



工艺参数对 α - Al_2O_3 粉体性能的影响

张 野, 殷剑龙, 孙玉柱, 刘 征, 王修慧

(大连交通大学 辽宁省高等学校无机超细粉体制备及应用重点实验室, 辽宁 大连 116028)

摘要: 以 440 °C 预烧后的 AlOOH 或无定形 Al_2O_3 为原料, 乙醇为分散剂, 采用机械球磨和常压焙烧法制备 α - Al_2O_3 粉体, 探讨矿化剂 AlF_3 及机械球磨对 α - Al_2O_3 性能的影响, 利用扫描电镜、X 射线衍射、X 射线圆盘式离心粒度分析仪等手段对 α - Al_2O_3 粉体分散性、颗粒形貌和物相进行表征。结果表明, 焙烧后得到纯 α - Al_2O_3 相粉体, 且随着 AlF_3 用量的增加, α - Al_2O_3 粉体的分散性变差, α - Al_2O_3 的形貌由多维向二维转化, 从而形成片状 α - Al_2O_3 ; 由于机械力化学及 F⁻ 的作用, 球磨 4 h 出现六方片状 α - Al_2O_3 , 且随着球磨时间的延长, 六方片状 α - Al_2O_3 数量增多, 粒径增大。

关键词: 氧化铝; 矿化剂; 机械球磨

中图分类号: TQ133.1 文献标志码: A

文章编号: 1008-5548(2012)05-0065-04

Effect of Process Parameters on Properties of α - Al_2O_3 Powders

ZHANG Ye, YIN Jianlong, Sun Yuzhu, Liu Zheng, WANG Xiuhui

(Higher Educational Key Laboratory for Fabrication and Application of Super-fine Inorganic Powders of Liaoning Province, Dalian Jiaotong University, Dalian 116028, China)

Abstract: α - Al_2O_3 powders were prepared by mechanical ball-milling and normal pressure sintering method using AlOOH pre-sintered at 440 °C as raw materials and ethanol as dispersants. The effects of AlF_3 as mineralizer and mechanical ball-milling on performances of α - Al_2O_3 powders were investigated. SEM, XRD, BI-XDC were adopted to characterize the structural properties of α - Al_2O_3 powders. The results indicate that the pure α - Al_2O_3 phase are obtained after roasting. The dispersivity of α - Al_2O_3 powders becomes worse with the increasing amount of AlF_3 . The appearance of α - Al_2O_3 changes from multidimensional to two-dimensional then probably becomes to plate type. Due to the effect of mechanochemistry and F⁻, hexagonal α - Al_2O_3 platelets appear after milled for 4 h. With the extension of ball-milling time, the amounts and particle size of hexagonal α - Al_2O_3 platelets increase.

Key words: alumina; mineralizer; ball-milling

氧化铝粉体材料具有耐高温、耐化学腐蚀、导热

系数高、化学性质稳定等优点。基于 α - Al_2O_3 优良的物理、化学性能, 其在表面防护层材料、耐火材料、光学材料、催化剂及其载体、陶瓷等方面有着广泛的用途^[1-4]。目前, 世界范围内制备高纯氧化铝陶瓷的材料主要来源于法国 BAIKOWSKI、日本住友化学工业和大明化学等公司。他们制备的高纯氧化铝粉体能做到高纯超细、较窄的粒径分布和无硬团聚^[5-6]。国内近几年制备 α - Al_2O_3 粉体的方法一般采用溶胶-凝胶法^[7]和醇盐水解^[8]法等。虽然上述方法在微量杂质元素方面实现了突破, 但还存在成本高、工艺路线复杂、获得粉体的粒度分布宽及易团聚等问题, 因此, 国产氧化铝粉体难以进入高端市场。利用机械球磨的方法, 加入适量的分散剂、矿化剂, 选择合适的球磨时间和预烧温度, 可以控制 α - Al_2O_3 粉体的粒度大小及分布, 获得分散性较好的 α - Al_2O_3 粉体及类球型或片状 α - Al_2O_3 粉体。

本文中采用机械-液相焙烧法, 以 440 °C 预烧后的 AlOOH 或无定形 Al_2O_3 为原料, 乙醇为分散介质, 制备 α - Al_2O_3 粉体, 研究添加不同量 AlF_3 , 球磨不同时间对 α - Al_2O_3 粉体性能(粒度、分散性及形貌)的影响, 并分析 F⁻ 对 α - Al_2O_3 不同晶向生长速度影响的机理。

1 实验

1.1 α - Al_2O_3 粉体的制备

实验使用的原材料为自制 AlOOH 或无定形 Al_2O_3 粉体, Al_2O_3 质量分数为 99.998%; 矿化剂为 AlF_3 ; 分散介质乙醇为分析纯。称取适量 AlOOH 或无定形 Al_2O_3 粉体放入球磨罐中, 加入适量乙醇和质量分数分别为 1%、2%、3%、4%、8% 的 AlF_3 , 分别球磨 2、3、4、6 h。球磨后, 乙醇逐渐蒸发, 得到松散粉末; 置于马弗炉中, 升温到 1 200 °C, 保温 3 h, 得到 α - Al_2O_3 粉体。

1.2 样品的表征

采用 Ver. 3.80 型 X 射线圆盘式离心粒度分析仪 (BI-XDC) 测试样品的粒度分布; 采用日本 JEOL 株式会社 JSM-6360LV 型扫描电子显微镜 (SEM) 观察样品的分散性、颗粒形貌及颗粒尺寸; 采用 X-射线衍射 (XRD) 仪分析粉体物相。

收稿日期: 2012-03-26, 修回日期: 2012-04-06。

第一作者简介: 张野 (1985—), 男, 硕士研究生, 研究方向为氧化铝粉体的改性及其烧结。电话: 15040516807, E-mail: zhangyeaijiao@126.com。

2 结果与讨论

2.1 物相分析

通过机械球磨(转速为 100 r/min),添加不同用量的 AlF_3 后,经 1 200 $^\circ\text{C}$ 、焙烧 3 h 得到的 X 射线衍射谱图如图 1 所示。测得的 XRD 结果与标准纯 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相对比,发现 3 个强峰全部与标准吻合,且无杂峰,晶面如图所标示,所以此时产物为纯的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相。

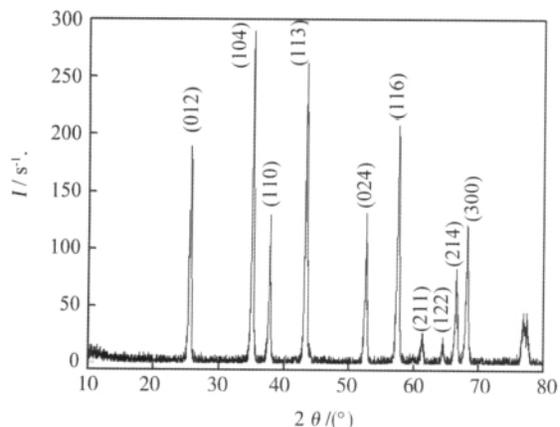


图 1 经过 1 200 $^\circ\text{C}$ 煅烧后得到 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉体的 X 射线衍射谱图
Fig.1 XRD pattern of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ powders calcined at 1 200 $^\circ\text{C}$

2.2 AlF_3 用量对 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉体分散性的影响

利用 X 射线圆盘式离心粒度分析仪观察样品,分别得到 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉体的 d_{50} (累积体积分数为 50%时所

对应的颗粒粒度), AlF_3 用量对 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粒度分布的影响如图 2 所示。从图中可以看出,随着 AlF_3 用量的增加,粒度分布的峰高(粒度分布的集中性)下降,峰宽(粒度分布的范围)逐渐变大,且当 AlF_3 的质量分数达到 6% 时,出现明显的团聚现象,说明随着 AlF_3 用量的增加, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的团聚程度随之增加。

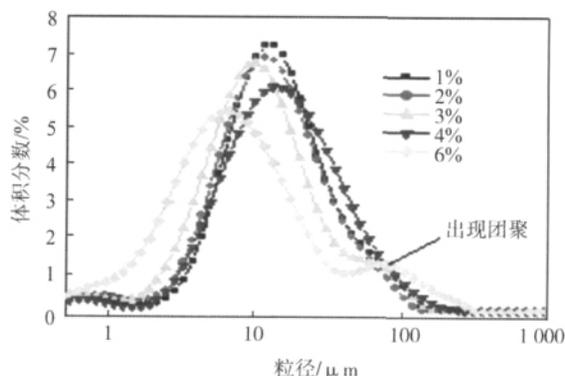


图 2 AlF_3 用量对 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉体粒度分布的影响
Fig.2 Effects of AlF_3 additions on $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ particle size distribution

图 3 (a)—(e) 是加入 AlF_3 (质量分数分别为 1%、2%、3%、4%、6%) 的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉体的扫描电镜图像。根据对图 2 的分析,进一步结合图 3 的 SEM 图像可以看出,当 AlF_3 的质量分数为 1%、2% 时, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的分散性较好,晶粒间晶界很明显;当 AlF_3 的质量分数为 3%、4%、6% 时, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶粒间逐渐形成嵌入式结

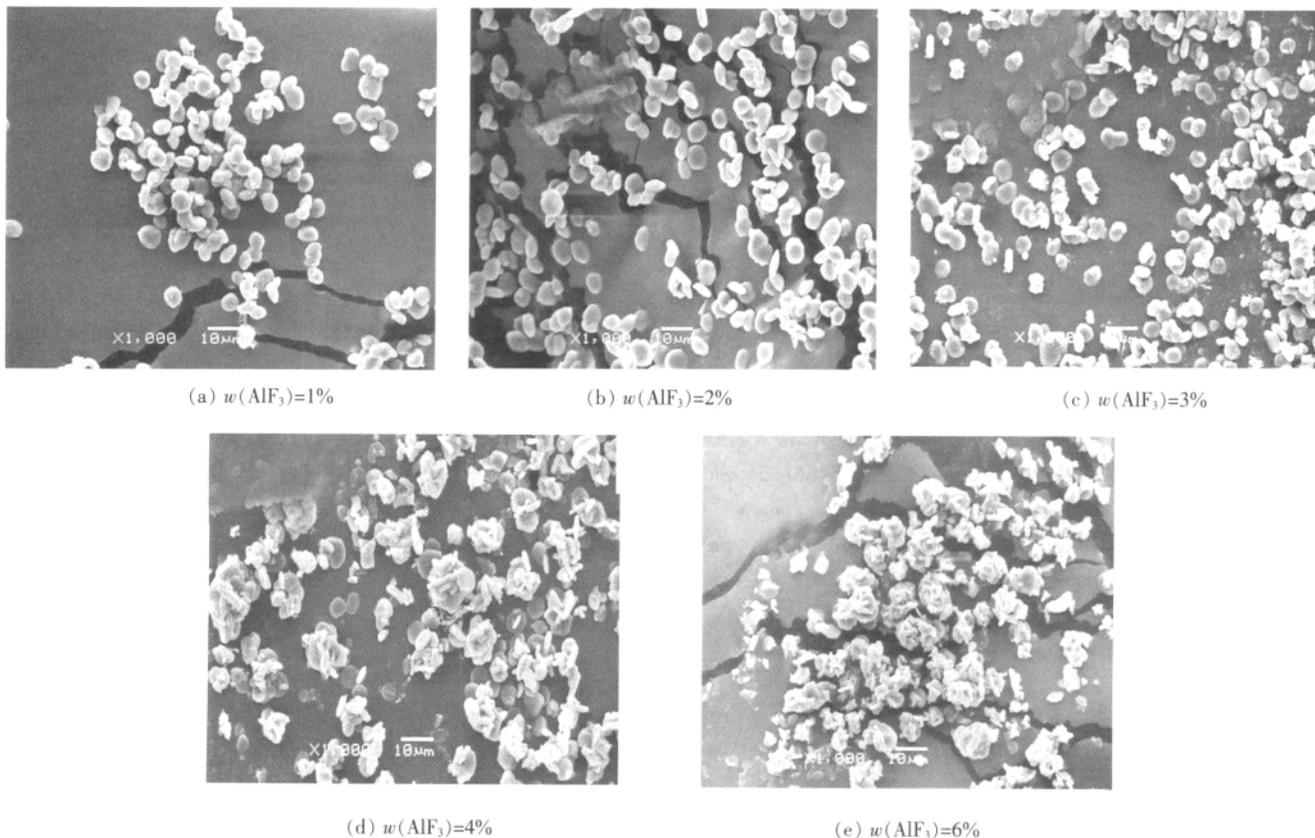


图 3 AlF_3 用量对 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉体分散性的影响

Fig.3 Effects of AlF_3 additions on dispersion of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ powders

构,团聚现象严重。实验证明,由于粉体在焙烧时加入少量的 AlF_3 , 使其与 H_2O 反应产生 HF 和 Al-O-F 气体, 气体的产生在 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的焙烧过程中起到气相传质的作用,加速了原子的迁移速率,提高了部分区域的气压,在焙烧过程中压差的产生,促使气体的流动,有利于 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉体的分散。然而,过量地加入 AlF_3 , 会促使 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶面的迅速生长,在同一取向上,生长速率较大的晶面会与其它晶面汇合,不断继续生长就会出现 2 个晶体嵌入的结构,使 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 出现团聚现象。

2.3 影响 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶体生长及形貌的探讨

图 4 为六方片状 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶体生长示意图。 Al_2O_3 属于立方晶系,在不加矿化剂 AlF_3 时,其 2 个面的生

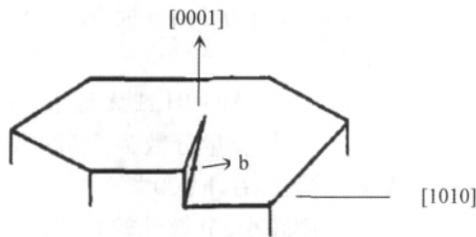


图 4 六方片状 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶体生长示意图
Fig.4 Growth schematic of hexagonal $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ platelets

长速率相似, 然而 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶体的生长产生各向异性是由于 AlF_3 主要吸附在 (0001) 晶面上,使 (0001) 晶面的表面能减小,新生成同样面积的 (0001) 面比 (1010) 面所需的驱动力小,导致 (0001) 晶面的扩展速率(即 [1010] 方向的生长速率)明显较快,故 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 颗粒倾向于形成规则的六角形片层状颗粒,而螺旋形生长台阶的不断生长导致 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 片增厚^[10]。在球磨过程中,增加了粉体颗粒的晶格畸变,部分机械能转变为化学能,从而增强了 Al_2O_3 前驱体的烧结活性,提高了扩散动力,使得 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 颗粒的片层更薄,六方更明显。

2.4 AlF_3 用量对 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 形貌的影响

图 5(a)–(e) 是加入 AlF_3 (质量分数分别为 1%、2%、3%、4%、6%) 的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉体的扫描电镜图像。由图可见,图 5(a) 中 Al_2O_3 颗粒呈多维椭球状,分散性良好且颗粒大小较均匀;随着 AlF_3 用量的增加,在图 5(b)–(e) 的多维椭球状结构中出现片状结构,而且片状结构数量增多,片层由厚变薄且尺寸增加,形貌趋于规则;根据 F 促进 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 原晶生长可能推理,当加入矿化剂 AlF_3 后, AlF_3 吸附在晶面上,在 1 200 °C 焙烧过程中,与界面上的 Al^{3+} 离子和 O^{2-} 离子相互作用,改变了界面上的电荷分布。 AlF_3 阻碍了 Al_2O_3 原位晶的等轴生长,促进其片状化^[9]。由于 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶体各晶面

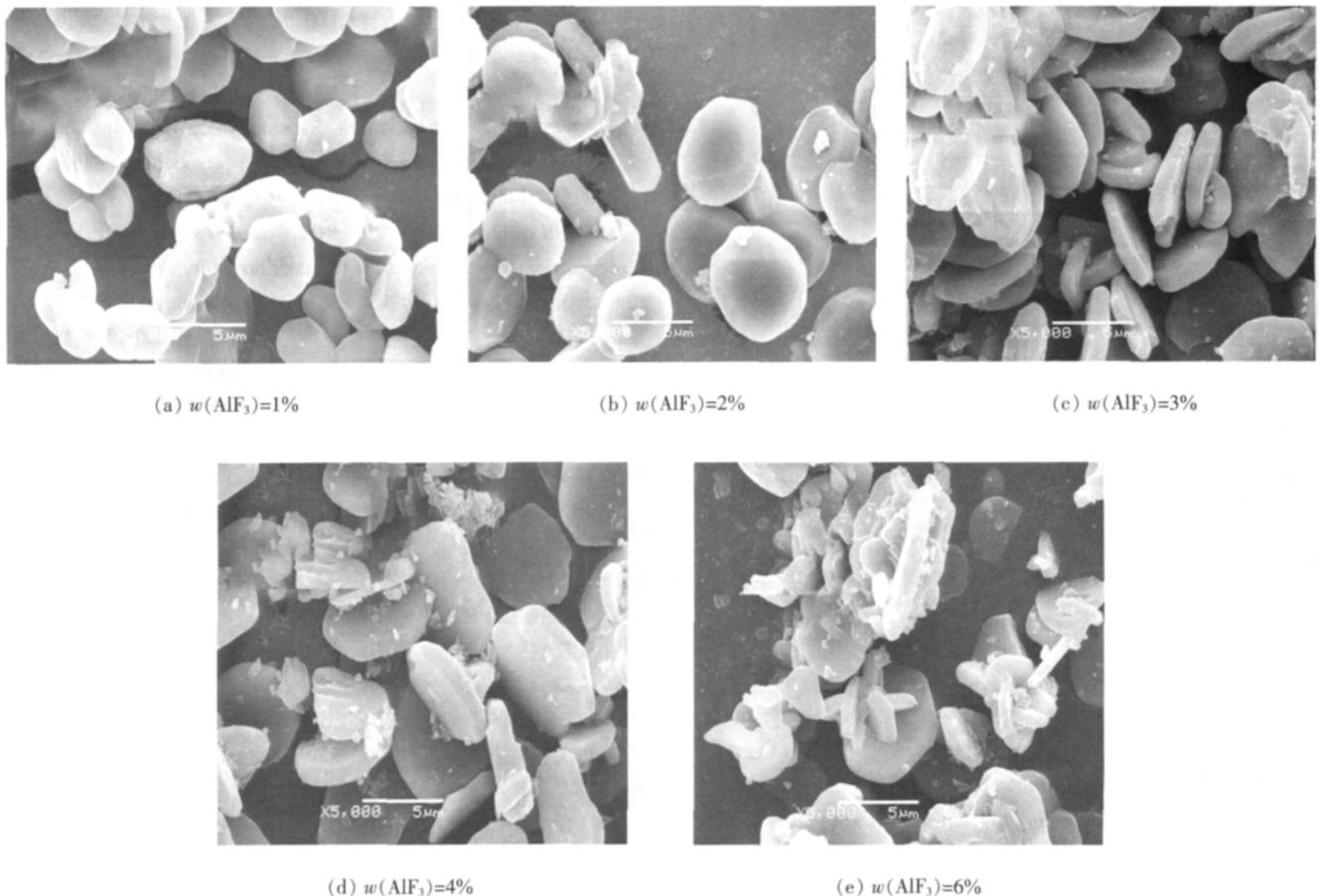


图 5 AlF_3 用量对 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 颗粒形貌的影响
Fig.5 Effects of AlF_3 additions on $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ morphology

· 粉体加工与处理 ·

对 AlF_3 的吸附能力不同,多面体不利于晶面的快速生长,而在 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶体中,(0001)面(图4所示)及其对称面为密排面,对气相分子的吸引能力较差,气相传质较少,使得(0001)沿轴生长速率相对较慢,晶面结构发育较为完整,所以片状得以保留。综上,随着 AlF_3 用量的增加, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的形貌出现由椭球→圆饼状→片状转变的趋势。

2.5 球磨时间对 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粒度的影响

将原料经0.5、1、2、4、8 h球磨,再经 $1\ 200\ ^\circ\text{C}$ 、3 h焙烧后,得到 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉体的粒度分布及 d_{50} ,球磨时间对 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粒度的影响如图6所示。由图6(b)可知,随着球磨时间的延长,粉体的平均粒径逐渐减小,但当球磨时间在4~8 h时,粉体的粒度有增大的趋势。由于机械力化学可以在粉料超细粉碎的同时实施表面化学改性,利用粉碎机械力效应,可改善和强化改性效果。在球磨0~4 h时,由于机械力化学改性的作用,分子间的作用力减小,分子之间比较分散,利用机械力可使颗粒尺寸逐渐变小;但在球磨4~8 h时,

由于研磨过程是一个研磨与团聚的双向作用,随着研磨时间的延长,物料得以粉碎,其能量由动能转变为物料的表面能,表面能增大,其烧结活性增强,经干燥或焙烧后,更容易导致粉体出现二次团聚。随着粒子尺寸的减小,粒子之间的静电吸引力、范德华力等显得越来越重要,这些力也能导致粒子间发生团聚,所以粉体粒度在球磨4~8 h时有增大的趋势。

3 结论

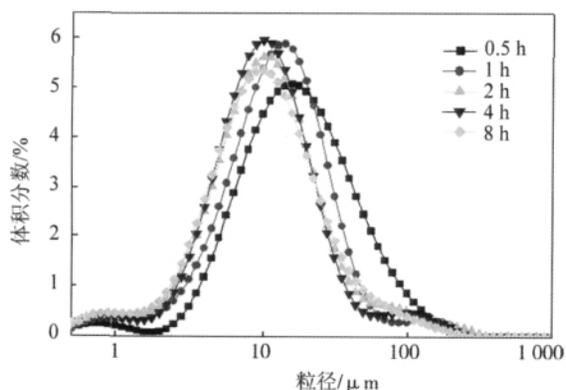
1)随着 AlF_3 用量的增加, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 颗粒增大,厚径比减小,片状程度增大; AlF_3 的加入量较小时, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉体的分散性较好,当加入质量分数为6%的 AlF_3 时,出现明显的烧结团聚现象。

2)随着球磨时间的延长, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉体的平均粒径逐渐减小,但当球磨时间为4~8 h时, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉体的粒度有增大的趋势。

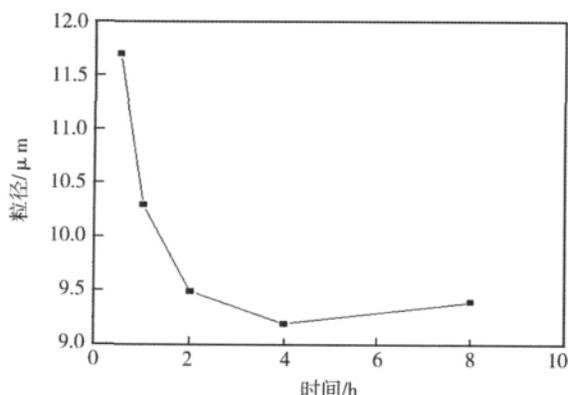
3)以 $440\ ^\circ\text{C}$ 预烧后的 AlOOH 或无定形 Al_2O_3 为原料,乙醇为分散剂,添加质量分数为3%的 AlF_3 ,球磨6 h得到的 Al_2O_3 前驱体在 $1\ 200\ ^\circ\text{C}$ 、3 h焙烧可得到纯相、形貌规整、粒度较小、分散性较好的六方片状 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 颗粒。

参考文献 (References):

- [1] 徐平坤,董应榜. 刚玉耐火材料[M]. 北京:冶金工业出版社,1999: 56-61.
- [2] 王零森. 特种陶瓷[M]. 长沙:中南工业大学出版社,1994: 133-138.
- [3] LU Xianjun, CUI Xueqi, SONG Meining. Study on the alteration of chemical composition and structure parameters of modified montmorillonite [J]. Minerals Engineering, 2003 (16): 1303-1306.
- [4] KHATIB K, PONS CH, BOTTERO J Y, et al. Study of the structure of dimethyldioctadecylammonium-montmorillonite by small angle X-ray scattering[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1995, 172(2): 317-323.
- [5] YOSHIZAWA Y, HIRAO K, KANZAKI S. Fabrication of low cost fine-grained alumina powders by seeding for high performance sintered bodies[J]. J Eur Ceram Soc, 2004, 24: 325-330.
- [6] KITAYAMA M, PASK J A, MESSING G L. Formation and control of agglomerates in alumina powder[J]. J Am Ceram Soc, 1996, 79(8): 2003-2011.
- [7] 余忠清,赵秦生,张启修. 溶胶-凝胶法制备超细球形氧化铝粉末[J]. 无机材料学报,1994, 9(4): 475-479.
- [8] 宁桂玲,林源,吕秉玲. 醇盐水解制备 Al_2O_3 纳米粉的先驱物体系及控制工艺研究[J]. 大连理工大学学报,1997, 37(3): 269-274.
- [9] 刘伟. 矿化剂对 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 原晶颗粒形貌的影响及在新产品开发中的应用[J]. 轻金属, 2005 (3): 14-17.
- [10] 董岩,蒋建清,于金,等. 小粒径 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉体的表征及其晶体生长机制[J]. 硅酸盐学报, 2005, 33(11): 1344-1347.



(a) 粒度分布



(b) 球磨时间对粒度的影响

图6 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉体的粒度分布及球磨时间对粉体粒度的影响

Fig.6 Particle size distribution of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ powders and effects of ball-milling time on particle size