

高钛渣碳热还原氮化合成 TiN/O'-Sialon 导电陶瓷粉体

姜涛, 薛向欣, 段培宁, 唐义

(东北大学 冶金资源与环境工程研究所, 沈阳 110819)

摘要: 以高钛渣、硅灰和高铝矾土熟料为原料, 采用碳热还原氮化法合成 TiN/O'-Sialon 导电陶瓷粉体。利用 XRD、SEM 和 EDS 检测手段研究合成温度及恒温时间对粉体相组成和显微形貌的影响, 并探讨合成机理。结果表明: 随合成温度的升高和恒温时间的延长, 产物中 O'-Sialon 的含量逐渐增加, 并在 1 375~1 400 °C、恒温 7 h 时成为产物主晶相, 此时产物中还有较多 TiN 和少量 β' -Sialon 生成。继续提高温度和延长反应时间, 体系气氛的改变导致 O'-Sialon 迅速向 β' -Sialon 转化。合成粉体中 O'-Sialon 晶粒多呈等轴状, 粒度约 2 μm , TiN 晶粒为细小粒状。此外, 反应体系中还有大量白色 β' -Sialon 晶须状沉积物生成。

关键词: 高钛渣; 碳热还原氮化; TiN/O'-Sialon; 粉体; 合成

中图分类号: TQ174.75

文献标志码: A

Synthesis of electroconductive TiN/O'-Sialon ceramic powders from high titania slag by carbothermal reduction-nitridation

JIANG Tao, XUE Xiang-xin, DUAN Pei-ning, TANG Yi

(Institute of Metallurgical Resources and Environmental Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, China)

Abstract: Electroconductive TiN/O'-Sialon ceramic powders were synthesized by a carbothermal reduction-nitridation (CRN) method using high-titania slag, silicon fume and bauxite chalmette as the starting materials. The influences of synthesis temperature and holding time on the phase compositions and microstructures of the synthesized products were determined by XRD, SEM and EDS, and the synthesis mechanism was discussed. The results show that the content of O'-Sialon increases gradually with the increase of synthesis temperature and holding time. The content O'-Sialon reaches the maximum in the range of 1 375–1 400 °C at a holding time of 7 h, under which the crystalline phases also include TiN and small amount β' -Sialon. With further increase in the synthesis temperature and holding time, the atmosphere of the reaction system makes O'-Sialon rapidly converted to β' -Sialon. The equiaxed O'-Sialon grains are about 2 μm and fine TiN particles are observed in the synthesized powders. Moreover, a mass of the white whisker shape sediments appear on the surface of the samples and the inner wall of the crucible.

Key words: high titania slag; carbothermal reduction-nitridation (CRN); TiN/O'-Sialon; powders; synthesis

O'-Sialon 是 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 与 Al_2O_3 的固溶体, 具有很强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 Sialon 陶瓷高硬度及低韧性的

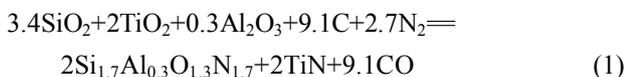
特点使其烧结后的冷加工十分困难, 且加工成本高, 从而限制了它的发展。通过向 Sialon 陶瓷基体中添加导电相 TiN 来改善其加工性能是材料改性的主要手段之一。TiN 不仅具有良好的导电性, 而且具有高硬度

和高熔点, 与 O'-Sialon 之间化学性质相容, 既可充当导电相降低材料的电阻率, 又可作为弥散颗粒起到增强增韧的作用。改性后的 TiN/O'-Sialon 在保持基体 O'-Sialon 原有结构性质的同时还具有较高的电导率, 可满足材料放电加工的要求^[2-6]。采用纯物质为原料制备 TiN/O'-Sialon 导电复合材料的成本高、不易于规模化生产。为了降低原料成本, 可利用各种廉价及来源广泛的天然原料、工业原料或工业废渣等作为原料, 采用碳热还原氮化(CRN)法合成各种 Sialon 粉体, 然后通过高温液相烧结得到相应的 Sialon 陶瓷材料, 这不仅降低了材料制造成本, 而且大量利用了工业废弃物, 改善了生态环境。与 β' -Sialon 和 α' -Sialon 相比, 国内外关于 O'-Sialon 粉体合成的报道较少^[7-9], 更未见利用高钛渣合成 TiN/O'-Sialon 导电陶瓷粉体的报道。为此, 本文作者以高钛渣、硅灰和高铝矾土熟料为原料, 采用碳热还原氮化法合成 TiN/O'-Sialon 导电陶瓷粉体, 主要考察合成温度和恒温时间对反应过程的影响, 确定最佳工艺参数, 探讨合成机理, 为 TiN/O'-Sialon 导电陶瓷的制备提供原料, 同时也为碳热还原氮化法合成 TiN/O'-Sialon 粉提供新的实验事实和数据。

1 实验

实验所用主要原料为高钛渣(攀钢集团锦州钛业有限公司生产)。另外, 采用硅灰(内蒙古铁合金厂生产)和高铝矾土熟料(产自山西阳泉地区)调整成分, 以获得满足合成 O'-Sialon 所需的硅铝比。以碳黑(抚顺石油公司生产)作还原剂, 其中固定碳为 96.7%(质量分数), 原料主要成分见表 1。

根据对 O'-Sialon 的固溶度及其性能的研究结果, 选定合成 $\text{Si}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_{1+x}\text{N}_{2-x}$ 的最佳配方在 $x=0.3$ 处^[7-9], 即 $\text{Si}_{1.7}\text{Al}_{0.3}\text{O}_{1.3}\text{N}_{1.7}$ 。按反应式(1)进行等化学计量配料, 初始原料中 TiO_2 加入量为 30%(质量分数), 并将其折算成相应的高钛渣量。由于高钛渣中的 SiO_2 和 Al_2O_3 含量的不满足合成 O'-Sialon 所需的硅铝比, 因此, 用硅灰和高铝矾土熟料进行调整。配料反应方程式如下:



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。经过这种处

表 1 实验原料的主要成分

Table 1 Compositions of starting materials

Compound	Mass fraction/%		
	High titania slag	Silica fume	Bauxite chalmette
SiO_2	2.55	82.91	13.28
Al_2O_3	1.95	0.41	79.30
CaO	0.28	0.74	0.35
MgO	1.48	2.92	0.04
K_2O			0.21
Na_2O			0.20
TiO_2	87.67		3.07
Fe_2O_3	5.07	1.13	2.97
Burning loss		8.29	
Total	97.49	96.40	99.42

理后, 混合料基本均匀。最后, 将混合料放入干燥箱中于 110 °C 下干燥 2 h, 除去混合料中残留的水分和无水乙醇得到坯料。称取一定量坯料放入钢模中, 采用 769YP-15A 型粉末压片机于 25 MPa 下单轴向压制制成 d 15 mm 的小圆坯, 并在最大压力处保压 1 min, 以确保得到质量良好的生坯。将生坯装入底部和侧壁均开有小孔的石墨坩埚中, 置于立式 MoSi₂ 电阻炉中, 由炉底连续通入氮气(>99%), 常压下进行烧结。采用 XMTA-1 型数显温控仪(上海亚太精密仪表厂生产)和 PtRh6-PtRh30 热电偶进行测温 and 控温, 升温速率约 5 °C/min, 降温速率约 4 °C/min。将高温烧成后的粉体置于马弗炉内在 580 °C 空气中恒温 6 h 进行热处理, 以去除残余的游离碳。

采用日本理学 D/MAX-RB 型 X 射线衍射仪进行物相组成分析, 测试条件为 Cu 靶 K_α 辐射, 波长 1.540 6 Å, 工作电压 40 kV, 电流 50 mA, 扫描速度 8 (°)/min, 步长 0.02°, 扫描范围 10°~70°。采用式(2)^[10]近似估计各相的含量 C_i :

$$C_i = \frac{I'_i + I''_i}{\sum_i (I'_i + I''_i)} \times 100\% \quad (2)$$

式中: I' 和 I'' 代表物相 i 的两个反射面对应衍射峰的绝对强度^[10]。

β' -Sialon 是 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 的固溶体, 属于正交晶系。根据其晶格常数与晶面间距之间的关系式(3)^[11], 利用合成粉体实测的衍射数据, 计算粉体中 O'-Sialon 的晶格常数。

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (3)$$

式中： d 为晶面间距； a 、 b 和 c 为晶格常数； h 、 k 和 l 为晶面指数。

采用日本岛津公司 SSX-550 型扫描电镜观察产物的显微形貌，并结合相应的能量散射谱(EDS)进行微区成分分析。

2 结果与讨论

2.1 合成温度的影响

图1所示为在1300~1450℃恒温7h、N₂流量400 mL/min 反应后产物中各物相含量随合成温度的变化曲线。由图1可知：不同合成温度下产物相组成基本相同，均主要含有 *O'*-Sialon、TiN、 β' -Sialon 和 TiO₂。1300℃恒温7h的产物中 *O'*-Sialon 为主晶相，这说明1300℃时 *O'*-Sialon 就已生成，且此时碳热还原氮化反应已进行得比较完全。随合成温度的升高，*O'*-Sialon 的含量略微降低，TiN 和 β' -Sialon 的含量逐渐增加。1350℃时，产物中 *O'*-Sialon 和 TiN 的含量相当。在1300~1400℃范围内，温度的变化对合成过程影响较小，*O'*-Sialon 始终为产物主晶相。其中，1400℃时 *O'*-Sialon 的晶格常数为 $a=5.5289 \text{ \AA}$ ， $b=8.9338 \text{ \AA}$ ， $c=4.8652 \text{ \AA}$ ，均比 Si₂N₂O 的晶格常数 ($a=5.4922 \text{ \AA}$ ， $b=8.8785 \text{ \AA}$ ， $c=4.8454 \text{ \AA}$) 有所增大。当温度超过1400℃后，*O'*-Sialon 的含量急剧降低，而 β' -Sialon 和 TiN 的含量则迅速增高，这表明高温有

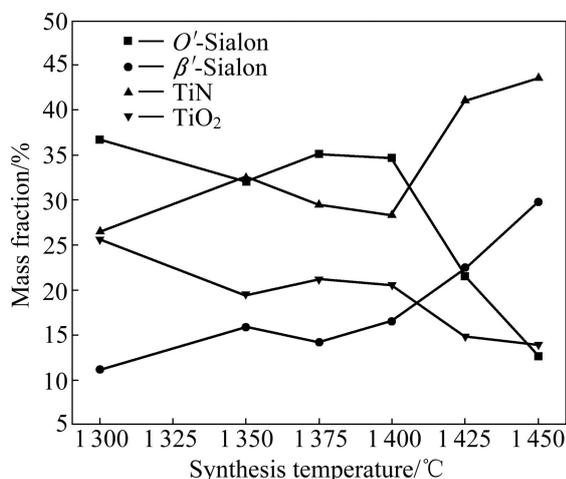


图1 产物各物相含量随合成温度的变化

Fig. 1 Phase compositions of synthesized products as function of synthesis temperature

利于 β' -Sialon 的生成。在不同合成温度下，产物中始终存在少量 TiO₂，这可能是反应尚未进行完全或原料中配碳量不足造成的。由上述分析可知：1375~1400℃时产物中 *O'*-Sialon 和 TiN 的含量均较高，是比较理想的合成温度。

图2所示为1300~1450℃恒温7h后合成粉体的显微形貌。图3和表2所示分别是等轴状晶粒与长柱状晶粒的EDS谱和成分分析结果。由图2可见，在1375℃和1400℃合成的粉体中，出现较多等轴状的特征晶粒，粒度在2μm左右，经EDS分析证实该晶粒为 *O'*-Sialon。1425℃和1450℃时合成的粉体中，长柱状晶粒明显增加，EDS分析证实该晶粒为 β' -Sialon。由表2可知，等轴状 *O'*-Sialon 晶粒的硅铝比接近6，说明 x 值基本达到0.3。长柱状 β' -Sialon 晶粒的硅铝比接近1，说明 z 值基本达到3。图2中还可可见一些纳米级的细小晶粒，受EDS分析精度的限制无法进一步证实，估计该晶粒可能是 TiN 相。

2.2 恒温时间的影响

图4所示为试样在1400℃不同恒温时间(N₂流量400 mL/min)反应后产物相组成随恒温时间的变化关系。由图4可见，恒温0h后试样中含有大量 TiN、较多硅酸铝(Al₂O₃·SiO₂ 与 3Al₂O₃·2SiO₂，表示为 XAl₂O₃·YSiO₂)及少量 *O'*-Sialon 和尚未反应的 TiO₂，表明在恒温开始之前，试样中大部分 TiO₂ 已被还原氮化为 TiN，而且升温过程中由 SiO₂ 与 Al₂O₃ 反应生成的 XAl₂O₃·YSiO₂ 也已部分被还原氮化为 *O'*-Sialon 相，但从 *O'*-Sialon 的晶面间距 d 值判断，此时 Al₂O₃ 的固溶度较低。随恒温时间的延长，*O'*-Sialon 逐渐增加，而 TiN 则有所减少，二者基本上呈相反的变化规律。恒温3h后，*O'*-Sialon 的含量接近最大值，与 TiN 一起成为产物的主晶相。在此阶段 β' -Sialon 开始生成，但含量很低。硅酸铝相在此时完全消失，表明硅酸铝已完全转化为 *O'*-Sialon 和 β' -Sialon。继续延长恒温时间至5h，*O'*-Sialon 含量略微降低，TiN 含量略微增加。由此可推测，产物中的 TiN 除由 TiO₂ 直接碳热还原氮化而生成外，*O'*-Sialon 与 TiO₂ 之间的固相反应也将生成 TiN 相，该反应的进行必将消耗一定量的 *O'*-Sialon 相而导致其含量降低，与此同时，产物中 TiO₂ 的含量也相应降低，这可能是随反应的进行，体系气氛的改变造成的。继续延长恒温时间，*O'*-Sialon 相含量又开始增加，并在恒温7h时达到最大而成为产物中的主晶相。恒温3h时试样中开始出现的 β' -Sialon 相直到7h时含量无明显变化，之后随 *O'*-Sialon 的含量迅速

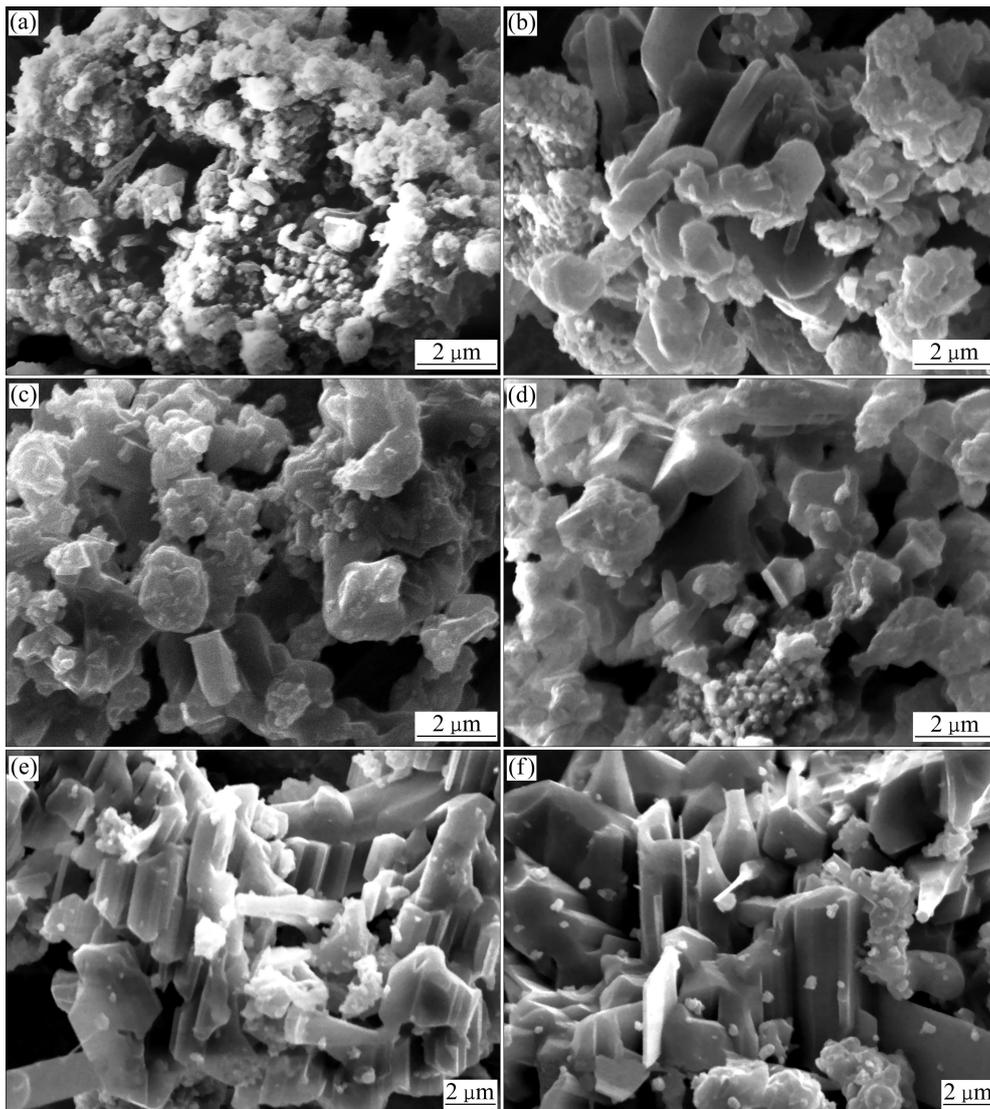


图 2 不同温度下恒温 7 h 后合成粉末的 SEM 像

Fig. 2 SEM images of synthesized powders at different temperatures for 7 h: (a) 1 300 °C; (b) 1 350 °C; (c) 1 375 °C; (d) 1 400 °C; (e) 1 425 °C; (f) 1 450 °C

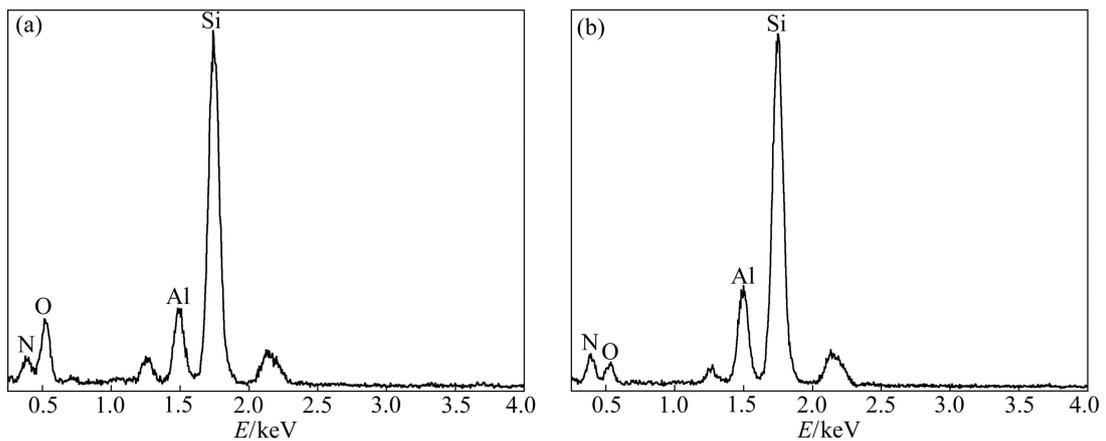


图 3 合成粉体中特征晶粒的 EDS 谱

Fig. 3 EDS results of characteristic grains in synthesized powders: (a) O'-Sialon grains; (b) β' -Sialon grains

表2 O' -Sialon 和 β' -Sialon 的能谱成分Table 2 Chemical compositions of O' -Sialon and β' -Sialon by EDS

Element	Mole fraction/%	
	O' -Sialon	β' -Sialon
Si	14.570	5.375
Al	2.734	5.301
O	31.268	18.203
N	49.093	70.162
Mg	1.167	0.959
Ti	1.168	0

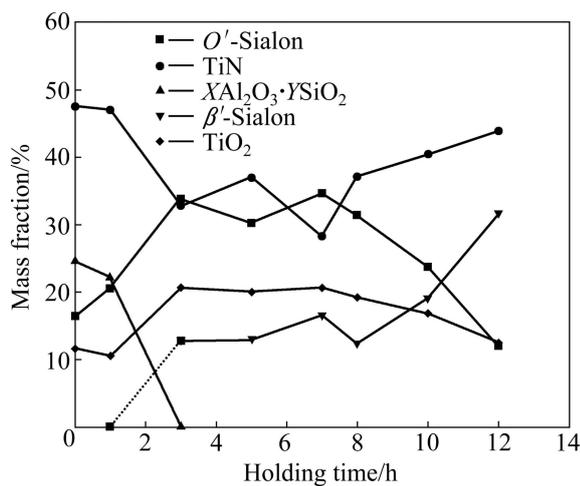


图4 产物中各物相含量随恒温时间的变化

Fig. 4 Phase compositions of synthesized products as function of holding time

降低, β' -Sialon 的含量急剧增加, 在恒温 10 h 时已与 O' -Sialon 的含量相当。12 h 时, β' -Sialon 的含量超过 O' -Sialon 的含量, 成为产物中含量仅次于 TiN 的物相。TiN 在恒温 8 h 后一直作为产物中的主晶相存在。整个恒温期间, 产物中始终有一定量的 TiO_2 存在, 估计是反应进行得不完全或配碳量不足造成的。由上述分析可知: 恒温 7 h 后试样中 O' -Sialon 的含量最高, 其与 TiN 含量之和达 70% 左右, 故选定 7 h 为最佳的恒温时间。

在粉体合成过程中, 发现在试样表面和石墨坩埚内壁上出现大量白色晶须状沉积物(见图 5)。经 XRD 和 EDS 能谱分析证明, 这些白色沉积物为具有一定结晶取向的 β' -Sialon 晶须, 这些晶须的化学成分由 Si、Al、O 和 N 4 种元素组成, 且其含量与 $z=0.2$ 的 β' -Sialon 的理论组成基本相符。这些白色晶须主要是由反应体系中产生的挥发物经气相反应生成。

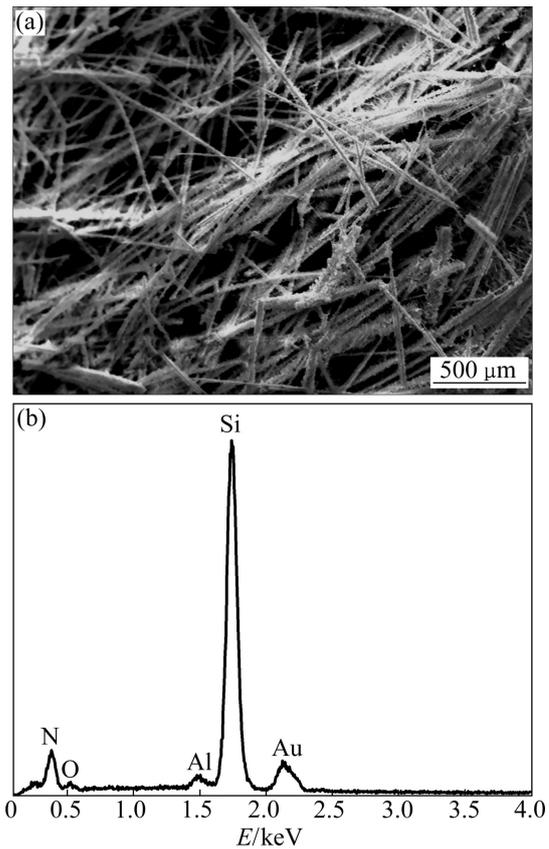


图5 白色晶须状沉积物的 SEM 像和 EDS 谱

Fig. 5 SEM image (a) and EDS result (b) of white whisker shape sediments

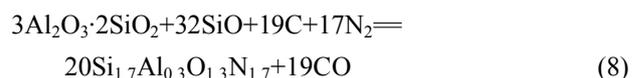
2.3 合成过程机理分析

综合上述分析, 可将合成过程大致归纳为以下几个阶段:

1) 在升温过程中, 即 1 300 °C 之前, SiO_2 和 C 之间的还原反应开始进行, 生成 SiO 和 CO。与此同时, SiO_2 与 Al_2O_3 反应生成 $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ 和莫来石, TiO_2 与 C 和 N_2 反应生成 TiN, 反应式分别如下:



2) 随恒温时间的延长, 在上述反应进行的同时, $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ 和莫来石与生成的 SiO 及 C 和 N_2 反应生成 O' -Sialon, 以莫来石为例:



刚生成的 O' -Sialon 的固溶度较低,随反应时间的延长, Al_2O_3 又进一步与低 x 值的 O' -Sialon 反应,生成较高 x 值的 O' -Sialon。

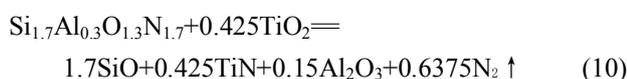
3) 1 400 °C 恒温 1 h 后, $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ 和莫来石又开始与 SiO、C 和 N_2 反应生成 β' -Sialon, 仍以莫来石为例:



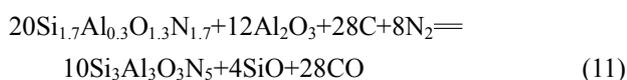
之后,反应(8)和(9)同时进行,直至硅酸铝消耗殆尽。

由以上分析可知: O' -Sialon 在低于 1 300 °C 的温度下就开始生成,1 400 °C 恒温 7 h 后试样中 O' -Sialon 的含量达最高,这个时间远少于阎玉华等^[12]和 BOLECH 等^[13]采用类似方法合成 Si_3N_2O 粉所需的 15~24 h。这说明在本体系中 O' -Sialon 的合成具有较低的开始温度和较快的反应速率。这主要是由于以下几个方面的原因:一方面本研究采用了硅灰和碳黑作为原料。硅灰中的 SiO_2 为无定形结构,且颗粒细小,具有极高的表面活性,降低了 O' -Sialon 生成的临界温度;另一方面,由于所用原料中含有较多的杂质如 Fe_2O_3 和 CaO 等,明显地降低了液相的生成温度,促进了 O' -Sialon 的生成。而且,高钛渣中的 TiO_2 也是一种助烧剂^[14],可进一步降低体系的共晶温度,有利于早期液相的生成。

4) 延长恒温时间至 5 h 时, O' -Sialon 相含量略微降低, TiN 的含量略微增加, TiO_2 的含量也相应降低。这可能是由于 O' -Sialon 与 TiO_2 之间发生反应,生成 TiN 相,此反应的进行必将消耗一定量的 O' -Sialon 和 TiO_2 相而导致其含量降低,反应方程式为



5) 恒温 7 h 以后, O' -Sialon 含量迅速降低而 β' -Sialon 含量急剧增加,并在恒温 10 h 后 β' -Sialon 含量超过 O' -Sialon 相的含量。由于体系中始终有 C 存在,说明在此期间 O' -Sialon 在 C 存在的条件下转化成为 β' -Sialon, 反应方程式为



由 Si-C-O-N 体系的热力学分析可知:在一定温度下,降低体系中 $p(SiO)$ 和 $p(CO)$, 有利于 Si_3N_4 的生成,进而促进 β' -Sialon 的形成。在本实验中,恒温后期体系中 $p(SiO)$ 和 $p(CO)$ 已降至很低,体系气氛变为 Si_3N_4 的稳定区,从而导致 O' -Sialon 向 β' -Sialon 的转化。

3 结论

1) 以高钛渣、硅灰和高铝矾土熟料为原料,采用碳热还原氮化法合成了 TiN/ O' -Sialon 导电陶瓷粉体。1 375~1 400 °C 时,产物中 O' -Sialon 和 TiN 含量均较高,是比较适宜的合成温度。此时,合成粉末中的 O' -Sialon 晶粒多呈等轴状,粒度在 2 μm 左右,且 x 值基本达到 0.3。温度超过 1 400 °C 后, O' -Sialon 的含量急剧降低,而长柱状 β' -Sialon 的含量明显增加。

2) 延长恒温时间有利于 O' -Sialon 和 TiN 的生成,但恒温超过 7 h 后, β' -Sialon 的含量迅速增加。恒温 7 h 后试样中 O' -Sialon 的含量最高,其与 TiN 含量之和达 70% 左右,故确定 7 h 为最佳恒温时间。

3) 合成过程机理如下: 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。1 400 °C 恒温时间超过 7 h,体系气氛的改变导致 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 Han-min. Review of high-tech materials [M]. Beijing: Science and Technology Press, 1993: 247.
- [2] ZIVKOVIC L, NIKOLIC Z, BOSKOVIC S, MILJKOVIC M. Microstructural characterization and computer simulation of conductivity in Si_3N_4 -TiN composites [J]. J Alloy Comp, 2004, 373: 231-236.
- [3] LIN C C. Microstructure and tool electrode erosion in EDM of TiN/ Si_3N_4 composites [J]. Mater Sci Eng A, 2003, 363: 221-227.
- [4] LIN W, YANG J M. Thermal stability of electroconductive TiN-reinforced silicon oxynitride composites [J]. Eur Ceram Soc, 1994, 13(1): 53-60.
- [5] LIN W, YANG J M, TING S J, EZIS A, SHIH C J. Processing and microstructural development of in-situ TiN reinforced silicon nitride/silicon oxynitride composites [J]. Am Ceram Soc, 1992, 75(11): 2945-2952.
- [6] KAWANO S, TAKAHASHI J, SHIMADA S. The preparation spark-plasma sintering of silicon nitride-based materials coated with nano-sized TiN [J]. Eur Ceram Soc, 2004, 24(2): 309-312.
- [7] 张海军, 刘战杰, 钟香崇. 还原氮化法合成 O' -Sialon 粉[J]. 硅酸盐学报, 2004, 32(10): 1189-1193.
ZHANG Hai-jun, LIU Zhan-jie, ZHONG Xiang-chong. Synthesis of O' -Sialon powder by reduction nitridation method [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2004, 32(10): 1189-1193.

- [8] 杨建, 薛向欣, 刘欣, 姜涛, 王文忠. 碳热还原氮化法合成 O' -Sialon粉[J]. 中国有色金属学报, 2002, 12(2): 347-352.
YANG Jian, XUE Xiang-xin, LIU Xin, JIANG Tao, WANG Wen-zhong. Synthesis of O' -Sialon powder by carbothermal reduction-nitridation [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2002, 12(2): 347-352.
- [9] 仲维斌. O' -Sialon-ZrO₂ 复合材料的显微结构及高温性能的研究[D]. 北京: 北京科技大学, 1995: 32-45.
ZHONG Wei-bin. Microstructure and high temperature properties of O' -Sialon-ZrO₂ composites [D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 1995: 32-45.
- [10] GAZZARA C P, MESSIER P R. Determination of phase content of Si₃N₄ by X-ray diffraction of analysis [J]. Am Ceram Soc Bull, 1977, 56: 777-780.
- [11] 魏全金. 材料电子显微分析[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1990: 188.
WEI Quan-jin. Electron microscopic analysis of materials [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1990: 188.
- [12] 闫玉华, 欧阳世翕, 王思青, 张军, 查从济. 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, ZHANG Jun, ZHA Cong-ji. Preparation of Si₂N₂O powder from natural quartz powder [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 1997, 7(4): 84-87.
- [13] BOLECH M, METSELAAR R, van DIJEN F K, BLOMER F, de WITTH G, RAMAEKERS P P J. Carbothermal preparation of Si₂N₂O powder [C]// High Technology Ceramics. Amsterdam: Elsevier Science Publishers, 1987: 527-533.
- [14] KOKMEIJER E, SCHOLTE C, BLOMER F, METSELAAR R. The influence of process parameters and starting composition on the carbothermal production of Sialon [J]. J Mater Sci, 1990, 25: 1261-1267.

(编辑 陈卫萍)