

氧化铝粉粒度及粒度分布的工艺控制

徐 茂¹, 刘建良^{1,2}, 孙加林¹, 施 安¹, 胡 劲¹

(1. 昆明贵金属研究所, 云南 昆明 650000; 2. 昆明理工大学 材料与冶金工程学院, 云南 昆明 650093)

摘要: 采用一次煅烧工艺、二次煅烧工艺、脱水与转相分离工艺三种后处理方式制备了一批样品, 对样品的分析表明, 后处理方式对粒度及粒度分布存在较大的影响, 其影响主要由含水率、煅烧制度、粉碎工序在整个工艺流程中的位置三个因素决定; 且采用二次煅烧工艺和脱水转相分离工艺可以有效改善粉体的粒度分布, 后者的粒度分布 D_{25}/D_{75} 达到 0.57.

关键词: 氧化铝粉体; 粉体粒度; 粒度分布; 煅烧工艺

中图分类号: TF124 文献标识码: A 文章编号: 1007-855X(2005)04-0031-04

Technological Control over Particle Size and Its Distribution in Aluminum Oxide Powder

XU Mao¹, LU Jian-liang^{1,2}, SUN Jia-lin¹, SHI An¹, HU Jin¹

(1. Kunming Institute of Precious Metals, Kunming 650221, China; 2. Faculty of Materials and Metallurgical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Abstract Samples of aluminum powder are prepared through three different post-processing methods which are one-step calcining, two-step calcining and phase transformation by dehydration. It is shown through the analysis of the samples that the particle size and its distribution in aluminum powder are much influenced by post-processing methods. Both can be controlled by the ratio of containing water, calcining parameters and the order of grinding procedure in the whole processing. It is also made clear that two-step calcining and phase transformation by dehydration can effectively improve the particle size distributing. In phase transformation, D_{25}/D_{75} reaches 0.57.

Key words aluminum oxide powder; particle size; particle size distribution; calcining technological

0 引言

通常认为, 影响氧化铝产品粒度及粒度分布的最主要原因是前驱粉体的制备工艺^[1]. 例如, 有机醇盐水解法由于反应过程极为迅速而难以对生成氢氧化铝前驱体进行有效控制, 而在均相沉淀过程中, 由于溶液离子浓度的局部涨落将导致形成较宽的粒度分布. 对于上述原因造成的难以有效控制的性能缺陷, 如何通过后处理工艺加以解决是目前粉体材料研究的一个热点. 对此, 虽然已经取得了一些成果^[2-4], 但这些方法大多不适合于工业化生产. 因此, 本实验试图从改进后处理工艺入手, 寻找适合规模化生产的最佳后处理工艺, 以期最终改善氧化铝的粒度分布.

1 实验

1.1 原料

所采用的实验料为昆明贵金属研究所生产的原始氢氧化铝粉 1[#] (潮湿状态) 和低温干燥后再经流化床粉碎处理的氢氧化铝粉 2[#]、3[#]、4[#], 它们各自的粒度及粒度分布见表 1.

收稿日期: 2004-09-27.

第一作者简介: 刘建良 (1971.2~), 男, 在读博士研究生. 主要研究方向: 粉体材料. E-mail: lj@jpm.com

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

1.2 实验方法

实验主要从氢氧化铝粉的后处理工艺着手,通过调整煅烧制度,改变粉碎工艺在整个工艺流程中的顺序来解决氧化铝粉体粒度及粒度分布存在的问题。

实验采用 135 000 mm × 250 mm × 200mm隧道窑进行热处理,升温速率为 5 °C/min(升温曲线如图 1所示);采用广东珠海欧美克仪器有限公司生产的 LS-POP()型激光粒度仪对样品进行粒度分析.实验方案详见表 2

2 实验结果及数据分析

按表 2的实验方案进行实验,将得到的实验样品进行粒度分析,结果见表 3

2.1 粒度控制

由以上实验数据可知,采用工艺 1和工艺 2制取样品的粒度与初始原料无关,但工艺 2样品 D_{50} 与中温预处理后再经气流磨粉碎的原料粒度 D_{50} 有直接关系(在这里 D_{50} 为 6.65 μm).对于工艺 3而言,样品粒度与原料 D_{50} 的关系更为紧密.这种联系表现在

样品粒度在 D_{50}' 或 D_{50}'' 的基础上有所长大,这一结果与热力学动力学原理是相符的.然而,两种工艺样品粒度的长大程度有明显差别. XRD分析表明,工艺 2样品在 700 °C处理后为 γ -Al₂O₃,它是氧化铝的一种过渡相态,在相同的热处理条件下,它可以直接发生 γ -到 α -的相变,也就是说它较氢氧化铝更早的完成相变.所以,在相同的保温时间里,工艺 2的样品最可能发生团聚或晶粒的长大.另外,工艺 3几组样品的粒度长大情况有一明显趋势,即随着原料粒度的增大,样品的粒度增长有所减少,对此用热力学原理也不难解释.

根据以上分析可以肯定,采用工艺 2和工艺 3通过控制 D_{50}' 或 D_{50}'' 在适当的煅烧制度下可以实现对产品粒度的有效控制.

2.2 粒度分布控制

通常,粉体的粒度分布由 D_{25}/D_{75} 来表征,比值越大说明粉体分布越窄,使用性能也越好.由表 3的数据可以清楚看到,工艺 1所得到的样品粒度分布较差, D_{25}/D_{75} 在 0.4以下(如图 2b所示);而采用工艺 2和工艺 3所得到的样品的粒度分布明显优化, D_{25}/D_{75} 均高于 0.5(如图 2d f h所示).产生这种优化作用的机理对于 2 3两种工艺都是相同的,即原料经预处理后完全脱除了自由水和大部分的结晶水,这有效的消除或减弱了毛细管吸附作用、氢键作用、晶桥作用这些可能引起粉体颗粒发生团聚的不利因素,使粉体在煅烧过程中不发生或

表 1 原料的粒度及粒度分布

Tab 1 The particle size and particle size distributing of material

原料	1#	2#	3#	4#
原料含水率 /%	30~40 含部分结晶水			
原料 $D_{50}'/\mu\text{m}$	12.98	3.22	5.54	7.04
原料 D_{25}'/D_{75}'	0.34	0.76	0.47	0.42

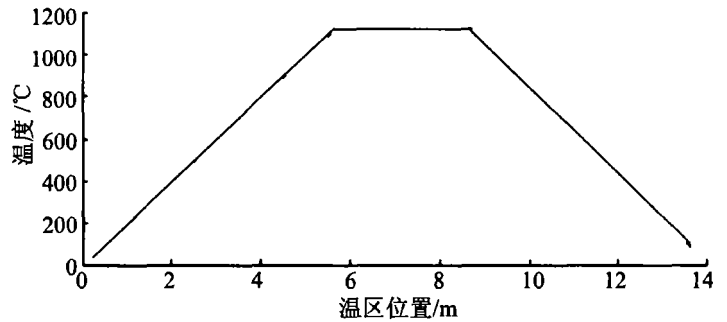


图1 隧道窑升温曲线

Fig.1 The temperature curve of the tunnel-furnace

表 2 工艺研究实验方案

Tab 2 The experimental scheme

编号	处理工艺	装料方式	煅烧制度	后处理
1#-1-1	一次煅烧——工艺 1	压块	1200 °C 保温 3~5 h	机械粉碎
1#-1-2				
1#-2	二次煅烧——工艺 2	压块	700 °C 保温 3~5 h 1200 °C 保温 3~5 h	机械粉碎
2#-3-1	脱水与转相分离——工艺 3	压块	1200 °C 保温 3~5 h	机械粉碎
2#-3-2				
3#-3	脱水与转相分离——工艺 3	散装	1200 °C 保温 3~5 h	无需处理
4#-3				

表 3 粒度分析结果

Tab 3 Result of the particle size analysis

样品编号	$D_{50}'/\mu\text{m}$	原料 D_{25}'/D_{75}'	$D_{50}/\mu\text{m}$	D_{25}/D_{75}
1#-1-1	12.98	0.34	4.15	0.36
1#-1-2			7.50	0.40
1#-2			7.76	0.50
2#-3-1	3.22	0.76	3.73	0.63
2#-3-2			3.78	0.61
3#-3	5.54	0.47	5.95	0.57
4#-3	7.04	0.42	7.31	0.52

少发生团聚. 而且, $2^{\#}-3-2$ $3^{\#}-3$ $4^{\#}-3$ 三个实验样品均无需进行粉碎处理, 这主要有两方面的原因: 一是原料以自然堆积状态装入坩埚, 与成型料相比, 粉体粒子间的距离加大, 进一步消除了团聚; 其二可能是残留的部分结晶水在煅烧过程中形成水蒸气, 气相的出现使得粉体粒子保留了原有的高度分散性, 这一点可以用来解释为什么工艺 2 经高温煅烧后仍发生严重的团聚现象.

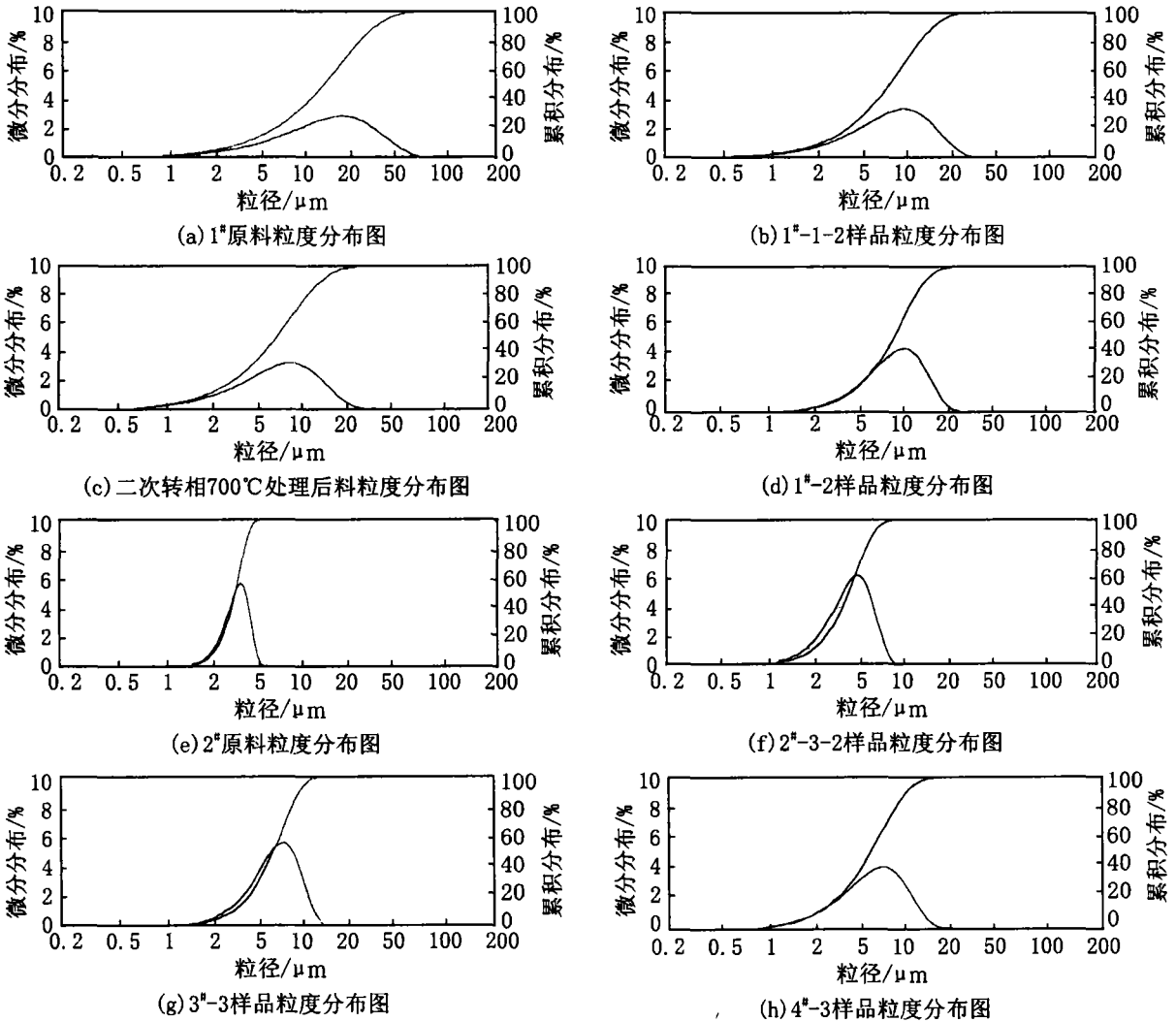


图2 粒度分布图
Fig.2 Particle size distributing of the samples

同时, 由表 3 还可以看出, 工艺 3 处理的几个样品的粒度分布也存在一定的差距, 原料 D_{50}' 在 $3 \sim 4 \mu\text{m}$ 的样品粒度分布最好, 其粒度分布图的微分布曲线峰值处变得较尖锐, 如图 2f 随着 D_{50}' 的增大, 煅烧后样品的粒度分布有明显变宽的趋势, 这可由图 2f g h 对比看出.

另外, 分析还发现 $2^{\#}-3-2$ 实验与 $3^{\#}-3$ $4^{\#}-3$ 三个实验在粒度分布变化的趋势上完全相反: $2^{\#}-3-2$ 原料 D_{25}'/D_{75}' 为 0.76 样品 D_{25}/D_{75} 为 0.61, 煅烧前后粒度分布变差; $3^{\#}-3$ $4^{\#}-3$ D_{25}'/D_{75}' 分别为 0.47/0.42, 对应样品 D_{25}/D_{75} 为 0.57/0.52, 煅烧前后粒度分布有所改善. 下面表 4 列出了这三组实验实验前后粉体粒度分布细粉端和粗粉端的信息:

表 4 粒径分布

Tab 4 The particle size distributing

编号	$2^{\#}-3-2$		$3^{\#}-3$		$4^{\#}-3$	
	原料	样品	原料	样品	原料	样品
1.08	0.13	1.34	2.89	0.55	2.08	0.73
2.12	6.04	10.58	11.19	3.64	6.89	3.56
2.96	\	\	\	9.17	12.33	7.77
8.14	100	99.95	85.58	81.43	56.21	59.19
11.41	100	100	97.96	98.73	78.19	86.45
15.98	100	100	99.96	100	93.94	98.83

由表4的数据可以看出,用工艺3处理的三批原料的粒度变化在粗颗粒一端较小,在细颗粒一端却产生两种完全相反的变化: $\overset{\#}{2}$ -3-2样品的细粉量在 $1.08\ \mu\text{m}$ 处是原料的10倍,这是造成样品粒度分布较原料差的最主要原因;相反, $\overset{\#}{3}$ -3样品的细粉量较原料有较大减少,在 $1.08\ \mu\text{m}$ 处仅为原来的 $1/5$ 这也是煅烧后样品粒度分布改善的主要原因, $\overset{\#}{4}$ -3的情况与此相似.出现上述现象的原因是由于 $\overset{\#}{2}$ -3-2实验所用原料本身较细,其发生相变时有较多的细颗粒具备形成晶核的条件而出多次形核,在相对较低的保温温度和较短的保温时间内,晶粒的生长不可能完全消耗掉这些晶核,这必然导致样品分布变差.相反,对 $\overset{\#}{3}$ -3 $\overset{\#}{4}$ -3而言,原料粒度相对较粗,相变发生时只有粒度极小的细粉能成核,这些晶核在同样的保温温度和保温时间内由于晶体的长大而大量消耗,从而使样品中的细粉量较原料有很大的减少.由此可见,工艺3对粗粉粒度分布的改善作用较细粉更为有效.

3 结论

后处理过程中影响氧化铝粒度及粒度分布的主要因素是前驱体的含水率、煅烧制度(包括升温速率、保温温度及时间等),以及粉碎工序在整个工艺流程中的顺序.实验对比了一次煅烧工艺、二次煅烧工艺、脱水与转相分离工艺三种后处理方式,并从中选出控制产品氧化铝粒度及粒度分布的最佳工艺是脱水与转相分离工艺.该工艺的具体操作是 $200\ ^\circ\text{C}$ 脱水,之后将物料粉碎至一定粒度(较产品粒度稍高),然后散装装入坩埚以 $5\ ^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率迅速升温至 $1200\ ^\circ\text{C}$ 并保温 $3\sim 5\ \text{h}$ 用此方法制备的氧化铝煅烧后无需粉碎,可直接混料包装,其粒度分布较一次煅烧工艺有较大提高, D_{25}/D_{75} 可达 0.57 .

参考文献:

- [1] 施剑林,高建华,林祖.单一尺寸球形氢氧化铝颗粒的形成及其机理[J].硅酸盐学报,1991,19(5):409~415.
- [2] 刘志强,李小斌,彭志宏,等.湿化学法制备超细粉未过程中的团聚机理及消除方法[J].化学通报网络版,1999,(7):15.
- [3] 张洁尧,祝丽华,何国新,等.无机铝盐 Sol-gel法制备超细氧化铝粉末[J].中国陶瓷,1996,32(4):10~13.
- [4] 英宏,赵志江,李继光,等.纳米 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 煅烧制备 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 纳米粉[J].东北大学学报(自然科学版),2000,21(1):90~92.

(上接第30页)

参考文献:

- [1] 陈敬超,孙加林,张昆华,等.氧化镉材料的欧盟限制政策与其它银金属氧化物电接触材料的发展[J].电工材料,2002,4:41.
- [2] Deutsche Forschungsgemeinschaft MAK- und BAT- Werte- Liste 2001[C], Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2001: 112.
- [3] Bundesanstalt für Umwelt, Wald und Landschaft[J]. Selbstkontrolle in der Elektronikbranche. Bern July 1995: 34.
- [4] Commission of the European Union. Vorschlag für eine Richtlinie des europäischen Parlaments und des Rates zur Beschränkung der Verwendung bestimmter gefährlicher Stoffe in elektrischen und elektronischen Geräten [2000/0158(COD) and 2000/0159(COD)] [C], Brüssel June 2000: 52.
- [5] 堵永国,白书欣,张家春,等.一种全新 AgSnO_2 触点材料的设计与制备[J].电工合金,2000,1:15.
- [6] 刘军.银金属氧化物电触头材料的发展及应用[J].江苏电器,2000,(1):29~32.
- [7] 张国庆,邓德国,祁更新,等. Ag-SnO_2 复合材料变形断裂分析[J].贵金属,1999,20(4):1.
- [8] 刘想梅,郑冀,李松林,等.纳米 $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ 银基触头材料的制备与性能[J].电工合金,2003,(1):12.
- [9] Chen Jingchao, Sun Jialin, Zhang Kunhua et al. Silver-Tin Oxide Electrical Contact Materials Fabricated By Reactive Synthesis. 21st International Conference on Electrical Contacts[C]. 9-12 September 2002, Zurich, Switzerland: 447.
- [10] 陈敬超,孙加林,杜焰,等.反应合成银氧化锡电接触材料抗熔蚀性研究[J].理化检验—物理分册,2003,39(8):387.
- [11] 黄锡文.电触头材料的导电性探讨[J].电工合金,1998,(3):26.
- [12] 堵永国,白书欣,等.二氧化锡颗粒增强银基复合材料的电阻率[J].功能材料,1994,25(2):150.