

MONT-PVA 夹层复合物原位合成 β' -sialon^{*}

李伟东 黄建国 许承晃

(华侨大学材料物理化学研究所, 泉州 362011)

摘要 利用蒙脱石层间域活性,在特定条件下合成 MONT-PVA(蒙脱石-聚乙烯醇)夹层复合物,并以此复合物为前驱体,在流动的 N_2 中进行碳热还原反应.在高温过程中,层间的 PVA 原位碳化并充当反应的还原剂,伴随少量杂质晶相的形成,得到了 β' -sialon. β' -sialon 晶相的临界生成温度较低,产物纯度高,前驱体的纳米级的二维密堆结构起决定性的作用.

关键词 β' -sialon,夹层复合物,原位合成,蒙脱石,聚乙烯醇

分类号 TQ 170.4

Sialon 是 Al_2O_3 和 Si_3N_4 的均匀单相固溶体,通式可表示为 $Si_{6-z}Al_zO_zN_{8-z}$ ($0 < z < 4.2$),烧结的 β' -sialon 材料是性能优越的结构材料.1979年,LEE^[1]首次报道用碳热还原法在 $1\ 300 \sim 1\ 400\ ^\circ C$ 左右制备 β' -sialon 粉末以来,各国科学家纷纷尝试用天然原料及工业废渣合成 β' -sialon^[2,3].这种碳热还原过程虽然经济简便,但所得产物质量受工艺因素及起始原料组成影响很大,外加还原剂碳的量及其在起始原料中分布的均匀程度亦至关重要,均需加以严格选择和控制.

蒙脱石层间域具有较高的活性及良好的规则性,其层间表面可以吸附许多种类的有机极性分子,形成蒙脱石-有机物夹层复合物^[4,5].当夹入的有机物是可碳化的聚合物时,则可以将蒙脱石开放的二维层间域作为聚合物热解碳化的场所,使层间的聚合物层转化为碳层,从而形成蒙脱石和碳的夹层复合物^[6].如果在流动的 N_2 中将此复合物在一定温度下进行热处理,层间的碳则可能充当蒙脱石的还原氮化过程的还原剂,从而制取 β' -sialon 粉料. Sugahara 等^[7]曾以蒙脱石-聚丙烯腈夹层复合物为前驱体作了此方面的尝试,得到了一些有益的结果.本研究采用 MONT-PVA 夹层复合物为前驱体,研究其碳热还原氮化的结果.

1 实验

1.1 制备 MONT-PVA 夹层复合物

所用的蒙脱石来源于某钠基膨润土矿,将原土除杂、分离分级、并于 $110\ ^\circ C$ 烘干后,取小于 $2\ \mu m$ 的试样进行实验,试样化学成分的质量分数(w)分析数据见表1.

实验所用 PVA 为上海石化水处理剂厂生产的分析纯 PVA,其分子量为 $75\ 000 \sim 79\ 000$,

* 本文 1997-03-05 收到;国务院侨办重点学科基金资助项目

平均聚合度为 $1\,750\pm50$.

表 1 蒙脱石试样的化学组成

成分	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	MgO	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	K ₂ O
w/(%)	58.22	20.39	3.86	3.61	1.13	0.01	1.03	0.27

MONT-PVA 复合物的制备流程如图 1 所示.

本研究采用化学分析的方法测定进入蒙脱石层间的 PVA 的量 W , $W=(W_2-W_3)/W_1$, 即每克蒙脱石(经 $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ 干燥)层间吸附的 PVA 的量, 经化学分析及计算得 $W=0.723\,6\text{ g}$.

通过 X 射线衍射表明, MONT-PVA 夹层复合物的 $d(001)$ 值约为 $29.30\times10^{-10}\text{ m}$, 而反应前经 $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ 干燥的蒙脱石的 $d(001)$ 值约为 $12.57\times10^{-10}\text{ m}$, 这是由于 PVA 进入 MONT 层间域导致的层间膨胀.

1.2 MONT-PVA 夹层复合物的热还原氮化

先将复合物试样在 $210\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的空气中分别保温 0.5 h , 使 PVA 脱水及预氧化. 然后, 将所得产物置于石墨坩埚中, 在流动的高纯 N_2 下, 于 $1\,100\sim1\,400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 进行热处理, N_2 流量控制在 $1\,500\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

2 结果与讨论

将各反应条件下所得的样品在 $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时保温 3 h , 以脱除残余的未反应的碳. 然后进行 X 射线衍射分析, 确定晶相种类, 结果见表 2, 表中温度为 θ , 保温时间为 t .

如表 2 所示, MONT-PVA 夹层复合物在 $1\,100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 流动的 N_2 中保温 8 h , 反应产物为 β' -sialon, 且无其他晶相产生. 根据 XRD 图谱中 β' -sialon 的特征峰的位置, 计算得知其 z 值约为 1.80 , 与理想值相近(试样的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 为 4.84 , 按照 sialon 的通式 $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_2\text{O}_z\text{N}_{8-z}$, 生成的 sialon 的理想 z 值为约 1.76). 这说明 MONT 层间的 PVA 的碳化产物确实充当了此还原氮化过程的还原剂, 而且在参加反应的碳量并未精确控制的情况下, 得到了 z 值为 1.8 的 β' -sialon, 其临界生成温度仅为 $1\,100\text{ }^{\circ}\text{C}$, 此过程非常特别.

2.1 蒙脱石与碳的分子水平上的均匀混合

MONT-PVA 夹层复合物在 N_2 中加热到 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上时, 层间的 PVA 热解碳化, 从而形成 MONT-C 夹层复合物. C 层嵌入 MONT 分子的两个硅氧层之间, 达到分子水平上(纳米级)的均匀紧密混合, $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右蒙脱石层结构的坍塌对此并无影响. 在以往的利用天然铝硅系矿物外加碳还原剂碳热还原制备 β' -sialon 的研究中(以下简称外混法), 碳与铝硅系矿物是

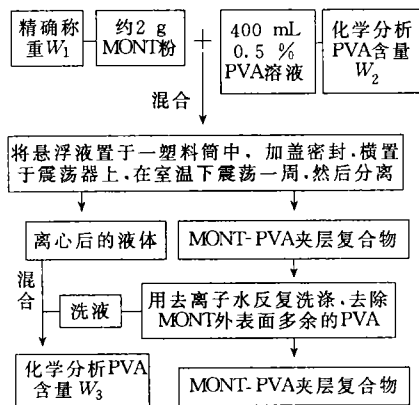


图1 制备MONT-PVA夹层复合物的流程示意图

表 2 各反应条件下产物的晶相种类

$\theta/(^{\circ}\text{C})$	t/h	晶 相
1 100	2	痕量 β' -sialon
1 100	8	β' -sialon
1 200	2	β' -sialon, SiC
1 300	2	β' -sialon, SiC, AlN
1 400	2	β' -sialon, SiC, AlN

机械混合,是碳的小颗粒与矿物团聚颗粒的混合(毫米至微米级).在反应过程中,由于各个小区域不同的成分偏集,易造成产物晶相种类繁多,而本研究则避免了以上这种不均混合的情况.

2.2 蒙脱石层间的碳含量

在以往采用外混法的研究中,精确控制化学计量的碳量是能否获得单相 β' -sialon 的重要影响因素^[2,3],过少或过多都会导致其它物相(如 Al_2O_3 , 15R 等)的形成.

在本研究中,进入每克蒙脱石层间的 PVA 约为 0.72 g,在热处理过程中,PVA 中的 H 和 O 以 H_2O , CO 和 CO_2 的形式脱去.我们采用热失重法测定 MONT 层间 PVA 的碳转化率,即可以先将复合物试样在 210 °C 和 350 °C 的空气中各保温 0.5 h,使 PVA 脱水及预氧化;然后在 700 °C 的 N_2 中保温 3 h,脱去蒙脱石的结构水,并使层间 PVA 碳化;接下去改为氧化气氛,再保温 3 h,使层间碳氧化脱除,两步骤的试样重量之差则为层间碳量.经测定,蒙脱石层间有约 0.22 g 的碳可供充当还原剂,超过反应需要化学计量的碳,不仅保证了反应所需还原剂量,且依然在 1 100 °C 得到了单相的 β' -sialon,未产生其它晶相.这是因为 β' -sialon 的 1 100 °C 的临界生成温度下不适合其它晶相的生成.

2.3 蒙脱石层间碳的特性

聚合物碳分两种类型,即易石墨化碳和难石墨化碳,它们具备不同的结构特征.易石墨化碳的碳层结构具有一定的规整性;而难石墨化碳中,微小的层片立体交叉结合,平行性差,取向杂乱.本研究中,PVA 以 MONT 的规则性良好的二维开放层间域为模板进行碳化,根据 SONOBE 等^[6]的研究结果,用这种方式制得的碳均为易石墨化碳,其本质形态不同于自由的游离碳.由于二维反应场所的限制,聚合物热解得到的碳不形成三维交联结构,而是呈涡轮层状结构,并以小层间距紧密堆积.图2为MONT-PVA夹层复合物形成、碳化的示意图(以文

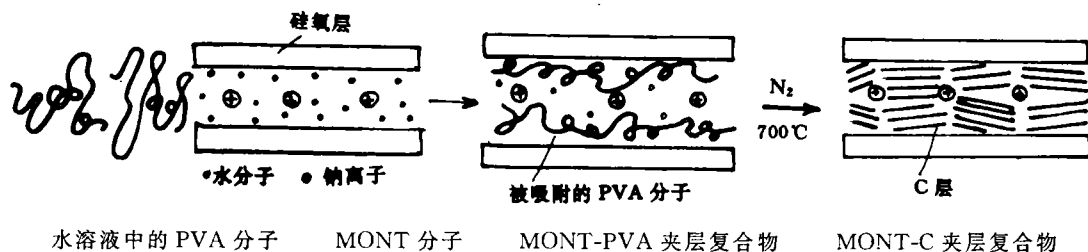


图2 MONT-PVA 夹层复合物形成、碳化的示意图

献[4]为依据).碳层与硅氧层互相平行,有效接触面积大,反应活性高,造成了 β' -sialon 的临界生成温度的降低.外混法中 β' -sialon 的临界生成温度在 1 300~1 400 °C 左右^[1~3].

3 结论

MONT-PVA 夹层复合物是一种高度有序的前驱体.PVA 以蒙脱石的规则性良好的二维开放层间域为模板进行碳化,蒙脱石和碳在分子水平上的紧密均匀混合导致一个有效而特殊的原位还原氮化过程.与传统的外加碳还原剂的方式相比, β' -sialon 晶相的临界生成温度较低,且在 1 100 °C 下不利于其它晶相形成.产物纯度高,工艺简单,过程新颖.

参 考 文 献

- 1 Lee J G, Cutler I B. Sinterable sialon powder by reaction of clay with carbon and nitrogen. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 1979, 58(9): 869~871
- 2 Higgins I, Hendry A. Production of β' -sialon by carbothermal reduction of kaolinite. *Trans. J. Br. Ceram. Soc.*, 1986, 85(5): 161~166
- 3 Mukerji J, Bandyopadhyay S. Sialons from natural aluminosilicates. *Adv. Ceram. Mater.*, 1988, 3(4): 369~373
- 4 Theng B K G. Formation and properties of clay-polymer complexes. Amsterdam: Elsevier Scientific Publishing Company, 1979. 65~91
- 5 李伟东, 黄建国. 功能型粘土夹层复合物新材料. *材料导报*, 1992, (2): 74~77
- 6 Sonobe N, Dyotani T, Tomita A. Carbonization of polyfurfuryl alcohol and polyvinyl acetate between the lamellae of montmorillonite. *Carbon*, 1990, 28(4): 483~488
- 7 Sugahara Y, Kuroda K, Kato C. The carbothermal reduction process of a montmorillonite-polyacrylonitrile intercalation compound. *J. Mater. Sci.*, 1988, 23(10): 3 572~3 577

In-Situ Synthesis of β' -sialon from the Laminated Complex Montmorillonite-Polyvinyl Alcohol

Li Weidong Huang Jianguo Xu Chenghuang

(Inst. of Mater. Phys. Chem., Huaqiao Univ., 362011, Quanzhou)

Abstract As the precursor of β' -sialon, the laminated complex montmorillonite-polyvinyl alcohol, or MONT-PVA for short, was synthesized under specific condition. The precursor was synthesized by making use of the interlamellar space activity of MONT. Let the precursor be heat treated in flowing nitrogen. During this high-temperature procedure, the interlayer PVA was in-situ carbonized and acted as reducing agent in the reaction. β' -sialon was thus obtained in company with a small amount of impurity crystalline phase. The crystalline phase of β' -sialon was generated in a lower critical temperature; the product was in high purity; and the precursor with its two-dimensional close packed structure of nanometre grade was decisive.

Keywords β' -sialon, laminated complex, in-situ synthesis, montmorillonite, polyvinyl alcohol