

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C01B 21/072

C04B 35/58 C04B 35/581

C04B 35/64



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 03140579.7

[45] 授权公告日 2005 年 3 月 2 日

[11] 授权公告号 CN 1191194C

[22] 申请日 2003.6.4 [21] 申请号 03140579.7

[71] 专利权人 北京科技大学

地址 100083 北京市海淀区学院路 30 号

[72] 发明人 祝少军 孙加林

审查员 孙瑞丰

[74] 专利代理机构 北京科大华谊专利代理事务所

代理人 刘月娥

权利要求书 1 页 说明书 4 页

[54] 发明名称 一种燃烧合成制备铝的氮化物或氮氧化物的方法

[57] 摘要

本发明提供了一种燃烧合成制备铝的氮化物和氮氧化物的方法，以金属铝粉或铝的合金粉为原料，按比例配入氮化铝或某些氧化物等稀释剂制成配合料，在立式燃烧合成反应炉中，控制加入配合料的料量和氮气压力为 0.11 ~ 3.0MPa，并在 800℃ ~ 1900℃ 之间进行连续或间断燃烧合成。燃烧合成后的产物经自然冷却或强制冷却后，呈蜂窝状疏松结构块状的成品，然后由破碎机破碎成粒度料，再经球磨机、振动磨机或其它磨碎设备制成粉末，为了防止水化，破碎或磨碎过程中可利用氮气做保护气体密闭操作。本发明的优点在于：实现了在低压氮气中的氮化燃烧合成，上述粒度料和粉末可直接使用或做防水化涂层处理后使用。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种燃烧合成制备铝的氮化物或氮氧化物的方法，其特征在于：

a、以金属铝粉或铝的合金粉为原料，按比例配入稀释剂制成配合料，按质量 100 计，配合比为稀释剂：原料=95~20：5~80，原料的粒度为 10~500 μm ，混合时间为 4~40 分钟，金属铝粉的纯度高于 97.0%，铝的合金粉是指 Al 质量分数为 $\geq 75\%$ 的铝合金粉，稀释剂是指氮化铝或氧化物，所述的氧化物为 Al_2O_3 、 ZrO_2 或 TiO_2 ；

b、在立式燃烧合成反应炉中，预热立式燃烧合成反应炉的反应容器内气氛，使预热温度达到 800 $^{\circ}\text{C}$ ~1400 $^{\circ}\text{C}$ ，氮气进入反应容器内前，预热氮气，预热温度在 25~550 $^{\circ}\text{C}$ 之间；立式燃烧合成反应炉由物料仓、闸板阀、定量给料机、布料器、反应容器、耐火材料内衬、观察窗门、支撑结构和测温仪组成；主体结构上部，自上而下有物料仓、闸板阀、定量给料机和布料器，主体结构为反应容器，由支撑结构支撑；反应容器呈圆筒状，四周带有观察窗门，并在一侧装有测温仪，圆筒内外层组成夹层结构，外层有进氮气口，夹层为氮气气道，内层有一定数量的孔洞，内层侧壁为耐火材料，耐火材料是粘土砖，高铝砖或其它耐火材料；

c、控制加入立式燃烧合成反应炉中的配合料的料量，控制炉内氮气压力为 0.11~1.0MPa，并在 800 $^{\circ}\text{C}$ ~1900 $^{\circ}\text{C}$ 之间进行连续或间断燃烧合成；

d、将燃烧合成产物自然冷却或强制冷却，再经球磨机或振动磨机制成粉末。

2. 如权利要求 1 所述的燃烧合成制备铝的氮化物或氮氧化物的方法，其特征在于：原料中，金属铝粉的纯度选择 98.5% 以上的金属粉；原料的粒度选择 20 μm ~88 μm 之间；原料中铝合金粉的合金元素是 Li、碱土金属元素、Ti、Y、Cr、Ni、W、Mo、Zr、Hf、Na、Zn、K 或镧系金属元素中的 1~3 种。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的燃烧合成制备铝的氮化物或氮氧化物的方法，其特征在于，氮气在进入反应容器内之前预热的选择温度范围为：200 $^{\circ}\text{C}$ ~400 $^{\circ}\text{C}$ 。

4. 如权利要求 1 或 2 所述的燃烧合成制备铝的氮化物或氮氧化物的方法，其特征在于：参与燃烧反应的氮气压力范围为 0.11~0.6MPa 之间。

5. 如权利要求 1 或 2 所述的燃烧合成制备铝的氮化物或氮氧化物的方法，其特征在于，在破碎或磨碎上述燃烧合成产物铝的氮化物或氮氧化物时，利用氮气做保护气体密闭操作。

一种燃烧合成制备铝的氮化物或氮氧化物的方法

技术领域

本发明属于氮化物或氮氧化物制备技术领域,特别是提供了一种燃烧合成制备铝的氮化物或氮氧化物的方法,适用于大规模、连续化生产。

背景技术

氮化铝(AlN)常见的制备方法有直接氮化法、碳热还原法、气相沉积法和自蔓延燃烧合成法等方法。其中,自蔓延燃烧合成法近年来得到了迅速发展,它充分利用了铝粉直接氮化为强放热反应的特点,将铝粉于氮气中点燃后,利用 Al 与 N_2 之间的化学反应产生的热量促使反应以燃烧波的形式自动蔓延下去,形成 AlN 。反应是基于反应式 $2\text{Al}+\text{N}_2\rightarrow 2\text{AlN}$,反应温度一般在 $800\sim 1200^\circ\text{C}$ 之间;金属铝 660°C 时熔化,约 800°C 时开始与 N_2 反应; AlN 约 2200°C 开始分解,高于此温度,上述反应的逆反应已经非常明显。

在美国专利 4877759 中,Holt 等人提出了一种通过自蔓延高温燃烧合成法制备 AlN 的方法,其高温燃烧合成反应需要的氮气压力要求大于或等于 $500\sim 1000\text{atm}$ 。在美国专利 4988645 中,Holt 等人利用金属铝粉和 100MPa 的氮气压力自蔓延高温燃烧合成 AlN ,此种制备方法的燃烧合成法应要在绝热温度下在等于或大于最终产品的分解氮气压力下进行, AlN 需要的氮气压力至少为 14MPa 。在美国专利 6482384 B1 中,Shyan-Lung Chung 等人发明了一种自蔓延燃烧合成方法,其制备 AlN 的工艺是:将金属铝粉松装入石墨坩埚内,在反应器中抽 0.1 托($1.3\times 10^{-5}\text{MPa}$)的真空,然后充入压力为 200 托(1.027MPa)的 N_2 气,由石墨坩埚底部充入 N_2 ,用钨丝点燃燃烧反应,产物主要成分为 AlN ,含有少量的 Al 。在中国专利申请号为 00120742.3 专利中,韩欢庆等人用铝粉、 AlN 铝粉和 NH_4 按比例混合,自蔓延燃烧合成,所用氮气压力要求 $5\sim 15\text{MPa}$ 。在中国专利申请号为 01129219.9 中,陈克新等人用金属铝粉、稀释剂、添加剂和固态氮化剂进行燃烧合成反应制备 AlN ,所用氮气压力为 $1\sim 4.5\text{MPa}$ 。上述 AlN 的制备方法操作工艺严格,一旦点燃燃烧,其氮化反应难于控制,且不同程度存在着氮化压力高、工艺复杂、氮化反应难以完全、间断生产、产量低和对设备要求苛刻等弱点。

在美国专利 5649278 中,Dunmead 等人发明了低氮气压下自蔓延燃烧合成 AlN 的方法,用金属铝粉和稀释剂 AlN 混合,然后将混合物密闭的容器里,在 $0.075\sim 3\text{MPa}$ (最佳为 $0.09\sim 0.12\text{MPa}$)氮气压下自蔓延燃烧合成 AlN 。但是其方法仍然存在操作工艺严格,一旦点燃燃烧,氮化反应难于控制,且工艺复杂、氮化反应难以完全,间断生产和产量低等不足。

在中国专利申请号为 02158760.4 中,孙加林等人发明了一种立式燃烧合成反应炉,在 $0.07\text{MPa}\sim 0.6\text{MPa}$ 的低氮气压下实现了连续大规模燃烧合成制备氮化硅和氮化硅铁。

发明内容

本发明的目的在于：提供一种利用立式燃烧合成反应炉，在低压氮气中，实现既可以间断又能连续大规模燃烧合成铝的氮化物和氮氧化物的方法。

本发明以立式燃烧合成反应炉为主要设备，以金属铝粉或铝的合金粉为原料，按比例配入氮化铝或某些氧化物等稀释剂制成配合料，在立式燃烧合成反应炉中，控制加入配合料的料量和氮气压力为 0.11~3MPa，并在 800℃~1900℃之间进行连续或间断燃烧合成。燃烧合成后的产物经自然冷却或强制冷却后，呈蜂窝状疏松结构块状的成品，然后由破碎机破碎成粒度料，再经球磨机、振动磨机或其它磨碎设备制成粉末，为了防止水化，破碎或磨碎过程中可利用氮气做保护气体密闭操作。上述粒度料和粉末可直接使用或做防水化涂层处理后使用，处理剂可用磷酸二氢铝、草酸和硅酸等。

本发明中立式燃烧合成反应炉在中国专利申请号 02158760.4 中已有描述。其结构主要由物料仓、闸板阀、定量给料机、布料器、反应容器、耐火材料内衬、观察窗门、支撑结构和测温仪组成。主体结构上部，自上而下有物料仓、闸板阀、定量给料机和布料器，主体结构为反应容器，由支撑结构支撑。反应容器呈圆筒状，四周带有观察窗门，并在一侧装有测温仪，圆筒内外层组成夹层结构，外层有进氮气口，夹层为氮气气道，内层有一定数量的孔洞，内层侧壁为耐火材料，耐火材料可以是粘土砖，高铝砖或其它耐火材料。

原料中，金属铝粉是指其纯度一般高于 97.0%、高于 98.5%较好或高于 99.0%更佳的金属铝粉；铝的合金粉是指 Al 的在质量分数占 $\geq 75\%$ 的合金粉，其合金元素可以是 Li、碱土金属元素，Y、镧系金属元素和其它元素的 1~3 种，更具体的是：La、Ti、Y、Cr、Ni、W、Mo、Zr、Hf、Na、Zn、K、Ca 等等。

原料的细度是指其粒径为 10~500 μm 、,优先选择 10~125 μm ，最佳范围为 20~88 μm 。

稀释剂是指铝的氮化物或氧化物或它们的混合物，氧化物是指 Al_2O_3 、 SiO_2 、 ZrO_2 、 MgO 、 TiO_2 、 Y_2O_3 、 Cr_2O_3 、 CaO 等碱土金属元素和镧系金属元素金属氧化物，实际上，这些氧化物也就是原料。例如：用 Al 或铝合金燃烧合成 AlN，其稀释剂为 AlN；用 Al 和 Al_2O_3 燃烧合成 AlON 或 AlN 和 Al_2O_3 复合材料，其稀释剂为 Al_2O_3 ；用 Al 燃烧合成复合 AlN 产物、可用氧化物的一种或几种做稀释剂。

低压氮气是指氮气压力在 0.11~3MPa 之间、优先选择范围为 0.11~1.0Mpa，最佳范围为 0.11~0.6MPa 之间。

本方法的具体步骤是：

1. 准备原料：制备原料粒度的细粉可以用球磨机、筒磨机、摆式磨粉机、振动磨机、气流磨或其它磨碎设备制备。

2. 配制配合料：上述物料需要加入稀释剂，按质量 100 计，配合比为稀释剂：原料=95~20：5~80，优先选择范围为 80~40：20~60，然后用混合机混合，

根据混合机的类型，混合时间在 4~40 分钟之间。

也可以在原料磨碎前，将稀释剂加入到原料中，在球磨机、筒磨机、振动磨机或其他磨机中，混合磨碎制成配合料。

配合料由提升运输设备送入立式燃烧合成反应炉的物料仓内。

3. 预热：为了点燃配合料进行燃烧合成，首先预热立式燃烧合成反应炉或回转窑反应容器内的温度，可以用通常的方法预热，比如用燃油，烧焦炭或木材方法，使预热温度达到 $800^{\circ}\text{C}\sim 1400^{\circ}\text{C}$ 。同时氮气在进入反应容器前，一般也需要预热，预热温度在 $25\sim 550^{\circ}\text{C}$ 之间，最佳预热温度为 $200^{\circ}\text{C}\sim 400^{\circ}\text{C}$ 。

4. 氮化燃烧：经物料仓、闸板阀、定量给料机和布料器，向反应容器内连续而均匀投入经过计量的配合料，为使配合料颗粒和氮气充分接触，配合料是均匀分散的撒入进反应容器内的。反应容器中充满了氮气，配合料一经通过已经通入的计量的预热的氮气时，即在反应器中不断下降的过程中，发生氮化燃烧反应，反应产物不断的落入容器下方或下侧，逐渐结成呈蜂窝状疏松结构，然后自然冷却或人工强制冷却成为成品。

5. 温度控制：通过改变加入的配合料的料量，控制反应容器内的燃烧温度，在 $800^{\circ}\text{C}\sim 1900^{\circ}\text{C}$ 之间。

6. 产物：燃烧合成后的产物经自然冷却或强制冷却后，呈蜂窝状疏松结构块状的成品，然后由破碎机破碎成粒度料，再经球磨机、振动磨机或其它磨碎设备制成粉末。为了防止水化，破碎或磨碎过程中可利用氮气做保护气体密闭操作。上述粒度料和粉末可直接使用或做防水化涂层处理后使用，处理剂可用磷酸二氢铝、草酸和硅酸等。

本发明的优点在于：利用立式燃烧合成反应炉，实现了在低压氮气中的氮化燃烧合成，通过定量给料机不断地撒入配合料，可以实现连续加料，连续氮化燃烧合成，实现大规模连续化生产铝的氮化物和氮氧化物。

具体实施方式

实例 1：将铝粉和 AlN 粉按比例 40: 60 比例，按步骤 1 和 2 配制成粒度 $\leq 88\mu\text{m}$ 的配合料，由运输设备送入物料仓。在立式燃烧合成反应炉底部堆放上焦炭和木材，一直堆到反应容器内部，再将木材和焦炭引燃，当反应容器内部达到 1100°C 时，使氮气通过反应容器夹层预热后进入反应容器内部。与此同时，配合料经过闸板阀、定量给料机、布料器均匀的撒入反应容器内部，在此进行燃烧合成反应，反应温度控制在 1200°C ，反应容器内氮气压力控制在 $\sim 0.19\text{MPa}$ ，反应物受重力作用落入反应容器下面，最后得到呈蜂窝状疏松块体结构氮化铝产物。

实例 2：将 Al : Ca : Y =86: 10: 4 和 AlN 粉按比例 60: 40 比例，按步骤 1 和 2 配制成粒度 $\leq 88\mu\text{m}$ 的配合料，由运输设备送入物料仓。在立式燃烧合成反应炉底部堆放上焦炭和木材，一直堆到反应容器内部，再将木材和焦炭引燃，当

反应容器内部达到 1100℃时，使氮气通过反应容器夹层预热后进入反应容器内部。与此同时，配合料经过闸板阀、定量给料机、布料器均匀的撒入反应容器内部，在此进行燃烧合成反应，反应温度控制在~1200℃，反应容器内氮气压力控制在~0.19MPa，反应物受重力作用落入反应容器下面，最后得到呈蜂窝状疏松块体结构复合 AlN 产物。

实例 3：将铝粉和 Al₂O₃ 粉按比例 20：80 比例，按步骤 1 和 2 混合成粒度≤88 μm 的配合料，由运输设备送入物料仓。在立式燃烧合成反应炉底部堆放上焦炭和木材，一直堆到反应容器内部，再将木材和焦炭引燃，当反应容器内部达到 1100℃时，使氮气通过反应容器夹层预热后进入反应容器内部。与此同时，配合料经过闸板阀、定量给料机、布料器均匀的撒入反应容器内部，在此进行燃烧合成反应，反应温度控制在~1750℃，反应容器内氮气压力控制在~0.19MPa，反应物受重力作用落入反应容器下面，最后得到呈蜂窝状疏松块体结构 AlON 产物。

实例 4：在实例 3 中控制反应温度在 1400℃，可以得到 AlN 和 Al₂O₃ 复合产物。

实例 5：将实例 4 中的 Al₂O₃ 用 TiO₂ 替换，可以得到 AlN 和 TiO₂ 复合产物。