

# 氧化铝陶瓷介绍

## 前言

随着科学技术的发展,特别是能源、空间技术的发展,材料需要在比较苛刻情况下使用。例如磁流体发电的通道材料,既要能耐高温,又要能经受高温高速气流的冲刷和腐蚀。空间技术的发展(如航天器的喷嘴、燃烧室的内衬、喷气发动机的叶片等)对材料提出了越来越高的要求。石油化工、能源开发等方面的反应装置、热交换器、核燃料要求材料的耐高温性、耐腐蚀性、耐磨性也日益严格。由此可见,高温结构陶瓷越来越显得物别重要,其品种的需要也与日俱增。因此,近10年来得到迅速发展。总之,由于高温结构陶瓷具有金属等其它材料所不具备的优点,即具有耐高温、高硬度、耐磨损、耐腐蚀、低膨胀系数、高导热性和质轻等特点。

高温结构陶瓷材料早先主要是指氧化物系统,现在已发展到非氧化物系统以及氧化物与非金属氧化物的复合系统等。

当然高温结构陶瓷材料最大的缺点是脆性因而受到一定的使用限制。科学工作者,在解决高温结构陶瓷(high temperature ceramics)材料的脆性方面正不断进行研究和探索。

## 氧化铝陶瓷

- 氧化铝陶瓷的类型及性能

1. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的陶瓷类型

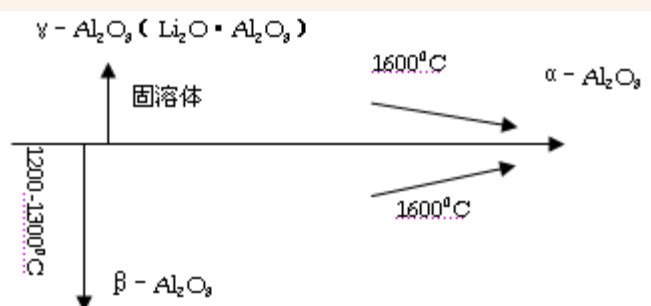
氧化铝陶瓷(alumina ceramics)是一种以  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为主晶的陶瓷材料。其 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量一般在 75~99.99%之间。通常习惯以配料中 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的含量来分类。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含

量在 75%左右的为“75瓷”，含量在 85%左右的为“85瓷”，含量在 95%左右的为“95瓷”，含量在 99%左右的为“99瓷”。

## 2. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的晶型

工业 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 是由铝矾土 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 3H<sub>2</sub>O) 和硬水铝石制备的，对于纯度要求不高的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，一般通过化学方法来制备。电熔刚玉即是用上述原料加碳在电弧炉内于 2000~2400°C 熔融制得，也称人造刚玉。

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 有许多同质异晶体。根据研究报道过的变体有十多种，但主要有三种，即  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>， $\beta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>， $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的晶体转化关系如下图，其结构不同，



因此其性质也不同，在 1300°C 以上的高温几乎完全转变为  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。

$\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，属尖晶石型（立方）结构，氧原子形呈立方密堆积，铝原子填充在间隙中。它的密度小。且高温下不稳定，机电性能差，在自然界中不存在。由于是松散结构，因此可利用它来制造多孔特殊用途材料。

$\beta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 是一种 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量很高的多铝酸盐矿物。它的化学组成可以近似地用 R<sub>0</sub> · 6 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 R<sub>2</sub>O · 11 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 来表示（R<sub>0</sub> 指碱土金属氧化物，R<sub>2</sub>O 指碱金属氧化物），其结构由碱金属或碱土金属离子如 [NaO]<sup>-</sup> 层和 [Al<sub>11</sub>O<sub>12</sub>]<sup>+</sup> 类型尖晶石单元交叠堆积而成，氧离子排列成立方密堆积，Na<sup>+</sup> 完全包含在垂直于 C 轴的松散堆积平面内，在这个平面内可以很快扩散，呈现离子型导电。

$\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，属三方晶系，单位晶胞是一个尖的菱面体，在自然界只存在  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，如天然刚玉、红宝石、蓝宝石等矿物。 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 结构最紧密、活性低、高温稳

定。它是三种形态中最稳定的晶型，电学性质最好，具有优良的机电性能。

### 3. Al2O3 陶瓷的性质

Al2O3 陶瓷具有许多优良的性能，因而在世界各国都得到广泛的应用。

Al2O3 陶瓷的硬度为 9（莫氏），密度为 3.9g/cm<sup>3</sup> 左右，机械强度高约 150Mpa，膨胀系数与金属差不多。此外具有良好的化学稳定性。Al2O3 陶瓷的性质与 α - Al2O3 的含量有关。

常用 Al2O3 陶瓷的主要性能见下表：

Al2O3 陶瓷的主要性能

性能	测试条件	单位	75 瓷	90 瓷	95 瓷	99 瓷	99.9 瓷
体积密度		g/cm <sup>3</sup>	>3.20	>3.40	>3.60	3.7	3.7
抗弯强度		N/m <sup>3</sup>	1.96×10 <sup>8</sup>	2.25×10 <sup>8</sup>	2.24×10 <sup>8</sup>	>2.24×10 <sup>8</sup>	>2.74×10 <sup>8</sup>
线膨胀系数	20~1000C	×10 <sup>-6</sup> /0C	6	-	-	-	-
	20~5000C	×10 <sup>-6</sup> /0C	-	6.3~7.3	6.2~7.5	6.2~7.5	6.2~7.5
	20~8000C	×10 <sup>-6</sup> /0C	-	6.3~7.3	6.5~8.0	6.5~8.0	6.5~8.0
介电常数	1MHZ		≤9	8.5~9.5	9~10	9~10.5	9~10.5
	10GMHZ		-	-	9~10	9~10.5	-
介质损耗值	1MHZ	×10 <sup>-6</sup>	≤10	≤8	≤4	≤2.5	≤1.5
正切值	10GMHZ	×10 <sup>-6</sup>	-	-	≤10	≤6	-
比体积电阻	1000C	Ω·cm	>10 <sup>12</sup>	>10 <sup>13</sup>	>10 <sup>13</sup>	>10 <sup>13</sup>	>10 <sup>14</sup>
	3000C	Ω·cm	-	>10 <sup>15</sup>	>10 <sup>16</sup>	>10 <sup>16</sup>	>10 <sup>12</sup>

	5000C	$\Omega \cdot \text{cm}$	-	-	108	109	-
击穿强度		KV/mm	20	15	15	15	-
导热系数	200C	$\text{W/m} \cdot \text{K}$	-	16.8	25.2	25.2	29.2

- A1203 的预烧

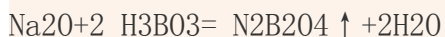
如前所述, A1203 的晶型不同, 结构也不同, 性能各异, 而最为稳定的是  $\alpha$ -A1203。因此, 利用 A1203 制成 A1203 陶瓷, 必须对 A1203 进行预烧 (prefiring), 或者叫煅烧。

1. A1203 预烧

预烧的目的是使  $\gamma$ -A1203 全部转变为  $\alpha$ -A1203, 减少烧成收缩。此外, 预烧还可以排除 1203 中的 Na<sub>2</sub>O, 提高原料的纯度, 从而保证产品的性能。

从实际来看, 预烧的方法不同, 添加物不同, 气氛不同, 效果也不同, 预烧质量也不一样。因此, 预烧是 A1203 瓷生产中重要的环节之一。

工业 A1203, 通常要加入适量的添加物, 如 H<sub>3</sub>B<sub>3</sub>O<sub>3</sub>、NH<sub>4</sub>F、AlF<sub>3</sub> 等, 加入量一般为 0.3~3%, 预烧质量与预烧温度有关。预烧温度偏低即不能完全烧结, 不易粉碎, 且活性降低。采用 H<sub>3</sub>B<sub>3</sub>O<sub>3</sub> 添加剂, 预烧温度在 1400~14500C 左右, 保温 2~3 小时, 其反应如下:



- 添加剂对 A1203 陶瓷烧结性能的影响

纯 A1203 瓷实际是很难烧结的, 而且温度高。事实上, 根据产品的不同性能, 往往加入不同类型不同量的添加剂 (additive)。以便降低烧成温度, 促进烧结。

就添加剂来说，归纳起来大致可以分为两大类：一类是与 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 生成固深体，一类是能生成液相。

第一类添加剂为变价氧化物，有 TiO<sub>2</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 及 MnO<sub>2</sub> 等。由于其晶格常数与 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的相接近，因此通常能与 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 生成固溶体。同时它们是变价氧化物，由于变价作用，使 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 瓷产生缺陷，活化晶格，促进烧结。例如加入 0.5~1% 的 TiO<sub>2</sub>，可以使 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 瓷的烧结温度降低 150~2000C，大大节约能源。这一类添加剂之所以能促进烧结，研究表明，具有这样的规律性：第一，凡是能与 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 形成固溶体的添加剂，比形成连续固溶体的作用大，这也许是形成有限固溶体的离子半径与 Al<sup>3+</sup>离子半径相差较大，这样使晶格更易变形，从而促进烧结。第二，具有可变电价的添加剂，比不能变价的添加剂作用大。第三，凡是阳离子的电子层结构为非惰性气体型，即阳离子电价高的添加剂作用较大。

另一类添加剂即由于生成液相，降低烧成温度而促进 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的烧结。这一类添加剂有高岭土、SiO<sub>2</sub>、CaO、MgO 等。这是由于它们能与其它外加剂生成二、三元或更复杂的低共融物。由于出现液相，即液相对固相的表面湿润力和表面张力，使固相粒子靠紧并填充气孔。在烧结过程中，由于细小在缺陷的晶体，表面活性大，在液相中的溶解度也大，而较大的晶体溶解度较小，这样小晶体不断长大，气孔减少，出现重结晶。晶体较小，一般不超过 100 μ m，对材料的强度和性能有利。当然添加剂的作用，也取决于生成淳朴的化学成分，因为它既决定了细小颗粒（如 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）在其中的溶解度及晶体（α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）在其中的析出能力。同时还决定了液相的粘度、湿润能力表面张力等。这方面还在不断研究之中。

- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷的生产工艺及用途

- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 瓷的生产工艺

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 瓷的生产工艺，由于产品性质不同，配方不同，形状大小不同，成型方法不同，其生产工艺也不尽相同，但大体要经过下面几个主要工序。

原料煅烧→磨细→配方→加粘结剂→成型→素烧→修坯→烧结→表面处理

对 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 生产来说, 就几个主要工序进行讨论。

- 磨细

煅烧过的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 需要进行磨细。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的细度对产品性能均有很大的影响。例如根据资料介绍, 对刚玉瓷大于 4 μm 的颗粒应很少, 当 5 μm 的颗粒含量大于 10~15% 时, 对烧结就有明显的妨碍作用。小于 1 μm 的颗粒应为 15~30%, 若大于 40%, 烧结时会出现重结晶晶体发育粗大。

采用球磨工艺, 一般有两种方法, 即湿磨和干磨。当然湿磨效率较高。对于干磨, 需要加外加剂, 如油酸等。一般为 1~3%, 可以防止粘结, 起表面改性作用, 提高球磨效率。

当然, 对细度要求要依产品的性能和其产量而论。对于细度, 如小于 1 μm 以下来说, 磨细工艺始终是一个问题, 一般难度较大。

- 烧结

烧结 (sintering) 这一工序对 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 瓷的密度及结构有很大作用, 从而也影响到产品的性能。一般认为获得微晶结构有利于 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 瓷性能的提高, 因此, 有人主张采用调温快速烧结。例如, 在 1750°C 保温 1 分钟烧结。可获得这种微晶结构, 当然并不是温度越高越好, 有一个温度界限。当超过这个温度界限时, 就会严重的出现重结晶, 即使缩短保温时间, 也会出现这种情况的。因此, 对 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 瓷, 一般在低于温度界限条件下, 用适当延长保温时间来进行烧结。这要通过初中来进行调整。

- 用途

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 瓷的用途是十分广泛的, 如前所述, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量不同, 其性能不同, 用途也各异。

利用其机械强度较高，绝缘电阻较大的性能，可以用作真空器件、装置瓷、厚膜和薄膜电路基板、可控硅和固体电路外壳、火花塞绝缘体等。利用其强度和硬度较大的性能，可用作磨料磨具，纺织瓷件、刀具等。此外，利用其能制成良好的透明陶瓷，可以用作钠光灯管、红外检测材料等。利用其化学稳定较好的性能，可以用作化工和生物陶瓷、人工关节、代替铂坩埚、催化载体及航空、磁流体发电材料等。随着科学技术的发展及制造技术的提高，新品种不断出现，在现代工业和现代科学领域中将会得到越来越广泛的应用。