CO}取 1kPa是根据试验中监测到的 CO 最高分压, 实际上在反应刚开始时, CO 的分压很低, 如 p_{CO}取小, 则可得更接近于实际的平衡温度。

表 3 使用的物质自由能计算

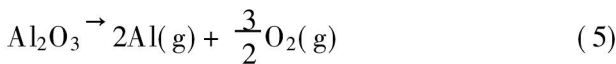
Table 3 Calculation of Gibbs energy of reactants

Item	ΔG _T ⁰ = A + BTlgT + CT (4.18kJ•mol ⁻¹)		
	A	B	C
AlN	- 77 000	-	22. 25
Al ₂ O ₃	- 405 760	- 3. 75	92. 22
CO	- 26 700	-	- 20. 95
Al ₂₃ O ₂₇ N ₅	ΔG _T ⁰ = - 16 467+ 3 324T kJ•mol ⁻¹		

目前已提出的氧化铝碳热还原反应的机制主要有两种^[17]：一种是固固反应机制^[18]，认为反应主要在氧化铝与碳粉间进行，用反应式表示为：



另一种是气相反应机制^[2, 3]，认为反应先是氧化铝蒸发分解为气态的 Al，气态的 Al 再与氮气发生气相反应生成氮化铝，用反应式表示为：



在氧化铝碳热还原反应合成氮化铝过程中，会形成 AION 相，这一结果为很多实验所证实^[19, 20]，两种机制也都给出了不同的解释，固态反应机制认为 AION 相是由 Al₂O, AlO 与 N₂ 反应生成，气相反应机制认为 AION 相是 Al₂O₃ 和 AlN 在高温反应生成。但实验结果表明^[15]，AION 相先于碳热还原反应发生而形成，现有两种反应机制无法解释，而且有关研究对于 AION 相的形成对氧化铝碳热还原反应有何作用很少涉及。本文研究表明，AION 的形成对氧化铝的碳热还原反应有促进作用，可使氮化铝的开始生成温度降低。

由此提出的氧化铝碳热还原合成氮化铝反应的新机制为：氧化铝先发生氮化反应，生成 AION 相，AION 再发生碳热还原反应，生成 AlN。用反应式表示为



从热力学计算的结果可看出，用新机制能很好地解释球磨活化后氮化铝生成温度下降的实验结果。

3 结论

1) 在实验结果基础上，提出氧化铝碳热还原反应合成氮化铝的新机制：氧化铝先发生氮化反应，生成 AION 相，AION 相再发生碳热还原反应，生成 AlN。

2) 用新机制计算了氧化铝碳热还原反应的平衡温度，与实验结果相符，可解释球磨活化后氮化铝生成温度下降的实验结果。

[REFERENCES]

[1] LI Murshan(李沐山). 氮化铝粉末的制取方法 [J]. Chinese Ceramics Bulletin(硅酸盐通报), 1989, 8(3): 42- 48.

[2] HUANG Lirping(黄莉萍), HUANG Xiong-zhang(黄熊璋), FU Xiren(符锡仁), et al. 氮化铝粉末的制备 [J]. Journal Chinese Ceramics Society(硅酸盐学报), 1986, 14(3): 332- 338.

[3] Lefort B and Billy M. Mechanism of AlN formation through the carbothermal reduction of Al₂O₃ in a flowing N₂ atmosphere [J]. Journal American Ceramics Society, 1993, 76(9): 2295- 5599.

[4] Machelard R and Joubert P. Aluminium nitride by carbothermal nitridation [J]. Materials Science Engineering 1989, A109: 247- 251.

[5] WENG Lur-qian(翁履谦), HUANG Dong-sheng(黄栋生), HUANG Shang-wei(黄尚文), et al. 碳热法合成 AlN 的热力学及动力学 [J]. Chinese Ceramics Bulletin(硅酸盐通报), 1993, 12(5): 29- 31.

[6] LIU Xin-kuan(刘新宽), MA Ming-liang(马明亮), XI Sheng-qi(席生岐), et al. 高能球磨对碳热还原法合成氮化铝的作用 [J]. Ordnance Materials Science Engineering(兵器材料科学与工程), 1999, 22(3): 23.

[7] LIU Xin-kuan(刘新宽). 机械力活化合成氮化铝研究 [D]. Xi'an: Xi'an Jiaotong University, 1999. 102

[8] Kubaschewski O and Alock C B. Metallurgical Thermo-

- chemistry(冶金热化学) [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1985. 47.
- [9] Forslund B and Zheng J. Carbothermal synthesis of aluminium nitride at elevated nitrogen pressures [J]. *Journal Materials Science*, 1993, 28: 3125– 3131.
- [10] Raviprasad K, Umamoto M and Okane I. Mechanism of crystal size refinement and metastable phase formation by mechanical alloying [J]. *Journal Japanese Society Powder Metallurgy*, (in Japanese), 1994, 41(11): 1315– 1319.
- [11] Zhejiang University(浙江大学), College of Wuhan Construction Materials(武汉建筑材料工学院), Shanghai Chemical College(上海化工工学院), et al. *Physical Chemistry of Silicate(硅酸盐物理化学)* [M]. Beijing: Chinese Building Industry Press, 1980. 126– 127.
- [12] ZHANG Qing-chun(张清纯). *Mechanical Properties of Ceramics(陶瓷材料的力学性能)* [M]. Beijing: Academic Press, 1987. 61.
- [13] Liao H M, Sodhy R N S, Coyle T W, et al. Surface composition of AlN powders studied by X-ray photoelectron spectroscopy and bremsstrahlung excited Auger electron spectroscopy [J]. *Journal Vacuum Technology A*, 1993, 11(5): 2681.
- [14] Kovacich J A, Kasperkiewicz J, Litchman D, et al. Auger electron and X-ray photoelectron spectroscopy of sputter deposited aluminium nitride [J]. *Journal Apply Physics* 1984, 55(8): 2935.
- [15] Tajika M, Kohno T and Yamaguchi T. A new carbothermal process for ultrafine AlN powder preparation [J]. *Ceramics Transaction*, 1991, 22: 157– 162.
- [16] Willems H X, Hendrix R M, Metselaar R, et al. Thermodynamics of AlON 1—Stability at lower temperatures [J]. *Journal European Ceramics Society*, 1992, 10: 327– 337.
- [17] LIU Xin-kuan(刘新宽), MA Ming-liang(马明亮), ZHOU Jing-en(周敬恩), et al. 碳热还原反应合成氮化铝反应机制研究进展 [J]. *Chinese Ceramics Bulletin(硅酸盐通报)*, 1999, 18(1): 35.
- [18] HE Guo-xin(何国新). 铝源对碳热还原法制备 AlN 粉末的影响 [J]. *Chinese Ceramics Bulletin(硅酸盐通报)*, 1993, 12(4): 4– 8.
- [19] Ish-Shalom M. Formation of aluminum oxynitride by carbothermal reduction of aluminum oxide in nitrogen [J]. *Journal Material Science Letter*, 1982, 1: 147– 149.
- [20] Hirai S, Miwa T, Iwata T, et al. Formation of AlN by carbothermic reduction of Al₂O₃ in a flowing N₂ atmosphere [J]. *Journal Japanese Institute Metal*, (in Japanese), 1989, 53(10): 1035– 1040.

Mechanism and thermodynamics of carbothermal reduction of alumina

LIU Xin-kuan¹, MA Ming-liang², XI Sheng-qi²,
ZHOU Jing-en², WANG Qu-dong¹, DING Wen-jiang¹

(1. State Key Laboratory of Metal Matrix Composite, Shanghai Jiaotong University,
Shanghai 200030, P. R. China;

2. School of Materials Science and Engineering, Xi'an Jiaotong University,
Xi'an 710049, P. R. China)

[Abstract] The aluminum nitride synthesized by mechanochemical activation from carbothermal reduction(CTR) of alumina was investigated. Based on the experimental results, a new mechanism of CTR was proposed that AlON phase is formed at the early stage by the nitridation of Al₂O₃, and the conversion of AlON to AlN proceeds stepwise, via the CTR of AlON. The equilibrium temperature of CTR calculated from thermodynamics approached to the AlN formation temperature from experimental results, which can explain the AlN formation temperature decreases in the mechanochemical activation synthesis.

[Key words] alumina; carbothermal reduction; aluminum nitride

(编辑 何学锋)