

水性聚合物网络凝胶法制备纳米镁铝尖晶石粉末

Preparation of Nanoscale MgAl_2O_4 Powders by Aqueous Polymer Network Gel Method

全建峰, 陈大明, 刘晓光, 李宝伟 (北京航空材料研究院, 北京 100095)

TONG Jian-feng, CHEN Da-ming, LIU Xiao-guang, LI Bao-wei

(Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China)

摘要: 用水性聚合物网络凝胶法制备了纳米镁铝尖晶石陶瓷粉体, 研究了镁铝尖晶石陶瓷粉体的制备工艺过程。研究表明: 通过网络的阻碍作用, 阻止了陶瓷粉体的团聚, 获得了颗粒大小在 50nm 左右的镁铝尖晶石陶瓷粉体, 其煅烧温度比通常低 100 。

关键词: 聚合物网络凝胶法; 镁铝尖晶石; 纳米; 粉体

中图分类号: TF123 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381 (2004) 05-0040-02

Abstract: Nanoscale MgAl_2O_4 ceramic powders were prepared by the aqueous polymer gel method. The preparing process was studied. The results show that polymer network inhibits the aggregate of MgAl_2O_4 , nanoscale MgAl_2O_4 powders with 50nm size are obtained. Its calcinations temperature is 900 , which is 100 lower than the general calcinations temperature.

Key words: polymer network gel method; spinel; nano; powder

粉体是生产优质陶瓷的先决条件。纳米材料由于具有许多奇异的特性, 已经成为材料领域的研究热点之一^[1]。 MgAl_2O_4 尖晶石具有良好的耐蚀、耐磨性及化学稳定性, 而且其绝缘性好, 热膨胀系数小, 硬度高, 广泛用作电子元器件的绝缘骨架, 金属制品的陶瓷保护膜, 远红外波段窗口材料^[2], 耐火材料及精细陶瓷器皿^[3], 而且它还是优秀的短波长 (蓝绿紫波段) 激光基质晶体材料^[4]。在开发和利用新材料的探索中, 镁铝尖晶石材料已经得到了人们的重视。

目前, 制备尖晶石微粉的方法很多, 主要有共沉淀法、固相法、溶胶-凝胶法和凝胶固相反应法等^[5,6]。共沉淀法制成的粉体其粒径难以控制, 团聚严重, 杂质多, 含量低; 溶胶-凝胶法工艺繁琐, 制备周期较长, 而且颗粒之间容易团聚, 不宜形成规模化生产; 凝胶固相反应法以固体粉末为原料, 难以制备出超细颗粒的陶瓷粉末。

聚合物网络凝胶法是 Douy A 在 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 粉体的制备中使用的一种新的方法, 它对原材料的要求较为简单, 采用无机盐水溶液即可^[7,8], 王宏志等人已经利用该方法成功制备出了纳米 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷粉体^[9]。本工作采用这种方法来制备 MgAl_2O_4 纳米陶瓷粉体, 可以避免使用昂贵的醇盐做原料。以 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 为原料, 制得了颗粒均匀细小, 而且纯度极高的微粉, 与上述方法相比具有成本低, 周期短, 操作方便, 温度易控, 粉料性能优良, 可以

规模化生产等优点。更为重要的是由于在凝胶过程中所形成的聚合物网络使得 MgAl_2O_4 的接触机会减少, 从而减少了团聚的产生, 有望获得颗粒尺寸小、分散均匀的纳米陶瓷粉体。

1 实验

1.1 粉体的制备

水性聚合物网络凝胶法制备镁铝尖晶石纳米陶瓷粉体的工艺流程如图 1 所示。在 Mg^{2+} 和 Al^{3+} 的硝酸盐水溶液中, 加入单体 (丙烯酰胺), 网络交联剂 (N, N-亚甲基双丙烯酰胺), 引发剂 (过硫酸铵),

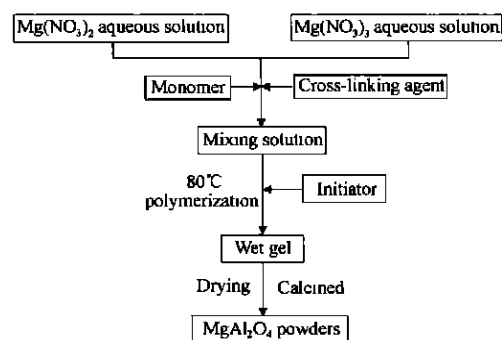


图 1 水性聚合物网络凝胶法制备镁铝尖晶石陶瓷粉体的工艺流程图

Fig.1 Flow chart of MgAl_2O_4 prepared by the polymer network gel method

在 60 ~ 100 °C 下聚合后获得凝胶。然后将所获得的凝胶进行干燥、高温煅烧, 获得 MgAl_2O_4 粉末。

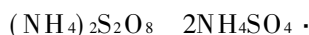
1.2 粉体的表征

用 RAX-10A 型 X 射线衍射仪 (日本理学) 对粉末试样进行物相分析, 用 JEM-2000CXJ 型透射电镜 (日本) 观察粉体的微观形貌。

2 结果与讨论

2.1 聚合物网络凝胶的分子学机理

聚合物网络凝胶法利用高分子单体自由基聚合反应机理, 同时利用交联剂 N, N-亚甲基双丙烯酰胺的两个活化双键的双功能团效应, 将高分子链结起来构成网络结构, 从而获得凝胶, 其分子学过程^[10, 11]分为链引发、链增长和链终止三步基元反应, 其中链引发速率最小, 成为控制整个聚合速率的关键。反应中所用的引发剂是过硫酸铵 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, 它属于无机过氧类引发剂, 可以溶于水, 溶于水时发生如下离解反应:

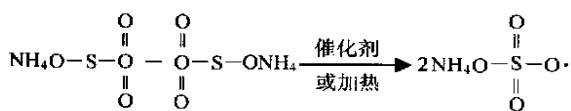


分解产物 $\text{SO}_4^{\cdot -}$ 既是离子, 又是自由基, 可称作离子自由基或自由基离子。自由基分别引发单体和交联剂, 使它们都变成活性体, 然后它们搭接成链, 发生快速的链增长反应。

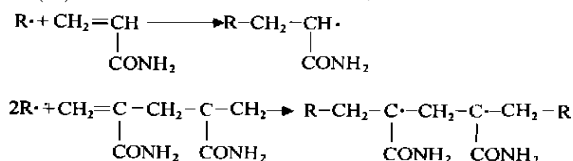
2.1.1 链引发

形成单体自由基的反应, 称为引发反应。链引发分为两步:

(1) 引发剂均裂, 形成一对初级自由基



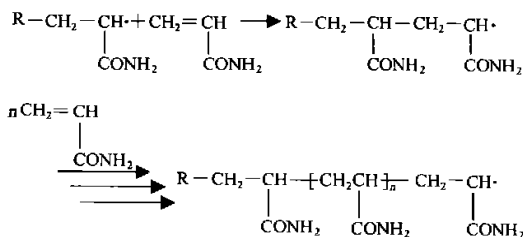
(2) 初级自由基与单体加成, 生成单体自由基



以 $\text{R}\cdot$ 代表自由基, 即: $\text{NH}_4\text{O}-\text{S}(=\text{O})_2-\text{O}\cdot$

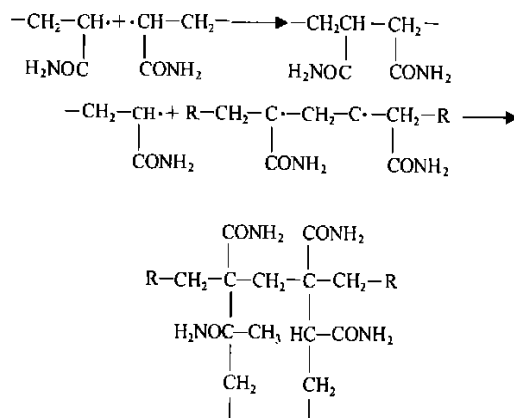
2.1.2 链增长

链引发产生的单体自由基不断地和单体分子结合生成链自由基, 如此反复的过程称为链增长反应。



2.1.3 链终止

链自由基失去活性形成稳定聚合物分子的反应为链终止反应, 具有未成对电子的链自由基非常活泼, 当两个链自由基相遇时, 极易反应而失去活性, 形成稳定分子, 这个过程称为双基终止。



显然由以上反应将形成分子链纵横交错的网状空间立体结构, 陶瓷原料以分子的形式均匀地分布于这个立体空间之中, 从而完成凝胶过程。由于高分子凝胶的形成, Mg^{2+} 和 Al^{3+} 离子在水溶液中的移动受到牵制, 在后续的干燥和煅烧过程中, MgAl_2O_4 分子之间的接触和聚集的机会就会减少, 这样就有利于形成颗粒尺寸小、团聚少的纳米粉体。

2.2 粉末的物相与形貌表征

图 2 为干凝胶经过不同温度煅烧后获得 MgAl_2O_4 粉末的 X 射线衍射谱。可以看出, 在 900

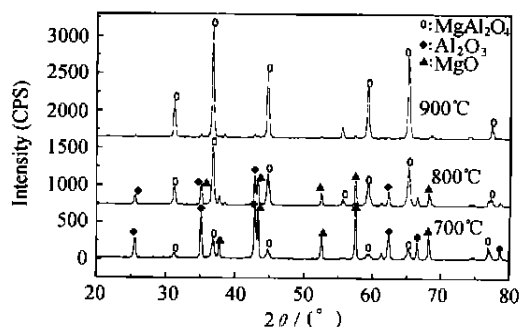


图 2 MgAl_2O_4 粉末在不同合成温度下的 X 射线衍射谱

Fig.2 XRD spectrum of MgAl_2O_4 at different synthesizing temperatures

(下转第 48 页)

rials suitable for laser sintering[J]. Rapid Prototyping Journal, 2002, 6 (3): 155—160.

- [27] 邓琦林, 方建成. 选择性激光烧结粉末的参数分析[J]. 制造技术与机床, 1997, 10: 26—29.
- [28] CHATTERJEE A N, et al. An experimental design approach to selective laser sintering of low carbon steel[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2003, 136: 151—157.
- [29] 邓琦林, 余承业. 金属粉末的选择性激光烧结[J]. 航空工艺技术, 1996, 2: 19—21.
- [30] ZHU H H, LU L, FUH J Y H. Development and characterization of direct laser sintering Cu-based metal powder[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2003, 140: 314—317.
- [31] SIMCHI A, POHL H. Effects of laser sintering processing parameters on the microstructure and densification of iron powder[J]. Materials and Engineering, 2003, 359: 119—128.
- [32] 张剑峰, 沈以赴, 赵剑峰, 等. Ni基金属粉末激光快速制造的研究[J]. 航空学报, 2002, 23 (3): 221—225.
- [33] 张剑峰, 沈以赴, 赵剑峰, 等. 激光烧结成形金属材料及零件的进展[J]. 金属热处理, 2001, 26 (12): 1—4.
- [34] GABRIEL BUGEDA, MIGUEL CERVERA, GUILLERMO

LOMBERA. Numerical prediction of temperature and density distributions in selective laser sintering processes[J]. Rapid Prototyping Journal, 1999, 5 (1): 21—26.

- [35] JOHN D WILLIAMS, CARL R DECKARD. Advances in molding the effects of selected parameters on the SLS process[J]. Rapid Prototyping Journal, 1998, 4 (2): 90—100.
- [36] 赵保军, 施法中, 冯涛, 等. 选区激光烧结成型中致密度的数值模拟与实验[J]. 激光技术, 2003, 27 (1): 40—43.
- [37] 曾大文, 谢长生. 激光熔池三维非稳态对流传热过程的数值模拟[J]. 激光技术, 2002, 26 (2): 102—105.
- [38] 李湘生, 韩明, 史玉升, 等. SLS 成形件的收缩模型和翘曲模型[J]. 中国机械工程, 2001, 12 (8): 887—889.

基金项目: 国家自然科学基金委员会-中国工程物理研究院联合基金资助项目 (10276017)

收稿日期: 2003-05-21; 修订日期: 2003-11-16

作者简介: 顾冬冬 (1980-), 男, 硕士, 从事专业为先进材料的特种加工与成形技术, 联系地址: 南京航空航天大学材料科学与技术学院 (210016)。

* * * * *

(上接第 41 页)

煅烧 1h 即可全部转变为 $MgAl_2O_4$, 这比其他方法制备 $MgAl_2O_4$ 时所需的煅烧温度要低, 而较低的煅烧温度有利于获得超细 $MgAl_2O_4$ 粉体。利用此方法制得的 $MgAl_2O_4$ 粉末为纳米级。其透射电镜形貌如图 3 所示。

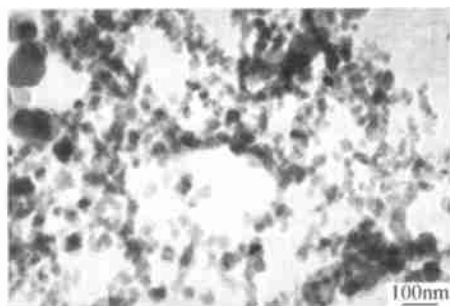


图 3 $MgAl_2O_4$ 粉末的 TEM 照片

Fig. 3 TEM photograph of $MgAl_2O_4$ powders

3 结论

用水性聚合物网络凝胶法制备出了纳米尺度的 $MgAl_2O_4$ 陶瓷粉末。通过网络的阻碍作用, 阻止了 $MgAl_2O_4$ 粉末的团聚, 获得颗粒大小在 50nm 左右 $MgAl_2O_4$ 陶瓷粉末。采用该法制备纳米 $MgAl_2O_4$ 时, 煅烧温度比通常低 100。该法的优点在于采用普通的无机盐为原料, 通过简单的工艺即可获得颗粒尺寸细小, 团聚较少的纳米 $MgAl_2O_4$ 陶瓷粉末。

参考文献

- [1] 俞建群, 徐政. 纳米氧化物的合成新方法[J]. 功能材料, 1996, 27 (3): 23—26.
- [2] ROY D W, HASTERT J L. Polycrystalline $MgAl_2O_4$ spinel for use as windows and domes from 0.3 to 6.0 micrometers[J]. SPIE Process, 1983, 400: 356—358.
- [3] 常量. 用于耐火材料的镁铝尖晶石[J]. 国外耐火材料, 1989, 14 (7): 18—21.
- [4] BAUSE L E, et al. Laser-excited luminescence in Ti-doped $MgAl_2O_4$ spinel[J]. J Appl Phys, 1990, 68 (2): 457—460.
- [5] SOSSINA M HAILE and DAVID W JOHNSON. Preparation of nano zinc oxide powders by sol-gel[J]. J Am Ceram Soc, 1989, 7 (4): 405—408.
- [6] 全建峰, 杜林虎, 周洋, 等. 凝胶固相反应法制备 $MgAl_2O_4$ 陶瓷粉体[J]. 航空材料学报, 2000, 14 (3): 391—396.
- [7] DOUY A, et al. Preparation of $YBa_2Cu_3O_7$ ceramic powders by polymer gel process[J]. Mat Res Bull, 1998, 24: 1119—1126.
- [8] WHITE, FEGLEY, BOWEN H K. Preparation of zinc oxide ceramic powders by coprecipitation process[J]. Am Ceram Soc Bull, 1986, 65: 1574—1576.
- [9] 王宏志, 高濂, 李伟群. 高分子网络凝胶法制备纳米 $\alpha-Al_2O_3$ 粉体[J]. 无机材料学报, 2000, 15 (2): 356—360.
- [10] 潘祖仁. 高分子化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 1986.
- [11] 严瑞喧. 水溶性高分子[M]. 北京: 化学工业出版社, 1998.

收稿日期: 2003-11-13; 修订日期: 2004-03-24

作者简介: 全建峰 (1972-), 男, 博士, 主要从事陶瓷粉体的制备与高温结构陶瓷材料的研究工作, 联系地址: 北京市 81 信箱 3 分箱 (100095)。