

Al₂O₃ の還元窒化による AlN 合成の促進法の検討*

平井 伸治** 三輪 哲也***
岩田 努**** 片山 博**

J. Japan Inst. Metals, Vol. 54, No. 2 (1990), pp. 181-185

Some Examinations on the Formation of AlN by Simultaneous Reduction-Nitriding of Al₂O₃*

Shinji Hirai**, Tetsuya Miwa***,
Tsutomu Iwata**** and Hiroshi G. Katayama**

Experiments were made of the effects of the kind, particle diameter and proportion ratio of raw material, and the addition of various substances on the formation of AlN through carbothermic reduction of Al₂O₃ in a flowing N₂ atmosphere. The results are as follows: (1) The smaller the particle diameter of Al₂O₃ was, the higher became the reaction rate, but it decreased where the diameter was less than 0.7 μm. (2) When fine carbon black was used instead of graphite, a marked increase in reaction rate was observed. (3) With a pellet made of relatively coarse Al₂O₃ and graphite, the pellet diameter had little effect on the reaction rate, whereas in the case of fine particle, the rate decreased with the increase of pellet diameter. (4) The higher the proportion of carbon black, the greater became the degree of reaction. (5) When CaCl₂, CaCN₂, CaC₂, CaF₂, CaB₄O₇ and La each were added by 1 mass%, a marked acceleration effect was produced at the initial stage of reaction.

(Received September 9, 1989)

Keywords: AlN, carbothermic reduction, promotion, particle diameter, proportion ratio, pellet diameter, additives

I. 緒 言

高純度 AlN 粉末の製造法としては、いくつかの方法が提案されているが、工業的には、Al の直接窒化法⁽¹⁾および Al₂O₃ の炭素還元窒化法⁽²⁾⁻⁽⁴⁾により製造されている。これらのうち、後者の炭素熱還元法は、粒径が細かく、焼結性の良好な高純度の AlN が得られるという特徴を有することから、著者らは反応機構に関して一連の研究を進めてきた。

前報⁽⁵⁾では、比較的粗粒の Al₂O₃ と黒鉛粉末のモル比 1:3 の混合物のタブレットやペレットを N₂ 雰囲気中で還元し、AlN の生成に及ぼす温度、時間、黒鉛粒度、N₂ ガス流量、ペレット直径等の影響を検討した。次いで、これらの結果に基づき、Al₂O₃ 粒子の周囲に形成された AlN 層を通しての反応ガスの拡散が主たる律速過程と推定し、速度解析を行った。

本研究では、前報の結果に基づき、AlN 生成速度の向

上策を模索するための基礎データを得るために、反応速度に及ぼす Al₂O₃ 粉末の粒度、炭素の種類ならびに配合比の影響を検討した。さらに、各種添加剤による促進策として、その種類、添加量の影響について検討を加えた。

II. 試料および実験方法

Al₂O₃ 粉末は、市販の粒径の異なる 6 種類の αAl₂O₃ と 1 種類の γAl₂O₃ を用いた。それらの粒度分布、平均粒径、BET 比表面積を Fig. 1 に示す。なお、平均粒径 40 μm の αAl₂O₃ は前報⁽⁵⁾で用いたものである。αAl₂O₃ は空气中 1373 K にて、γAl₂O₃ は 1123 K にて 3.6 ks か焼したのち用いた。還元剤は、市販の平均粒径 7 μm、灰分 0.2 mass% の黒鉛粉末と、平均粒径 0.022 μm、硫黄分 0.40 mass%、灰分 0.18 mass% のカーボンブラックを用いた。これらはいずれも、揮発分および水分を除去するため Ar 雰囲気中、1123 K にて 3.6 ks か焼した。ただし、カーボンブラック中の S は、か焼後においても 0.38 mass% 残留

* 1989年4月日本金属学会春期大会に一部発表

** 室蘭工業大学金属工学科 (Department of Metallurgical Engineering, Muroran Institute of Technology, Muroran)

*** 室蘭工業大学学生、現在：(株)リケン (Undergraduate Student, Muroran Institute of Technology, Muroran. Present address: Riken Co., Ltd., Saitama)

**** 室蘭工業大学研究生 (Research Student, Muroran Institute of Technology, Muroran)

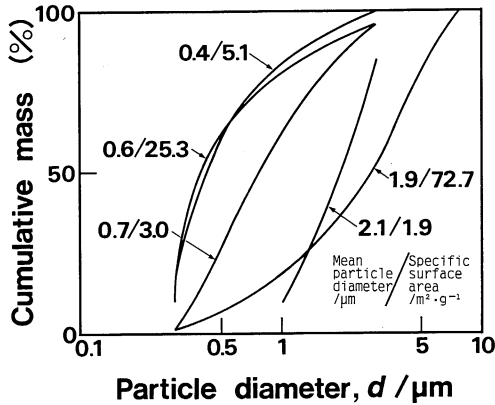


Fig. 1 Distribution of the particle diameter of alumina used.

し、ほとんど除去できなかった。

Al_2O_3 と還元剤の混合は、次の方法で行った。 Al_2O_3 に還元剤を 26.1 mass% (モル比 1 : 3) あるいは 24.1~41.4 mass% の所定比に配合した後、エタノールを加えて十分攪拌し、次いで徐々にエタノールを蒸発させながらペースト状にし、最後に 473 K で 3.6 ks 乾燥した。

次に、これらの混合粉末を 0.5 g 秤量し、内径 ϕ 8 mm の金型を用い、98 MPa の荷重を加えてタブレットを作製した。また、一部の試験では、混合粉末を水-エタノール溶液 (1 : 1) で湿らせてから ϕ 5~14 mm に造粒し、大気中 473 K にて 3.6 ks 乾燥した。

これらのタブレットまたはペレット試料は、前報⁽⁵⁾と同一の装置を用い、 $6.7 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$ の N_2 気流中、1823 K にて最高 14.4 ks まで還元窒化を行った。タブレットまたはペレットの還元窒化前後の質量変化から反応率を求めると共に、ケルダール法により窒素量を定量し、反応の進行程度を評価した。なお、還元実験方法ならびに反応率の算出法については前報のとおりである。

添加剤に関する実験では、平均粒径 0.4 μm の $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ を用い、カーボンブラックまたは黒鉛と混合する時に、添加剤を 0.5~2 mass% の範囲で添加した。添加剤としては、 CaCl_2 , CaCN_2 , CaC_2 , CaB_4O_7 , CaF_2 , La, B, B_2O_3 , Al_2S_3 , AlN , AlF_3 の 11 種類を用いた。Ca 系化合物を多く用いた理由は、それらが CaB_4O_7 を除き、最終的には生成物中に CaO として残留するものと考え、それを AlN セラミックスの作製時における焼結助剤⁽⁶⁾⁽⁷⁾として利用しようとするためである。また、La は、その酸化物が Y_2O_3 等と同じく希土類系焼結助剤の一つとして利用されているので添加した。さらに、B, B_2O_3 は CaB_4O_7 の反応促進成分、 Al_2S_3 はカーボンブラック中の S の影響、 AlN は接種効果、 AlF_3 は CaF_2 と比較することにより F⁻ の影響をそれぞれ検討するために用いた。 CaB_4O_7 , AlN 以外は市販の特級試薬を用いた。 CaB_4O_7 は特級試薬の CaCO_3 と B_2O_3

のモル比 1 : 2 の混合物を 1353 K にて熔融して合成した。これら添加剤は、添加直前に乳鉢にて十分に粉碎したものをを用いた。また、 AlN は市販の平均粒径 2 μm 以下のものをそのまま用いた。

III. 実験結果および考察

1. 原料粉末の粒径の影響

Fig. 2 は、平均粒径 7 μm の黒鉛と 0.022 μm のカーボンブラックを用い、種々の粒径の Al_2O_3 を還元窒化した場合の反応率曲線を示す。黒鉛粉末を配合した場合 (Fig. 2(A)), 反応率に及ぼす Al_2O_3 の粒径の影響は、短時間側では比較的小さく、長時間側では大きくなる。一方、カーボンブラックを配合した場合 (Fig. 2(B)) は、逆に短時間側で Al_2O_3 の粒径の影響が大きくなり、長時間側では小さくなる。

Al_2O_3 の粒径の影響をさらに詳細に検討すると、一部例外はあるが、1.9 μm 以上の平均粒径では、細粒の Al_2O_3 ほど反応速度が高い傾向を示した。しかし、0.7 μm 以下の Al_2O_3 は、いずれも還元が遅く、細粒になりすぎると、むしろ不利であることがわかった。40 μm の Al_2O_3 は、他に比べ著しく粗粒であるにもかかわらず、還元が比較的速度やかに進行したので、SEM 観察により粒径を測定した。その結果 4 μm 前後の Al_2O_3 粒子が凝集し、約 40 μm の球状の二次粒子を形成していることがわかった。

Al_2O_3 の粒径以外の影響因子としては、比表面積が挙げ

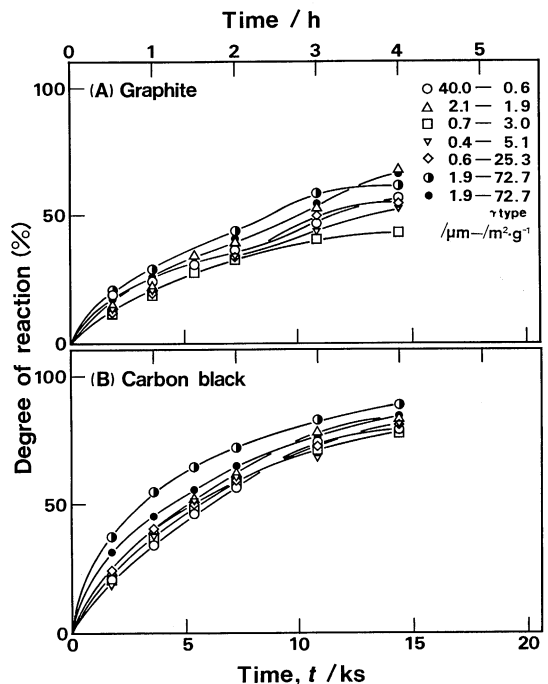


Fig. 2 Effect of the particle diameter of alumina on the rate of reaction.

られる。1.9 μm の αAl₂O₃ は最も高い反応速度を示したが、これは比表面積が極めて大きいためと考えられる。しかし、0.6 μm の Al₂O₃ は、かなり大きな比表面積を有するが、同様の粒径で比表面積の小さい Al₂O₃ (0.7 および 0.4 μm) と比べて、ほとんど同程度の反応速度を示した。したがって、比表面積の影響はあまり大きくないとみなされる。Al₂O₃ の結晶構造の影響については、αAl₂O₃ より γAl₂O₃ の方が難還元性であった。

還元剤としてカーボンブラックを用いた場合、黒鉛に比べて各時間の反応率が 2 倍近く増大した。前報では、平均粒径 7 μm と 40 μm の黒鉛を用い、平均粒径の影響を検討したが、両者の反応速度に相違が見られなかったことから、炭素粒径の影響は無視できると結論づけた。それにもかかわらず、微細粒のカーボンブラックを用いた場合に、反応が速やかに進行した原因としては、次のことが挙げられる。(1)カーボンブラックが微細粒のため Al₂O₃ 粒子表面の全面を覆い、その結果、Al₂O₃ 粒子相互の接触を防ぎ、反応面積の増大効果が大きい。また Al₂O₃ 粒子の焼結による粒成長も防止する。(2)カーボンブラック中に含まれる S により液相の Al₂S₃ が生成し、この硫化物によって反応が促進される。なお、Al₂S₃ の反応促進効果については後述する。

2. ペレット直径の影響

平均粒径 7 μm の黒鉛または 0.022 μm のカーボンブラックを、平均粒径 40 μm あるいは 0.4 μm の Al₂O₃ と組み合わせてペレットを作製し、7.2 ks の反応時間において、反応率に及ぼすペレット直径の影響を検討した。Fig. 3 にペレット直径と反応率の関係を示す。カーボンブラックの場合は、いずれの Al₂O₃ でも、ペレット直径の増加と共に反応率が減少した。また、黒鉛の場合も、0.4 μm の Al₂O₃ と組み合わせた場合は同様に減少した。一方、比較的粗い 7 μm の黒鉛と 40 μm の Al₂O₃ を組み合わせた場合はペレット直径の影響は見られなかった。

前報⁽⁵⁾において、Al₂O₃-黒鉛の混合粉末のペレットを

N₂ 気流中にて還元窒化する場合の律速過程として、次の諸過程を考察した。

- (1) ペレット表面のガス境膜を通しての物質移動
- (2) ペレット内部の粒子間気孔を通しての物質移動
- (3) Al₂O₃ 粒子の CO-N₂ 混合ガスによる還元窒化
- (4) 炭素粒子の CO₂ ガスによる酸化

そして、反応速度がペレット直径、N₂ ガス流量、黒鉛粒径によりほとんど変化しないことから、過程(3)が主たる律速過程と推定した。しかし、本研究では、Fig. 3 に見られるように、細粒のカーボンブラックを用いた場合および 7 μm の黒鉛を用いても Al₂O₃ が細粒の場合は、ペレット直径の増大にともなって反応率が減少した。これは、過程(2)の抵抗がかなり大きいことを意味し、したがって原料粉末のいずれかが細粒になると、過程(2)と(3)の混合律速になるものと考えられる。それでも、炭素が微細の場合は、前述のように、炭素粒子が Al₂O₃ 粒子を包み、Al₂O₃ 粒子相互の接触を防ぐので、反応表面積を大きくし、粗粒の炭素よりむしろ反応速度は大きくなる。これに対して、粗粒の炭素と細粒の Al₂O₃ の組み合わせでは、逆に Al₂O₃ 粒子どうしの接触が多く、しかも高温のため焼結が起り、結局、過程(2)の抵抗が大きくなるという悪い影響のみが現われ、反応速度が低下したものと考えられる。

3. 配合比の影響

0.4 μm の Al₂O₃ とカーボンブラックを用い、7.2, 14.4 および 28.8 ks 還元後の反応率に及ぼす炭素配合比の影響を調べた。その結果を Fig. 4 に示す。未反応系における炭素の当量配合比は 26.1 mass% であるが、それよりカーボンブラック量を増加させると反応率も増加し、14.4 ks および 28.8 ks 還元では、約 30 mass% 以上の炭素配合量で反応率が 100% に達した。次に、これらの試料の窒素の定量値から AlN 含有量を求めたところ、Fig. 5 に示す曲線が得られた。破線は、反応率と質量減少率から計算によって求めた AlN 含有量で、その計算式は前報⁽⁵⁾に示した。カーボンブラック量が 32~34 mass% 付近までは AlN 含

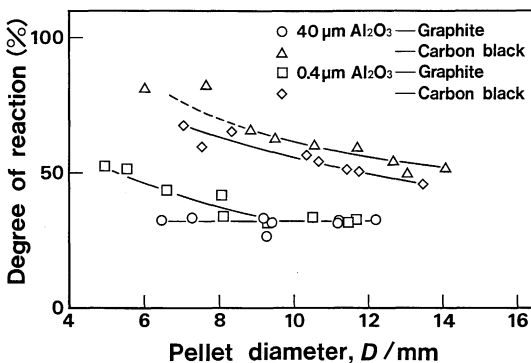


Fig. 3 Effect of the pellet diameter on the degree of reaction.

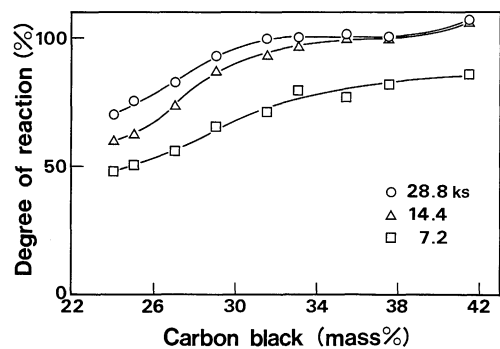


Fig. 4 Effect of the initial proportion of carbon black in tablet on the degree of reaction.

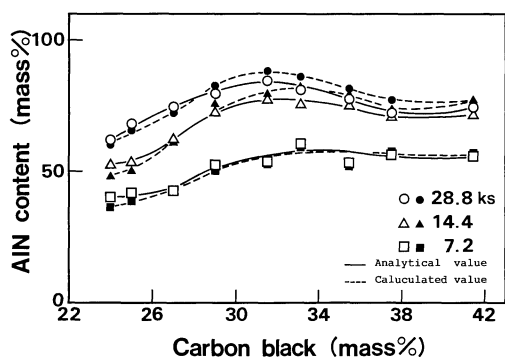


Fig. 5 Effect of the initial proportion of carbon black in tablet on the content of AlN.

有量が増加し、その後減少している。はじめの AlN 含有量の増加は、反応率の増大が残留炭素量の増加を上回るためであり、その後は反応率がほとんど増大しないので、残留炭素量の増加による希釈効果により AlN 含有量が減少するものと考えられる。また、AlN の分析値と計算値は、7.2 ks 還元では良く一致したが、14.4 および 28.8 ks 還元ではカーボンブラック量が多くなるにつれて計算値の方が高くなる傾向が認められた。これは、カーボンブラック量が多くなると、タブレットの S 含有量も増加することから、気化される S が多くなるためと考えている。

4. 添加剤の影響

Ⅲ. 1 では還元剤にカーボンブラックを用いた場合、その中に含まれる S が Al_2S_3 を生成し、反応が一部促進されるものと推察した。そこで、 $0.4 \mu m$ の Al_2O_3 と還元剤に S を全く含まない黒鉛を用い、反応速度に及ぼす Al_2S_3 添加の影響を検討した。その結果、Fig. 6 に見られるように、その添加量と共に、反応速度がわずかながら増加した。

ところで、 SiO_2 から N_2 雰囲気中の炭素熱還元法により

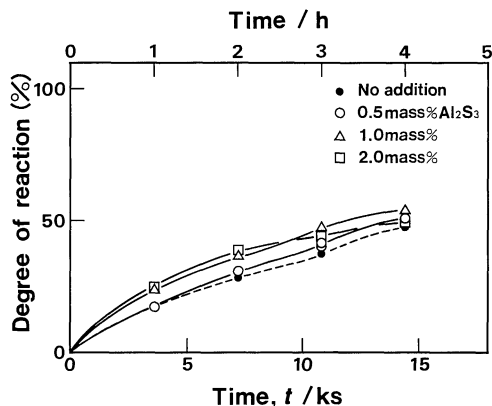


Fig. 6 Effect of the addition of Al_2S_3 on the rate of reaction.

Si_3N_4 を合成する際、予め原料粉末に Si_3N_4 粉末を添加することにより、反応促進効果と細かい生成物が得られることが報告されている⁽⁸⁾。そして、この反応は気相の SiO を經由して進行するが⁽⁹⁾、 Si_3N_4 の添加は、気相の SiO がさらに還元され N_2 と結合する際の核として働くものと考えられている。そこで、前報⁽⁵⁾において熱力学的に検討したように、 Al_2O_3 の還元においても Al_2O の平衡蒸気圧がかなり高いので、予め AlN を 1 mass% 添加したタブレットを作製し、1823 K および 1923 K において、接種の効果について検討した。しかし、その反応促進効果は全く見られなかった。この原因は、 SiO_2 の還元における平衡 P_{SiO} に比べて、 Al_2O_3 の還元では平衡 P_{Al_2O} がかなり低く、したがって Al_2O 経由の還元はあまり起こらないものと考えられる。

次に、 $0.4 \mu m$ の Al_2O_3 とカーボンブラックのモル比 1 : 3 の混合物に各種化合物を 1 mass% 添加し、その反応促進効果を調べた。Fig. 7 に得られた反応率曲線を示す。この結果から、 $CaCl_2$ 、 $CaCN_2$ 、 CaC_2 、 CaB_4O_7 、 CaF_2 、La は、特に、反応初期において反応促進効果が大きいことがわかった。次に、 CaB_4O_7 について、添加量の影響を調べた結果を Fig. 8 に示す。2 mass% 以上添加すると、むしろ 1 mass% 添加の場合より反応促進効果は減少し、しかも長時間側では未添加の場合より反応率が低下した。Fig. 9 はカーボンブラックの代わりに黒鉛を用い、 $CaCN_2$ の添加量の影響を調べた結果である。還元剤としてカーボン

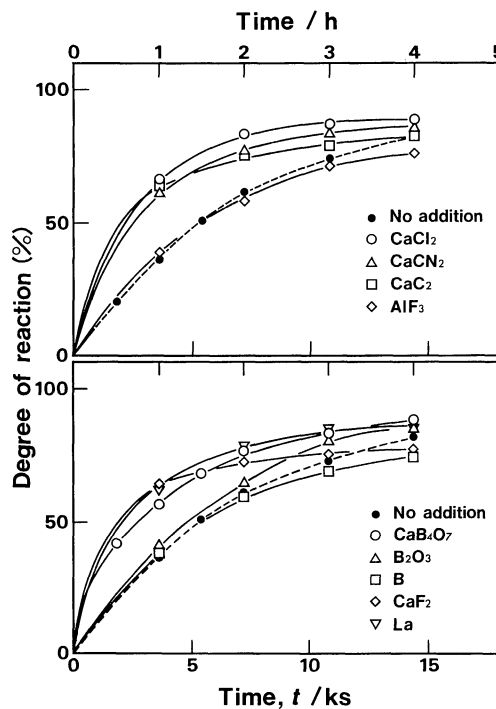


Fig. 7 Effect of the several kinds of additive on the rate of reaction.

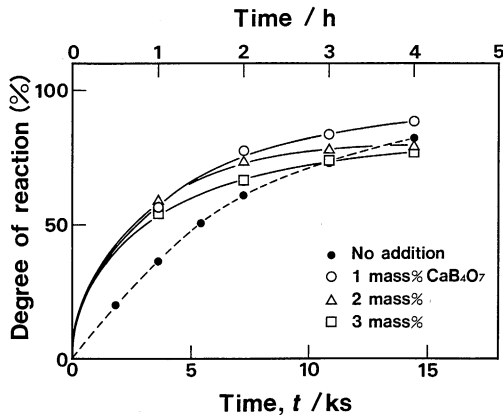


Fig. 8 Effect of the amount of added CaB₄O₇ on the rate of reaction.

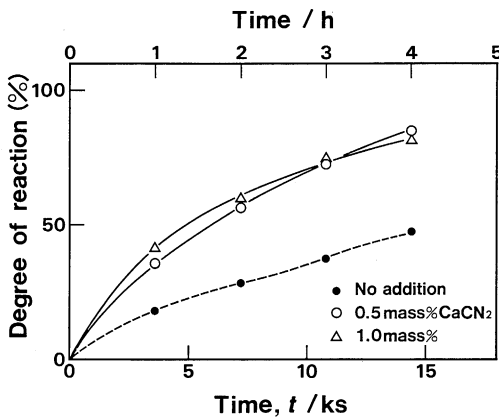


Fig. 9 Effect of the amount of added CaCN₂ on the rate of reaction.

ラックを用いた場合より反応促進効果が大きく、また 0.5 mass% の少量添加でも 1 mass% 添加と同程度の促進効果があることを示す。B および B₂O₃ は CaB₄O₇ 中のどの成分が反応促進作用を有するかを検討するため添加したものである。Fig. 7 に示されるように B 単体としてはむしろ反応阻害作用を有し、B₂O₃ は長時間側でわずかに反応を促進した。また、AlF₃ は反応促進作用が全くないが、CaF₂ は初期の反応をかなり促進した。これらの結果から、Ca 系化合物の反応促進作用は主に Ca²⁺ によるものと推定した。ただし、その反応促進機構は未解明で今後の検討課題である。

初期の反応を促進した添加剤 (CaCl₂, CaCN₂, CaC₂, CaB₄O₇, CaF₂, La) も、長時間側では反応を遅滞させた。また、その遅滞は添加量が多いほど顕著であった。これらの添加剤はすべて反応温度において溶解することを考慮すると、試料の焼結を促進し、その結果、前述の過程(2)の物質移動抵抗を増大させるものと考えられる。事実、反応後のタブレットの収縮率は未添加に比べて添加剤を含む場合はかなり大きかった。

IV. 結 言

本研究では、Al₂O₃ の N₂ 気流中における炭素熱還元法による AlN の合成において、AlN 生成速度の向上策を模索するための基礎データを得るため、反応速度に及ぼす Al₂O₃ 粉末の粒度、炭素の種類ならびに配合比、さらに各種添加剤の反応促進効果について検討した。その結果を以下に要約する。

(1) Al₂O₃ の平均粒径が 1.9 μm 以上の場合は、Al₂O₃ が細かいほど反応速度が高い傾向を示した。しかし、0.7 μm 以下の Al₂O₃ はいずれも反応が遅く、細かすぎるとむしろ不利であることがわかった。Al₂O₃ の比表面積の影響はあまり認められなかった。

(2) 還元剤として黒鉛粉末の代わりに微細なカーボンブラックを用いると、反応速度が著しく増大した。

(3) 比較的粗粒の Al₂O₃ と黒鉛粉末から作製したペレットの場合、ペレット直径の反応率への影響は、ほとんど見られなかった。しかし原料粉末が細かい場合は、ペレット直径の増加にともない反応率が低下し、ペレット内部の粒子間気孔を通しての反応ガスの移動抵抗が大きいものと推定された。

(4) カーボンブラックの配合量が多いほど反応率は増大した。一方、AlN 含有量は、32~34 mass% の配合量で最大値を示した。

(5) CaCl₂, CaCN₂, CaC₂, CaB₄O₇, CaF₂, La を 1 mass% 添加した場合、反応初期において著しい反応促進効果を示した。しかし、長時間側および 1 mass% 以上の過剰添加では、焼結が進み、反応が遅滞した。その他、Al₂S₃ および B₂O₃ はわずかながら反応を促進したが、B, AlF₃, AlN は反応促進効果が全く認められなかった。

終りに、Al₂O₃ および炭素粉末を提供された昭和電工(株) および東海カーボン(株)、ならびに分析に協力された室蘭工業大学 鎌田隆吉技官に謝意を表する。

文 献

- (1) 宮沢吉輝, 上霜浩昭, 橋詰良樹, 内村栄吉: 日本金属学会会報, **27**(1988), 486.
- (2) 酒井利和, 岩田 稔: 窯業協会誌, **82**(1974), 181.
- (3) M. Ish-Shalon: J. Mater. Sci. Lett., (1982), 147.
- (4) P. Lefort, F. Marty, G. Ado, M. Billy: Rev. Chim. Min., **22**(1985), 534.
- (5) 平井伸治, 三輪哲也, 岩田 努, 小澤正義, 片山博: 日本金属学会誌, **53**(1989), 1035.
- (6) 安齋和雄, 岩瀬暢男, 杉浦康之: 東芝レビュー, **39**(1984), 500.
- (7) 米屋勝利, 井上 寛, 柘植章彦: 窯業協会誌, **89**(1981), 330.
- (8) H. Inoue, K. Komeya and A. Tsuge: J. Am. Ceram. Soc., **65**(1982), C-205.
- (9) 斎藤 肇, 林 卓, 三浦一則: 日本化学会誌, (1981), 1371.