

# 籽晶在湿化学法制备 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 微粉过程中的作用

许珂敬

(山东理工大学材料科学与工程学院, 山东 淄博 255049)

**摘要:**在湿化学法制备 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 微粉过程中,引入 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 等籽晶,可以控制 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉末的粒度及颗粒形状,增加相变速度,降低晶相转换温度,因而可以降低水热法制备 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 微粉的成本,使水热法制备氧化铝实现工业生产成为可能.本文结合笔者的研究工作,总结了国内外在此方面的研究情况,就籽晶在水热法制备 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 微粉过程中所起的作用作一综合评述.

**关键词:**籽晶;水热法; $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 微粉;晶形转变

**中图分类号:**TF123 **文献标识码:**A **文章编号:**1009-606X(2003)02-0186-06

## 1 籽晶的引入

$\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  俗称刚玉,是一种高熔点的氧化物,可用来制作结构陶瓷、电子材料及催化剂载体等<sup>[1,2]</sup>.晶体尺寸为纳米级的高纯 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 微粉,因具有许多独特的性质而被广泛地应用于新材料的研制.目前,国内外制备高纯氧化铝微粉的方法有硫酸铝铵(碳酸铝铵)热解法、改良拜耳法、火花放电法、湿化学法等.湿化学法具有工艺简单、原料混合均匀、便于工业化生产等特点,目前研究应用的较多.用湿化学法制备 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉末时,一般需要在较高的热处理温度下才能得到 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉末<sup>[3,4]</sup>.

水热法作为一种湿化学法,其特点是在高温、高压下一些氢氧化物在水中的溶解度大于对应的氧化物的溶解度,于是氢氧化物溶入水中同时析出氧化物,这样就避免了一般湿化学法需要经过煅烧使氢氧化物转化成氧化物这一容易形成硬团聚的步骤,所合成的粉料中晶粒发育完整,团聚程度很轻.水热法的制备工艺可以分为化学反应、水热处理、干燥、煅烧4个步骤.目前该方法用于制备氧化铝存在的主要问题是所需的水热处理温度和煅烧温度(1200°C左右)还比较高<sup>[5]</sup>,能否采用水热法在较低温度下制备 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 微粉是亟需解决的问题,因而寻求降低制备 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 微粉成本的有效措施一度成为许多人研究的焦点.籽晶的引入是解决这一问题的有效措施<sup>[6-8]</sup>.

## 2 籽晶的作用条件

Turnbull等<sup>[9]</sup>研究了晶体结构与籽晶作用之间的定量关系,结果表明,由籽晶控制的晶相转换效应取决于几个条件.首先,籽晶的结构参数与所要转换的晶相的结构参数在一定程度上必须相匹配,外延界面可调节到20%的晶格空间错位,但<5%的错位是最合适的;第二,晶种必须均匀地分散在整个溶液中,并具有一定的浓度,以使晶体与基体之间具有最大限度的表面接触,提高成核密度;第三,籽晶不能干扰整个体系的均匀性操作. $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 与 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 具有相同的结构,仅有5%的晶格错位;另外, $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 的分散行为与在溶液中的氢氧化铝先驱物是相同的,因而 $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 以及 $\alpha$ - $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 等都可以作为 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的晶种.

收稿日期:2002-08-07,修回日期:2003-01-28

基金项目:山东省科技基金资助项目(编号:012060106)

作者简介:许珂敬(1961-),女,山东省莱西市人,硕士,教授,应用化学专业,Tel:0533-2781665.

从结晶学的观点看, 控制颗粒大小以及反应动力学特别有效的方法是添加晶种. 由于新相难以形成, 而在成核过程中加入的晶种可以作为晶核的引子, 也可以在晶种粒子上产生外延成核和外延生长, 加快晶相的转变. 晶种粒子可以作为一种择优成核点, 使晶相转换温度有效地降低<sup>[7]</sup>, 这样的晶种可以提供溶液中非均相成核的活性点, 增加成核频率, 导致成核速率增加.

### 3 籽晶的作用效果

#### 3.1 降低晶相转换温度

根据相变过程中的原子重组情况,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  多晶转变中的  $\text{AlOOH} \rightarrow \gamma, \gamma \rightarrow \delta, \delta \rightarrow \theta$  的转变属非晶格重建型转变, 仅需较少的能量即可完成, 因而相变温度较低. 而  $\theta \rightarrow \alpha$  的转变属晶格重建型转变, 经历成核和生长两个过程, 需要较高的相变能, 而大部分能量消耗在成核过程中<sup>[10]</sup>, 需要较高温度才能克服 $\alpha$ 相的成核势垒.

$\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  籽晶对 $\theta \rightarrow \alpha$ 相变动力学有三个影响, 一是提高了 $\alpha$ 在 $\theta$ 基体中的成核密度. 若将籽晶看作球形, 尺寸单一且均匀分布在 $\gamma$ 相粉末中.  $\gamma$ 相的理论密度为  $3.67 \text{ g/cm}^3$ , 相当于 $\alpha$ 相的成核密度为  $3.6 \times 10^{13} \text{ 个/cm}^3$ . Dynys 等<sup>[11]</sup>报道硫酸铝铵热分解产生的 $\gamma$ 相的成核密度仅为  $10^8 \text{ 个/cm}^3$ , 即 2% 平均粒径为  $0.1 \mu\text{m}$  的 $\alpha$ 籽晶可将 $\theta \rightarrow \alpha$ 相变的成核密度提高 5 个量级; 二是籽晶可以显著降低 $\alpha$ 相的成核势垒. 对于不含籽晶的样品 A,  $\alpha$ 相在 $\theta$ 基体中的成核过程属于自发成核, 其临界成核功为<sup>[12]</sup>:  $\Delta G_A^* = 16\pi\sigma_{\theta\alpha}^3\Delta G_v^{-2}/3$ . 而添加晶种的样品 B 属于非自发成核, 其临界成核功为:  $\Delta G_B^* = \Delta G_A^*(2 - 3\cos\beta + \cos^3\beta)/4$ . 上两式中 $\sigma_{\theta\alpha}$ 为 $\theta \rightarrow \alpha$ 界面能,  $\Delta G_v$ 为 $\theta, \alpha$ 两体积自由能之差,  $\beta$ 为 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 籽晶及以此为基础点形成的新生 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 晶核间的夹角. 由于 $\alpha$ 与 $\theta$ 的结晶特性极相近,  $\beta$ 极小, 因此 $\Delta G_B^* \ll \Delta G_A^*$ , B 中 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 在较低温度下成核是可能的; 三是籽晶的加入还降低了相应的活化能. 据文献<sup>[13]</sup>, 添加 3%~17.5% (摩尔含量) 的高纯(99.5%)超细( $<0.1 \mu\text{m}$ ) $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 籽晶,  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 变成 $\alpha$ 相的活化能为  $650 \text{ kJ/mol}$ . 添加 4% (w)  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 作晶种,  $\gamma \rightarrow \alpha$ 相变的活化能为  $578 \sim 476 \text{ kJ/mol}$ <sup>[14]</sup>. 而不加任何晶种时 $\theta \rightarrow \alpha$ 相变活化能为  $(700 \pm 30) \text{ kJ/mol}$ <sup>[13]</sup>.

以  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  与  $\text{NH}_4\text{OH}$  为原料, 化学沉淀法制备 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉时, 在  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  溶液中加入相当于 2% (w)  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 作籽晶时, 可使 $\theta \rightarrow \alpha$ 相变在  $900^\circ\text{C}$  左右完成, 煅烧温度降低了约  $300^\circ\text{C}$ <sup>[15]</sup>.

图 1 为 $\theta \rightarrow \alpha$ 相变过程中可能的扩散机理<sup>[13]</sup>.

在相变期间, 氧原子从 $\theta$ 基体穿过 $\theta$ - $\alpha$ 相边界而扩散, 这样在 $\theta$ - $\alpha$ 相界面产生空穴群. 扩散的结果也会导致相边界向 $\theta$ 基体中移动. 由于在接近界面上存在浓度梯度, 引起界面边界层的扩散( $V_i$ ), 使空穴消除, 因而在 $\alpha$ 相晶体中空穴的浓度(约 1%)随着离散界面边界层距离增大而迅速降低, 在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  中氧原子在晶格中的扩散( $D_1$ )和在颗粒边界层的扩散( $D_b$ )的活化能分别为  $(700 \pm 30)$  和  $(500 \pm 30) \text{ kJ/mol}$ <sup>[16]</sup>.  $V_i$ 的活化能与  $D_b$ 的相近, 但少于  $D_1$ 的活化能. 这意味着在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  中的氧原子的晶格扩散应该是 $\theta \rightarrow \alpha$ 相变的控制过程. 所以成核的活化能降低是造成成核频率及成核速度提高的主要原因, 因而相变温度降低.

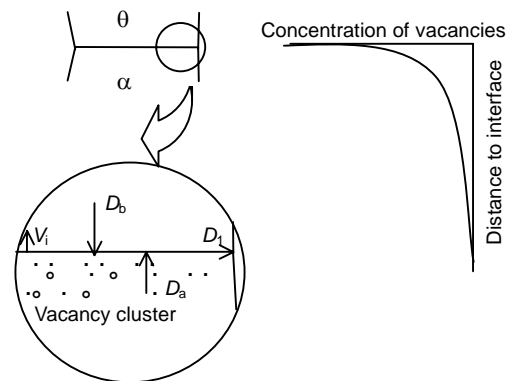


图 1  $\theta \rightarrow \alpha$ 相变过程中可能的扩散机理示意图  
Fig.1 Schematic diagram of the possible diffusion mechanism of  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  to  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  transformation

添加籽晶的样品 B 中的  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  在  $320^\circ\text{C}$  分解<sup>[11]</sup>, 释放  $210\text{ kJ/mol}$  的能量, 产生氮的氧化物, 继而与水合氧化铝中脱除的水生成硝酸. 这一过程可能造成过渡晶型  $\text{Al}_2\text{O}_3$  基体含有大量高能缺陷, 当这些缺陷消除时, 将放出能量, 有助于克服过渡相的晶型转变势垒及  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  的成核势垒, 从而造成高温晶型  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的形成温度下降. 另一方面,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  分解释放的能量破坏正常的原子排列, 使  $\text{AlOOH}$  及介稳晶型的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  晶格畸变. 当外界提供能量较少时, 就足以转变为高温晶型  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . 再者,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  分解释放的能量可能使少量介稳晶型的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  在较低温度下转变为  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , 它又可作为  $\theta \rightarrow \alpha$  相变的晶核. 因此加与不加晶种还存在成核密度上的差异, 而较高的成核密度有利于降低  $\theta \rightarrow \alpha$  相变温度.

所以添加  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  籽晶后,  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$  相变温度显著降低是成核密度提高、成核势垒降低、成核频率及成核速度增加综合作用的结果.

### 3.2 提高烧结粉末的致密化程度

Kumagai<sup>[4]</sup>和 Messing<sup>[17]</sup>的研究结果表明, 未加晶种的假薄水铝矿凝胶需要在  $1600^\circ\text{C}$  下烧结 100 min 才能达到几乎完全致密. 而添加  $1.5\%(\omega)$   $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  于氧化铝粉末中, 使晶种浓度达到约  $5 \times 10^{13}$  个/ $\text{cm}^3$ , 在  $1200^\circ\text{C}$  下烧结 100 min, 就可达到完全致密化, 且最终粒度  $< 1\ \mu\text{m}$ . 原因是晶种的加入增加了成核的数量, 致使正在生长的  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  核群间过早碰撞, 因而形成更小的晶粒. 早期粒群间的碰撞也能促使在颗粒边界间形成较大的接触角, 为消除颗粒间的气孔提供了快速扩散的渠道, 这样便促进了烧结粉末的致密化.

### 3.3 水热合成法直接制备 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉末

水热法制备  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  过程中的温度是由反应器中的水蒸汽压力控制的, 只能合成铝的氢氧化物而不能得到  $\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>[5]</sup>. 从一水软铝石 ( $\gamma\text{-AlOOH}$ ) 转变成  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  一般需要在高于  $440^\circ\text{C}$  才能进行, 在如此高的温度下操作成本增大, 同时具有一定的危险性. 而氢氧化铝转化成氧化铝的最低温度是  $440^\circ\text{C}$  左右, 因而限制了一般水热法在制备  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  粉末中的应用. 在共沉淀的凝胶中加入  $2\% \sim 4\%(\omega)$  的  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ <sup>[6,7]</sup>,  $\text{MgO}$ ,  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$  或  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ <sup>[18]</sup>, 可以降低相变的活化能, 促进晶型的动力转换, 使成核速率大大提高, 因而在较低的温度下 ( $< 200^\circ\text{C}$ ) 进行水热合成, 就可获得氧化铝, 为实现水热法制备  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  提供了可能. 如上所述, 由于引入籽晶的水热合成法有效地降低了合成和煅烧的温度, 同时也很好地解决了其它方法中存在的颗粒团聚问题, 因而具有广阔的应用前景, 使工业化生产成为可能.

Sharma 等<sup>[19]</sup>在共沉淀过程中添加表面活性剂 (Tween80 和  $\beta\text{-alamine}$ ), 使粒子表面改性, 发生“生长反应”, 产生新生表面反应, 降低表面自由能, 从而降低水热处理温度, 同时引入籽晶来提高成核密度, 降低成核的活化能, 增加相变速度, 从而降低了晶相转变温度. Bell 等<sup>[6]</sup>研究了在 1,4-丁二醇溶液中晶种材料和剪切作用对水热法合成  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  的颗粒大小及形状的影响, 实验证明了在 1,4-丁二醇溶液中  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的成核速率能由添加  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  或  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  晶种材料来控制, 他们估计成核机理很可能与由于籽晶颗粒催化而形成多相成核和在  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  晶种上的外延生长紧密相关. 笔者也作了在沉淀的凝胶中加籽晶和不加籽晶的两种粉末的实验研究, 将  $0.2\text{ mol}$  的  $\text{AlCl}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  溶解于  $500\text{ ml}$  水中, 搅拌 2 h 制得盐溶液, 将  $10\%(\omega)$  以  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  量为基准) 的表面活性剂 PEG(20000+200) 溶于  $500\text{ ml}$  的  $\text{NH}_4\text{OH}$  溶液中 ( $\text{pH} > 10$ ), 在室温下搅拌 1 h 制得改性溶液, 然后在强烈搅拌的条件下将盐溶液以  $10\text{ 滴/min}$  的速度滴加到改性溶液中, 持续一段时间后可将其完全转化成凝胶; 将  $4\%(\omega)$  的  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  作为晶种加入沉淀凝胶中, 又将凝胶放入一容积为  $2\text{ L}$ 、内壳由聚四氟乙烯而外壳由不锈钢压力层组成的反应器中, 充填率为  $80\%$ , 在  $190^\circ\text{C}$  下水热处理 1 h. 因为铝的氢氧化物

可以溶解于酸中，所以将添加晶种制得的粉末置于 20% 的盐酸溶液中，保持 30 min. 添加晶种和不加晶种所制得的两种粉末在 60°C 的干燥炉中干燥 24 h 后进行测试分析.

不加籽晶时，水热处理后得到的一水软铝石的 XRD 如图 2 曲线(a)，而加籽晶的 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉末含有少量一水软铝石，XRD 如图 2 曲线(b). 将这种粉末置于 20% 的盐酸水溶液中持续 30 min 时，可除去所有的一水软铝石. 根据 Scherrer 公式  $D=0.9\lambda/B_p\cos\theta$  ( $\lambda$ 为波长， $B_p$ 为峰宽， $\theta$ 为衍射角)计算添加籽晶的 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ (113)和不加籽晶的一水软铝石(041)粉末的晶粒粒度分别为 68 和 91 nm<sup>[20]</sup>.

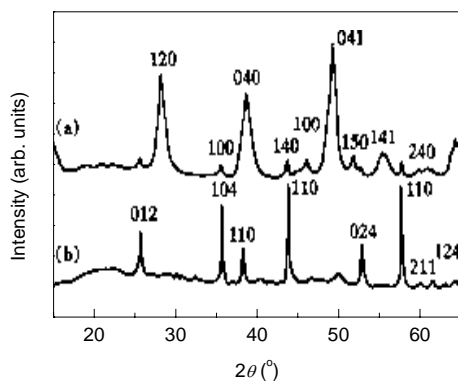


图 2 粉末的 XRD 分析图

Fig.2 X-ray diffraction pattern of the powders

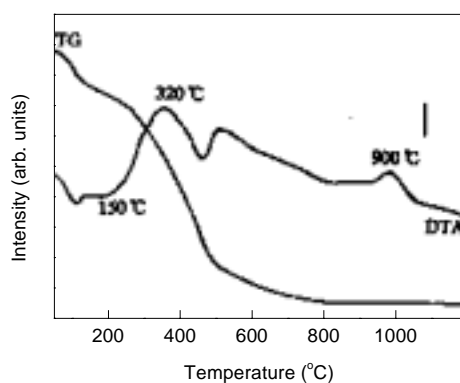
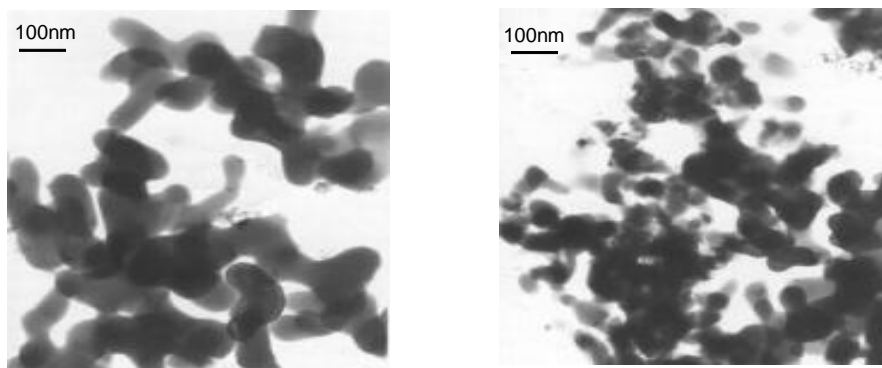


图 3 有晶种粉末的 TG 和 DTA 分析曲线

Fig.3 TG and DTA traces of seeded powders

图 3 是加籽晶制备的 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉末的 TG 和 DTA 分析曲线,显示出在 60, 130 和 200°C 温度下的 3 个失重阶段. TG 迹线显示出仅在 420 和 550°C 之间有一个很小的重量变化,在 550°C 以上没有失重. 第一次失重是由于表面吸附水,第二次失重可能是由于化学吸附力强的结晶水,这两次失重伴随着两个吸热峰,分别在 70 和 150°C. 在第三次失重阶段可以观察到在 320°C 下有一个 DTA 的放热峰,这一放热峰可能是由于有机改性剂和吸附盐酸的煅烧所致. 在 930°C 下较弱的放热峰是由于 $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  向 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  转换的结果.

两种粉末的透射电镜照片如图 4. 根据电镜分析结果,晶粒的大小与上述计算结果相吻合. 从图可以看出,添加籽晶的粉末颗粒间无团聚现象,呈球形,即为 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . 而无籽晶的粉末存在较明显的团聚现象,且颗粒间产生了烧结颈.



(a) In the absence of seed

(b) In the presence of seed

图 4 两种粉末的 TEM 照片

Fig.4 TEM micrographs of alumina powders

## 4 展望

湿化学法是目前制备氧化物结构陶瓷的有效方法. 但其中的化学沉淀法、水解法、溶胶-凝胶法等存在团聚现象严重、原料价格较高、工艺流程较长、结晶性能不好等缺点, 限制了它们在制备高性能氧化铝纳米粉末中的应用. 而后来发展起来的水热合成技术已能满足严格控制陶瓷粉末的要求. 该技术的优点现在已经明确, 包括粉末的化学纯度高、颗粒粒度小且均匀、结晶性能好以及粉末的团聚状态可控<sup>[21-23]</sup>; 易得到合适的化学计量物和晶粒形态, 可以使用较便宜的原料, 省去了高温煅烧和球磨, 从而避免了杂质和结构缺陷等. 近年来, 水热法用于纳米粉体和纳米材料制备、超导材料处理和评价、核废料固定等前沿课题研究, 更引起人们高度重视. 只要改善其工艺条件, 采取相应的工艺措施, 如添加籽晶和适宜的添加剂<sup>[24,25]</sup>、改善和控制水热过程中温度、压力、处理时间、溶媒的成份、pH 值、所用前驱体的种类以及矿化剂种类和用量等<sup>[26]</sup>, 就可以用于制备无团聚且结晶性能完好的纳米氧化铝.

### 参考文献:

- [1] Wu S J, DrJonghe L C. Sintering of  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1996, 79(8): 2207-2211.
- [2] Gallas M R, Hochey B, Pechenik A, et al. Fabrication of Transparent  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  from Nanosize Particles [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1991, 77(8): 2107-2112.
- [3] 刘文启. 氧化铝化学与工艺学 [M]. 北京: 中国工业出版社, 1981. 13.
- [4] Lier R K. Fibrillar Colloidal Boehmite [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1961, 44(12): 618-624.
- [5] 李懋强. 湿化学法合成陶瓷粉料的原理和方法 [J]. *硅酸盐学报*, 1994, 22(1): 89-91.
- [6] Bell N S, Cho Seung Beom, James H Adair. Size Control of  $\alpha$ -Alumina Particles Synthesized in 1,4-Butanediol Solution by  $\alpha$ -Alumina and  $\alpha$ -Hematite Seeding [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1998, 81(6): 1411-1420.
- [7] Nyvlt J, Sohnel O, Matuchova M, et al. The Kinetics of Industrial Crystallization, Chemical Engineering (Monographs 19) [M]. New York: Elsevier, 1985. 7.
- [8] Boistelle R, Astier J P. Crystallization Mechanisms in Solution [J]. *J. Cryst. Growth*, 1988, 90: 14-30.
- [9] Turnbull D, Vonnegut B. Nucleation Catalysis [J]. *Ind. Eng. Chem.*, 1952, 44(6): 1292-1298.
- [10] 李继光, 孙旭东. 湿化学法合成 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 纳米粉 [J]. *材料研究学报*, 1998, 2(1): 106-109.
- [11] Dynys F W, Halloran J W. Alpha Alumina Formation in Alum-derived Gamma Alumina [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1982, 65(9): 442-448.
- [12] Dynys F W, Halloran J W. Influence of Aggregates on Sintering [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1984, 67(9): 596-601.
- [13] 包永千. 金属学基础 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1986. 73.
- [14] Kao Hungchan, Wei Wenchen. Kinetics and Microstructural Evolution of Heterogeneous Transformation of  $\theta$ -Alumina to  $\alpha$ -Alumina [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2000, 83(2): 362-368.
- [15] Mcardle J L, Messing G L. Transformation, Microstructure Development, and Densification in  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -seeded Boehmite-derived Alumina [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1993, 76(1): 214-222.
- [16] Kingery W D, Bowen H K, Uhlman D R. Introduction to Ceramics, 2nd ed. [M]. New York: Wiley, 1991. 135.
- [17] Kumagai M, Messing G L. Enhanced Densification of Boehmite Sol-Gels by Alpha-alumina Seeding [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1984, 67(11): C-230-C-231.
- [18] Dynys F W, Halloran J W.  $\alpha$ -Alumina Formation in  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Gels [A]. Hench L L, Ulrich D R. Ultrastructure Processing of Ceramic Glasses and Composites [C]. New York: Wiley, 1984. 142-151.
- [19] Sharma P K, Jilavi M H, Burgard D. Hydrothermal Synthesis of Nanosize  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  from Seeded Aluminum Hydroxide [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1998, 81(10): 2732-2734.
- [20] Warren B E. X-ray Diffraction [M]. New York: Dover Publications, 1990. 251-253.
- [21] 张永刚, 闫裴. 纳米氧化铝的制备及应用 [J]. *无机盐工业*, 2001, 33(3): 19-22.
- [22] Hirano S. Hydrothermal Processing of Ceramics [J]. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 1987, 66(9): 1342-1344.
- [23] Benedetti A, Fagherazzi G, Pinna F. Preparation and Structural Characterization of Ultrafine Zirconia Powders [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1989, 72(3): 467-469.

- [24] 许珂敬, 杨新春, 田贵山. 采用引入晶种的水热合成法制备 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  纳米粉 [J]. 硅酸盐学报, 2001, 29(6): 576-579.
- [25] 部凡, 蒋蒙宁, 武庆壮, 等. 水热法合成  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉体的制备工艺 [J]. 材料导报, 2000, 14(专辑): 25-26.
- [26] 王秀峰, 王永兰, 金志浩. 水热法制备陶瓷材料研究进展 [J]. 硅酸盐通报, 1995, 115(3): 25-30.

## Effects of Seed Crystals on Preparation of $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ Ultrafines by Wet-chemical Methods

XU Ke-jing

(*Res. Cen. Ceram. Matr. Comp. Mat., Shandong Univ. Sci. & Technol., Zibo, Shandong 255049, China*)

**Abstract:** The size and shape of  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  particles may be controlled in the preparation of  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  ultrafines by  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  seeding in wet-chemical methods, which can increase the transformation rates and reduce the activation energy for the phase transformation. Therefore, the cost for the preparation of  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  ultrafines by the hydrothermal method is reduced greatly. The research works at home and abroad have been summarized, and the effects of seed crystals on preparation of  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  ultrafines by wet-chemical methods have been summarized combined with the author's research.

**Key words:** crystal seeds; wet-chemical method;  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  ultrafines; crystal phase transition