



高温球磨对氧化铝碳热还原反应的影响

刘新宽* 马明亮 周敬恩

(西安交通大学材料科学与工程学院, 710049)

摘要: 研究了高温球磨对氧化铝碳热还原反应的作用。发现在 600℃ 高温球磨过程中发生了碳热还原反应, 产物相为 AlON 相; 粉末经高温球磨后, 再进行碳热还原氮化反应, 与室温球磨及原始粉末相比, 高温球磨后的反应率提高, 即高温球磨促进了碳热还原反应的进行。

关键词: 高温球磨; 氧化铝; 碳热还原反应

1 前言

高能球磨进行固态还原反应最早由 Schaffer 和 McCormick 等人^[1]提出并进行研究的, 近年来引起了研究者的广泛关注。但所研究的反应均为放热反应, 在热力学上有自发进行的趋势。对吸热大的反应, 只有在高温才能进行, 球磨过程中不可能发生。作者发现^[2], 对氧化铝的碳热还原反应这样的大吸热反应, 反应物球磨活化后对反应有促进作用, 可降低反应开始温度, 提高反应速度。但由于反应在高温进行, 球磨活化作用有失去的趋势, 球磨对反应的促进作用就会减弱乃至消失。如果在高温球磨, 球磨活化作用仍然保持, 而高温又能满足吸热反应的要求, 则反应可能在球磨过程中进行。本文采用高温球磨, 研究了氧化铝的碳热还原氮化反应。

2 实验方法

将分析纯氧化铝和活性炭黑按质量比 1:1 混合, 室温下进行球磨, 时间为 10h。再将球磨后的粉末在 600℃ 进行高能球磨, 时

间为 4h, 气氛为流通氮气。球磨在自制的搅拌式球磨机中进行, 球料比 20:1, 转速 600r/min。

粉末晶粒尺寸及显微应变由 X 射线衍射法测量。应用积分宽度法, 采用 Cauchy - Gauss 型假设^[3]

$$\beta^2 / \lg^2 \theta = (\lambda / D) \cdot \beta / (\lg \theta \cdot \sin \theta) + 16\epsilon^2 \quad (1)$$

式中 λ 为 X - 射线波长, β 为经仪器宽化校正后衍射峰的积分宽, θ 为衍射角, ϵ 为显微应变, D 为粉末晶粒尺寸。

X 射线衍射用 D/max - rB 型衍射仪, 采用 Cu K α 辐射, 石墨单色器。采用步进扫描方式, 固定时间方法测量。实验选用条件为: 管电压 40kV, 管电流 100mA, 狭缝系统参数为 1° - 1° - 8mm, 步长 0.004°, 固定时间为 4s。物相分析则采用连续扫描方式, 扫描速度为 8°/min。

粉末中的氮含量用 LECO 公司产 TN - 114 定氮仪分析, 粒子表面成分用 XPS 分析, 利用 PHI5400 型 XPS 仪测量。

* 刘新宽, 博士, 从事新型陶瓷合成研究

收到修改稿日期: 1998 - 11 - 04

3 试验结果及讨论

图 1 为反应物混合粉末在常温及 600℃ 球磨后的 X 射线衍射谱。从图中可看出,在常温经高能球磨后,氧化铝衍射峰明显宽化,衍射峰强度降低。经高温球磨后,衍射峰也出现宽化,且有明显不同于氧化铝的衍射峰,但由于衍射峰太少,无法断定其物相。根据粉末中可能出现的相成分,推断几个衍射峰为 AlN, AlON。图中出现了 Fe 的衍射峰,是

因为在球磨中产生了 Fe 污染。

为更清楚的判断反应产物,将高温球磨后的粉末在非流通氮气中加热到 1000℃,然后再进行 X 射线衍射分析。图 2 为室温球磨及高温球磨粉末在 1000℃ 加热后的 X 射线衍射谱。从图中可看出,室温球磨的粉末,在 1000℃ 加热后只是衍射峰变尖锐,物相仍为 α - Al_2O_3 ,而高温球磨粉末在 1000℃ 加热后为 AlON 和少量的 Al_2O_3 相。

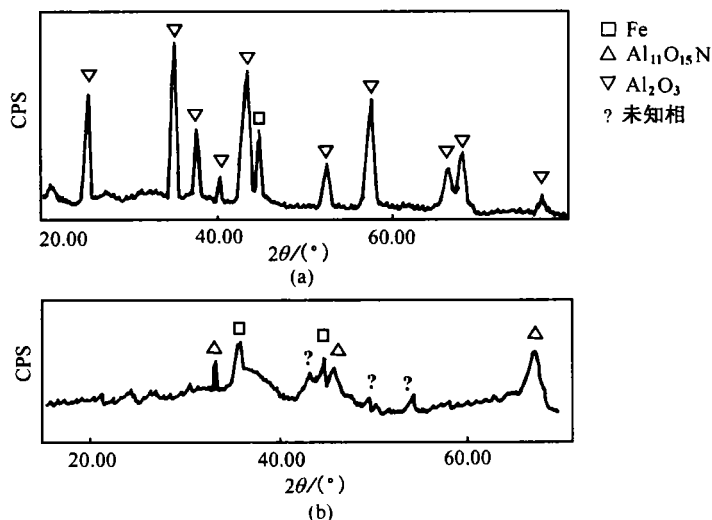


图 1 室温及高温球磨后粉末的 X 射线衍射图

a. 室温研磨 b. 600℃ 研磨

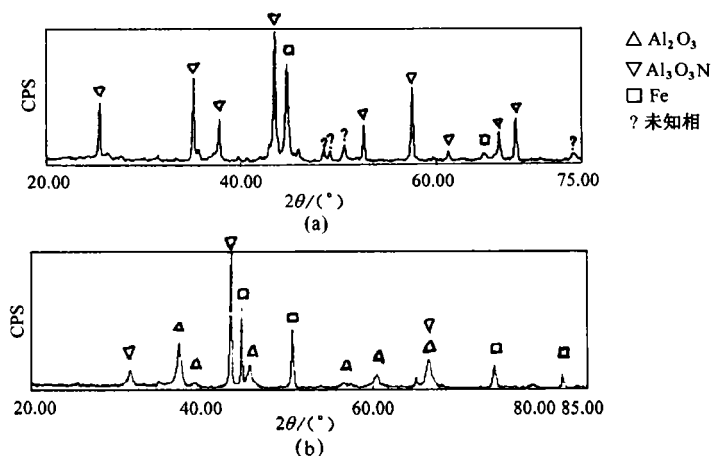


图 2 室温及高温球磨粉末在 1000℃ 处理后的衍射图

a. 室温研磨 b. 600℃ 研磨

由于 AlON 相或 AlN 相在 1000°C 非流通氮气中并不能形成^[4], 因此认为 AlON 相为高温球磨过程中产生。

化学分析的结果发现, 高温球磨后的粉末含氮量(质量百分比)1%。XPS 分析结果也证明了这点。图 3 为高温球磨粉末的 XPS 谱, 图中 $\text{O}1\text{s}$ 峰为 531.1eV , $\text{N}1\text{s}$ 峰为 396.3eV , 观察到的 $\text{N}1\text{s}$ 结合能与 Liao 的报道^[5] 结

果相符, 说明 $\text{N}1\text{s}$ 峰归于 $\text{Al}-\text{N}$ ^[6]。这就表明球磨过程中确实发生了碳热还原氮化反应。

一般碳热还原反应开始温度为 $1200 \sim 1250^\circ\text{C}$ ^[7]。根据作者研究, 氧化铝粉末经高能球磨 20h 后, 碳热还原反应开始温度可降低至 1000°C ^[2]。但在通常条件下, 600°C 温度下不可能发生碳热还原反应。

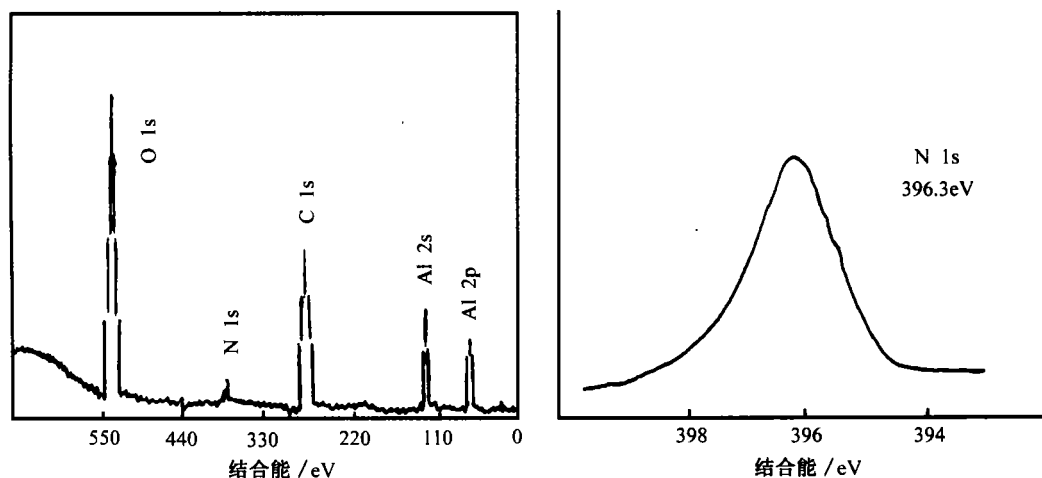


图 3 高温球磨后粉末的 XPS 谱

除了环境温度外, 还需考虑球磨过程中粉末的局部温升。有大量模型和实验表明, 在高能球磨过程中, 粉末的温升并不大^[8]。本文球磨条件下, 根据计算, 粉末温升不超过 125K ^[9]。加上环境温度, 仍然达不到通常反应所要求的温度。

在球磨过程中发生碳热还原反应, 必须满足热力学条件, 分析在球磨过程中发生碳热还原反应的原因, 可能有几个:

(1) 经高能球磨后, 粉末细化到纳米级, 在颗粒内部产生大量的缺陷。纳米材料具有高活性、高表面能, 而缺陷的产生, 也使反应物能量升高, 反应自由能降低。X 射线测定常温球磨后氧化铝的晶粒尺寸为 57nm , 显微应变为 0.19% 。由于高温球磨后粉末衍射峰较少且背底太高, 无法测量其晶粒尺寸和

显微应变, 但从其衍射峰的宽化可推断其晶粒细化及显微应变的存在, 且其衍射峰积分强度低, 说明粉末含有非晶成分。粉末的电子衍射(TEM)斑点为环状, 也说明粉末晶粒为纳米级。

(2) 在球磨过程中, 粉末不断破碎, 使氧化铝的键断开, 高活性的新鲜表面露出, 反应物粉末充分混合, 并由于细化大大增加了接触面积, 在球磨过程中可达到原子级接触, 也使反应激活能降低^[10]。

还需要指出的是, 尽管有许多模型和实验表明, 在球磨过程中, 粉末的局部温升并不大, 但也有观点认为, 在球磨过程中粉末瞬时温升很高^[11], 加上环境温度, 粉末有可能达到使碳热还原反应自发进行的温度。高温球磨发生碳热还原反应的原因还有待于进一步

研究。

与常温球磨粉末及原始粉末相比,高温球磨的粉末在高温进行碳热还原反应生成的氮化铝量大大增加,如在 1250℃ 流通氮气中反应 3h 后,高温球磨、常温球磨粉末及原始粉末生成的氮化铝量分别为 88%、71%、12%。这说明高温球磨后对碳热还原反应有促进作用。而高温球磨粉末生成的氮化铝量比常温球磨粉末的高,应归因于高温球磨中产生 AlON 相的作用。

除了细化作用及缺陷外,球磨过程中还有一些因素可促进反应的进行。球磨后晶粒细化至纳米级,达到原子级接触,大量缺陷的产生,使得反应物间的扩散速度增大,使反应速度增大,促进了反应的进行。

4 结论

1)在 600℃ 球磨过程中,氧化铝碳热还原反应能够进行,反应产物为 AlON 相。

2)与常温球磨及原始粉末相比,经过高温球磨的粉末,其反应生成的氮化铝量提高,即高温球磨促进了碳热还原反应的进行。

参考文献

- 1 Schaffer GB, McCormick P G. Combustion synthesis by mechanical alloying. *Apply Phys. Letter*, 1989, (55):45.
- 2 刘新宽,马明亮,周敬恩. 球磨对碳热还原氮化法制备氮化铝粉末的影响. *耐火材料*, 1998, 32(6):313.
- 3 Klug H P, Alexander L E. X-ray diffraction procedures. John Wiley and Sons, 1974:427.
- 4 Ish - Shalom M. Formation of aluminum oxy - nitride by carbothermal reduction of aluminum oxide in nitrogen. *J. Mater. Sci. Letter*, 1982, 1(4):147.
- 5 Liao H M, Soshy 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. Vac. Technol. A*, 1993, 11(5):26 ~ 81.
- 6 Kovacich J A, Kasperkiewicz J, Litchman D, et al. Auger electron and X-ray photoelectron spectroscopy of sputter deposited aluminum nitride. *J. Apply. Phys.*, 1984, 55(8):29 ~ 35.
- 7 李沐山. 氮化铝粉末的制备方法. *硅酸盐通报*, 1989, 8(3):42.
- 8 Davis R M, McDermott B, Koch C C. Mechanical alloying of brittle materials. *Met. Trans.* 1988, 19A:28 ~ 67.
- 9 席生岐. 高能球磨固态反应制备纳米晶合金及复合材料的研究. 博士论文, 西安交通大学, 1995.
- 10 鲍登 F P, 泰伯 D. 固体的摩擦与润滑. 陈绍澧, 袁汉昌译. 北京:机械工业出版社. 1982:51.
- 11 Forrester J S. The chemical Kinetics of mechanical alloying. *Metall. Mater. Trans.*, 1995, 26A:725.

INFLUENCE OF HIGH ENERGY BALL MILLING AT HIGH TEMPERATURE ON CARBOTHERMAL REDUCTION OF ALUMINA

Liu Xinkuan Ma Mingliang Zhou Jingan

(Xi'an jiaotong University, Xi'an 710049)

Abstract: Influence of high energy ball milling at high temperature on the carbothermal reduction of alumina was studied. The results showed that carbothermal reduction occurred in the process of high energy ball milling at high temperature 600℃ and AlON intermediate phase was formed. After milling, the resultant were reheated to 1250℃ in flowing nitrogen. The reaction rate of the reactants milled at high temperature was higher than that of milled at room temperature.

Key words: high energy ball milling; alumina; high temperature carbothermal reduction