



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114655938 A

(43) 申请公布日 2022.06.24

(21) 申请号 202210559389.8

(22) 申请日 2022.05.23

(71) 申请人 苏州锦艺新材料科技股份有限公司
地址 215500 江苏省苏州市常熟市碧溪街
道兴港路25-1号

(72) 发明人 胡林政 杜恽鑫 李杰

(74) 专利代理机构 苏州三英知识产权代理有限
公司 32412
专利代理师 潘时伟

(51) Int. Cl.

C01B 21/072 (2006.01)

B01J 2/02 (2006.01)

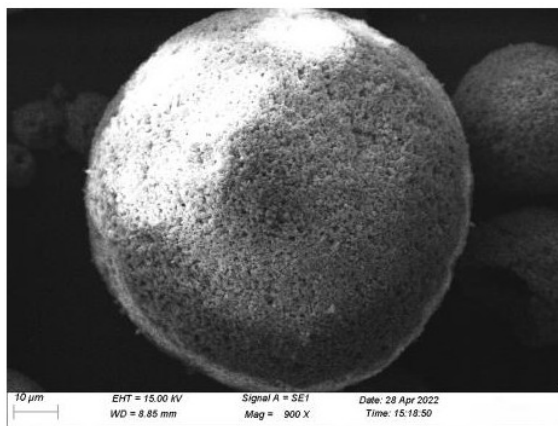
权利要求书1页 说明书6页 附图6页

(54) 发明名称

一种球形氮化铝造粒粉及填料粉的制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种球形氮化铝造粒粉及填料粉的制备方法,属于无机非金属材料领域。所述制备方法以铝粉、金属粉、金属氧化物添加剂为原料,采用原位自蔓延合成氮化铝粉体,将所制得的氮化铝粉体进行湿法球磨,通过添加表面修饰剂,在球磨过程中对氮化铝粉体进行改性并抑制其水解,后将球磨后的水系浆料进行喷雾造粒,得到粒度适中的球形氮化铝造粒粉,最后将造粒粉进行排胶后再进行高温烧结,得到高导热球形氮化铝填料粉。本发明贯穿了球形氮化铝造粒粉及高导热填料粉的制备,解决了球形氮化铝填料粉原料成本高、生产周期长、产品易水解等技术难点,且采用的工业原料来源广泛,适应于大规模批量化生产。



1. 一种球形氮化铝造粒粉的制备方法,其特征在于,包括以下制备步骤:
 - S1,将铝粉、金属粉及金属氧化物添加剂按一定比例进行混合球磨并过筛;
 - S2,将过筛后的混合料放置于自蔓延反应釜中,反应釜抽真空后将高纯氮气注入反应釜至一定压力,待压力稳定后进行自蔓延反应,得到氮化铝原粉;
 - S3,配置含有一定表面修饰剂浓度的纯水作为溶剂,将溶剂和步骤S2反应得到的氮化铝原粉放入球磨机中,加入分散剂及粘接剂,球磨搅拌均匀,得到水系浆料;
 - S4,将步骤S3得到的水系浆料进行喷雾造粒,控制相关参数得到目标粒径的造粒粉。
2. 根据权利要求1所述的球形氮化铝造粒粉的制备方法,其特征在于,所述步骤S1中的金属粉为锌粉或镁粉或两者的混合物,其与铝粉的质量比为0.005~0.03:1。
3. 根据权利要求1所述的球形氮化铝造粒粉的制备方法,其特征在于,所述步骤S1中的金属氧化物添加剂为氧化钇或氧化钙,金属氧化物添加剂与铝粉的质量比为0.01~0.2:1。
4. 根据权利要求1所述的球形氮化铝造粒粉的制备方法,其特征在于,所述步骤S2中在反应釜混合料的前端放置一定质量的引燃剂,所述引燃剂为钛粉与铁粉质量比为1:1的混合物,引燃剂质量与铝粉的质量比为0~0.01:1。
5. 根据权利要求1所述的球形氮化铝造粒粉的制备方法,其特征在于,所述的步骤S3中的表面修饰剂选自磷酸、磷酸二氢铝中的一种或两种,表面修饰剂在水中的浓度为1wt%~5wt%。
6. 根据权利要求1所述的球形氮化铝造粒粉的制备方法,其特征在于,所述的步骤S3中的分散剂选自油酸乙脂、鱼油、邻苯二甲酸二丁酯中的一种或任意几种,与固体粉体的质量比为0.005~0.015:1。
7. 根据权利要求1所述的球形氮化铝造粒粉的制备方法,其特征在于,所述步骤S3中的粘结剂选自聚乙烯醇缩丁醛酯、聚乙烯醇、聚乙二醇中的一种或任意几种,粘结剂与固体粉体的质量比为0.01~0.03:1。
8. 根据权利要求1所述的球形氮化铝造粒粉的制备方法,其特征在于,所述步骤S3中,所述浆料研磨后的中位粒径为1.2~5.5 μm 。
9. 一种球形氮化铝填料粉的制备方法,其特征在于:将根据权利要求1-8任意一项制备得到的球形造粒粉进行如下制备步骤:
 - S5,将造粒粉进行低温煅烧的排胶处理,排掉分散剂和粘结剂中的有机组分;
 - S6,将排胶后的粉体放置于石墨烧结炉中进行高温煅烧,得到球形氮化铝填料粉。
10. 根据权利要求9所述的球形氮化铝填料粉的制备方法,其特征在于:所述低温煅烧温度为550-600 $^{\circ}\text{C}$,所述高温煅烧温度为1650~1850 $^{\circ}\text{C}$,高温煅烧过程中炉内气氛为流动氮气气氛。

一种球形氮化铝造粒粉及填料粉的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及无机非金属粉体材料技术领域,具体涉及一种球形氮化铝造粒粉及填料粉的制备方法。

背景技术

[0002] 随着电子产品及其器件的小型化和高度集成化,散热问题已经成为制约电子技术发展的重要瓶颈,而其中决定散热功效的热界面材料等导热复合材料更是受到人们越来越多的关注。目前商业导热复合材料一般由具有塑性的有机物和导热填料复合而成。由于有机物的热导率很低,一般小于 $0.5\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$,所以导热复合材料的热导率主要由导热填料决定。目前市场上应用最广泛的填料是以 Al_2O_3 等为代表的氧化物填料,但氧化铝的本征热导率只有 $38\sim 42\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$,受其限制,将很难制备出满足未来散热材料市场需求的导热复合材料。与之相比, AlN 的理论热导率高达 $320\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$,且具有热膨胀系数小、绝缘性能好、介电常数低、与硅膨胀系数相匹配等优异性能,因此以 AlN 粉体为填料来制备导热复合材料近年来受到热捧。

[0003] 氮化铝具备高的热导率,良好的电绝缘性以及低的介电损耗,是一种非常理想的基板材料及电子器件封装材料。氮化铝粉体的性能对基板材料的性能有着重要的影响,随着微电子技术的快速发展,微波器件及毫米波器件被广泛应用,高性能的氮化铝成为当今研究的热点之一。截止目前,生产氮化铝粉体的方法主要有三种:直接氮化法、碳热还原法和高能球磨法,面临的主要问题是反应温度高、团聚结块、粉体易被二次污染、生产周期长、产率低、耗能大、不能批量生产,这些问题是导致氮化铝粉体价格昂贵的主要因素。碳热还原法是目前应用最多的制备方法,通常将铝源和碳源均匀混合,然后置于氮气气氛中加热,然后发生反应得到含有过量碳的氮化铝粉体半成品。然后将半成品进行排碳处理,即可得到氮化铝粉体成品。而炭黑属于电损耗介质,具有较高的电导率和较大的介电常数,因此,随着氮化粉体中碳含量的升高,氮化铝填料粉的介电损耗逐渐升高;当氮化铝粉体中碳含量较高时,会对其介电性能,尤其是介电损耗产生较大的不利影响。

[0004] 此外,氮化铝极易水解,在氮化铝填料粉的制备过程中,通常是采用有机溶剂代替水系溶剂来进行喷雾造粒,这对设备的性能及使用安全提出了较高的需求,且进一步增大了材料的生产成本。

[0005] 公开号为CN111517802A的中国专利公开了一种氮化铝陶瓷粉体的制备方法,其将铝源、碳源和溶剂湿法球磨后于高压流体气氛中干燥,将前驱体进行高温氮化后再进行除碳处理,得到氮化铝陶瓷粉体。该方法只公开了原粉的制备,且制备工艺复杂、耗能高、成本高,且对如何将原粉进一步加工成为造粒粉没有进行进一步的处理。

[0006] 公开号为CN111499388A的中国专利公开了一种氮化铝陶瓷粉体的制备方法,将铝源和碳源在含氮气的气氛中反应,得到含有氮化铝和过量碳源的半成品;将半成品在含氧气体中进行第一次排碳处理,得到初排碳粉体;将初排碳粉体置于回转窑中、以二氧化碳为反应气体进行第二次排碳处理,得到氮化铝陶瓷粉体。该方法为碳热还原法,虽然改进了后

期的除碳工艺,但是粉体制备流程变得更加复杂,且只提供了原粉的制备生产工艺,而缺乏如何将原粉进一步加工成为陶瓷用造粒粉体的处理。

[0007] 公开号为CN1142477A的中国专利公开了一种自蔓延高温合成氮化铝粉末的制备方法,将金属铝粉和氮化铝粉体按照一定比例混合,然后加入稀释剂装入环状铝箔筒中,抽真空并通入氮气,经点火后在高压容器中进行自蔓延反应,反应结束冷却得到氮化铝粉体。其中的稀释剂为氟化铵与氯化铵的混合物,由于氟化铵与氯化铵在高温条件下容易挥发且有毒,因此对生产环境要求高,不利于大规模产业化。

发明内容

[0008] 本发明的目的在于克服现有技术的缺陷,提供一种球形氮化铝造粒粉及填料粉的制备方法,该方法贯穿了氮化铝原粉、造粒粉及高导热填料粉的制备,解决了球形氮化铝填料粉原料成本高、生产周期长、制备工艺复杂、产品易水解等一系列工艺难点。

[0009] 为实现上述发明目的,本发明提出一种球形氮化铝造粒粉的制备方法,包括如下制备步骤:

S1,将铝粉、金属粉及金属氧化物添加剂按一定比例进行混合球磨并过筛;

S2,将过筛后的混合料放置于自蔓延反应釜中,反应釜抽真空后将高纯氮气注入反应釜至一定压力,待压力稳定后进行自蔓延反应,得到氮化铝原粉;

S3,配置含有一定表面修饰剂浓度的纯水作为溶剂,将溶剂和步骤S2反应得到的氮化铝原粉放入球磨机中,加入分散剂及粘接剂,球磨搅拌均匀,得到水系浆料;

S4,将步骤S3得到的水系浆料进行喷雾造粒,控制相关参数得到目标粒径的造粒粉。

[0010] 在一个或多个实施方式中,所述步骤S1中的金属粉为锌粉或者镁粉或两者的混合物,其与铝粉的质量比为0.005~0.03:1。

[0011] 在一个或多个实施方式中,所述步骤S1中的金属氧化物添加剂为氧化钇或氧化钙,金属氧化物添加剂与铝粉的质量比为0.01~0.2:1。

[0012] 在一个或多个实施方式中,所述步骤S2中在反应釜混合料的前端放置一定质量的引燃剂,所述引燃剂为钛粉与铁粉质量比为1:1的混合物,引燃剂质量与铝粉的质量比为0~0.01:1。

[0013] 在一个或多个实施方式中,所述的步骤S3中的表面修饰剂选自磷酸、磷酸二氢铝中的一种或两种,表面修饰剂在水中的浓度为1wt%~5wt%。

[0014] 在一个或多个实施方式中,所述的步骤S3中的分散剂选自油酸乙酯、鱼油、邻苯二甲酸二丁酯中的一种或任意几种,与固体粉体的质量比为0.005~0.015:1。

[0015] 在一个或多个实施方式中,所述步骤S3中的粘结剂选自聚乙烯醇缩丁醛酯、聚乙烯醇、聚乙二醇中的一种或任意几种,与固体粉体的质量比为0.01~0.03:1;所述浆料研磨后的中位粒径为1.2~5.5 μm 。

[0016] 本发明还提出了一种球形氮化铝填料粉的制备方法,其包括如下制备步骤:

S1,将铝粉、金属粉及金属氧化物添加剂按一定比例进行混合球磨并过筛;

S2,将过筛后的混合料放置于自蔓延反应釜中,反应釜抽真空后将高纯氮气注入反应釜至一定压力,待压力稳定后进行自蔓延反应,得到氮化铝原粉;

S3,配置含有一定表面修饰剂浓度的纯水作为溶剂,将溶剂和步骤S2反应得到的氮化铝原粉放入球磨机中,加入分散剂及粘接剂,球磨搅拌均匀,得到水系浆料;

S4,将步骤S3得到的水系浆料进行喷雾造粒,控制相关参数得到目标粒径的造粒粉;

S5,将造粒粉进行低温煅烧的排胶处理,排掉分散剂和粘结剂中的有机组分;

S6,将排胶后的粉体放置于石墨烧结炉中进行高温煅烧,得到球形氮化铝填料粉。

[0017] 在一个或多个实施方式中,所述低温煅烧温度为550-600℃,所述高温煅烧温度为1650~1850℃,高温煅烧过程中炉内气氛为流动氮气气氛。

[0018] 本发明公开的球形氮化铝造粒粉及填料粉的制备方法,所述的造粒粉和填料粉用原粉采用原位自蔓延合成方法获得,通过球磨改性、水系造粒技术获得氮化铝填料造粒粉,最后通过高温排胶和煅烧获得氮化铝填料粉,该填料粉球形度高、氮化铝物相含量高、粒径可调、振实密度优良。

[0019] 本发明以铝粉、金属粉、金属氧化物添加剂为主要原料,采用原位自蔓延合成氮化铝粉体,金属粉具有较强的亲氧能力,可以降低氮化铝自蔓延合成过程中的残留的氧组分;此外,金属粉氮化物相比氮化铝的饱和蒸气压更高,氮化物高温挥发会冲破反应产生的团聚体,提高产品的分散性。金属氧化物添加剂能促进高温液相的生成,有利于晶粒的传质和生长,使得晶粒的形貌更加规则,尺寸更均匀。将所制得的氮化铝粉体进行湿法球磨,通过添加磷酸等表面修饰剂,在球磨过程中其与氮化铝粉体表面产生反应,阻止了其在球磨过程中的水解反应,从而得到了可用于喷雾造粒的水系浆料,避免了有机溶剂的使用,进一步降低了材料的生产成本及工艺风险。

[0020] 此外,因为表面修饰剂对粉体表面的修饰,会降低后期造粒粉体的高温煅烧温度,进一步降低产品的生产成本。后将球磨后的水系浆料进行喷雾造粒,通过控制相关工艺参数,得到粒度适中,流动性良好的氮化铝造粒粉;最后将造粒粉于煅烧炉中进行排胶后再于石墨炉中进行高温烧结,得到高导热氮化铝填料粉。本发明贯穿了氮化铝原粉及高导热填料粉的制备,解决了氮化铝填料粉原料成本高、生产周期长、制备工艺复杂、产品易水解等一系列工艺难点,且采用的工业原料来源广泛,适应于大规模批量化生产。在导热硅胶和硅脂、高导热塑料、高温密封胶粘剂和电子封装材料等方面具有极大的应用前景。

[0021] 与现有技术相比,本发明的有益效果在于:

1、本发明球形氮化铝造粒粉和填料粉的制备方法包括了从原粉制备、造粒粉制备到填料粉制备的完整的生产工艺流程,生产工艺简单,成本低廉,原材料来源广,突破了诸多工艺难点,且采用的工业原料来源广泛,可应用于大批量规模化生产。

[0022] 2、本发明原粉生产工艺通过添加金属粉和金属氧化物添加剂,保证了原位自蔓延反应产物较低的氧含量及反应转化率;对比当前主要的碳热还原工艺,其生产周期短,材料成本低,设备要求简单,无后期诸多除碳工艺。

[0023] 3、本发明采用水系造粒工艺,相比于目前所应用的有机溶剂造粒工艺,其安全系数大大增高,操作性强,成本低廉。

[0024] 4、本发明通过添加表面修饰剂,使得氮化铝粉体在水系溶剂中造粒成为可能,且经表面修饰后的氮化铝造粒粉的高温煅烧温度大大降低,节约了生产成本,保证了产品的应用性能。

[0025] 5、本发明制备的球形氮化铝填料粉,流动性好,粉体堆积密度高,提高了其在有机树脂体系中的添加量和填充度,使得应用终端材料的导热性能更优异。

附图说明

[0026] 图1为实施例一制备的球形氮化铝造粒粉SEM扫描电镜图;
图2为实施例一制备的球形氮化铝造粒粉XRD图;
图3为实施例一制备的球形氮化铝填料粉SEM扫描电镜图;
图4为实施例一制备的球形氮化铝填料粉XRD图;
图5为实施例二制备的球形氮化铝造粒粉SEM扫描电镜图;
图6为实施例二制备的球形氮化铝造粒粉XRD图;
图7为实施例二制备的球形氮化铝填料粉SEM扫描电镜图;
图8为实施例二制备的球形氮化铝填料粉XRD图;
图9为实施例三制备的球形氮化铝造粒粉SEM扫描电镜图;
图10为实施例三制备的球形氮化铝造粒粉XRD图;
图11为实施例三制备的球形氮化铝填料粉SEM扫描电镜图;
图12为实施例三制备的球形氮化铝填料粉XRD图。

具体实施方式

[0027] 下面结合附图,对本发明的具体实施方式进行详细描述,但应当理解本发明的保护范围并不受具体实施方式的限制。

[0028] 除非另有其它明确表示,否则在整个说明书和权利要求书中,术语“包括”或其变换如“包含”或“包括有”等等将被理解为包括所陈述的成分或组成部分,而并未排除其它成分或其它组成部分。

[0029] 以下将结合附图所示的具体实施方式对本发明进行详细描述。但这些实施方式并不限制本发明,本领域的普通技术人员根据这些实施方式所做出的结构、方法、或功能上的变换均包含在本发明的保护范围内。

[0030] 实施例一

步骤一,将15kg铝粉、150g镁粉与675克氧化钇放置于100L容积球磨机中进行球磨混合,球磨介质为50kg ϕ 10mm的95氧化铝球,球磨转速为150r/min,球磨混料时间为3h;

步骤二,将球磨过筛后的粉体放置于体积为50L的自蔓延反应釜中,配置75g引燃剂(钛粉与铁粉比例为1:1)用于点火反应;物料配置完毕后,关闭反应釜,将反应釜抽真空,然后向反应釜中充入高纯氮气至5MPa,待压力稳定后进行点火反应,5h后收集反应冷却后的氮化铝原粉物料;

步骤三,配置8kg含3wt%磷酸的纯水,取10kg反应后的氮化铝原粉,将纯水、氮化铝原粉倒入立式球磨机中进行搅拌球磨,同时加入50g油酸乙酯作为分散剂,加入200g聚乙烯醇缩丁醛酯粘结剂,待浆料的中位粒径达到4 μ m时,得到可以喷雾造粒的水系浆料;

步骤四,将步骤三得到的水系浆料进行喷雾造粒得到造粒粉,保持进口温度240 $^{\circ}$ C,出口温度108 $^{\circ}$ C,离心雾化频率80Hz;

步骤五,将步骤四得到的造粒粉进行低温煅烧的排胶处理,温度580 $^{\circ}$ C,时间16h,

排掉分散剂及粘结剂中的有机组分；

步骤六，将排胶后的粉体放置于石墨烧结炉中进行高温煅烧，温度为1790℃，煅烧时间10h，氮气流速为0.5m³/h，煅烧结束后得到氮化铝填料粉。

[0031] 图1、2为本实施例制备的氮化铝造粒粉SEM扫描电镜图和造粒粉XRD图，图3、4为本实施例制备的氮化铝填料粉SEM扫描电镜图和氮化铝填料粉XRD图，本实施例制备的氮化铝填料粉性能测试结果见下表1。

[0032] 从图1~图4和表1可以看出，本实施例制备得到的氮化铝粉体颗粒分布良好，物相组成为AlN和Y₂O₃，物相单一；所获得的氮化铝填料粉球形度高，物相组成为AlN和AlYO₃，氮化铝含量为95.88wt%，氧含量为1.33wt%，振实密度为2.073g/cm³。

[0033] 实施例二

重复实施例一中的所有步骤，唯一不同之处是在步骤一中，将镁粉更换为锌粉。

[0034] 图5、6为本实施例制备的氮化铝造粒粉SEM扫描电镜图和造粒粉XRD图，图7、8为本实施例制备的氮化铝填料粉SEM扫描电镜图和氮化铝填料粉XRD图，本实施例制备的氮化铝填料粉性能测试结果见下表1。

[0035] 从图5~图8和表1可以看出，本实施例制备得到的氮化铝粉体颗粒分布良好，物相组成为AlN和Y₂O₃，物相单一；所获得的氮化铝填料粉球形度高，物相组成为AlN、AlYO₃、Al₅Y₃O₁₂，氮化铝含量为95.69wt%，氧含量为1.54wt%，振实密度为2.038g/cm³。

[0036] 实施例三

重复实施例一中的所有步骤，唯一不同之处是在步骤一中，将添加150g镁粉改为添加75g镁粉和75g锌粉的混合物。

[0037] 图9、10为本实施例制备的氮化铝造粒粉SEM扫描电镜图和造粒粉XRD图，图11、12为本实施例制备的氮化铝填料粉SEM扫描电镜图和氮化铝填料粉XRD图，本实施例制备的氮化铝填料粉性能测试结果见下表1。

[0038] 从图9~图12和表1可以看出，本实施例制备得到的氮化铝粉体颗粒分布良好，物相组成为AlN和Y₂O₃，物相单一；所获得的氮化铝填料粉球形度高，物相组成为AlN和AlYO₃，氮化铝含量为95.85wt%，氧含量为1.28wt%，振实密度为2.110g/cm³。

[0039] 对比例一

重复实施例一中的所有步骤，唯一不同之处是在步骤一中，不添加任何金属粉。

[0040] 结合表1，对比实施例一的结果可知，因为未添加金属粉，此时得到的填料粉中氮化铝含量急剧降低，为83.35wt%，氧含量大幅升高，为7.64wt%，振实密度降低至1.890g/cm³。这是因为添加金属粉后，其在自蔓延反应中会优先与氧结合，起到除氧的作用，且金属粉的高温蒸气压比铝大，其高温挥发物会冲破铝粉熔融产生的团聚体，促进铝粉反应完全，提高产物中氮化铝的纯度和填料粉产物振实密度。

[0041] 表1 制备氮化铝填料粉测试结果汇总表

案例	AlN 含量 (wt%)	氧含量 (wt%)	球形度	D ₅₀ (um)	振实密度 (g/cm ³)
实施例一	95.88	1.33	>95%	83.4	2.073
实施例二	95.69	1.54	>95%	82.7	2.038
实施例三	95.85	1.28	>95%	84.6	2.110
对比例一	83.35	7.64	>95%	88.1	1.890

上表1为实施例一至实施例三、以及对比例一制备氮化铝填料粉测试结果汇总表，从表1中可以看出，本发明制备的氮化铝填料粉纯度高、球形度高、AlN物相含量高、粒径可调、振实密度优良。

[0042] 前述对本发明的具体示例性实施方案的描述是为了说明和例证的目的。这些描述并非想将本发明限定为所公开的精确形式，并且很显然，根据上述教导，可以进行很多改变和变化。对示例性实施例进行选择 and 描述的目的在于解释本发明的特定原理及其实际应用，从而使得本领域的技术人员能够实现并利用本发明的各种不同的示例性实施方案以及各种不同的选择和改变。本发明的范围意在由权利要求书及其等同形式所限定。

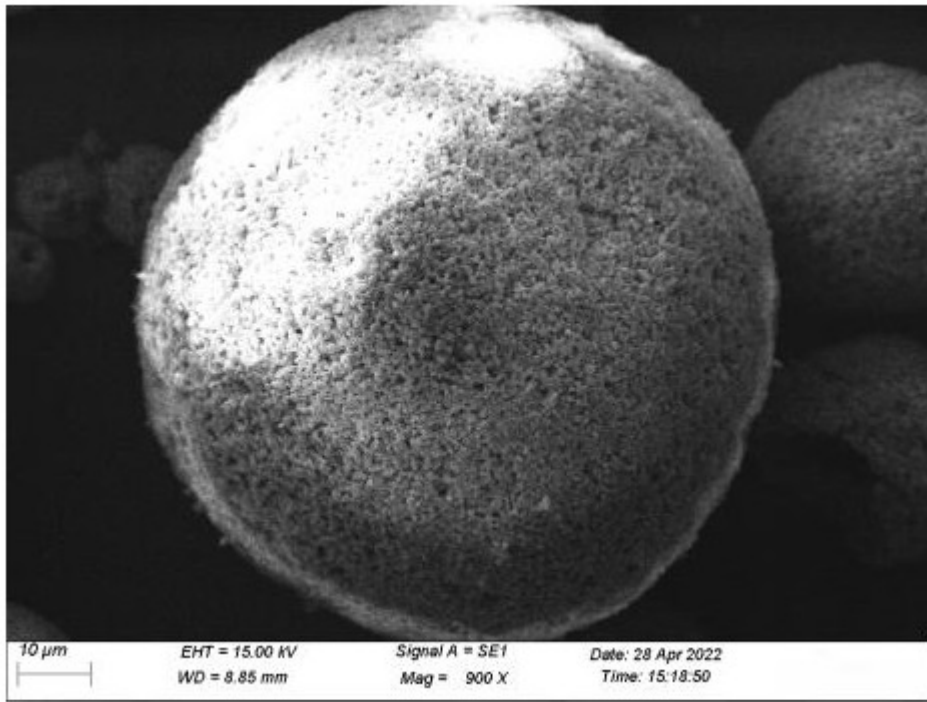


图1

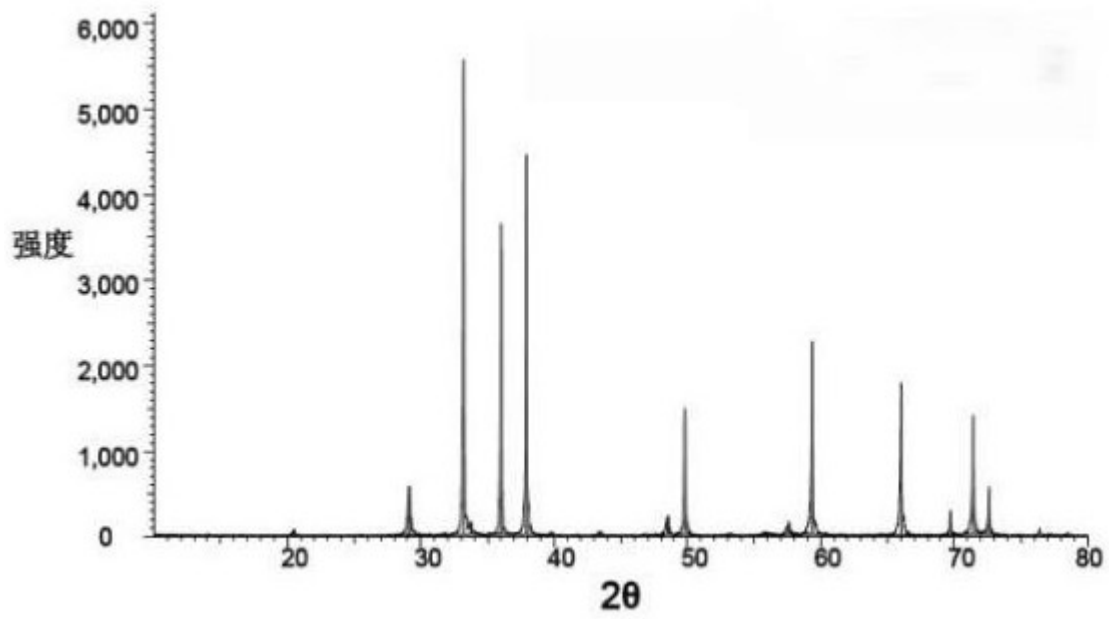


图2

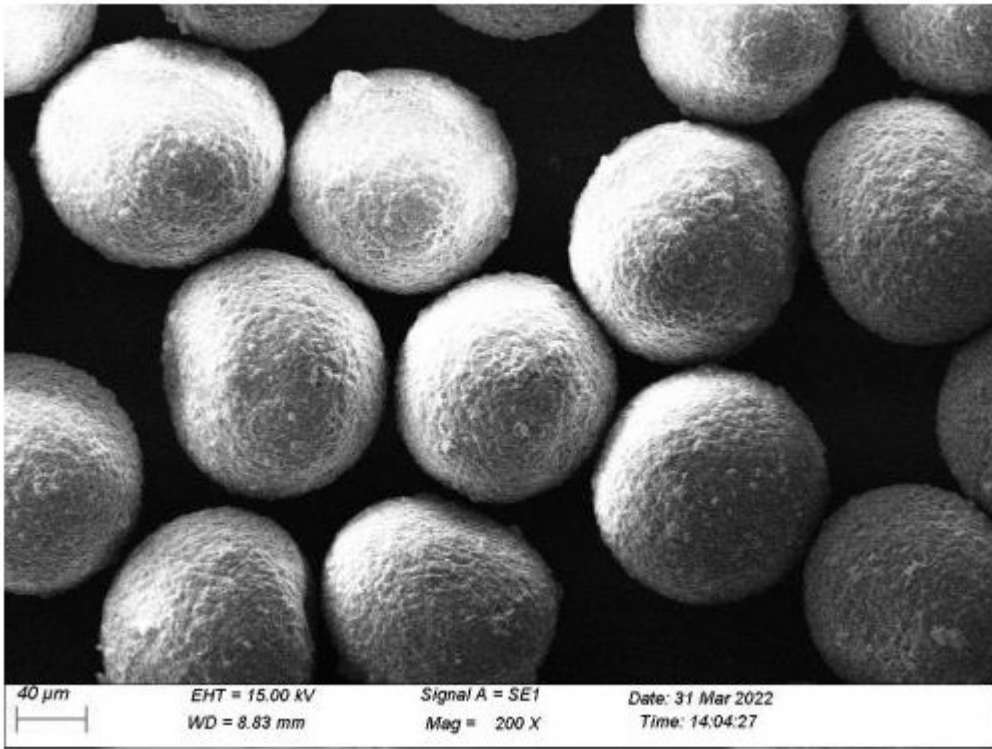


图3

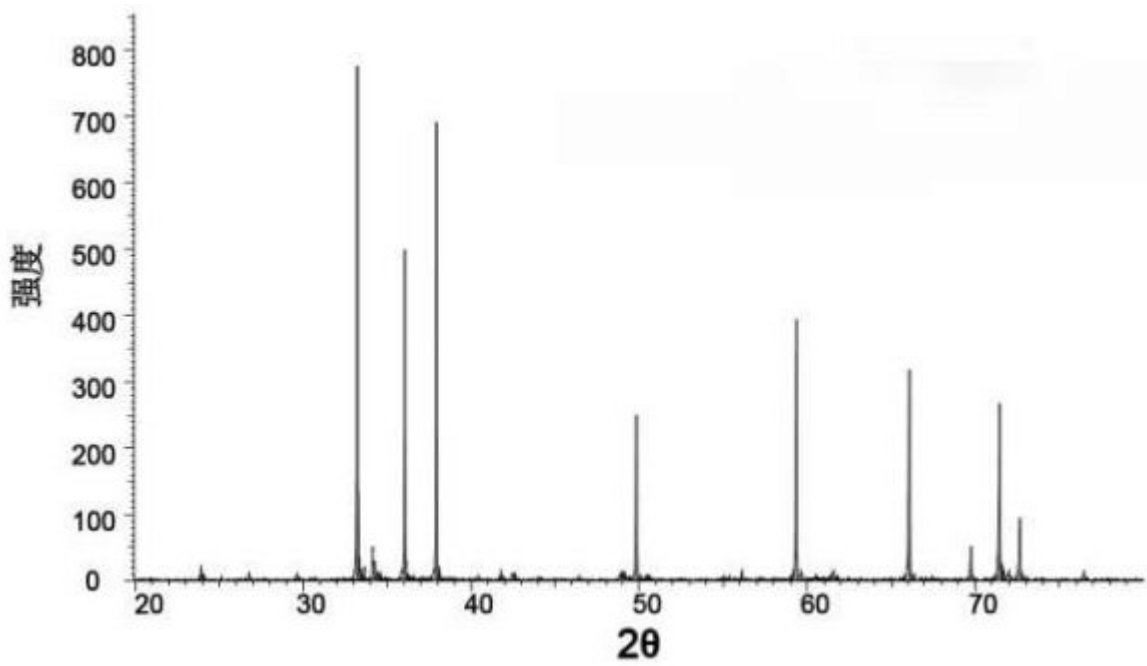


图4

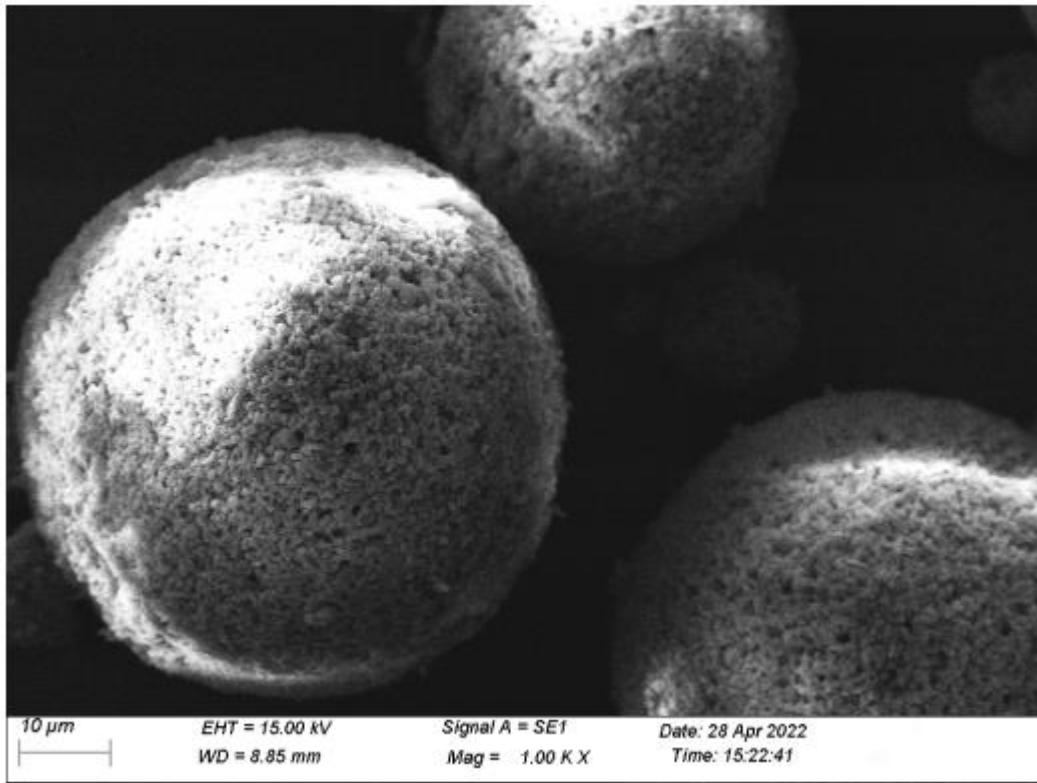


图5

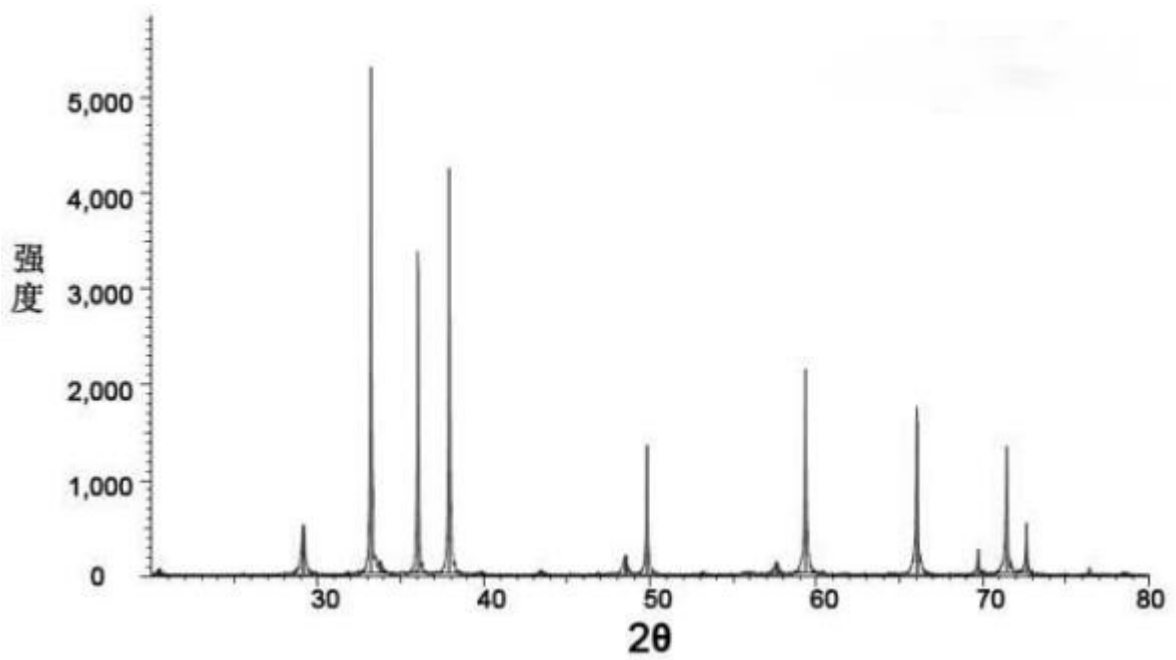


图6

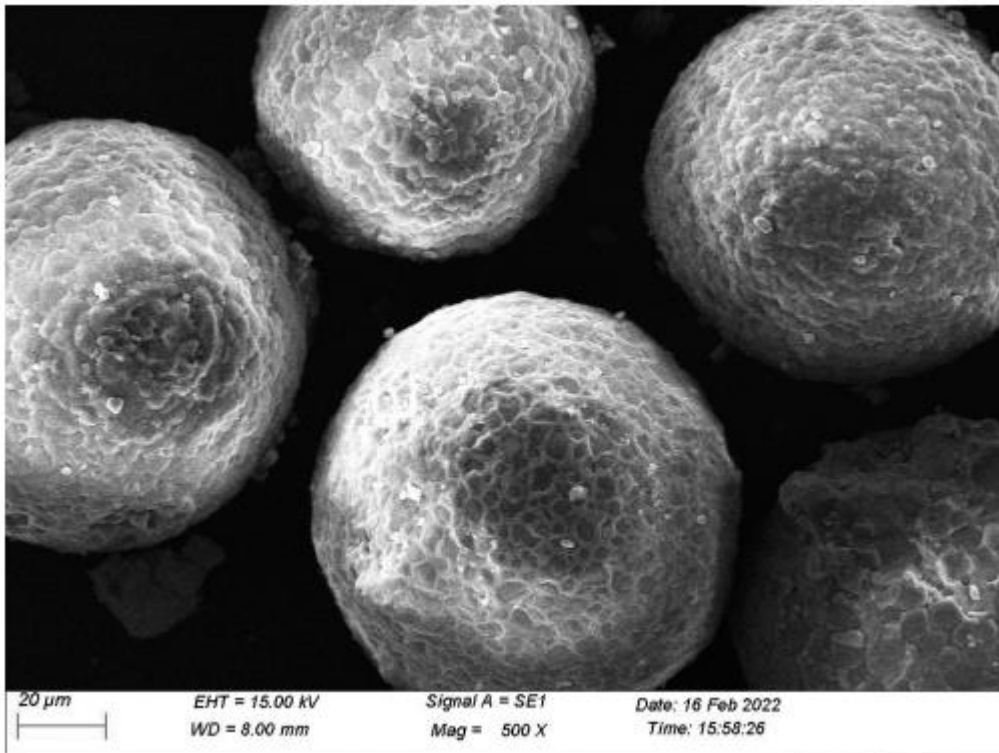


图7

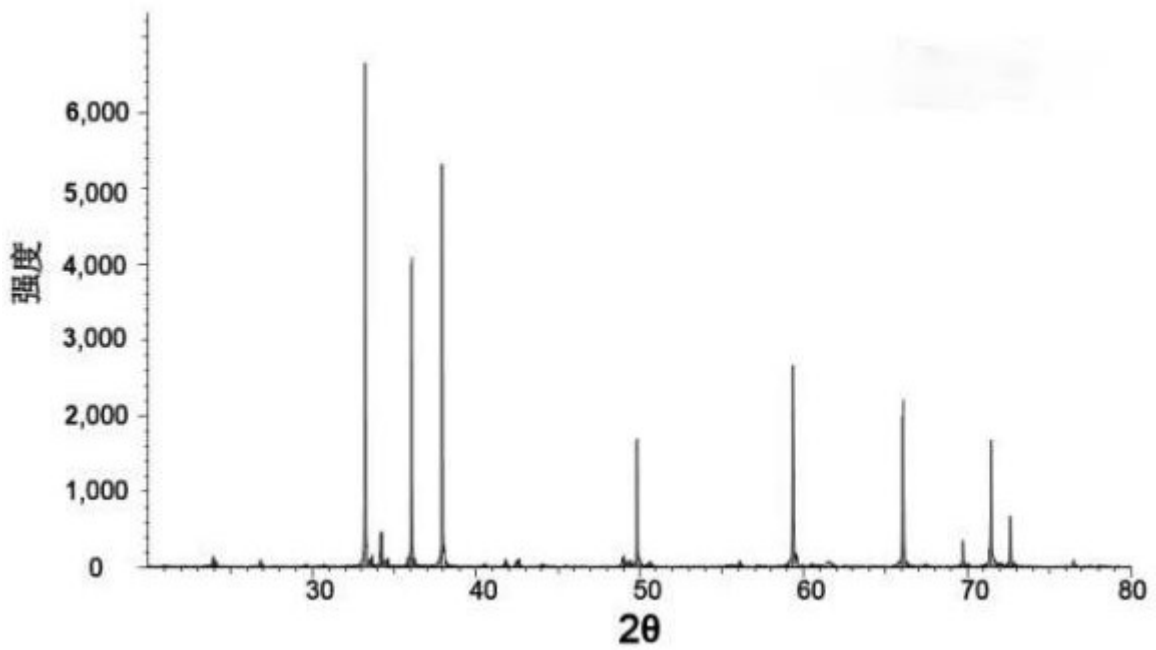


图8

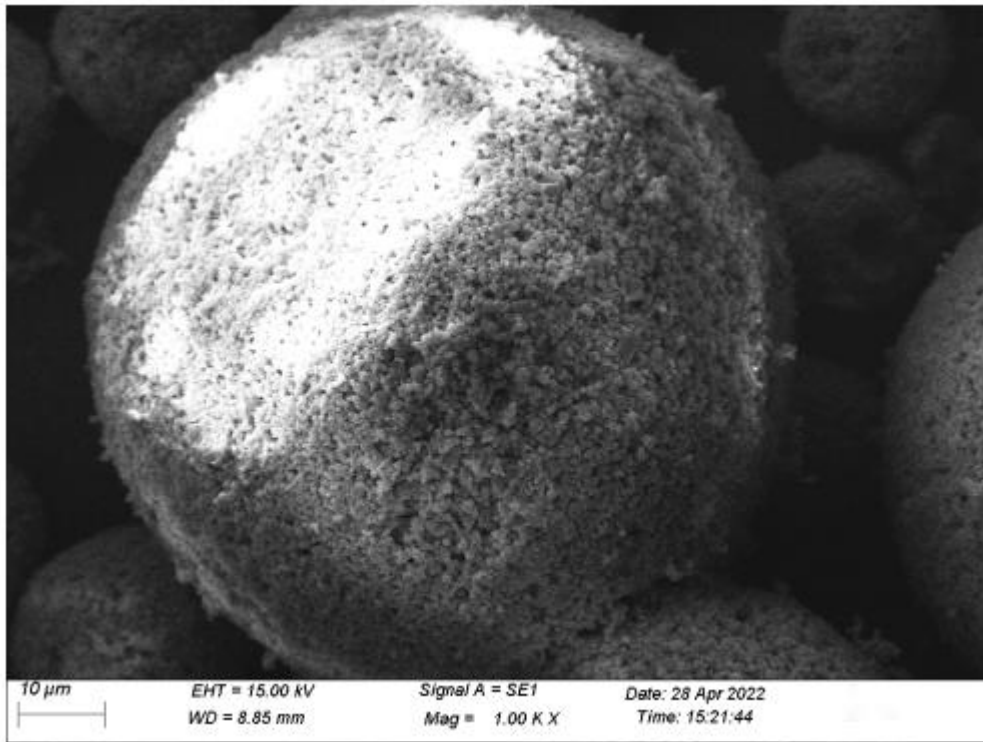


图9

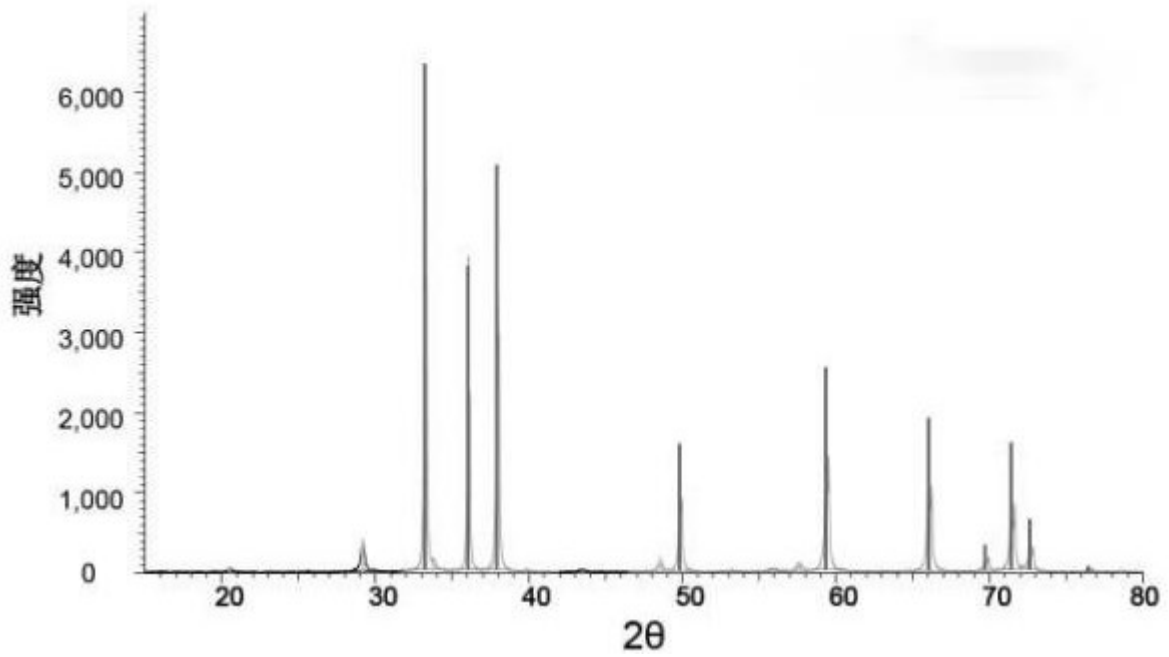


图10

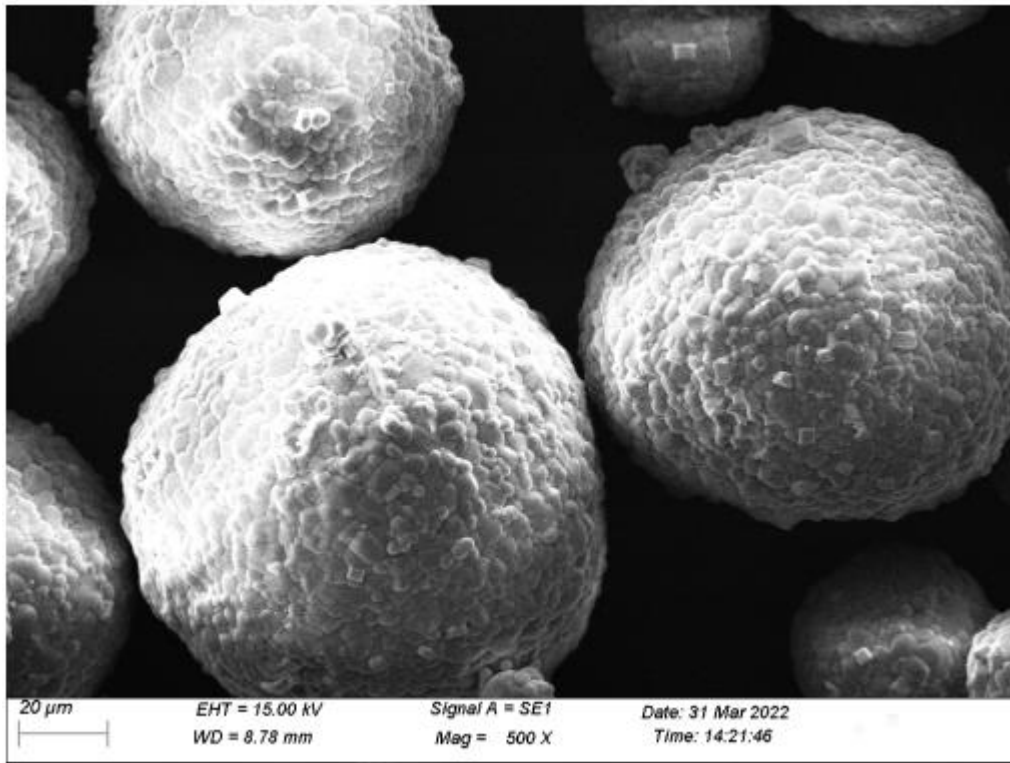


图11

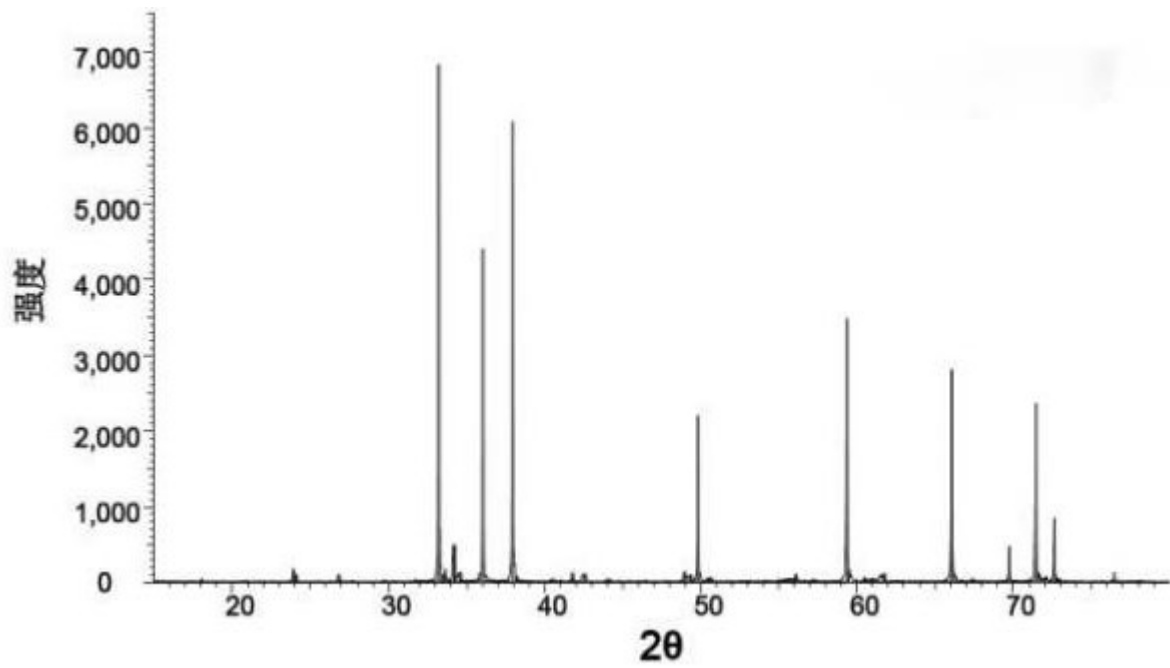


图12