

高纯 Al_2O_3 陶瓷的研究进展

董亚丽, 许富民, 石小磊, 谭毅

(大连理工大学材料科学与工程学院, 辽宁 大连 116024)

摘要:重点论述了 Al_2O_3 粉料的制备、烧结助剂及烧结工艺等,并对它们的发展前景进行了展望。

关键词:高纯 Al_2O_3 ; 结构陶瓷; 烧结

中图分类号: TQ174

文献标识码: A

结构陶瓷在现代陶瓷应用中占有重要的地位,其中 Al_2O_3 陶瓷是目前研究最多的结构陶瓷材料之一。早在 1905 年,德国就开始了 Al_2O_3 陶瓷作为切削工具的研究。1912 年,英国首先获得了 Al_2O_3 陶瓷专利。 Al_2O_3 陶瓷具有机械强度高、绝缘电阻大、硬度高、耐磨、耐腐蚀、耐高温及其重量轻、价格低廉等特点,同时还具有优良的电性能和光性能等,深受人们的青睐。 Al_2O_3 陶瓷一般按其含量分类,分为 75, 80, 90, 95, 99 瓷。目前,国内使用最多的是 95 瓷,而一些新领域很多使用 99 瓷,国内常压烧结的 99.9% Al_2O_3 陶瓷的性能较国外先进水平还有一定的差距。

1 Al_2O_3 粉末的制备方法

Al_2O_3 陶瓷的主要原料是 Al_2O_3 粉体,其粒径大小、粒度分布和纯度等对 Al_2O_3 陶瓷性能至关重要。 Al_2O_3 粉体纯度越高, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 含量越高,制品的性能越好。 Al_2O_3 粉体的粒度越小,对制备高性能的 Al_2O_3 制品越有利^[1]。 Al_2O_3 的粒度分布与在晶粒长大前粉末的收缩有关^[2],当晶粒长大时,随着晶粒分布范围的增大,致密速率减小^[3]。在微米 Al_2O_3 粉中加入纳米 Al_2O_3 粉能提高体积密度^[4];在成型过程中,纳米粉填充到微米粉的孔隙中,可使微米粉的孔隙减小;提高成型压力,粉体颗粒之间接触紧密,气孔数量减少,提高了陶瓷素坯的密度,有利于烧结,也使 Al_2O_3 陶瓷烧结后的密度提高^[5]。 Al_2O_3 陶

瓷作为工业陶瓷,其主要缺点是脆性大、均匀性差、可靠性低、韧性较差,因而在诸多方面的应用受到限制。随着纳米技术的应用,纳米陶瓷成为解决陶瓷脆性的一种新的途径。

纳米 Al_2O_3 粉末的制备方法大致分为液相法、固相法和气相法。气相法的原料在反应前必须气化,需要消耗大量能源,成本偏高不适于工业生产。液相法包括溶胶-凝胶法、化学沉淀法、水热法和乳浊液法等,是目前应用最多也是公认的最有前途的方法。本文重点介绍溶胶-凝胶法、化学沉淀法和水热法。

1.1 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法是采用金属醇盐或无机盐进行水解和聚合反应来制备氢氧化铝均匀溶胶,再浓缩成透明凝胶,经过干燥、研磨等工序,得到超细 Al_2O_3 粉,最后在不同温度下煅烧,得到不同晶型的 Al_2O_3 微粉。它的缺点是醇盐价格高,多数有机溶剂有毒性。无机盐溶胶-凝胶法虽然有可能引进杂质离子,但原料成本低,溶剂无毒,是目前研究比较多的一种方法。Aghababazadeh 等人^[6]用蛋清作胶凝剂,在 650 °C 对蛋清和 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 凝胶热处理后得到 15~25 nm 的 $(\delta, \theta)\text{-Al}_2\text{O}_3$,在 900 °C 煅烧前驱体得到了 20~30 nm 的 $(\delta, \theta, \kappa, \tau, \alpha)\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。Shojaie-bahaabad 等人^[7]以 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Al 和 HCl 为原料,在 1200 °C 煅烧,制备了 32~100 nm 的球形 Al_2O_3 粉。

1.2 化学沉淀法

化学沉淀法是在金属盐溶液中加入适当的沉淀

收稿日期:2008-10-16

作者简介:董亚丽(1983-),女,山东菏泽人,硕士研究生。

剂,得到前驱体沉淀,再热解煅烧沉淀物得到纳米 Al_2O_3 粉体。此法的原料成本低,设备工艺简单,适于工业生产。肖劲等人^[8]以 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 和 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 为反应体系,将 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液雾化后加入到 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 溶液中,再添加适量 PEG1000 作分散剂,同时与正丁醇共沸蒸馏,制备出粒度均匀、分散性良好、形貌为类球形且纯度为 99.97% 以上的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉体。Wu 等人^[9]以 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 和 NH_4HCO_3 为反应体系,制得了非晶结构、碳酸铝氨(AACH)、未确定相三种前驱体,煅烧不同晶型的前驱体会得到分散性和晶粒尺寸不同的 Al_2O_3 粉。赵宇红^[10]用 AACH 制备出 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 沉淀,再经 1200 °C 和 2 h 煅烧,得到平均粒径为 70~100 nm 的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉末。

1.3 水热合成法

水热合成法是在特制的密闭反应容器(高压釜)中,用水溶液作反应介质,通过对反应容器加热,创造一个高温、高压的反应环境,使通常难溶或不溶的物质溶解并且重结晶,以生长各种单晶。该法是制备超细、无团聚或少团聚、结晶好的粉体材料的一种新工艺新方法^[11]。董国义等人^[12]研究了高温高压水热法合成的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶体的形态特征。在水热条件下 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的晶体形态与合成温度、矿化剂浓度有密切关系。温嘉琪等人^[13]以硝酸铝和氨水所得的氢氧化铝沉淀为前驱物,加入矿化剂和晶种,在水热条件下保温 3~10 h,制备了纳米 Al_2O_3 粉。

2 烧结助剂

Al_2O_3 的晶格紧凑,熔点高,再结晶能力差,难以烧结,因此一般加入烧结剂促进烧结。制备高纯 Al_2O_3 陶瓷,烧结助剂一般采用两种方式添加:一是将稀土、碱土氧化物如 La_2O_3 、 Nd_2O_3 、 Cr_2O_3 等直接添加到 Al_2O_3 粉末中;二是通过盐类分解出相应的氧化物的方式添加。这些盐类易溶于去离子水、酒精和丙醇等混液中,通过湿混,可以使烧结剂的阳离子均匀分布,之后在烧结过程中分解出相应的氧化物。常用的盐类有 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ 等,其相应的氧化物为 MgO 和 Y_2O_3 ,它们是最常用也是研究最多的两种氧化物^[14-21]。

2.1 MgO 添加剂

MgO 与 Al_2O_3 在高温下固溶形成固溶体,会降低晶界移动速度^[14],从而抑制晶粒过度长大,并且

阻碍晶界越过气孔,防止气孔汇集于晶粒中心。另外, MgO 均匀吸附于 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶体表面并生成尖晶石。在晶界处的尖晶石使晶界相与 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶粒的结合力加强,从而使硬度提高,耐磨性增加^[15]。Peenlen 等人^[16]认为:当 MgO 含量低于固溶极限时,可促进致密及抑制晶粒异常长大;当 MgO 含量超过固溶极限时,则与 Al_2O_3 形成第二相,对致密效果减弱。Miller 等人^[17]认为,在 1600 °C MgO 在 Al_2O_3 中的溶解度极限为 $(0.132 \pm 0.011) \text{ mg}$ 。

2.2 Y_2O_3 添加剂

稀土氧化物是非常有效的助烧剂,少量添加即可有效控制 Al_2O_3 晶界长大速率。常用的稀土氧化物是 Y_2O_3 。加入 Y_2O_3 后不仅可以降低 Al_2O_3 的烧结温度,显著改善烧结性能,而且可以改善其显微结构,明显减小晶粒尺寸,抑制反常晶粒的长大,同时还可以提高材料的硬度^[18]。Song 等人^[19]通过加入不同量的 Y_2O_3 ,得到第二相 $\text{Al}_5\text{Y}_3\text{O}_{12}$,介电损耗从 8.4×10^{-5} 提高到 2.2×10^{-4} 。Voytovich 等人^[20]通过调节温度控制晶界扩散向晶格扩散的转变来实现 Y_2O_3 对高纯 Al_2O_3 陶瓷致密度的影响。

2.3 其他助烧剂

助烧剂在烧结陶瓷中起着十分重要的作用,一般研究重点为烧结助剂的种类和添加量及其对烧结的影响。张伟儒等人^[22]通过加入 0.3% 的 Y_2O_3 + Tm_2O_3 复合烧结助剂,在 1600 °C 下烧结得到了相对密度为 99.2%、抗弯强度为 533 MPa、显微硬度为 17.2 GPa 的多晶 Al_2O_3 陶瓷。Louet 等人^[23]认为加入少量 SiO_2 ,在烧结中期和后期对致密化和显微结构的演变有重要影响。Wang 等人^[24]对 Nd_2O_3 在高纯 Al_2O_3 陶瓷中的作用进行了研究,认为添加适量的 Nd_2O_3 可以在某些温度下获得较高的致密度和较小的晶粒。刘于昌等人^[25]用 Nd_2O_3 作添加剂,降低了 Al_2O_3 陶瓷的烧结温度。其性能和显微结构分析表明, Nd_2O_3 在 Al_2O_3 晶格中的固溶促进了 Al_2O_3 的烧结,掺杂 $w(\text{Nd}_2\text{O}_3) = 1.0\%$ 的 Al_2O_3 样品在 1500 °C 下获得最大致密度。

3 烧结机制

常用的烧结方法是常压烧结和热压烧结。常压烧结没有外加压力驱动,很难得到接近理论密度的制品。采用热压烧结法制得的陶瓷的晶粒细小,气孔率低,但受模具限制,生产效率低,只能生产形状不

太复杂的制品.与常压和单向热压相比,热等静压(HIP)能降低烧结温度,提高材料性能,可制备形状复杂的部件,但是设备比较复杂昂贵,比普通烧结工艺成本高很多^[26].随着科学研究的发展,出现了许多结构陶瓷的烧结方法.

3.1 两阶段烧结法

Bodigova 等人^[27]认为第一阶段(以 $10\sim 50\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温到 $1400\sim 1450\text{ }^\circ\text{C}$,不保温直接降温)是为了在晶粒没有大幅度生长的情况下减少气孔;第二阶段(以 $50\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 降温到 $1150\text{ }^\circ\text{C}$,然后保温 $3\sim 24\text{ h}$)是在晶粒有限生长的情况下进一步促进致密.他们采用两阶段烧结法,制备了相对密度为 98.8% 、晶粒度为 $0.9\text{ }\mu\text{m}$ 的 Al_2O_3 陶瓷,并与传统方法(以 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 加热到 $1200\sim 1350\text{ }^\circ\text{C}$,保温 $0.5\sim 12\text{ h}$)得到的晶粒 $1.6\text{ }\mu\text{m}$ 的 Al_2O_3 陶瓷进行了比较.张巨先^[28]采用先在 $1580\sim 1640\text{ }^\circ\text{C}$ 进行一次无压烧结,再在 $1650\sim 1700\text{ }^\circ\text{C}$ 氩气气氛下进行二次烧结,来制备 Al_2O_3 陶瓷.采用该法可制备出剩余气孔率接近零、晶粒尺寸在 $3\sim 5\text{ }\mu\text{m}$ 之间的微晶 Al_2O_3 陶瓷,其介电损耗为 1×10^{-5} ,比等静压 $95\%\text{ Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷低近两个数量级.

3.2 超高压烧结

超高压烧结是在几十万个大气压下进行烧结,可以赋予材料在通常烧结或热压烧结工艺下所达不到的活性^[29].Teng 等人^[30]以商业生产的高纯纳米 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉(纯度 99.9%)、分析纯 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 为原料,用两面顶压机进行高压烧结,在 4.5 GPa 和 $1100\text{ }^\circ\text{C}$ 下烧结 30 min 制备了相对密度为 97.65% 的高纯 Al_2O_3 陶瓷和相对密度达 97.93% 、平均晶粒尺寸约为 $4\text{ }\mu\text{m}$ 、微量 MgO 掺杂的 Al_2O_3 陶瓷.

3.3 自蔓延高温合成(SHS)烧结

SHS 技术对材料的合成与致密化实现了同步进行,大大简化了材料的制备过程,而且很高的反应温度使大部分杂质挥发,提高了材料的纯度. Meng 等人^[31]以 200 nm 和 $600\text{ nm}\text{ Al}_2\text{O}_3$ 为原料,自蔓延反应热为热源,将等静压成型的坯体以 $1600\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 速率加热,在 120 MPa 和保压 2 min 的条件下制备了接近理论密度,晶粒几乎没有生长的纳米 Al_2O_3 陶瓷.

3.4 放电等离子体烧结(SPS)

放电等离子体烧结因具有烧结温度低、升温速率快等一系列优点越来越受到重视. Kim 等人^[32]在

$1150\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $8\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 烧结条件下,采用 SPS 方法制备了细晶($0.27\text{ }\mu\text{m}$)透明的 Al_2O_3 陶瓷. Salamon 等人^[33]采用无压 SPS(PL-SPS)方法制备了 Al_2O_3 陶瓷,并分析了升温速率对陶瓷致密化的影响.

4 结 语

溶胶-凝胶法、化学沉淀法和水热合成法是目前研究最多的制备纳米 Al_2O_3 粉末的方法.其中溶胶-凝胶法的成本高,有污染;化学沉淀法极易引入杂质离子;水热合成法虽工艺简单,但对原料和设备要求较高.高纯 Al_2O_3 陶瓷烧结制度的研究旨在降低烧结温度,提高烧结性能.如何获得高纯 Al_2O_3 粉且没有污染、易于工业化生产;如何选择和优化烧结工艺参数,以有效地促进烧结体的致密化、降低烧结温度、提高烧结速率,从而大大提高高纯 Al_2O_3 陶瓷的各种性能,是值得探讨的课题.

参考文献:

- [1] 廖荣,刘英,王慧,等. Al_2O_3 粉体对 Al_2O_3 陶瓷制品性能的影响[J]. 现代技术陶瓷, 2001, (4): 51-53.
- [2] TING J M, LIN R Y. Effect of particle size distribution on sintering, Part II: Sintering of alumina[J]. J Mater Sci, 1995, 30: 2382-2389.
- [3] OLSZYNA A R, MARCHLEWSKI P, KURZYDLOWSKI K J. Sintering of high-density, high-purity alumina ceramics[J]. Ceramics International, 1997, 23: 323-328.
- [4] GOLDSBY J C. High temperature mechanical behavior of polycrystalline alumina from mixed nanometer and micrometer powders[J]. Ceramics International, 2001, 27: 701-703.
- [5] 李咏梅,刘欣,贾虎生. 纳米 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉添加对 Al_2O_3 陶瓷性能的影响[J]. 太原理工大学学报, 2007, 38(2): 98-100.
- [6] AGHABABAZADEH R, MIRHABIBI A R, POURASAD J, et al. Economical synthesis of nanocrystalline alumina using an environmentally low-cost binder surface science [J]. Surface Science, 2007, 601: 2864-2867.
- [7] SHOJAIE-BAHAABAD M, TAHERI-NASSAJ E. Economical synthesis of nano alumina powder using an aqueous sol-gel method [J]. Mater Lett, 2008, 62(19): 3364-3366.
- [8] 肖劲,秦琪,万焯,等. 沉淀-共沸蒸馏法制备超细 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉体的研究[J]. 湖南科技大学学报:自然科学版, 2007, 22: 35-39.
- [9] WU Z S, SHEN Y D, DONG Y, et al. Study on the morphology of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ precursor prepared by precipitation

- method[J]. *J Alloys Compd.* 2008, 467: 600-604.
- [10] 赵宇红. 纳米 Al_2O_3 粉的制备[J]. 科技创新导报, 2007, 34: 5-6.
- [11] 郝保红, 向兰, 方克明. 水热法制备纳米 Al_2O_3 的应用前景[J]. 新技术新工艺, 2006, 7: 47-49.
- [12] 董国义, 葛世艳, 韦志仁, 等. 水热法 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 自发结晶和形态控制[J]. 人工晶体学报, 2004, 33(3): 380-383.
- [13] 温嘉琪, 肖志国, 王细凤, 等. 引入晶种水热合成 Al_2O_3 微粉的工艺与性能[J]. 无机盐工业, 2006, 38(5): 27-29.
- [14] BENNISON S J, HARMER M P. Effect of magnesia solute on surface diffusion in sapphire and the role of magnesia in the sintering of alumina[J]. *J Am Ceram Soc.* 1990, 73: 833-837.
- [15] 李华, 刘阳, 胡晓力, 等. 添加剂对高铝瓷耐磨性能的影响[J]. 中国陶瓷工业, 2003, 10(2): 45-50.
- [16] PEENLEN J G. Influence of MgO on the evolution of the microstructure of Al_2O_3 [J]. *Mater Sci Res*, 1975, 10: 443-53.
- [17] MILLER L, AVISHAI A, KAPLAN W D. Solubility limit of MgO in Al_2O_3 at 1600°C [J]. *J Am Ceram Soc.* 2006, 89: 350-353.
- [18] 邓毅超, 周竹发. Y^{3+} 掺杂对 Al_2O_3 陶瓷硬度的影响[J]. 佛山陶瓷, 2007, 5: 8-11.
- [19] SONG K X, WU S Y, CHEN X M. Effect of Y_2O_3 addition on microwave dielectric characteristics of Al_2O_3 ceramics[J]. *Material Letters*, 2007, 61: 3357-3360.
- [20] VOYTOVYCH R, MACLAREN I, GULGUN M A, et al. The effect of yttrium on densification and grain growth in $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [J]. *Acta Mater.* 2002, 50: 3453-3463.
- [21] CINIBULK M K. Effect of yttria and yttrium-aluminum garnet on densification and grain growth of alumina at $1200\text{-}1300^\circ\text{C}$ [J]. *J Am Ceram Soc.* 2004, 87: 692-95.
- [22] ZHANG Wei-ru, SUN Feng, TIAN Ting-yan, et al. Preparation for $\geq 99.5\%$ polycrystal alumina ceramics at low temperature[J]. *Journal of Synthetic Crystals.* 2007, 36(5): 1109-1112.
- [23] LOUET N, REVERON H, FANTOZZI G. Sintering behaviour and microstructural evolution of ultrapure α -alumina containing low amounts of SiO_2 [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2008, 28(1): 205-215.
- [24] WANG C M, CHAN H M, HARMER M P. Effect of Nd_2O_3 doping on the densification and abnormal grain growth behavior of high-purity alumina[J]. *J Am Ceram Soc.* 2004, 87(3): 378-383.
- [25] 刘于昌, 黄晓巍. Nd_2O_3 对 Al_2O_3 陶瓷烧结性能和显微结构的影响[J]. 福州大学学报: 自然科学版, 2006, 34(5): 708-711.
- [26] 郭瑞松, 蔡舒, 季惠明, 等. 工程结构陶瓷[M]. 天津: 天津大学出版社, 2002.
- [27] BODISOVA K, SAJGALIK P, GALUSEK D. Two-stage sintering of alumina with submicrometer grain size [J]. *J Am Ceram Soc.* 2007, 90(1): 330-332.
- [28] 张巨先. 低介电损耗微晶 Al_2O_3 陶瓷研究[J]. 真空科学与技术学报, 2006, 26(1): 77-79.
- [29] 尹衍升, 张景德. Al_2O_3 陶瓷及其复合材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001.
- [30] TENG Y C, SUN Z P, TANG J Y. High-pressure sintering of microcrystalline and highly purified alumina ceramic[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society.* 2007, 35(8): 968-972.
- [31] MENG F C, FU Z Y, ZHANG J Y, et al. Rapid densification of nano-grained alumina by high temperature and pressure with a very high heating rate[J]. *J Am Ceram Soc.* 2007, 90(4): 1262-1264.
- [32] KIM B N, HIRAGA K, MORITA K. Spark plasma sintering of transparent alumina [J]. *Scripta Materialia.* 2007, 57: 607-610.
- [33] SALAMON D, SHEN Z J. Pressure-less spark plasma sintering of alumina[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2008, 475: 105-107.

Recent progress of high purity Al_2O_3 ceramic

DONG Ya-li, XU Fu-min, SHI Xiao-lei, TAN Yi

(School of Materials Science and Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: The paper reviewed the major research progress in the processing of Al_2O_3 powder, the sintering assistants and sintering methods of high purity Al_2O_3 . Meanwhile, some view points of further development of alumina ceramics are proposed.

Key words: high purity Al_2O_3 ceramic; structure ceramic; sinter