

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ РЕАКЦИЙ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ НИТРИДА АЛЮМИНИЯ ГАЗОФАЗНЫМ СПОСОБОМ

Елагин А. А., Шишкин Р. А., Бекетов А. Р., Баранов М. В.

ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина», Екатеринбург, Россия (620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19), e-mail: elaginff@mail.ru

В Физико-технологическом институте доказана возможность осуществления промышленного способа получения нитрида алюминия путем газофазного синтеза. Однако в настоящее время не произведены термодинамические расчеты всех возможных химических реакций, способных протекать во время процесса газофазного синтеза, включая возможные взаимодействия между исходными компонентами, а также между исходными компонентами и материалами реакционной зоны. Необходимо полностью понять кинетику и механизмы протекания химических реакций, чтобы провести оптимизацию и усовершенствовать конструкцию установки и технологический процесс в целом. Кроме того, нашей задачей является не только получение нитрида алюминия, но и изготовление из него керамических изделий, обладающих повышенной теплопроводностью. Поэтому большое внимание должно быть уделено термодинамическим расчетам и выбору спекающих добавок, которые могут быть введены в процесс на стадии получения порошкообразного нитрида алюминия для предотвращения сорбции нежелательной примеси кислорода на последующей стадии спекания порошка. В результате представленных термодинамических расчетов была получена оптимальная исходная порошковая смесь для синтеза нитрида алюминия, годного для спекания высокотеплопроводных керамических изделий, а также выбран наиболее подходящий материал для изготовления реакционной зоны.

Ключевые слова: термодинамический анализ, газофазный синтез, получение нитрида алюминия, оптимизация технологии.

GAS-PHASE METHOD FOR PREPARING ALUMINIUM NITRIDE POWDER: A THERMODYNAMIC ANALYSIS

Elagin A. A., Shishkin R. A., Beketov A. R., Baranov M. V.

«Ural Federal University named after the first President of Russia B.N.Yeltsin, Yekaterinburg, Russia (620002, Yekaterinburg, Mira street, 19), e-mail: elaginff@mail.ru

Aluminum nitride powder was produced at the Institute of Physics and Technology using the unique industrial gas-phase approach through a monofluoride buildup step. However, no thermodynamic calculations of all the possible reactions between the materials in the reaction chamber and the furnace feed were performed. It is now feasible to completely understand the kinetics and mechanisms of the chemical reactions to optimize and improve both the design of the apparatus and its materials. However, the final goal is not only to produce aluminum nitride powder but also sintered bodies. Therefore, special attention should be given to the thermodynamic calculations and the choice of sintering aids added during aluminum nitride synthesis to avoid absorption of unnecessary oxygen during the sintering step. In conclusion, a sintering mixture was produced that can be used to produce an aluminum nitride-sintered body with high thermal conductivity using a minimal amount of energy during production.

Key words: thermodynamic analysis, gas-phase synthesis, aluminium nitride preparing, optimization of technology.

Введение

Газофазный способ получения нитрида алюминия с использованием в качестве исходных материалов металлического алюминия, трифторида алюминия и азота прошел опытно-промышленную проверку [2], но до сих пор ещё остаются вопросы, ответы на которые требуют дальнейших теоретических и экспериментальных уточнений, а именно:

- Определение реакций, по которым осуществляется процесс получения нитрида алюминия;
- Роль функциональных и конструкционных материалов в получении нитрида алюминия с нужными физическими характеристиками.

Настоящая работа посвящена термодинамическому анализу реакций, которые возможны в процессе получения нитрида алюминия газофазным способом, рассматривая эту процедуру как метод, который позволяет оценить наиболее вероятные химические превращения, что способствует выяснению механизма процесса.

2. Методы и материалы

Опытно-промышленное получение нитрида алюминия газофазным способом проводится при температурах выше 1000 °С и общем давлении газа в реакционной зоне близкой к атмосферному. Для термодинамического обоснования и анализа процесса была использована программа «HSC Chemistry 7». Программа позволяет учитывать фазообразование предельно большого количества твёрдых, жидких и газообразных фаз в результате термических превращений, выбранной фазовой смеси с учётом термодинамической вероятности процессов плавления, испарения образования нитридных, фторидных, оксидных, металлических продуктов всеми компонентами смеси.

Многими авторами показано – [1], [6], [9], что в диапазоне температур 1000 – 1500 °С взаимодействие идёт по реакции

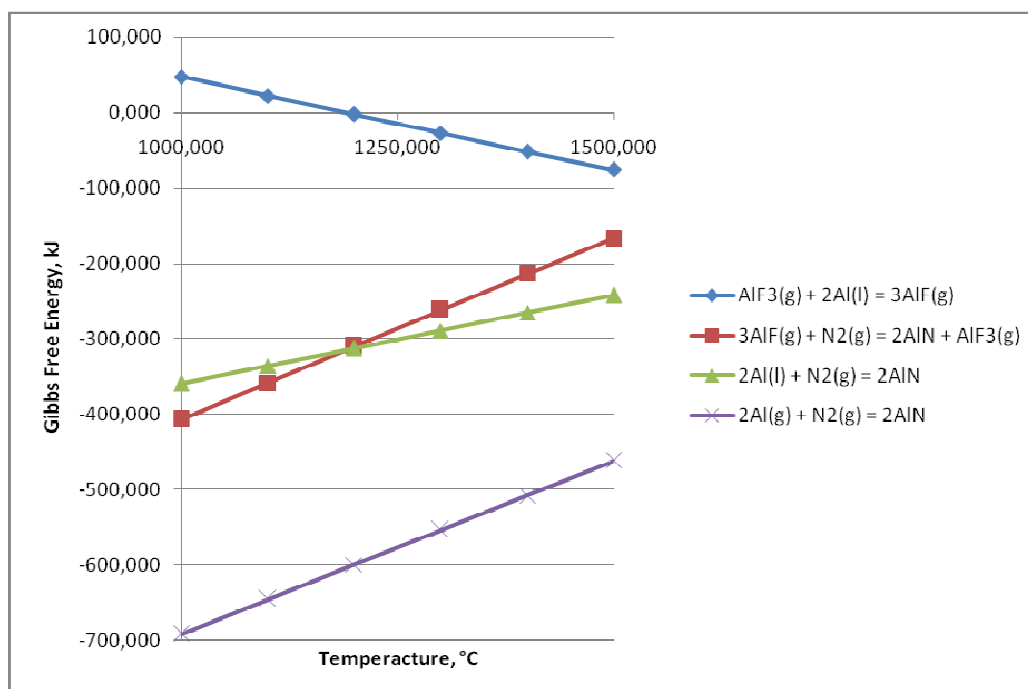
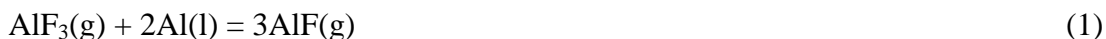


Рис. 1. Изменение энергии Гиббса для реакций 1 – 4

Согласно данным, приведённым в работе [8], давления паров монофторида и трифторида алюминия зависят от температуры, согласно следующим уравнениям:

$$\lg P(\text{AlF}_3) = 13.729 - 12970/T \quad (5)$$

$$\lg P(\text{AlF}) = 10.952 - 11800/T \quad (6)$$

где P – давление в Па

3. Теория и расчеты

Результаты расчёта свободной энергии Гиббса для реакции 1 – 4 приведены на рис.1.

Расчётные данные свидетельствуют о том, что реакция образования монофторида алюминия протекает при более низких температурах, чем экспериментально определено в работах [5].

Прямое азотирование алюминия возможно как в расплавленном, так и в газообразном состояниях. Однако азотированию жидкого алюминия может препятствовать плотная покровная плёнка нитрида алюминия [7]. Для сравнения в таблице 1 приведены молекулярные объёмы алюминия в различных агрегатных состояниях, оксида алюминия и нитрида алюминия, которые свидетельствуют, что молярные объёмы изменяются не более, чем на 15 % и, исходя из общеизвестных правил, подтверждают формирование плотных покровных слоёв продуктов реакции.

Таблица 1. Молярные объёмы некоторых соединений в системе Al – O – N

Соединение	Al _(l) , 700 °C	Al ₂ O _{3(s)}	AlN _(s)
Молярный объём, см ³ /моль	11,35	12,78	12,53

Условия равновесия прямого азотирования алюминия в газообразном состоянии по реакции (4) определяется двумя параметрами, и величина константы равновесия $K_p = P_{\text{N}_2} \cdot P_{\text{Al}}$ будет зависеть от температуры и общего давления газовой фазы при неизменном составе газовой фазы или температуры и состава газовой фазы при постоянном общем давлении в реакционной зоне.

Для реакции (1):

$K_p = P^3(\text{AlF})/P(\text{AlF}_3)$ и константа равновесия определяется двумя параметрами: температурой и общим давлением при постоянном составе газовой фазы или температурой и составом газовой фазы при постоянном давлении.

Для реакции (2):

$K_p = P(\text{AlF})/P^3(\text{AlF}_3) \cdot P(\text{N}_2)$ и константа равновесия определяется одновременно тремя параметрами: температурой, общим давлением и составом газовой фазы.

Для реакции (3):

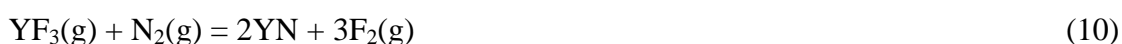
$K_p = 1/P(N_2)$ константа равновесия определяется одним параметром: температурой, давлением или составом газовой фазы.

Для реакции (4):

Условия равновесия описываются уравнением $K_p = 1/P(N_2) \cdot P^2(Al)$ и зависит от двух параметров.

Анализ уравнения (1-4) показывает, что изменение температуры или состава газовой фазы или общего давления в той или иной комбинации могут стимулировать или наоборот тормозить образование продуктов реакции, т.е. в конечном счёте – влиять на характер процессов при получении AlN по газофазному механизму.

О том, что газофазный процесс получения AlN исследован недостаточно, говорит то, что отсутствуют какие-либо опубликованные сведения о поведении присадок, которые в последующем играют заметную роль, например, в процессе спекания порошкообразного нитрида алюминия с целью получения компактных изделий. Наиболее распространённой присадкой является оксид иттрия, что нашло отражение в ряде работ [9], [10]. Нам показалось целесообразным проанализировать поведение присадки иттрия в процессах газофазного синтеза AlN. Остановимся на нескольких возможных реакциях с участием трифторида иттрия в условиях получения нитрида алюминия газофазным способом, тем более что трифторид иттрия имеет температуру возгонки, сопоставимую с температурой синтеза AlN.



Термодинамический анализ показывает, что из приведённых реакций возможно только взаимодействие (11). Введение трифторида иттрия выводит из реакционной зоны оксида алюминия как нежелательной примеси и одновременно образуется оксид иттрия, который способствует в дальнейшем процессе спекания порошкообразного нитрида алюминия.

При анализе газофазного способа получения AlN не менее важен вопрос о влиянии функциональных и конструкционных материалов реакционной зоны на свойства конечного продукта – нитрида алюминия.

В идеальном случае реакционную зону следует футеровать нитридом алюминия, но это не всегда возможно, особенно в крупномасштабном производстве. Поэтому сегодня самым распространённым материалом, из которого изготавливаются узлы реакционной камеры, является графит. Рассмотрим возможные реакции в исследуемой системе:



Термодинамическая оценка приведённых реакций показывает, что в условиях газофазного синтеза нитрида алюминия следует учитывать реакцию (14) с образованием карбида алюминия, как возможной гетерофазной примеси, существование которой подтверждается диаграммой состояния алюминия – углерод [1].

5. Выводы

- 1) На основании термодинамического анализа следует отметить, что в условиях газофазного синтеза нитрида алюминия возможно одновременное протекание нескольких процессов, ведущих к образованию AlN;
- 2) Изменение основных параметров (температуры, давления газовой среды, состава газовой фазы) позволяет влиять на соотношение различных процессов при газофазном синтезе AlN;
- 3) Трифторид иттрия является возможной добавкой для удаления кислорода, а, следовательно, повышения чистоты нитрида алюминия, получаемого газофазным способом;
- 4) Появление карбида алюминия, как нежелательной примеси в конечном продукте в условиях газофазного синтеза, происходит за счёт взаимодействия графита с металлическим алюминием.

Исследования проведены при поддержке Фонда Президента РФ Научной школы НШ-5669.20123.

Список литературы

1. Беляев А. И., Фирсанова Л. А. Одновалентный алюминий в металлургических процессах.: Гос. научно-техн. изд-во лит-ры по черной и цветной металлургии, 1959. – 141 с.
2. Елагин А. А., Попов Г. А., Сергеев Н. Г., Лихачёв С. С. Установка для получения нитрида алюминия газофазным методом // Сборник трудов Свердловского научно-исследовательского института химического машиностроения. – 2011. – № 18. – С. 165-170.
3. Лякишев Н. П., Банных О. А., Рохлин Л. Л. и др. Диаграммы состояния двойных металлических систем. – Машиностроение, 1996. – 2464 с.
4. Beketov A. R., Beketov D. A., Khoroshavin L. B., Chebykin V. V. Oxidation of composite materials based on aluminum nitride // Refractories and Industrial Ceramics. – 2002. – № 43. – С. 122-126.

5. Beketov D. A., Beketov A. R., Khoroshavin L. B. Composite coatings based on aluminum nitride and an organic binder // *Refractories and Industrial Ceramics*. – 2003. – № 44. – С. 65-66.
6. Dyke J. M., Kirby C., Morris A., Gravenor B. W. J., Klein R., Rosmus P. A study of aluminium monofluoride and aluminum trifluoride by high-temperature photoelectron-spectroscopy // *Chemical Physics*. – 1984. – № 88. – С. 289-298.
7. Jackson T. B., Virkar A. V., More K. L., Dinwiddie R. B., Cutler R. A. High-thermal-conductivity aluminum nitride ceramics: The effect of thermodynamic, kinetic, and microstructural factors // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1997. – № 80. – С.1421-1435.
8. Khoroshavin L. B., Beketov D. A., Beketov A. R. Physicochemical characteristics of composite materials based on aluminum nitride // *Refractories and Industrial Ceramics*. – 2002. – № 43. – С. 45–48.
9. Kuibira A., Okada H., Nakata H., Kawaguchi H., Tatami J., Wakihara T., Meguro T., Komeya K. Influence of coarse particles on microstructure of aluminum nitride sintered body // *Advanced powder technology*. – 2009. – № 20. – С.464–467.
10. Weimer A. W., Cochran G. A., Eisman G. A., Henley J. P., Hook B. D., Mills L. K., Guiton T. A., Knudsen A. K., Nicholas N. R., Volmering J. E., Moore W. G. Rapid process for manufacturing aluminum nitride powder // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1994. – № 77. – С. 3–18.

Рецензенты:

Бамбуров Виталий Григорьевич, д-р хим. наук, главный научный сотрудник Института химии твёрдого тела УрО РАН, г. Екатеринбург.

Поляков Евгений Валентинович, д-р хим. наук, заместитель директора, заместитель председателя ученого совета, заведующий лабораторией физико-химических методов анализа Института химии твёрдого тела УрО РАН, г. Екатеринбург.