

α 型氧化铝的微观结构对红外光谱图的影响

赵春芳 尹正勇^a 李波

(中国铝业股份有限公司郑州研究院 郑州市上街济源路 82 号院 450041)

^a(中国铝业股份有限公司矿山分公司 郑州市 450041)

摘 要 选取不同生产工艺的 α - Al_2O_3 样品, 用激光粒度仪测试粒度分布, 在扫描电镜下观察 α - Al_2O_3 的微观结构, 用 X-射线衍射仪测试 α - Al_2O_3 相含量, 在相同制样条件和测试条件下, 测试其红外光谱。结果表明: α - Al_2O_3 样品红外光谱图有差异。分析认为生产工艺(煅烧法和电熔法)是影响 α - Al_2O_3 谱图差别的主要原因, 其次为晶粒微观形貌和大小。

关键词 α - Al_2O_3 , 微观结构, 晶粒, 吸收峰, 红外光谱。

中图分类号: O 657. 33

文献标识码: A

文章编号: 1004-8138(2007)03-0341-04

1 前言

α - Al_2O_3 广泛适用于耐火材料、磨料、陶瓷和电子等领域。 α - Al_2O_3 的微观结构不同, 其用途不同, 价格也不同。 α - Al_2O_3 是通过煅烧法制取, 它是以工业氢氧化铝(或工业氧化铝或用溶胶法、热解氨钒法等方法生产的高纯氧化铝)为原料, 通过高温煅烧成为晶型稳定的 α 型氧化铝产品, 在煅烧过程中, 通过适当的温度、合适的添加剂(硼酸或氟化物等)和煅烧气氛等来控制 α - Al_2O_3 的晶粒大小和微观结构。电熔刚玉是把工业氧化铝放入电弧炉中加热到熔点(2050)以上, 全部熔融后再冷凝得到的 α 型氧化铝。它们的晶体结构与天然刚玉的结构相似, 通常把电熔法生产的 α 型氧化铝称为刚玉。电熔刚玉呈透明的块状, 硬度大。而煅烧的 α - Al_2O_3 呈粉末状, 与电熔刚玉相比, 单颗粒硬度较小。已发表的 α - Al_2O_3 的红外光谱图变化很大^[1-4], 怎样区分红外光谱中的变化是代表晶粒度的差异还是生产工艺的差异, 相关的文献较少。为了弄清 α - Al_2O_3 红外光谱图变化的原因, 本文选取不同形貌、不同生产工艺的样品, 分别进行 α - Al_2O_3 相含量, 扫描电镜和红外光谱的测试, 以探讨 α - Al_2O_3 红外光谱图变化较大的原因。

由于被吸收的特征频率取决于组成分子的原子量、键力及分子中原子排布的几何特点, 亦即取决于物质的化学成分和内部结构, 因此每一种物质都有自身特征的红外吸收光谱。研究其谱带位置、数目、带宽及强度, 就可以快速定性该物质。根据谱线峰值的细微变化, 还可以作组成成分的确, 有序度的计算等^[5]。

因此, 也可以用红外光谱图对 α - Al_2O_3 进行表征。

联系人, 电话: (0371) 68918692; E-mail: zyy_zcf@riim.com.cn

作者简介: 赵春芳(1965—), 女, 陕西省泾阳县人, 高级工程师, 主要从事铝工业原材料, 中间物料及成品的物理性能分析检测。

收稿日期: 2007-01-17; 接受日期: 2007-02-07

2 实验

2.1 仪器设备及样品

JSM-6360LV 型扫描电子显微镜(SEM)(日本电子公司),分辨率 3nm;

Hebs/BF 型激光粒度仪(德国 Sympatec 公司)干、湿两用粒度仪;

Tensor 27 型 Fourier 变换红外光谱仪(德国 Bruker 公司);

X-射线衍射仪(英国 PANalytical 公司),电流 40mA 电压 45kV。

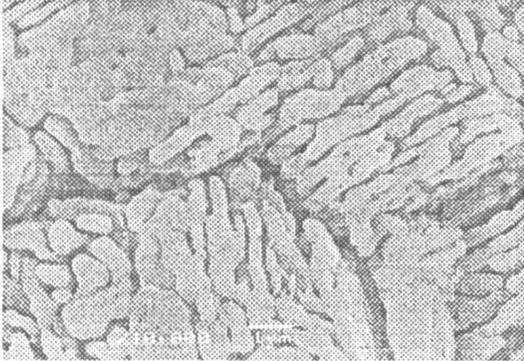
样品:A、B、C、D 4 个样品,在 160 条件下烘干 2h 待用。

2.2 实验方法

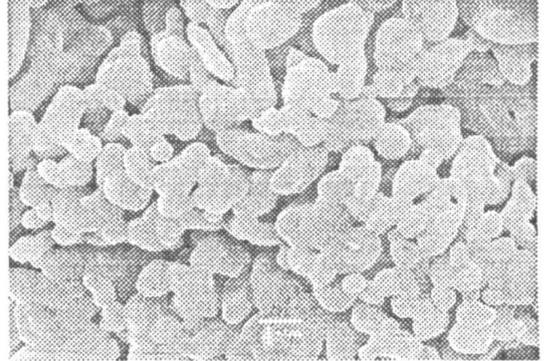
对 A、B、C、D 4 个样品进行 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相含量、粒度分布及 SEM 观察。然后分别取少量 A、B、C、D 样品与溴化钾按 1:200 的比例混合均匀研磨至粒径小于 $2\mu\text{m}$,取一定量放入模具,逐渐加压,在 12 吨压力下,保持 2min,缓慢降压^[5]。压成直径 13mm,厚 0.5mm 的锭片。在分辨率 4cm^{-1} ,扫描次数 32 次,扫描范围 $400\text{--}4000\text{cm}^{-1}$ 条件下,测试其红外图谱。

3 结果和讨论

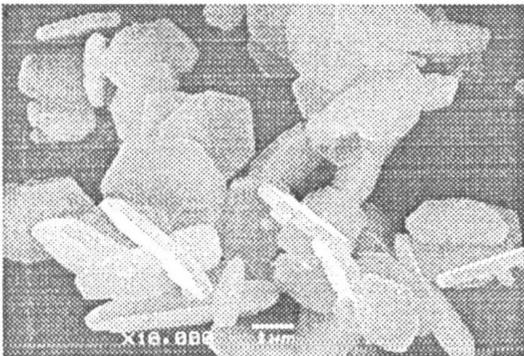
A、B、C、D 4 个样品,其中 A、B 是煅烧工业氢氧化铝(或工业氧化铝)生产的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$,煅烧温度 1450 左右。C 是煅烧热解氨钒法生产的高纯、超细氧化铝得到的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$,煅烧温度 1900 左右。D 为电熔法生产,温度在 2050 以上,经人工破碎的电熔刚玉。按 YS/T 89-1995 煅烧 α -氧化铝附录 A- $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的测定方法测试 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相含量,A 96.5%;B 97.3%;C 97.1%;D 98.6%。激光粒度仪测试 A 样品中位径 $61.96\mu\text{m}$ 、B 样品中位径 $65.10\mu\text{m}$ 、C 样品中位径 $3.13\mu\text{m}$ 、D 样品的粒度



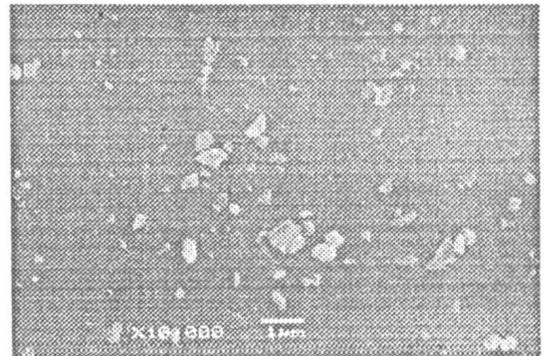
照片A($\times 10000$)



照片B($\times 10000$)



照片C($\times 10000$)



照片D($\times 10000$)

与破碎程度有关。扫描电镜观察样品A 单晶粒呈连续蠕虫状烧结在一起(照片A), 晶粒长径 1—4 μm , 短径 0.5 μm 左右。B 样品单晶粒呈等轴粒状(照片B), 晶粒边缘和表面光滑, 晶粒大小在 0.5—1.5 μm 之间。C 样品为六方片状单晶粒(照片C), 片厚 0.3—0.5 μm , 片直径在 3 μm 左右。D 样品是熔融后再结晶, 其高倍二次电子像上看不到任何纹理和孔隙(照片D), 表面的细粒为破碎时吸附所致。

图 1、2、3、4 为 4 个样品的红外光谱图。从谱图上看到: 样品的红外光谱图有一定差别。4 个 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 样品在 4000—1200 cm^{-1} 波数范围均没有吸收峰出现, 有时在谱图中可以看到水的伸缩振动和弯曲振动吸收峰, 这是由于样品没有完全烘干或测试环境湿度大造成。实验测得 4 个 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 样品的特征吸收峰频率见表 1, 与文献[1]报道的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 在 400—1000 cm^{-1} 波数范围内有一宽吸收带有出入, 与文献[2]中报道的吸收峰 645、751、635、583、569、578、400、442、451、432、418 cm^{-1} 也有差异。煅烧法生产的 A、B 样品, 有 4 个吸收峰, 尽管微观结构有差别, 但它们的红外光谱图, 无论从谱图的形状、谱带的数目、频率、带形和强度上均相同, 可能是由于煅烧温度相同, 煅烧原料均采用工业氧化铝(或氢氧化铝), 得到的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粒度较粗, 仅仅是由于添加剂不同, 使晶粒微观形貌不同, 但对实验样品进行磨细至小于 2 μm 后, A、B 样品晶粒形貌基本一致, 因此 A、B 样品谱图基本完全

表 1 不同晶粒形貌 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的振动吸收 (n=3)

样品编号	吸收频率(cm^{-1})				
A	640	599	494	454	
B	641	606	493	457	
C	823	638	595	506	455
D	1088	798	643	606	457

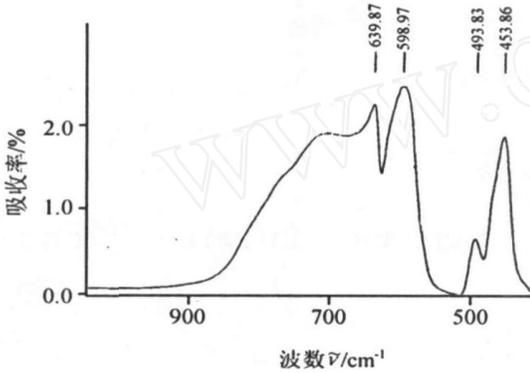


图 1 样品A 红外光谱图

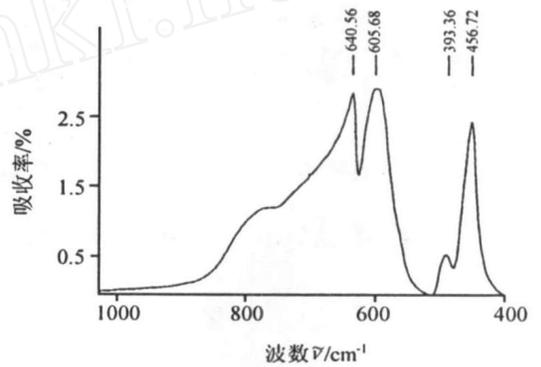


图 2 样品B 红外光谱图

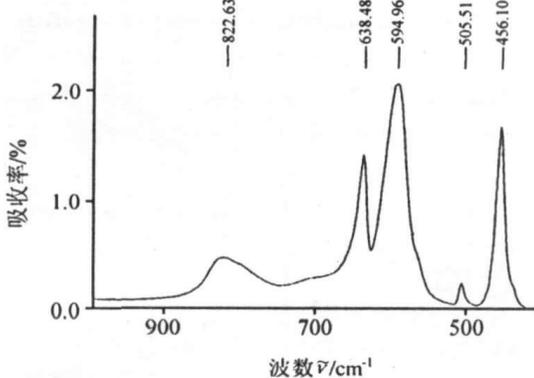


图 3 样品C 红外光谱图

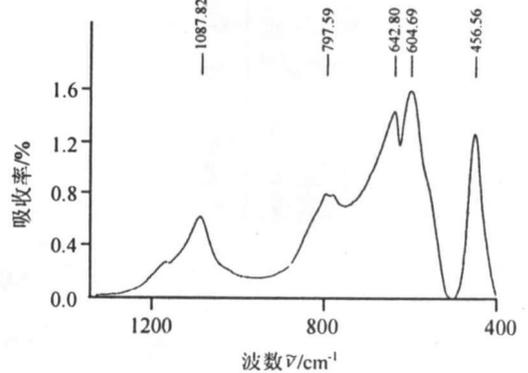


图 4 样品D 红外光谱图

相同。六方片状的 C 样品有 5 个吸收峰, 在 823 cm^{-1} 有一吸收峰, 其他 4 个吸收峰频率与 A、B 样品

相比,差值最大是 13cm^{-1} , 最小为 2cm^{-1} , 谱带锐而清晰且对称性比 A 、 B 样品好。 D 样品的红外光谱图与 A 、 B 、 C 样品在谱图的带形、数目、频率上均有差别。 A 、 B 样品有 4 个红外吸收峰, D 样品尽管与 C 样品一样有 5 个红外吸收峰,但它们谱图的形状、谱带的频率有较大差别。 C 样品与同是煅烧法生产的 A 、 B 样品相比,出现 823cm^{-1} 吸收峰。电熔法与煅烧法样品相比,电熔刚玉有两个吸收峰 1088cm^{-1} 、 798cm^{-1} ,煅烧法样品没有,而煅烧法样品 493cm^{-1} 吸收峰,电熔刚玉没有。对同一样品,进行不同时间压片,测试结果是谱图形状、强度相同,仅频率稍有差异。

4 结论

由于煅烧温度和煅烧选用的原料及添加剂直接影响 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶粒的大小和形貌,而不同作者测试的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 生产工艺不同,晶粒的微观形貌不同,因此红外光谱图变化较大。从红外光谱图上吸收峰的对称性及谱带尖锐和清晰度,可以判断 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶粒的结晶度。影响 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 谱图变化的原因除制样方法、仪器光学系统及测试条件等以外,有以下几点:

- (1) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的生产工艺及微观结构对其红外光谱图有影响。
- (2) 生产工艺(煅烧法或电熔法)不仅影响谱图中谱带的数目、形状,也影响吸收峰的频率。
- (3) 相同生产工艺(这里指煅烧温度)的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 晶粒微观形貌对谱图影响较大,晶粒大小对谱图影响较小。

参考文献

- [1] 张长栓,赵峰,张继军等. 纳米尺寸氧化铝的红外光谱研究[J]. 化学学报, 1999, 57: 275—280
- [2] [英]V. C 法默. 矿物的红外光谱[M]. 北京: 科学出版社, 1982. 143—146
- [3] 王玄玉,潘功配,何艳兰. 压片法测试纳米氧化铝的红外消光性[J]. 光谱实验室, 2005, 22(3): 449—452
- [4] 彭文世,刘高魁. 矿物红外光谱图集[M]. 北京: 科学出版社, 1982. 39—40
- [5] 陈武,季寿元. 矿物学导论[M]. 北京: 地质出版社, 1985. 275—276
- [6] 王宗明,何欣翔,孙殿卿等. 实用红外光谱学[M]. 北京: 石油化学工业出版社, 1978. 275—295

Effect of Alpha Type Alumina Microstructure on Infrared Spectra

ZHAO Chun-Fang YN Zheng-Yong^a LI Bo

(Zhengzhou Research Institute of Chalco, Zhengzhou 450041, P. R. China)

^a(Mine Company of Chalo, Zhengzhou 450041, P. R. China)

Abstract Several kinds of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ samples produced by deferent technology were chosen. The particle-size distribution was measured by Laser particle-size instrument. The microstructure was observed by scanning electron microscopy. The $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ phase contents was analyzed by X-ray diffraction instrument. Under the same experimental conditions, the infrared spectra were measured. $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ sample infrared spectra are different mainly due to the production technology (calcined and the electricity melting methods), as well as microscopic crystal particle shape.

Key words $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, Microstructure, Crystal Particle, Absorption Peak, Infrared Spectrum.

本刊可上网查阅

由于本刊在 2001—2009 年被《中国核心期刊(遴选)数据库》收录,全文上网,因此,读者、作者均可直接上网查阅。网址:

<http://www.periodicals.net.cn>

<http://www.wanfangdata.com.cn>

<http://gpsys.periodicals.net.cn>

<http://gpss.chinajournal.net.cn>