

## МЕХАНИЗМ ПРОЦЕССА И ТЕХНОЛОГИЯ ГАЗОФАЗНОГО СИНТЕЗА НИТРИДА АЛЮМИНИЯ

Елагин А.А.<sup>1</sup>, Шишкин Р.А.<sup>1</sup>, Афонин Ю.Д.<sup>1</sup>, Бекетов А.Р.<sup>1</sup>, Баранов М.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», Екатеринбург, Россия (620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19), e-mail: elaginff@mail.ru

В настоящее время нитрид алюминия зарекомендовал себя как материал, обладающий отличительной совокупностью свойств. Из ряда керамических материалов со схожими характеристиками (оксид магния, оксид бериллия, нитрид бора) нитрид алюминия выделяется высокой теплопроводностью, высоким коэффициентом удельного электрического сопротивления и коррозионной стойкостью во многих агрессивных средах, также его отличает умеренный коэффициент линейного теплового расширения и высокая термостойкость. Поиск новых технологий получения данного материала является актуальной задачей во всем мире [7], поскольку качество нитрида алюминия в значительной степени определяется наличием примесей кислорода и углерода, а существующие промышленные способы синтеза не могут обеспечить высокую чистоту конечного продукта. Помимо этого, важнейшей характеристикой для изготовления керамических материалов является крупность получаемых порошков нитрида алюминия. Возможность варьирования данного параметра в процессе синтеза позволит получать порошок оптимального гранулометрического состава, не требующий дополнительного измельчения, столь нежелательного с точки зрения чистоты продукта и технологичности процесса. Газофазный синтез является одним из наиболее перспективных методов для промышленного получения высокочистого нитрида алюминия с заданным размером частиц. В настоящей статье описывается технология, а также рассматривается механизм процесса получения порошкообразного нитрида алюминия газофазным способом.

Ключевые слова: газофазный синтез, получение нитрида алюминия, механизм процесса, оптимизация технологии.

## A MECHANISM OF PROCESS AND TECHNOLOGY OF GAS-PHASE ALUMINUM NITRIDE SYNTHESIS

Elagin A.A.<sup>1</sup>, Shishkin R.A., Afonin Y.D.<sup>1</sup>, Beketov A.R.<sup>1</sup>, Baranov M.V.<sup>1</sup>

*«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*

Currently the aluminum nitride has established itself as a material with a unique combination of properties. From a number of ceramic materials with similar characteristics (magnesium oxide, beryllium oxide, boron nitride), aluminum nitride differs by high thermal conductivity, high coefficient of electrical resistivity and corrosion resistance under many aggressive conditions. Also it is characterized by a moderate linear coefficient of thermal expansion and high thermal stability. The search for new technologies for the production of this material is an urgent problem in the world [7], since the quality of the aluminum nitride is largely determined by the presence of oxygen and carbon impurities and existing industrial synthesis methods cannot provide high purity of the final product. In addition, an important characteristic for the manufacture of ceramic materials is the size of the aluminum nitride powder obtained. The possibility of variation of this parameter during the synthesis allows obtaining powder with the optimum particle size distribution that does not require additional grinding, which is undesirable from the standpoint of product purity and efficiency of the process. Gas-phase synthesis is one of the most promising methods for the industrial production of high-purity aluminum nitride with a specified particle size. This paper describes the technology and examines the mechanism of the process of obtaining a powder of aluminum nitride gas-phase method.

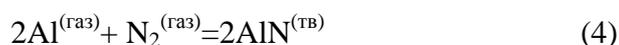
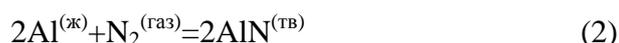
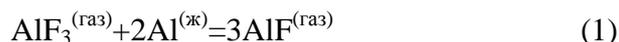
Key words: gas-phase synthesis, aluminium nitride preparing, mechanism of process, optimization of technology.

В основе газофазного способа получения нитрида алюминия лежит взаимодействие субфторида алюминия с азотом [6]. Субфторид алюминия получается за счет взаимодействия трифторида алюминия с металлическим алюминием. Если механизм образования субфторида изучен достаточно подробно и реализуется при получении особо чистого

алюминия [3], то процесс газофазного синтеза AlN, состоящий из нескольких стадий, где имеют место побочные реакции с участием жидких, газообразных и твердых фаз, требует дополнительного изучения.

Нельзя также исключать влияния футеровочного материала реакционной камеры на характер высокотемпературных превращений и свойства конечного продукта, нитрида алюминия.

Термодинамический анализ процессов в системе Al-F-N позволяет сделать выводы о возможности прохождения реакций:



С этой целью выполнен анализ взаимодействия между компонентами шихты в диапазоне температур 1000-1500 °С не только при давлении, близком к атмосферному [5], но и с учетом реальных давлений паров: AlF<sub>3</sub> и AlF. Причем монофторид алюминия имеет большее давление, чем трифторид при одинаковой температуре [2]. Как показывает проведенный анализ, возможны реакции 1, 2, 3.

Наряду с образованием нитрида алюминия по реакции (3) вполне возможно прямое азотирование металлического алюминия в расплавленном состоянии. Нитрид алюминия образует тонкую пленку на расплавленном алюминии и препятствует дальнейшему прохождению реакции. Об этом свидетельствует сравнение молекулярных объемов металлического алюминия (11,35 см<sup>3</sup>/моль) и нитрида алюминия (12,53 см<sup>3</sup>/моль), которые различаются между собой менее чем на 15%.

Условия равновесия азотирования алюминия по реакции (4) описываются уравнением

$$K_p = \frac{1}{P_{\text{N}_2} \cdot P_{\text{Al}}^2} \text{ и зависят от двух параметров (температуры и общего давления газовой фазы}$$

при постоянном составе газовой фазы или температуры и состава газовой фазы при постоянном общем давлении газовой фазы).

Для реакции (1) условия равновесия определяются уравнением  $K_p = \frac{P_{\text{AlF}}^3}{P_{\text{AlF}_3}}$ , и

константа равновесия определяется двумя параметрами (температуры и общего давления при постоянном составе газовой фазы или температуры и состава газовой фазы при постоянном общем давлении газовой фазы).

Для реакции (2) условия равновесия определяются уравнением  $K_p = \frac{1}{P_{N_2}}$ , и константа

равновесия определяется одним из параметров: температурой или общим давлением газовой фазы.

Для реакции (3) условия равновесия определяются уравнением  $K_p = \frac{P_{AlF_3}}{P_{N_2} \cdot P_{AlF}^3}$ , и

константа равновесия зависит от параметров: температуры, общего давления и состава газовой фазы.

Анализ приведенных уравнений показывает, что изменение температуры, состава газовой фазы или общего давления в различной комбинации будет сказываться на реакциях получения нитрида алюминия методом газофазного синтеза.

В частности, повышение давления азота приводит к увеличению выхода нитрида алюминия. В таком же направлении будет сказываться повышение температуры, так как равновесное давление AlF увеличивается с ростом температуры [4].

Экспериментальная проверка высказанных положений проводилась на лабораторной установке, состоящей из высокотемпературного реактора с регулируемой температурой, системой напуска и контроля расхода молекулярного азота, системы вакуумирования высокотемпературного реактора. В качестве исходных материалов использовался очищенный вакуумной дистилляцией AlF<sub>3</sub>, особо чистый азот (ГОСТ 9293-74), металлический алюминий (ТУ 6-09-3742-87).

Кинетика процесса определялась по расходу молекулярного азота. Также фиксировался выход AlN в зависимости от температуры и давления молекулярного азота. Результаты опытов представлены в таблице 1 и 2 и на графиках (рис. 1). Для сравнения приведены расчетные значения.

Таблица 1. Влияние температуры на выход AlN.

№ опыта	Температура, °С	Количество образовавшегося AlN		Выход AlN, %
		Опытное, г	Теоретическое, г	
1	1000	2,24	5,09	44
2	1000	1,79	5,09	35,3
3	1050	1,61	5,09	31,6
4	1050	2,20	5,09	43,2
5	1100	2,65	5,09	52,1
6	1100	2,38	5,09	46,8
7	1150	4,88	5,09	95,9
8	1150	5,09	5,09	100,0
9	1200	4,50	5,09	88,4
10	1200	5,02	5,09	98,6

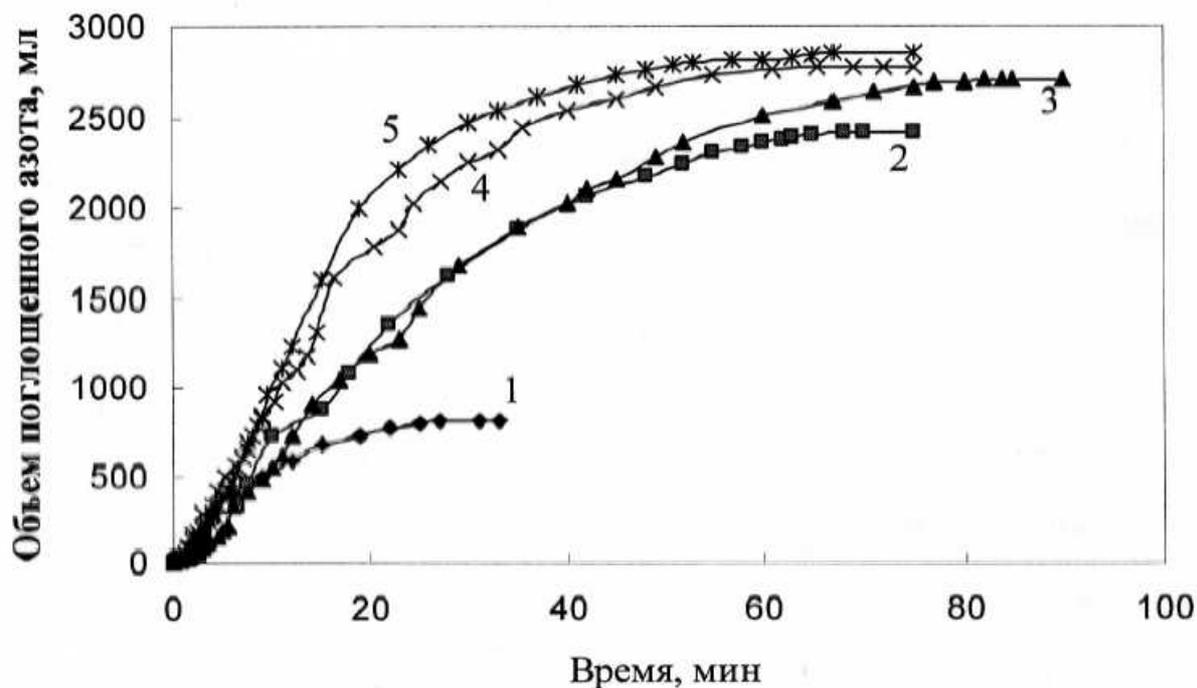


Рис. 1 - Зависимость объема поглощенного азота от времени при температурах: 1 - 1000 °C; 2 - 1050 °C; 3 - 1100 °C; 4 - 1150 °C; 5 - 1200 °C.

Таблица 2. Влияние давления азота на выход AlN.

Давление азота, мм рт. ст.	745	335	141
Выход AlN, %	99,67	12,7	следы

Как показывают представленные результаты, повышение температуры начинает заметно сказываться на выходе нитрида алюминия при  $T > 1150$  °C. Уменьшение давления молярного азота снижает выход AlN.

Сегодня процесс газофазного синтеза AlN реализован в виде двух технологических схем на оборудовании, представленном на рисунках 2, 3.

На рис. 2 представлен продольный разрез реакционной камеры, состоящей из трех отдельных секций: испарительной камеры для  $AlF_3$  (1), ванны для расплавленного алюминия (2) и камеры для синтеза AlN (3) [1].

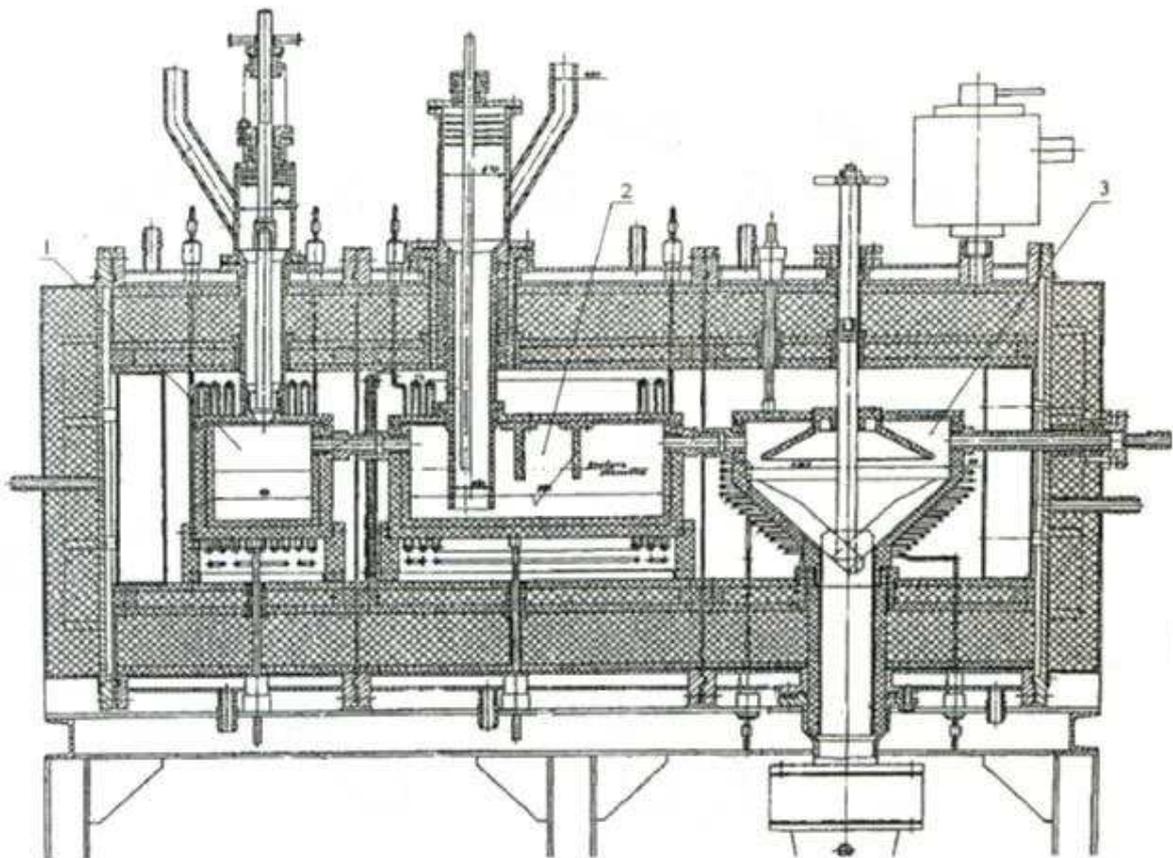


Рис. 2 - Продольный разрез реакционной камеры для получения нитрида алюминия газофазным способом.

На рис. 3 представлен продольный разрез реакционной камеры новой конструкции для получения нитрида алюминия газофазным способом.

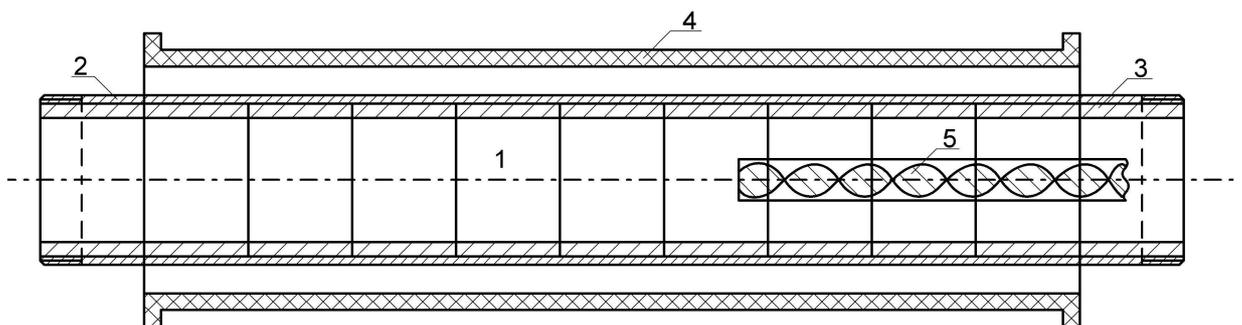


Рис. 3 - Продольный разрез новой конструкции реакционной камеры для получения нитрида алюминия газофазным способом:

1 – общая реакционная зона, 2 – трубчатая реакционная реторта из нержавеющей стали, 3 – составная футеровка из колец, изготовленных из нитрида алюминия, 4 – графитовый нагреватель, 5 – шнек для подачи исходных материалов.

Принципиальное отличие в организации технологического процесса: если в первом случае установка имеет отдельные камеры для проведения частных реакций, то во втором –

весь процесс осуществляется в одной камере, где расплавленный алюминий взаимодействует с компонентами шихты, содержащими трифторид алюминия; образовавшийся монофторид алюминия реагирует с азотом с получением нитрида алюминия [8].

Аппаратурное оформление (рис. 2) достаточно сложно в изготовлении и обслуживании, требует использования дефицитных конструкционных и функциональных материалов, что в конечном счете сказывается на стоимости получаемого продукта.

Установка (рис. 3) не только предусматривает синтез AlN в одной камере, но и меняет механизм взаимодействия компонентов.

В объеме камеры компоненты находятся в следующем виде:

1) в газовой фазе: пары  $AlF_3$ , AlF, Al,  $N_2$ ;

2) на поверхности расплавленного алюминия: хемосорбированный  $AlF_3$ , AlF, молекулярный азот, частицы AlN. Наличие AlN на поверхности застывшего алюминия подтверждает снимок, сделанный с помощью растрового электронного микроскопа Jeol JSM 6490LV (рис. 4);

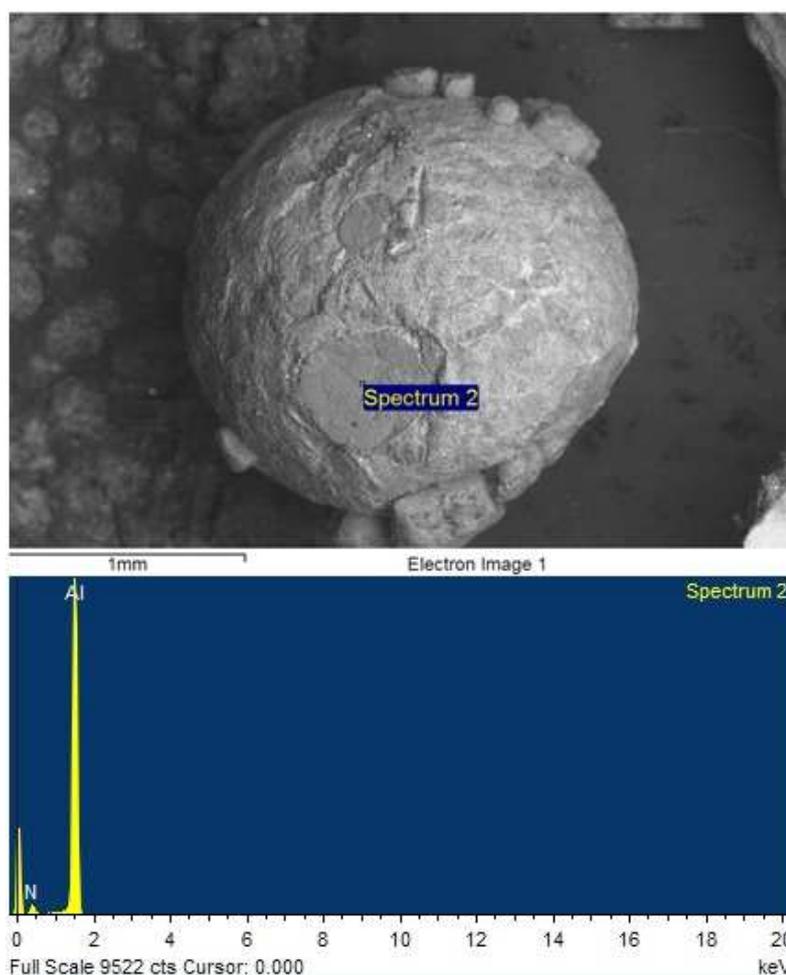


Рис. 4 - Электронограмма застывшего Al с частицами AlN на поверхности.

3) в объеме расплавленного алюминия: при захвате частиц  $AlF_3$  образуются полости, заполненные парами  $AlF_3$ , AlF, которые при определенных условиях выходят в объем

камеры. Эти данные подтверждает анализ снимков разрезов частиц застывшего алюминия, оставшегося в реакционной зоне после проведения процесса (рис. 5).

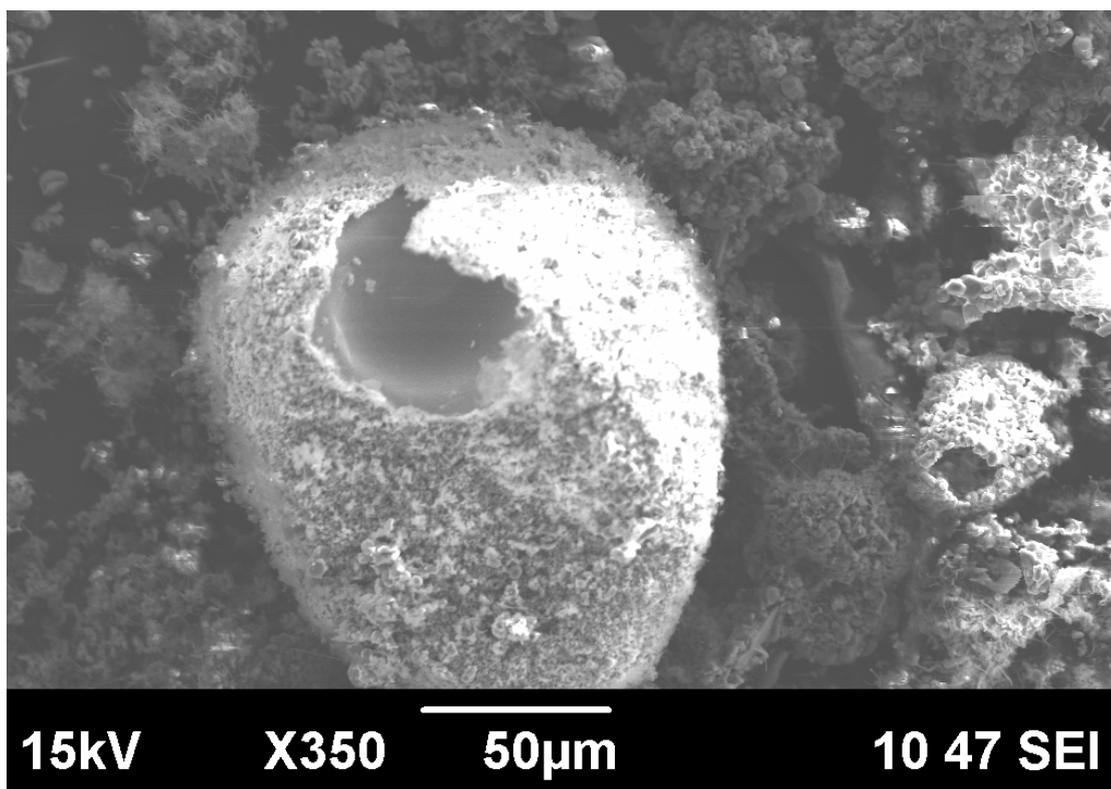


Рис. 5 – Снимок частиц застывшего алюминия, оставшихся после проведения процесса получения нитрида алюминия газофазным способом.

На снимке 5, сделанном с помощью растрового электронного микроскопа Jeol JSM 6490LV, видно, что частицы алюминия, оставшиеся после эксперимента, имеют полости, а также покрыты порошкообразным нитридом алюминия;

4) продукт реакции AlN в наносостоянии, агломерированный в частицы от 50 нм до 8 мкм, распределенный по объему реакционной камеры.

Футеровка реакционных камер выполнена из молибдена, графита, спеченного нитрида алюминия, что следует учитывать при получении продукта необходимой чистоты.

Кратко отличие приведенных технологических приемов сводится к следующему:

- возможен захват расплавленным алюминием частиц  $AlF_3$  и образование AlF не только на поверхности, но и в объеме расплава;

- хемосорбция  $AlF_3$  на поверхности расплавленного алюминия затруднена из-за хемосорбции молекулярного азота и нитрида алюминия в виде отдельных или спекшихся частиц.

Исходя из этих соображений разделение реакционных камер более благоприятно влияет на кинетику процесса получения нитрида алюминия, чем его реализация в одной реакционной камере, если не принимать специальных мер.

## Выводы

1. В условиях газофазного синтеза возможно одновременное протекание нескольких процессов, ведущих к образованию AlN.
2. Термодинамический анализ показывает, что изменение основных параметров (температура, давление и состав газовой фазы) позволяет влиять на реакции при газофазном синтезе AlN.
3. Экспериментально подтверждается возможность проведения газофазного синтеза AlN в одной реакционной камере.
4. Предложен механизм взаимодействия компонентов в процессе газофазного синтеза AlN.
5. Показаны особенности двух технологических схем организации газофазного синтеза AlN.

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

## Список литературы

1. Бекетов Д.А. Композиционные материалы на основе нитрида алюминия : дис. ... канд. н. – 2001. – 134 с.
2. Беляев А.И., Фирсанова Л.А. Одновалентный алюминий в металлургических процессах. - М. : Гос. науч.-техн. изд-во литературы по черной и цветной металлургии, 1959. – 141 с.
3. Борисоглебский Ю.В., Галевский Г.В., Кулагин Н.М., Минцис М.Я., Сирасзутдинов Г.А. Металлургия алюминия. - Новосибирск : Сибирская издательская фирма РАН «Наука», 1999. – 437 с.
4. Галкин Н.П. Основные свойства неорганических фторидов : справочник. – М. : Атомиздат, 1976. – 400 с.
5. 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.
6. Елагин А.А., Шишкин Р.А., Бекетов А.Р., Баранов М.В. Нитрид алюминия. Способы получения // Новые огнеупоры. – 2013. - № 1. – С. 49-55.
7. F. Jean-Marie Haussonne. Review of the Synthesis Methods for AlN // Materials and Manufacturing Processes. – 1995. – Vol. 10, Issue 4. – P. 717-755.
8. Paul C. Yates, Paul C. Yates. Preparation of metal nitrides // US Patent № 3450499. – 1971.

## Рецензенты:

Бамбуров Виталий Григорьевич, д.х.н., главный научный сотрудник Института химии твёрдого тела УрО РАН, г. Екатеринбург.

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