

利用高铝粉煤灰合成 β -Sialon 粉体的实验研究

李金洪, 马鸿文, 吴秀文

(中国地质大学 矿物材料国家专业实验室, 北京 100083)

摘要: 在 N_2 气氛中以粉煤灰为原料, 采用碳热还原氮化工艺制备了 β -Sialon 粉体, 研究了碳含量、合成反应温度、保温时间和氮气流量等因素对生成物物相的影响。在添加适量 Al_2O_3 、C 含量 23%、氮气流量 2 L/min、合成温度 1450 $^{\circ}C$ 、保温时间为 6 h 的条件下, 可获得 $Z=3$ 的纯晶相 β -Sialon 粉体, 粒度均一, 形态规则。 β -Sialon 粉体粒径在 1~3 μm 之间, 形态与结晶程度受合成条件影响。在不同的制备条件下, 所合成的产物为 β -Sialon 和 AlN 、 β -SiC、 Si_3N_4 、 $Al_6Si_2O_{13}$ 、 O' -Sialon、 α - Al_2O_3 、 SiO_2 等的混合物。并对高铝粉煤灰合成 β -Sialon 的反应过程进行了分析。

关键词: 高铝粉煤灰; β -Sialon; 碳热还原氮化法

中图分类号: X705; P579

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2005)06-0643-05

The preparation of β -Sialon powder from high alumina fly ash: an experimental study

LI Jin_hong, MA Hong_wen and WU Xiu_wen

(National Laboratory of Mineral Materials, China University of Geosciences, Beijing 100083, China)

Abstract: β -Sialon powder was prepared from fly ash and carbon black via carbothermal reduction nitridation in this study. The main factors such as additives of Al_2O_3 and carbon, heating temperature, soaking time and the flow of N_2 were investigated and their effects on the phase of products were also analyzed by XRD and SEM. A nearly pure β -Sialon powder can be obtained when a proper amount of Al_2O_3 is added, carbon is 23%, and calcination occurs at 1450 $^{\circ}C$ for 6 hours at the N_2 flow of 2.0 L/min. Some other phases such as AlN , β -SiC, Si_3N_4 , $Al_6Si_2O_{13}$, O' -Sialon, α - Al_2O_3 , SiO_2 exist under different preparation conditions. The size of β -Sialon powder is mostly 1~3 μm , and the shape and crystallization degree of prepared β -Sialon are greatly affected by the synthesized conditions.

Key words: high alumina fly ash; β -Sialon; carbothermal reduction nitridation

Sialon 是 20 世纪 70 年代初由日本的 Oyama 和英国的 Jack 几乎同时发现的一类新材料 (Oyama *et al.*, 1971; Jack, 1976), 它是由 Si、Al、O 和 N 组成的化合物, 为 Si_3N_4 中的 Si、N 分别被 Al 或 $(Al+M)$ ($M=Li, Mg, Ca, Y$ 等) 及 O 原子置换所形成的一大类固溶体的总称。Sialon 保留了 Si_3N_4 的优良性质, 如强度、硬度和耐热性等, 并且韧性、化学稳定性和抗氧化性均优于 Si_3N_4 , Sialon 材料以其优越的力学性能、热学性能和化学稳定性, 被认为是最有希望和极有潜力的高性能结构陶瓷材料之一 (Brook, 1999; Zerr *et al.*, 1999; Thompson, 2002)。自 Sialon 被发现以来, 合成 β -Sialon ($Si_{6-z}Al_zO_2N_{8-z}$, $0 < z \leq 4.2$) 多采用 Si_3N_4 、 AlN 、 Al_2O_3 或 Si 粉、Al 粉等纯原料, 昂贵的生产成本使其难以作为常规的耐火材料或结构材料等而获得大规模的工业应用。自 1979 年首次报道以高岭

土为原料制备 β -Sialon 以来 (Lee *et al.*, 1979), 国内外学者不断尝试利用廉价的天然原料, 如高岭土、叶蜡石、夕线石、蓝晶石、石英砂和煤矸石等来合成 β -Sialon, 主要研究工作集中在利用高岭石等粘土类矿物合成 β -Sialon 及其结构、组成和性能表征等方面 (Mazzoni *et al.*, 1992; 张宏泉等, 1998; Panda *et al.*, 2000; Krest'an *et al.*, 2004)。粉煤灰是我国主要的固体废弃物, 是在高温流态条件下产生, 瞬间高温出现液相, 迅速冷却, 液相来不及结晶而保持无定形态 (少量莫来石固溶其中), 成为玻璃微珠。与其他天然原料相比, 粉煤灰中的 SiO_2 和 Al_2O_3 的反应活性较高, 无需经历天然原料碳热还原时的脱水及莫来石化过程, 粉煤灰中未燃尽的碳和 Fe_2O_3 可为氮化还原反应起到还原和催化作用。本文主要以高铝粉煤灰为原料, 尝试采用碳热还原氮化工艺, 进行低成本制备高纯

收稿日期: 2005-08-19; 修订日期: 2005-09-05

基金项目: 中国地质大学 (北京) 校内基金 (51900961008); 矿物材料国家专业实验室开放基金资助项目 (04101)

作者简介: 李金洪 (1971-), 男, 讲师, 博士生, 岩石矿物材料学专业, E-mail: jinhong@cugb.edu.cn。

度的 β -Sialon粉体的实验研究,并对高铝粉煤灰合成 β -Sialon的反应过程进行了分析。

1 实验

1.1 实验原料

粉煤灰来自于华北某热电厂,属高铝低钙灰,其中 SiO_2 和 Al_2O_3 总量达87%,化学成分($w_B/\%$)为 SiO_2 48.13, TiO_2 1.66, Al_2O_3 39.03, Fe_2O_3 2.94, FeO 0.77, MgO 1.05, CaO 3.30, Na_2O 0.21, K_2O 0.69, MnO 0.017, P_2O_5 0.63, H_2O^+ 0.21, H_2O^- 0.074, Loss 0.62, Total 99.33。XRD分析表明,其主要物相为莫来石和呈非晶态的玻璃相(图1a)。粉煤灰大部分呈球状玻璃微珠,微珠直径分布在0.5~15 μm 之间,少量的莫来石微晶主要呈针状或棒状(图3a)。激光粒度分析结果表明: $d_{(0.1)} = 1.087 \mu\text{m}$, $d_{(0.5)} = 8.571 \mu\text{m}$, $d_{(0.9)} = 47.875 \mu\text{m}$, 体积平均径 $D[4,3] = 18.044 \mu\text{m}$, 表面积平均径 $D[3,2] = 3.252 \mu\text{m}$, 换算的比表面积为 $1.8448 \text{ m}^2/\text{g}$, 粒度呈双峰态分布,除8 μm 左右有一主分布峰外,0.8 μm 左右还有一小分布峰。

还原剂活性炭为分析纯级,有细粉状和粒状两种,细粉状用于原料配比,粒状用于坩埚中埋烧。粘结剂采用普通胶水或蜂蜜; Al_2O_3 为分析纯; N_2 为纯氮(N_2 体积分数大于99.9%)。

1.2 实验方法

第1轮实验直接以高铝粉煤灰(BF_02)为原料,分别按15%、20%、25%添加碳粉(样号为:1_1、1_2、1_3),控制 N_2 流量为1.5 L/min,反应温度分别为1350、1450和1550 $^\circ\text{C}$,反应时间为3 h;第2轮实验按化学计量添加 Al_2O_3 ,化学计量所需碳粉量为19.1%,考虑部分要中和氮气中的氧,根据第1轮实验结果,分别按20%、23%、26%、30%添加碳粉(样号为:2_1、2_2、2_3、2_4),控制 N_2 流量2.0 L/min,反应温度与第1轮实验相同,反应时间分别为2.4和6 h。

原料经配料称量后,在无水乙醇溶剂中湿法球磨12 h,磨细为混匀的浆体,在真空干燥箱中烘干,加适量有机粘结剂混匀,经造粒,搓制成直径约0.8 cm的松散小球,继续烘干,然后放入刚玉坩埚中,置坩埚于硅钼氮化电炉内,抽真空至0.01 MPa,通 N_2 并控制流量(1.5~2 L/min),按3 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温,在指定温度下保温($\pm 5^\circ\text{C}$)进行氮化反应。

SEM分析在英国剑桥公司生产的CAMBRIDGE S250 MK2型电镜上进行(加速电压30 kV,工作电压1~30 kV);XRD分析仪器型号为Philips X'Pert,电压40 kV,电流40 mA,铜靶;采用英国Malvern公司产的Mastersizer 2000型激光粒度仪进行粒度测试;氮化烧结合实验在德国利恒公司产HT_1800_Plus高温反应炉和洛阳精达科技公司产RZ_8_17型高温热重气氛烧结炉上进行。

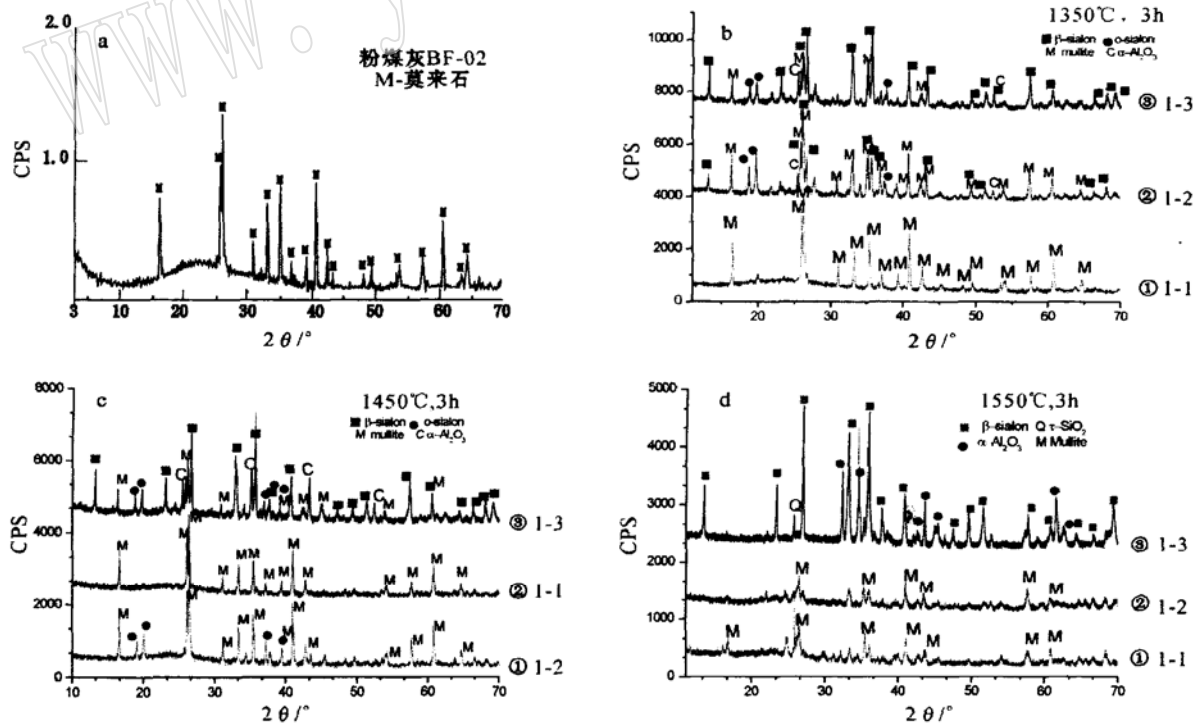


图1 高铝粉煤灰及第1轮合成的Sialon粉体XRD分析结果

Fig. 1 XRD patterns of high alumina fly ash and sialon powders prepared in the first round of experiment

2 结果与讨论

2.1 物相分析

第 1 轮实验在不同氮化条件下所获得的产物相见图 1 中的 b c d。结果显示,在不同温度下氮化处理时,如果碳含量低于化学计量比,产物基本上为莫来石晶相和玻璃相(图 1b ① c ② d ①)。当含碳量提高到 20%,反应温度为 1 350 °C 时,玻璃相和莫来石开始减少,出现 β -Sialon,同时伴随有少量 α -Sialon 和 α -Al₂O₃ 产生,而在 1 450 °C 和 1 550 °C 氮化时,主要为莫来石和玻璃相。含碳量为 25%,各种烧结温度下所得产物主晶相基本为 β -Sialon,尤其在 1 550 °C,得到了仅含少部分 α -Al₂O₃ 的 β -Sialon(图 1d ③)。

第 2 轮实验按化学计量比添加 Al₂O₃ 后,并提高 N₂ 流量

为 2.0 L/min,不同合成条件下获得的产物物相见表 1 和图 2。结果表明,在较低的碳含量下合成所得产物的杂相很多(图 2a),而在较高的碳含量下反应时,则生成物主要为 AlN 和 β -SiC(图 2c)。当碳含量适宜时,较高的反应温度(1550 °C)下得到的产物同样主要是 AlN 和 β -SiC,较低的温度或较短的反应时间下所得的物相除 β -Sialon 外,还含有 AlN 和 β -SiC,而在 1 450 °C 和 6 h 的氮化处理下,得到了较纯的 Z=3 的 β -Sialon 粉体(图 2b)。

2.2 显微形态

合成的 Sialon 粉末颗粒多在 1~3 μ m 之间,形态呈粒状、板状、柱状、花瓣状或粗纤维丝状,颗粒间界限大多不清晰,多为聚集体(图 3)。不同条件下合成的 β -Sialon 粉末的形态和颗粒尺寸有较大的差异。当合成温度升高时,形成的 β -Sialon 由细粒状、短柱状逐渐发展到长柱或板状、花瓣状或粗纤维状

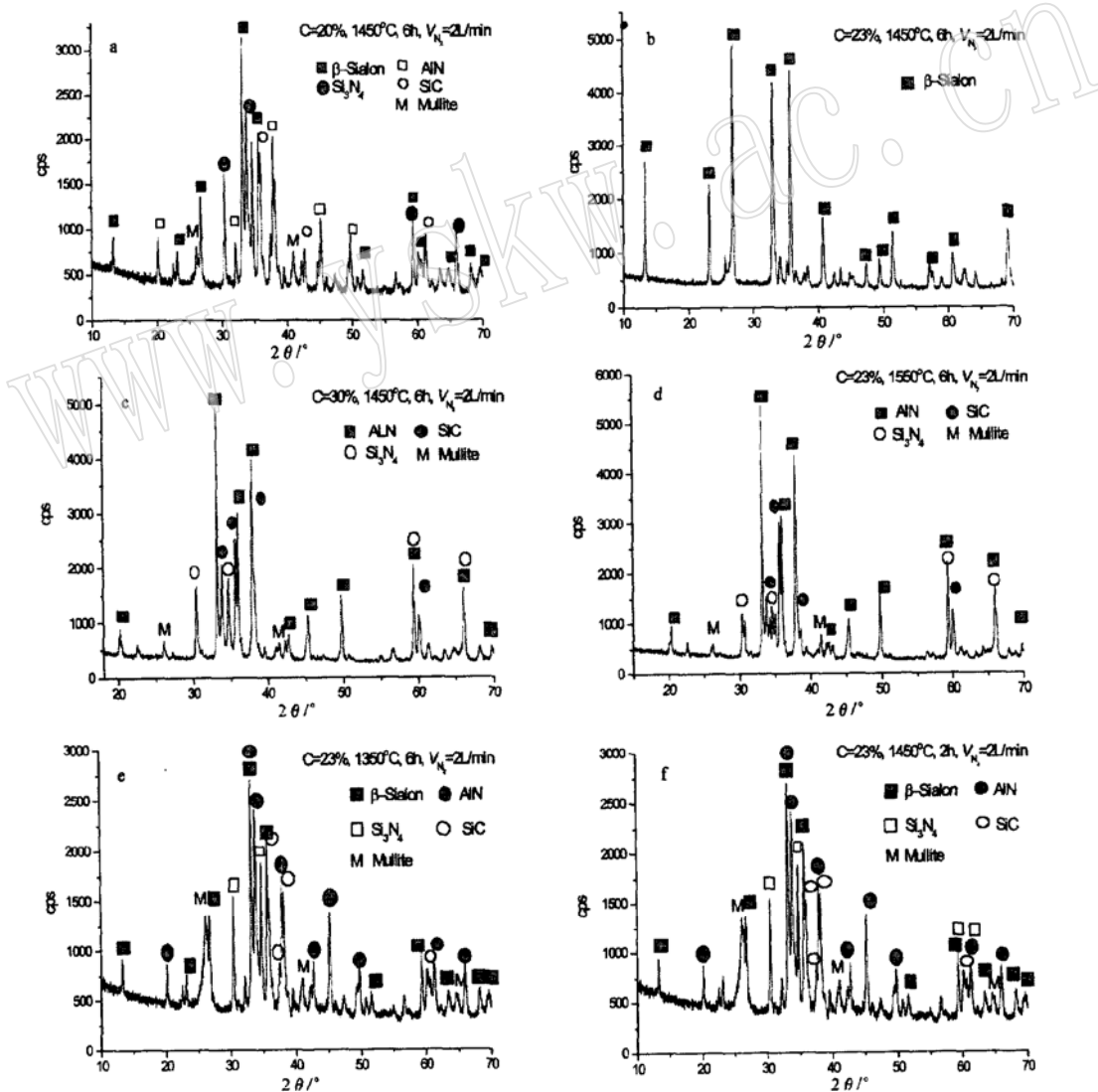


图 2 第 2 轮实验合成 Sialon 粉体的 XRD 分析结果

Fig. 2 XRD patterns of sialon powders prepared in the second round of experiment

表1 不同氮化条件下各组试样的物相组成

Table 1 Synthesis conditions and identification of the resulting phases

样号	$t/^\circ\text{C}$	t/h	$\beta\text{-Sialon}$	$\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	SiO_2	Si_3N_4	AlN	$\beta\text{-SiC}$
2_1	1450	6	++++	+	-	-	+++	++	-
2_1	1350	2	++	++++	-	++	-	+	-
2_2	1350	6	++++	+	-	-	+	++++	++
2_2	1450	2	++++	+	-	-	+	++++	+
2_2	1450	6	++++	-	-	-	-	-	-
2_2	1550	6	-	+	-	-	+	++++	++
2_3	1450	4	++++	+	-	-	+	+++	++
2_3	1550	6	-	-	+	-	+	+++	++++
2_4	1450	6	-	+	-	-	++	++++	+++
2_4	1550	6	-	-	++	-	++	+++	++++

注:++++ 高,+++ 较高,++ 较低,+ 低,- 无。

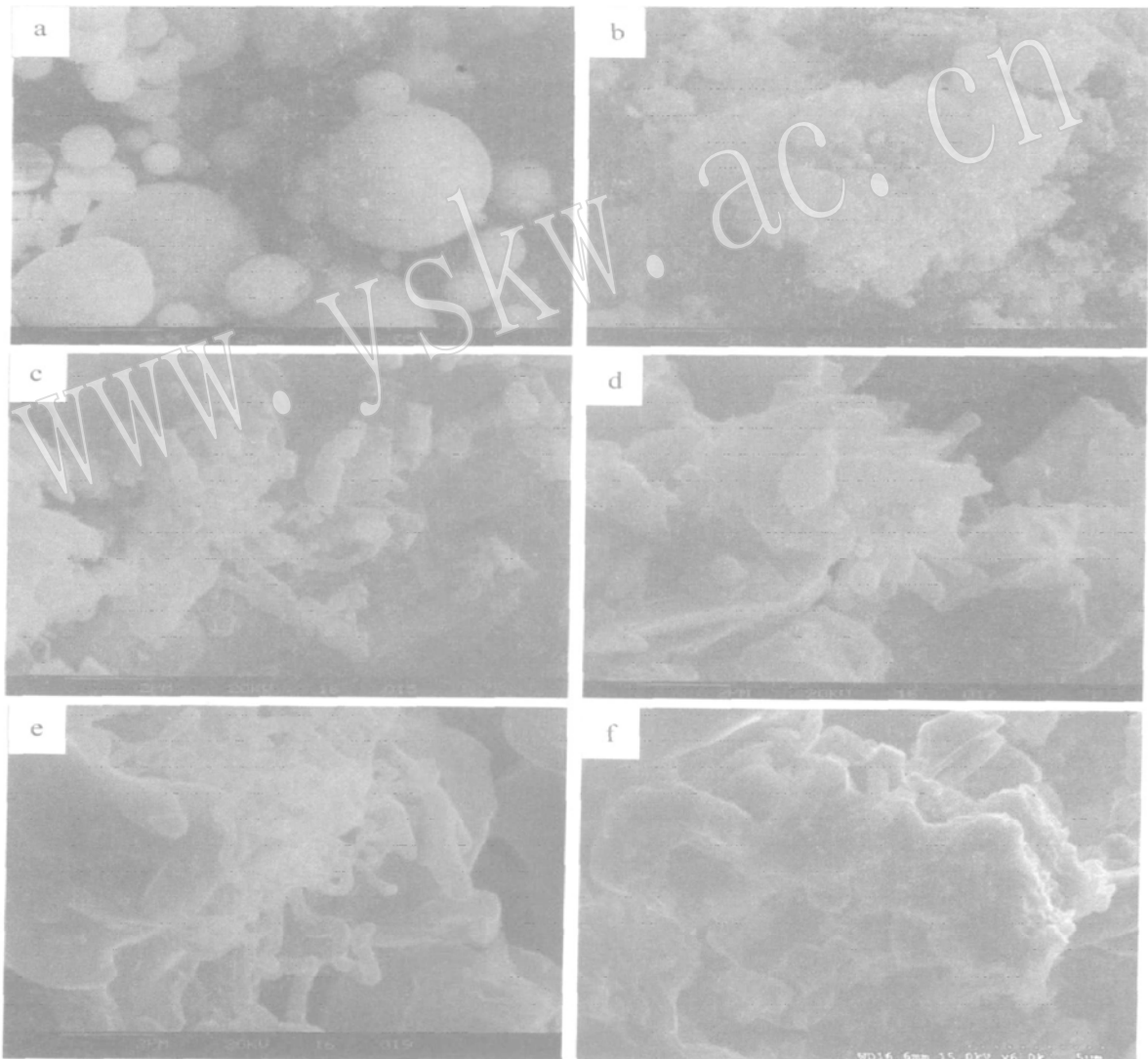


图3 高铝粉煤灰及合成 Sialon 粉体的 SEM 图

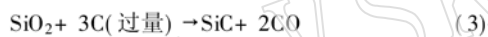
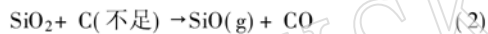
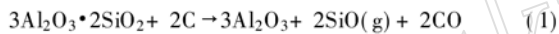
Fig. 3 SEM micrograph of high alumina fly ash and sialon powders

a—粉煤灰 BF_02; b—1_3, 1350°C; c—1_3, 1450°C; d& e—1_3, 1550°C; f—2_2, Al_2O_3 1.48%, 1450°C
a—fly ash BF_02; b—1_3, 1350°C; c—1_3, 1450°C; d& e—1_3, 1550°C; f—2_2, Al_2O_3 1.48%, 1450°C

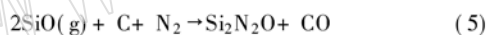
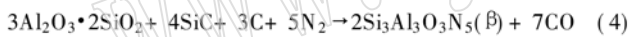
等形态, 颗粒粒径逐渐变大, 结晶程度变好(图 3b 3c 3d 3e), XRD 图上表现为特征衍射峰强度明显增强。碳含量不足($< 23\%$)或反应时间较短(< 3 h)时, 生成物相成分较复杂, 颗粒主要为细粒状, 粒径多集中在 $0.5 \sim 1 \mu\text{m}$ 之间, 结晶形态不太完整。在 1450°C 合成的 Sialon 粉末颗粒大小均一, 在 $1 \sim 2 \mu\text{m}$ 之间, 形态较完整, 呈棱片状或花瓣状, 为聚集状态, 推测由富 Si、Al 的玻璃微珠氮化分解而成(图 3f), 其形貌特征与 β -Sialon 内部具有开放的类似于 β - Si_3N_4 的晶体结构形态相似(Brook, 1999), 不同的是没有形成明显的长柱状。Sialon 形貌与 Z 值有关系, Z 值较高($Z > 3$)时, 为棱柱状(黄朝晖等, 2001)。其他条件相同, 若温度或碳含量过量时, 则主要形成细粒状或细丝状的 AlN 和 β -SiC 相, 当缩短反应时间时, 在生成物相中同样伴生有较多 AlN 和 β -SiC。

2.3 β -Sialon 的形成过程

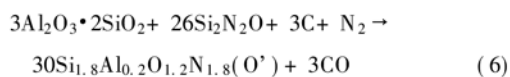
煤的燃烧过程也是煤中粘土类矿物(主要为高岭石)高温分解形成以铝硅酸盐相为主的粉煤灰的过程。粉煤灰在形成 β -Sialon 的碳热还原氮化过程中, 固相间的反应是通过气体中间相 CO 和 SiO 来实现的, 类似于高岭石脱水莫来石化后的反应, 粉煤灰中的莫来石和玻璃微珠中的无定形 SiO_2 首先与 C 发生反应(Mazzoni et al., 1992):



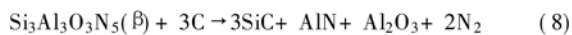
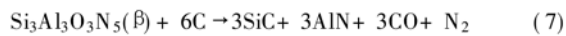
SiC、SiO 为中间产物, 继续与莫来石等碳热氮化反应, 即形成 β -Sialon $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ (Mazzoni et al., 1992; Panda et al., 2000):



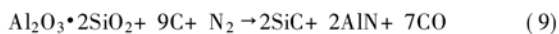
莫来石此时固溶入 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 形成 O' -Sialon(Panda et al., 2000):



β -Sialon 同时也可分解为 SiC、AlN(Panda et al., 2000):



另外 SiC、AlN 也可在 1450°C 时形成(Lee et al., 1979):



反应(7)、(8)、(9)可用以解释样品 2.2 的生成物相主要为 SiC 和 AlN 的原因(图 2c、d)。氮化过程中, 控制含碳量至关重要, 参考式(1), 图 1d ③形成了一些 Al_2O_3 相, 推测是由 β -Sialon 在碳含量过量时, 反应初期形成大量的 Al_2O_3 , 或者温度较高时 β -Sialon 分解所致[反应式(8)]; 当碳含量较低时, 形成的中间相 SiO、CO 的浓度降低, 加之部分被流动的氮气带出炉外, 导致(4)、(5)反应缓慢, 因而降低了 β -Sialon 的合成产率。

粉煤灰玻璃相表面常形成富 SiO_2 和富 Al_2O_3 - SiO_2 区, 氮化过程主要取决于颗粒表层分散的莫来石含量, 富硅区域碳

热氮化反应历程为反应式(2)、(3)、(4), 而富铝区则经历(1)、(4)或(6)的过程。根据对粉煤灰和合成 β -Sialon 的 SEM 观察和粒度分析, 可以认为, 碳热还原反应起始于微珠球体玻璃外壳, 初形成的 β -Sialon 的摩尔体积大于玻璃基体, 导致玻璃外壳撑裂, 气相介质向球体内部扩散, 氮化反应延伸至整个球体, 故反应首先在玻璃微珠上发生。

3 结论

以高铝粉煤灰为原料, 采用碳热还原氮化法, 在 1550°C 、保温时间 3 h、氮气流量 1.5 L/min 条件下, 合成了 β -Sialon 粉体。在添加 Al_2O_3 和 C(23%)、 1450°C 、保温时间 6 h、氮气流量 2 L/min 的条件下, 可合成纯晶相 $Z=3$ 的 β -Sialon 粉体。在不同的制备条件下, 生成产物为 β -Sialon 和 AlN、 β -SiC、 Si_3N_4 、 $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ 、 O' -Sialon、 α - Al_2O_3 、 SiO_2 等的混合物。 β -Sialon 粉末颗粒在 $1 \sim 3 \mu\text{m}$ 之间, 形态与结晶程度受合成条件影响, 呈粒状、板状、柱状、花瓣状或粗纤维状, 多为聚集体。

Reference

- Brook R J. 1999. Superhard ceramics[J]. *Nature*, 400(22): 313~314.
- Huang Zhaohui, Sun Jialin, Wang Jinxiang, et al. 2001. β -Sialon materials prepared at 1500°C by industrial process[J]. *Naihuocailiao*, 35(3): 125~127(in Chinese).
- Jack K H. 1976. Review: Sialons and related nitrogen ceramics[J]. *J. Mater. Sci.*, 11: 1135~1158.
- Krest' an J, Sajgalik P and Panek Z. 2004. Carbothermal reduction and nitridation of powder pyrophyllite raw material[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 24: 791~796.
- Lee J G and Cutler I B. 1979. Sinterable Sialon powder by reaction of clay with carbon and nitrogen[J]. *America Ceramic Society Bulletin*, 58(9): 869~871.
- Mazzoni A D, Aglietti E F and Pereira E. 1992. Carbonitriding reaction of clay. Involved phase and mechanism[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 31: 325~331.
- Panda P K, Mariappan L and Kannan T S. 2000. Carbothermal reduction of kaolinite under nitrogen atmosphere[J]. *Ceramics International*, 26: 455~461.
- Thompson D P. 2002. Cooking up tougher ceramics[J]. *Nature*, 417(16): 237.
- Oyama Y, Kamigaito O. 1971. Silicon nitride—solid solubility of some oxides in Si_3N_4 [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 10: 1637~1642.
- Zhang Hongquan and Yang Zhongmin. 1998. The synthesis of sialon powder from different clays[J]. *China Ceramics*, 34(1): 16~19(in Chinese).
- Zerr A, Mische G and Serghiou G. 1999. Cubic silicon nitride[J]. *Nature*, 400(22): 340~342.

附中文参考文献

- 黄朝晖, 孙加林, 王金相, 等. 2001. 1500°C 工业条件下合成 β -Sialon 的研究[J]. *耐火材料*, 35(3): 125~127.
- 张宏泉, 杨中民. 1998. 用不同粘土矿物合成 Sialon 粉末的研究[J]. *中国陶瓷*, 34(1): 16~19.