

# 溶胶-凝胶法制备的莫来石先驱体的相变研究

## Transformation Study of Sol-gel Precursors of Mullite

刘若愚, 方庆齐 (北京航空材料研究院, 北京 100095)

LIU Ruo-yu, FANG Qing-qi

(Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China)

**摘要:** 通过正硅酸乙酯和异丙醇铝醇盐在氨水中的水解制备莫来石先驱体凝胶, 然后在 120 °C 烘箱中干燥, 并研磨制得干凝胶粉末。对干凝胶粉末进行差热分析, 并采用 XRD 分析法研究了凝胶粉经不同温度处理后的相态。结果表明, 无定形凝胶在加热过程中, 依次析出立方  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、六方  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 并最终转变为正交晶莫来石。所制凝胶转变为莫来石晶体的相变温度位于 1100~1200 °C 之间。

**关键词:** 溶胶-凝胶; 莫来石; 相变

**中图分类号:** O648; TQ174 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381 (2003) 04-0012-02

**Abstract:** A precursor gel with stoichiometric mullite composition ( $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 = 3/2$ ) was prepared by alkoxide hydrolysis of tetraethoxysilane (TEOS) and aluminum isopropoxide ( $\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$ ) in amine solution. The mixture was then gelled in a 120 °C oven for 18h and ground into powders. Some of the powders were calcined at 500 °C, 1000 °C, 1100 °C and 1200 °C respectively for 2h for study. The formation of mullite ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) from these sol-gel derived precursor powders was studied using differential thermal analysis (DTA) and X-ray diffraction (XRD) method. It is concluded that, with the increase of temperature, the phases precipitated from the noncrystalline gel are successively cubic  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , hexagonal  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , and orthorombic mullite. As confirmed by the experimental results, the prepared gel powder can be transformed into mullite at a temperature as low as 1100~1200 °C.

**Key words:** sol-gel; mullite; phase transformation

溶胶-凝胶(Sol-Gel)法是一种从有机金属化合物先驱体溶液制备多晶陶瓷薄膜的化学方法。这种方法具有工艺简单、成本低廉、应用灵活、不需昂贵的设备等特点, 而且可以在远低于陶瓷烧结温度下获得致密的高质量涂层, 所以在工业应用中具有很大的吸引力。本研究针对航空用高温结构材料  $\text{Ni}_3\text{Al}$  基高温金属间化合物在 1200 °C 下的高温防护问题, 试图从莫来石先驱体凝胶粉的相变研究入手, 研究溶胶-凝胶法在 1250 °C 左右制备莫来石( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ )陶瓷薄膜的可行性。

## 1 试验方法

试验材料包括商售正硅酸乙酯、异丙醇铝、氨水等。

首先将无色透明的正硅酸乙酯粘稠液体溶解于  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{R}_1 = \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 = 4/1$ ) 中, 搅拌后形成 pH=10 的甲溶胶; 然后将符合  $\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3/\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 = 3/1$  的白色  $\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$  粉末溶解于符合  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3 = 3/1$  配比

的  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  中形成乙溶胶。将甲溶胶和乙溶胶混合, 搅拌均匀, 形成符合莫来石化学配比 ( $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 = 3/2$ ) 的 pH=10 的莫来石先驱体溶胶。将莫来石先驱体溶胶置于室温保湿器内时效 22h, 使溶胶转变为凝胶。然后将所得凝胶于 120 °C 干燥 18h, 并轻轻研磨, 制成莫来石先驱体干凝胶粉备用。

采用 TG-DTA 热分析仪在流动空气中对干凝胶粉末进行了差热(DTA)分析, 升温速率为 10 °C/min, 最高试验温度为 1300 °C。对不同温度热处理的粉体分别进行了 X 射线衍射(XRD)相结构分析。

## 2 试验结果与分析

### 2.1 粉体外观

将 120 °C 干燥的莫来石先驱体干凝胶轻轻研磨, 所得的干凝胶粉为白色, 呈松散粉末, 具有一定的流动性。但室温放置后, 粉体有结团现象, 流动性变差。

### 2.2 差热分析结果

图 1 为莫来石干凝胶粉的 DTA 曲线。

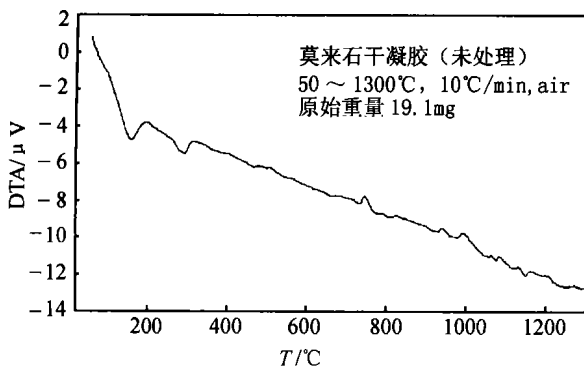


图1 莫来石干凝胶粉的DTA曲线

Fig. 1 DTA curve of the dried mullite gel powder

从图1来看,莫来石干凝胶粉在150 和288左右有两个吸热峰,这对应吸附水( $H_2O$ )的蒸发和化合水的去除。另外,还有八个放热峰,依次对应八个温度点:744、938、991、1060、1080、1129、1162和1202。可以认为在这些放热峰附近均发生了相变,但因粉体加热速度快,这些相变过程只能是动态的非平衡过程。

### 2.3 XRD 相结构分析

图2为莫来石先驱体凝胶粉原始态及分别经500 /2h煅烧、1000 /2h煅烧、1100 /2h煅烧和1200 /2h煅烧后粉体的XRD谱线衍变图。

由图2可知,莫来石先驱体凝胶粉原始态的衍射谱基本上为非晶包,说明原始凝胶粉为无定形结构;当粉体经500 /2h煅烧后,衍射谱中开始出现 $\gamma-Al_2O_3$ 衍射峰;当粉体经1000 /2h煅烧后,立方 $\gamma-Al_2O_3$ 衍射峰的强度明显增强,而非晶包的强度明显减弱;当粉体经1100 /2h煅烧后,衍射图谱中出现了六方 $\gamma-Al_2O_3$ 衍射峰,粉体由无定形非晶和六方 $\gamma-Al_2O_3$ 及立方 $\gamma-Al_2O_3$ 组成;当粉体经1200 /2h煅烧后,衍射图谱中全部为正交结构莫来石晶体的衍射峰,说明在1200 保温2h后莫来石先驱体凝胶粉向莫来石的转变已经完全,说明莫来石结晶温度高于1100 ,但不高于1200 。这个结果低于由晶体 $Al_2O_3$ 与无定形 $SiO_2$ 组成的复相凝胶转变为莫来石的温度(1250 以上)<sup>[1,2]</sup>,但也高于将 $Al_2O_3$ 和 $SiO_2$ 在分子水平混合的单相凝胶转变为莫来石的相变温度(1000 以下)<sup>[3,4]</sup>,说明本试验方法所制备莫来石先驱体凝胶具有由双相和单相凝胶组成的“混溶凝胶”的性质<sup>[4]</sup>。从图2还可知,凝胶中的 $SiO_2$ 相在与 $Al_2O_3$ 反应生成莫来石结构之前,一直以无定形态存在。这与Dong X. Li和William J. Thomson用复相凝胶得出的结果是完全一致的<sup>[5]</sup>。

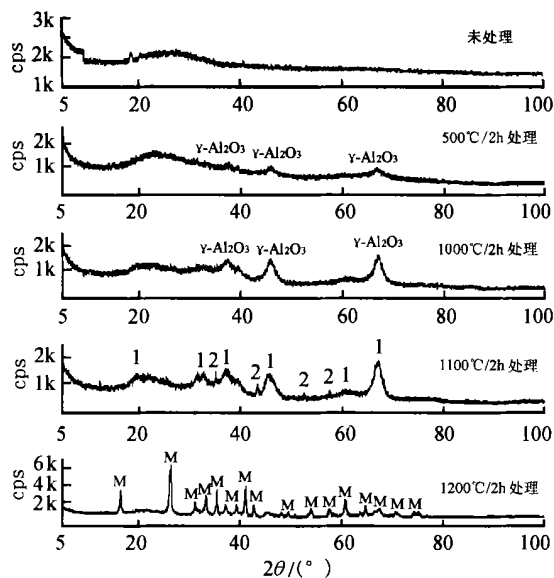


图2 不同热处理后莫来石先驱体凝胶粉体的XRD谱线衍变图

(1:  $\gamma-Al_2O_3$ ; 2:  $\gamma-Al_2O_3$ ; M: mullite)

Fig. 2 X-ray diffraction spectra of sol-gel derived mullite precursor powder reflecting structural alterations after different heat treatments

### 3 结论

(1) 采用Sol-gel法制备了莫来石先驱体混溶凝胶。

(2) 莫来石先驱体混溶凝胶转变为结晶莫来石的温度在1100~1200 之间。

(3) 莫来石先驱体混溶凝胶为无定形结构,加热时依次析出立方 $\gamma-Al_2O_3$ 、六方 $\gamma-Al_2O_3$ ,最终完全转变为正交晶莫来石。

(4) 凝胶中的 $SiO_2$ 相在与 $Al_2O_3$ 反应生成莫来石结构之前,一直以无定形态存在。

### 参考文献

- [1] D W Hoffman, R Roy, S Komarneni. J Am Ceram Soc, 1984, 67 (7): 468- 471.
- [2] M B M U Ismail, Z Nakai, K Minegishi, S Somiya. Int J High Technol Ceram, 1986, 2: 123- 134.
- [3] B E Yoldas. J Mater Sci, 1977, 12: 1203- 1208.
- [4] J C Huling, G L Messing. J Am Ceram Soc, 1989, 72(9): 1725 - 1729.
- [5] Dong X Li, William J Thomson. J Mater Res, 1990, 5 (9): 1963- 1969.

收稿日期: 2003-01-22

作者简介: 刘若愚 (1970-), 女, 工程师, 硕士, 现从事陶瓷涂层及胶粘剂的研究。联系地址: 北京 81 信箱 70 分箱 (100095)。