

碳热还原氮化法合成 MgAlON *

戴文斌 王新丽 于景坤 邹宗树

(东北大学材料与冶金学院, 沈阳 110819)

摘要 利用重力计, 比重仪, SEM, XRD, 碳素分析仪, XFS 和氧氮分析仪检测了不同加热条件下碳热还原氮化法合成镁阿隆 (MgAlON) 的密度、微观结构、相组成以及 Mg, Al, O, N 和 C 含量, 讨论了碳热还原氮化法合成 MgAlON 的机理. 结果表明, 加热温度为 1100 °C 时, 原料中所有的 MgO 反应生成镁铝尖晶石 ($MgAl_2O_{4ss}$); 当加热温度高于 1300 °C 时, 发生碳热还原氮化反应, N 固溶于 $MgAl_2O_{4ss}$ 生成 MgAlON; 由于碳热还原氮化反应不断消耗 Al_2O_3 , 加热温度为 1600 °C 时试样中 Al_2O_3 大颗粒的尺寸较加热温度为 1500 °C 时的小; 随着石墨和 Al_2O_3 在反应过程被完全消耗, 在 1650 °C 下加热获得了单相 MgAlON. 另外, 碳热还原氮化反应中 N 原子向尖晶石结构 $MgAl_2O_{4ss}$ 中固溶时导致晶格畸变而使原子间隙扩大, 从而 Al 在 MgAlON 的固溶量高于其在 $MgAl_2O_{4ss}$ 中的固溶量. 由于碳热还原氮化反应过程产生气体及高温下 Mg 蒸汽分压较高, 即使加热温度提高至 1800 °C, 试样中仍然存在大量密闭气孔.

关键词 MgAlON, 碳热还原, 微观结构

中图分类号 TB321

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2011)11-1440-05

PRODUCTION OF MgAlON BY CARBOTHERMAL REDUCTION AND NITRIDATION

DAI Wenbin, WANG Xinli, YU Jingkun, ZOU Zongshu

School of Materials and Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819

Correspondent: WANG Xinli, lecturer, Tel: (024)83686526, E-mail: wangxl520@hotmail.com

Supported by Specialized Research Fund for the doctoral Program of Higher Education

(No.20090042120009)

Manuscript received 2011-05-09, in revised form 2011-06-17

ABSTRACT Gravimeter, pycnometer, SEM, XRD, carbon analyzer, XFS and oxygen-nitrogen analyzer were utilized to study the production of magnesium aluminium oxynitride (MgAlON) by carbothermal reduction and nitridation (CRN) under different temperatures and its formation mechanism was also discussed in the present paper. The results show that all of the raw MgO are completely consumed to form $MgAl_2O_{4ss}$ at 1100 °C. At sintered temperatures higher than 1300 °C, the CRN reaction is taken place, and MgAlON is formed by solid solving N into $MgAl_2O_{4ss}$. The consumption of Al_2O_3 during CRN reaction causes the particle size of Al_2O_3 in the sample heated at 1600 °C to be smaller than that heated at 1500 °C. Finally, the monophase MgAlON is obtained at 1650 °C when all the graphite and Al_2O_3 have been consumed. Moreover, because of the solid solution of N into $MgAl_2O_{4ss}$, the amount of defects in the lattice of MgAlON is raised leading to the solubility of Al in MgAlON being higher than that in $MgAl_2O_{4ss}$. Lots of closed pores are remained in grains even if the heating temperature has been raised to 1800 °C due to higher volatile Mg partial pressure and the gas phase product of CRN reaction at high temperature.

KEY WORDS MgAlON, carbothermal reduction and nitridation (CRN), microstructure

镁阿隆 (MgAlON) 是一种新型的尖晶石结构固溶体

耐火材料, 其在受到炼钢炉渣侵蚀后释放出的 N 不仅能够提高炉渣的粘度, 而且可形成气膜阻碍炉渣的进一步侵蚀, 因而具有优良的抗渣侵蚀性能 [1]. 张涛 [2] 在 Al_2O_3 -SiC-C 质铁沟浇注料中用适量的 MgAlON 代替部分 SiC, 所得制品的显气孔率、耐压强度、抗折强度以及抗渣性能都有所改善. 罗星源等 [3] 在 MgAlON 中添

* 高等学校博士学科点专项科研基金资助项目 20090042120009

收到初稿日期: 2011-05-09, 收到修改稿日期: 2011-06-17

作者简介: 戴文斌, 男, 1979 年生, 讲师, 博士

DOI: 10.3724/SP.J.1037.2011.00296

加少量 β -SiAlON 制备的复合材料具有很好的抗钢水侵蚀能力. 邓承继等^[4]用 MgAlON 代替铝碳和铝镁碳耐火制品中部分 C, 可使耐火制品的致密度上升, 耐压强度提高, 抗氧化性能也有所改善; 虽然 MgAlON 的加入使抗渣性能略有降低, 但仍保持较好水平. 钢铁产品正向低碳钢、超低碳钢方向发展, 解决炼钢过程中耐火材料无碳化是十分重要的课题, 故开展 MgAlON 合成的研究具有重要的意义.

根据原料来源和烧结方法的不同, MgAlON 的合成方法有固相烧结法、铝热反应烧结法和碳热还原氮化法 3 种. 固相烧结法以 AlN, MgO 和 Al₂O₃ 为原料, 烧结反应式为 $MgO + Al_2O_3 + AlN \rightarrow MgAlON$, 可在一定条件下采用无压烧结, 热压烧结以及放电等离子烧结 (SPS) 等方法进行烧结. 即使在 1850 °C 的高温条件下保温 11 h, 采用无压烧结也不能制成完全致密的 MgAlON 烧结体^[5]. 尽管一般认为利用热压烧结能够合成完全致密的 MgAlON 烧结体, 但是没有实验结果证明此论点^[6]. 利用 SPS 的方式在 1600 °C 条件下保温 5 min 能够合成致密的 MgAlON 烧结体, 大大降低了 MgAlON 的烧结温度, 但是该方法存在难以大规模生产的缺点^[7,8]. 铝热反应烧结法以 Al, MgO 和 Al₂O₃ 为原料, 在 N₂ 中按照反应式 $MgO + Al_2O_3 + Al + N_2 \rightarrow MgAlON$ 烧结获得 MgAlON^[9]. 但由于 Al 很难完全氮化, 铝热反应烧结法合成的 MgAlON 纯度不理想. 碳热还原氮化法以 C, MgO 和 Al₂O₃ 为原料, 在 N₂ 中按反应式 $MgO + Al_2O_3 + C + N_2 \rightarrow MgAlON + CO$ 得到 MgAlON, 此方法相对于铝热反应烧结法合成的 MgAlON 纯度较高. 对比以 AlN 为原料的固相烧结法和以 Al 为原料的铝热反应烧结法, 以 C 为原料的碳热还原氮化法合成 MgAlON 可显著降低生产成本. 前期研究^[10]对原材料、加热温度以及保温时间等因素对合成 MgAlON 的影响进行了研究, 发现由于石墨和炭黑的活性存在差异, 合成 MgAlON 时的限制性条件不相同. 但没有对碳热还原氮化法合成 MgAlON 时微观结构的演化进行讨论.

本文研究加热温度对试样的残 C 量、相组成及微观结构的影响, 并对碳热还原氮化法合成 MgAlON 的机理进行讨论.

1 实验材料及方法

采用纯度高于 99.9%, 粒径小于 10 μ m 的 MgO; 纯度高于 99.9%, 粒径小于 75 μ m 的 Al₂O₃; 以及纯度高于 99.4%, 粒径小于 45 μ m 石墨颗粒为原料. 按照摩尔比为 MgO : Al₂O₃ : C = 8 : 29 : 9 的比例称量原料. 利用酒精作为分散剂, 将原料用 Al₂O₃ 球在塑料瓶中球磨混匀, 然后利用真空回转装置将球磨后的浆料真空干燥. 采用单轴加压的方式将干燥后的原料粉末在 150 MPa 的压力下成型, 最后将素坯置于石墨电阻炉内在不同温度下加热 6 h, 炉内采用纯度高于 99.999%, 1 L/min 的 N₂ 流

保持炉内的气压为 0.1 MPa. 采用 EMIA810 碳素分析仪检测残 C 量; 利用 Simultix12X 射线荧光光谱仪 (X-ray fluorescence spectroscope, XFS) 分析 Mg 和 Al 含量; 用 EMGA650 氧氮分析仪测定 O 和 N 含量. 利用配备波长色散分析仪 (WDS) 的 JSM6340F 场发射扫描电镜 (SEM) 分析试样的微观组织结构. 利用 SGM-6 自动比重仪测定试样体积密度 d_{ap} , 采用 IONICS 比重计测定真密度 d_{tr} , 相对密度 $d_{re} = d_{tr}/d_{ap} \times 100\%$. 应用 RINT2200 型 X 射线衍射仪 (XRD) 测定试样的物相组成. 镁铝尖晶石 (MgAl₂O_{4ss}) 和 MgAlON 都属于尖晶石结构的立方晶系, XRD 谱非常相似, 不能用 XRD 进行区分. 由于 MgAlON 可认为是 MgAl₂O_{4ss} 中固溶 N 获得, 所以可根据试样中是否存在 N 判断尖晶石结构的产物为 MgAl₂O_{4ss} 还是 MgAlON.

2 实验结果与分析

图 1 示出了加热温度为 1100, 1350 和 1650 °C 时试样的 XRD 图谱. 可见, 加热温度为 1100 °C 时, 试样中检测不到 MgO 相, 只能检测到 Al₂O₃、石墨和尖晶石结构相 (成分分析结果表明, 温度低于 1300 °C 时试样中不含 N, 故低于 1300 °C 时试样中的尖晶石结构相为 MgAl₂O_{4ss}); 加热温度为 1350 °C 时, 试样中 N 含量 (摩尔分数, 下同) 为 0.14%, 故可以判断试样中生成了 MgAlON, C 含量为 5.05%, 低于原料配比中的 9.64%, 说明石墨参与碳热氮化还原反应而被消耗; 当加热温度为 1650 °C 时, XRD 结果显示试样中不再存在 Al₂O₃, 获得了单相 MgAlON, 其化学成分为: Mg 4.68%, Al 36.99%, O 54.68%, N 3.65%. 加热温度的进一步提高, XRD 结果表明试样仍然为单相 MgAlON, 成分分析结果表明, Mg 含量随温度升高稍有降低.

根据 XRD 谱各相最强衍射峰的积分强度 $I_i (i=1, 2, \dots, n, n$ 为试样中检出相的总数), 第 i 相衍射峰相对强度 $R_i = I_i / \sum_{i=1}^n I_i \times 100\%$ 确定第 i 相的相对含量. 图 2

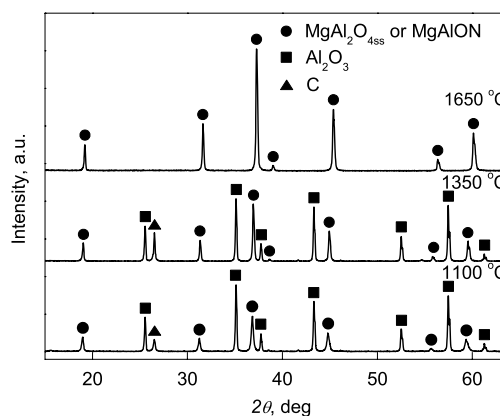


图 1 加热温度为 1100, 1350 和 1650 °C 时试样的 XRD 谱
Fig.1 XRD patterns of samples heated at 1100, 1350 and 1650 °C

示出了试样的残 C 量和各相的衍射峰相对强度随加热温度的变化. 可见, 加热温度在 1300 °C 以下时, 试样中的残 C 量与原始试样中的 C 含量相近; 加热温度大于 1300 °C 时, 残 C 量随着加热温度的升高明显降低, 即由于发生了碳热还原氮化反应, 试样中的石墨被反应消耗; 当加热温度为 1600 °C 时, 试样中的残 C 量接近 0, 石墨几乎完全参与了反应. 随烧结温度的升高, 尖晶石结构的 $MgAl_2O_{4ss}$ 和 $MgAlON$ 的衍射峰相对强度逐渐增强, 反应物 Al_2O_3 和石墨的衍射峰相对强度逐渐减低. 需要特别指出的是, 在加热温度为 1300—1400 °C 之间时, 石墨的衍射峰相对强度有所升高, 而由碳素分析仪得到的残 C 量却稍有降低, 这是由于 Al_2O_3 参与反应生成 $MgAl_2O_{4ss}$ 导致其衍射峰相对强度有所降低, 从而使得石墨的衍射峰相对强度有所上升.

图 3 示出了试样的相对密度随烧结温度的变化. 可见, 当加热温度低于 1450 °C 时, 试样的密度没有明显的变化, 随着加热温度的进一步升高, 试样的密度明显增加; 当加热温度为 1700 °C 时, 试样的相对密度达到 91%; 但即使在 1800 °C 下烧结, 试样相对密度也仅为 93.28%, 说明当温度高于 1700 °C 后, 继续提高烧结温度对提高试样

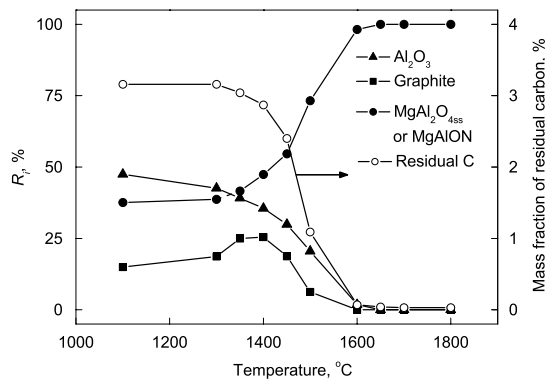


图 2 试样中的残 C 量和各相最强衍射峰相对强度随烧结温度的变化

Fig. 2 Content of residual carbon and the relative diffraction peak intensities of different phases in sample change with sintering temperature

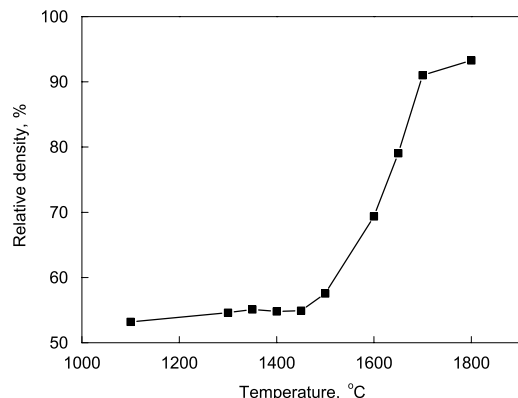


图 3 试样的相对密度随烧结温度的变化

Fig. 3 Relative density of sample changes with sintering temperature

的致密度作用不太明显.

图 4 示出了素坯和经不同温度烧结的试样破断面的 SEM 像. 可见, 经过球磨混匀后, MgO 和石墨颗粒尺寸都小于 $1 \mu m$, 在素坯中, 它们围绕在尺寸较大的 Al_2O_3 颗粒周围 (图 4a); 加热温度低于 1400 °C 时, 试样中的颗粒大小和分布与素坯相似, 说明没有发生明显的烧结反应 (图 4b 和 c); 在 1600 °C 下烧结, 虽然试样形貌仍为大颗粒 Al_2O_3 周围围绕小颗粒粉末, 但与较低温度烧结试样进行比较可以发现, 大颗粒 Al_2O_3 的尺寸有所减小 (图 4d); 随着烧结温度进一步提高, 试样的致密度明显提高, 但加热温度为 1700 °C 时试样的晶界和晶粒中存在较多气孔 (图 4e); 将加热温度提高至 1800 °C, 试样的致密度进一步升高, 但仍然存在较多的密闭气孔 (图 4f).

3 分析讨论

由 $MgO-Al_2O_3$ 相图^[11]可知, 随温度升高, Al_2O_3 在 $MgAl_2O_{4ss}$ 中固容量增加. 因此, 温度从 1100 °C 升高到 1300 °C, 所以虽然石墨含量 (残 C 量) 没有明显变化, 但其衍射峰相对强度却稍有提高. 当加热温度从 1300 °C 提高到 1400 °C 时, 由于发生碳热还原氮化反应, 生成 $MgAlON$, 由于目前没有 Al_2O_3 在 $MgAlON$ 中固容量随温度变化的相图, 本文参考 $MgO-Al_2O_3$ 相图, $MgAl_2O_{4ss}$ 中的部分 O 原子被 N 原子取代生成 $MgAlON$ 时发生晶格畸变^[12], 使得 Al_2O_3 在 $MgAlON$ 中的固容量大于其在 $MgAl_2O_{4ss}$ 中固容量, 因而在 1300—1400 °C 间, 虽然石墨的含量稍有降低, 但由于 Al_2O_3 的固容量升高, 所以试样中石墨的衍射峰相对强度仍然升高. 随着加热温度的进一步提高, 虽然 Al_2O_3 在 $MgAlON$ 中的固容量增加, 但石墨参与反应而被迅速消耗, 石墨的衍射峰相对强度也降低, 当温度为 1650 °C, 获得单相 $MgAlON$, 此时, Al 与 Mg 的原子分数比近似为 7.90, 而在 $MgO-Al_2O_3$ 相图中, 该温度下 Al 与 Mg 的原子分比仅为 4.78, 这证明了由于 O 原子被 N 原子取代而产生晶格畸变, Al_2O_3 原子在 $MgAlON$ 的固容量高于其在 $MgAl_2O_{4ss}$ 中固容量的这一推论.

由以上实验结果和分析可知, 当温度为 1100 °C 时, 试样中全部 MgO 与部分 Al_2O_3 反应生成 $MgAl_2O_{4ss}$ ($MgO+Al_2O_3 \rightarrow MgAl_2O_{4ss}$); 当加热温度高于 1300 °C 时, 开始发生碳热还原氮化反应, N 原子替代 $MgAl_2O_{4ss}$ 中的 O 原子生成了 $MgAlON$ ($MgAl_2O_{4ss}+C+Al_2O_3+N_2 \rightarrow MgAlON+CO$); 由于试样中的 Al_2O_3 在反应中被消耗, 在 1600 °C 时, 试样中 Al_2O_3 颗粒尺寸变小 (图 4d), 而此时石墨几乎完全反应, 由于 Al_2O_3 不能完全固溶, 试样中除了 $MgAlON(I)$ 外, 存在少量 Al_2O_3 ; 随温度进一步升高至 1650 °C 时, Al_2O_3 完全固溶, 生成单相 $MgAlON(II)$ ($MgAlON(I)+Al_2O_3 \rightarrow MgAlON(II)$), ($MgAlON(I)$ 和 $MgAlON(II)$ 的区别在于它们中 Al_2O_3 的固容量存在一定差异).

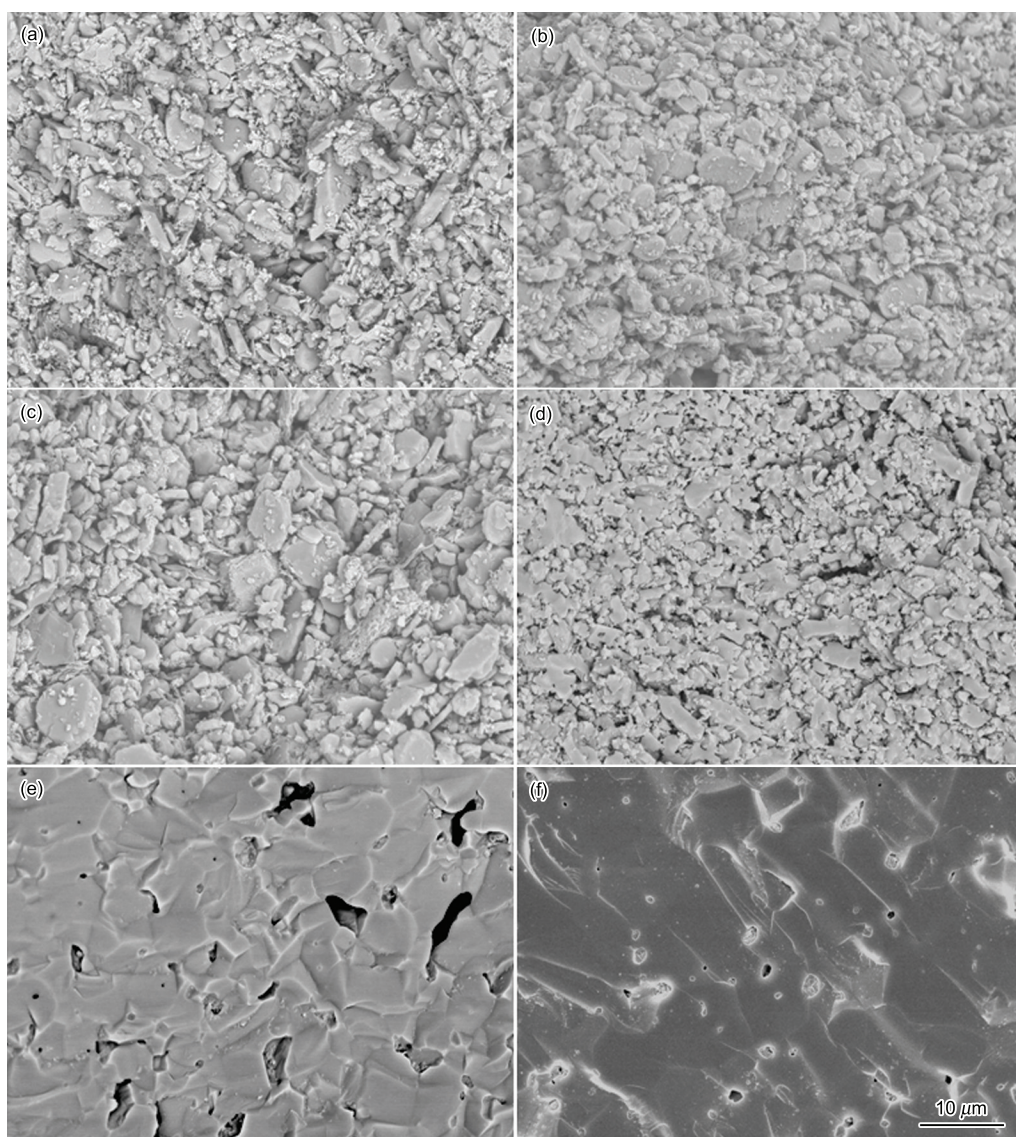


图 4 素坯和经不同温度烧结试样破断面的 SEM 像

Fig.4 SEM images of fracture surfaces of green compact sample (a) and samples sintered at 1100 °C (b), 1400 °C (c), 1600 °C (d) 1700 °C (e) and 1800 °C (f)

当加热温度低于 1400 °C 时, $MgAl_2O_{4ss}$ 和 MgAlON 都不能有效地致密化^[8,13], 故试样在低温阶段没有明显的烧结. 碳热还原氮化反应属于气固反应, 在反应过程中有气体产生, 为了获得致密的烧结体, 必须有效的将气体排出, 但是随着加热温度的提高, 碳热还原氮化反应的速度加快, 产生的气体量也增加. 由于升高温度能够显著的提高晶界移动速度, 促进试样的烧结, 但一些气体不可避免地以气孔形式被保留在晶粒中. 另外, 由于高温下 Mg 蒸汽压较高^[10], 亦在试样中能够形成气孔. 本实验条件下, 气孔很难通过扩散排出, 故即使将加热温度升高至 1800 °C 时, 晶粒的内部仍然存在许多密闭气孔. 考虑到晶粒内部的密闭气孔能够有效地提高材料的抗热震性能^[14], 故采用碳热还原氮化法合成的 MgAlON 作为冶炼过程中

的耐火材料是具有积极意义.

4 结论

当加热温度为 1100 °C 时, 原料中所有的 MgO 反应生成 $MgAl_2O_{4ss}$. 加热温度大于 1300 °C 时, 发生碳热还原氮化反应在试样中生成 MgAlON. 然而由于生成的 $MgAl_2O_{4ss}$ 和 MgAlON 烧结性能较差, 当加热温度低于 1400 °C 时试样的颗粒分布及大小与素坯非常相似. 随着加热温度的进一步提高, 由于碳热还原氮化反应不断消耗 Al_2O_3 , 加热温度为 1600 °C 时试样中的 Al_2O_3 颗粒尺寸小于加热温度为 1500 °C 加热的试样. 当加热温度升高至 1650 °C 时获得单相 MgAlON. 然而, 由于碳热还原氮化反应产生气体及 MgAlON 高温下 Mg 蒸汽分压较高, 即使加热提高至 1800 °C, 试样中仍然存在大量密闭气孔.

参考文献

- [1] Lofaj F, Dočáková F, Hoffmann M. *J Mater Sci*, 2005; 40: 47
- [2] Zhang T. *Refractories*, 2002; 36: 26
(张涛. 耐火材料, 2002; 36: 246)
- [3] Luo X Y, Sun J L, Wang J X, Hong Y R. *Refractories*, 2000; 34: 147
(罗星源, 孙加林, 王金相, 洪彦若. 耐火材料, 2000; 34: 147)
- [4] Deng C J, Hong Y R, Zhong X C, Sun J L. *Refractories*, 2001; 35: 135
(邓承继, 洪彦若, 钟香崇, 孙加林. 耐火材料, 2001; 35: 135)
- [5] Granon A, Goeuriot P, Thevenot F, Guyader J, L'Jaridon P, Laurent Y. *J Euro Ceram Soc*, 1994; 14: 365
- [6] Bandyopadhyay S, Rixecker G, Aldinger F, Maiti S. *J Am Ceram Soc*, 2004; 87: 480
- [7] Zhang H X, Huang Y, Li H F, Wang Z J. *Ceram Sin*, 2005; 26: 13
(张厚兴, 黄勇, 李海峰, 万之坚. 陶瓷学报, 2005; 26: 13)
- [8] Dai W B, Yamaguchi A, Lin W, Omyoji J, Yu J K, Zou Z S. *J Ceram Soc Jpn*, 2007; 115: 515
- [9] Wang X T, Wang H Z, Zhang W J, Sun J L, Hong Y R. *Key Eng Mater*, 2002; 224-226: 373
- [10] Dai W B, Lin W, Yamaguchi A, Omyoji J, Yu J K, Zou Z S. *J Ceram Soc Jpn*, 2007; 114: 42
- [11] American Ceramic Society. *ACers-NIST Phase Equilibria Database-ver. 3.0.1*. Westerville, OH: American Ceramic Society, 2004
- [12] Morey O, Goeuriot P. *J Euro Ceramic Soc*, 2005; 25: 501
- [13] Mackenzie K J D, Temuujin J, Jadambaa T, Smithi M E, Angerer P. *J Mater Sci*, 2000; 35: 5529
- [14] Dai W B, Wang X L, Zhao P, Zhao L, Yu J K. *J Ceram Soc Jpn*, 2011; 119: 31