

文章编号: 1004-0609(2003)06-1420-05

高能球磨对堇青石基陶瓷的相组成和相变机理的影响^①

陈国华^{1, 2}, 刘心宇^{1, 2}

(1. 桂林电子工业学院 材料科学与工程研究中心, 桂林 541004;

2. 中南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410083)

摘 要: 采用 X 射线衍射(XRD)和扫描电镜(SEM)研究了由氧化物粉末制备堇青石陶瓷时, 高能球磨及其后续热处理对堇青石陶瓷相组成和相变过程的影响, 分析了高能球磨的作用机理; 探明了经高能球磨的样品在低温烧成(900 ℃)时, 首先出现了新的中间相镁铝尖晶石(MgAl_2O_4), 1 100 ℃中间相消失。与未球磨的样品比较表明: 高能球磨不仅能够降低堇青石的相转变温度, 而且可以大幅加快中间相和原料相向 α -堇青石转变的速度, 同时发现提高烧成温度有利于中间相向堇青石的转变。研究了粉末状态对堇青石陶瓷相组成的影响, 结果表明: 加压成型易于使 Si^{4+} 、 Mg^{2+} 和 Al^{3+} 离子扩散, 促进早期的固相烧结和后期的液相烧结, 并影响各相的相对含量, 有利于主晶相 α -堇青石的合成, 但对相的组成没有太大影响。

关键词: 高能球磨; 热处理; 压型; 堇青石陶瓷

中图分类号: TG 174

文献标识码: A

堇青石陶瓷由于具有较低的热膨胀系数和介电常数, 被广泛用作窑业材料、高温气体和液体的过滤、汽车尾气的催化净化载体和电子封装材料^[1-3]等对热膨胀和抗热震性能及介电性能要求严格的部件。史等^[4]研究了不同工艺条件和烧结助剂对堇青石陶瓷的相组成和各种性能的影响。目前, 在不降低使用性能的前提下, 如何降低堇青石陶瓷的烧结温度是摆在陶瓷工作者面前的问题之一。最新的研究表明, 利用高能球磨(又称机械力化学方法)可以低温合成陶瓷材料, 并已成功应用于 BaCO_3 - Al_2O_3 - SiO_2 、 ZrO_2 - Fe_2O_3 等陶瓷体系^[5-10]。但迄今为止, 还未见有关利用该方法合成高活性堇青石陶瓷粉体, 并经烧结热处理制备出堇青石陶瓷的文献报道。

本实验着重研究了高能球磨、不同的热处理条件和粉体状态对堇青石基陶瓷(理想化学计量比)的相组成及其相变机理的影响, 为堇青石陶瓷的低温烧结拓展途径, 为制备介电性能和热学性能优良的 α -堇青石主晶相探索合理的工艺参数, 为进一步研究开发高性能堇青石基陶瓷提供依据。

1 实验

采用分析纯的氧化物粉末按堇青石的化学成分

计量比比(MgO、 Al_2O_3 、 SiO_2 的质量分数分别为 14.0%、35.0%、51.0%), 将试料混合后置于行星式玛瑙球磨罐中高能球磨(干磨), 球磨时间分别为 0、100、200 h, 球料质量比和转速保持一致。分别取一定量未球磨和球磨好的粉末进行扫描电镜微观形貌观察, 再在不同的温度和时间进行后续的热处理; 取一定量未球磨和球磨好的粉末在 40 MPa 单向压力下干压成型, 压成的生料块进行同样的热处理。将上述不同方式制成的样品进行粉碎、研磨和 X 射线衍射分析, 以考察高能球磨作用、不同的热处理工艺对堇青石混合粉末的显微组织、相组成及其陶瓷的相组成、相变机理的影响规律, 并研究样品的状态(是否为压型粉末)对堇青石陶瓷相组成的影响。

用日本产扫描电镜(JSM-5100LV 型)观察混合粉末样品的微观形貌; 用德国产(D8 Advance 型)X 射线衍射仪采用步进扫描方式对样品进行数据采集, 并分析样品的晶相组成。

2 结果与讨论

2.1 高能球磨对堇青石基混合粉末微观形貌和相组成的影响

图 1 所示为未球磨(样品 A)和球磨 200 h(样品

① 收稿日期: 2002-12-11; 修订日期: 2003-3-5

作者简介: 陈国华(1964-), 男, 副教授, 博士研究生。

通讯联系人: 陈国华, 副教授, 桂林电子工业学院, 541004; 电话: 0773-5605903; E-mail: cgh1682002@163.com

C) 的堇青石基混合物粉末的扫描电镜照片。由图 1 可见: 未球磨的混合物粉末很不均匀, 粉末颗粒直径最大约为 20~30 μm ; 球磨 200 h 后的混合粉末粒度较为均匀, 粉末颗粒直径约 100~300 nm, 此时, 粉末有一定程度的团聚。在球磨过程中, 晶粒逐步细化, 比表面积增加, 粉末活性大大提高, 这种作用随着球磨时间的增加而加剧。一般认为: 这是由于在球磨过程中球磨的高能量使得粉末颗粒之间、颗粒与球磨介质之间、颗粒与罐壁之间的不断碰撞、冷焊以及晶格的扭曲变形所致^[5, 9]。

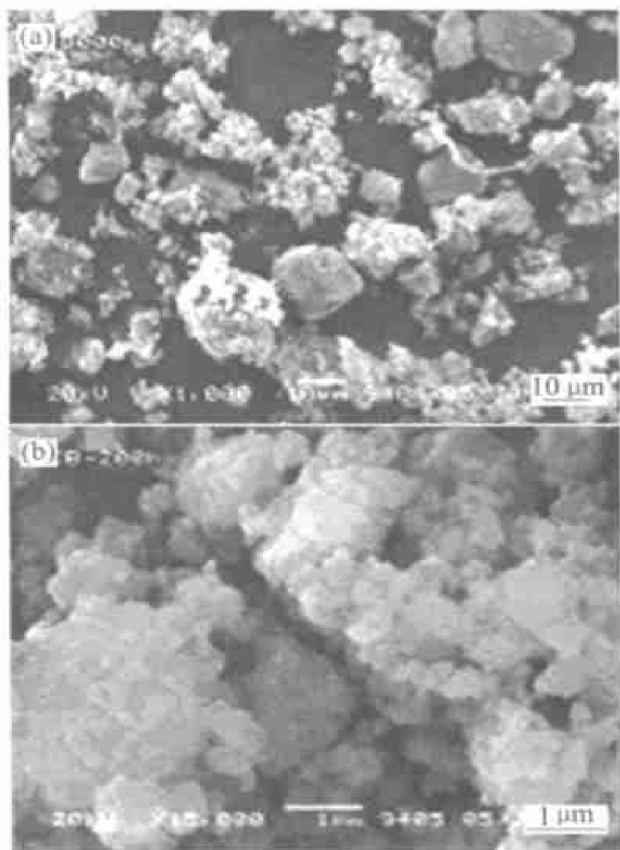


图 1 样品 A(a) 和 C(b) 的扫描电镜照片

Fig. 1 SEM photographs of samples A(a) and C(b)

图 2 所示为样品 A(未球磨)、B(球磨 100 h) 和 C(球磨 200 h) 的 X 射线衍射图谱。由图 2 可知: 3 种混合粉末样品的主晶相都是原料 $\alpha\text{-SiO}_2$ 相和 MgO 相, 未发现原料 Al_2O_3 相。这可能是因为所用的氧化铝原料的 XRD 特征谱线不明显, 而且衍射谱线宽化, 即氧化铝基本呈无定形状态。由图 2 发现: 随着球磨时间的增加, $\alpha\text{-SiO}_2$ 和 MgO 衍射线的强度明显下降, 衍射线半高宽明显宽化。球磨 200 h 后 $\alpha\text{-SiO}_2$ 在 d 为 2.451 4 ($2\theta = 36.63^\circ$)、1.815 9 ($2\theta = 50.19^\circ$)、1.539 9 (60.03°) 处的特征衍射峰已消失, 并且没有发现新的物相。文献[6]认为, 这种变化与高能球磨过程中粉末粒度细化和

晶格畸变有关。这与图 1 电镜照片的结果相吻合。

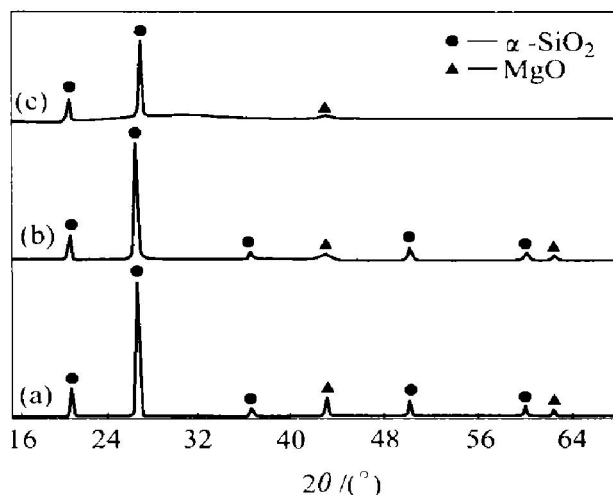


图 2 球磨不同时间后样品 A、B 和 C 的 X 射线衍射图谱

Fig. 2 XRD patterns of samples A(a), B(b) and C(c)

图 3 所示为样品 A、B、C 分别进行后续热处理后的 XRD 图。由图 3 可见: 样品 B 经 650 $^\circ\text{C}$ 、1.5 h 烧成后, XRD 图谱上主要是原料 $\alpha\text{-SiO}_2$ 相和 MgO 相; 900 $^\circ\text{C}$ 、4 h 烧成后, $\alpha\text{-SiO}_2$ 仍为主晶相, 但数量明显减少, MgO 相消失, 同时出现少量镁铝尖晶石相 (MgAl_2O_4) 和 α -堇青石相 ($\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$) 的谱线; 样品 C 经 900 $^\circ\text{C}$ 、4 h 烧成后, 主晶相仍为 $\alpha\text{-SiO}_2$, MgO 相消失, 有一定数量的 α -堇青石和少量镁铝尖晶石。与同一条件处理的样品 B 相比, 样品 C 的原料相 $\alpha\text{-SiO}_2$ 降低幅度更大, 新的中间相镁铝尖晶石和 α -堇青石合成数量更多。未球磨的样品 A 经 1 000 $^\circ\text{C}$ 、4 h 烧成后, X 射线衍射分析表明主晶相仍为 $\alpha\text{-SiO}_2$ 相, 直到 1 100 $^\circ\text{C}$ 才出现镁铝尖晶石, 主晶相为 α -堇青石。这说明高能球磨能够影响到堇青石基陶瓷的相组成, 在相同条件下经高能球磨的样品能够在较低的烧结温度首先合成出中间相镁铝尖晶石, 进而发生固相反应生成堇青石。

2.2 球磨样品和未球磨样品的相变机理

为了进一步弄清球磨样品(以样品 C 为例, 球磨 200 h)和非球磨样品 A(原始原料混合物)在更高热处理温度时的相变过程, 将样品 A、C 分别在 1 000、1 100、1 200、1 250 和 1 320 $^\circ\text{C}$ 保温 4 h, 然后测其相组成。图 4 和图 5 所示分别为样品 C、A 相应的 XRD 图谱。由图 4 可见, 样品经 C 1 000 $^\circ\text{C}$ 、4 h 烧成后出现的物相有镁铝尖晶石、 α -堇青石和少量的 μ -堇青石, 主要晶相还是原料 $\alpha\text{-SiO}_2$ 相,

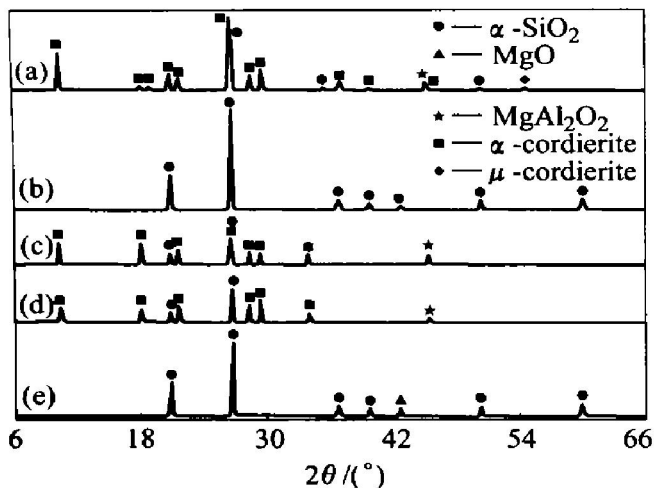


图 3 不同热处理条件下样品的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of samples heat-treated under different conditions

- (a) —Sample A, 1 100 °C, 4 h;
 (b) —Sample A, 1 000 °C, 4 h;
 (c) —Sample C, 900 °C, 4 h;
 (d) —Sample B, 900 °C, 4 h;
 (e) —Sample B, 650 °C, 1.5 h

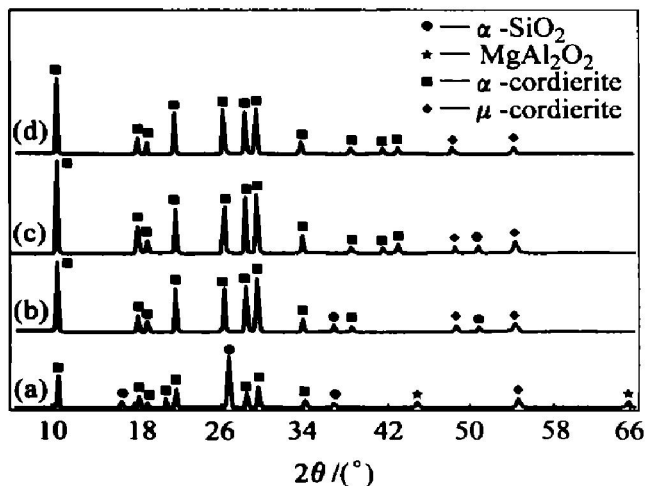


图 4 样品 C 在不同热处理条件下的 XRD 图谱

Fig. 4 XRD patterns of sample C heat-treated under different conditions

- (a) —1 000 °C, 4 h; (b) —1 100 °C, 4 h;
 (c) —1 200 °C, 4 h; (e) —1 320 °C, 4 h

但 α -堇青石的特征强峰均已出现。经 1 100、1 200 °C 烧成 4 h 后, 试样的主晶相是 α -堇青石, 次晶相是 μ -堇青石, 仅有微量的原料 α -SiO₂ 相存在, 1 100 °C 时镁铝尖晶石中间相消失。烧成温度越高, α -堇青石量越多, α -SiO₂ 越少, μ -堇青石含量变化不大。1 320 °C 烧成 4 h 后试样 C 的最终相为 α -堇青石和少量的 μ -堇青石。比较图 3 和图 4 中样品 C 的 XRD 谱线分析, 认为经高能球磨(200 h) 样品 C 的相变机理如下: 原料 α -SiO₂ 相和 MgO 相数量逐

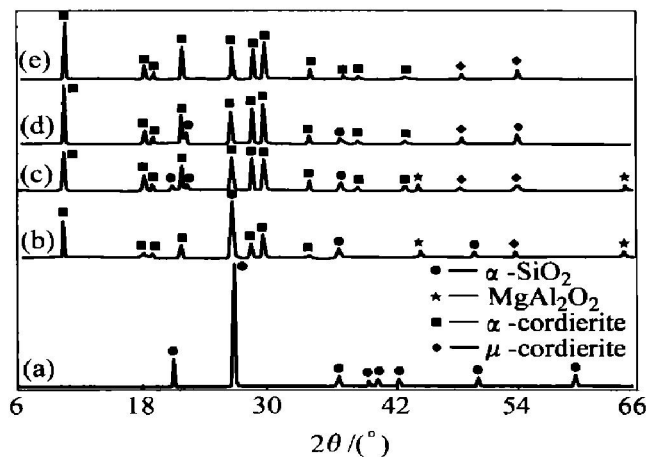


图 5 试样 A 在不同热处理条件下的 XRD 图谱

Fig. 5 XRD patterns of sample A

heat-treated under different conditions

- (a) —1 000 °C, 4 h; (b) —1 100 °C, 4 h;
 (c) —1 200 °C, 4 h; (d) —1 250 °C, 4 h;
 (e) —1 320 °C, 4 h

步减少, 在低温烧成时(900~ 1 000 °C) 首先出现了中间相镁铝尖晶石(MgAl₂O₄)。这是因为: 一方面由于高能球磨使粉末的活性增加, 有利于通过机械诱发离子固态扩散; 另一方面由于 Mg—O 和 Al—O 的键力比 Si—O 键力弱得多, 所以在低温烧结状态下易于形成尖晶石(MgAl₂O₄) 而不是镁橄榄石(MgO+ Al₂O₃ → MgAl₂O₄)。当 Mg²⁺ 和 Al³⁺ 在 SiO₂ 中达到极限固溶时, 就发生向 α -堇青石的转变, 但此时的转变还很不完全。到了 1 100 °C 中间相镁铝尖晶石消失, 这说明高温下尖晶石晶格解散向堇青石转变: 5SiO₂+ 2MgAl₂O₄ = Mg₂Al₄Si₅O₁₈, 此时一定量的液相存在将促使堇青石由液相直接结晶。随着温度的升高, 堇青石析出速度加快, 残留的 α -SiO₂ 将会更少。到了 1 320 °C, 相转变基本结束。这时 XRD 图谱中只有主晶相 α -堇青石(高温变体) 和很少量的 μ -堇青石。这与堇青石玻璃陶瓷粉末在烧成过程中一般在 900 °C 左右先结晶出 μ -堇青石, 然后在更高的温度下大部分或全部转化为 α -堇青石的相变过程有根本的区别^[11], 也和添加稀土氧化物 CeO₂ 的堇青石陶瓷(理想化学计量比) 的相组成不同^[4, 12]。这也佐证了高能球磨对堇青石陶瓷相组成和相变过程的影响。由图 5 可见: 未球磨样品 A 经 1 000 °C 烧成 4 h 后的晶相仍是原料 α -SiO₂ 相, 与图 2 中未热处理的样品 A 相比, 其特征峰强度明显减弱, 此时未发现 MgO(可能是含量太少未检测到)。在 1 100 °C 出现了中间相镁铝尖晶石, α -堇青石特征峰也出现, 但强度较弱, 说明含

量较低, 原料 α - SiO_2 相依然占主要地位。随着烧成温度的升高, α -堇青石的含量增多, 说明高的烧成温度有利于中间相镁铝尖晶石通过固相反应向堇青石转变。到 1 250 $^{\circ}\text{C}$ 时, 中间相镁铝尖晶石消失, 表明向堇青石转变的速度加快, 此时一定量的液相存在将促使堇青石由液相直接结晶, 但少量残留的 α - SiO_2 依然存在。到了最高温度 1 320 $^{\circ}\text{C}$ 时, α - SiO_2 相消失, 只有主晶相 α -堇青石和少量的 μ -堇青石。综上比较可知: 球磨样品 C (球磨 200 h) 和未球磨样品 A 中间相镁铝尖晶石出现的温度和消失的温度分别相差 200 $^{\circ}\text{C}$ (样品 C 900 $^{\circ}\text{C}$; 样品 A 1 100 $^{\circ}\text{C}$) 和 150 $^{\circ}\text{C}$ (样品 C 1 100 $^{\circ}\text{C}$; 样品 A 1 250 $^{\circ}\text{C}$)。相同条件下相的组成也各异, 表明高能球磨提高了粉末的反应活性, 降低了体系的自由能, 有利于中间相的低温合成, 并进而促进向主晶相 α -堇青石转变, 能够在较低温度下合成出主晶相 α -堇青石。

2.3 粉末状态对堇青石陶瓷相组成的影响

将未球磨的原始混合粉末(样品 A)压制成生料块, 然后将原始混合粉和生料块置于电炉中分别在 1 000、1 100、1 200、1 250 和 1 320 $^{\circ}\text{C}$ 烧结 4 h, 然后制成粉末供 XRD 测试, 并将压块制成的粉末简称压块粉。图 5 和图 6 分别给出了原始混合粉和压块粉的 XRD 图谱。比较图 5 和图 6 可以看出: 1 000 $^{\circ}\text{C}$ 烧成 4 h 后两试样的主晶相均为原料 α - SiO_2 相。1 100 $^{\circ}\text{C}$ 和 1 200 $^{\circ}\text{C}$ 时压块样和原始粉的

相的种类都是 α - SiO_2 、 α 和 μ -堇青石及中间相镁铝尖晶石, 但各相的相对含量有些变化, 与原始粉相比, 压块粉的 α 和 μ -堇青石含量增加较多(衍射特征峰较强), 中间相镁铝尖晶石转化为堇青石的程度较大。这种趋势一致保持到 1 250 $^{\circ}\text{C}$, 不过此时两种样品的 XRD 图谱上中间相镁铝尖晶石都消失。在 1 320 $^{\circ}\text{C}$ 压块粉的主晶相为 α -堇青石和少量的 μ -堇青石, 原料相已消失; 而原始混合粉除了 α -堇青石和少量的 μ -堇青石外, 仍有一定数量的 α - SiO_2 。这说明加压成型使粉末颗粒之间接触面积增大, 在烧成过程中易于使 Si^{4+} 、 Mg^{2+} 和 Al^{3+} 离子扩散, 促进早期的固相烧结和后期的液相烧结, 最终有利于主晶相 α -堇青石的合成。

4 结论

1) 高能球磨能够使堇青石陶瓷在较低的温度下合成出中间相镁铝尖晶石, 并促进了中间相向堇青石的转变, 加快 α -堇青石相的生成速度。球磨 200 h 的样品在 1 320 $^{\circ}\text{C}$ 烧结可以获得单一堇青石的陶瓷。高能球磨的作用机理主要是细化晶粒和使粉末的活性增加, 有利于通过机械诱发离子固态扩散和低温出现液相, 促进后期的相转变过程。

2) 提高烧结温度有利于中间相向堇青石的转变, 能够增加主晶相的含量。

3) 在相同条件下, 加压成型易于使 Si^{4+} 、 Mg^{2+} 和 Al^{3+} 离子扩散, 促进早期的固相烧结和后期的液相烧结, 最终有利于主晶相 α -堇青石的合成, 对合成相的组成没有太大影响。

REFERENCES

- [1] Haase W, Sedda L. New ideas and proven solutions for kiln furniture made from cordierite and oxide ceramics [J]. Ceramic Forum International, 1999, 76(7): 9-14.
- [2] Gonzalez Velasco J R, Gutierrez Ortiz M A, Ferret R, et al. Synthesis of cordierite monolithic honeycomb by solid state reaction of precursor oxides [J]. J Mater Sci, 1999, 34(9): 1999-2002.
- [3] Ciantelli M, Giorgi G. Electrotechnical ceramics: technical and marketing aspects [J]. Industrial Ceramics, 1994, 14(3): 99-100.
- [4] 史志铭, 梁开明, 顾守仁. CeO_2 对堇青石陶瓷的相组成和性能的影响 [J]. 清华大学学报, 2001, 41(10): 1-4.

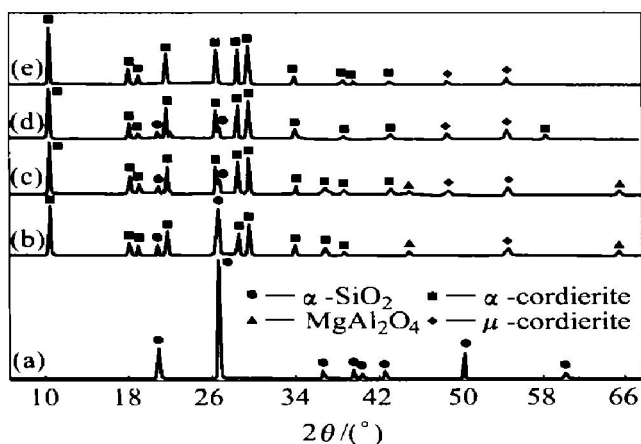


图 6 未球磨试样 A (加压成型) 在不同热处理条件下的 XRD 图谱

Fig. 6 XRD patterns of sample A (shaped by press) heat treated under different conditions

- (a) —1 000 $^{\circ}\text{C}$, 4 h; (b) —1 100 $^{\circ}\text{C}$, 4 h;
(c) —1 200 $^{\circ}\text{C}$, 4 h; (d) —1 250 $^{\circ}\text{C}$, 4 h;
(e) —1 320 $^{\circ}\text{C}$, 4 h

- SHI Zhiming, LIANG Kaiping, GU Shouren. Influence of ceria on the phase components and properties of cordierite ceramics[J]. J Tsinghua Univ, 2001, 41(10): 1-4.
- [5] Boskovic S, Kosanovic D, Bahloul Hourlier D J, et al. Formation of celsian from mechanically activated $\text{BaCO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ mixtures [J]. J Alloys and Compounds, 1999, 290(1-2): 230-235.
- [6] Kong L B, Ma J, Hang H, et al. Crystallization of magnesium niobate from mechanochemically derived amorphous phase[J]. J Alloys and Compounds, 2002, 340(1-2): L1-L4.
- [7] 王德志, 刘心宇, 左铁镭, 等. 球磨条件对 MoSi_2 形成的影响[J]. 中国有色金属学报, 1998, 8(4): 600-604.
- WANG Dezhi, LIU Xinyu, ZUO Tieyong. Effect of ball milling condition on formation of MoSi_2 [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 1998, 8(4): 600-604.
- [8] 张厚安, 刘心宇, 陈平. Al/MoSi_2 复合粉末材料的机械合金化合成[J]. 粉末冶金技术, 2002, 20(3): 166-168.
- ZHANG Houan, LIU Xinyu, CHEN Ping. Synthesis of Al/MoSi_2 composite powder by mechanical alloying [J]. Powder Metallurgy Technology, 2002, 20(3): 166-168.
- [9] Indris S, Bork D, Heitjans P. Nanocrystalline oxide ceramics prepared by high-energy ball milling[J]. Journal of Materials Synthesis and Processing, 2000, 8(3/4): 247-250.
- [10] 董仕节, 史耀武, 雷永平, 等. $\text{CuAlB}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 粉末机械合金化[J]. 中国有色金属学报, 2002, 12(4): 693-700.
- DONG Shijie, SHI Yaowu, LEI Yongping, et al. Synthesis of $\text{CuAlB}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ composite powder by mechanical alloying[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2002, 12(4): 693-700.
- [11] YUE Zhenxing, ZHOU Ji, ZHANG Hongguo, et al. Low-temperature sinterable cordierite glass-ceramics for high-frequency multiplayer chip inductors[J]. J Mater Sci Lett, 2000, 19: 213-215.
- [12] Montanaro L, Bachiarrini A. Influence of some pollutants on the durability of cordierite filters for diesel cars [J]. Ceram Inter, 1994, 20(3): 169-174.

Influence of high-energy ball milling on phase components and transformation mechanism of cordierite ceramics

CHEN Guohua^{1, 2}, LIU Xinyu^{1, 2}

(1. Research Center for Materials Science and Engineering,

Guilin University of Electronic Technology, Guilin 541004, China;

2. Institute of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The effects of high-energy ball milling and subsequent heat-treatment on the phase components and the transformation process of cordierite ceramics prepared with oxide powder were studied using XRD and SEM. The mechanism of high-energy ball milling is also discussed. It is verified that a new intermediary phase (spinel MgAl_2O_4) for all the milled samples begins to be formed at 900 °C and to be dissolved and disappeared at 1100 °C. Compared with the non-milled samples, the high-energy ball milling decreases the transformation temperature and accelerates the conversion rate towards α -cordierite. The rising temperature also accelerates the conversion rate of spinel into cordierite. In addition, the effect of powder state on the phase components of cordierite ceramics was also investigated. The results show that the press-shape promotes the solid-sintering and liquid-sintering and the synthesis of α -cordierite at low temperature sintering, but has little effect on the phase components.

Key words: high energy ball milling; heat treatment; press-shape; cordierite ceramics

(编辑 龙怀中)