

文章编号:1000-2278(2009)01-0079-06

固相法合成与改性钛酸铝研究

周林平¹ 王家邦² 杨辉²

(1.浙江大学材料科学与工程学系,杭州 310027 2.浙江大学绿色建材及应用技术工程研究中心 杭州:310027)

摘要

设计了一系列对比实验,以三氧化二铝和锐钛矿型二氧化钛为基本原料,研究了复合添加剂氧化铈和氧化镁对钛酸铝合成与稳定的影响,探讨了复合添加剂对钛酸铝的稳定机理,并在合成的基础上,对钛酸铝材料进行了烧结后性能测试,结果表明,复合添加剂能使钛酸铝材料保持较好的综合性能,氧化镁比氧化铈对钛酸铝的合成及稳定具有更好的作用,烧结后钛酸铝材料保持低热膨胀系数。

关键词 钛酸铝 稳定剂 CeO_2 MgO 复相陶瓷 烧结 改性

中图分类号:TQ174.75 文献标识码:A

1 引言

钛酸铝陶瓷材料集高熔点、低膨胀于一身^[1],而且具有低传导($0.9\sim 1.5\text{W}/(\text{m}\cdot^\circ\text{C})$)和高抗热震性能(大约 $500\text{W}/\text{m}$)^[2],因而具有广阔的应用前景。但材料存在着两大致命弱点:一是在 $850\sim 1280^\circ\text{C}$ 区间易分解成金红石和刚玉相,失去钛酸铝的优良性能,因而大大限制了其广泛应用^[3-4]。热分解缺陷可通过稳定剂如 Fe_2O_3 、 MgO 、 SiO_2 等的添加,部分或全部控制钛酸铝瓷体的热分解。 MgO 的加入,通过生成 MgAl_2O_4 与 TiO_2 形成 $\text{Al}_{2(1-x)}\text{Mg}_x\text{Ti}_{1+x}\text{O}_5$ 固溶体^[5-6],降低生成温度,提高热稳定性。只引入一种添加剂,尚存在两方面问题:一是有的添加剂效果有限,难以满足长期使用条件下不分解的低膨胀要求;二是有的添加剂只有在加入量较大时才能获得较好稳定性,因此将损失一部分钛酸铝高耐火度与低膨胀的优良特性^[7]。二是 Al_2TiO_5 晶体在不同晶轴方向上热膨胀系数差异很大,导致在冷却时产生大量微裂纹,机械强度很低^[8]。添加 MgO 可以提高 Al_2TiO_5 陶瓷的力学性能,且对其优异的热性能影响不大^[9]。1979年 Lange 通过增大 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 晶粒的长径比^[5],率先使氮化硅陶瓷的断裂韧性达到 $6\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$,为提高陶瓷材料的韧性开辟了

一个崭新的途径。而经机械激活处理的混合粉体在适宜条件下 Al_2TiO_5 各向异性的结构特点可以得到体现,但其各向异性生长的特点受合成温度的影响较大^[10]。本文采用氧化镁与氧化铈复合添加方式,研究该条件下 Al_2TiO_5 陶瓷的特性,以期利用复合添加剂来改性钛酸铝材料并使之达到较好的综合性能。

2 实验

2.1 试样制备

本实验所用主要原料是以工业纯原料氧化铝粉和化学纯二氧化钛粉,按摩尔比 1:1 混合后,同时加入不同适量比例的氧化镁和氧化铈(具体配方见表1),采用 QM-ISP(4L) 型行星式球磨机(南京大学仪器厂)对原料进行机械激活处理,采用氧化铝球为球磨介质,操作参数为:球料水质量比为 1:3:1.25,累计球磨时间为 24h。然后将浆料干燥。将干燥好的钛酸铝复相陶瓷粉在 30kPa 的成型压力下加工成 $45.0\text{mm}\times 8.0\text{mm}\times 9.0\text{mm}$ 的长条,并将这些成型好的样品和一部分干燥的粉末以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率在 1450°C 保温 2 小时。然后将这些粉末样在 1100°C 保温 30 小时。

2.2 试样测试

收稿日期:2008-10-15

通讯联系人:周林平 男 E-mail:zhoulinpingandy@163.com

表 1 实验设计加入不同含量的氧化镁与氧化铈的配方

Tab.1 Experimental Design for formulas with different doping amounts of magnesium oxide and cerium oxide

配方号	Al ₂ O ₃ (99%)(g)	TiO ₂ (99%)(g)	CeO ₂ (g)(98%)	MgO(g)(99.6%)
1	56	44	2	3
2	56	44	4	3
3	56	44	6	3
4	56	44	2	6
5	56	44	4	6
6	56	44	6	6
7	56	44	2	9
8	56	44	4	9
9	56	44	6	9
10	56	44	2	
11	56	44	6	
12	56	44	8	
13	56	44	12	
14	56	44		
15	56	44		3
16	56	44		6
17	56	44		9
18	56	44		12

样品相组成采用 D8 ADVANCE 型 X 射线粉末衍射仪(德国布鲁克公司)分析,钛酸铝晶体在 1100℃ 分解的速率最大^[11-12],为此将该温度作为钛酸铝复合材料的热分解温度,在该温度下连续保温 30 小时。钛酸铝热分解率的计算方法^[13-14] :在试样 XRD 衍射图谱上测定钛酸铝晶体(023)晶面和金红石晶体(101)晶面的衍射峰面积分别为 I_{AT} 和 I_T ,然后根据下列公式计算钛酸铝的分解率 :钛酸铝的热分解率 $=I_T / (I_T + I_{AT}) \times 100\%$ 。材料的热膨胀系数通过示差法 RPY-1700 型热膨胀系数测定仪测定。即 :线膨胀系数 $\alpha = (L_1 - L_2) / L_1(T_1 - T_2)$,式中 α 为材料的平均线膨胀系数 ; L_1 为在温度为 T_1 时的试样长度 ; L_2 为在温度为 T_2 时的试样长度。

3 结果与讨论

3.1 复合添加剂对钛酸铝稳定性的影响

在 1450℃ 保温 2 小时后这 18 个配方的产物经 XRD 物相分析表明主晶相生成了钛酸铝。将 18 个样在 1450℃ 保温 2 小时的样放在 1100℃ 保温 30 小时后,经过 XRD 分析物相分析,在产物中不同程度的出现了钛酸铝的高温分解产物 -- 氧化铝和氧化钛以及镁铝钛氧的固溶体,在几个配方中还出现了镁铝尖晶石。

在实验设计的配方中,分别设计了只加氧化镁和氧化铈来改性钛酸铝材料以及不同氧化镁和氧化铝含量来复合改性钛酸铝材料。钛酸铝复合材料在 1100℃ 保温 30 小时后,由钛酸铝热分解率的计算公式得到每个配方的热分解率。在单独加氧化镁和氧化铈的配方中,分解率的变化如图 1。

将适量的氧化镁加入到钛酸铝中后,固溶置换出 Al_2O_3 ,并使得钛酸铝晶格常数增大,过剩的氧化镁与置换所得氧化镁形成尖晶石。尖晶石和置换出的 Al_2O_3 存在于晶界上,阻碍钛酸铝的晶粒长大,弱化晶

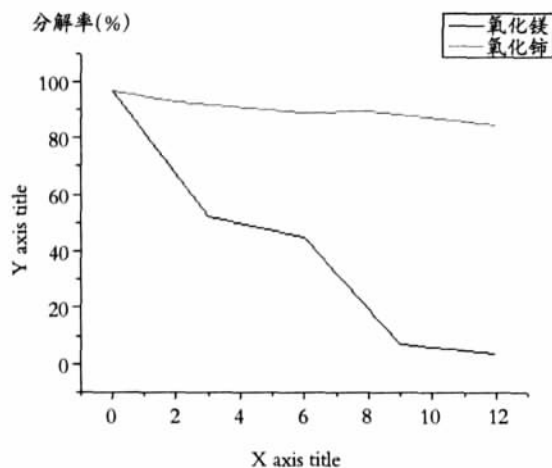


图 1 氧化镁和氧化铈分别单独改性钛酸铝材料的热稳定性

Fig.1 Thermal stabilities of aluminum titanate modified by magnesia and ceria separately

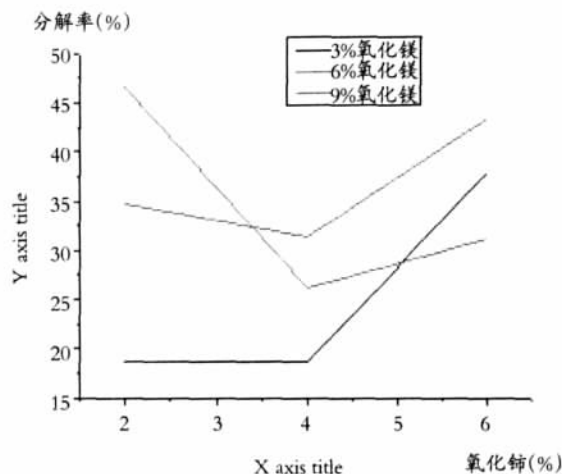


图 2 钛酸铝热分解率在氧化镁一定时随氧化铈含量的变化

Fig.2 The thermal decomposition rate of aluminum titanate as a function of the CeO_2 content in the presence of a certain amount of MgO

畴结构,降低晶界开裂,促进烧结体强化。如果采用固相烧结法制备钛酸铝,在氧化铝和氧化钛中加入适量的氧化镁,可形成固溶体($\text{Al}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Ti}_{1+x}\text{O}_5$)。这样 Mg^{2+} 被固溶在钛酸铝中,束缚钛酸铝晶格中 Mg^{2+} 、 Ti^{4+} 的热振动迁移,使钛酸铝分解得到抑制,从而提高其稳定性。在文献中看到,氧化铈改性钛酸铝,主要是依赖氧化铈的加入来改变钛酸铝晶格常数 c ,因为钛酸铝的稳定性随晶格常数 c 的增大而提高。在单独加氧化铈的时候,氧化铈含量对钛酸铝的晶格常数影响不大,所以它的加入量对钛酸铝的稳定性影响不大。综上,氧化镁与氧化铈分别改性钛酸铝材料可以看出,氧化镁对保持钛酸铝材料的热稳定性有较大的帮助,而且随着氧化镁加入量的增加而分解率变小。而氧化铈对保持钛酸铝材料的热稳定性没有明显的作用。

在固定一种添加剂的含量,钛酸铝热分解率随另一种添加剂含量变化如图 2、图 3。

从图 2、图 3 可以看出,氧化铈的加入量在 4% 的时候与不同含量的氧化镁组合可以得到较低的热分解率,与 3% 的氧化镁复合效果较好。从图 4 可以看出,氧化铈含量在 4% 的时候与不同含量的氧化镁组合可以得到较低的热分解率,并且在氧化镁加入量为 3% 的时候可以得到较低的热分解率。钛酸铝单独引

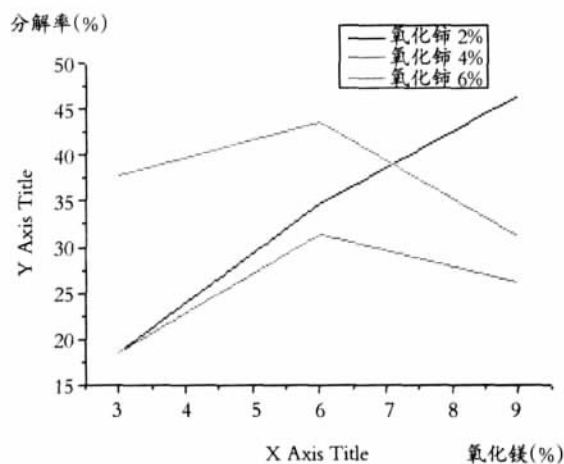


图 3 钛酸铝热分解率在氧化铈一定时随氧化镁含量的变化

Fig.3 The thermal decomposition rate of aluminum titanate as a function of the MgO content in the presence of a certain amount of CeO_2

入 CeO_2 后,其晶格常数 C 几乎未发生变化,其热稳定性也没有明显改善;但 3% MgO 复合改性钛酸铝时, CeO_2 含量对 MAT 的晶格常数 C 的影响非常明显。随着 CeO_2 含量的增多, MCAT 晶格常数 C 明显增加,材料的热分解率降低;当 CeO_2 含量达到 2% 时,经过 1100°C 30 小时热处理材料的分解率明显减小。 CeO_2 含量继续增加时, C 值继续增大, CeO_2 含量

为 4% 时晶格常数 C 达到最大值, 稳定性也提高。继续添加 CeO_2 , C 值几乎不再变化, 稳定性也变差, CeO_2 加入 Mg-Al-Ti-O 系统后, 由于假板钛矿结构属密堆积结构, Ce^{4+} 在其中不大可能形成填隙离子, 而 Ce 与 Al 的电价不相同, 且 $R_{\text{Ce}^{4+}}=0.087\text{nm}$, $R_{\text{Al}^{3+}}=0.054\text{nm}$ 的差值也过大, $1-(R_{\text{Al}^{3+}}/R_{\text{Ce}^{4+}})=37.9\%$, 比值 $37.9\%>30\%$, 不满足有限置换型固溶体的基本条件, 故 Ce^{4+} 不可能通过取代 Al^{3+} 进入晶格。因此 Ce^{4+} 只能通过取代 Ti^{4+} 进入晶格。而另一方面 Ce^{4+} 与 Ti^{4+} 相比较, 由 $R_{\text{Ti}^{4+}}=0.062\text{nm}$, 有 $1-R_{\text{Ti}^{4+}}/R_{\text{Ce}^{4+}}=28.7\%$, $15\%<28.7\%<30\%$, 满足置换型固溶体形成的条件, 且由于 Ce^{4+} 与 Ti^{4+} 的电价相同, 因此当 CeO_2 的含量不多时, CeO_2 与 MgAlTiO_5 能形成有限固溶体。因此, 当系统加入少量的 CeO_2 时, $[\text{TiO}_6]$ 八面体的体积更大, 这使得更多的 Mg 离子进入八面体, Mg^{2+} 更容易与 AT 固溶, 同样 Mg 离子的加入, 由于二价镁同三价铝进行不等价置换, 为了保持电中性而形成了离子空穴, 从而使晶格松弛, CeO_2 与 AT 的固溶更容易。 Ce^{4+} 进入 MAT 晶格形成固溶体, 而且由于 Ce^{4+} 的配位数高、离子价大, 与晶格中的 O^{2-} 仍有较强的作用, 影响着材料的晶体结构, 它们使得 $[\text{AlO}_6]$ 和 $[\text{TiO}_6]$ 八面体的体积更大, 使得更多的 Mg^{2+} 离子进入八面体; 当 Ce^{4+} 在 MAT 晶格中达到极限固溶时, 多余的 Ce^{4+} 可能进入晶界, 与样品中的杂质形成四元共溶体系的液相, Ce^{4+} 的增多会降低液相的粘度, 有利

表 2 几种阳离子(6 配位)的基本性质

Tab.2 The main properties of some cations (6-coordinate)

cation	Ce^{4+}	Mg^{2+}	Al^{3+}	Ti^{4+}
r/nm	0.087	0.072	0.054	0.062
Z/r^2	5.29	3.86	19.70	10.40

于 Ce^{4+} 、 Al^{3+} 和 Mg^{2+} 离子的扩散, 所以使钛酸铝晶格结构的调整和晶体生长能在较低的温度下进行。由于阳离子的电场强度 (Z/r^2 , Z 代表阳离子的电价数, r 代表阳离子半径) 表示它对阴离子引力的强弱程度^[15], 根据文献^[15]中相关阳离子的基本物理性能计算的电场强度(见表 2)。

同在 6 配位的情况下, Ce^{4+} 的 Z/r^2 值高于 Mg^{2+} 但低于 Al^{3+} 和 Ti^{4+} 。当组成 $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2\text{-TiO}_2$ 系统时, Ce^{4+} 会吸引 MgO 或 Al_2O_3 中的 O^{2-} 离子而减弱 Mg-O 和 Al-O 的键力, 有利于高温下改性钛酸铝晶格的调整。所以随着氧化铈的加入量变大, 钛酸铝的晶格变的更加密实和稳定, 稳定性和机械性能都相应的提高。综合上面的分析可以得到, 氧化铈 4% 和氧化镁 3% 的复合添加效果最佳。

3.2 添加对复合钛酸铝材料的热膨胀系数的影响

通过前面的工作发现随着氧化镁添加剂量的增加, 复合钛酸铝材料的稳定性能逐步改善, 然而在提高稳定性的同时热膨胀系数也逐步增大了, 改变了钛

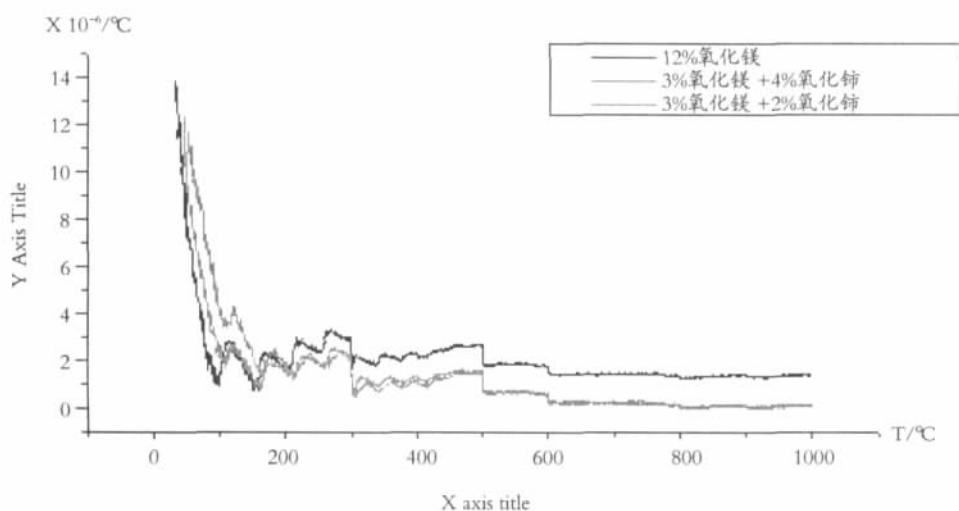


图 4 三个配方的热膨胀系数的比较

Fig.4 Thermal expansion coefficient comparison for the three formulations

酸铝作为低膨胀系数材料的优异性能。通过加入氧化镁和氧化铈复合改性钛酸铝材料,在保持较好的稳定性的基础上仍然维持较低的热膨胀系数,如图 4。

从图 4 可以发现,热膨胀系数在 $100^{\circ}\text{C}\sim 600^{\circ}\text{C}$ 的范围内波动比较大,数值从常温的 14×10^{-6} 逐渐下降,最后添加 12%氧化镁的配方稳定在 2×10^{-6} 。复合添加配方最后稳定在 $(0\sim 1.0)\times 10^{-6}$,添加 12%氧化镁的配方热膨胀系数较大,不符合钛酸铝材料的应用条件 ($<1.5\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$),复合添加配方的有较小的热膨胀系数,属于低膨胀系数材料,没有改变钛酸铝材料的低膨胀的特性。

4 结 论

(1)在氧化镁和氧化铈分别单独改性钛酸铝陶瓷中,氧化镁保持钛酸铝稳定性的效果比氧化铈好,且随着氧化镁量的增加效果也逐步提高。

(2)在氧化镁和氧化铈复合改性钛酸铝陶瓷过程中,加入 4%的氧化铈和 3%氧化镁的复相组合时钛酸铝的稳定性达到较好。

(3)随着单独氧化镁的增加,钛酸铝材料的稳定性和热膨胀系数同时提高,采用复合加入添加剂 4%的氧化铈和 3%氧化镁时,在保持钛酸铝材料的较好稳定性的基础上,可维持钛酸铝材料低膨胀系数的优异性能。

参 考 文 献

- 1 Thomas H. A. J. and Stevens R. Aluminium titanate - a literature review. Part 1: Microcracking phenomena. Br. Ceram. Trans. J., 1989, 88(4):144~151
- 2 Jayasankar M., Ananthakumar S., Mukundan F., Warriar K. G. K. Low temperature synthesis of aluminum titanate by an aqueous sol-gel route. Materials Letters, 2006,1~4
- 3 Kato E., Daimon K. and Takahashi J. Decomposition temperature of $\beta\text{-Al}_2\text{TiO}_5$. J. Am. Ceram. Soc., 1980, 63: 355~356
- 4 Thomas H. A. J. and Stevens R. Aluminum titanate- a literature review. Part 2: Engineering properties and thermal stability. Br. Ceram. Trans., 1989, 88(5): 184~190
- 5 Buscaglia V., Nanni P., Battilana G., Aliprandi G. and Carry C. Reaction sintering of aluminum titanate: I- Effect of MgO addition. Journal of the European Ceramic Society, 1994, 13(5): 411~417
- 6 杨蕊, 沈上越, 沈强, 王传彬, 张联盟. 化学共沉淀法制备 $\text{Mg}_{0.3}\text{Al}_4\text{Ti}_{1.3}\text{O}_5$ 复合粉体的反应过程. 硅酸盐学报, 2005, 3(6): 736~746
- 7 周健儿, 江伟辉, 马光华, 顾幸勇. 复合添加剂抑制钛酸铝热分解的作用及其机理的研究. 陶瓷学报, 17(1): 5~11
- 8 Ohya Y. and Nakagawa Z. Grain-boundary microcracking due to thermal expansion anisotropy in aluminum titanate ceramics. J. Am. Ceram. Soc., 1987, 70(8): 184~186
- 9 张联盟, 余茂黎, 李立新. $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{TiO}_2\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{TiO}_2$ 复合物系陶瓷的结构与性能. 武汉工业大学学报, 1990(3): 12~19
- 10 陈晓虎, 屈浪, 陈洲平. 机械激活法合成 Al_2TiO_5 粉体中的各向异性生长. 陶瓷学报, 2006, 27(1): 88~91
- 11 周健儿等. 莫来石抑制钛酸铝分解的研究. 中国陶瓷, 1998, 6(3): 1~4
- 12 江伟辉等. 晶格常数变化对钛酸铝热稳定性的影响. 无机材料学报, 2000, 2(1): 163~168
- 13 Ishitsuka M. et al. J. AM. Ceram. Soc., 1987, 70: 69~71
- 14 Pena P., et al. Science of Ceramics, 1988, 14: 751~756
- 15 Logvinkov S. M., etc. The effect of periodic reactions in the $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system on the phase composition and properties of cordierite-based materials. Refractories and Industrial Ceramics, 2001, 42(5 / 6): 236~241

RESEARCH ON SOLID-PHASE SYNTHESIS AND MODIFICATION OF ALUMINUM TITANATE

Zhou Linping¹ Wang Jiabang² Yang Hui²

(1.College of Materials and Chemical Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

(2. Green Building Materials and Applied Technology Engineering Research Center, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Abstract

A series of comparison experiments were first designed and then aluminum titanate specimens were synthesized using aluminum oxide and anatase titanium as basic raw materials. Effects of composite cerium oxide and magnesium oxide additives on their synthesis and stability, and the mechanism of their stabilization by these additives were explored. Tests of these modified aluminum titanate materials after sintering show: the composite additives help maintain their good performance, magnesium oxide works better than cerium oxide in their synthesis and stabilization, and their thermal expansion coefficients are low.

Keywords aluminum titanate, stabilizer, CeO_2 , MgO , composite ceramics, sintering, modified

Received on Oct. 15, 2008

Zhou Linping, male, E-mail:zhoulinpingandy@163.com