

碳热还原氮化高岭土合成 Sialon 粉末^①

张宏泉 戴 英 李 晔 李凝芳

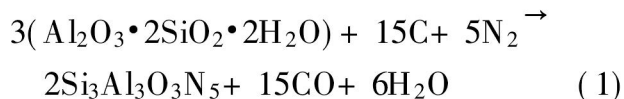
(武汉工业大学生物材料与工程研究中心, 武汉 430070)

摘 要 以高岭土为原料, CaF_2 和 Na_2CO_3 为添加剂, 在 $1400\text{ }^\circ\text{C}$ 保温 4 h , 通过碳热还原氮化法合成了 β -Sialon 粉末。XRD、SEM、XPS 等测试手段对合成产物的测试结果表明: 控制适当的 C 含量不仅可以合成质量较好的 β -Sialon ($Z = 3$), 而且可以避免产物中生成 FeSi_x 。详细地讨论了 CaF_2 和 Na_2CO_3 添加剂及其它工艺因素对合成 Sialon 的影响与作用, 并探讨了 β -Sialon 的形成过程。

关键词 β -Sialon 碳热还原氮化 高岭土

中图法分类号 TQ133.1

Sialon 是 70 年代初由日本的 Oyama、Kamigaito 及英国的 Jack、Wilson 几乎同时发现的一类新材料。 β -Sialon 由于组成范围宽、材料性能优越, 成为众多学者研究的重点, 其通式可表示为 $\text{Si}_{6-Z}\text{Al}_Z\text{O}_Z\text{N}_{8-Z}$ ($Z = 0 \sim 4.2$)。它不仅可以用 Si_3N_4 、 AlN 和 Al_2O_3 的混合物在高温下固相反应制得, 而且可以利用铝硅酸盐矿物通过碳热还原氮化在 $1350 \sim 1500\text{ }^\circ\text{C}$ 合成^[1-3], 成为制备廉价 β -Sialon 的一条新途径。目前用高岭土碳热还原氮化合成 Sialon 的反应式一般认为是^[2,3]



本研究是以高岭土为原料合成 β -Sialon, 并为避免以 Fe 为添加剂而对产物产生的不利影响, 选取碱或碱土金属盐为添加剂。

1 实验

1.1 原料及 β -Sialon 的合成

高岭土为原料, XRD 分析表明其主要矿物为高岭石, 含微量 α - SiO_2 , 添加剂选用化学纯 CaF_2 和 Na_2CO_3 。高岭土与碳黑配比按反应式(1)计算, 并加入超化学计量 7.5% 的碳黑作

为混合料, 分别加入适量 CaF_2 、 Na_2CO_3 及 $\text{CaF}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ 作为 A1、A2、A3 样。混合料经球磨混合、造粒、压制成型, 在氮化炉中 $1350 \sim 1450\text{ }^\circ\text{C}$ 、保温 $1 \sim 5\text{ h}$, 碳热还原氮化合成。合成产物经除碳、酸洗、烘干、除去可溶性杂质, 获得最终合成产物。

1.2 产品测试

用 D/MAX-III 型 X 射线衍射仪对合成产物进行物相定性分析, XPS 对试样进行能谱分析, SX-40 型 SEM 进行试样的表面形貌观察。

2 结果与讨论

2.1 添加剂对 β -Sialon 合成的影响

表 1 为 A1~A3 样在 $1400\text{ }^\circ\text{C}$ 下、保温 4 h 碳热还原氮化合成 Sialon 的 XRD 物相分析结果。

A1 样以 CaF_2 为添加剂, 其主晶相为 β -Sialon 及 AlN , 另有少量 $15R$ -Sialon 及 SiC 相。 CaF_2 的加入促进了高岭土的分解, 使氧化硅 Si-O 键断裂, 降低液相出现的温度及粘度, 加速了莫来石的碳热还原氮化及 Sialon 的生成, 但由于加入较多的过量碳, β -Sialon 的分解趋

① 收稿日期: 1996-09-26; 修回日期: 1997-02-03 张宏泉, 男, 31 岁, 讲师, 博士生

势增强，从而出现少量的 15R-Sialon 相及 SiC^[1, 2, 4] 相。

表 1 A1~ A3 样的矿物相组成

Table 1 Mineral compositions of sample A1~ A3

Sample	Additive	Mineral composition
A1	CaF ₂	β-Sialon> AlN>>15R, SiC, Mullite
A2	Na ₂ CO ₃	β-Sialon> Si ₂ N ₂ O>>AlN, Mullite, α-Al ₂ O ₃
A3	CaF ₂ + Na ₂ CO ₃	β-Sialon> 15R

A2 样以 Na₂CO₃ 为添加剂，其主晶相为 β-Sialon 及中等量的 Si₂N₂O，少量的 AlN、Mullite、α-Al₂O₃。在加热过程中，Na₂CO₃ 分解，由于 Na₂O 的阳离子电荷少、半径大，与 O²⁻ 离子作用力小，使系统 O/Si 比值增高，将复杂的硅氧阴离子团解离成较为简单的单位，促使高岭土分解与碳热还原氮化。相分析表明在该工艺条件下，反应还未充分进行。

A3 样以 CaF₂ 和 Na₂CO₃ 为添加剂，在相同的工艺条件下合成 β-Sialon，其主晶相为 β-Sialon 及中等强度的 15R 相，但未发现 α-Al₂O₃、Si₂N₂O 相的存在，15R 相的出现系由较多过量 C 所致，适当控制 C 的加入量可以得到理想的 β-Sialon 粉末。

2.2 合成温度及时间对 β-Sialon 合成的影响

图 1 为 A3 样合成产物衍射峰值的大小与合成温度的关系图，可以看出：1350℃ 时已无明显的高岭石衍射峰，出现大量的 Mullite 及少量的 β-Sialon 相衍射峰，还有微弱的 15R 相和 AlN 相，衍射图中还有明显的峰包，这可能是状态不良的 Mullite 与 SiO₂ 所致。1450℃ 时 Mullite 相完全消失，出现主晶相 β-Sialon 及中等强度的 15R 相，还有明显的 SiC 相，这是由于在高温下 SiO₂ 还原产物 SiO 与过量 C 发生作用而形成了 SiC 相。1400℃ 时则只有主晶相 β-Sialon 及中等强度的 15R 相，SiC、AlN 相极其微弱。由此我们可以确定 1400℃ 是一个较合适的合成温度。

1400℃ 下不同保温时间的 XRD 相分析结果示于图 2。由图可以看出，随着保温时间的

延长，Mullite 相不断消失，而 β-Sialon 相不断增强，15R 相在保温 2 h 后逐步出现，但衍射峰的强度都不很大，保温 4 h 后 β-Sialon 相的衍射峰的大小基本上没发生大的变化。因此，选用 CaF₂+ Na₂CO₃ 作添加剂，1400℃ 保温 4 h 为合成工艺条件，此工艺条件因未使用 Fe 作

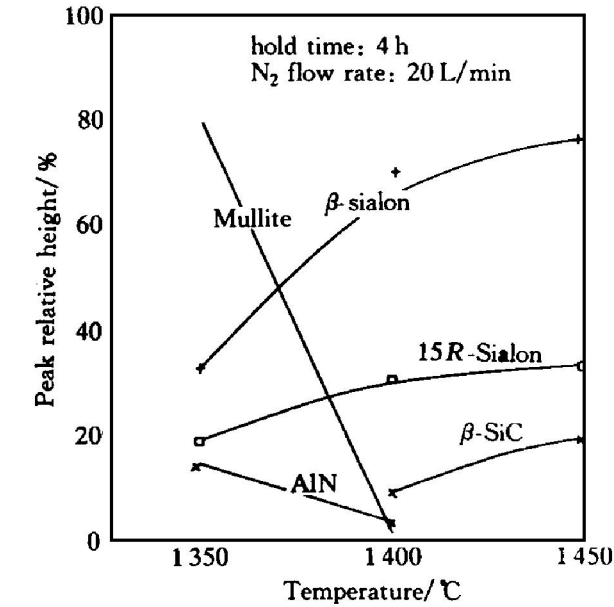


图 1 A3 样的相组成随温度的变化

Fig. 1 Change of phases with temperature for sample A3

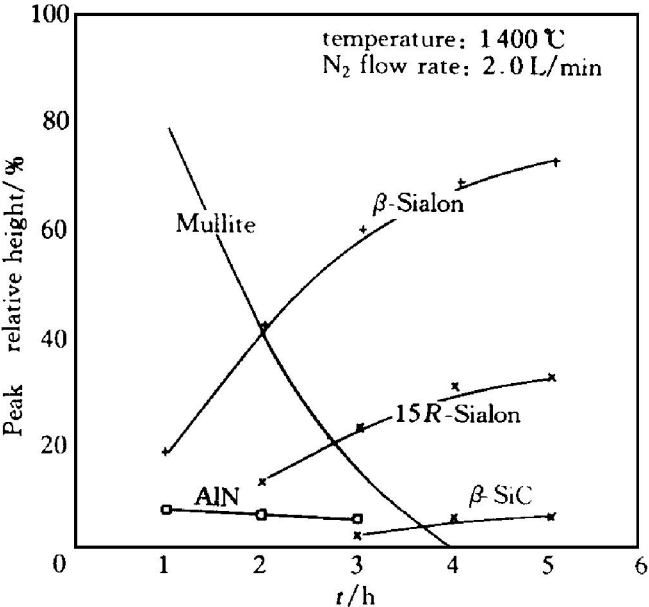


图 2 A3 样的相组成随保温时间的变化

Fig. 2 Change of phases with time of holding temperature for sample A3

添加剂, 所以产物中不存在 FeSi_x [3,4]。图3为A3样的SEM形貌像。由图3(a)可以看出多数产物均聚在一起, 这与其细小的表面结构状态及较大的比表面积有直接关系。图3(b)中可明显地看出合成粉末为纤维状或粒状 β -Sialon。图中部分针状晶体可能为过量C作用产生的15R相。

2.3 N_2 的引入与C含量对 β -Sialon 合成的影响

N_2 的引入、C的含量是合成 β -Sialon 的重要影响因素。Lee^[1]和Baldo^[2]等研究指出,

C含量少于标准化学计量容易出现 α - Al_2O_3 、X相, C过量则 β -Sialon 有分解的趋势, 从而出现15R相、 α - Al_2O_3 。由A3样的XPS能谱分析图4(a)可以看出该试样含有Si、Al、O、N、单质C五种元素成分, 其中单质C系由过量C所致; 图4(b)为Al的窄区扫描图, Al^{3+} 存在两个明显的结合状态, 这与该样中存在 β -Sialon 和15R相相符, 进一步证实上述结论。

改变、调整A3样中C的含量使C超化学计量2%, 在相同工艺条件下合成 β -Sialon, 其

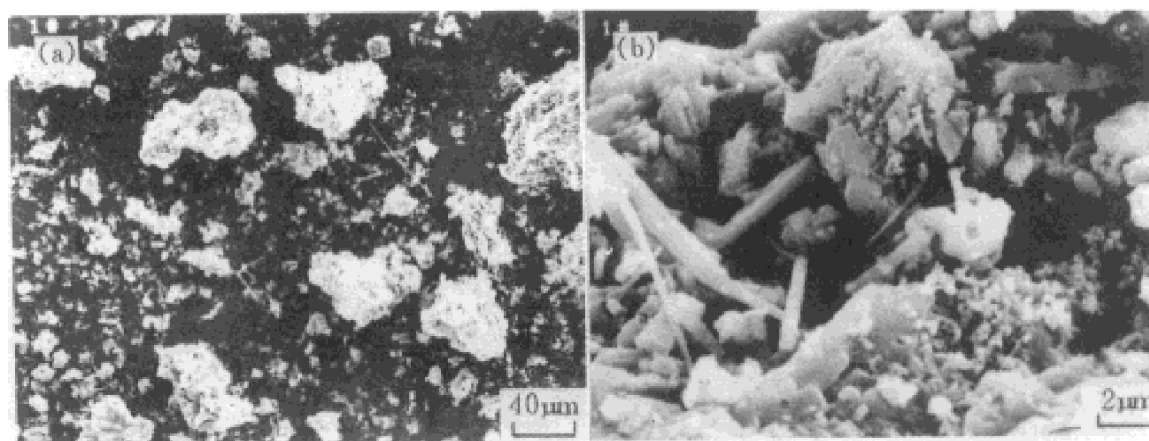


图3 A3样的SEM形貌像

Fig. 3 SEM micrograph for sample A3

(a) —Low multiple; (b) —High multiple

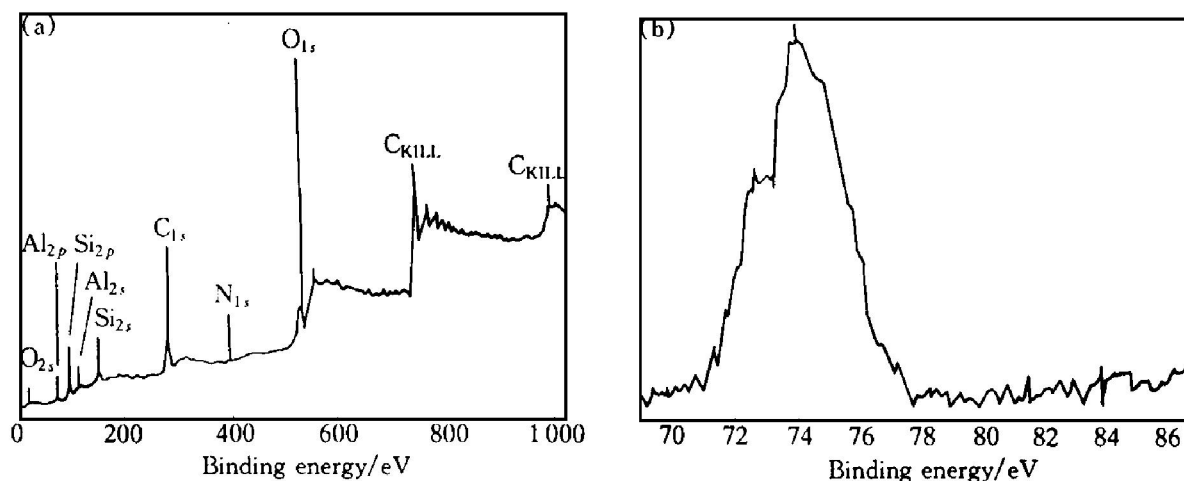


图4 A3样的XPS分析图谱

Fig. 4 XPS analysis pattern for sample A3

(a) —XPS full analysis pattern; (b) —Microregion scanning pattern Al_{2p}

XRD 图谱见图 5。由图 5 可以看出, C 含量减少, 15R 相的出现很微弱, 因此在该工艺条件下, C 含量不宜盲目加大。

在加热过程中, 高岭土吸附水及结构水的排除为 N_2 的引入提供了必要的通道。本研究引入适量的 NH_4Cl , 它在低温下分解, 不仅提供了一定的 N 源, 而且提供了 38% 的气孔率, 起到成孔的作用, 形成的 N_2 进入试样及反应气体排出的通道, 这样依式 (1) N_2 既参加反应, 又成为 CO 气体排出的携带者。提高了高岭土的碳热还原氮化效率。

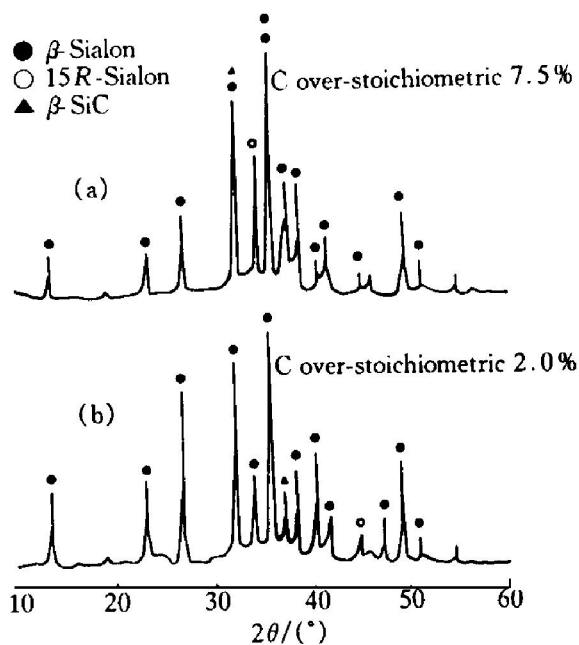
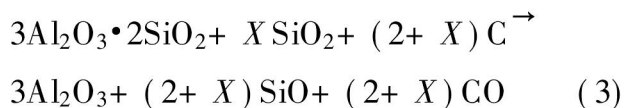


图 5 C 含量对 β -Sialon 合成的影响

Fig. 5 Effect of carbon content on synthesis of β -Sialon

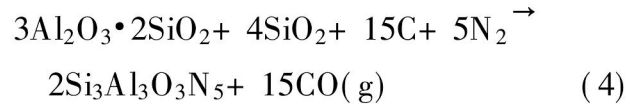
2.4 β -Sialon 合成机理初探

Bechtold 和 Cutler^[5] 研究指出, 在碳热还原过程中, 粘土的固相反应通过中间产物 CO、SiO 实现, 莫来石化的铝硅酸盐及放出的 SiO_2 将与 C 发生下列反应:

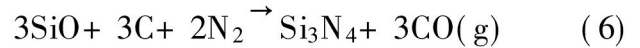


因此高岭土在加热过程中, 一方面发生铝硅酸盐结构变化或莫来石化, 另一方面由于 C 的参与, 其 Mullite 会分解出 Al_2O_3 、SiO、CO 气体

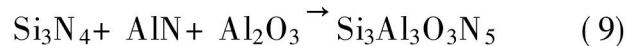
及无定型的 SiO_2 。因此在碳热还原氮化过程中一方面发生式 (4) 的反应:



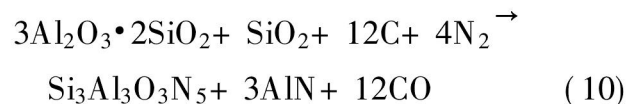
另一方面由式 (3) 产生的 SiO、 Al_2O_3 等也与 C、 N_2 发生以下反应:



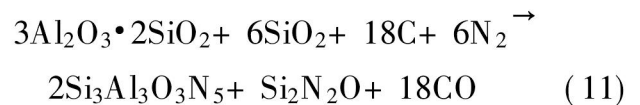
式 (3)、(5)~(8) 各步反应为 β -Sialon 的合成提供了必备的中间产物, 即



由上述可知, 当只加入 CaF_2 添加剂时, CaF_2 可使 SiO_2 键断裂, 加速 Mullite 的氮化以及 AlN 的形成, 其氮化作用较大, 此时可能产生下列反应:



因此 A1 的相组成出现明显的 AlN 峰; 当用 Na_2CO_3 作添加剂时, SiO_2 还原产物 SiO 与 C、 N_2 作用不仅发生式 (6) 的反应, 还可能发生 $2SiO + N_2 + C \rightarrow Si_2N_2O + CO$ 的反应, 这样



当 CaF_2 和 Na_2CO_3 共同作添加剂时, 两者作用互补, 高温阶段产生的 AlN、 Si_2N_2O 与 SiO_2 作用也会生成 β -Sialon, 即 $3AlN + Si_2N_2O + SiO_2 \rightarrow Si_3Al_3O_3N_5$, 从而合成了 β -Sialon 粉末。

以上反应可概括为 $3(Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O) + 15C + 5N_2 \rightarrow 2Si_3Al_3O_3N_5 + 15CO + 6H_2O$ 。随着碳热还原氮化的不断进行, Mullite 将逐步减少而 β -Sialon 相将逐步加强、增多。

3 结论

(1) 利用高岭土、选择适当的添加剂在 $1400^\circ C$ 、4 h 条件下, 通过碳热还原氮化反应可合成质量较好的 $Z=3$ 的 β -Sialon。

(2) CaF_2 和 Na_2CO_3 是有别于 Fe 的一种混合添加剂, 它可避免产物中生成 FeSi_x 。 CaF_2 有利于 AlN 的形成。

(3) C 的加入量直接影响 β' -Sialon 的质量, C 的加入量不宜太多, 最好控制在过量 2.0% 以内, 否则会生成 $15R$ 、 SiC 相。

REFERENCES

- 1 Lee J G and Cutler I B. Am Ceram Soc Bull, 1979, 58 (9): 869– 871.
- 2 Baldo J B, Pandolfelli V C and Casarini J R. In: Vincenzini P ed, Proceedings of the 5th International Meeting on Modern Ceramics Technologies. Lignano Sabbiadoro, 1982, Amsterdam: Elsevier Scientific Publishing Company, 1983: 437– 444.
- 3 Perera D S. J Austr Ceram Soc, 1987, 23(1): 11– 20.
- 4 Dijen F K V, Metselaar R and Siskens C A M. J Am Ceram Soc, 1985, 68(1): 16– 19.
- 5 Bechtold B C and Cutler I B. J Am Ceram Soc, 1980, 63(5– 6): 271– 275.

SYNTHESIS OF SIALON POWDER FROM KAOLINITE BY CARBOTHERMAL REDUCTION-NITRIDATION REACTION

Zhang Hongquan, Dai Ying, Li Ye and Li Ningfang

Biomedical Material and Engineering Research Centre,

Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, P. R. China

ABSTRACT β' -Sialon was synthesized by adding CaF_2 and Na_2CO_3 additives in the condition of 1400 °C and holding 4 h through the carbothermal reduction-nitridation of kaolinite. The products were analysed by XRD、XPS、SEM techniques. It was shown that not only high quality β' -Sialon with $Z = 3$ can be synthesized by controlling appropriate carbon content, but also the formation of FeSi_x phase in the products can be avoided. The effect of CaF_2 and Na_2CO_3 additives as well as the reaction conditions on the synthesis of Sialon were investigated. The formation of β' -Sialon were also discussed in detail.

Key words β' -Sialon carbothermal reduction-nitridation kaolinite

(编辑 吴家泉)