

[文章编号] 1004- 0609(2002) 02- 0347- 06

碳热还原氮化法合成 O' -Sialon 粉^①

杨 建, 薛向欣, 刘 欣, 姜 涛, 王文忠

(东北大学 材料与冶金学院, 沈阳 110004)

[摘 要] 以纳米 SiO_2 , $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和碳黑为原料, 在 $1\,400\text{ }^\circ\text{C}$ N_2 气氛下采用碳热还原氮化法合成出 O' -Sialon 粉。绘出了 $1\,400\text{ }^\circ\text{C}$ 时体系的优势区域图, 用 XRD 分析法测定了产物相组成及相对含量, 用 TEM 观察了产物的形貌, 并用 EDX 分析法测定了产物中 O' -Sialon 的 Si 和 Al 摩尔比。在此基础上, 研究了保温时间和添加剂含量对合成过程的影响, 对合成过程机理进行了探讨。结果表明: 保温 7 h, 含 3% 添加剂的试样中 O' -Sialon 含量最高, 达 70% 左右, O' -Sialon 中 z 值基本达到 0.3。添加剂含量的增加有利于 Al_2O_3 向 O' -Sialon 中固溶。SiO 是碳热还原氮化过程的中间产物, SiO 的挥发导致体系较大的质量损失和 Al_2O_3 的残存。保温时间超过 8 h, 体系气氛的改变使 O' -Sialon 分解转化为 β -Sialon。

[关键词] O' -Sialon; 碳热还原氮化; 合成机理

[中图分类号] TQ 174. 58

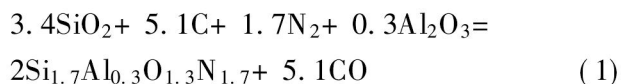
[文献标识码] A

O' -Sialon[$\text{Si}_{(2-z)}\text{Al}_z\text{O}_{(1+z)}\text{N}_{(2-z)}$] 是 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 与 Al_2O_3 的固溶体, 具有非常好的抗氧化能力和较低的热膨胀系数, 在各单相 Sialon 陶瓷中, 其抗氧化性能最佳^[1], 是一种很有前途的工程陶瓷材料。但由于 O' -Sialon 组成和结构上的原因, 采用反应烧结工艺至今尚未得到纯度很高的单相 O' -Sialon 陶瓷^[2, 3]。 O' -Sialon 的制备工艺中, 先合成高纯超细的 O' -Sialon 粉, 然后进行压制烧结是制备单相 O' -Sialon 陶瓷的另一条途径, 但目前国内外对合成 O' -Sialon 粉的研究很少。

作者以纳米 SiO_2 , $\text{Al}(\text{OH})_3$ 以及碳黑为原料, 采用碳热还原氮化法进行合成 O' -Sialon 粉的研究, 并对合成过程机理进行探讨。

1 实验

实验以纳米 SiO_2 (比表面积 $(380 \pm 30)\text{ m}^2/\text{g}$), 亚纳米级 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和碳黑为原料, SrCO_3 为添加剂, 按下式各组分的化学计量配料, 合成 O' -Sialon 粉 ($z = 0.3$):



采用 2% 和 3% 两种添加剂加入量。配料后以正己烷为介质湿混 4 h, 然后干燥。称取一定量坯料单轴

向压成 $d\,15\text{ mm}$ 的片状试样, 将试样放入石墨坩埚内, 置于 MoSi_2 电阻炉中, 通 N_2 气并控制气体流量, 以 $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速度升至 $1\,400\text{ }^\circ\text{C}$, 保温一定时间, 进行碳热还原氮化反应。实验过程中采用奥式气体分析器连续监测尾气中的 CO 体积百分数。产物在 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 空气中保温 6 h 去除残余的碳后, 用 X 射线衍射仪测定物相组成, 近似估计各相的相对含量。用 TEM 观察产物形貌, 结合 EDX 测定物相的元素组成。

2 热力学分析

本实验条件下, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和 SrCO_3 在升温过程中分别分解为 Al_2O_3 和 SrO 。 Al_2O_3 是 O' -Sialon 中的固溶相; SrO 量很少, 在合成过程中主要参与形成液相。为分析方便起见, 暂不考虑二者的影响, 则碳热还原氮化过程主要涉及 $\text{SiO}_2-\text{C}-\text{N}_2$ 体系, 该系统内含有 O_2 和中间产物 SiO , CO , CO_2 等气体, 反应产物可能有 Si_3N_4 , $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 和 SiC 。因体系中 CO_2 浓度很小, 故将其忽略, 对包含 Si_3N_4 , $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$, SiC , SiO_2 , C , SiO , N_2 , CO 和 O_2 9 个物种的体系进行热力学分析, 绘制体系的优势区域图。

表 1 给出了体系中主要化合物的标准生成吉布斯自由能。体系中有 4 种气体, 但由于在有碳存在

① [基金项目] 国家自然科学基金资助项目 (59874012); 教育部高等学校骨干教师计划基金资助项目 (教技司 [200065]); 辽宁省科学技术基金资助项目 (002009) [收稿日期] 2001- 08- 17; [修订日期] 2001- 11- 13 [作者简介] 杨 建 (1976-), 男, 博士研究生。

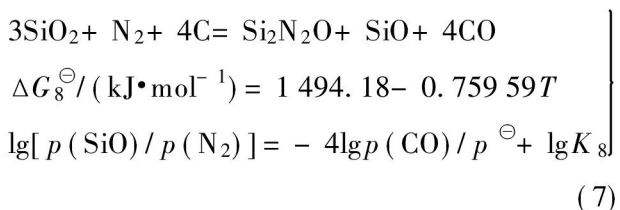
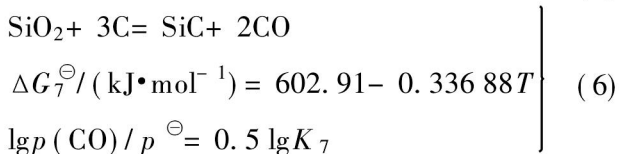
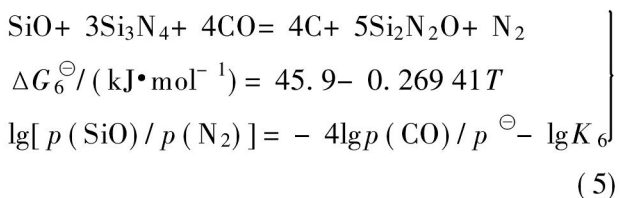
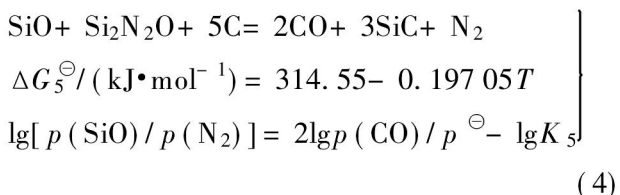
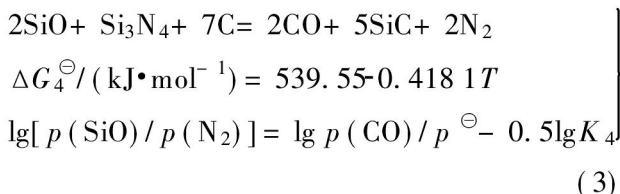
表 1 主要化合物的标准生成吉布斯自由能^[4, 5]Table 1 Standard free energies of formation of main compounds in system^[4, 5] (kJ/mol)

$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4(\text{s})$	$\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}(\text{s})$	$\beta\text{-SiC}(\text{s})$
$-925.2 + 0.450T$	$-658.3 + 0.131T$	$-73.050 + 0.00766T$
$\text{SiO}_2(\text{c, s})$	$\text{SiO}(\text{g})$	$\text{CO}(\text{g})$
$-904.76 + 0.173T$	$-104.2 - 0.08251T$	$-114.4 - 0.08577T$

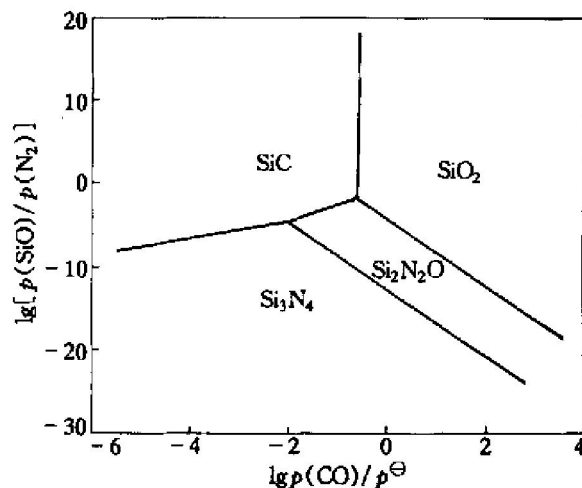
的情况下, 以下反应的平衡始终存在:



反应中 $p(\text{CO})$ 与 $p(\text{O}_2)$ 两个变量中只有一个独立的, 只需选择其一作为变量。若以 $\lg p(\text{SiO})/p^\ominus$, $\lg p(\text{N}_2)/p^\ominus$ 和 $\lg p(\text{CO})/p^\ominus$ 为坐标研究气体分压对各相稳定性的影响, 优势区域图将是三维的, 十分复杂, 本文中作者采用以 $\lg[p(\text{SiO})/p(\text{N}_2)]$ 与 $\lg p(\text{CO})/p^\ominus$ 的关系来分析, 将优势区域图简化为二维。该平衡体系中存在 5 个固/固/气三相平衡体系, 它们的平衡反应分别为:



1400 °C 时将式 (4), (5), (6), (7), (8) 以 $\lg[p(\text{SiO})/p(\text{N}_2)]$ 为纵坐标, $\lg p(\text{CO})/p^\ominus$ 为横坐标做图, 得到 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}/\text{SiC}/\text{SiO}_2$ 系的优势区域图, 如图 1 所示。

图 1 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}/\text{SiC}/\text{SiO}_2$ 系优势区域图 (1400 °C)Fig. 1 Predomination region diagram for $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}/\text{SiC}/\text{SiO}_2$ system at 1400 °C

由图 1 可见, $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 的优势区范围很窄, 在温度一定的情况下, $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 优势区的 $p(\text{SiO})/p(\text{N}_2)$ 和 $p(\text{CO})$ 高于 Si_3N_4 优势区的, 而低于 SiC 优势区的, 所以控制气氛在 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 的优势区内是合成单相 O' -Sialon, 避免 β -Sialon 或 SiC 出现的关键。

3 结果与讨论

3.1 保温时间的影响

3.1.1 保温时间对物相组成的影响

图 2 所示是添加剂含量为 3% 时各物相相对含量随保温时间的变化关系。由图 2 可见, 保温 0 h 的试样中含有大量的 SiO_2 和少量的硅酸铝 ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 + 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), 随保温时间的延长, SiO_2 迅速减少, 硅酸铝略有增加之后亦逐渐减少, 在保温 7 h 时两相均消失。保温 2 h 的试样中已开始出现 O' -Sialon 相, 但其中 Al_2O_3 的固溶度很低, 与 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 的接近, 随保温时间的延长, O' -Sialon 相含量逐渐增加, 同时固溶度也逐渐增大, 保温 7~8 h 时 O' -Sialon 相含量及 Al_2O_3 的固溶度均达到最大, 时间继续延长, O' -Sialon 相含量逐渐减少, 而 Al_2O_3 的固溶度基本不发生变化。保温 4 h 时, 试样中开始出现少量 β -Sialon, 直到保温至 8 h 时, β -Sialon 含量变化不大, 8 h 之后随 O' -Sialon 含量迅速降低, β -Sialon 含量急剧增加, 在 10 h 时已和 O' -Sialon 相的含量相当, 15 h 时, β -Sialon 已成为试样中的主晶相。保温时间延长时, β -Sialon 的 z 值变化不大, 一直保持在 $z = 3$ 左右。保温 2 h 之后, 试样中一直有 Al_2O_3 存在, 其含量变化幅度不大, 但却呈现出与 O' -Sialon 一致的变化趋势。

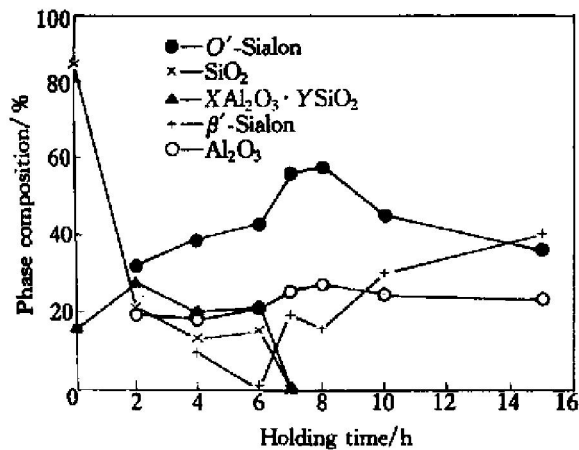


图 2 各物相相对含量随保温时间的变化

Fig. 2 Phase composition in relative content vs holding time
($X\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot Y\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 + 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)

保温 7 h 和 8 h 的试样中 O' -Sialon 含量最大, 达到 70% 左右, 是试样中的主晶相, 此外还有少量 β' -Sialon 和 Al_2O_3 。但比较二者的 XRD 图谱(如图 3 所示)发现, 保温 7 h 试样的杂峰更少, 故确定 7 h 为最佳的保温时间。这个时间远小于 Bolech 等^[6]和闫玉华等^[7]采用类似方法合成 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 粉所需的 15 ~ 24 h。这是由于本研究中采用了纳米级、高活性的 SiO_2 粉, 同时由于在硅酸铝中 AlO_4 四面体附近的 SiO_4 更易被还原成 $\text{SiO}^{[8]}$, 合成 O' -Sialon 粉引入的 Al_2O_3 促进了碳热还原反应的进行。图 4 是保温 7 h, 添加剂加入量为 3% 试样的 TEM 照片。可见, O' -Sialon 颗粒形状不规则, 粒度在 200 nm 左右。TEM+EDX 分析进一步表明, 保温 7 h 和 8 h,

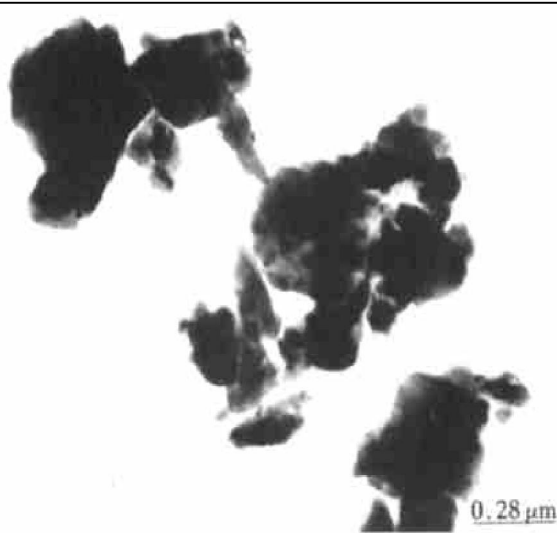


图 4 保温 7 h 的试样的 TEM 照片

Fig. 4 TEM photograph of sample with 3% additive synthesized at 1 400 °C for 7 h

添加剂为 3% 的试样中 O' -Sialon 的硅铝摩尔比接近 6, 说明 z 值基本达到 0.3。

采用不同保温时间的试样中始终未出现 SiC, 而据现有文献所提供的热力学数据, 在本实验条件下(1 400 °C, $p(\text{N}_2) = 0.1 \text{ MPa}$), Si_3N_4 与 SiC 之间的平衡应向 SiC 方向移动, 体系中应该有 SiC 出现。这一方面可能是由于实验时间不够长, 另一方面 Si_3N_4 热力学数据的准确性可能还需要推敲。

3. 1. 2 保温时间对质量损失的影响

图 5 所示是试样的质量损失率随保温时间的变化关系。根据反应(1)计算出合成过程试样的理论质量损失率为 37.9% 左右。而由图 5 可见, 在保温之前就有 16.5% 的质量损失率, 且随保温时间的延长, 质量损失率逐渐增大, 保温 2 h 时质量损失率已超过理论值, 在 O' -Sialon 含量最高的保温 7 h 和 8 h 的试样中质量损失率已达 60% 左右。许多学者在 $\text{SiO}_2 - \text{C} - \text{N}_2$ 体系中都注意到了这一现象, 目前已就此基本达成共识, 即这部分额外的质量损失主要是由于 1 300 °C 左右开始发生反应:



反应生成的 SiO 被流动的 N_2 携带出体系造成的; 同时 SiO 又是还原氮化反应的中间产物^[6, 9~12]。SiO 的挥发会导致体系中 $p(\text{SiO})$ 降低, 并使 SiO_2 大量损失而改变试样中 SiO_2 和 C 的摩尔比, 所以 SiO 的挥发是决定反应产物相组成的最重要因素之一。影响 SiO 损失的参数有: N_2 流速、反应温度和保温时间^[11]。在本实验中温度和 N_2 流速一定的情况下, SiO 损失即质量损失主要取决于保温时间,

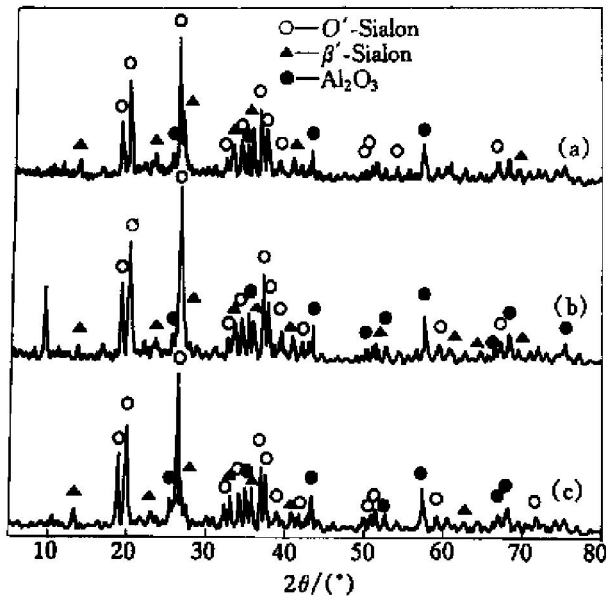


图 3 反应产物的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of reaction products
(a) —7 h, 3% additive; (b) —8 h, 2% additive;
(c) —8 h, 3% additive

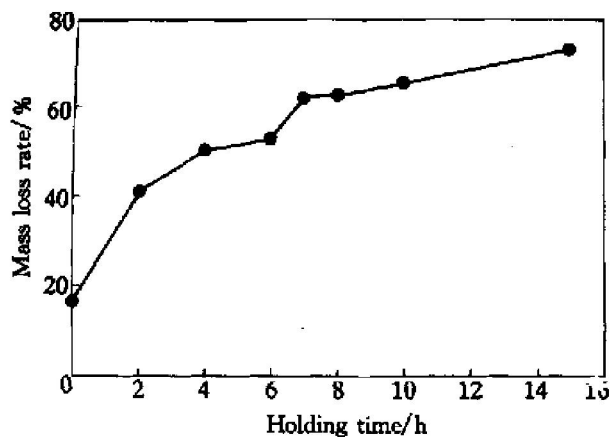


图5 试样的质量损失率随保温时间的变化关系

Fig. 5 Mass loss rate of reaction products vs holding time

保温时间越长, 质量损失越大。

由图2可见, 保温0 h的产物中主要为 SiO_2 和硅酸铝, 此时 N_2 尚未参与反应, 而反应(8)已开始进行。对保温15 h的实验尾气中CO含量的连续监测结果(如图6所示)表明, 保温初期尾气中CO体积分数达到最大, 说明反应(8)进行最剧烈, $p(\text{SiO})$ 相应也应达到最大, 此时产生的SiO和CO全部被流动的 N_2 带出体系。2 h后产物中相继开始出现 O' -Sialon和 β' -Sialon, 说明2 h左右 N_2 逐渐开始参与反应, SiO被氮化。同时由图6可见, 随时间延长, 反应(8)的速率逐渐减慢, CO体积分数迅速下降, 故被携带出体系的SiO亦相应减少, 因而使质量损失随时间的变化表现为: 在保温初期质量损失增加速度较快, 之后随保温时间延长逐渐变缓。

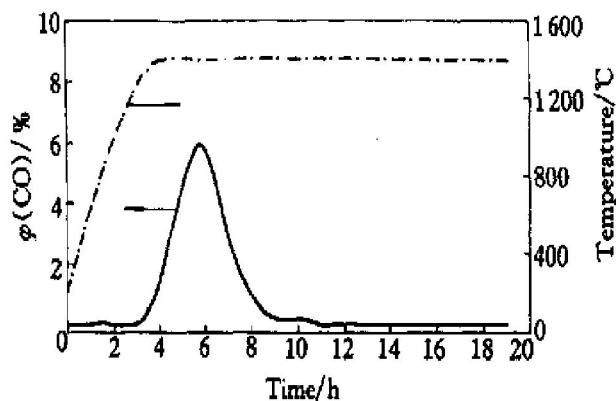


图6 实验尾气中CO含量随时间的变化关系及温度制度曲线

Fig. 6 CO content(volume fraction, %) of exhaust gas stream and heating curve in experiment

保温2 h以上的试样中均有 Al_2O_3 存在, 而本实验是按合成 $z = 0.3$ 的 O' -Sialon进行等化学计量配料。SiO的挥发导致 SiO_2 损失造成了 Al_2O_3 的

过剩。

实验中, 在试样表面和坩埚壁上始终发现有少量与Sopickar Lizer等^[11]和闫玉华等^[7]报道类似的白色沉积物。他们对其进行了XRD和SEM分析, 证实其为 Si_3N_4 晶须, 而 Si_3N_4 晶须通常由下列气相反应生成:



这也在一定程度上反映出反应(8)的存在及其影响。

3.2 添加剂含量的影响

由图3(b)和(c)可见, 保温8 h时, 添加剂含量分别为2%和3%的两试样的物相组成及含量基本一致, 说明添加剂含量对反应机理及速率影响不大。由XRD数据可算出添加剂含量为3%的试样中 O' -Sialon的晶格常数为 $a = 5.5073$, $b = 8.9158$, $c = 4.8604$, 均大于添加剂含量为2%的试样中 O' -Sialon的晶格常数($a = 5.4800$, $b = 8.8736$, $c = 4.8507$)。 O' -Sialon是 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 与 Al_2O_3 的固溶体, Al_2O_3 的固溶度越大, $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 晶格的膨胀越显著, 晶格常数也越大。 SrCO_3 在升温过程中分解为 SrO , SrO 与试样中的 SiO_2 和 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 分解产生的 Al_2O_3 形成低熔点液相, 在降温过程中以晶界相形式保存下来。增加添加剂含量可降低液相形成温度, 导致液相量增大, 液相粘度降低, 物质的传输加速, 从而促进 Al_2O_3 向 O' -Sialon中的固溶。

3.3 合成过程机理分析

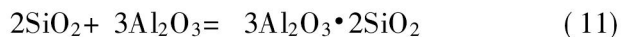
在刚达到烧成温度时, 试样中主要物相为 SiO_2 和硅酸铝, 说明在此之前, N_2 参与的氮化反应尚未开始, 而是在反应(8)进行的同时, SiO_2 和 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 分解产生的 Al_2O_3 反应生成硅酸铝。由于原料配比中 SiO_2 远多于 Al_2O_3 , 故生成硅酸铝后仍有大量 SiO_2 过剩。在保温至6 h这段时间, SiO_2 和硅酸铝逐渐减少直至消失; 而与此同时, 保温2 h后开始出现 O' -Sialon, 其含量逐渐增加并逐渐成为主晶相, 并在保温7~8 h时含量达到最大。在保温4 h左右开始出现 β' -Sialon, 其含量在保温7~8 h前略有增加, 故可认为是硅酸铝与SiO、C和 N_2 反应生成了 O' -Sialon和 β' -Sialon。在保温8~15 h这段时间, O' -Sialon含量迅速降低, 而 β' -Sialon含量急剧增加, 保温15 h时 β' -Sialon已取代 O' -Sialon而成为主晶相。由于此间一直有C存在, 说明这期间 O' -Sialon在C存在的情况下分解成了 β' -Sialon。因 β' -Sialon中 Al_2O_3 的固溶度远大于 O' -Sialon中

的, 故 O' -Sialon 分解过程必然有 Al_2O_3 参与反应或伴随有 SiO_2 (或 SiO) 的产生。XRD 结果证实了作者的推测: 在 O' -Sialon 含量下降, β' -Sialon 含量增加的同时, 试样中的 Al_2O_3 含量略有下降。

尾气中 CO 含量随时间的变化也基本支持上述分析。由图 6 可见, 在保温初期气氛中 CO 含量达到最大, 相应 $p(SiO)$ 也达到最大, 然后逐渐降低, 保温 5 h 之后基本检测不到 CO。由前面热力学分析可知: Si_2N_2O 稳定区的 $p(CO)$ 和 $p(SiO)/p(N_2)$ 高于 Si_3N_4 稳定区的。在本实验中, 保温初期(0~5 h)体系中 $p(CO)$ 和 $p(SiO)$ 较高, 有利于 O' -Sialon 的生成, 此时可能由于试样不同部位的气氛不尽相同, 局部可能处于 Si_3N_4 稳定区, 所以保温 4 h 后亦有少量 β' -Sialon 出现。但此段时间 O' -Sialon 含量始终高于 β' -Sialon, O' -Sialon 是主要相, 且其含量随时间延长而增加, 在保温 7~8 h 时含量达到最大。此后因体系中 $p(CO)$ 和 $p(SiO)$ 已降至很低, 体系气氛变为 Si_3N_4 的稳定区, 从而发生 O' -Sialon 向 β' -Sialon 的转化, O' -Sialon 含量减少, 而 β' -Sialon 含量增加。

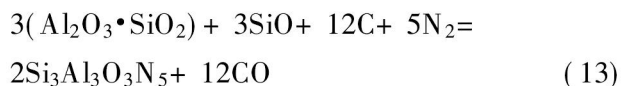
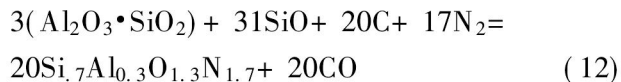
综合上述分析, 可将合成过程大致归纳为如下 3 个阶段:

第 1 阶段, 在达到烧成温度 1 400 °C 之前, 反应(8) ($SiO_2 + C = CO + SiO$) 开始进行, 同时 SiO_2 与 Al_2O_3 反应生成 $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ 和莫来石:



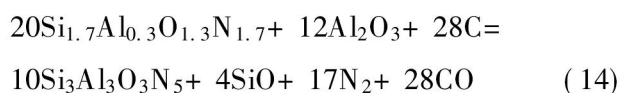
完全反应后仍有大量 SiO_2 剩余。

第 2 阶段, 保温至 8 h, 此阶段 $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ 和莫来石分别与 SiO , C 和 N_2 反应生成 O' -Sialon 和 β' -Sialon, 以 $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ 为例:



刚生成的 O' -Sialon 固溶度较低, 随着反应时间的延长, 由于 SiO 挥发造成的过剩的 Al_2O_3 又进一步与低 z 值的 O' -Sialon 反应, 生成较高 z 值的 O' -Sialon。

第 3 阶段, 保温 8 h 以后, O' -Sialon 和 Al_2O_3 在有 C 存在的情况下反应转化为 β' -Sialon:



4 结论

1) 根据绘制的 1400 °C 时 $Si_3N_4/Si_2N_2O/SiC/SiO_2$ 系优势区域图, 合成单相 O' -Sialon 的关键是控制气氛在 Si_2N_2O 的优势区。

2) 以纳米 SiO_2 , $Al(OH)_3$ 和碳黑为原料, 在 1 400 °C 氮气气氛下采用碳热还原氮化法合成出了 O' -Sialon 粉。保温 7 h, 含 3% 添加剂的试样中 O' -Sialon 含量最高, 达 70% 左右, z 值基本达到 0.3。

3) 合成过程中反应 $SiO_2 + C = CO + SiO$ 产生的 SiO 被流动的 N_2 带出体系, 造成试样较大的质量损失, 且随保温时间的延长, 质量损失增加。 SiO 的损失导致 Al_2O_3 过剩而残存在试样中。

4) 添加剂含量的增加有利于 Al_2O_3 向 O' -Sialon 中的固溶。

5) 合成过程机理为: SiO_2 与 Al_2O_3 先生成硅酸铝, 然后硅酸铝与中间产物 SiO 被碳热还原氮化生成 O' -Sialon, 保温时间超过 8 h, 体系气氛的改变使 O' -Sialon 分解转化为 β' -Sialon。

[REFERENCES]

- [1] 曾汉民. 高技术新材料要览 [M]. 北京: 中国科学技术出版社, 1993. 247.
ZENG Hanmin. Essentials of Advanced Materials for High Technology [M]. Beijing: The Chinese Science and Technology Press, 1993. 247.
- [2] Ekstrom T, Nygren M. Sialon ceramics [J]. J Am Ceram Soc, 1992, 75(2): 259–276.
- [3] 杨 建, 薛向欣, 王文忠. Sialon 基陶瓷制备方法综述 [J]. 材料导报, 2001, 15(5): 23–25, 29.
YANG Jian, XUE Xiang-xin, WANG Wen-zhong. Fabrication methods of Sialon matrix ceramics [J]. Materials Review, 2001, 15(5): 23–25, 29.
- [4] Wada H, Wang M J, Tien T Y. Stability of phases in the $SiC-N-O$ system [J]. J Am Ceram Soc, 1988, 71(10): 837–840.
- [5] 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. 449–473.
LIANG Ying-jiao, CHE Yin-chang. Thermodynamic Data Manual of Inorganic Matters [M]. Shenyang: Northeastern University Press, 1993. 449–473.
- [6] Bolech M, Metselaar R, Van Dijen F K, et al. Carbothermal preparation of Si_2N_2O powder [A]. Vincenzini P. High Tech Ceramics [C]. Amsterdam: Elsevier Science Publishers B V, 1987. 527–533.
- [7] 闫玉华, 欧阳世翥, 王思青, 等. 用天然石英粉制备

- 氮氧化硅粉末 [J]. 中国有色金属学报, 1997, 7(4): 84– 87.
- YAN Yu-hua, OUYANG Shi-xi, WANG Si-qing, et al. Preparation of $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ powder from natural quartz powder [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 1997, 7(4): 84– 87.
- [8] Yamagishi C, Shiogai T, Minamisawa K, et al. Preparation of Sialon powder by carbothermal reduction and nitridation(2) —Preparation of $Z = 0.5 \sim 1.0$ Sialon [J]. J Jpn Soc Powder and Powder Met, 1993, 40(12): 1218 – 1222.
- [9] Mitomo M, Shiogai T, Yoshimatsu H, et al. Preparation of Sialon powder from alkoxides [J]. J Ceram Soc Jpn, (in Japanese), 1985, 93(7): 34– 39.
- [10] Wang M J, Wada H. Synthesis and characterization of silicon nitride whiskers [J]. J Mater Sci, 1990, 25: 1690– 1698.
- [11] Sopicki Lizer M, Terpstra R A, Metselaar R. Carbothermal production of β -Sialon from alumina, Silica and carbon mixture [J]. J Mater Sci, 1995, 30: 6363– 6369.
- [12] 都兴红, 隋智通, 张广荣, 等. β -Sialon 粉料的合成过程及催化剂的选择 [J]. 材料导报, 1997, 11(6): 37– 38, 45.
- DU Xing-hong, SUI Zhi-tong, ZHANG Guang-rong, et al. Synthesizing process of β -Sialon powders and selecting of catalyst [J]. Materials Review, 1997, 11(6): 37– 38, 45.

Synthesis of O' -Sialon powder by carbothermal reduction-nitridation

YANG Jian, XUE Xiang-xin, LIU Xin, JIANG Tao, WANG Wen-zhong
(School of Materials and Metallurgy, Northeastern University,
Shenyang 110004, China)

[Abstract] O' -Sialon powder was synthesized by means of carbothermal reduction-nitridation with nano SiO_2 , $\text{Al}(\text{OH})_3$ and carbon black as raw materials at 1 400 °C in N_2 atmosphere. Thermodynamic predomination region diagram for the $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}/\text{SiC}/\text{SiO}_2$ system at 1 400 °C was presented. Phase composition of reaction products was determined by XRD. Morphology of the synthesized O' -Sialon was observed by TEM and molar ratio of Si to Al was determined by EDX. Effects of holding time and additive content on synthesis process was studied and synthesis mechanism was discussed in detail. It shows that when the holding time is 7 h and additive content is 3%, the content of O' -Sialon in the sample reaches the highest value of 70% or so and the value of z , solid solubility of Al_2O_3 in O' -Sialon, is near 0.3. The increase of additive content is favorable for the solid state solution of Al_2O_3 into O' -Sialon. SiO is an intermediate product for the process of carbothermal reduction-nitridation. Volatilization of SiO results in great mass loss of the samples and the remaining of Al_2O_3 in reaction products. If the holding time is above 8h, O' -Sialon will be converted into β -Sialon because of the change of atmosphere in the system.

[Key words] O' -Sialon; carbothermal reduction-nitridation; synthesis mechanism

(编辑 杨 兵)