

# Sol-Gel 法合成 BAS 玻璃陶瓷\*

张 波

(中南工业大学粉末冶金国家重点实验室 长沙 410083)

张立同 周万城

(西北工业大学凝固技术国家重点实验室 西安 710072)

## 摘 要

提出了一种新的 Sol-Gel 工艺设计思想和 Sol-Gel 工艺, 合成了 BAS 凝胶和凝胶玻璃, 用 XRD、DTA 和拉曼光谱分析了凝胶的析晶过程及玻璃网络结构. 该工艺成本低、操作简便, 所合成的凝胶是具有 (Si、Al)-O 分子网络的非晶体, 非晶体的成核温度约 938°C, 晶体生长温度约 1164°C.

**关键词** Sol-Gel 工艺, BAS 玻璃陶瓷, 玻璃网络, 析晶

**分类号** TQ 171

## 1 引言

钡长石 (Barium aluminosilicate, BAS) 是一种重要的介电材料和高温结构用复合材料的基体材料. 由于其熔点高 ( $>1600^{\circ}\text{C}$ ), 不容易用传统的熔融法制备. 已有资料报道, 用 Sol-Gel 法低温合成 BAS, 采用的原料全部是醇盐<sup>[1,2]</sup>, 或者其中一种是醋酸钡, 其余为醇盐<sup>[3]</sup>. 用醇盐作原料, 成本很高, 而且很多醇盐需自制. 如果全部采用醇盐作原料, 合成 1kg BAS 的原材料成本不低于 1000 元, 其中钡醇盐约占成本的 60%. 这是因为它是由昂贵的金属钡 (约 3000 元/kg) 与相应的醇反应合成. 用醋酸钡 (约 25 元/kg) 代替钡醇盐, 虽然可以降低成本 (约 50%), 但需加入大量的醋酸来阻止醋酸钡从醇溶剂中析出. 这些大量的醋酸在后续的凝胶干燥、煅烧过程中挥发、分解, 严重地污染了工作环境, 而且所制备的凝胶玻璃的透明度不高<sup>[3]</sup>.

本文根据一种新的 Sol-Gel 工艺设计思想, 提出了一种成本较低、易于操作的 Sol-Gel 工艺来合成 BAS 玻璃陶瓷, 分析了所合成的 BAS 凝胶及凝胶玻璃的分子网络结构和析晶行为.

## 2 Sol-Gel 工艺设计新思想

醇盐水解速率不一致, 是造成 Sol-Gel 工艺难以控制甚至失败的主要原因. 如果把水解速率不同的醇盐混合后再加水水解, 水解速率快的醇盐会迅速和水反应生成氢氧化物沉淀, 得不到均匀的胶体. 让水解速率慢的醇盐预水解<sup>[2,3]</sup>、或者加入螯合剂<sup>[4]</sup>等方法可以在一定程度上平衡醇盐间水解速率的不同, 但实际操作起来有很大难度. 本文提出一种新的 Sol-Gel 工艺设计思想, 从根本上解决醇盐水解速率不一致的问题. 其核心是: 使水解速

\* 1996-12-20 收到初稿, 1997-02-03 收到修改稿  
国防基金资助项目 (91 项目 2.10)

率最快的醇盐首先均匀缓慢水解, 而且其水解产物及时与水解速率较慢的醇盐或其水解产物发生缩聚反应, 逐渐生成大的三维网络分子, 得到均匀胶体。

下面就是根据这个设计思想, 提出了一种 Sol-Gel 工艺来合成 BAS 凝胶。

### 3 合成工艺及分析

#### 3.1 原料

异丙醇铝 ( $\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$ ): 自制; 正硅酸乙酯 ( $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ , TEOS, 分析纯) 和醋酸钡 ( $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ,  $\text{Ba}(\text{Ac})_2$ , 化学纯) 以及溶剂和辅助原料, 如异丙醇 ( $\text{Pr}^i\text{OH}$ )、无水乙醇 ( $\text{EtOH}$ )、冰醋酸、去离子水等均购置。

#### 3.2 合成工艺

所选择的 BAS 成分为 (wt%):  $\text{Al}_2\text{O}_3$ :26,  $\text{BaO}$ :29,  $\text{SiO}_2$ :45。

合成工艺如图 1, 其中的原料比例均指摩尔比。

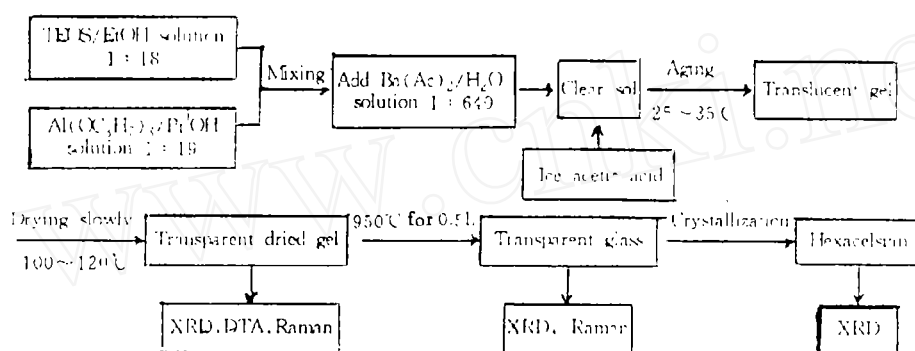


图 1 BAS 玻璃陶瓷 Sol-Gel 合成工艺

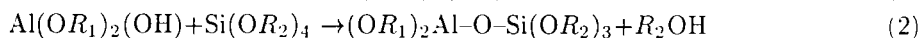
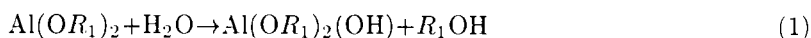
Fig.1 Sol-Gel process to BAS glass-ceramics

#### 3.3 工艺分析

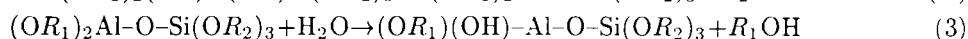
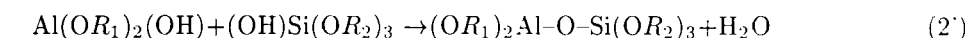
TEOS 和异丙醇铝的水解速率相差很大, 为了平衡两者的水解速率, 制备 BAS 凝胶时, 一般是先把 TEOS 预水解, 然后再和异丙醇铝溶液混合<sup>[2]</sup>。但是, 由于 TEOS 预水解液中不可避免地含有一定量的游离水, 当把两种溶液混合时, 这些游离水同样会迅速地和异丙醇铝反应, 因而, TEOS 预水解液的加入速度必须很慢, 例如逐滴加入, 而且搅拌要充分。另外, 即使能把两溶液混合在一起, 然后再加水水解时, 水也极易首先和异丙醇铝反应生成沉淀。所以, 这种工艺实际操作起来难度相当大。

根据上述 Sol-Gel 工艺设计新思想, 为了解决 TEOS 和异丙醇铝水解速率不一致问题, 本工艺采用把 TEOS 的乙醇溶液 (而不是其水解液) 和异丙醇铝的异丙醇溶液首先直接混合的方法 (由于不含水, 两者容易混溶), 然后再通过简单的、可以控制的水解工艺, 使异丙醇铝均匀、缓慢水解, 而且其水解产物及时地和 TEOS 或其水解产物发生缩聚反应。当异丙醇铝的活性基团基本水解消耗殆尽时, 再加入醋酸钡水溶液, 使所有醇盐进一步水解、聚合, 最后形成大分子网络。

上述过程中, 建议的化学反应式如下:



或者:



.....

式中:  $R_1$ :  $-\text{C}_3\text{H}_7$ ;  $R_2$ :  $-\text{C}_2\text{H}_5$ .

水解-缩聚反应不断进行, 最后形成三维分子网络.

加入醋酸钡水溶液时, 由于醋酸钡只溶于水而不溶于醇, 所以, 醋酸钡水溶液的浓度要足够低, 否则就有醋酸钡晶体析出. 通过实验得出, 醋酸钡水溶液的浓度不得高于醋酸钡: 水 = 1:640(摩尔比). 虽然醋酸钡水溶液中的水含量很大, 但本工艺也能保证其顺利快速地加入到 TEOS 和异丙醇铝的混合液中. 在实际操作时, 也可加入少量冰醋酸, 这更有利于避免醋酸钡的析出.

均匀透明的溶胶, 经不同的处理, 得到干凝胶、凝胶玻璃和六方 BAS(如图 1).

由于采用了化学试剂醋酸钡, 而不是钡醇盐, 作 BaO 的前驱体, 使原材料成本大幅度降低, 而且工艺简单易于操作.

## 4 凝胶和凝胶玻璃特性

### 4.1 分析仪器

拉曼光谱: 法国 RAMANOR U1000 型激光拉曼光谱仪. XRD: 日本 Rigaku D/MAX-3C 型 X 射线衍射仪. 差热 (DTA): 美国 Dupoint TA-2000 型综合分析器. 空气气氛, 升温速度  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ , 用  $\text{Al}_2\text{O}_3$  作参考材料.

### 4.2 测试结果与分析

#### 4.2.1 凝胶和凝胶玻璃分子结构

用拉曼光谱分析了干凝胶 ( $100\sim 120^\circ\text{C}$  下干燥 7 天, 下同) 的分子网络结构. 拉曼光谱如图 2, 对光谱中各散射峰的振动分析列于表 1. 由此可见, 用上述工艺制备的 BAS 干凝胶, 主要由二聚体、层状和架状分子网络组成, 三者的含量分别为 40%, 29% 和 31%(定量计算方法见 [5]). 此外, 还含有溶剂、水及其它残留有机物(残留物的拉曼光谱分析本文没给出). 硅原子全部和氧原子组成了聚合度不同的 Si-O 分子网络.  $\text{Al}^{3+}$  以两种形式存在, 一种是具有四配位的  $[\text{AlO}_4]$  四面体, 这部分  $\text{Al}^{3+}$  进入了 Si-O 网络中(表 1 中用  $\text{Al}^{\text{IV}}$  表示); 另一种是具有六配位的  $[\text{AlO}_6]$  八面体, 这部分  $\text{Al}^{3+}$  未进入 Si-O 网络中(表 1 中用  $\text{Al}^{\text{VI}}$  表示). 由于  $\text{Al}^{3+}$  和  $\text{Si}^{4+}$  的价态不同,  $\text{Al}^{3+}$  进入 Si-O 网络后, 为了保持电中性, 必然引入非桥氧 ( $-\text{O}_{\text{nb}}$ ). 干凝胶的断键数量为 39%. 由于  $\text{Ba}^{2+}$  为网络变性离子, 没有进入网络中, 只存在于网络间隙处.  $\text{Ba}^{2+}$  以及以六配位形式存在的  $\text{Al}^{3+}$  的加入, 改变了 Si-O 纯架状分子网络, 因而出现了聚合度较低的二聚体和层状分子. 由于干凝胶是由溶胶或湿凝胶经低温处理得到的, 它的结构在一定程度上保持了溶胶和湿凝胶的结构特点. 干凝胶的上述结构特征, 充分说明, 在 Sol-Gel 过程中, 确实发生了均匀的水解/缩聚反应(如方程 (1)~(3)), 没有铝醇盐的水解沉淀或其它成分偏聚现象.

经  $950^\circ\text{C}$ , 0.5h 烧成的 BAS 凝胶玻璃的拉曼光谱分析表明(如图 3 和表 2), 凝胶玻璃是由二聚体(含量 18%)、层状(含量 31%)、链状(含量 12%)和架状(含量 37%)分子网络组成. 和干凝胶相比, 凝胶玻璃中的二聚体含量明显降低, 层状、链状、架状分子含量增多. 断键数量为 30%. 这是由于在凝胶玻璃的高温烧成过程中, 进一步发生了聚合反应, 生成了聚合度更大的分子. 另外, 凝胶玻璃中仍含有少量羟基 ( $-\text{OH}$ ) 及其它有机物. BAS 凝胶玻璃的上述结构完全符合玻璃形成理论. 由此说明, 该 Sol-Gel 工艺, 可以和传统的熔融法一样, 制备出均匀透明的玻璃, 但前者的合成温度比后者低得多.

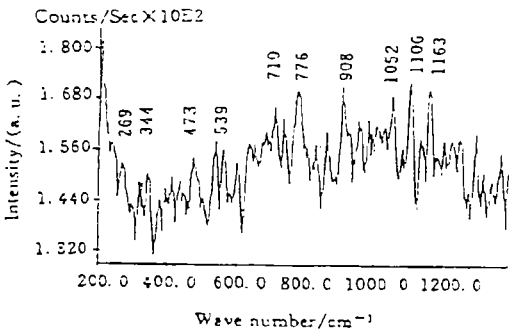


图 2 100~120°C 干燥的干凝胶的拉曼光谱  
Fig.2 Raman spectrum of a gel dried at 100~120°C

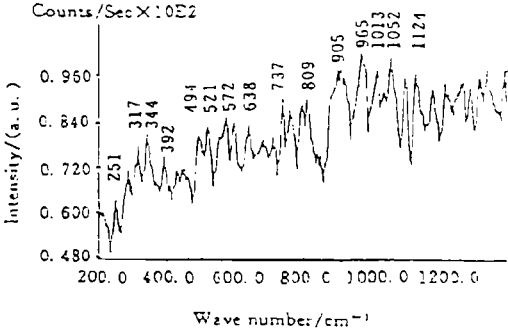


图 3 950°C, 0.5h 烧成的凝胶玻璃的拉曼光谱  
Fig.3 Raman spectrum of a gel-derived glass obtained by sintering the dried gel at 950°C for 0.5h

表 1 干凝胶拉曼光谱 (图 2) 的振动分析 \*

Table 1 Vibration analysis of Raman spectrum of a dried-gel (Fig.2)

| Wave number/cm <sup>-1</sup> | Vibration             | Bond                                    | Molecular network structure |
|------------------------------|-----------------------|---|-----------------------------|
| 269                          | bending               | Ba-O                                    |                             |
| 344                          | bending               | Al <sup>VI</sup> -O                     |                             |
| 539                          | asymmetric stretching | Si-O <sub>br</sub> -Si                  | frame                       |
| 710,766                      | asymmetric stretching | Si-O <sub>br</sub> -Si                  | dimer                       |
| 908                          | symmetric stretching  | (Si,Al <sup>IV</sup> )-O <sub>nb</sub>  | dimer                       |
|                              |                       | O                                       |                             |
|                              |                       |   |                             |
| 908                          | asymmetric stretching | -C-OH                                   | carboxyl group              |
| 1052                         | symmetric stretching  | (Si, Al <sup>IV</sup> )-O <sub>nb</sub> | sheet                       |
| 1106,1163                    | symmetric stretching  | (Si, Al <sup>IV</sup> )-O <sub>nb</sub> | frame                       |

表 2 凝胶玻璃拉曼光谱 (图 3) 的振动分析 \*

Table 2 Vibration analysis of Raman spectrum of a gel-derived glass (Fig.3)

| Wave number/cm <sup>-1</sup> | Vibration             | Bond                                    | Molecular network structure |
|------------------------------|-----------------------|---|-----------------------------|
| 251                          | bending               | Ba-O                                    |                             |
| 317,344                      | bending               | Al <sup>VI</sup> -O                     |                             |
| 521                          |                       |   | BAS microcrystal            |
| 572                          | asymmetric stretching | Si-O <sub>br</sub> -Si                  | frame                       |
| 737,809                      | asymmetric stretching | Si-O <sub>br</sub> -Si                  | dimer                       |
| 905,965                      | symmetric stretching  | (Si,Al <sup>IV</sup> )-O <sub>nb</sub>  | dimer                       |
| 1013                         | symmetric stretching  | (Si, Al <sup>IV</sup> )-O <sub>nb</sub> | chain                       |
| 1052                         | symmetric stretching  | (Si, Al <sup>IV</sup> )-O <sub>nb</sub> | sheet                       |
| 1094,1124                    | symmetric stretching  | (Si, Al <sup>IV</sup> )-O <sub>nb</sub> | frame                       |

Note: O<sub>br</sub>: Bridging oxygen; O<sub>nb</sub>: Non-dridging oxygen

\* Raman spectrum analysis was provided by Professor Xu Peicang of Xi'an Institute of Geology and Mineral Resources, CAGS

### 4.2.2 凝胶的析晶

用 XRD 和 DTA 分析了凝胶的析晶过程. 图 4 是 DTA 曲线, 图 5 是干凝胶经不同条件处理后的 XRD 谱. 作 DTA 分析的试样是经低温干燥、800°C 保温 10h 处理的“不含残留有机物”的干凝胶; 否则残留有机物在加热过程中挥发、热解, 会对 DTA 曲线上的析晶峰产生“遮盖” [1].

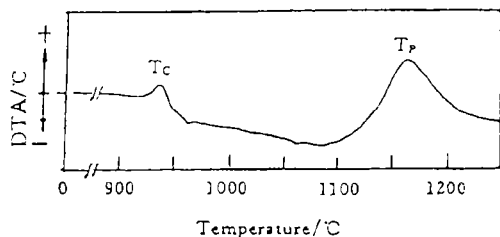


图 4 BAS 凝胶的 DTA 曲线

Fig.4 DTA curve of BAS gel

DTA 曲线上有两个明显的放热峰  $T_c$  和  $T_p$ , 其温度分别为 938°C 和 1164°C. 结合 XRD 分析, 在 950°C 以下, BAS 均为非晶态, 1020°C 处理的试样中含有少量六方 BAS 晶体; 另外, 拉曼光谱分析表明, 950°C 处理的试样中, 已含有少量 BAS 微量 (图 3 中拉曼位移为 521 $\text{cm}^{-1}$  的散射峰), 由于晶粒太小和含量太低, XRD 没有发现. 由此可以判定, DTA 曲线上的  $T_c$  峰是 BAS 晶体成核的放热峰. 由于 1200°C 处理的试样已完全转变成为六方 BAS, 所以  $T_p$  峰应为 BAS 晶体长大的放热峰. 因此, 该凝胶的最大成核速率温度为 938°C 左右, 最大晶体生长速率温度为 1164°C 左右, 两温度相差 226°C 左右. 这样大的温差对玻璃陶瓷的析晶是非常有意义的, 因为成核温度和晶体生长温度差别越大, 析晶过程越容易控制, 得到的晶粒可以越细小.

## 5 结论

1. 提出了解决醇盐间水解速率不一致问题的 Sol-Gel 工艺设计新思想: 让水解速率最快的醇盐首先均匀缓慢水解, 其水解产物及时和水解速率较慢的醇盐或其水解产物发生缩聚反应. 据此, 提出了一种成本较低、操作简便的 Sol-Gel 工艺, 成功地合成了 BAS 凝胶及凝胶玻璃.

2. BAS 干凝胶和凝胶玻璃是由二聚体、层状、链状 (干凝胶中没有) 和架状组成的、具有 (Si, Al)-O 网络结构的非晶体. 干凝胶和凝胶玻璃的断键数量分别为 39% 和 30%.

3.  $\text{Al}^{3+}$  在干凝胶和凝胶玻璃中以  $[\text{AlO}_4]$  四面体和  $[\text{AlO}_6]$  八面体两种形式存在, 前者的  $\text{Al}^{3+}$  进入了 Si-O 网络中, 成为网络形成离子; 后者的  $\text{Al}^{3+}$  只存在于 Si-O 网络的间隙处, 成为网络变性离子.

4. 凝胶最大成核速率温度约 938°C, 最大晶体生长速率温度约 1164°C.

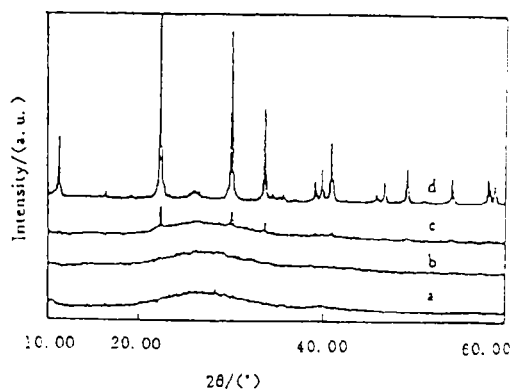


图 5 BAS 凝胶经不同条件处理后的 XRD 谱

Fig.5 XRD patterns of BAS gel heat-treated under different conditions

a: 100~120°C for one week; b: 950°C for 0.5h; c: 1030°C for 2h; d: 1200°C for 0.5h

## 参 考 文 献

- 1 Debsikdar J C, *et al.* *Sol-Gel Route to Celsian Ceramic. Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 1993, **14** (1-2): 405-415
- 2 杨觉明等. 航空学报, 1995, **16** (5): 558-563
- 3 Tredway W K, *et al.* *J. Non-Crystal. Solids*, 1988, **100**: 278-283
- 4 罗伍文. 硅酸盐通报, 1993, (4): 60-68
- 5 徐培苍等. 西北地质科学, 1993, **14** (1): 63-120

## Sol-Gel Route to Barium Aluminosilicate (BAS) Glass-Ceramics

ZHANG Bo

(State Key Lab for P/M, Central South University Changsha 410083 China)

ZHANG Li-Tong ZHOU Wan-Cheng

(State Key Lab of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University  
Xi'an 710072 China)

## Abstract

A new idea was proposed for solving the problems caused by different hydrolysis rate of alkoxides in Sol-Gel processes. The new idea is that the highest-hydrolysis-rate alkoxide is supposed to be hydrolyzed slowly and homogeneously at first under a controllable condition, and meanwhile, its hydrolysis intermediates polymerize with lower-hydrolysis-rate alkoxides. Based on this new idea, a Sol-Gel process with lower cost and a simple procedure was developed for synthesizing BAS glass-ceramics. XRD, DTA and Laser Raman Spectrum were used to detect the molecular structures and crystallization behaviors of a gel and a gel-derived glass. The as-prepared gel is amorphous with (Si, Al)-O network structures. The temperature of maximum-nucleation-rate of the amorphous is about 938°C, and the temperature of maximum-crystal-growth is about 1164°C.

**Key words** Sol-Gel process, BAS glass-ceramic, molecular structure, crystallization