硼酸铝晶须合成物料的热分析*

陈若愚[1,2]　汪海东[1]　夏树屏[1]　高世扬[1,2]
(中国科学院青海盐湖研究所 西宁 810008)[1]
(兰州大学化学系，兰州 730000)[2]

摘要　本文研究了硼酸铝合成原料脱水明矾，硼酸，硫酸钾以及三种原料按合成最佳配比而制成混料的 DTA，并利用 XRD 对不同温度的固溶块进行鉴定，结果有助于对硼酸铝晶须合成机理的解释。

关键词　硼酸铝　热分析

近年来研究较多的硼酸铝($9Al_2O_2 \cdot 2B_2O_3$)能在特定条件下使晶体定向生长而形成微米级晶须。晶体结构表明，晶体中 Al^{3+} 氧化物中离子键成分少，共价健成分多，具有熔点高，耐腐蚀，绝热和电绝缘等性能。硼酸铝晶须可以改善陶瓷的性能形成新型陶瓷材料[1,2]，可作为高温液态合金过滤器，滑动部件，耐火涂层等，已成为新型无机增强材料的研究热点之一。

制备硼酸铝晶须有多种方法，常用高温溶融法。我们选用脱水明矾和硼酸反应，硫酸钾作为助溶剂，在 1150℃的熔盐中生长形成硼酸铝晶须。利用热分析和 X—ray 衍射对硼酸铝晶须合成物料中的脱水明矾、硼酸、硫酸钾和一定配比的混合物的热分析进行研究，结果有助于硼酸晶须合成机理的解释。

实　验

1. 原料

分析纯 $AlK(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ 在 350℃下焙烧 4 小时形成脱水明矾，经研磨过 120 目筛，分析纯 H_3BO_3 和 K_2SO_4 研磨过 80 目筛。

在已进行条件实验的基础上[3]，按 Al/B(摩尔比)＝4∶1，(Al＋B)/K_2SO_4(摩尔比)＝1∶0.5，用上述物料进行配料，研磨混匀。

2. 实验步骤

准确称取 10—30mg 试样，装入铂坩锅内，使用 SETARAM—TGDTA 92 (法国)热分析仪，用 Al_2O_3 作参照物，升温速率 10℃/min，N_2 气流速 60ml/min，同时记录 DTA，TG 和 DTG 曲线。

* 青海省科学技术委员会资助课题

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cn

取混料 15g 左右分别放置在铂坩锅内，在马弗炉中控制升温速率，在指定温度下恒温 4 小时，自然降温后，将熔块直接取出进行 X－ray 衍射(Rigaku D/MAX－2400)物相鉴定。

结果和讨论

1. H_2BO_3、无水明矾、K_2SO_4 和混合物的热分析结果

1.1 H_3BO_3 的热分析结果

H_3BO_3 热分析结果表明在热分析曲线上出现两个脱水阶段(图 1)，第一阶段脱水是从 96℃开始到 148℃结束，脱失 26.67%H_2O，约 1.8H_2O；第二阶段的脱水温度是 162－172℃，脱失 8.08H_2O，约 0.57H_2O。总的脱水反应方程为：

$$2H_3BO_3 \rightarrow B_2O_3 \cdot 0.63H_2O + 2.37H_2O$$

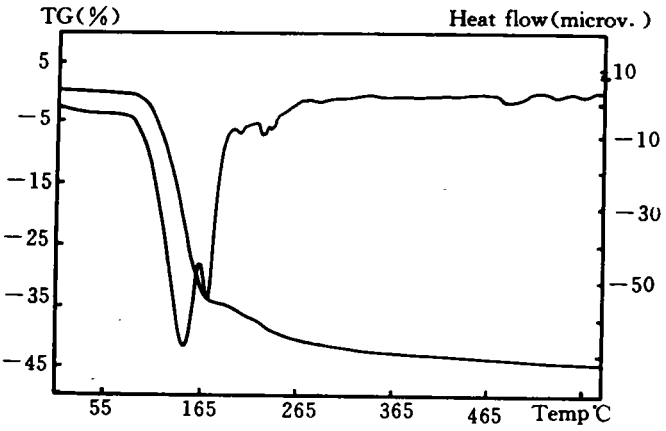

图 1. 硼酸的热分析图谱

这时脱水产物是约含半分子水的粘稠液体。继续升温，$B_2O_3 \cdot 0.63H_2O$ 非常缓慢地脱水，到 375℃左右脱失全部的水而形成无定形 B_2O_3，更高温度条件下的缓慢失重则是由于 B_2O_3 挥发所引起。应该指出的是 H_3BO_3 在加热到 100℃以上，就一直处于液态或半液态的粘稠状态。

1.2 硫酸钾的热分析结果

在硫酸钾的 DTA 曲线上出现两个明显吸热峰(图 2)，第一个峰在 594℃，这是硫酸钾发生构型转化(从 α 相转变到 β 相)引起，第二个峰(1083℃)则是硫酸钾的熔点。

1.3 无水明矾的分解

热分析结果(图 3)表明，从 700℃开始至 836.5℃结束的吸热峰是由于无水明矾发生下列分解的结果：

$$K_2SO_4 + Al_2(SO_4)_3 \rightarrow Al_2O_3 + 3SO_3 + K_2SO_4$$

在 836℃至 1074℃之间的多个小吸热峰可能包括：(1)随温度升高 $Al_2(SO_4)_3$ 进一步分解(有缓慢失重)。(2)分解出的硫酸钾的晶型转变；(3)1074℃所示的吸热峰应是硫酸钾的熔点。

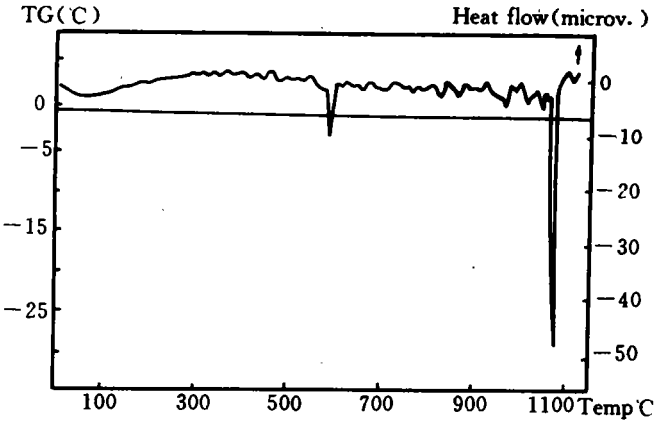

图 2. 硫酸钾的热分析图谱

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cn

1.4　混合物料的热分析结果

混合物料中包含三种物质，中间形成的物相比较复杂，因而吸热峰较多。从图(4)可以看出热反应主要出现在三个温度区间，在300℃以下的三个吸热峰伴随着少量的失重显然是由于硼酸脱水所造成的；在300－750℃之间出现的3个吸热峰对应于混料中硫酸钾的晶型转变(592℃)；在629.6℃处的大吸热峰可能是$KAl(SO_4)_2$与混料中硫酸钾反应生成$K_3Al(SO_4)_3$的反应吸热峰(见后)，此时，在热重曲线上并未观察到任何明显的失重现象；随后出现在675.8℃的大吸热峰则是$K_3Al(SO_4)_3$中$Al_2(SO_4)_3$的热分解峰，此时，从热重曲线上观察到明显的失重，混料中的$K_3Al(SO_4)_3$物相的分解速率并不很快，因而在713℃至1064℃之间并未出现大的吸热峰。中间小的吸热峰则可能是：

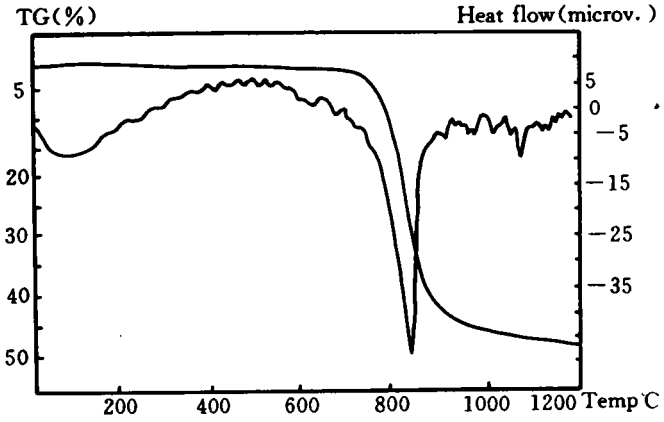

图3. 无水明矾的热分析图谱

(1)$K_3Al(SO_4)_3$进一步热分解所引起的小的吸热峰。

(2)复盐热解形成硫酸钾的小的吸热峰。

(3)生成$9Al_2O_3 \cdot 2B_2O_3$产生的微小吸热峰。

(4)1064℃的吸热峰则是硫酸钾的熔点。

2. **混料在各温度下烧结的结果**

各温度下混料烧结4小时所得熔块的物相分析结果列于表1。

表1　在不同温度下熔块的物相分析

烧结温度	存在物相
650℃	$KAl(SO_4)_3$, $K_3Al(SO_4)_3$, K_2SO_4
720℃	$K_3Al(SO_4)_3$, K_2SO_4
800℃	$K_3Al(SO_4)_3$, K_2SO_4
850℃	$K_3Al(SO_4)_3$, K_2SO_4, $9Al_2O_3 \cdot 2B_2O_3$
950℃	$K_3Al(SO_4)_3$, K_2SO_4, $9Al_2O_3 \cdot 2B_2O_3$
1000℃	K_2SO_4, $9Al_2O_3 \cdot 2B_2O_3$
1150℃	K_2SO_4, $9Al_2O_3 \cdot 2B_2O_3$

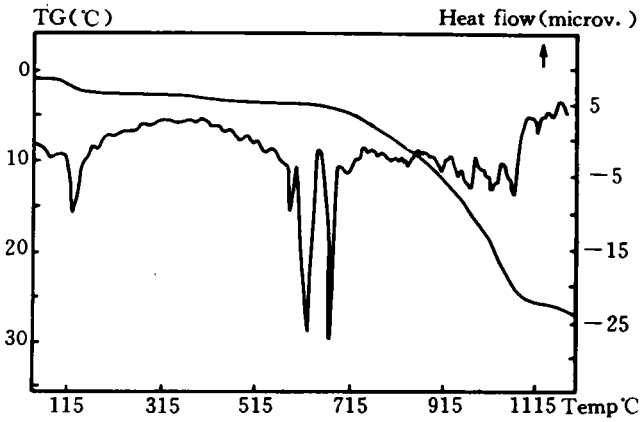

图4. 混合物料的热分析图谱

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cn

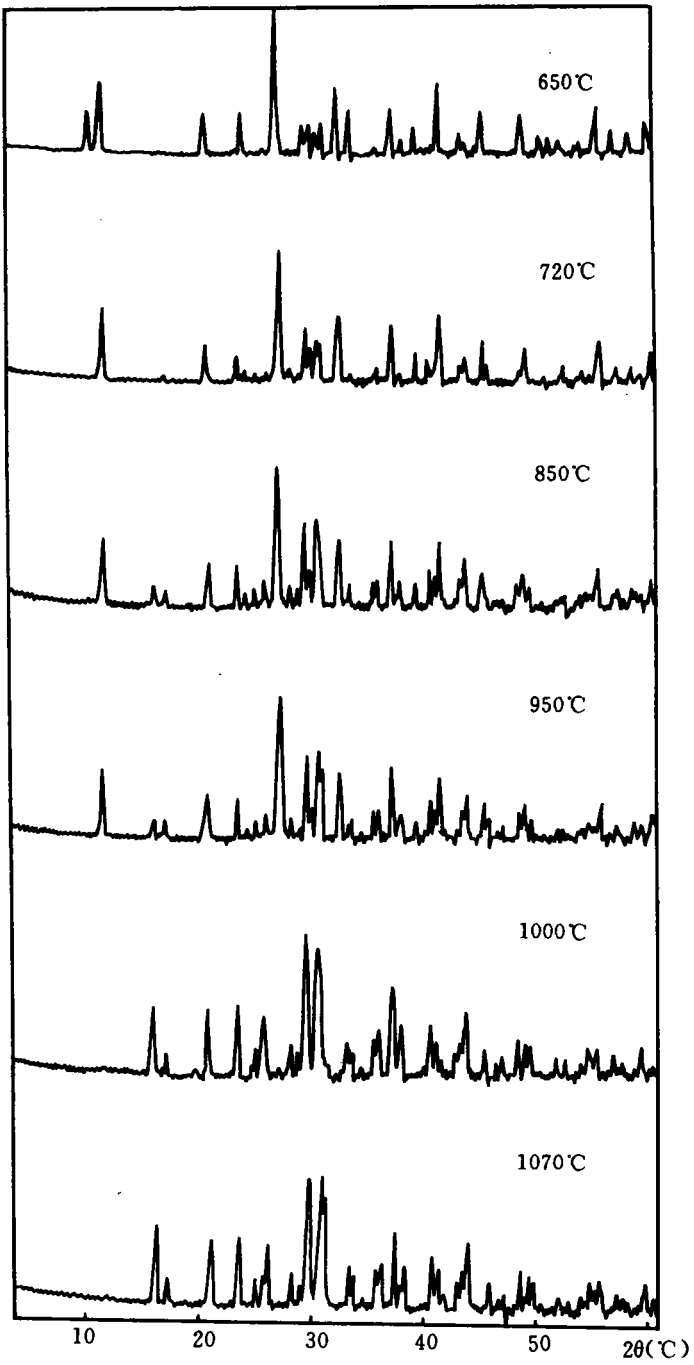

图 5. 不同温度熔块的 x—ray 衍射图谱

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cn

参 考 文 献

〔1〕Siba P. Ray J. Am. Ceram Soc. 1992,75(9),2605－2609

〔2〕K. tamuera,SAkana,T. kitamura J. Mater,Sci Letters 1991,10,1076－ 1077.

〔3〕高世扬,夏树屏等,牙体牙髓牙周病学杂志,1997,7(1),42－44.

〔4〕Cielisse P. J Forster W. R Nature(london),1962,195(836),70.

Thermal Analysis of Materials of Aluminium Borate Whisker

Chen Ruoyu[1,2] Wang Haidong[1] Xia Shuping[1] Gao Shiyang[1,2]

(1. *Qinghai Institute of Salt Lakes, Academia Sinica, Xining* 810008)

(2. *Department of Chemistry, Lanzhuo University, Lanzhuo* 730000)

Abstract

The present work is refered to the thermal analysis of the materials which can be used to produce aluminium borate whisker. The results are helpful to the explanation of synthetic mechanism of aluminium borate whisker.

Keywords Thermal analysis, Aluminium Borate.

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.c