

镁基六铝酸镧粉体的制备及高温原位 XRD 研究

吴红丹^{1,2}, 张锦化³, 雷新荣², 周志辉¹

(1. 武汉科技大学 冶金矿产资源高效利用与造块湖北省重点实验室, 湖北 武汉 430081)

(2. 中国地质大学(武汉) 纳米矿物材料及应用教育部工程研究中心, 湖北 武汉 430074)

(3. 武汉科技大学 省部共建耐火材料与冶金国家重点实验室, 湖北 武汉 430081)

摘要: 采用反向化学共沉淀-高温煅烧法制备了镁基六铝酸镧 (LaMgAl₁₁O₁₉) 粉体。利用 X 射线衍射、场发射扫描电子显微镜、高温原位 X 射线衍射及 Rietveld 晶体结构精修法对粉体的物相组成、显微形貌、晶体结构及晶格热膨胀行为进行了研究。结果表明, 反向化学共沉淀制备的氢氧化物前驱体经 1600 °C 热处理后完全转变为磁铅石结构的 LaMgAl₁₁O₁₉, 呈规则六方板片状, 晶面光滑平整。采用高温原位 XRD 技术及 Rietveld 晶体结构精修系统研究了镁基六铝酸镧材料的晶格热膨胀行为。随着温度的升高, 镁基六铝酸镧 (LaMgAl₁₁O₁₉) 晶格热膨胀表现出各向异性, 晶胞参数 *a* 和 *c* 随温度变化关系为: $a_T=5.5821+1.625\times 10^{-5}T+1.757\times 10^{-8}T^2+4.24\times 10^{-12}T^3$, $c_T=21.9189+1.1952\times 10^{-4}T+4.587\times 10^{-8}T^2+5.463\times 10^{-11}T^3$ 。室温~1300 °C, //*a* 平均热膨胀系数为 8.42×10^{-6} °C⁻¹, //*c* 平均热膨胀系数为 12.54×10^{-6} °C⁻¹。La-O 键键长(或键能)的各向异性是 LaMgAl₁₁O₁₉ 晶格热膨胀各向异性的主要原因。

关键词: 镁基六铝酸镧; 反向化学共沉淀法; 高温原位 XRD; 晶格热膨胀

中图分类号: O614.33

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)S1-059-04

热障涂层具有高熔点、低热导率、能抗高温燃气冲刷, 可有效提高基底合金的使用温度, 广泛应用于燃气涡轮中^[1,2]。传统的热障涂层材料一般为 6%~8% Y₂O₃ 部分稳定的 ZrO₂, 基于 ZrO₂ 在 1100 °C 以上易致密化的缺陷, 寻找适合更高使用温度的涂层材料一直是热障涂层研究中一个重要方向^[3-8]。

磁铅石结构镁基六铝酸镧 (LaMgAl₁₁O₁₉) 是近几年发展起来的一种重要的耐高温材料, 物理性能呈现各向异性^[9,10]。在其结构中, La³⁺ 可有效抑制氧离子的扩散, 具有良好的热稳定性。尤其是当温度大于 1100 °C, 具有比 YSZ 更低的热导率和更好的抗烧蚀性能。因此, 镁基六铝酸镧是一种极具应用前景的热障涂层材料。

化学共沉淀法具有低成本、高产率及高纯度等优点, 被广泛应用于纳米粉体的合成。由于 Al³⁺ 和 Mg²⁺ 化学共沉淀的 pH 值不同^[11], 为实现 Al³⁺、Mg²⁺ 及 La³⁺ 的均匀沉淀, 采用反向化学共沉淀法, 即将离子溶液反向加入氨水中, 从而使体系中的 Al³⁺ 和 Mg²⁺ 达到沉淀平衡。沉淀反应后, 对前驱体进行高温煅烧制备得到镁基六铝酸镧粉体, 并对其物相组成、显微结构、晶体结构及晶格热膨胀行为进行分析表征。

1 实验

按照摩尔比 La³⁺:Mg²⁺:Al³⁺ = 1:1:11 将 La(NO₃)₃、MgCl₂ 和 AlCl₃ 溶液混合均匀。后采用反向化学共沉淀法, 将混合液缓慢滴加至 1:1 氨水溶液中, 并保持体系 pH ≥ 12, 陈化 24 h 得到前驱体胶体。用去离子水和乙醇分别清洗 3 次、2 次后干燥制得前驱体。将前驱体分别置于 1200、1300、1400、1500、1600 °C 煅烧 3 h, 得到 LMA 粉体。

XRD 分析在荷兰帕纳科 X'Pert Pro X-射线粉晶衍射仪上进行。采用 Cu Kα 射线, 管电压 40 kV, 管电流 40 mA, 步长为 0.017 °。

采用 X 射线粉晶衍射仪配件高温装置 (奥地利 Anton Paar) 进行高温原位 XRD 测试。实验条件为: 升温速率 10 °C/min, 温度范围室温~1300 °C, 升至各设定温度停留保温 2 min, 然后测量, 扫描范围为 5°~100°。

采用日本日立 SU8010 场发射扫描电子显微镜观察粉末样品的显微形貌。

2 结果与讨论

收稿日期: 2017-07-18

基金项目: 纳米矿物材料及应用教育部工程研究中心开放基金 (NGM2016KF008)

作者简介: 吴红丹, 女, 1982 年生, 博士, 讲师, 武汉科技大学资源与环境工程学院, 湖北 武汉 430081, 电话: 027-68862892, E-mail: wu_dan725@163.com

2.1 镁基六铝酸镧粉体的制备

前驱体经不同温度煅烧后制得的样品的 X 射线衍射图谱见图 1。1200 °C 热处理后可观察到 LaMgAl₁₁O₁₉ 的特征衍射峰 (PDF 78-1845), 但同时存在 LaAlO₃ 的特征峰 (PDF 09-0072), 以及强度较低的刚玉相 Al₂O₃ 的特征衍射峰。随着温度升高, 样品中 LaMgAl₁₁O₁₉ 特征峰强度明显增加, LaAlO₃ 相的特征衍射峰强度逐渐下降。经 1600 °C 煅烧 3 h 制得的样品的 XRD 图谱中仅观察到磁铅石结构 LaMgAl₁₁O₁₉ 的特征衍射峰, 即已形成单相粉体。在煅烧过程中发生如下的反应:

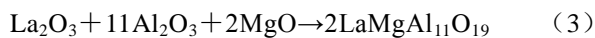
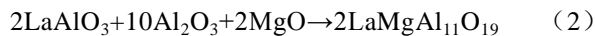
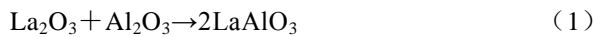


图 2 所示为前驱体在不同温度下热处理得到的粉体的 FSEM 照片。1200 °C 热处理后的样品, 部分呈现片状, 具有较大的径厚比, 片的表面较为粗糙。随着温度的升高, 结晶形态逐渐完整, 1300 °C 可以观察到清晰的六方片状晶粒形态, 片状晶粒增多且尺寸增大, 表面光滑度增加, 晶粒板片直径由 0.5 μm 增大到 2.5 μm 左右, 厚度可达 0.5 μm 左右, 晶粒发育程度逐渐提高。1500 °C 时, 片状颗粒表面平整光滑, 呈完整六边形。这种板片状结构随意排列堆叠在一起, 能够很好地平衡涂层微孔隙, 从而使喷涂涂层具有较低的热传导^[8]。1600 °C 时, 晶体表面光滑, 结晶形态完整。在个别晶粒的某些晶面上可观察到晶体生长条纹。

分析其生长机理, 认为 LaMgAl₁₁O₁₉ 具有板片状结构的结晶习性是由其晶体结构决定的。六方晶系的 LaMgAl₁₁O₁₉ 在生长过程中沿 (001) 晶面优先生长成片状晶体, 而在 c 轴方向生长受晶体结构本身特性限制, 生长速率较为缓慢。

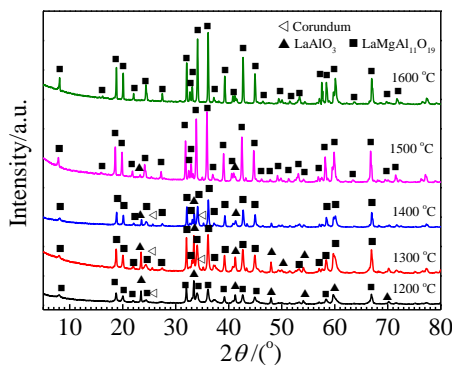


图 1 前驱体经不同温度煅烧后试样的 X 射线衍射图谱

Fig.1 XRD patterns of samples prepared at different temperatures

2.2 镁基六铝酸镧的高温原位 XRD 研究

根据实测高温原位 XRD 数据, 并参考 ICSD 63034 的晶体结构数据, 给定 LaMgAl₁₁O₁₉ 的初始晶体结构模型, 空间群: P6₃/mmc(194), a=0.5590 nm, c=2.1968 nm, Z=2, 采用 Rietveld 法精修了不同温度下 LaMgAl₁₁O₁₉ 的晶体结构。LaMgAl₁₁O₁₉ 粉体在 25 和 1300 °C 温度下结构精修结果如图 3 所示。从图中可以看出, 实测数据与拟合数据吻合度高, 差异小。

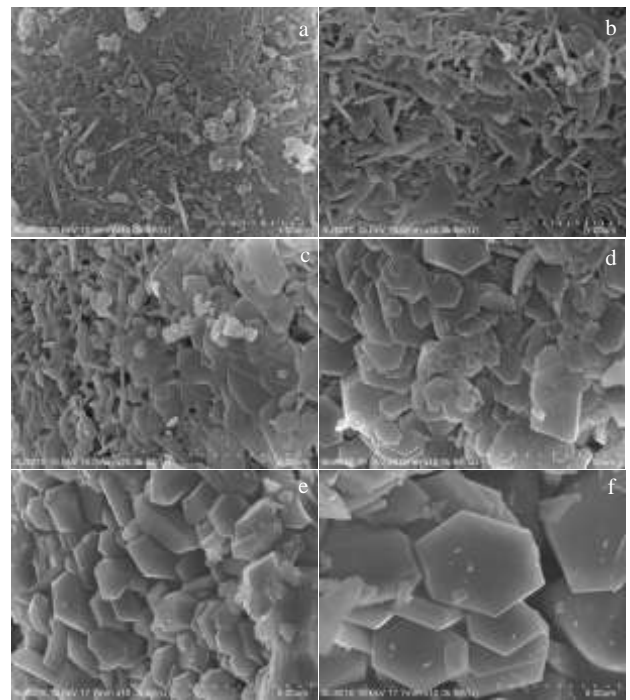


图 2 不同温度热处理后样品的 FSEM 照片

Fig.2 FSEM morphologies of samples prepared at different temperatures: (a) 1200 °C, (b) 1300 °C, (c) 1400 °C, (d) 1500 °C, and (e, f) 1600 °C

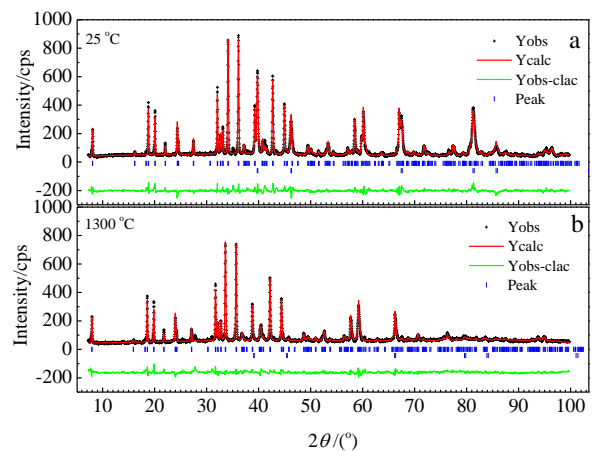


图 3 25 和 1300 °C 时 LaMgAl₁₁O₁₉ 结构 Rietveld 精修结果

Fig.3 Rietveld refinement of XRD patterns for LaMgAl₁₁O₁₉ powders at 25 °C (a) and 1300 °C (b)

图 4 所示为 LaMgAl₁₁O₁₉ 粉体的部分高温原位 X 射线衍射图谱。室温~1300 °C，随着温度的升高，衍射峰向低角度发生偏移，LaMgAl₁₁O₁₉ 样品均没有发生相变。由于温度升高，原子振动态的能量变高，引起原子间距的增加，材料在受热时会发生膨胀，晶格常数会发生改变。采用 Rietveld 法得到不同温度下 LaMgAl₁₁O₁₉ 的晶格常数列于表 1。

晶格常数 *a* 和 *c* 随温度变化曲线如图 5 所示。随着温度的增加，镁基六铝酸镧的晶格常数 *a* 和 *c* 均随着温度的增加而逐渐增大，但沿 *a* 轴和 *c* 轴方向的热膨胀行为表现出各向异性。晶格常数 *a*、*c* 与温度均表现出非线性关系，采用多项式拟合，得到：

$$a_T = 5.5821 + 1.625 \times 10^{-5}T + 1.757 \times 10^{-8}T^2 + 4.24 \times 10^{-12}T^3 \quad (4)$$

$$c_T = 21.9189 + 1.1952 \times 10^{-4}T + 4.587 \times 10^{-8}T^2 + 5.463 \times 10^{-11}T^3 \quad (5)$$

LaMgAl₁₁O₁₉ 属于六方晶系，其晶格平均热膨胀系数可采用公式 (6) 来计算。

$$TECs_{average} = \frac{\sqrt[3]{V_T - V_0}}{\Delta T} \quad (6)$$

其中 *V*₀ 是起始温度的体积，*V*_{*T*} 是温度为 *T* 时的体积。

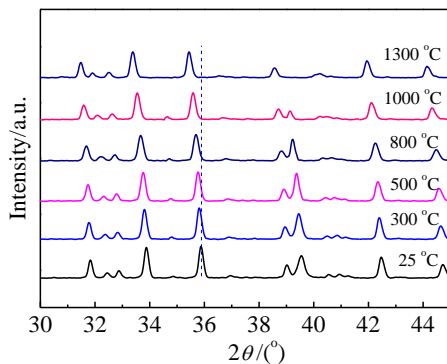


图 4 LaMgAl₁₁O₁₉ 粉体在不同温度下的高温原位 XRD 图谱
Fig.4 In-situ XRD patterns of LaMgAl₁₁O₁₉ at different temperatures

各温度点的晶格热膨胀系数及平均热膨胀系数如图 6 所示。晶胞沿 *a* 轴和 *c* 轴方向均表现为正常的热膨胀，热膨胀系数随着温度升高逐渐增大。沿 *a* 轴方向热膨胀系数从 4.80×10⁻⁶ °C⁻¹ 升高到 8.42×10⁻⁶ °C⁻¹，沿 *c* 轴方向从低温阶段的 7.79×10⁻⁶ °C⁻¹ 升高到 12.54×10⁻⁶ °C⁻¹。平均热膨胀系数从 5.80×10⁻⁶ °C⁻¹ 升高到 9.79×10⁻⁶ °C⁻¹。LaMgAl₁₁O₁₉ 在室温~800 °C 范围内的晶格热膨胀系数沿 *a*、*c* 轴方向均较小，即在室温~800 °C 表现为低热膨胀性。

在镁基六铝酸镧晶体结构中，[LaO₁₂]配位多面体中的 La-O 键键长沿不同方向存在明显差异，//(001)晶面方向内的 La-O 键的键长较短，键能较大，对质点的束缚力也较强，而其它方向的 La-O 键键长较大、键能较小，从而对质点的热振运动的束缚力也相对减弱很多。键能较低的 La-O 键随着温度的升高表现出更大的热膨胀，而键能较高的 La-O 键的热膨胀也较小，导致晶格沿 *a*、*c* 轴方向表现出不同的热膨胀行为。由此可见 La-O 键的键长（或键能）的各向异性，是 LaMgAl₁₁O₁₉ 各向异性热膨胀行为的主要原因。

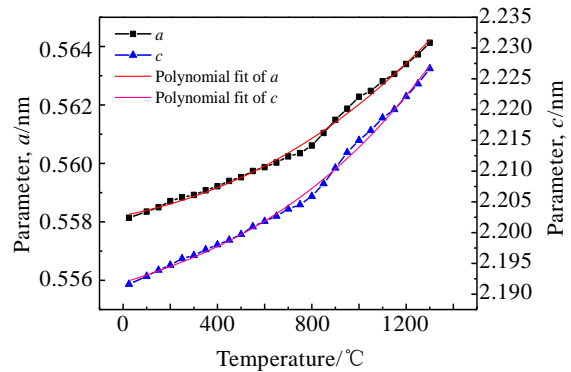


图 5 晶格常数随温度的变化关系曲线
Fig.5 Relationships between lattice parameters and temperature

表 1 不同温度下的 LaMgAl₁₁O₁₉ 的晶格常数

Table1 Lattice parameters of LaMgAl₁₁O₁₉ at different temperatures

<i>T</i> /°C	<i>a</i> /nm	<i>c</i> /nm	<i>T</i> /°C	<i>a</i> /nm	<i>c</i> /nm
25	0.55814(2)	2.19163(9)	700	0.56024(2)	2.20385(11)
100	0.55835(2)	2.19291(9)	750	0.56035(2)	2.20456(12)
150	0.55850(2)	2.19392(10)	800	0.56061(2)	2.20592(12)
200	0.55871(2)	2.19472(9)	850	0.56104(2)	2.20797(12)
250	0.55884(2)	2.19579(10)	900	0.56149(2)	2.21052(12)
300	0.55892(2)	2.19631(10)	950	0.56187(2)	2.21304(12)
350	0.55908(2)	2.19723(10)	1000	0.56228(2)	2.21502(12)
400	0.55922(2)	2.19804(10)	1050	0.56248(2)	2.21661(13)
450	0.55940(2)	2.19881(10)	1100	0.56281(2)	2.21865(13)
500	0.55953(2)	2.19972(10)	1150	0.56306(2)	2.22002(13)
550	0.55974(2)	2.20097(11)	1200	0.56340(2)	2.22212(13)
600	0.55987(2)	2.20185(11)	1250	0.56373(2)	2.22420(13)
650	0.56003(2)	2.20269(11)	1300	0.56413(2)	2.22667(13)

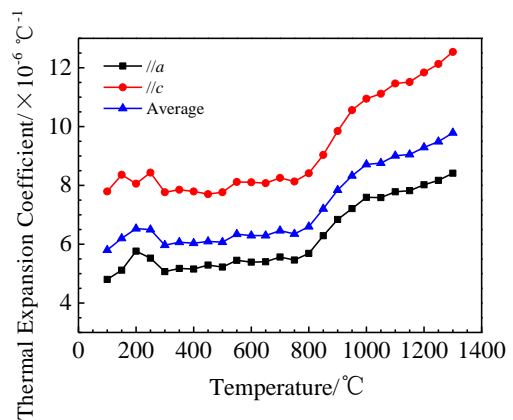


图 6 晶格热膨胀系数随温度的变化关系曲线
Fig.6 Relationships between lattice thermal expansion coefficient and temperature

3 结 论

1) 采用反向化学共沉淀法-高温煅烧法合成了磁铅石结构镁基六铝酸镧热障涂层粉体, 氢氧化物前驱体经 1600 °C 热处理后完全转变为磁铅石结构的 $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$, 呈规则六方板片状, 晶面光滑平整。

2) 采用高温原位 XRD 及 Rietveld 晶体结构精修系统研究了镁基六铝酸镧材料的晶格各向异性热膨胀行为。晶胞参数与温度存在如下关系:

$$a_T = 5.58214 + 1.625 \times 10^{-5}T + 1.757 \times 10^{-8}T^2 + 4.24 \times 10^{-12}T^3$$

$$c_T = 21.9189 + 1.1952 \times 10^{-4}T + 4.587 \times 10^{-8}T^2 + 5.463 \times 10^{-11}T^3$$

$\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ 晶格热膨胀表现出各向异性, 室温 ~1300 °C, //a 平均热膨胀系数为 $8.42 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, //c 平均热膨胀系数为 $12.54 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 。

参考文献 References

- [1] Cao Xueqiang(曹学强). *New Type and Structure of Thermal Barrier Coatings* (热障涂层新材料和新结构)[M]. Beijing: Science Press, 2015
- [2] Kang Yongxia(亢永霞), Bai Yu(白宇), Liu Kun(刘琨) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2017, 46(1): 282
- [3] Cao X, Vassen R, Stoeber D. *Journal of the European Ceramic Society*[J], 2004, 24(1): 1
- [4] Saini A K, Das D, Pathak M K. *Procedia Engineering*[J], 2012, 38(4): 3173
- [5] Gupta M, Curry N, Nylén P *et al.* *Surface & Coatings Technology*[J], 2013, 220(15): 20
- [6] Li Fei(李飞), Li Yanhuai(李雁淮), Xu Kewei(徐可为) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2014, 43(12): 3183
- [7] Cao X, Vassen R, Fischer W *et al.* *Advanced Materials*[J], 2003, 15(17): 1438
- [8] Qi Feng(齐峰), Fan Zishuan(樊自拴), Sun Dongbai(孙冬柏) *et al.* *Journal of Materials Engineering* (材料工程)[J], 2006, 7: 14
- [9] Haoran L *et al.* *Journal of the European Ceramic Society*[J], 2015, 35(4): 1297
- [10] Xie X, Guo H, Gong S *et al.* *Journal of the European Ceramic Society*[J], 2011, 31(9): 1677
- [11] Gao W, Li Z. *Hydrometallurgy*[J], 2012, 117-118: 36

Preparation of Lanthanum Magnesium Hexaaluminate Powder and Characterization by In-situ High Temperature X-ray Diffraction

Wu Hongdan^{1,2}, Zhang Jinhua³, Lei Xinrong², Zhou Zhihui¹

(1. Hubei Key Laboratory for Efficient Utilization and Agglomeration of Metallurgy Mineral Resources, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China)

(2. Engineering Research Center of Nano-Geo Materials of Ministry of Education, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China)

(3. The State Key Laboratory of Refractories and Metallurgy, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China)

Abstract: The lanthanum magnesium hexaaluminate ($\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$) powder was prepared via a reverse chemical coprecipitation and high-temperature calcination method. The phase composition, microstructure, crystal structure and anisotropic lattice thermal expansion were analyzed using X-ray diffractometer (XRD), field emission scanning electron microscope (FSEM), in-situ high temperature X-ray diffraction (HD-XRD) and Rietveld refinement, respectively. The results show that the precursors prepared by reverse chemical coprecipitation are finally transformed into $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ at a sintering temperature of 1600 °C, in which the hexagonal plane is regular and smooth. The anisotropic lattice thermal expansion of $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ was investigated by HD-XRD using the Rietveld refinement method. The influence of temperature-related parameter on cell parameters was analyzed, where $a_T = 5.58214 + 1.625 \times 10^{-5}T + 1.757 \times 10^{-8}T^2 + 4.24 \times 10^{-12}T^3$ and $c_T = 21.9189 + 1.1952 \times 10^{-4}T + 4.587 \times 10^{-8}T^2 + 5.463 \times 10^{-11}T^3$. Lattice thermal expansion of $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ presents anisotropic characteristics. The average coefficients of thermal expansion of LMA are obtained from ambient temperature to 1300 °C, where $\text{TECs}(\parallel a) = 8.42 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ and $\text{TECs}(\parallel c) = 12.54 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. The anisotropic lattice thermal expansion of $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ is mainly due to the anisotropic La-O bond distance (or bond energy).

Key words: lanthanum magnesium hexaaluminate; reverse chemical coprecipitation; lattice thermal expansion; anisotropy

Corresponding author: Wu Hongdan, Ph. D., Lecturer, School of Resource and Environmental Engineering, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, P. R. China, Tel: 0086-27-68862892, E-mail: wu_dan725@163.com