

文章编号:1673-9981(2009)02-0069-04

利用天然原料合成 β' -Sialon 及其复合材料的研究进展*

马北越¹, 孙 勇¹, 于景坤¹, 刘翔鹏², 杨 光²

(1. 东北大学材料与冶金学院, 辽宁 沈阳 110004; 2. 吉林省冶金设计院有限责任公司, 吉林 长春 130022)

摘 要:综述了利用高岭土、叶蜡石及高铝矾土等天然铝-硅系原料合成 β' -Sialon、Sialon-SiC 以及 Sialon 结合刚玉复合材料的研究现状, 讨论了在碳热还原氮化过程中, β' -Sialon 的物相组成的变化规律及合成机理。

关键词:天然原料; β' -Sialon; 复合材料; 碳热还原氮化

中图分类号: TB 332 **文献标识码:** A

现代冶金技术对耐火材料的性能要求越来越高。随着高炉长寿化、连铸和二次精炼技术的普及, 高温钢(铁)水与耐火材料的接触时间越来越长, 使用单一的铝、硅、镁系天然原料生产的普通耐火材料已经无法满足冶炼工艺和生产过程的需要^[1-2]。因此, 欲提高耐火材料的性能和使用寿命, 必须采用人工合成的高性能耐火材料或在传统的耐火材料中添加高性能材料。

在 Si_3N_4 基础上发展起来的 Sialon 材料, 具有优异的力学性能、机械性能、化学稳定性、抗热震性及抗氧化性。另外, 由于 Sialon 与 SiC 和刚玉具有良好的相容性, 因此, 可根据需要制备出高性能的 Sialon 结合 SiC 及 Sialon 结合刚玉材料。Sialon 结合 SiC 材料具有良好的抗热震性、耐侵蚀性, 在高炉的炉身下部和炉腹部已取得了满意的使用效果^[3]。将 Sialon 作为结合相引入到刚玉材料中, 可明显地提高材料的高温强度、抗热震性及耐侵蚀性, 已广泛应用于高炉内衬、钢包内衬、出铁沟及水平连铸用分离环等部位^[4]。

Sialon 的合成方法主要有高温固相反应法、自蔓延合成法、碳(铝、硅)热还原氮化法、微波合成法、高能球磨法及溶胶-凝胶法等^[5-8]。因碳热还原氮化法具有原料来源丰富、合成工艺简单、成本低廉等特

点而备受关注。自 1979 年美国犹他大学的 LEE J G 等人^[9]首次采用高岭土经碳热还原氮化法合成了 β' -Sialon 粉体后, 国内外学者对于利用高岭土、叶蜡石及高铝矾土等铝-硅系天然原料合成 β' -Sialon 及其复合材料展开了广泛而深入的研究。

1 合成 β' -Sialon 及其复合材料的天然原料

1.1 高岭土

高岭土的主要成分为 $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, 其中的 Si, Al 比值与 Sialon 较类似, 是合成 Sialon 及其复合材料的主要天然原料^[9-23]。

王瑞生等人^[17]以广西高岭土和炭黑为原料, 以白云石、CaO 和 TiO_2 为烧结助剂, 通过碳热还原氮化法合成了 β' -Sialon 材料, 对烧成温度、保温时间及烧结助剂等因素对合成材料物相组成的影响进行了研究。结果表明, 适宜的烧成温度为 1450 °C, 延长保温时间有利于 β' -Sialon 相的形成, TiO_2 的助烧效果最佳, 白云石次之。刘仲毅等人^[18]采用碳热还原氮化苏州高岭土合成了 β' -Sialon 材料, 并系统地研究了在不同合成温度(1100~1550 °C)下保温 6 h 后材料物相组成的变化规律。结果表明, 当合成温度在

收稿日期:2008-05-27

* 基金项目:东北大学材料与冶金学院青年教师育苗基金资助。

作者简介:马北越(1978-), 男, 辽宁沈阳人, 讲师, 博士。

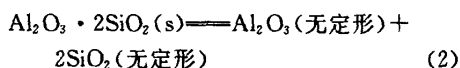
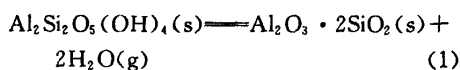
1100 ℃时,有莫来石生成;1300 ℃前未发生氮化反应,物相组成为莫来石、石英和方石英;1300 ℃时高岭土开始发生氮化反应,生成过渡型 Sialon 和 β' -Sialon,此时石英和方石英基本消失;1400 ℃时过渡型 Sialon, β' -Sialon 和 X-Sialon 并存, β' -Sialon 相含量有所增加且有少量刚玉生成;当合成温度为 1450 ~ 1550 ℃时, β' -Sialon ($z=3$) 为唯一的氮化产物;1450 ℃时开始有 SiC 生成,此后随温度的升高, SiC 有所增多;1500 ℃时莫来石完全消失,直到 1550 ℃,刚玉一直存在。

采用高岭土合成 β' -Sialon 的机理目前主要有两种观点,其主要区别在于反应过程中是否产生中间产物 SiC。

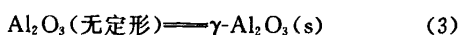
HIGGINS I 等人^[19]认为 SiC 是高岭土碳热还原氮化反应过程中产生的重要中间产物,其反应过程为^[20]:

(a) 高岭土分解为莫来石和无定形 SiO₂

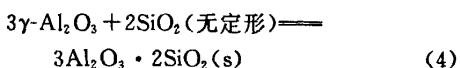
450~550 ℃:



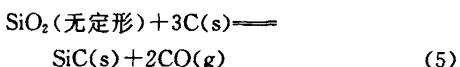
930~960 ℃:



1100~1200 ℃:

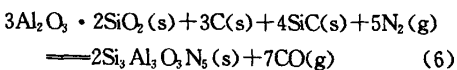


(b) C 将无定形 SiO₂ 还原成 SiC

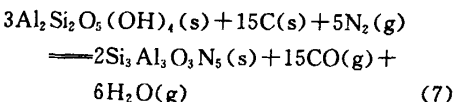


(c) 在 N₂ 气氛下 C 和 SiC 将莫来石还原氮化成 β' -Sialon ($z=3$)

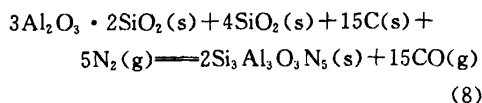
1400 ℃:



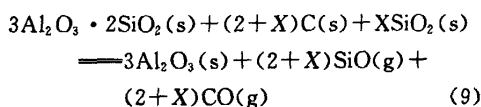
总反应方程式为:



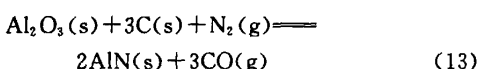
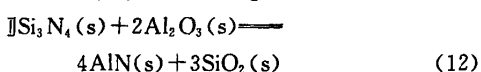
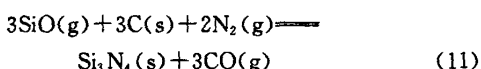
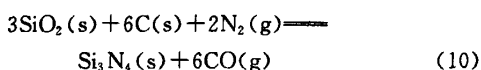
都兴红等人^[21]的研究结果表明,在高岭土的碳热还原氮化反应过程中并未生成 SiC,认为由式(4)生成的莫来石与 N₂, C 及式(2)产生的 SiO₂ 反应,直接合成 β' -Sialon ($z=3$),反应方程式为:



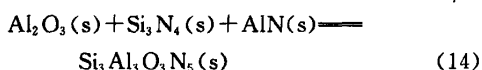
也有学者认为高岭土碳热还原氮化过程中产生的中间产物 Al₂O₃(s), Si₃N₄(s) 和 AlN(s), 有利于 β' -Sialon 的合成. FALAMAKI C 等人^[22]认为在碳热还原氮化过程中,高岭土的固相反应是通过中间产物 CO(g) 和 SiO(g) 实现的. 在加热过程中,一方面高岭土莫来石化后,按式(8)反应生成 β' -Sialon ($z=3$);另一方面 C 的存在使莫来石分解为 CO(g), SiO(g), Al₂O₃(s) 及无定形的 SiO₂.



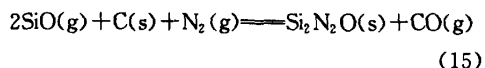
由式(9)产生的 Al₂O₃(s) 和 SiO(g) 等与 C, N₂ 可发生如下反应:



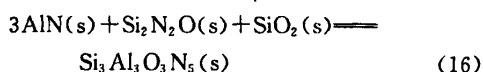
由上述反应式可见,反应(8)~(13)为 β' -Sialon 的合成提供了必需的中间产物 Al₂O₃(s), Si₃N₄(s) 和 AlN(s), 即



张宏泉等人^[23]研究了添加剂 CaF₂ 和 Na₂CO₃ 促进高岭土碳热还原氮化合成 β' -Sialon 的作用机理,认为加入 CaF₂ 可使 SiO₂ 键断裂,加速莫来石的氮化以及 AlN 的形成. 只加入 Na₂CO₃ 时, SiO₂ 的还原产物 SiO(g) 不仅可与 C, N₂ 作用发生反应[反应式(11)]生成 Si₃N₄, 还可能生成 Si₂N₂O(s), 即



同时添加 CaF₂ 和 Na₂CO₃, 有利于 β' -Sialon 的合成. 这是由于在高温阶段产生的 AlN(s), Si₂N₂O(s) 与 SiO₂(s) 反应也会生成 β' -Sialon ($z=3$).



1.2 叶蜡石

利用天然原料叶蜡石经碳热还原氮化合成 β' -Sialon及其复合材料已有报道^[1, 24-25],部分成果已经获得了工业应用。

于景坤等人^[1]以叶蜡石和炭黑为原料,通过碳热还原氮化法合成了Sialon-SiC复合材料,发现适宜的合成温度为1540℃。孙洪巍等人^[25]研究了叶蜡石在不同温度下碳热还原氮化合成Sialon过程中的物相变化规律。结果表明,当合成温度低于1300℃时,物相组成为莫来石、石英和方石英,没有氮化物生成;1300℃时叶蜡石莫来石化形成的无定形SiO₂及方石英开始氮化形成Si₂N₂O,并与莫来石反应生成O'-Sialon;1400~1500℃时,O'-Sialon含量逐渐增加,并在1500℃下达到最大值,方石英和莫来石分别在1400℃和1450℃下达到最大值。1450℃开始形成 β' -Sialon和少量SiC,方石英明显减少;1500℃时 β' -Sialon含量有所增加;1550℃时,方石英和莫来石基本消失,O'-Sialon大幅度减少, β' -Sialon为主要物相,同时还存在少量的SiC相。

1.3 高铝矾土

大多数高铝矾土矿山的矿层较致密,厚度达几米至十几米,主要矿物为一水铝石。我国的高铝矾土不仅储量丰富,而且质地优良,主要分布在河南、山西和贵州^[26]。利用廉价的矾土矿合成高性能的Sialon系复合材料,不仅降低了Sialon的制备成本,还为天然原料的材料化利用开辟了一条途径。

侯新梅等人^[27]以Al₂O₃质量分数分别为68.08%和45.56%的高铝矾土和炭黑为原料,通过碳热还原氮化法合成了 β' -Sialon($z=3$),并探讨了试样的氮化过程及机理。认为合成 β' -Sialon的过程主要分为三个阶段:C在1300℃下开始还原原料中的莫来石和SiO₂并生成SiO(g),SiO(g)与N₂反应生成Si₂N₂O;1400~1500℃是 β' -Sialon的形成和发育阶段,其间有过渡型X-Sialon生成;1550℃时部分 β' -Sialon分解生成15R,最终物相组成为 β' -Sialon及少量的15R和Al₂O₃。张海军等人^[28]以Al₂O₃质量分数为92.65%的高铝矾土、硅粉及碳化硅等为原料,制备了矾土基Sialon结合SiC复合材料,该材料具有良好的抗氧化性能。刘仲毅^[29]对Al₂O₃质量分数分别为70%,77%,84%和88%的高铝矾土系列试样在不同温度下碳热还原氮化过程中的物相变化规律进行了

研究。结果表明,当合成温度低于1300℃时,未有氮化物生成,其相组成为刚玉和莫来石;1400~1550℃氮化反应进行得越来越充分,物相为 β' -Sialon、15R和刚玉;其中,1450℃时, β' -Sialon开始与Al₂O₃反应形成15R,1550℃时 β' -Sialon全部转变为15R,此时物相为15R和刚玉。

另外,LI F. J. 等人^[30]以沸石和炭黑为原料,采用碳热还原氮化法于1450℃下保温2h合成了 β' -Sialon,且比以SiO₂和Al₂O₃为原料合成 β' -Sialon时具有更高的产率。由此可见,沸石是用碳热还原氮化法合成 β' -Sialon材料的理想原料。

2 结 语

以储量丰富的天然铝-硅系原料,采用简便的合成工艺,还原氮化合成 β' -Sialon及其复合材料是材料界研究的重要课题之一。由于天然原料中的杂质含量较高,不易制得高纯度的Sialon材料。因此,在降低Sialon材料合成成本的基础上,应改进合成工艺,力争获得纯度高、性能好的Sialon及其复合材料。

参考文献:

- [1] 于景坤,戴文斌,戴淑平. 赛隆-碳化硅系复合材料的合成及其应用[J]. 东北大学学报:自然科学版, 2003, 24(9): 824-827.
- [2] 钟香崇. 展望新一代优质高效耐火材料[J]. 耐火材料, 2003, 37(1): 1-10.
- [3] 都兴红,张广荣,张伟民,等. Sialon结合刚玉耐火材料的制备[J]. 耐火材料, 1997, 31(5): 275-278.
- [4] 王笑一,彭达岩,文洪杰. 赛隆结合刚玉复相材料的研究进展及应用现状[J]. 耐火材料, 2005, 39(3): 199-202.
- [5] 于三三,都兴红,李永锐,等. 天然原料碳热还原氮化合成 β' -Sialon的研究进展[J]. 硅酸盐通报, 2006, 25(3): 111-115.
- [6] 付芳,贾晓林,张海军. 溶胶-凝胶和微波碳热还原氮化合成 β' -Sialon超细粉[J]. 硅酸盐学报, 2007, 35(3): 317-321.
- [7] 邱雄迹,潘伟,周益春,等. 微波合成 β' -Sialon[J]. 稀有金属材料与工程, 2007, 36(2): 354-358.
- [8] TESSIER P, ALAMDARI H D, DUBUC R, et al. Nanocrystalline β' -Sialon by reactive sintering of a SiO₂-AlN mixture subjected to high-energy ball milling[J]. J Alloy Compd, 2005, 391(1/2): 225-227.
- [9] LEE J G, CUTLER I B. Sinterable Sialon powder by reaction of clay with carbon and nitrogen[J]. Am Ceram

- Soc Bull, 1979, 58(9): 869-871.
- [10] LIU X J, SUN X W, ZHANG J J, et al. Fabrication of β -Sialon powder from kaolin [J]. Mater Res Bull, 2003, 38(15): 1939-1948.
- [11] TATLI Z, DEMIR A, YILMAZ R, et al. Effects of processing parameters on the production of β -Sialon powder from kaolinite[J]. J Eur Ceram Soc, 2007, 27(2/3): 743-747.
- [12] PANDA P K, MARIAPPAN L, KANNAN T S. Carbothermal reduction of kaolinite under nitrogen atmosphere[J]. Ceram Int, 2000, 26(5): 455-461.
- [13] XU L H, LIAN F, ZHANG H, et al. Optimal design and preparation of beta-Sialon multiphase materials from natural clay [J]. Mater Design, 2006, 27(7): 595-600.
- [14] LIU X J, SUN X W, ZHANG J J, et al. Fabrication of β -Sialon powder from kaolin [J]. Mater Res Bull, 2003, 38(15): 1939-1948.
- [15] 茹红强, 张宇, 孙旭东. Sialon-SiC 复相材料的组织与性能[J]. 东北大学学报: 自然科学版, 2001, 22(5): 550-552.
- [16] 钱扬保, 王福明, 徐利华. 粘土碳热还原氮化二步法制备 β -Sialon 结合刚玉复相材料[J]. 耐火材料, 2002, 36(2): 77-79.
- [17] 王瑞生, 谷小华, 王志发, 等. 碳热还原氮化法制备 β -Sialon 的工艺条件研究[J]. 耐火材料, 2007, 41(1): 50-53.
- [18] 刘仲毅, 孙洪巍, 钟香崇. 高岭土在碳热还原氮化过程中的相变[J]. 耐火材料, 2004, 38(1): 18-20, 24.
- [19] HIGGINS I, HENDRY A. Production of β '-Sialon by carbothermal reduction of kaolinite [J]. Br Ceram Trans, 1986, 85: 161-166.
- [20] 曹林洪, 蒋明学, 张军战. 工艺条件对粘土碳热还原氮化合成 β '-Sialon 粉体的影响[J]. 耐火材料, 2001, 35(5): 252-254.
- [21] 都兴红, 隋智通, 张广荣, 等. β '-Sialon 粉体的合成过程及催化剂的选择[J]. 材料导报, 1997, 11(6): 37-38, 45.
- [22] FALAMAKI C, EBADZADEH T. Kinetic investigation of the carbothermal reduction of an Iranian clay [J]. Ceram Int, 2002, 28(8): 887-892.
- [23] 张宏泉, 戴英, 李晔, 等. 碳热还原氮化高岭土合成 Sialon 粉末 [J]. 中国有色金属学报, 1998, 8(1): 140-144.
- [24] YU J K, UENO S. Synthesis of β -Sialon whiskers from pyrophyllite[J]. J Ceram Soc Jpn, 1997, 105(9): 821-823.
- [25] 孙洪巍, 刘仲毅, 钟香崇. 叶蜡石在碳热还原氮化过程中的相变[J]. 耐火材料, 2004, 38(5): 331-333.
- [26] 钟香崇. 大力发展优质合成耐火原料[J]. 耐火材料, 2000, 34(1): 1-6.
- [27] 侯新梅, 钟香崇. 高铝矾土碳热还原氮化合成 Sialon 的反应过程[J]. 耐火材料, 2006, 40(4): 310-311.
- [28] ZHANG H J, HAN B, LIU Z J. Preparation and oxidation of bauxite-based β -Sialon bonded SiC composite [J]. Mater Res Bull, 2006, 41(9): 1681-1689.
- [29] 刘仲毅. 天然 Al_2O_3 - SiO_2 系原料碳热还原氮化过程中的相变特征及影响因素[D]. 郑州: 郑州大学, 2003.
- [30] LI F J, WAKIHARA T, TATAMI J, et al. Synthesis of β -Sialon powder by carbothermal reduction-nitridation of zeolites with different compositions[J]. J Eur Ceram Soc, 2007, 27(6): 2535-2540.

Research progress of β '-Sialon and its composite synthesized from natural raw materials

MA Bei-yue¹, SUN Yong¹, YU Jing-kun¹, LIU Xiang-peng², YANG Guang²

(1. School of Materials & Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110004, China; 2. Metallurgy Design Institute of Jilin Province Co. Ltd, Changchun 130022, China)

Abstract: The research situation of β '-Sialon, Sialon-SiC and Sialon bonded corundum composites synthesized from natural raw materials such as kaolinite, pyrophyllite and bauxite was reviewed. Furthermore, the synthesis mechanism of β '-Sialon and the characteristic of phase transformation during the process of carbothermal reduction-nitridation were analyzed in this paper.

Key words: natural raw materials; β '-Sialon; composite; carbothermal reduction-nitridation