

文章编号: 0258-7025(2007)Supplement-0121-04

$\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$ 的激光烧结合成及特性

王少辉, 袁 斌, 晁明举, 吴天安, 梁二军

(郑州大学物理工程学院 材料物理教育部重点实验室, 河南 郑州 450001)

摘要 采用激光烧结技术快速成功地将比例适当的 Al_2O_3 和 WO_3 粉末合成了形貌良好且致密的 $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$ 材料, 并对该材料采用多种分析手段进行了分析。拉曼光谱分析说明在合适工艺参数下激光烧结可避免原料挥发, 使原料完全参与反应。X 射线衍射 (XRD) 分析表明合成物主要是 $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$, 属空间群 Pnca, 具有正交结构, 可能显示负热膨胀特性, 另外还含有少量的 Al_xWO_3 ($x \leq 1$) 和 WO_{3-x} ($x < 1$)。扫描电镜 (SEM) 发现合成物晶粒呈球形、细小、排列致密、少有气孔、尺寸约在 10 nm 左右。能量散射光谱 (EDS) 分析显示合成物内部成分分布均匀。热分析则得出合成物中少许杂相为复杂非平衡相。

关键词 激光技术; 激光烧结; X 射线衍射; 拉曼光谱; $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$

中图分类号 TN249; TB39 **文献标识码** A

Synthesis and Properties of $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$ by Laser Sintering

WANG Shao-hui, YUAN Bin, CHAO Ming-ju, WU Tian-an, LIANG Er-jun

(Department of Physics and Key Lab. of Material Physics of Ministry of Education, Zhengzhou University, Zhengzhou, Henan 450001, China)

Abstract A good finish and compact $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$ ceramic had been successfully and rapidly synthesized with a proper proportion of Al_2O_3 and WO_3 by laser sintering. The microstructure observation, component and phases analysis of this ceramic were performed by a Raman spectrometer, scanning electron microscopy, energy-dispersive spectrometer, thermal analyzer and X-ray diffractometer. The Raman spectrum revealed that the volatility of WO_3 can be avoided in the laser sintering and that the raw materials can react completely under suitable processing parameters. The analysis by a X-ray diffractometer indicated that the sample of $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$ with orthorhombic structure, belonging to space group Pnca, was comparatively pure but included a small quantity of Al_xWO_3 ($x \leq 1$) and WO_{3-x} ($x < 1$). The investigation by a scanning electron microscope (SEM) and energy-dispersive spectrometer (EDS) showed that the ceramic was composed of small crystal conglomeration in which the stoichiometric proportion of elements was almost identical. The thermal analysis reveals that the impurities in the $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$ ceramic was various remaining non-equilibrium phase.

Key words laser technique; laser sintering; X-ray diffraction; Raman spectra; $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$

1 引 言

自然界大多数材料都具有热胀冷缩的特性, 但也有极少数材料在一定的温度范围内表现出相反的性质, 即所谓的负热膨胀 (NTE) 特性。1995 年美国 Sleight 研究小组首先发现一些钨 (钼) 酸盐就具有这种反常特性^[1,2]。其中, 拥有正交结构的 $\text{A}_2(\text{MO}_4)_3$

系列是这类化合物中很重要的一类^[3~5]。该系列化合物不但 NTE 效应明显, 而且成分能够灵活多变, 当 M 为 W^{6+} 或 Mo^{6+} 时, A 位置可由尺寸从 Al^{3+} (半径 0.0675 nm) 到 Gd^{3+} (半径为 0.1075 nm) 的任何三价阳离子代替^[3], 因而有望通过不同的元素替代与掺杂, 方便调控材料的热膨胀系数。目前, 合成此类材

基金项目: 河南省高校青年骨干教师资助计划项目基金 (2002-218) 和河南省教育厅自然科学研究计划 (2006140009) 基金资助。

作者简介: 王少辉 (1980—), 男, 河南西华人, 硕士研究生, 主要从事新型功能材料方面的研究。

E-mail: shaohuiwang2003@yahoo.com.cn

导师简介: 晁明举 (1964—), 男, 河南泌阳人, 教授, 博士生导师, 主要从事激光与物质相互作用和激光加工技术方面的研究。E-mail: chaomingju@zzu.edu.cn

料的方法主要为固相烧结法和湿化学法。固相烧结法难以克服 WO_3 和 MoO_3 , 特别是 MoO_3 高温下易挥发的特点, 造成最终产物纯度不高; 而湿化学法又对仪器设备和工艺过程要求过高。与之相比, 激光烧结合成方法则能避免两者缺陷, 快速合成的方式可有效抑制原料的挥发, 使组分配比合成前后变化极小; 容易与数控系统配合, 烧结过程中激光功率和扫描时间都可以控制或事先设定, 可操作性强、可重复性高。本文采用激光烧结的方法快速合成了具有正交结构的 $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$ 材料, 并对该材料进行了拉曼光谱、X射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)分析以及热重-差示扫描量热(TG-DSC)分析。

2 实 验

2.1 样品的制备

以市售分析纯 Al_2O_3 (纯度 99.5%) 和 WO_3 (纯度 99.9%) 粉末为原料, 按摩尔比 1:3 混合, 在玛瑙研钵中精心研磨约 1 h, 使其充分细化、混合均匀, 用干粉压片机以 14 MPa 的压强压制成 $\phi 18 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$ 的圆形素坯, 在烘箱中 $150 \text{ }^\circ\text{C}$ 烘 2 h, 然后将素坯置于样品架上, 在氩气保护下利用激光束进行扫描烧结。实验用激光器为 TJ-HL-5000 横流连续波 CO_2 激光器, 波长 $10.6 \text{ } \mu\text{m}$, 工作模式为多模。工艺参数为: 固定离焦量 120 mm, 选取激光功率和扫描速率组合分别为: 500 W, 2 mm/s, 700 W, 2 mm/s, 700 W, 4 mm/s, 700 W, 8 mm/s 和 700 W, 1 mm/s, 结果发现除 700 W, 1 mm/s 条件下合成的样品烧蚀严重以外, 其他样品成型较好, 依次记为样品 A, B, C 和 D。

2.2 测试方法

利用 RENISHAW 2000 显微拉曼光谱仪对样品进行拉曼光谱测试(激光波长为 532 nm, 扫描范围 $50 \sim 1200 \text{ cm}^{-1}$); 用 D/MAX-3B 型转靶 X 射线衍射仪(对象: Cu, 35 kV, 30 mA; 速度: $6^\circ/\text{min}$; 步进: 0.02°) 分析样品的物相构成; 在 JSM-6700F 扫描电镜下观察样品的形貌和颗粒大小, 并进行能量散射光谱(EDS)测试, 分析样品观查面的成分分布; 在 LABSYSTM 型热分析仪上对样品进行 TG-DSC 测试。

3 实验结果与讨论

3.1 拉曼光谱

图 1 为样品 A, B, C 和 D 的拉曼光谱。可看出, 样品 A 的图谱与其他样品明显不同, 在 187.3 cm^{-1} ,

269.5 cm^{-1} , 708.0 cm^{-1} 和 809.0 cm^{-1} 处的拉曼峰很强, 与原料 WO_3 的拉曼特征峰对应很好, 可以判定该样品反应十分不完全, 这是因烧结功率过低所致。样品 B, C 和 D 的拉曼光谱接近, 不同的是 C 和 D 样品仍然含有 WO_3 的特征峰, 其中 D 样品又稍稍明显, 而 B 中则几乎没有。原因是 B, C, D 的激光烧结功率虽然相同, 但光斑扫描速率不同, 反应时间不同, 因而反应的充分程度也就不同。D 样品扫描速率较快, 反应较不充分; C 样品扫描速率较慢, 反应比较充分; B 样品扫描速率最慢, 反应最充分, 因而不再出现原料的特征峰。由此可知, 激光烧结的最佳工艺参数为: 离焦量 120 mm、激光功率 700 W、扫描速率 2 mm/s, 故以下几种测试均是该工艺参数条件下合成的 B 样品进行的测试。

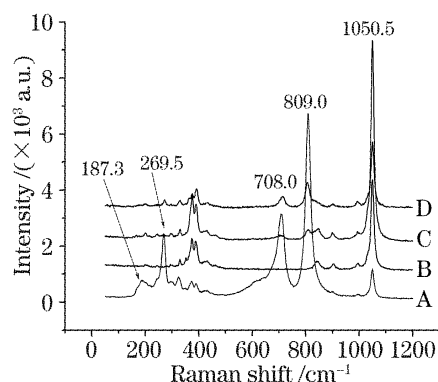


图 1 样品 A, B, C 和 D 的拉曼图谱

Fig. 1 Raman spectrum of samples A, B, C and D

3.2 X 射线衍射

图 2 是样品 B 的 X 射线衍射图谱, 与 PDF 卡片对照可以发现样品中仅含有少量的 Al_xWO_3 ($x \leq 1$) 和 WO_{3-x} ($x < 1$) 物相, 这一现象一方面表明反应进行的比较充分, 另一方面也表明, 激光烧结合成时间短的确有效抑制了钨的氧化物在高温下的挥发, 但其高温急冷的特点又难以避免地保留了少量固相烧

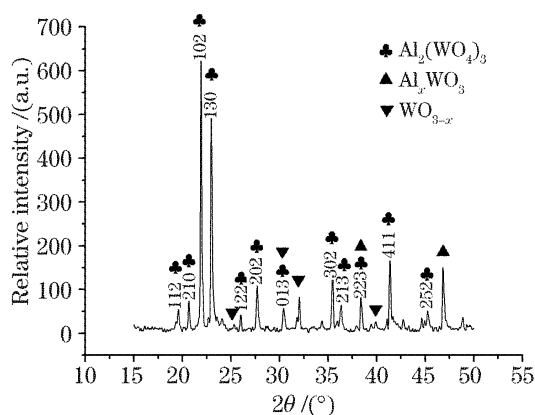
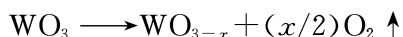


图 2 样品 B 的 X 射线衍射图谱

Fig. 2 X-ray diffraction pattern for sample B

结合成不可能合成的非平衡相 Al_xWO_3 ($x \leq 1$) 和 WO_{3-x} ($x < 1$)。由 $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3$ 二元系的平衡相图可知, Al_2O_3 和 WO_3 反应不可能生成 Al_xWO_3 ($x \leq 1$), 生成 Al_xWO_3 还必须有金属钨或低价氧化钨存在^[6], 而 B 样品中又确实有 Al_xWO_3 存在, 故在激光烧结反应过程中, 必然伴随有 WO_3 的还原反应, 即氩气保护条件下, 部分 WO_3 受激光激励发生了光子吸收离解过程



这就是样品中含有 Al_xWO_3 ($x \leq 1$) 和 WO_{3-x} ($x < 1$) 的原因。利用 Jade 分析软件将实验得到的 X 射线衍射数据依次进行平滑处理、 $K\alpha_2$ 峰剥离、自动寻峰、检索匹配, 最终发现 X 射线衍射图谱与图库中 $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$ (PDF24-1101) 物相符合很好, 并计算出其晶格常数为 9.1212, 12.8087, 9.0516, 略高于文献^[7]报道的晶格常数, 这或许与样品含有少量杂质有关。生成的 $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$ 具有正交结构, 属空间群 $Pnca$, 正好符合 $\text{A}_2(\text{MO}_4)_3$ 系列的特点, 很有可能具有负膨胀特性。在这种结构中, A^{3+} , M^{6+} 与氧的配位数分别为 6 和 4, 形成 $[\text{AO}_6]$ 八面体和 $[\text{MO}_4]$ 四面体。 $[\text{AO}_6]$ 和 $[\text{MO}_4]$ 多面体共顶角连接组成骨架结构, 每个 O 与一个 A, M 相连, 形成两配位的 A—O—M 键, 在该结构中 A—O, M—O 键是强键, 随温度的增加它们的伸长可忽略不计, 其中 A—O—M 键中 O 的横向振动被认为是 NTE 产生的原因, 而 O 原子的横向振动是基于相邻多面体的相对“摇摆运动”, 但只有多面体的形状发生轻微改变时, 这种运动才能产生, 如果是纯刚性多面体则会阻止这种“摇摆运动”, 从而阻止产生 NTE, 这就是所谓的“准刚性单元模式” (QURM)^[8]。能够得到这种模式很好解释而又具有 NTE 效应的化合物除了 $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$ ^[8] 外, 还有 $\text{Y}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ ^[9], $\text{Lu}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ ^[10], $\text{Sc}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ ^[11] 等。然而符合这种结构特点的 $\text{A}_2(\text{MO}_4)_3$ 系列也不一定具有负膨胀特性, 因为在这种模式中, 保持多面体规则化的力为 O—O 之间的排斥力, 而 A^{3+} 阳离子的大小对这种排斥力的影响很大。当 A^{3+} 阳离子半径较大时, 多面体内的 O—O 距离增加, O—O 排斥力减少, 多面体的刚性得到缓解, 从而使负膨胀效应增强。由于 Al^{3+} 相对较小, 这又对 $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$ 的负膨胀特性很不利, 因而用激光烧结合成的 B 样品是否为负膨胀材料还需要进一步的测量分析。

3.3 显微组织

图 3 是样品 B 的表面分别在 $10000\times$ 和 $50000\times$

扫描电镜的照片, 可见, 样品成片状组织生长, 形成片状结构群。这种结构反映了材料在激光的快速加热过程中, 由于对激光能量的快速吸收和表面能的快速释放, 素坯颗粒的表面温度迅速提高, 出现局域熔化, 产生液相。液相通过黏性流动和塑性流动两种传质机制参与烧结所致, 它的形成取决于固液界面溶体的温度分布, 这也是激光烧结合成钨酸铝微观结构中最突出的特征。

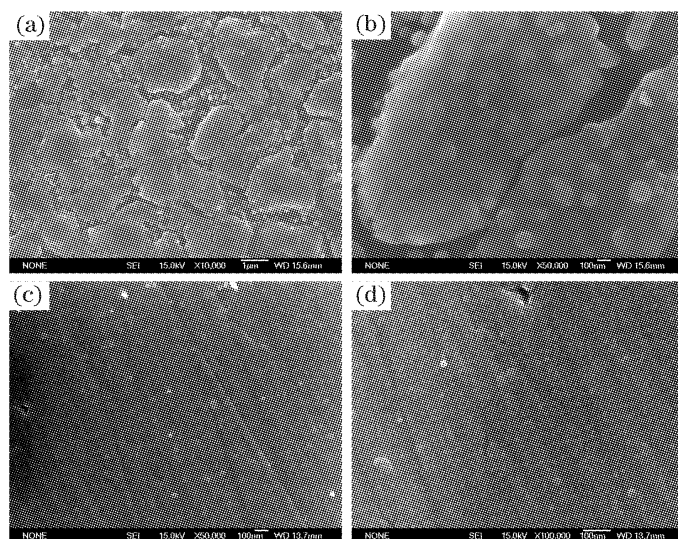


图 3 B 样品的扫描电镜像。(a) $10000\times$, (b) $50000\times$, (c) 打磨抛光后 $50000\times$, (d) 打磨抛光后 $100000\times$
Fig. 3 SEM micrograph of sample B. (a) $10000\times$, (b) $50000\times$, (c) $50000\times$ after polishing, (d) $100000\times$ after polishing

图 3(c), (d) 分别是该样品的截面经打磨抛光后分别在 $50000\times$ 和 $100000\times$ 倍率下的扫描电镜照片。由图可见, 截面上晶粒致密、分布均匀、气孔率低, 颗粒尺寸在 10nm 左右且为球形。这是因为在激光烧结中, 由液相所引起的表面张力作用使颗粒更加拉近, 从而使晶粒致密。此外, 随着晶界在温度梯度诱导之下的迁移延伸, 晶界上的物质不断向气孔扩散填充, 导致晶界气孔的快速消除。

图 4 是该样品表面和截面的 EDS 图谱。经过对 EDS 分析结果进行对比计算, 可以得出样品截面积小晶粒的成分与 $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$ 中各元素的质量比基本一致, 而钨元素的比例稍大。这说明得到的样品成分均匀, 且基本为 $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$, 而钨元素的比例稍大的原因是由于铝氧均是轻元素, 特征 X 射线能量低, 信号被探测器收集过程中损失较大。表面晶粒的成分分析则显示钨元素明显高于化合 $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$ 的成分, 这可能是由于烧结合成过程中样品的表面温度下降更快, 更易生成类钙钛矿结构的非平衡相 Al_xWO_3 ($x \leq 1$), 从而使钨元素比例高出。

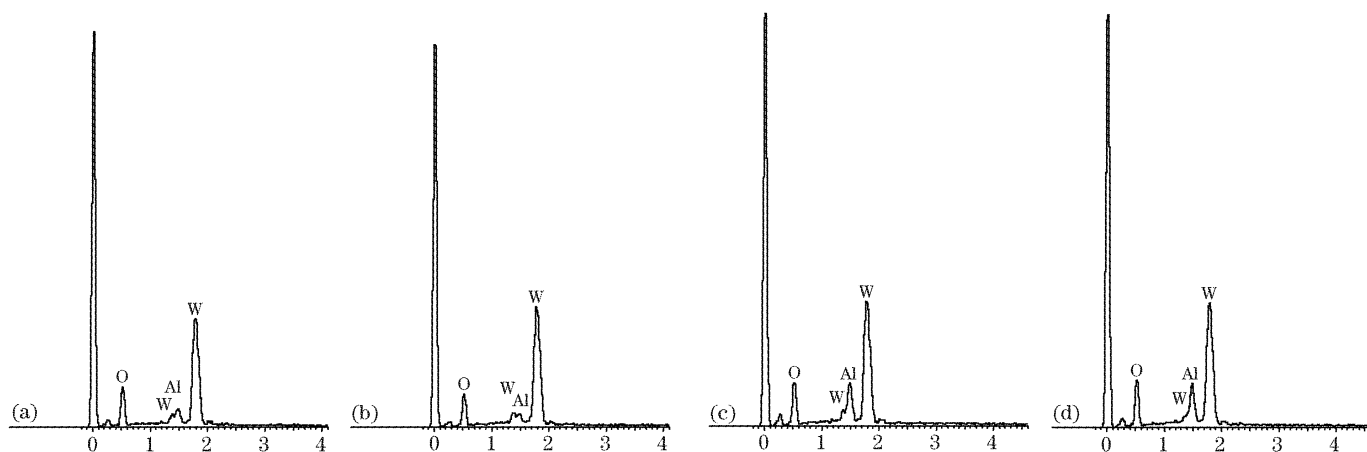


图 4 B 样品的 EDS 分析。(a),(b)截面上不同两点处,(c),(d)表面上不同两点处

Fig. 4 EDS of sample B. (a),(b) different two points at section, (c),(d) different two points at surface

3.4 热分析

图 5 为该样品的热分析曲线,可知,在整个温度区域内,样品质量呈动态变化,时增时减,但总体起伏不大,最大变化不到总质量的 1.1%。这是因为样品主要成分 $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$ 是一个很稳定的物质,质量随温度变化的微小起伏则是由于少许非平衡相 Al_xWO_3 ($x \leq 1$) 和 WO_{3-x} ($x < 1$) 的存在所导致的复杂氧化还原反应。DSC 曲线中最明显的莫过于在 $500 \sim 600 \text{ }^\circ\text{C}$ 之间的放热峰,该峰的存在则是由于 Al_xWO_3 在此温度下的氧化反应,反应产物为 $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$ 和 WO_3 ,具体化学反应方程式是

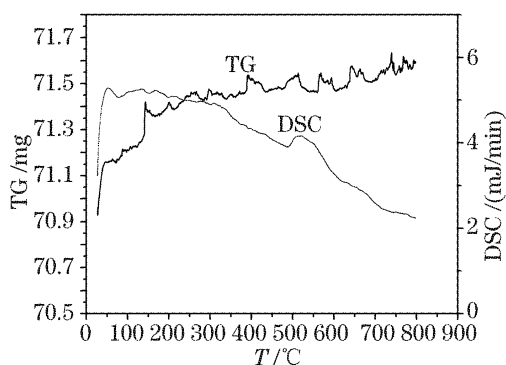
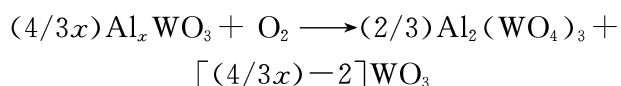


图 5 B 样品的 TG-DSC 测试

Fig. 5 TG-DSC testing for sample B

4 结 论

1) 利用激光烧结的方法可以成功地快速合成具有正交结构的 $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$ 材料,该材料可能具有负膨胀特性。

2) 激光烧结合成的 $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$ 材料含有少量非平衡相 Al_xWO_3 ($x \leq 1$) 和 WO_{3-x} ($x < 1$)。

3) 激光烧结合成的 $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$ 材料晶粒细小致密且分布均匀,尺寸在 10 nm 左右。

参 考 文 献

- Mary T A, Evans J S O, Vogt T *et al.*. Negative thermal expansion from 0.3 to 1050 kelvin in ZrW_2O_8 [J]. *Sciences*, 1996, **272**(5258): 90~92
- Evans J S O, Hu Z, Jorgensen J D *et al.*. Compressibility, phase transitions and oxygen migration in zirconium tungstate, ZrW_2O_8 [J]. *Sciences*, 1997, **275**(5296): 61~64
- Mary T A, Sleight A W. Bulk thermal expansion in a large molybdate and tungstate family [J]. *Mater. Res.*, 1999, **14**(3): 912~915
- Evans J S O, Mary T A, Sleight A W. Negative thermal expansion in $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$ [J]. *J. Solid State Chem.*, 1998, **137**(1): 148~160
- Forster P M, Sleight A W. Negative thermal expansion in $\text{Y}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ [J]. *Intern. J. Inorg. Mater.*, 1999, **1**(2): 123~127
- Pouchard M, Berdoulay F, Vandeven D. New family of oxygenated tungsten bronzes with a trivalent inserting element; The Al_xWO_3 series [J]. *Seance Acad. Sci. Chim.*, 1968, **266**(14): 1066~1068
- Woodcock D. A., Lightfoot P., Ritter C. Negative thermal expansion in $\text{Y}_2(\text{WO}_4)_3$ [J]. *J. Solid State Chem.*, 2000, **149**(1): 92~98
- Evans J S O, Mary T A, Sleight A W. Negative thermal expansion in a large molybdate and tungstate family [J]. *J. Solid State Chem.*, 1997, **133**(2): 580~583
- S Sumithra, A M Umarji. Hygroscopicity and bulk thermal expansion in $\text{Y}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ [J]. *Materials Research Bulletin*, 2005, **40**(1): 167~176
- P. M. Forster, A. Yokochi, A. W. Sleight. Enhanced negative thermal expansion in $\text{Lu}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ [J]. *J. Solid State Chem.*, 1998, **140**(1): 157~158
- J. S. O. Evans, T. A. Mary. Structural phase transitions and negative thermal expansion in $\text{Sc}_2(\text{MoO}_4)_3$ [J]. *Internat. J. Materials*, 2000, **2**: 143~151