

文章编号: 1000-324X(2004)06-1287-06

# 晶种对氢氧化铝转相和热压烧结氧化铝晶形变化的影响

易中周<sup>1,2</sup>, 肖冰<sup>3</sup>, 杨为佑<sup>1</sup>, 谢志鹏<sup>1</sup>

(1. 清华大学材料科学与工程系, 北京 100084; 2. 云南红河学院化学系, 云南 661100;

3. 中原工学院, 郑州 450007)

**摘 要:** 以氢氧化铝为初始原料, 通过球磨过程中高纯氧化铝磨介的磨屑作为晶种引入氢氧化铝中. 引入的  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  晶种使氢氧化铝于  $1100^\circ\text{C} \times 2\text{h}$  的条件下转变为  $\alpha$  相氧化铝. 而且随着  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  晶种引入量的增加, 煅烧后氧化铝颗粒的平均粒径减小, 颗粒尺寸分布均匀. 煅烧得到的氧化铝超细粉经热压烧结后,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  晶粒形貌随晶种的引入量的不同而发生变化. 未引入  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  晶种的条件下, 晶粒形状主要为等轴状; 晶种引入后, 晶粒发育成六角片状; 而且随着晶种引入量进一步增加时, 六角片状晶粒尺寸减小, 当晶种数量增加到 20wt% 以上时, 晶粒发育生长为长柱状.

**关键词:** 氢氧化铝;  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  晶种; 氧化铝晶粒形貌

**中图分类号:** TQ 174 **文献标识码:** A

## 1 引言

晶种引入区可提供晶粒生长的晶核, 降低晶粒相变势垒和减小活化能, 因此在氧化铝、氮化硅等先进陶瓷材料中得到广泛地研究和应用<sup>[1~4]</sup>, 特别是通过加入晶种促进一水软铝石 ( $\text{AlOOH}$ ) 和氢氧化铝  $\text{Al}(\text{OH})_3$  向  $\alpha$  相氧化铝的转变及烧结<sup>[5,6]</sup>. Messing 等人<sup>[7]</sup> 曾研究了在  $\gamma$ - $\text{AlOOH}$  粉料中加入  $0.1\mu\text{m}$  的  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  超细粉作为晶种, 发现晶种的加入可显著降低从  $\gamma$ - $\text{AlOOH}$  到  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  的转相温度. 无晶种加入情况下这一转相需在  $1200^\circ\text{C}$  才能完成, 而引入 1.5wt% 晶种后在  $1025^\circ\text{C}$  即可完成转相, 并得到粒径为  $0.2\mu\text{m}$  的超细粉. Kwon 等人<sup>[8]</sup> 进一步研究了引入晶种后  $\alpha$  相氧化铝超细粉的烧结, 在  $1300^\circ\text{C}$  达到高的致密度, 获得等轴状细晶粒的显微结构.

上述引入晶种的方式是直接加入超细  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  颗粒作为晶种, 最近 Yoshizawa 等人<sup>[9]</sup> 通过氢氧化铝湿法球磨过程中氧化铝磨介被研磨下的磨屑作为晶种引入到氢氧化铝, 研究磨屑作为晶种对氢氧化铝转相过程的影响. 发现来自氧化铝磨屑的晶种同样具有促进氢氧化铝向  $\alpha$  相氧化铝转相的作用.

研究工作采用工业用  $\text{Al}(\text{OH})_3$  粉为初始原料, 以高纯  $\text{Al}_2\text{O}_3$  磨球为研磨介质, 通过球磨引入微细  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  磨屑作为晶种, 研究了晶种的不同引入量对氢氧化铝转变为  $\alpha$  相氧化铝过程的影响, 特别是系统研究了  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  晶种引入对烧结后氧化铝晶粒形貌的影响及机

收稿日期: 2003-11-07, 收到修改稿日期: 2004-01-05

基金项目: 国家自然科学基金 (50172022)

作者简介: 易中周 (1965-), 男, 讲师. 通讯联系人: 谢志鹏. E-mail: xzp@mail.tsinghua.edu.cn

理. 发现随着晶种引入量从 0wt% 增加到 23wt%, 晶粒形貌从等轴状, 六角片状, 最后发育生长为长柱状这一变化规律.

## 2 实验过程

本实验采用国产工业氢氧化铝粉作为初始原料. 这种氢氧化铝粉由 Bayer 法制得, 粉料的纯度为 99%, 主要杂质为  $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{MgO}$  和  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}$ 、 $\text{Si}$ 、 $\text{Mg}$  和  $\text{Ca}$  的百分含量分别为 0.18、0.17、0.10、0.08wt%. 氢氧化铝粉平均粒径为  $2.84\mu\text{m}$ .

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  晶种引入采用湿法球磨方法, 在尼龙球磨罐内加入初始原料氢氧化铝粉、高纯氧化铝磨球以及蒸馏水. 球磨过程中高纯氧化铝磨球的磨屑即为  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  晶种引入到氢氧化铝粉料中. 将球磨后的氢氧化铝粉料放入烘箱进行烘干, 同时, 称量球磨前后氧化铝磨球重量变化, 可计算出  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  磨屑量. 含  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  晶种的氢氧化铝粉经  $1100^\circ\text{C}$  煅烧. 煅烧后获得的氧化铝粉采用液体石蜡进行造粒干压成型, 得到  $\phi 20\text{mm} \times 5\text{mm}$  氧化铝素坯. 采用热压烧结方式对素坯进行烧结, 于  $1600^\circ\text{C}$  烧结 2h, 热压烧结压力为 30MPa, 氩气作为保护气体.

粉料的粒度分析和测量采用美国 Brookhaven 公司的 BI-XDC 粒度分析仪. 颗粒形貌采用日本 Hitachi 公司生产的 H-800 型透射电镜进行观察. 原料及煅烧后的相组成分析采用日本 Rigaku 公司的 D/MAX IIIB 型 X 光衍射仪. 氧化铝试样显微结构分析采用日立公司生产的 S-450 型扫描电子显微镜, 试样的制作采用表面抛光经过高温热腐蚀, 通常热腐蚀温度低于烧结温度  $100\sim 150^\circ\text{C}$ .

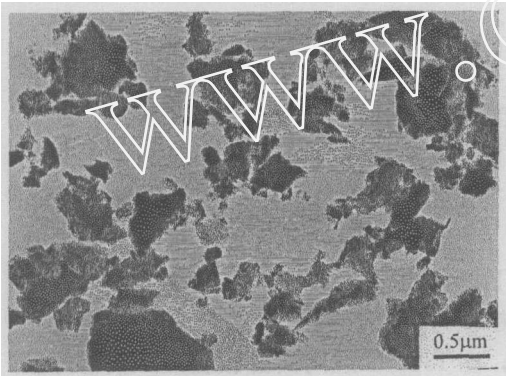


图 1 氧化铝磨屑晶种的 TEM 照片  
Fig. 1 TEM micrograph of seed of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  milling ball abrasive

图 1 为晶种粉末的透射电镜照片. 从照片中可以观察到, 晶种颗粒形状多为不规则, 大部分颗粒呈片状和柱状, 边缘带有尖角. 这与直接加入超细氧化铝颗粒作为晶种的晶形不同, 直接加入的氧化铝晶种通常为表面光滑的等轴状或球形颗粒. 此外, 通过磨屑引入的晶种, 其尺寸大小具有一定的分布, 主要粒径范围为  $0.2\sim 0.8\mu\text{m}$ .

### 3.2 晶种数量对氢氧化铝煅烧转相的作用

引入晶种的数量可通过改变球磨的时间来控制. 本研究中球磨时间为 0、24、48 和 96h, 对应的晶种引入量分别 0、2.67、10.7 和 23.0 wt%. 将不同球磨时间的氢氧化铝粉料在  $1100^\circ\text{C}$  煅烧 2h, 各个样品的 XRD 分析结果见图 2. 从图中可以看出没有引入晶种的 1#

## 3 结果和讨论

### 3.1 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶种的特征

使用氧化铝磨介和去离子水空磨 48h 后, 将磨屑从悬浮液分离出来经干燥后作为晶种进行分析. 对晶种粉末的 XRD 相分析表明: 晶种的主要成分为  $\alpha$  相氧化铝, 其中含有一定数量的氧化铝的水合物. 这种水合物是球磨过程中机械能转化为化学能的结果. 但是相对于其它的氢氧化铝的水和物, 它能在较低的温度煅烧转变成  $\alpha$  相氧化铝<sup>[9]</sup>.

样品, 煅烧后的主要成分为  $\kappa$  相氧化铝和少量的  $\alpha$  相氧化铝, 杂乱的背底显示其中还存在大量的无定型物质. 在其它的样品中,  $\alpha$  相

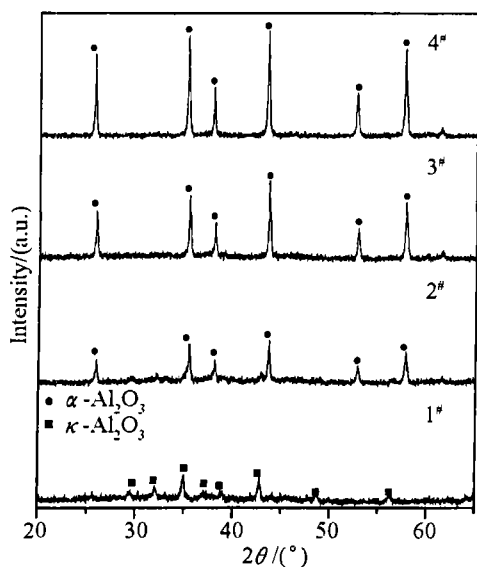


图 2 不同晶种引入量的  $\text{Al}(\text{OH})_3$  于  $1100^\circ\text{C}$  煅烧 2h 的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of  $\text{Al}(\text{OH})_3$  calcined at  $1100^\circ\text{C}$  with various seed concentrations

1#: 0wt%; 2#: 2.67wt%; 3#: 10.70wt%; 4#: 23.00wt%

的含量随晶种引入量的增加而显著提高. 2# 样品中的晶种含量为 2.67wt%, 在与 1# 样品同样的条件下煅烧后, 其  $\alpha$  相含量超过  $\kappa$  相成为主要组分. 而在 3#, 4# 样品中, 只有  $\alpha$  相,  $\kappa$  相已经无法从 XRD 图中观察到.

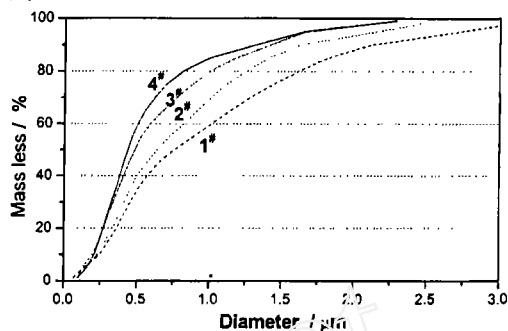


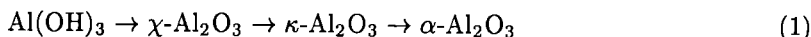
图 3 晶种引入量对  $\text{Al}(\text{OH})_3$  转相煅烧的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  晶粒尺寸的影响

Fig. 3 Influence of seed concentrations on alumina particle sizes calcined from aluminium hydroxide

1#: 0wt%; 2#: 2.67wt%; 3#: 10.70wt%; 4#: 23.00wt%

图 3 是氢氧化铝煅烧后粒径分布的测试结果. 随着晶种的数量的增加氧化铝晶粒的粒径分布变窄, 同时平均晶粒尺寸 ( $d_{50}$ ) 也随晶种引入量的增加而减小. 当晶种引入量为 0wt% 时,  $d_{50}$  为  $0.75\mu\text{m}$ ; 而晶种引入量增加到 23wt% 时,  $d_{50}$  减小至  $0.45\mu\text{m}$ . 这与晶种本身粒径 ( $0.2\sim 0.8\mu\text{m}$ ) 相当.

上述结果表明, 晶种引入促进氢氧化铝相变和晶粒细化. 这是因为本研究中氢氧化铝煅烧转相按下面的反应过程进行:



从结晶学观点来看, 在成核过程中晶种可以作为晶核的引子, 也可以在晶种粒子上产生外延成核和外延生长, 加快了晶相的转变. 正象 Nyvlt 等人<sup>[10]</sup> 所言, 晶种粒子可以作为—种择优成核点, 使得晶相转变温度有效的降低, 这样的晶种可以提供体系中非均匀性的活性点, 增加了成核频率. 成核频率的增加导致了成核速率的增加, 在一定温度下形成更小的晶粒. 因而添加  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  晶种后氢氧化铝相变温度显著降低是成核密度提高、成核势垒降低、成核频率及成核速度增加综合作用的结果. 从反应动力学观点来看, 晶种的引入可降低相应的活化能. Hungchan 等<sup>[11]</sup> 在研究  $\theta \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  转变时也表明: 添加 3~17.5mol% 的高纯 (99.5%) 超细的  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  晶种,  $\theta \rightarrow \alpha$  的活化能为  $650\text{kJ/mol}$ , 而不加晶种时, 其活化能为  $700\pm 30\text{kJ/mol}$ .

### 3.3 晶种引入对氧化铝粉烧结过程中晶形的改变

图 4 为晶种引入量不同时煅烧转相的氧化铝粉烧结后的 SEM 照片. 所有的样品均为 1600°C 温度烧结 2h, 热压烧结压力为 30MPa. 没有晶种引入时 (样品 1#, 见图 4(a)), 晶粒大多为等轴状, 间或有异常长大的板状晶粒, 晶粒的尺寸不太均匀. 对于晶种含量大约为 3wt%(图 4(b))2# 样品, 大部分晶粒的形状已转变为六角片状, 平均直径约为 10 $\mu$ m. 而晶种含量超过了 10wt%, 见 3# 样品 (图 4(c)), 晶粒的形状继续保持为六角片状, 但直径显著减小, 约为 5 $\mu$ m 左右. 当晶种含量 >20wt%(4# 样品, 见图 4(d)), 晶粒不再是六角片状, 可以观察到晶粒生长出现长柱化的趋势, 可以观察到长径比  $\geq 2$  的长柱状晶粒. 并且晶粒尺寸也明显小于 3# 样品.

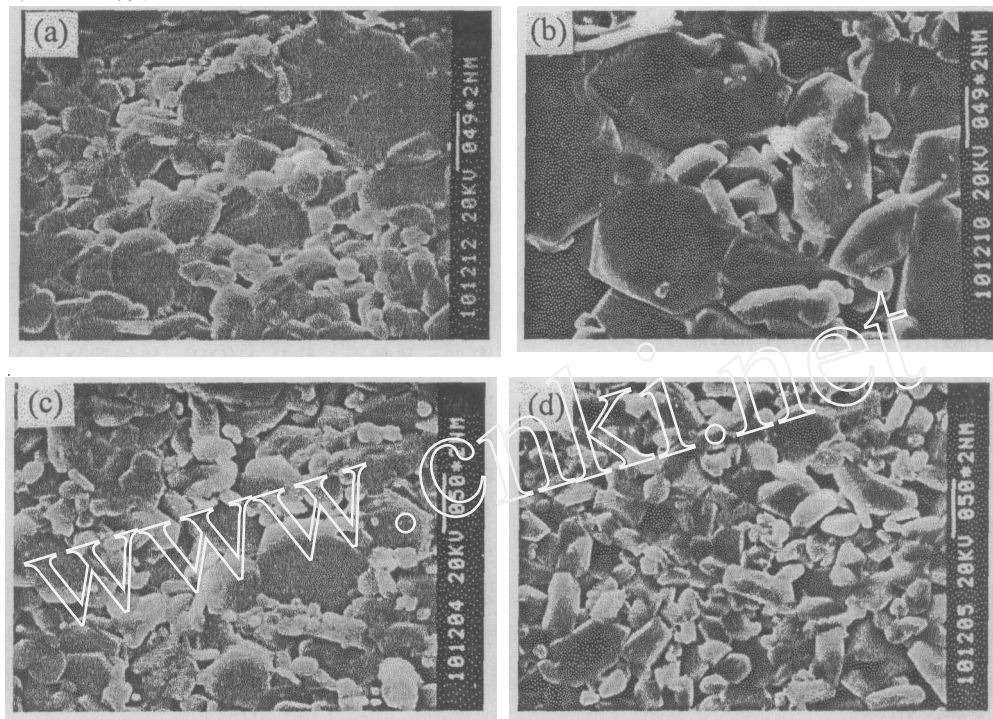


图 4 晶种不同引入量对热压烧结氧化铝晶粒形貌的影响

Fig. 4 Influence of various seed concentrations on alumina grain morphologies under hot-press conditions  
(a) 0wt%; (b) 2.67wt%; (c) 10.70wt%; (d) 23.00wt%

上述结果表明:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  晶粒形状和尺寸随晶种引入量发生明显的变化. Brandon<sup>[12]</sup> 在研究氧化铝片状晶种对显微结构的影响时给出如下公式:

$$D_0 = \alpha D \left( \frac{\pi}{4Af} \right) \quad (2)$$

其中  $\alpha$  为几何常数,  $D$  为引入片状晶种的直径,  $f$  为晶种的浓度,  $A$  为各项异性系数. 从该公式的关系中可以看出, 烧结体中的晶粒尺寸  $D_0$  与引入晶种的数量成反比, 晶种的浓度越小, 晶粒的尺寸就增大; 反之, 晶粒的尺寸减小. 本研究通过氧化铝磨介的磨屑作为晶种, 尽管晶种形状为不规则形状, 但实验结果也表明随晶种引入量增加的同时晶粒的尺寸减小. 所不同的是晶粒形貌变化由等轴状到六角片状, 再到长柱状.

许多研究<sup>[13~15]</sup> 报道在液相存在的条件下, 氧化铝晶粒会发育成六角板状或片状. 本研究初始原料中含有  $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{MgO}$  杂质, 高温烧结条件下将形成少量液相. Kaysser

等<sup>[16]</sup>的实验证实液相的存在, 会减低氧化铝晶粒的  $\{0001\}$  面的移动速率, 而  $\{1120\}$  方向上的生长较快, 晶粒的生长出现明显的各向异性, 图 5 示出在  $\{0001\}$  面  $\text{Al}_2\text{O}_3$  晶体结构投影图. 从试样的显微结构照片 (图 4) 来看, 晶种数量少时, 有较完整的六角片状的大晶粒, 也有少数长柱状晶粒, 晶粒尺寸很大. 晶种数量增加后, 晶粒形状大多仍为六角形的片状, 但是尺寸明显减小. 当晶种的数量进一步增加时, 晶粒不再发育成片状的六角形晶粒, 而出现长柱状的趋势. 上述晶粒形状随晶种引入量的变化规律可总结如图 6 所示的规律. 该图形象说明长柱状晶并不沿  $\{0001\}$  面方向生长, 这是因为长柱状晶粒的发育生长还与烧结压力和压力方向有关, 是晶种和压力的协同作用结果. 当晶种的数量比较多时, 晶种的发育受到周围晶种的限制, 也受到加压面的限制. 空间阻力使晶粒不能在所有的方向上均匀生长, 于是晶粒长柱化满足晶粒各向异性发育的需要, 同时又使晶粒长大过程中的空间阻力减小. 因此, 晶粒的发育从六角片状转化为长柱状.

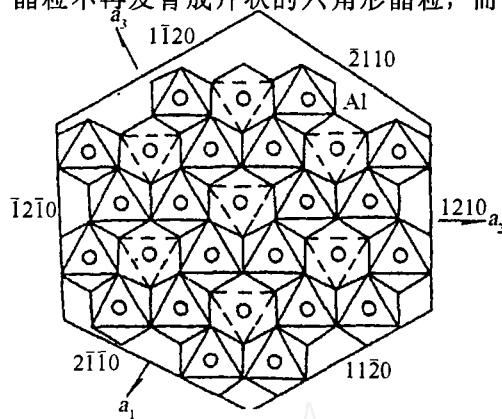


图 5  $\{0001\}$  面  $\text{Al}_2\text{O}_3$  晶体结构投影图

Fig. 5 Projection of  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  structure on  $\{0001\}$  plane

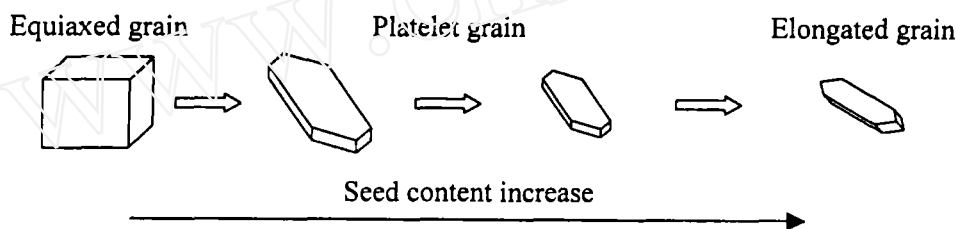


图 6 晶粒形状随晶种引入量变化规律示意图

Fig. 6 Demonstration of evolution of grain shapes with seed concentration increase

#### 4 结论

高纯氧化铝磨介的磨屑作为  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  晶种引入氢氧化铝后, 可促进氢氧化铝转相, 并在  $1100^\circ\text{C}\times 2\text{h}$  的条件下完全转变为  $\alpha$  相氧化铝. 而且随着晶种数量从 0wt% 增加到 23wt%, 煅烧转相后得到的氧化铝粒度细化, 其平均粒径由  $0.75\mu\text{m}$  减小至  $0.45\mu\text{m}$ , 颗粒尺寸分布也变窄.

研究发现煅烧转相得到的氧化铝粉热压烧结后, 晶粒形貌随  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  晶种数量的增加发生变化. 晶种的增加一方面使晶粒细化, 另一方面晶粒形状也被改变. 没有晶种的情况下, 晶粒呈等轴状; 晶种引入后, 晶粒发育成六角片状; 且随着晶种引入量增加六角片状晶粒尺寸减小. 但当晶种引入量高于 20wt% 时, 六角片状晶粒转变为长柱状, 形成具有长柱状晶粒的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . 这一发现对指导氧化铝材料显微结构设计和制备高韧性氧化铝陶瓷材料具

有重要意义.

## 参考文献

- [1] Kumagai M, Messing G L. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1984, **67** (11): 230-231.
- [2] Belmonte M, Moga J S, Miranzo P. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1995, **78** (6): 1161-1167.
- [3] Lange F F. *Bull. Am. Ceram. Soc.*, 1984, **62** (12): 1369-1374.
- [4] Hirao K, Ohashi M, Brito M E, *et al.* *J. Am. Ceram. Soc.*, 1995, **78** (6): 1687-1690.
- [5] Mc-Ardle J L, Messing G L. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1993, **76** (1): 214-222.
- [6] Xue L A, Chen I W. *J. Mater. Sci. Lett.*, 1992, **11**: 443-445.
- [7] Messing G L, Kumagai M, *et al.* Seeded transformations for microstructural control in ceramics, Science of Ceramic Chemical Processing (eds. Hench, L L, Ulrich, D R), A Wiley-interscience publication, John Wiley & Sons, New York: 1986. 259-271.
- [8] Kwon S, Messing G L. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2000, **83** (1): 82-88.
- [9] Yoshizawa Yu-Ichi, Saito Fumio. *Advanced Powder Technol.*, 1997, **8** (2): 163-173.
- [10] Nyvlt J, Sohnel O, Matuchova M, *et al.* Chemical Engineering Monographs 19, Elsevier, New York: 1985.
- [11] Kao H C, Wei W C. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2000, **83** (2): 362-368.
- [12] Brandon D, Chen D, Chan H. *Mater. Sci. Eng. A*, 1995, **195**: 189-196.
- [13] Seabaugh M M, Kerscht I H, Messing G L. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1997, **80** (5): 1181-1183.
- [14] Song H, Coble R L. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1990, **73** (7): 2077-2085.
- [15] Song H, Coble R L. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1990, **73** (7): 2086-2090.
- [16] Kaysser W A, Sprissler M, Handwerker C A, *et al.* *J. Am. Ceram. Soc.*, 1987, **70** (5): 339-345.

## Imfluence of $\alpha$ -Alumina Seeds on Transformation of Aluminium Hydroxide and Morphology of Alumina Grain in Hot-Pressing

YI Zhong-Zhou<sup>1,2</sup>, XIAO Bing<sup>3</sup>, YANG Wei-You<sup>1</sup>, XIE Zhi-Peng<sup>1</sup>

(1. Department of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 2. Chemistry Department of Honghe University, Yunnan 661100, China; 3. Zhongyuan Engineering College, Zhengzhou 450007, China)

**Abstract:** Abrasives as seeds were introduced to the starting materials of aluminium hydroxide by wet-grinding of high-purity alumina milling balls. The phase transformation from aluminium hydroxide to  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was completed at 1100°C for 2h by seeds added. The size of alumina particle derived from calcined aluminium hydroxide was reduced and narrow particle size distribution was obtained with increasing amount of the seeds. Alumina grain shapes changed with the amount of introduced seeds: equiaxed grains were observed for the samples without seeds introduction, hexagonal platelets were developed after seeds addition. Finally the grain shape showed a trend to elongated grains with seed concentration up to 20wt%.

**Key words** aluminium hydroxide;  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> seed; alumina grain morphology