

## AlF<sub>3</sub> 对 $\gamma \rightarrow \alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相变及 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 显微结构的影响

陈 玮<sup>1,2</sup>, 尹周澜<sup>1</sup>, 陈启元<sup>1</sup>

(1. 中南大学 化学化工学院, 长沙 410083;

2. 中国铝业股份有限公司 郑州研究院, 郑州 450041)

**摘 要:** 以 Al(OH)<sub>3</sub> 为原料, 采用烧结法, 运用 SEM、XRD、DSC 等分析技术, 研究了 AlF<sub>3</sub> 对  $\gamma \rightarrow \alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的相变过程及  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 显微结构的影响。结果表明: AlF<sub>3</sub> 可以显著促进亚稳相氧化铝到  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的物相转变, 在没有添加剂的情况下,  $\gamma \rightarrow \alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的相变温度为 1 300 °C, 在 AlF<sub>3</sub> 的作用下, 其相变温度只有 1 150 °C。在没有添加剂的作用下, 生成的  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 是蠕虫状空间网状结晶, 固相传质是主要的传质形式, 在 AlF<sub>3</sub> 的作用下,  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 是典型的片状结晶, 气相传质占主导地位。

**关键词:**  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 相转变速率; 显微结构; 传质形式

中图分类号: TB 383

文献标识码: A

## Influence of AlF<sub>3</sub> on phase transformation of $\gamma \rightarrow \alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and microstructure of $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

CHEN Wei<sup>1,2</sup>, YIN Zhou-lan<sup>1</sup>, CHEN Qi-yuan<sup>1</sup>

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China;

2. Zhengzhou Research Institute, China Aluminum Corporation of China Limited, Zhengzhou 450041, China)

**Abstract:** Using aluminum hydroxide as the starting material, the influences of AlF<sub>3</sub> on the phase transformation of  $\gamma \rightarrow \alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and microstructure of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> were studied by SEM, XRD, DSC. The results show that AlF<sub>3</sub> can accelerate the phase transformation of  $\gamma \rightarrow \alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. The phase transformation temperature is about 1 300 °C without additives, while it is only 1 150 °C with the addition of AlF<sub>3</sub>. The microstructure of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is vermal without additives, and solid phase diffusion is the main form of mass transfer. With the action of AlF<sub>3</sub>, the microstructure of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is plate, and gas phase diffusion is the main form of mass transfer.

**Key words:**  $\alpha$ -alumina; phase transformation rate; microstructure; form of mass transfer

氧化铝存在多种物相结构, 如  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、 $\eta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、 $\kappa$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、 $\chi$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、 $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等<sup>[1]</sup>。 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 是氧化铝家族中最稳定的物相, 晶格能较大, 在宏观上表现为熔点高、硬度大、结构紧密等优点<sup>[2]</sup>。 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 优良的物理、化学性能,  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在陶瓷、耐火材料、化工等领域有广泛的用途<sup>[2-3]</sup>。 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的制备是将氢氧化铝、过度相氧化铝等前驱体在高温下烧结, 经过多次物相转变, 最终经过成核、晶粒长大等过程, 成为  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 从亚稳相氧化铝到  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 是晶体结构

更加完善的过程, 也是吉布斯自由能降低的过程, 但是该过程需要越过一定的能垒, 才能完成成核及相变, 成为  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[4-7]</sup>。

国内外学者对  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的成核及生长已有很多研究, DYNYS 和 HALLORAN<sup>[4]</sup>认为该过程首先是  $\alpha$  相的形核, 接着是  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粒子的长大。在没有外界因素(杂质、机械处理等)干扰的情况下, 只有通过提高相变温度和保温时间来克服形核能, 加快相变的过程。外来因素在很大程度上可以影响  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的物相转变;

吴玉程等<sup>[5]</sup>研究了添加氧化铝胶体对  $\gamma \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  物相转变的影响, 认为胶体可以显著降低物相转变温度, 在 1 050 °C 就可以完成物相转变; YEN 等<sup>[6]</sup>研究了添加纳米氧化铝对  $\theta \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  物相转变的影响, 认为添加纳米氧化铝可以提高  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  的成核密度, 从而有效地降低物相转变温度; 陈玮等<sup>[7]</sup>研究了研磨对  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  形成温度的影响, 认为研磨可使拟薄水铝石的结构发生畸变, 同时可以通过引入晶种, 有效地降低物相转变温度, 很多学者对亚稳相氧化铝到  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  的物相转变过程进行了研究, 包括离子、晶种、水蒸气等<sup>[8-20]</sup>, 有些因素可以促进其相变过程, 如晶种、某些无机离子, 而有些因素则延缓其相变过程, 如金属离子, 水蒸气等。通过加入添加剂, 加速亚稳相氧化铝到  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  的物相转变, 实现低温物相转变, 对于控制  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  的晶粒生长具有重要的意义, 同时在特定的添加剂作用下, 可以生长出特定晶粒形貌的  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , 对其应用性质有重要的影响。本文作者研究在  $\text{AlF}_3$  的作用下, 物相转变及  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  的显微结构。

## 1 实验

### 1.1 实验仪器及检测设备

实验仪器与检测设备分别为: KSY-12-16 型高温程序升温电阻炉; XP01 型三维混料机; X'Pert Pro X 射线衍射仪; JSM-35C 扫描电子显微镜; SETSYS 18 综合热分析仪。

### 1.2 实验方法

将纯度大于 99.9%,  $\text{Na}_2\text{O}$  含量小于 0.01% 的氢氧化铝研磨至粒度小于 5  $\mu\text{m}$ , 在 1 500 °C 煅烧 4 h, 得到标准  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (标称含量为 100%), 测定样品  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  的 (012) 晶面和 (116) 晶面 X 射线衍射强度, 并求出它们各自与标准  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (标称含量 100%) 的强度比, 根据公式(1)计算样品中  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  的含量<sup>[21]</sup>:

$$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\% = (I_{(012)s}/I_{(012)b} + I_{(116)s}/I_{(116)b}) \times 100/2 \quad (1)$$

式中  $I_{(012)s}$  和  $I_{(116)s}$  分别为被分析试样中  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (012)、(116) 晶面的净衍射强度;  $I_{(012)b}$  和  $I_{(116)b}$  分别为标样中  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (012)、(116) 晶面的净衍射强度。

将氢氧化铝与  $\text{AlF}_3$  (添加量为 1%) 在三维混料机中混合, 混合后的物料做 DSC/TG 分析, 确定添加剂对氧化铝相变温度的影响; 混合后的物料在不同的温度下煅烧 1 h, 煅烧后的物料做 XRD 分析, 测定  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

的含量, 以确定添加剂对氧化铝成核及相变的影响; 混合后的物料在 1 400 °C 煅烧 2 h, 煅烧后的物料做 SEM 分析, 确定添加剂对  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  显微结构的影响; 混合后的物料在 1 600 °C 煅烧 10 h 后, 对物料及干锅盖上的沉积物做 SEM 分析, 探讨  $\text{AlF}_3$  的作用机理。

## 2 结果与讨论

### 2.1 $\text{AlF}_3$ 对 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 形成温度的影响

图 1 所示为无添加剂和添加  $\text{AlF}_3$  样品的热分析结果。从图 1 中可以看出, 没有添加剂的情况下, 氧化铝在约 1 300 °C 完成物相转变, 添加了  $\text{AlF}_3$  后, 氧化铝的相变点发生了明显的变化, 在约 1 150 °C 完成物相转变, 这说明  $\text{AlF}_3$  的加入, 可以有效地降低氧化铝物相转变温度, 促进亚稳相氧化铝向  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  的转变。

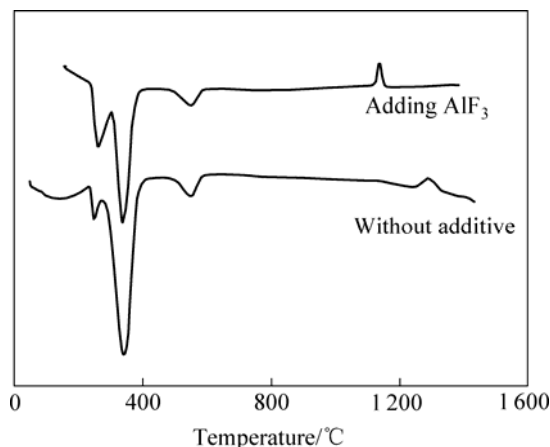
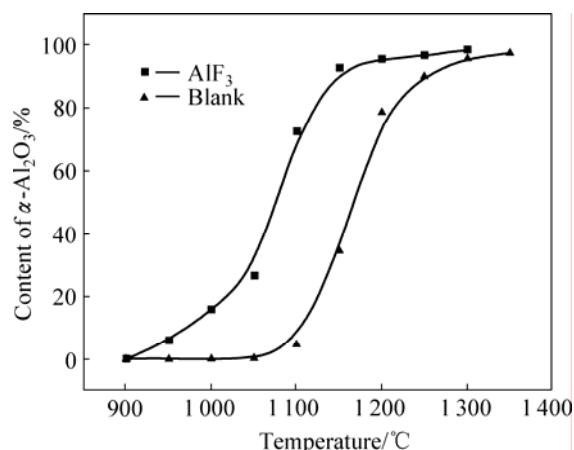


图 1  $\text{AlF}_3$  对氧化铝相变温度的影响

Fig.1 Influence of  $\text{AlF}_3$  on phase transformation temperature of alumina

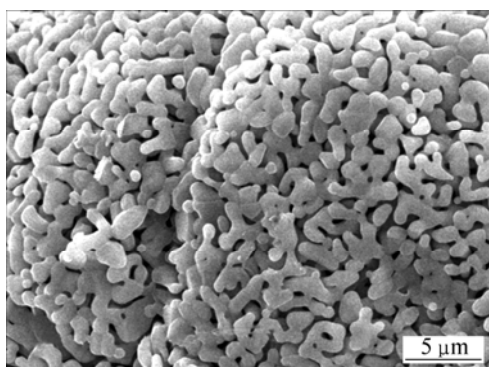
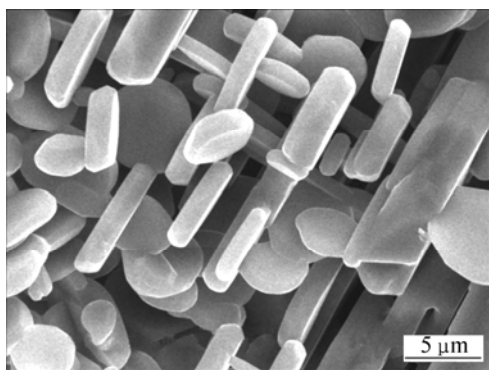
### 2.2 $\text{AlF}_3$ 对 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相变速率的影响

图 2 所示为无添加剂样品及添加  $\text{AlF}_3$  样品, 随温度升高,  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  含量与烧结温度的关系。从图 2 中可以看出, 在没有添加剂的作用下, 在 1 100 °C 开始出现少量  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , 随温度的升高,  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  含量增加, 在 1 100~1 200 °C,  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  含量增加速率最大, 然后缓慢增加, 在 1 350 °C 达到最大值。而以  $\text{AlF}_3$  为添加剂的样品, 在 950 °C 左右开始出现少量的  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , 然后随温度的升高, 在 1 000~1 100 °C,  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  含量增加速率最大, 在 1 150 °C 达到最大值。结果说明,  $\text{AlF}_3$  可以显著增加  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  的成核速率, 促进亚稳相氧化铝到  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  的物相转变。

图 2  $\text{AlF}_3$  对  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  物相转变速率的影响Fig.2 Influence of  $\text{AlF}_3$  on phase transformation rate of  $\alpha$ -alumina

### 2.3 $\text{AlF}_3$ 对 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 显微结构的影响

将无添加剂样品与添加了  $\text{AlF}_3$  的样品放入坩埚中, 在  $1400^\circ\text{C}$  烧结, 然后进行扫描电子显微镜分析, 结果如图 3 和 4 所示。从图 3 和 4 中可以看出, 在没

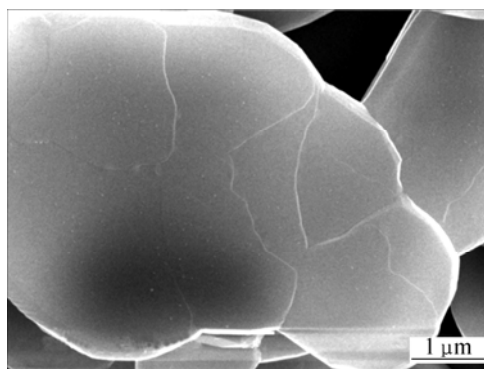
图 3 无添加剂的  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  的 SEM 图Fig.3 SEM image of  $\alpha$ -alumina without additives图 4 添加  $\text{AlF}_3$  的  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  的 SEM 图Fig.4 SEM image of  $\alpha$ -alumina with alumina fluoride as additives

有添加剂作用下, 得到的  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  是类似于蠕虫状的空间网状结构。在  $\text{AlF}_3$  的作用下, 得到的  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  是片状结晶, 相对而言, 晶粒要大得多, 说明  $\text{AlF}_3$  对  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  显微结构有较大的影响, 同时,  $\text{AlF}_3$  可以显著促进  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  的晶粒生长。

### 2.4 $\text{AlF}_3$ 的作用机理分析

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  的熔点高达  $2050^\circ\text{C}$ , 实验过程烧结温度远低于其熔点, 同时  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  的蒸汽压也很低, 在  $1905^\circ\text{C}$  时仅为  $10^{-2}\text{ Pa}$ , 因此可以判定: 在没有添加剂的情况下, 固相传质是  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  晶粒长大的主要形式, 在高温下, 相互接触的颗粒之间相互融合, 最终形成了空间网状结构的结晶形式。固相传质的特点是, 晶粒的生长主要发生在相互接触的颗粒之间, 因此, 晶粒生长速率相对较慢。在  $\text{AlF}_3$  的作用下, 形成的  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  是典型的片状晶体, 而且微晶之间的接触主要是在烧结过程中形成的点支撑, 微晶之间基本是分散状的, 说明固相传质不再是晶粒生长的主要形式,  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  晶粒生长的主要形式。图 5 所示为添加  $\text{AlF}_3$  样品在  $1600^\circ\text{C}$  烧结后的形貌, 在图 5 中可以明显看到, 由于气相生长而留下来的生长台阶。图 6 所示为样品烧结后在坩埚盖上气相沉积的  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , 从图 6 中可以看出, 气相沉积的  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  成薄片状结晶, 片大而薄, 相对于没有添加剂的情况, 晶粒要大的多。这是因为  $\text{AlF}_3$  的加入大大增加了气相中氧化铝的蒸汽压, 以至于气相沉积的  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  的晶粒都非常大。

在高温下,  $\text{AlF}_3$  可以与氧化铝发生化学反应, 生成  $\text{AlOF}$ (式(2)), 而  $\text{AlOF}$  又可以分解成为  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{AlF}_3$ (式(3)), 从而形成循环, 增加气相中铝的含量, 也就是增加了氧化铝的蒸汽压, 使  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  的形成由固相传质为主变成了以气相传质为主, 同时也改变了

图 5 添加  $\text{AlF}_3$  的  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  生长台阶Fig.5 Growth step of  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  with alumina fluoride as additive

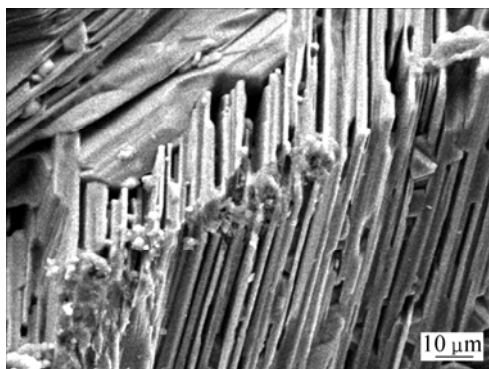
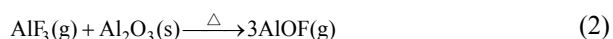


图6 气相沉积  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$

Fig.6 Vapour deposition  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$

氧化铝晶体的结晶过程与结晶习性，形成了片状的  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  晶粒：



### 3 结论

1) 没有添加剂时，从亚稳相氧化铝转变为稳定相  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  的温度约为 1 300  $^{\circ}\text{C}$ ， $\text{AlF}_3$  的加入可以有效地促进亚稳相氧化铝向稳定相  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  转变，增加  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  的成核速率，在 1 150 $^{\circ}\text{C}$  就可以完成物相转变。

2) 在没有添加剂作用下所形成的  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  是典型的蠕虫空间网状结晶， $\text{AlF}_3$  的加入改变了氧化铝的结晶习性，形成片状  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。

3) 在没有添加剂作用下， $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  的晶体形成主要受固相传质控制，形成速度较慢， $\text{AlF}_3$  的加入提高了含铝物种的蒸气压，改变了氧化铝晶体的结晶过程与结晶习性，促进了  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  的形成， $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  的形成主要受气相传质控制。

### REFERENCES

[1] 杨重愚. 氧化铝生产工艺学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1993: 141-147.  
YANG Chong-yu. Process technology of alumina[M]. Metallurgy Industry Press, 1993: 141-147.  
[2] 王霖森. 特种陶瓷[M]. 长沙: 中南工业大学出版社, 1994: 133-138.  
WANG Lin-sen. Special ceramics[M]. Changsha: Central South

University of Technology Press, 1994: 133-138.

- [3] 徐平坤, 董应榜. 刚玉耐火材料[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1999: 56-61.  
XU Ping-kun, DONG Ying-bang. Corundum refractory[M]. Beijing: Metallurgy Industry Press, 1993: 56-61.  
[4] DYNYS F W, HALLORAN J W. Alpha alumina formation in alumderived gamma alumina[J]. J Am Ceram Soc, 1982, 65(9): 442-448.  
[5] 吴玉程, 杨 晔, 李 勇, 崔 平. 氧化铝胶体的添加对氧化铝  $\gamma \rightarrow \alpha$  相变的影响[J]. 物理化学学报, 2005, 21(1): 79-83.  
WU Yu-cheng, YANG Ye, LI Yong, CUI Ping. Effect of addition of alumina sol on  $\gamma \rightarrow \alpha$  phase transformation of ultrafined alumina[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2005, 21(1): 79-83.  
[6] YEN F S, WANG M Y, CHANG J L. Temperature reduction of  $\gamma$ - to  $\alpha$ -phase transformation induced by high-pressure pretreatments of nano-sized alumina powders derived from boehmite[J]. Journal of Crystal Growth, 2002, 236: 197-209.  
[7] 陈 玮, 尹周澜, 李晋峰. 影响  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  物相转变的因素研究[J]. 轻金属, 2006(3): 12-15.  
CHEN Wei, YIN Zhou-lan, LI Jin-feng. Study of influence factor of  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  phase transformation process[J]. Light Metal(China), 2006(3): 12-15.  
[8] Ramanan V. Effect of organic additives on the properties of sol-gel spun alumina fibres[J]. Journal of European Ceramic Society, 2000(11): 2543-2549.  
[9] KIYOSHI O, AKIYOSHI H, YOSHIKAWA K. Effect of monovalent cation additives on the  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  to  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  phase transition[J]. J Am Ceram Soc, 2000, 83(5): 1233-1236.  
[10] 晏 泓, 张 猛, 陆 路, 许进社. Ni 对纳米  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ /Ni 粉体中  $\alpha$  相转变温度的影响[J]. 材料科学与工艺, 2005, 3(13): 278-280.  
YAN Hong, ZHANG Meng, LU Lu, XU Beng-she. Effect of Ni in  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ /Ni nanocomposite powders on the phase transformation temperature to alpha alumina[J]. Materials Science & Technology, 2005, 3(13): 278-280.  
[11] CHOU T C, NIEH T G. Nucleation and concurrent anomalous grain growth of  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  during  $\gamma \rightarrow \alpha$  phase transformation[J]. J Am Ceram Soc, 1991, 74 (9): 2270-2275.  
[12] CHANG P, YEN F, CHENG K. Examinations on the critical and primary crystallite sizes during  $\theta$  to  $\alpha$  phase transformation of ultrafine alumina powders[J]. Nano Letter, 2001, 1(5): 253-258.  
[13] BAGWELL R B, MESSING G L, HOWELL P R. The formation of  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  from  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , the relevance of a "critical size" and diffusional nucleation of "synchro-shear" [J]. J Mater Sci, 2001, 36(5): 1833-1836.  
[14] SHELLEMAN R A, MESSING G L, KUMAGAI M. Alpha-alumina transformation in seeded boehmite gels[J]. J Non-Crystal Solids, 1986, 82(4): 277-282.

- [15] ZIELINSKI P A, SCHULZ R, KALIAGUINE S. Structural transformations of alumina by high energy ball milling[J]. *J Mater Res*, 1993, 8(11): 2985–2992.
- [16] CHIANG C Y, WANG J. Mechanical activation triggered gibbsite to boehmite transition and activation derived alumina powders[J]. *J Am Ceram Soc*, 2001, 84(6): 1225–1229.
- [17] SANCHEZ R M, TORRES B A, MERCADER R C. Grinding assistance in the transformation of gibbsite to corundum[J]. *J Mater Res*, 2002, 17(3): 712–717.
- [18] BAGWELL R B, MESSING G L. Effect of seeding and water vapor on the nucleation and growth of  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  from  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [J]. *J Am Ceram Soc*, 1999, 82(1): 835–841.
- [19] ARAI H, MACHIDA M. Thermal stabilization of catalyst supports and their application to high temperature catalytic combustion[J]. *Appl Catal*, 1996, 138: 161–168.
- [20] JOHNSON M F L. Preparation and sintering process of alumina particle[J]. *J Catal*, 1990, 123(6): 245–254.
- [21] 李 波.  $\alpha$ -氧化铝的 X 射线定量分析[J]. *理化检验(物理分册)*, 2008, 2(44): 79–81.
- LI Bo. X-Ray quantitative analysis of alpha-alumina[J]. *Physical Testing and Chemical Analysis (Part A: Physical Testing)*, 2008, 2(44): 79–81.

(编辑 赵 俊)