

研究简报 ·

硼酸铝晶须的生长机理

赵铭姝 翟玉春

(东北大学研究生院 沈阳 110006)

摘 要 通过高温熔剂法生成硼酸铝晶须, 结合 X 射线分析及扫描电镜, 研究了合成过程中的热力学及硼酸铝晶须的生长机理, 探讨了硼酸铝晶须的生长模型。

关键词 硼酸铝晶须, 生长机理

中图分类号 TQ128.54

1 前 言

硼酸铝晶须($9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$)是近年发展起来的一种价格低廉的复合材料增强剂. 它在性能上与碳化硅晶须相近, 而其价格仅为碳化硅晶须的三十分之一^[1]. 它具有比强度高、比模量大、耐高温、热膨胀系数小、尺寸稳定性好、导电和导热等优良性能, 在航空航天、军事工业等高科技领域将有广泛的应用。

目前, 国内外有关硼酸铝晶须生长机理的报道很少, 本文结合实验和检测结果研究了硼酸铝晶须的生长机理。

2 实 验

2.1 实验过程

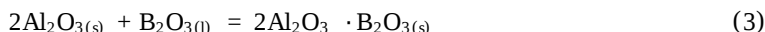
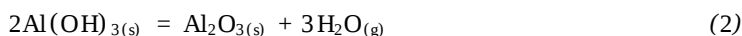
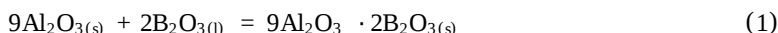
以玻璃态、粉末态 B_2O_3 为硼源, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 超细粉为铝源, 按一定的摩尔比, 称取一定质量的原料, 加入适量的熔剂 A, 混合研磨数分钟后, 放入刚玉坩埚内, 置于 Si - C 棒炉中, 加热至 1300°C 左右, 恒温一定时间, 冷却至室温后取出。

2.2 结果分析

将晶须试样进行 X 射线分析, 结果见图 1. 晶须的 SEM 电镜照片见图 2.

2.3 硼酸铝晶须生长过程的分析

实验用高温熔剂法合成了硼酸铝晶须. 反应体系为 Al - B - O 系. 反应过程涉及的反应如下

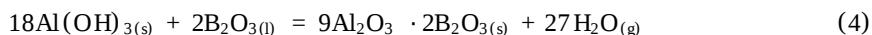


收稿日期:1997 - 09 - 29, 修回日期:1997 - 11 - 19

赵铭姝:女, 23 岁, 硕博连读研究生, 冶金材料与化学专业

式(1)的 $\Delta G_{(1200^{\circ}\text{C})}^0 = -179.9 \text{ kJ/mol}$, $\Delta G_{(1400^{\circ}\text{C})}^0 = -184.85 \text{ kJ/mol}$, $\Delta G_{(1600^{\circ}\text{C})}^0 = -190.96 \text{ kJ/mol}$.

式(1)与(2)结合得



式(1)的 ΔG^0 为负值,且随温度升高其值更负,故温度升高,正反应趋势增大.由于在降温过程中,有式(3)生成的产物 $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$,该反应物为颗粒状^[2];为了防止反应(3)的发生,应尽量使 B_2O_3 与 Al_2O_3 [或 $\text{Al}(\text{OH})_3$] 反应完全,即按式(1)充分进行.由于温度很高,氧化硼在 1200°C 已为液态.

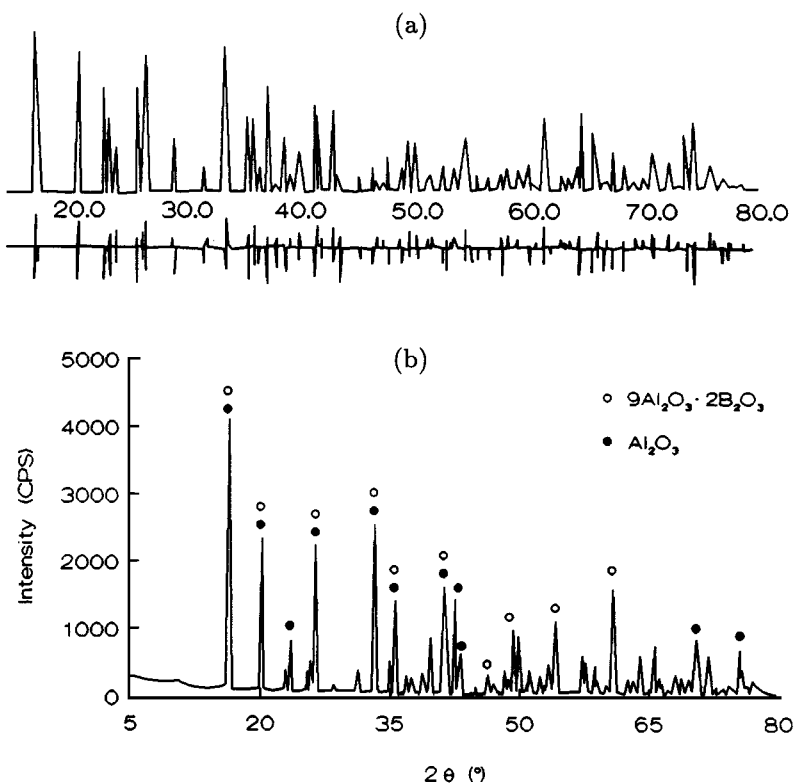


图1 硼酸铝晶须的 XRD 谱

Fig. 1 The X-ray diffraction patterns of the aluminum borate whisker

由上述可知,当系统处于平衡状态时,系统的吉布斯自由能最小.根据热力学第二定律,系统有缓慢过渡到平衡态的趋势.系统处于平衡态时,一旦成核,随着时间的推移,借助于熔剂 A 的作用,晶核逐渐长大.当熔剂 A 熔化成液相时,它可将液态 B_2O_3 运输到固态 Al_2O_3 周围.根据经典的成核理论,新相优先在成核促进剂的凹陷处成核,即凹陷效应.凹陷的半径越小,晶核的形成能越小,晶核也越稳定.根据 Weimarn 定律^[3],晶体在成核和生长这两个过程中存在着竞争,成核过程越快,在过饱和解除以前形成的晶核数目就越多,得到的晶须相应的也越多.

3 硼酸铝晶须的生长机理

目前,有关硼酸铝晶须生长机理国内外尚未见详细报道.根据图 2 及 XRD 检测结果,并且结合 Al_2O_3 - B_2O_3 相图,认为硼酸铝晶须的生长机理如下:

硼酸铝晶须是通过 L - S 成核并生长,称之为 L - S 机理.L 代表液态 B_2O_3 , S 代表固态 Al_2O_3 微粒.晶须作为单晶生长的特殊情况,也存在成核和生长两个过程,晶须生长要求一个作为螺旋位错的基质,即固态 Al_2O_3 ,同时,还有传质过程中的原料供给过程,即熔剂 A 作为传质载体,不断将反应物 B_2O_3 输送到基质处.当温度达到 400°C 左右,粉末(或玻璃态粉末) B_2O_3 开始熔化,温度达到 750°C 左右,熔剂 A 熔化成液态;温度达到 $1\ 200^\circ\text{C}$ 左右,反应(1)开始发生,有固态 $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ 生成,形成了晶核;同时,反应产物中还有一个液相和过量的 Al_2O_3 颗粒,随着恒温时间的延长,熔剂 A 作为载体不断运输液态的 B_2O_3 ,以供给晶核长大.

根据价键理论,化学反应的发生是旧键的破坏和新键的形成.破坏旧键需要克服反应物分子中原子之间的引力,形成新键需要原子靠近到一定距离,要克服原子间的斥力,两者都要求反应的分子有较高的能量.一般来说,分子互相碰撞时,由于能量不够高,不能克服原子间的引力和斥力,只有少数能量特别高的活化分子碰撞后才可能发生反应.活化能的高低直接影响反应速度的大小;而且,在反应中,并不是所有的活化分子经过碰撞后都发生反应,只有发生有效碰撞的活化分子才能发生反应.分子之间发生有效碰撞必须满足两个条件:一是碰撞的能量足够高;二是碰撞发生在能够引起反应的特定位置上.并不是每个分子的碰撞都能满足这两个条件,所以整个反应必须在一定温度下,需要一定的时间才能完成,实验结果充分说明了这一点.

恒温结束后开始降温,随着温度的降低,溶液过饱和,从而继续析出晶核,这时如果降温太快会出现再结晶现象.当温度降至 $1\ 050^\circ\text{C}$ 时,有部分 $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3(\text{s})$ 在 $\text{B}_2\text{O}_3(\text{l})$ 的作用下生成 $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3(\text{s})$,最后产物是 $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ 和粒状 $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ 共存.为减少 $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ 颗粒^[2],在接近 $1\ 050^\circ\text{C}$ 时应加快降温速度.

4 晶须生长模型

众多研究表明^[3-4],晶须的形成是因为晶核内含有轴向的螺旋位错,它决定了晶须快速生长的方向.为了使晶须生长,晶须的侧面应是低能面,吸附在低能面上的原子其结合能低而解析率高,生长得非常慢,为此侧面上的过饱和度必须足够低,以防止可能引起径向生长的二维成核.吸附原子迁移到台阶或扭折的位置上就会结合得比较牢固.晶须在生长过程中,表面上吸附的原子往往通过表面扩散向结晶的尖端迁移,给晶须尖端(或基面)上露头的螺旋位错供料.对于半径为 r 的晶须,其生长速率为 x/r (x 为晶须表面到能被吸附的原子的距离)乘以原子直接碰撞在晶须尖端上的速率,这个系数可以高达 $1\ 000$ ^[5].在低的过饱和度下, x 距离以内被吸附

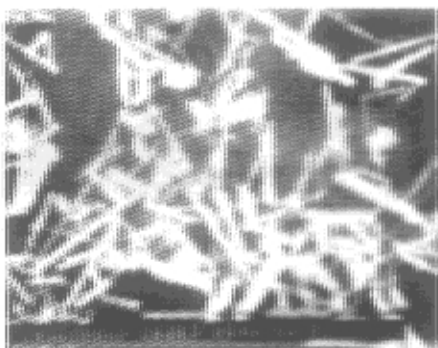


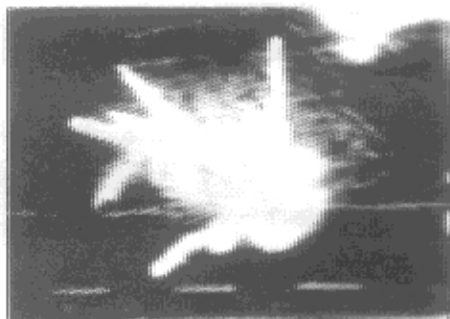
图 2 硼酸铝晶须的 SEM 图

Fig. 2 SEM morphology of the aluminum borate whisker

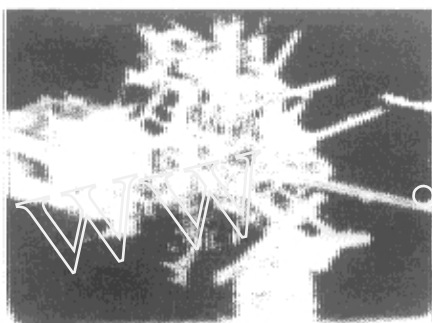
的原子在尖端上生长, 因而抑制了二维成核. 如果过饱和度远高于晶须生长所需, 就会产生基面生长的片晶, 并与晶体的对称性一致. 因此, 在过高的过饱和度下得不到晶须.



(a) The formation of reaction micro - region



(b) Formation of aluminum borate crystal nucleus



(c) The growth of crystal nucleus



(d) Formation of whole aluminum borate whisker

图 3 硼酸铝结晶质生长的过程

Fig. 3 Formation and growth of aluminium borate whisker

硼酸铝晶核在较低的过饱和度下生成晶须. 在晶须的生长过程中, 其过饱和度可以通过反应温度和降温速率控制. 实验中利用 DW - 702 温控仪进行控制. 硼酸铝晶须生长过程可以分为以下 4 个阶段: (a) 反应微区的形成; (b) 硼酸铝晶核的形成; (c) 晶核的长大; (d) 整根晶须的形成. 这 4 个阶段见图 3(a) ~ 3(d). 从结构化学角度看, Al_2O_3 的结构为三角形, Al_2O_3 的结构为密排六方, 周围 6 个侧面的表面能低, 不易结合 Al_2O_3 分子; 而上下两侧面的表面能高, 易结合 B_2O_3 分子, 这样便可以解释为什么硼酸铝晶须的生长为轴向生长, 即按 c 轴生长. 实际上, 周围六个侧面在有些情况下也能结合 B_2O_3 分子, 使晶须变粗.

5 结 论

(1) 利用高温熔剂法合成了性能良好的硼酸铝晶须, 在显微镜下观察晶须形貌, 确认硼酸铝晶须的生长机理为 L - S 生长机理.

(2) 结合实验结果和结构化学知识初步探讨了晶须的生长模型为: (a) 反应微区的形成; (b) 硼酸铝晶核的形成; (c) 晶核的长大; (d) 整根晶须的形成.

参 考 文 献

- 1 Hu Jin, Fei Weidong, Li Cao et al. Interfacial Reaction in Alumina Borate Whisker Reinforced Aluminum Composite. Sci. lett., 1994, 13(24): 1797 - 1799
- 2 顾学民等. 无机化学丛书(第二册). 北京:科学出版社, 1990. 436
- 3 Pamplin B. R. 著. 刘如水等译. 晶体生长. 北京:中国建筑工业出版社, 1981. 96 - 98
- 4 闵乃本. 晶体生长的物理基础. 上海:上海科学出版社, 1982. 131 - 132
- 5 苏勉曾. 固体化学导论. 北京:科学出版社, 1988. 125

GROWTH MECHANISM OF ALUMINUM BORATE WHISKER

ZHAO Mingshu ZHAI Yuchun

(Northeast University, Shenyang 110006, China)

ABSTRACT The growth mechanism and thermodynamics during synthesis with the high temperature flux method is examined by XRD and SEM. It is supposed that the whisker growing can be modeled with a 4 - step mechanism.

KEY WORDS Aluminum borate whisker, Growth mechanism

化工冶金研究所学位论文简介 ·

立管 - 翼阀系统稳定流动的影响因素的研究

应力分析表明,立管 - 翼阀系统内的移动床流动是不稳定的,而流化流动则可以是稳定的。

在内径 57 mm、高 3420 mm、三种翼阀结构的立管 - 翼阀系统中,以 Y-15 型 FCC 催化剂、平衡催化剂和 PVC 颗粒为实验物料,在负压差 0 ~ 1 000 mmH₂O 条件下,进行了稳定性流动实验,重点考察操作条件、翼阀结构、松动气量、窜气量等因素的影响。

根据阀板力平衡分析及实验结果,可用下式计算料封高度:

$$\frac{h}{D} = a_1 \frac{M_F(s + A \sin \beta)}{DAS\rho_{sb}} + a_2 \frac{P_2 - P_1}{Dg\rho_{sb}} - a_3 \frac{AW_s^2 \sin(\alpha - \beta)}{DgS\rho_{sb}^2} + a_4 \frac{W_s^2}{Dg\rho_{sb}^2} - n$$

其中 a_1 , a_2 , a_3 , a_4 与 n 为经验常数,公式的最大偏差为 $\pm 20\%$ 。

从理论分析的计算结果,绘制出立管 - 翼阀系统表述颗粒流率与松动气量关系的操作特性图(分:板倾角的影响;翼阀弯角的影响;阀板质量的影响),指出了所设计装置的可稳定操作的范围。

(摘自化工冶金研究所 1998 年石爱军的硕士学位论文,导师:陈丙瑜,夏麟培)