

文章编号: 1004-0609(2004)12-2009-07

含钛高炉渣合成(Ca, Mg) α' -Sialon-AlN-TiN 粉末^①

姜 涛^{1, 2}, 薛向欣¹

(1. 东北大学 材料与冶金学院, 沈阳 110004; 2. 辽宁科技学院 冶金工程系, 本溪 117022)

摘 要: 在热力学分析的基础上, 以含钛高炉渣为主要原料, 采用碳热还原氮化法合成了(Ca, Mg) α' -Sialon-AlN-TiN 粉。确定了合成过程的最佳工艺参数: 反应温度 1 480 ℃, 保温 10 h, 配碳量为理论值的 1.5 倍, 氮气流量 400 mL/min。采用 X 射线衍射仪和扫描电镜研究了合成产物的相组成和显微结构。结果表明: 产物中除有主要物相 α' -Sialon、AlN 和 TiN 外, 还有少量 β -SiC, 15R 和 β -CaSiO₃ 等杂质相。其中, (Ca, Mg) α' -Sialon 多以片状而 AlN 多以球形或短柱状形式存在。EDS 分析结果表明, Ca²⁺、Mg²⁺ 都进入了 α' -Sialon 晶格中, 但 Ca²⁺ 的固溶量远高于 Mg²⁺。

关键词: 含钛高炉渣; 碳热还原氮化; (Ca, Mg) α' -Sialon-AlN-TiN

中图分类号: TF 09; TQ 174.58

文献标识码: A

Synthesis of (Ca, Mg) α' -Sialon-AlN-TiN powders from titanium-bearing blast furnace slag

JIANG Tao^{1, 2}, XUE Xiang-xin¹

(1. School of Materials and Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110004, China;

2. Metallurgy Engineering Department,

Liaoning Institute of Science and Technology, Benxi 117022, China)

Abstract: Based on thermodynamic analysis, (Ca, Mg) α' -Sialon-AlN-TiN composite powders were prepared by carbothermal reduction-nitridation from titanium-bearing blast furnace slag. The reaction process of synthesizing (Ca, Mg) α' -Sialon-AlN-TiN powders was confirmed and the optimum synthesizing process parameters were: reaction temperature 1 480 ℃, holding time 10 h, 1.5 times of theoretical consuming carbon mass, nitrogen gas flow of 400 mL/min. The phase composition and microstructure of sintered materials were investigated by X-ray diffraction and scanning electron microscope. The results show that the final products consist mainly of α' -Sialon, AlN and TiN. Small amounts of β -SiC, 15R and β -CaSiO₃ were also identified in the synthesized powder. (Ca, Mg) α' -Sialon presented flaky grains and AlN taken on globular or short columnar shape mainly. EDS analysis result reveals that the solubility of Ca²⁺ is much higher than that of Mg²⁺ in the α' -Sialon lattice.

Key words: titanium-bearing blast furnace slag; carbothermal reduction-nitridation; (Ca, Mg) α' -Sialon-AlN-TiN

攀钢含钛高炉渣(TiO₂ 质量分数为 22% ~ 26%)的综合利用长期以来一直是亟待解决的技术难题。20 世纪 60 年代以来, 我国许多学者对此进行了大量的探索和研究, 取得了一些进展, 在一定程度上扩大了含钛高炉渣综合利用的途径。但总的

说来还存在处理成本高、经济效益差、技术效果不明显、处理量有限和二次污染等问题, 难以实现工业化处理规模。高炉渣的主要成分 CaO、MgO、SiO₂ 和 Al₂O₃ 是合成(Ca, Mg) α' -Sialon 的原料。

① 基金项目: 国家高技术研究发展计划资助项目(2002AA334080)

收稿日期: 2004-05-25; 修订日期: 2004-09-26

作者简介: 姜 涛(1973-), 男, 讲师, 博士研究生。

通讯作者: 薛向欣, 教授, 博士生导师; 电话: 024-83687371; E-mail: xuexx@mail.neu.edu.cn

α' -Sialon 是 α - Si_3N_4 中 m 个 (Si—N) 键被 m 个 (Al—N) 键置换, n 个 (Si—N) 键被 n 个 (Al—O) 键置换后形成的固溶体, 由此造成的电价不平衡通过金属阳离子进入 α' -Sialon 晶胞中的两个填隙位置得以补偿, 其化学式可表示为

$$\text{M}_x^{v+} \text{Si}_{12-(m+n)} \text{Al}_{(m+n)} \text{O}_n \text{N}_{16-n}, x \leq 2$$

式中 M 为金属阳离子; v 为金属阳离子 M 的化合价; x 为金属阳离子 M 的固溶量, 且 $x = m/v$ 。常用于填隙的金属阳离子包括: Li^+ , Ca^{2+} , Y^{3+} , Mg^{2+} 以及一些稀土元素阳离子^[1, 2]。 α' -Sialon 通常为等轴晶粒, 具有很高的硬度, 并能保持到很高温度, 因而具有出色的耐磨性。此外, α' -Sialon 还具有优良的抗氧化性和抗热震性, 但其强度和韧性较差^[2, 3]。最近研究发现, 利用改变组份和工艺条件可制备出既含有等轴晶粒又有长柱状晶粒的 α' -Sialon 陶瓷, 其中长柱状晶粒对 α' -Sialon 有明显的自增韧作用, 很大程度上改善了 α' -Sialon 陶瓷的韧性。同时, 由于 α' -Sialon 晶胞中可以容纳一定数量的金属阳离子, 从而减少了晶界相数量, 起到净化晶界的作用^[4~6]。自 Lee 等^[7]首次通过碳热还原氮化法利用天然高岭土合成出 β' -Sialon 粉以来, 该方法获得了广泛应用^[8]。该方法既可采用纯 SiO_2 、 Al_2O_3 和填隙金属氧化物或碳酸盐为原料, 也可利用廉价的天然原料或工业废渣等为主要原料合成低成本、高质量的 α' -Sialon 粉。该粉末可作为后续合成 α' -Sialon 陶瓷的原料。由该方法合成 α' -Sialon 粉已有文献报道, 但多是采用纯原料制备^[9, 10], 而利用天然原料^[11]或工业废渣^[12]合成 α' -Sialon 粉却鲜有报道。迄今为止, 国内外还未见利用含钛高炉渣合成 (Ca, Mg) α' -Sialon-AlN-TiN 粉的报道。为此, 本

文作者从资源综合利用角度出发, 在热力学分析的基础上以攀钢含钛高炉渣作为主要原料, 采用碳热还原氮化法合成 (Ca, Mg) α' -Sialon-AlN-TiN 粉末, 并通过正交实验确定最佳工艺参数。

1 热力学分析

含钛高炉渣碳热还原氮化合成 (Ca, Mg) α' -Sialon-AlN-TiN 的过程主要涉及到 Si-C-O-N 、 Al-C-O-N 和 Ti-C-O-N 等体系。为确定合成材料所需的气氛和温度条件, 绘制了 Si-C-O-N 和 Al-C-O-N 两体系的叠加热力学参数状态图以及 Ti-C-O-N 体系热力学参数状态图。

1.1 Si-C-O-N 和 Al-C-O-N 系的叠加热力学参数状态图

表 1 列出了 Si-C-O-N 和 Al-C-O-N 体系部分可能反应的吉布斯自由能与温度的关系式。由表中数据可计算出当 $p(\text{N}_2) = 0.10 \text{ MPa}$ 时, 不同温度下氧分压与 Si-C-O-N 和 Al-C-O-N 体系叠加参数状态图中各相稳定性的关系, 如图 1 所示。由图可知, 当 $p(\text{O}_2)$ 低于 $10^{-18.84} \sim 10^{-20.06} \text{ Pa}$ 时, 在 T^{-1} 为 $5.78 \times 10^{-4} \sim 6.44 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$, 即 T 在 $1554 \sim 1730 \text{ K}$ 范围内 (如图中阴影所示), Si_3N_4 和 AlN 两相可平衡共存, 满足合成 α' -Sialon 的热力学条件。又由热力学计算可知, 在上述条件下, Ca-C-O-N 和 Mg-C-O-N 体系中稳定存在的相分别为 CaO , MgO 或 Mg_3N_2 。由于 CaO 和 MgO 中的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 可固溶进入 α' -Sialon 晶格, 因此可合成出 (Ca, Mg) α' -Sialon 材料。

表 1 Si-C-O-N 和 Al-C-O-N 体系吉布斯自由能与温度的关系

Table 1 Relationship between ΔG^0 and T for Si-C-O-N and Al-C-O-N systems

No.	Chemical reaction	$\Delta G^0 / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$
1	$\text{SiO}_2(\text{s}) + \text{C}(\text{s}) = \text{SiC}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g})$	$831\,710 - 165.72T$
2	$2\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}(\text{s}) + 3\text{O}_2(\text{g}) = 4\text{SiO}_2(\text{s}) + 2\text{N}_2(\text{g})$	$-2\,302\,440 + 431.52T$
3	$2\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}(\text{s}) + 4\text{C}(\text{s}) = 4\text{SiC}(\text{s}) + 2\text{N}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$	$1\,024\,400 - 231.36T$
4	$\text{Si}_3\text{N}_4(\text{s}) + 3\text{C}(\text{s}) = 3\text{SiC}(\text{s}) + 2\text{N}_2(\text{g})$	$504\,650 - 292.08T$
5	$4\text{Si}_3\text{N}_4(\text{s}) + 3\text{O}_2(\text{g}) = 6\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}(\text{s}) + 2\text{N}_2(\text{g})$	$-1\,054\,600 - 474.00T$
6	$\text{Si}_3\text{N}_4(\text{s}) + 3\text{O}_2(\text{g}) = 3\text{SiO}_2(\text{s}) + 2\text{N}_2(\text{g})$	$-1\,990\,480 + 205.08T$
7	$\text{Al}_4\text{C}_3(\text{s}) + 3\text{O}_2(\text{g}) = 2\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s}) + 3\text{C}(\text{s})$	$-3\,101\,412 + 558.00T$
8	$14\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}(\text{s}) + 6\text{O}_2(\text{g}) = 6\text{Al}_7\text{O}_9\text{N}(\text{s}) + 4\text{N}_2(\text{g})$	$-4\,166\,472 + 454.00T$
9	$4\text{Al}_7\text{O}_9\text{N}(\text{s}) + 21\text{C}(\text{s}) = 7\text{Al}_4\text{C}_3(\text{s}) + 18\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{N}_2(\text{g})$	$19\,612\,172 - 3\,629.00T$
10	$4\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}(\text{s}) + 9\text{C}(\text{s}) = 3\text{Al}_4\text{C}_3(\text{s}) + 6\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{N}_2(\text{g})$	$7\,214\,796 - 1\,426.00T$
11	$6\text{AlN}(\text{s}) + 3\text{O}_2(\text{g}) = 2\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s}) + 2\text{N}_2(\text{g})$	$-206\,472 + 176.00T$
12	$4\text{Al}_7\text{O}_9\text{N}(\text{s}) + 3\text{O}_2(\text{g}) = 14\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s}) + 2\text{N}_2(\text{g})$	$-2\,097\,712 + 276.00T$
13	$\text{Al}_4\text{C}_3(\text{s}) + 2\text{N}_2(\text{g}) = 4\text{AlN}(\text{s}) + 3\text{C}(\text{s})$	$-1\,028\,452 + 358.00T$

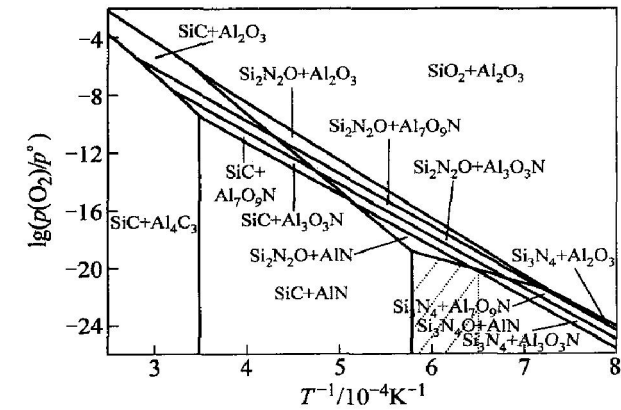
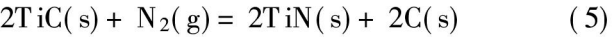
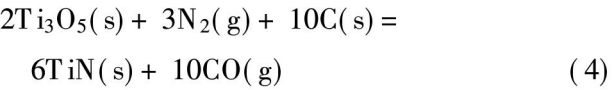
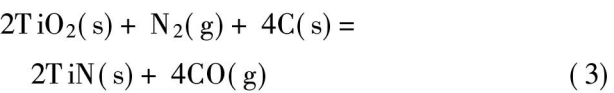
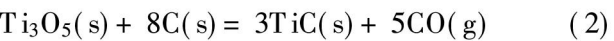
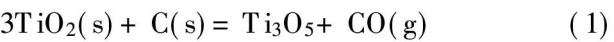


图 1 Si-C-O-N 和 Al-C-O-N 系叠加的热力学参数状态图

Fig. 1 Overlapped diagram of thermodynamic parameters for Si-C-O-N and Al-C-O-N systems

1.2 Ti-C-O-N 系的热力学参数状态图

由热力学分析可知, TiO₂ 碳热还原氮化过程中主要可能发生如下反应:



利用文献[13]的热力学数据, 计算得到当 $p(N_2) = 0.10\text{ MPa}$ 时 Ti-C-O-N 系的热力学参数状态图, 如图 2 所示。由图可知, 当 $T < 1\,877\text{ K}$ 时, 减小体系氧分压, 反应产物主要以 TiN 为主, 大于此温度, TiN 将转化为 TiC。在标准状态下, $T >$

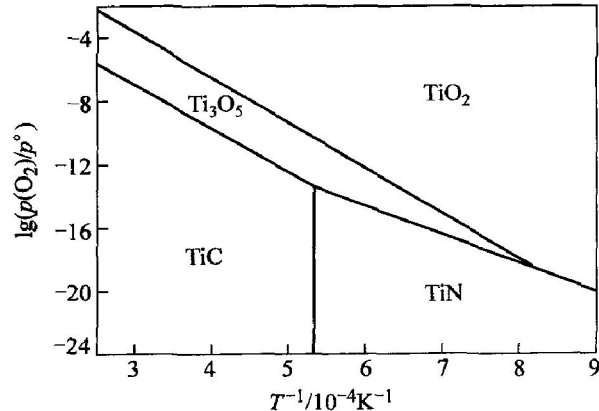


图 2 Ti-C-O-N 系的热力学参数状态图

Fig. 2 Diagram of thermodynamic parameters for Ti-C-O-N system

1 612 K 时, 反应(2)将开始进行, 虽然反应(5)将 TiC 转化为 TiN, 但由于工艺条件的控制不同, 体系中可能存在 TiC 与 TiN 固溶体, 即生成 Ti(N, C) 相。特别是在实际反应过程中, 气体产物分压将远低于标准状态, 且反应难以达到平衡状态, 因此在合成出 (Ca, Mg) α'-Sialon 材料的热力学条件下, TiO₂ 还原氮化产物将可能以 Ti(N, C) 形式存在。

2 实验

本研究选用 $m = 2n$ 的 (Ca, Mg) α'-Sialon 组份作为研究对象, 即组份位于 Si₃N₄ 和 Ca(Mg)O·3AlN 的连线上。此时 α'-Sialon 的化学式可简化为 (Ca, Mg)_xSi_{12-3x}Al_{3x}O_xN_{16-x}, 选取 $x = 1.8$, 即按组份 (Ca, Mg)_{1.8}Si_{6.6}Al_{5.4}O_{1.8}N_{14.2} 进行配料。实验所用主要原料为含钛高炉渣(攀枝花钢铁集团公司), 并用硅灰(内蒙古铁合金厂)和高铝矾土熟料(山西阳泉地区)调整成分, 原料主要成分见表 2。采用碳黑(抚顺石油公司)作还原剂, 其中固定碳质量分数为 95.44%。将上述原料按设计成分进行配料, 再将配制好的混合料置于聚氨酯球磨罐中, 以无水乙醇为介质湿混 24 h, 然后将料浆放入烘箱中于 60 °C 下烘干。待混合料充分干燥后再干混 4 h, 以确保混合料充分均匀。称取 1.5 g 坯料放入钢模中, 于 25 MPa 下单轴向机压成直径为 15 mm 的小圆坯。将素坯装入石墨坩埚中, 置于立式 MoSi₂ 电阻炉恒温带中, 由炉底连续通入高纯氮气(纯度 > 99.999%), 在常压下进行烧结。升温速度约 5 °C/min, 降温速度约 4 °C/min。为防止烧成试样中的 TiN 氧化, 将烧成后的试样于 580 °C 空气中保温 6 h,

表 2 实验原料的主要化学成分

Table 2 Compositions of experimental raw material powders (mass fraction, %)

Compound	Titanium-bearing BF slag	Silicon ash	Bauxite chalmette
SiO ₂	24.01	82.91	13.28
Al ₂ O ₃	13.49	0.41	79.30
CaO	27.19	0.74	0.35
MgO	7.47	2.92	0.04
K ₂ O			0.21
Na ₂ O			0.20
TiO ₂	23.16		3.07
Fe ₂ O ₃	2.64	1.13	2.97
Burning loss		8.29	
Total	97.49	96.40	99.42

以去除残余的游离碳。

本实验选取反应温度、恒温时间、氮气流量和配碳量 4 个因素的 3 个水平作为考察对象,得到材料合成的正交设计表 $L_9(3^4)$ (见表 3)。采用日本理学 D/MAX-RB 型 X 射线衍射仪进行物相分析,测试条件为 Cu 靶 K_{α} 辐射,工作电压 40 kV。采用日本岛津公司 SSX-550 型扫描电镜观察产物显微形貌,并结合相应的 EDS 进行微区成分分析。

表 3 材料合成的正交设计

Table 3 Orthogonal design of material synthesis

Lever	Temperature/ ℃	Holding time/h	N ₂ flow/ (mL·min ⁻¹)	Carbon mass*
1	1 380	6	100	1.5
2	1 430	10	400	2.0
3	1 480	14	800	2.5

* Carbon mass represents times of theoretical carbon mass.

3 结果与讨论

3.1 合成(Ca, Mg) α'-Sialon-AlN-TiN 粉末的最佳工艺参数选择

正交实验结果见表 4。表中 I、II、III 为某一因素水平的含量总和; k_1 , k_2 , k_3 为对应某一因素水平 N 含量总和的平均值; R 为极差。由表 4 可

知,影响产物氮化率的最主要因素是配碳量和氮气流量,其次是保温时间和反应温度。随着配碳量的增加,产物氮化率降低。氮气流量过大和过小都不利于产物氮化率的提高。四因素组合的最佳工艺参数为 $A_3B_2C_2D_1$,即配碳量为理论值的 1.5 倍,氮气流量为 400 mL/min,反应温度为 1 480 ℃,恒温 10 h。

3.2 合成样品的 XRD 和 SEM-EDS 表征分析

由 XRD 分析可知,所有试样最终产物主晶相均为(Ca, Mg) α'-Sialon、AlN 和少量 TiN,但 TiN 衍射峰的 d 值均向衍射角减小的方向偏移,这说明 C 可能固溶进入了 TiN 晶胞中形成了一定数量的 Ti(N, C) 固溶体,从而使 TiN 的晶胞有所膨胀,这与前面的热力学分析相一致。此外,产物中还有少量 β-SiC、15R 和 β-CaSiO₃(硅灰石)等杂质相(见表 5)。由 Si-C-O-N 系热力学分析可知,当反应温度大于 1 457 ℃时,产物中将会有 SiC 产生,但本研究中反应温度低于 1 457 ℃的试样中也存在少量的 β-SiC,其中试样 ZJ7 中 β-SiC 的含量较高,这说明在较低温度(1 380 ℃)下 SiC 也有可能生成。文献[14]表明,采用碳热还原氮化反应可在 1 500 ~ 1 550 ℃的条件下生成 α-Si₃N₄,而 SiC 则需在更高的温度下才能形成。但由于本体系中含有较多的

表 4 正交实验结果

Table 4 Results of orthogonal experiment

$L_9(3^4)$	Temperature (A)	Time (B)	N ₂ flow (C)	Carbon mass (D)	Nitrogen content (w / %)
ZJ1	1(1 380 ℃)	1(6 h)	3(800 mL)	2(2.0)	19.635 5
ZJ2	2(1 430 ℃)	1(6 h)	1(100 mL)	1(1.5)	17.898 2
ZJ3	3(1 480 ℃)	1(6 h)	2(400 mL)	3(2.5)	18.282 8
ZJ4	1(1 380 ℃)	2(10 h)	2(400 mL)	1(1.5)	23.632 2
ZJ5	2(1 430 ℃)	2(10 h)	3(800 mL)	3(2.5)	17.593 8
ZJ6	3(1 480 ℃)	2(10 h)	1(100 mL)	2(2.0)	19.153 5
ZJ7	1(1 380 ℃)	3(14 h)	1(100 mL)	3(2.5)	13.929 8
ZJ8	2(1 430 ℃)	3(14 h)	2(400 mL)	2(2.0)	22.686 0
ZJ9	3(1 480 ℃)	3(14 h)	3(800 mL)	1(1.5)	23.037 5
I	57.197 5	55.816 5	50.981 5	64.567 9	
II	58.178 0	60.379 5	64.601 0	61.475 0	
III	60.473 8	59.653 3	60.266 8	49.806 4	
k_1	19.065 8	18.605 5	16.993 8	21.522 6	
k_2	19.392 7	20.126 5	21.533 7	20.491 7	
k_3	20.157 9	19.884 4	20.088 9	16.602 1	
R	1.092 1	1.521 0	4.539 9	4.920 5	

表 5 试样产物中杂质相组成

Table 5 Compositions of impurity phases in products			
Sample No.	β-SiC	15R	β-CaSiO ₃
ZJ1	Medium		Weak
ZJ2	Medium		Strong
ZJ3	Weak	Weak	Strong
ZJ4	Weak	Medium	Medium
ZJ5	Weak	Weak	Medium
ZJ6	Strong		Strong
ZJ7	Medium strong		Strong
ZJ8	Weak	Weak	Medium
ZJ9			Weak

杂质元素(如 Fe、Ca 和 Mg 等), 这些杂质相的存在改变了体系的热力学活性, 进而改变了体系的相平衡, 使得体系在较低的温度下产生较多的液相, 从而导致在 1 380~ 1 480 ℃范围内产生了 SiC, 这与文献[14] 的结论相一致。试样 ZJ9 中未见有 β-SiC 出现, 这说明 SiC 可能是该反应的中间产物, 随着反应的进行而逐渐减少直至消失。Kokmeijer 等^[15]研究表明, Fe₂O₃ 对碳热还原氮化法合成 β-Sialon 的反应有明显的促进作用, 可大大缩短反应时间, 而本实验所用原料中一定量 Fe₂O₃ 的存在也将加速 α'-Sialon 合成反应的进行。

图 3 所示为试样 ZJ9 的 X 射线衍射谱。由图可见, 试样 ZJ9 产物中 (Ca, Mg) α'-Sialon 的相对含量约 70% 左右, 且不含 SiC 和 15R 相。产物中 AlN 的出现主要有两方面原因: 一方面是由于本研究所选择的 $x = 1.8$ 的 (Ca, Mg) α'-Sialon 组份处在 Si₃N₄-Ca_{1.5}Al₃N₄-4/3(Al₂O₃N) 平面上的 α'-Sialon、AlN 和液相三相共存区, 因此最终的产物中应含有较多的 AlN 相; 另一方面, 由于体系中的一部分 SiO₂ 在碳热还原过程中将以 SiO 气体的形式随氮气流排出, 因此必将导致体系中 Al₂O₃ 的过剩, 并在随后的还原氮化过程中转化为 AlN。由粉末衍射图谱测出 (Ca, Mg) α'-Sialon 的晶胞参数为: $a = 0.794\ 68\ \text{nm}$, $c = 0.576\ 15\ \text{nm}$ 。根据 $\text{Ca}\alpha'$ -Sialon 晶胞参数与固溶量的关系曲线^[6], 可算出实际进入 α'-Sialon 结构的 (Ca, Mg)²⁺ 为 $x = 1.3$, 约占实际加入量的 70% 左右, 这与文献[6] 的结论基本一致。此时, (Ca, Mg) α'-Sialon 的化学式可表示为 (Ca, Mg)_{1.3}Si_{3.1}Al_{3.9}O_{1.3}N_{4.7}。与文献[16] 中反应烧结合成的 $\text{Ca}\alpha'$ -Sialon 相比, 本文作者合成的 (Ca, Mg) α'-Sialon 有更大的固溶量, 引起的晶格膨胀

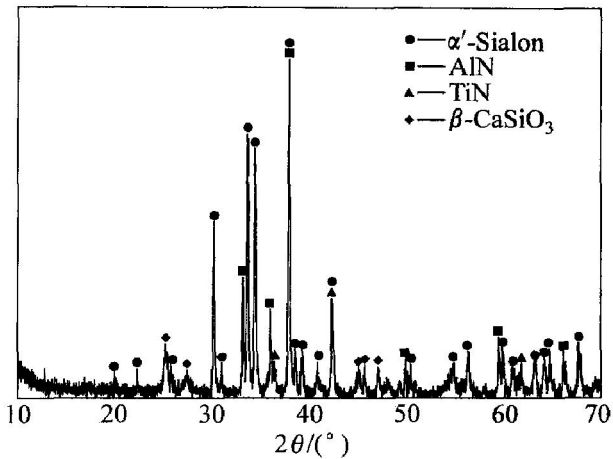


图 3 试样 ZJ9 的 X 射线衍射谱
Fig. 3 XRD pattern of
sintered sample ZJ9

也更大。
反应后试样 ZJ9 的显微形貌如图 4 所示。可见, 合成粉体的晶粒具有不规则的几何外形, 形状相似的晶粒形成各自的聚集体。其中 (Ca, Mg) α'-Sialon 晶粒多以片状形式存在, 且晶粒表面非常光滑, 粒度约 2 μm 左右, 这与常见的等轴或长柱状 α'-Sialon 晶粒有所不同。AlN 晶粒多呈球形或短柱状, 粒度约 0.5 μm 左右, 远小于 (Ca, Mg) α'-Sialon 晶粒。图中还可见少量细小的纳米级晶粒, 可能是由含钛渣中的 TiO₂ 原位还原氮化后形成的 TiN 晶粒。



图 4 含钛高炉渣合成的
(Ca, Mg) α'-Sialon-AlN-TiN 粉末的 SEM 照片
Fig. 4 SEM photograph of (Ca, Mg) α'-Sialon-
AlN-TiN powders synthesized from
titanium-bearing BF slag

图 5 (a) 和 5 (b) 所示分别为合成粉末中 (Ca, Mg) α'-Sialon 和 AlN 的 EDS 谱。结合 XRD 的结果, 进一步证实了合成粉末中确实含有

(Ca, Mg) α' -Sialon 和 AlN。由于 TiN 晶粒细小, 受 EDS 分析精度的限制而无法用 EDS 进一步证实。由图 5(a) 可见, 虽然 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 都可进入 α' -Sialon 的晶格, 但 Ca^{2+} 的固溶量远高于 Mg^{2+} 。由此可见, 对 (Ca+Mg) 复合掺杂的系统, Ca^{2+} 对形成 α' -Sialon 起主要作用。由图 5(b) 可见, AlN 的 EDS 图谱中有少量 Si 出现。Wood 等^[4] 认为这些 Si 可能来自于周围的 α' -Sialon 相或其他杂质相。

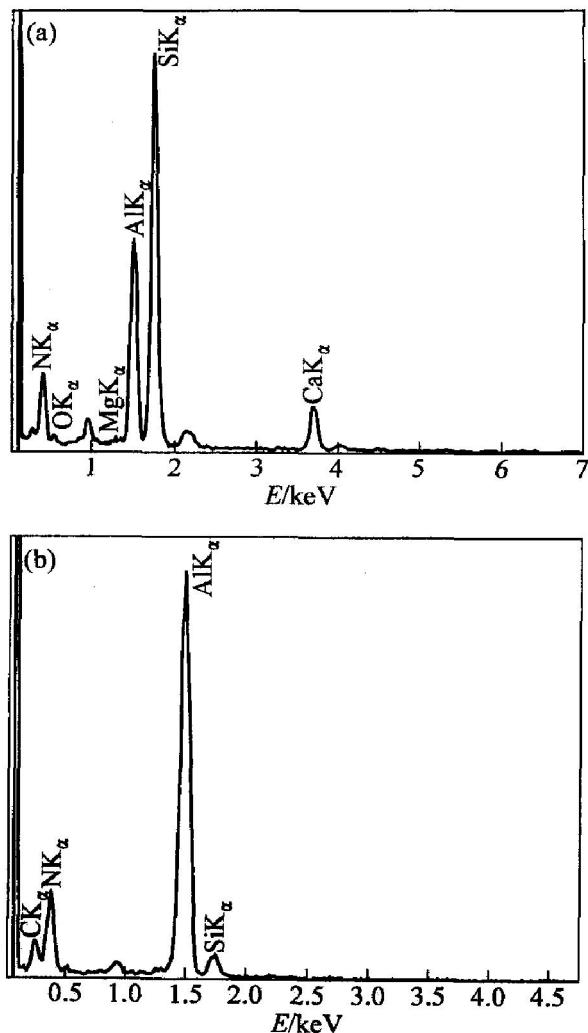


图 5 (Ca, Mg) α' -Sialon 和 AlN 相的 EDS 谱

Fig. 5 EDS spectra of (Ca, Mg) α' -Sialon(a) and AlN(b) phases

4 结论

1) 在热力学分析的基础上, 以含钛高炉渣为主要原料采用碳热还原氮化法合成了 (Ca, Mg) α' -Sialon-AlN-TiN 粉末, 验证了热力学分析的正确性。

2) 含钛高炉渣经碳热还原氮化合成 (Ca, Mg) α' -Sialon-AlN-TiN 粉末的最佳工艺参数为: 反应温度 1480 °C, 保温 10 h, 配碳量为理论值的 1.5 倍,

氮气流量 400 mL/min。此工艺条件下, 产物中 (Ca, Mg) α' -Sialon 的相对含量最高可达 70% 左右。

3) 对合成的粉末进行了相组成分析、显微形貌观察和能谱分析, 证实了产物中存在片状 (Ca, Mg) α' -Sialon、球状或短柱状 AlN 以及可能的纳米级 TiN。此外, 产物中还有少量 β -SiC、15R 和 β -CaSiO₃ 等杂质相。 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 都进入了 α' -Sialon 晶格中, 但 Ca^{2+} 的固溶量远高于 Mg^{2+} 。

REFERENCES

- [1] Hampshire S, Park H K, Thompson D P, et al. α' -Sialon ceramics[J]. Nature, 1978, 274: 880-882.
- [2] Ekström T, Nygren M. SiAlON ceramics[J]. J Am Ceram Soc, 1992, 75(2): 259-276.
- [3] Cao G Z, Metselaar M. α' -Sialon ceramics: a review[J]. Chem Mater, 1991, 3(2): 242-252.
- [4] Wood C A, Zhao H, Cheng Y B. Microstructural development of Ca α' -Sialon ceramics with elongated grains[J]. J Am Ceram Soc, 1999, 82(2): 421-428.
- [5] Chen I W, Rosenflanz A. A tough Sialon ceramic based on α -Si₃N₄ with a whisker-like microstructure[J]. Nature, 1997, 389: 701-704.
- [6] Wang P L, Zhang C, Sun W Y, et al. Characteristics of Ca α' -Sialon—phase formation, microstructure and mechanical properties[J]. J Eur Ceram Soc, 1999, 19: 553-560.
- [7] Lee J G, Cutler I B. Sinterable Sialon powder by reaction of clay with carbon and nitrogen[J]. J Am Ceram Soc Bull, 1979, 58(9): 869-871.
- [8] 杨建, 薛向欣, 刘欣, 等. 碳热还原氮化法合成 α' -Sialon 粉[J]. 中国有色金属学报, 2002, 12(2): 347-352.
- [9] YANG Jian, XUE Xiang-xin, LIU Xin, et al. Synthesis of α' -Sialon powder by carbothermal reduction-nitridation[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2002, 12(2): 347-352.
- [10] van Rutten J W T, Terpstra R A, van der Heijde J C T, et al. Carbothermal preparation and characterization of Ca α' -Sialon[J]. J Eur Ceram Soc, 1995, 15: 599-604.
- [11] Komeya K, Zhang C, Hotta M, et al. Hollow beads composed of nanosize Ca α' -Sialon grains[J]. J Am Ceram Soc, 2000, 83(4): 995-997.
- [12] Zhang C, Komeya K, Tatami J, et al. Synthesis of Mg α' -Sialon powders from talc and halloysite clay minerals[J]. J Eur Ceram Soc, 2000, 20: 1809-1814.
- [13] Kudyba Jansen A A, Hintzen H T, Metselaar R. Ca α' -

- β -Sialon ceramics synthesized from fly ash—Preparation, characterization and properties [J]. Mater Res Bull, 2001, 36: 1215 - 1230.
- [13] 梁英教, 车荫昌. 无机物热力学数据手册[M]. 沈阳: 东北大学出版社, 1993. 476.
- LIANG Ying-jiao, CHE Yin-chang. Thermodynamic Data Manual of Inorganic Matters [M]. Shengyang: Northeastern University Press, 1993. 476.
- [14] Qiu J Y, Tatami J, Zhang C, et al. Influence of starting material composition and carbon content on the preparation of Mg- α' -Sialon powders by carbothermal reduction-nitridation[J]. J Eur Ceram Soc, 2002, 22: 2989 - 2996.
- [15] Kokmeijer E, Scholte C, Blomer F, et al. The influence of process parameters and starting composition on the carbothermal production of Sialon[J]. J Mater Sci, 1990, 25: 1261 - 1267.
- [16] 李雅文, 王佩玲, 陈卫武, 等. Ca- α' -Sialon 成核的透射电子显微镜观察[J]. 科学通报, 2000, 45(16): 1714 - 1717.
- LI Ya-wen, WANG Pei-ling, CHEN Wei-wu. Ca- α' -Sialon nucleation observation by TEM[J]. Science Bulletin, 2000, 45(16): 1714 - 1717.
- (编辑 陈爱华)