

莫来石柱晶的制备及形成机理

邓先功^{1,2,3}, 吴永万², 冉松林³, 王军凯¹, 张海军¹, 韩磊¹, 李发亮¹, 张少伟¹

(1. 武汉科技大学 省部共建耐火材料与冶金国家重点实验室, 湖北 武汉 430081)

(2. 安徽工业大学 材料科学与工程学院, 安徽 马鞍山 243002)

(3. 安徽工业大学 冶金减排与资源综合利用教育部重点实验室, 安徽 马鞍山 243002)

摘要: 以颗粒状莫来石($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$)粉为原料, 以 TiO_2 为添加剂, 采用原位反应法经 1 773 K 反应 5 h 后制备了莫来石柱晶。在对合成过程热力学计算分析的基础上, 研究了 TiO_2 用量对合成试样中物相的组成、含量和显微结构的影响, 并对柱晶的形成机理进行了探讨。结果表明, 当 TiO_2 的用量(质量分数) $\geq 7\%$ 时, 试样中可以生成长度约为 15.2 μm 的莫来石柱晶。 TiO_2 的引入使得莫来石的晶格发生了畸变并在试样中生成了少量的液相, 从而促进了莫来石颗粒的各向异性生长。

关键词: 莫来石柱晶; TiO_2 ; 生长机理; 晶格畸变

中图分类号: TQ174

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)S1-032-05

莫来石($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$)多孔陶瓷具有高强度高、体积小、热导率低及化学稳定性好等优异特性, 被广泛地应用于高温隔热材料、催化剂载体材料等领域, 但其强度低和韧性差的弱点限制了其应用范围。研究表明, 晶须/柱晶的补强、增韧是提高 $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ 多孔陶瓷强度低和韧性差的最有效途径之一。与 SiC 、 Al_2O_3 及 Si_3N_4 等^[1-3]晶须/柱晶相比, $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ 晶须/柱晶不仅具有 $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ 材料的优异性能, 而且还具有价格低廉等优点^[4]。因此, $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ 晶须/柱晶的制备成为研究的热点之一。

莫来石晶须/柱晶的制备方法主要有溶胶-凝胶法、熔盐法、原位固相反应法和矿物分解法等。原位固相反应法以其工艺简单、制备效率高而被广泛地应用。我们课题组^[5]以 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 SiO_2 为原料, 以 $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 为添加剂, 采用原位固相反应法在 1473~1873 K 反应 5 h 后制备了长径比为 18.5~54.1 的 $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ 晶须。Ji 等^[6]以煤矸石和 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为原料, 以 La_2O_3 为添加剂, 采用原位固相反应法制备了长径比为 3~6 的 $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ 柱晶。Wang 等^[7]以硝酸铝和正硅酸乙酯为原料, 以硝酸铈为添加剂, 采用溶胶-凝胶法制备了莫来石晶须。当试样中 CeO_2 的含量为 2 mol% 时, 经 1100 $^\circ\text{C}$ /3 h 热处理后可制得长度约为 2 μm , 长径比 > 20 的莫来石晶须。Li 等^[8]以矾土和粉煤灰为原料,

以 V_2O_5 为添加剂, 制备了莫来石陶瓷。当 V_2O_5 的用量为 5 mol% 时, 经 1300 $^\circ\text{C}$ 烧结后可在试样中形成长径比为 3~6 的莫来石柱晶。Zhang 等^[9]以 Al_2O_3 和 SiO_2 为原料, 以 TiO_2 为添加剂, 采用固相反应法制备了各向异性生长的 $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ 柱晶。结果表明: 当 TiO_2 的用量超过其在 $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ 中的固溶极限后, 可以促进 $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ 颗粒的各向异性生长。尽管上述研究都成功制得了莫来石晶须/柱晶, 但以氟化物为添加剂制备晶须/柱晶过程中易产生含氟气体, 严重污染环境; V_2O_5 不仅毒性较大, 危害操作者的健康, 而且熔点低, 易在制品中形成低熔点相, 严重影响制品的高温性能; La_2O_3 、 CeO_2 熔点虽然相对较高, 但其价格也较高, 很难规模化应用。相比之下, TiO_2 具有熔点高及价格低廉等优点, 被广泛地用作陶瓷的添加剂。另外, 目前合成的研究中都是以 Al_2O_3 和 SiO_2 为原料, 通过原位反应的方法来生成莫来石晶须/柱晶的, 由于莫来石晶须/柱晶的原位合成过程中会产生一定的体积膨胀, 因此该方法制备多孔陶瓷会对制品的力学性能产生不利影响。

本研究以颗粒状莫来石粉体为原料, 以 TiO_2 粉体为添加剂, 采用原位反应的方法制备了莫来石柱晶。在热力学计算的基础上, 研究了 TiO_2 的用量对合成试样的物相组成、物相含量和显微结构的影响, 并对柱

收稿日期: 2017-07-20

基金项目: 国家自然科学基金面上项目 (51672194); “973” 计划前期研究专项 (2014CB6608027); 湖北省科技支撑计划对外科技合作项目 (2013BHE002); 湖北省教育厅优秀中青年科技创新团队计划项目 (T201602)

作者简介: 邓先功, 男, 1980 年生, 博士, 讲师, 安徽工业大学材料科学与工程学院, 安徽 马鞍山 243002, E-mail: dengxg@ahut.edu.cn

晶的形成机理进行了探讨。相关研究鲜见报道。

1 实验

实验用原料包括莫来石粉体($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$, DM-70, 主要杂质为氧化铁, 质量分数约 0.6%, 山东淄博鲁宏沃尔森陶瓷有限公司)和 TiO_2 粉体(分析纯, 上海诚心化工有限公司)。

按 TiO_2 :莫来石的质量比为(0~9):100, 称取一定量的 TiO_2 和莫来石粉体, 以球:料:水的质量比为 4:2:1 放入行星磨机(转速 300 r/min)中球磨 7 h 后, 然后将浆料置于设定温度为 393 K 的烘箱中干燥至恒重, 过 147 μm 的筛, 并向混合粉体中加入质量分数 2% 的去离子水, 混合均匀后密闭 12 h, 再采用压力机(用 150 MPa 的压力)压制成直径为 20 mm 的坯体, 最后将坯体置于马弗炉中, 以 5 K/min 升至 1773 K 并保温 5 h, 冷却至室温即制得莫来石样品^[10]。

采用 X'pertpro 型 X 射线衍射仪分析样品的物相组成, 并用 Rietveld 全谱拟合计算样品中各物相的含量。采用 PHILIPS XL30 TMP 型场发射扫描电镜观察样品的显微结构, 通过 EDS 分析样品中柱晶的化学组成。

2 热力学计算

因实验用莫来石粉体中含有约 0.6% 的 Fe_2O_3 杂

质, 我们首先采用 Factsage 软件计算了 TiO_2 用量不同时, $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ - Fe_2O_3 - TiO_2 体系中各物相含量与温度之间的变化关系, 其结果如图 1 所示。从中可知, 当温度为 1500 K 时, 固相 $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$ 和 $\text{TiO}_2(\text{s})$ 的含量开始减少, 而液相 $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{l})$ 和 $\text{TiO}_2(\text{l})$ 的含量开始增加。当温度为 1700 K 时, 莫来石(s)的含量开始减少, $\text{TiO}_2(\text{s})$ 的含量进一步减少, $\text{Al}_2\text{TiO}_5(\text{s})$ 的含量开始增加, 表明部分 $\text{TiO}_2(\text{s})$ 可能与莫来石(s)开始反应生成 $\text{Al}_2\text{TiO}_5(\text{s})$; 且从莫来石(s)中析出的固相 $\text{SiO}_2(\text{s})$ 开始转变为液相 $\text{SiO}_2(\text{l})$, 该温度明显低于文献报道的 $\text{SiO}_2(\text{s})$ 熔点温度(1983 K)^[11], 表明 $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$ 与 $\text{TiO}_2(\text{s})$ 之间的相互作用促进了液相 $\text{SiO}_2(\text{l})$ 的形成。当反应温度为 1800 K 时, $\text{Al}_2\text{TiO}_5(\text{s})$ 呈减少趋势, 而液相 $\text{TiO}_2(\text{l})$ 略有增加, 可能是 $\text{Al}_2\text{TiO}_5(\text{s})$ 在液相中发生了分解。从图 1 中还可知, 随着 $\text{TiO}_2(\text{s})$ 用量的增加, 在 1700~1900 K 时, $\text{TiO}_2(\text{l})$ 和 $\text{SiO}_2(\text{l})$ 的生成量逐渐增多, 但 $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{l})$ 的生成量却恒定为 0.6 g。当反应温度为 1800 K, TiO_2 用量从 3% 增至 9% 时, 体系中 $\text{TiO}_2(\text{l})$ 的含量由 2.08 g 增至 3.66 g, $\text{SiO}_2(\text{l})$ 的含量由 1.18 g 增至 4.54 g, 表明 TiO_2 的加入促进了液相的生成。

3 结果与讨论

3.1 TiO_2 用量对 $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ 柱晶合成过程的影响

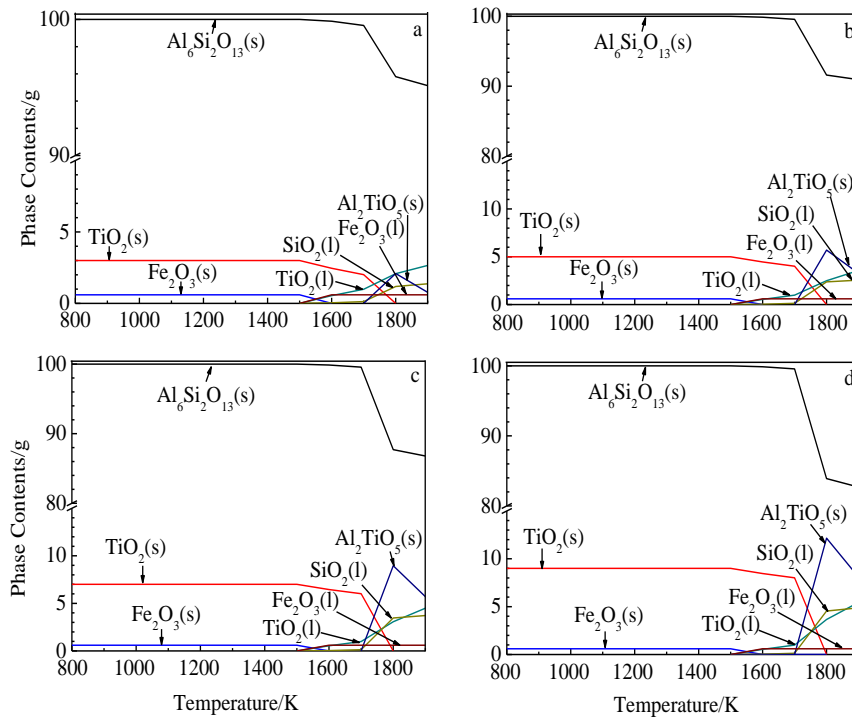


图 1 不同 TiO_2 用量时, 反应温度对 $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ - Fe_2O_3 - TiO_2 体系中各物相组成的影响

Fig.1 Effect of temperatures on the phase contents of $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ - Fe_2O_3 - TiO_2 system with various contents of TiO_2 ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$: Fe_2O_3 mass ratio=100:0.6): (a) 3% TiO_2 , (b) 5% TiO_2 , (c) 7% TiO_2 , and (d) 9% TiO_2

图 2 为不同质量分数 TiO₂ 的样品在 1773 K 反应 5 h 后的 XRD 图谱和各物相的含量。图 2a 的 XRD 图谱结果表明：当不添加 TiO₂ 时，试样中只有莫来石的衍射峰。当 TiO₂ 用量为 3% 时，试样中莫来石相为主晶相，金红石为次晶相。当 TiO₂ 用量增至 5% 时，莫来石的衍射峰强度无明显变化，但金红石相的衍射峰强度进一步增强。当 TiO₂ 用量增至 7% 时，莫来石的衍射峰强度略有降低，无金红石的衍射峰，但出现了 Al₂TiO₅ 的衍射峰。继续增加 TiO₂ 用量至 9% 时，莫来石的衍射峰无明显变化，但 Al₂TiO₅ 的衍射峰强略有增强，表明 TiO₂ 用量的增加，促进了 Al₂TiO₅ 的形成，与文献[12]研究结果一致。同时根据 XRD 图谱结果，对合成试样中莫来石的晶格参数进行了计算，其结果如表 1 所示。从中可知，随着 TiO₂ 含量的升高，所合成试样中莫来石的晶格常数总体上呈先增大，然后保持基本不变的趋势，表明 TiO₂ 固溶于莫来石晶格中形成了固溶体(离子半径大小，Ti⁴⁺: 0.061 nm; Al³⁺: 0.053 nm; Si⁴⁺: 0.026 nm)。

采用 Rietveld 全谱拟合的方法对图 2a 的 XRD 谱中的各物相含量进行了计算，结果如图 2b 所示。从中可知，当不添加 TiO₂ 时，试样中莫来石相的含量为

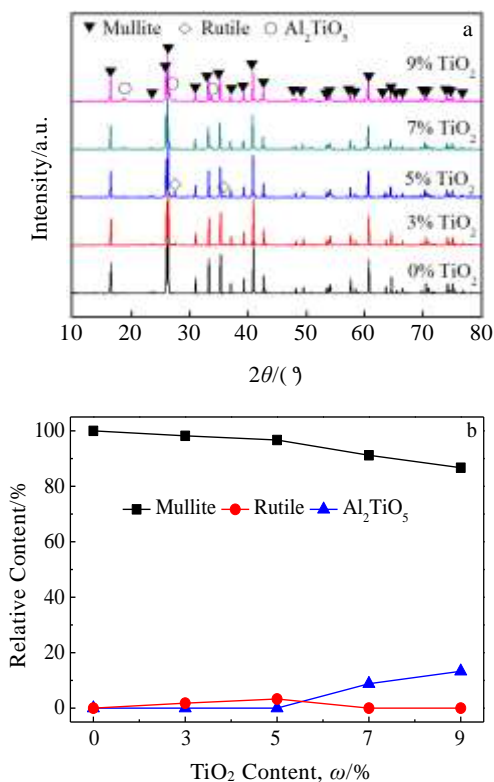


图 2 TiO₂ 用量对 Al₆Si₂O₁₃ 柱晶合成过程的影响

Fig.2 Effect of TiO₂ contents on the synthesis of elongated mullite (1773 K/5 h): (a) XRD patterns and (b) relative contents (1773 K/5 h)

表 1 TiO₂ 用量对 Al₆Si₂O₁₃ 晶格常数的影响

Table 1 Effects of TiO₂ contents on lattice parameters of mullite in synthesized samples (1773 K/5 h)

TiO ₂ content, ω/%	Lattice parameters			
	a/nm	b/nm	c/nm	V/nm ³
0	0.7544	0.7688	0.2885	0.1673
3	0.7551	0.7694	0.2886	0.1677
5	0.7557	0.7699	0.2889	0.1681
7	0.7555	0.7702	0.2893	0.1683
9	0.7556	0.7699	0.2892	0.1682
Standard Al ₆ Si ₂ O ₁₃	0.7546	0.7690	0.2884	0.1674

100%；当 TiO₂ 用量为 3% 时，试样中莫来石的含量减少至 98.2%，金红石相的含量为 1.8%，表明莫来石中固溶了少量的 TiO₂；增加 TiO₂ 用量至 5% 时，试样中莫来石相的含量减少至 96.7%，金红石相的含量为 3.3%；当 TiO₂ 用量增至 7% 时，试样中莫来石的含量降至 91.2%，Al₂TiO₅ 的含量为 8.8%；继续将 TiO₂ 的用量增至 9% 时，莫来石的含量降至 86.7%，Al₂TiO₅ 的含量增至 13.3%，表明 TiO₂ 用量的增加促进了 Al₂TiO₅ 的生成。

根据试样中金红石相和 Al₂TiO₅ 相的含量(图 2b)，在不考虑液相中 TiO₂ 含量的情况下，对 TiO₂ 在莫来石中的固溶量进行了估算，结果如图 3 所示。从中可知，随着 TiO₂ 用量的增加，TiO₂ 在莫来石中的固溶量呈现先逐渐增加，而后基本保持不变的趋势。当 TiO₂ 用量为 7% 时，TiO₂ 在莫来石中的固溶量约为 3.1%，与 Baudin 等人的研究结果一致^[13]。

3.2 TiO₂ 用量对合成 Al₆Si₂O₁₃ 柱晶显微结构的影响

图 4 为 TiO₂ 用量不同时，在 1773 K/5 h 所制备莫来石试样的 SEM 图片。从中可知，当 TiO₂ 用量为 0% 时，所制备的试样中只有颗粒状的莫来石。当 TiO₂ 的用量增至 3% 时，试样中颗粒状的莫来石逐渐转变

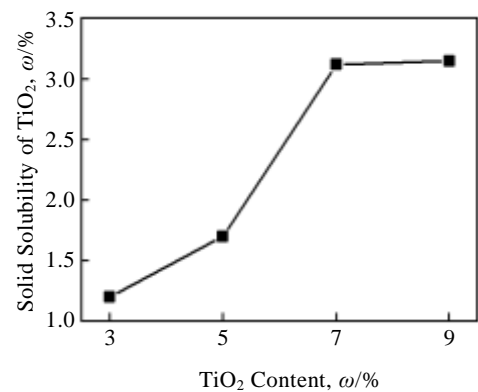


图 3 不同 TiO₂ 用量时，TiO₂ 在 Al₆Si₂O₁₃ 中的固溶量
Fig.3 Solid solubility of TiO₂ in Al₆Si₂O₁₃ for the samples prepared with various contents of TiO₂ (1773 K/5 h)

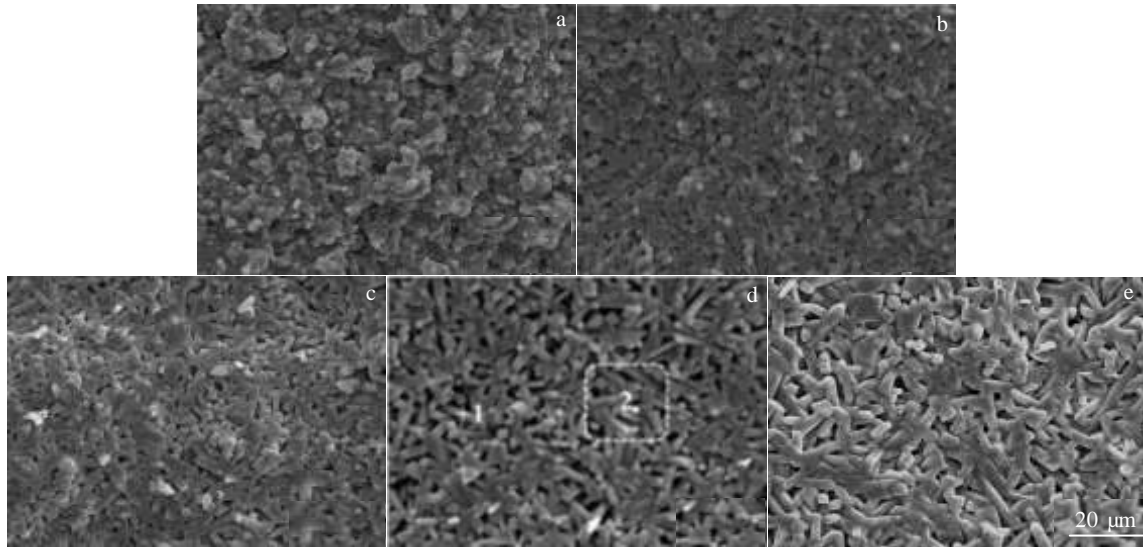


图 4 不同 TiO_2 用量时, 1773 K/5 h 反应后合成样品的 SEM 图片

Fig.4 SEM images of samples synthesized with various TiO_2 contents at 1773 K for 5 h: (a) 0%, (b) 3%, (c) 5%, (d) 7%, and (e) 9%

为短柱状。继续增加 TiO_2 的用量至 5% 时, 试样中短柱状的莫来石逐渐转变长柱状。当 TiO_2 用量增至 7% 时, 试样中莫来石柱状晶的长度继续增长, 其平均长度约为 $15.2 \mu\text{m}$ 。当 TiO_2 的用量进一步增至 9% 时, 莫来石柱晶的长度基本无明显变化。

表 2 为图 4d 中柱晶的化学成分。从中可知, 柱晶中主要含有 Al、Si、O、Ti 和 Au 5 种元素, 其中, Au 来源于样品表面的喷金所致; Al:Si:O 3 种元素的原子比约为 2.5:1:5, 结合 XRD 的结果可以认为所合成的柱晶为莫来石柱晶, 且 Ti 元素的存在进一步证实了 TiO_2 固溶于莫来石中。

3.3 莫来石柱晶的形成机理

从图 3 和表 1 中可知, TiO_2 固溶于莫来石中, 并造成莫来石的晶格畸变; 从合成试样的 SEM 图片(图 4)可知, 随着 TiO_2 用量的增加, 所制备试样中相互粘结的莫来石柱晶增多, 表明柱晶的生长过程中出现了液相。因此, 可以认为莫来石柱晶的形成过程为: (1) 随着 TiO_2 用量的增加, TiO_2 在莫来石中的固溶量先逐渐增大而后基本保持不变(图 3), 使得莫来石晶格发生了畸变, 致使莫来石颗粒的各向异性生长; (2) 图

表 2 图 4d 对应位置的 EDS 点扫描和面扫描结果

Table 2 EDS results of the selected point and area in Fig.4d

(at%)						
Selected position	Al	Si	O	Ti	Au	Total
Point 1	29	11	55	1	4	100
Area 2	31	13	50	2	4	100

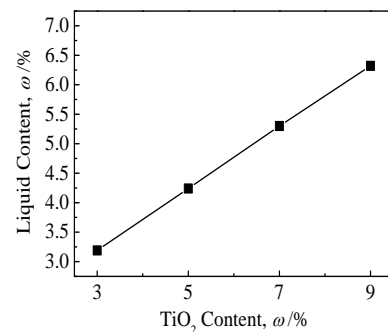


图 5 不同 TiO_2 用量时, 1773 K/5 h 反应体系中的液相量
Fig.5 Liquid contents of the sample synthesized with various TiO_2 contents at 1773 K for 5 h

1 的热力学计算结果表明, 当 TiO_2 用量从 3% 增至 9% 时, 试样中液相的生成量由 3.2% 增至 6.3% (图 5), 液相量的增加应该是导致莫来石柱晶各向异性生长的第 2 个原因。

4 结 论

1) 以莫来石粉为原料、 TiO_2 为添加剂, 采用原位反应法经 1773 K 反应 5 h 后制备了莫来石柱晶。当 TiO_2 的用量 $\geq 7\%$ 时, 试样中莫来石柱晶的平均长度约为 $15.2 \mu\text{m}$ 。

2) TiO_2 的引入使其在莫来石中发生了固溶, 造成了莫来石晶格的畸变, 促进了莫来石颗粒的各向异性生长; 同时也促进了液相的生成, 最终加快了莫来石柱晶的生长。

参考文献 References

- [1] Zhu H, Li X K, Han F *et al.* *Carbon*[J], 2016, 99: 174
- [2] Dong W W, Zhu S G, Bai T *et al.* *Ceramics International*[J], 2015, 41(10): 13 685
- [3] Gu Y J, Lu L L, Zhang H J *et al.* *Journal of the American Ceramic Society*[J], 2015, 98(6): 1762
- [4] Li Xuedong(李雪冬), Zhu Boquan(朱伯铨), Zhang Shaowei(张少伟). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2008, 37(A1): 300
- [5] Deng Xiangong(邓先功), Wang Junkai(王军凯), Zhang Haijun(张海军) *et al.* *Journal of the Chinese Ceramic Society*(硅酸盐学报)[J], 2016, 44(6): 901
- [6] Ji H P, Fang M H, Huang Z H *et al.* *Ceramics International*[J], 2013, 39(6): 6841
- [7] Wang X, Li J, Tong L *et al.* *Ceramics International*[J], 2013, 39(8): 9677
- [8] Li J H, Ma H W, Huang W H. *Journal of Hazardous Materials*[J], 2009, 166(2): 1535
- [9] Zhang T S, Kong L B, Du Z H *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2010, 506(2): 777
- [10] Deng Xiangong(邓先功). *Preparation, High Temperature Mechanical and Insulation Thermal Properties of Elongated Mullite Self-reinforced Porous Ceramics via Foam-gelcasting Method*(发泡-注凝成型法制备莫来石柱晶自增强多孔陶瓷及其高温力学和热学性能)[D]. Wuhan: Wuhan University of Science and Technology, 2016: 21
- [11] He Chenglin(贺成林), Lin Yuee(林月娥). *Metallurgical Furnace Hot Working Basis*(冶金炉热工基础)[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1997: 297
- [12] Liang Y, Yin Y, Wu Y *et al.* *China's Refractories*[J], 2006, 15(2): 3
- [13] Baudin C, Osendi M I, Moya J S. *Journal of Materials Science Letters*[J], 1983, 2(5): 185

Synthesis and Growth Mechanism of Elongated Mullite

Deng Xiangong^{1,2,3}, Wu Yongwan², Ran Songlin³, Wang Junkai¹, Zhang Haijun¹, Han Lei¹, Li Faliang¹, Zhang Shaowei¹

(1. The State Key Laboratory of Refractories and Metallurgy, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China)

(2. School of Materials Science and Engineering, Anhui University of Technology, Ma'anshan 243002, China)

(3. Key Laboratory of Metallurgical Emission Reduction & Resources Recycling, Ministry of Education, Anhui University of Technology, Ma'anshan 243002, China)

Abstract: Elongated mullite ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$) was synthesized at 1773 K for 5 h via an in-situ solid-reaction method using granular mullite powders as raw materials, and TiO_2 as an additive. Based on thermodynamic analysis of the reaction process, the effects of TiO_2 contents on the phase composition, phase contents and microstructure of the synthesized samples were investigated, and the growth mechanism of elongated mullite was discussed. The results show that elongated mullite with the length of 15.2 μm are formed for the sample with TiO_2 contents ≥ 7 wt%. Lattice distortion of mullite and the formation of liquid phase in the sample with addition of TiO_2 result in the anisotropic grain growth of mullite.

Key words: elongated mullite; TiO_2 ; growth mechanism; lattice distortion

Corresponding author: Zhang Haijun, Ph. D., Professor, The State Key Laboratory of Refractories and Metallurgy, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, P. R. China, Tel: 0086-27-68862829, E-mail: zhanghaijun@wust.edu.cn