

文章编号:1673-9981(2015)04-0211-05

添加剂法低温烧制氧化铝陶瓷进展*

花开慧¹,赵 静¹,陈湜满¹,李景明¹,王 悦²,税安泽¹

1. 华南理工大学材料科学与工程学院,广东 广州 510641;2. 华南理工大学机械与汽车工程学院,广东 广州 510641

摘 要:综述了当前采用不同添加剂低温烧成氧化铝陶瓷的研究进展,总结了添加剂的种类及其对氧化铝陶瓷低温烧成的作用机理,分析了添加剂对氧化铝陶瓷性能的影响及其存在的问题,并对该领域的未来发展做出展望。

关键词:添加剂;氧化铝陶瓷;低温烧结

中图分类号:TQ174.75 **文献标识码:**A

氧化铝陶瓷因其高机械强度、高硬度,耐磨、耐高温、耐腐蚀、导热性能优良等优越性能,在机械、建筑、电子、电力、生物、医学、化工等领域中广泛应用,且越来越多地受到航空航天等高新技术领域的青睐,成为市场上用途最广的氧化物陶瓷^[1]。

氧化铝晶格能很大,熔点高达 2050 ℃。相应地,氧化铝陶瓷烧结温度非常高(纯氧化铝陶瓷固相烧结,烧结温度高达 1650~1990 ℃),给当今氧化铝陶瓷生产行业带来了巨大的能耗和设备损耗。为了节能减排,提高生产氧化铝陶瓷的经济效益,降低氧化铝陶瓷的烧结温度显得尤为重要。

目前,一般通过三种途径实现氧化铝陶瓷的低温烧结:其一,通过化学或机械方法减小氧化铝颗粒的粒径,增大 Al₂O₃ 颗粒的反应活性;其二,通过采用特殊的烧结方式(如热压烧结技术、热等静压烧结技术、放电等离子体烧结技术等),利用不同的氧化原理改善工艺条件;其三,掺入合适的添加剂,降低反应温度。第一种方法生产成本高、粉体产率低、颗粒的形状与尺寸难以调控,且粒度越小颗粒团聚越严重,已成为一个无法避免的难题。第二种方法能耗高,对设备、技术要求严格,实用性非常低。相比之下,使用添加剂进行氧化铝陶瓷低温烧结的方法因

其成本低、操作性强,成为最贴近工业化的低温烧结氧化铝陶瓷的途径。本文就氧化铝陶瓷的低温烧结工艺,总结了常用添加剂的种类,分析其作用机理,综述其研究进展,指出其目前存在问题,并对其未来发展做出展望。

1 添加剂的作用机理

氧化铝陶瓷的低温烧结添加剂多来自各种金属氧化物,其促进烧结作用原理可以分为形成固溶体、形成液相和在晶界产生新相三种。

1.1 与 Al₂O₃ 形成固溶体

与 Al₂O₃ 晶格常数相近的金属氧化物容易与氧化铝形成固溶体。烧结温度下,这些金属离子与 Al³⁺ 发生置换,离子半径或离子价态的差异导致晶格的畸变或带电空穴、迁移原子的产生,这些缺陷为气体的排除和质点的扩散迁移提供通道,从而加速致密化进程、促进晶粒的发育。这类添加剂一般为变价金属氧化物(如 Cr₂O₃, Fe₂O₃, TiO₂, MnO₂)和稀土金属氧化物(如 La₂O₃, Y₂O₃)等。

收稿日期:2015-10-29
* 基金项目:广东省公益研究与能力建设项目(2015B010105009),广州市科技计划项目(201300000126),广东省省部产学研项目(2012B091100451),广东省重大科技专项(2010A080405004),禅城区产学研专项(2012B1023)。
作者简介:花开慧(1987-),女,河南南阳人,博士研究生。

1.2 形成液相

在烧结过程中,添加剂与氧化铝等物质发生作用或者添加剂自身形成低共熔体系或者玻璃,在相对较低的温度下即可产生液相.液相浸润在颗粒表面,为烧结早期颗粒的重排起润滑作用.由于质点在液相中的扩散比在固相中更快,可以加速晶粒生长,因此液相烧结一般比固相烧结的效率 high.

能在氧化铝烧结过程中形成低共熔体的常用氧化物为 SiO_2 和碱土金属氧化物等,如 MgO , CaO , SrO , BaO . 能在氧化铝烧结过程中产生玻璃液相的添加剂体系为 CAS ($\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$) 和 MAS ($\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$)^[2-3].

1.3 在晶界产生新相

部分氧化物能与 Al_2O_3 生成细小的第二相(如 MgO 与 Al_2O_3 生成镁铝尖晶石、 ZnO 与 Al_2O_3 生成锌铝尖晶石),镶嵌在 Al_2O_3 晶粒之间,促进气体排除、抑制晶粒异常生长、提高成品性能.

2 常用添加剂的研究进展

复合添加剂体系可以通过多种物质不同原理的综合作用来调节烧结温度,被认为比一元添加剂对氧化铝陶瓷的低温烧结有更好地促进作用,因而成为添加剂方向重要的研究对象^[4-5].

2.1 $\text{TiO}_2\text{-MnO}_2$ 体系

早期研究^[6]认为, TiO_2 在 Al_2O_3 中并不能形成固溶体,而是通过熔析出现在晶界处,使 Al_2O_3 颗粒之间紧密结合,从而促进氧化铝陶瓷的致密化.相比之下,一元掺杂的 MnO_2 能与 Al_2O_3 形成固溶体,因而比掺 TiO_2 的助熔效果更好.而将 MnO_2 和 TiO_2 同时添加时,得到的氧化铝陶瓷综合性能最佳,在 $1250\text{ }^\circ\text{C}$ 下即得到 98% 理论密度的氧化铝陶瓷^[7].

目前的研究发现,添加了少量 TiO_2 烧结的高铝陶瓷,微观结构中只有一种固相,由此证明 TiO_2 可以与 Al_2O_3 生成固溶体.由于 TiO_2 与 Al_2O_3 晶体结构、离子半径和离子价态存在差异,所以只能形成有限固溶体.实验数据^[8]显示,其最大固溶度质量分数为 2%~4%,超过该范围的 TiO_2 对烧结不再产生正面效果.

TiO_2 对氧分压非常敏感^[9],在后者的影响下,

Ti^{4+} 和 Al^{3+} 离子交换产生正离子空穴,形成固溶体,从而降低烧结活化能.高温下 Ti^{4+} 还可以转变成离子半径更大的 Ti^{3+} ,加剧晶格畸变,提高烧结活性.然而,过多的 TiO_2 会导致晶内孔^[10]、玻璃相的产生,降低氧化铝陶瓷的烧结密度和机械性能. MnO_2 与 Al_2O_3 形成固溶体,通过 Mn^{4+} 或 Mn^{2+} 与 Al^{3+} 置换产生缺陷,推动质点扩散迁移,从而促进晶粒长大. TiO_2 和 MnO_2 过量的结果都是使晶粒异常长大和粒度不均匀.分别在 Al_2O_3 中加入相同质量分数的 MnO 和 TiO_2 ,前者比后者更容易造成二次重结晶^[6].此外,刘于昌^[11]认为 $\text{TiO}_2\text{-MnO}$ 复合体系能与 Al_2O_3 形成低共熔体,通过液相烧结来显著降低烧结温度.

2.2 CuO-TiO_2 体系

CuO 熔点较低($1326\text{ }^\circ\text{C}$),可以为 Al_2O_3 颗粒的重排和陶瓷的致密化提供液相环境.但是 CuO 的作用很有限,且其在高温下可挥发,用量过多时易造成气孔,降低成品的性能.一般与 TiO_2 同时使用,可降低 TiO_2 与 Al_2O_3 固溶的起始温度.张斌等人^[12]在 Al_2O_3 中添加摩尔分数 5% 的 $\text{TiO}_2\text{-CuO}$ 复合添加剂,发现 TiO_2 占比 0.8 时,在 $1250\text{ }^\circ\text{C}$ 烧结就能达到 98% 理论密度.同帆等^[13]将 $\text{TiO}_2\text{-CuO}$ 作为 Al_2O_3 陶瓷管支撑体的烧结助剂,在 $1100\text{ }^\circ\text{C}$ 烧成温度观察到了 CuAl_2O_4 尖晶石相,这有助于提高陶瓷的机械强度,但随着温度进一步升高, CuAl_2O_4 尖晶石会逐渐溶入液相.

2.3 CAS ($\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 玻璃) 与 CMS (CaO-MgO-SiO_2 玻璃)

CAS 与 CMS 是典型的液相烧结添加剂,分别通过界面反应和扩散传质影响致密化过程^[14].单独添加 CAS 或 CMS 即可细化晶粒、均化粒径分布^[15].二者在较低温度发生玻璃化转变,浸润在颗粒表面形成液膜,通过毛细管力对 Al_2O_3 晶粒起粘合作用,加快传质过程.若加入过少,液相量不够,质点难以扩散,则晶粒发育不良;若加入过多,则引起过多缺陷,导致晶粒异常长大,且阻碍气体的排除,影响致密化.

吴义权等^[16]将 CAS 作为添加剂在 $1550\text{ }^\circ\text{C}$ 烧结,得到理论密度 98% 的氧化铝陶瓷.同时发现 CAS 可以促进晶粒各向异性生长,大量分布的片状氧化铝晶粒可以提高氧化铝陶瓷的断裂韧性.

史国普等人^[17]使用 CMS- TiO_2 体系作为添加

剂,在添加 TiO_2 和 CMS 质量分数分别为 1%, 10%, 烧结温度为 1450 °C 的条件下,制得了密度达 95.23% 理论密度的氧化铝陶瓷. 又以 CMS-G(CMS 玻璃)- TiO_2 体系作为烧结助剂,在添加 TiO_2 和 CMS-G 质量分数分别为 1%, 3%, 烧结温度为 1450 °C 的条件下,制得密度达 98.25% 的氧化铝陶瓷^[18]. 对比二者的实验可以发现, CMS 中 CaO , MgO , SiO_2 三者的配比对于提高致密度具有很重要的作用,值得进一步探讨. 赵军等人^[19]以 CMS- TiO_2 体系作为添加剂,在 1450 °C 得到了理论密度最高为 93.07% 的氧化铝陶瓷. 分析其与前面二者的差距,可以发现 CMS 促进氧化铝陶瓷致密化的作用受保温时间的影响.

2.4 含 MgO 的复合体系

MgO 与 Al_2O_3 从 1000 °C 左右开始发生的固相反应,是一个缓慢的动力学过程^[20]. 随着 MgO 在液相中的溶解,产物镁铝尖晶石慢慢从 MgO 表面析出^[21]. 晶界上的镁铝尖晶石可以降低系统内部的界面能,同时产生“钉扎效应”,保证坯体致密和晶粒细小、均匀.

将 MgO 与玻璃形成体的硅氧化物(SiO_2)复合,可以通过调节液相和尖晶石的数量来影响 Al_2O_3 晶粒的生长. 顾皓等人^[22]以 MgO - MnO_2 - TiO_2 - SiO_2 作为添加剂,发现 SiO_2 可以形成玻璃液相来促进传质过程,且对氧化铝陶瓷裂纹的愈合有一定作用^[23]. 但若 SiO_2 添加过多,产生的大量液相会溶解镁铝尖晶石,进一步引起晶粒异常长大,导致氧化铝陶瓷的密度、抗弯强度、硬度等下降.

将 ZnO - CaO - MgO - SiO_2 助烧剂添加到 Al_2O_3 中,在 1350 °C 下烧结,发现有镁铝尖晶石、锌铝尖晶石、钙长石、莫来石等析出,可加强钉扎作用. 但是作为助溶剂的 ZnO 添加过多,会产生过多液相,削弱钉扎效应,造成二次重结晶和气泡增多,使密度和强度相应下降^[24].

黄丽芳等^[25]通过注浆成型的方法,在氧化铝陶瓷中加入 MnO_2 - TiO_2 - MgO 复相添加剂,在 1300 °C 烧结,制备出晶粒分布均匀、粒径范围小、理论密度 95% 的氧化铝陶瓷. 控制 MnO_2 和 MgO 添加质量分数分别为 3%, 0.5%, 当 TiO_2 添加质量分数为 3% 时烧结效果最好.

2.5 含稀土金属氧化物的复合添加剂

稀土金属电子层结构特殊,使相应的氧化物具

有以下作用:(1)与 Al_2O_3 生成固溶体,造成缺陷,加速质点扩散和气孔排出,提高陶瓷强度.(2)形成低共熔体,产生液相,降低烧结温度,提高致密度.(3)在晶界处形成细小颗粒,限制晶界移动,防止裂纹扩散,改善颗粒的细度和致密度^[26-27]. (4)附着在晶粒表面,具有良好的表面活性作用. 稀土元素与其他氧化物组成复合添加剂,利用综合叠加效应,使用少量即可达到明显的效果^[28-29]. 常用的添加剂如 Y_2O_3 , La_2O_3 等.

Song In-Gyu 和 Kim Jung-Sik 等^[30]通过造粒的方法,将 Y_2O_3 与 MgO 复合添加到 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 中,添加质量分数 1% Y_2O_3 即可获得最高抗弯强度. 在 1450~1650 °C 之间,随着烧成温度升高,抗弯强度和维氏硬度提高,最高分别为 363.53 MPa 和 20.1 GPa.

实验中发现^[31],以高纯硫酸铝氨制备的无定形氧化铝作为主要物料,掺杂 MgO 和 La_2O_3 添加剂,在 N_2 气氛下热压烧结可使氧化铝陶瓷达到致密化的温度降低至 1500~1550 °C,抗弯强度达到 518 MPa 以上.

胡继林等^[32]用 MnO_2 - TiO_2 - CaO - La_2O_3 复合添加剂制备的氧化铝陶瓷,在 1450 °C 获得最佳综合烧结性能. 若继续升高温度则会引起过烧.

然而并非所有的稀土金属氧化物都会降低 Al_2O_3 陶瓷烧结温度,毕四龙^[33]等发现 Er_2O_3 作为添加剂时,由于 Er_2O_3 熔点高(2300 °C), Er^{3+} 离子半径大、不易扩散迁移等原因,反而会使烧结温度升高.

2.6 纳米级氧化物添加剂

纳米颗粒的比表面积大,烧结活性高,作为添加剂能显著降低氧化铝陶瓷的烧结温度. 这一类氧化物主要是各相 Al_2O_3 纳米颗粒.

李江^[34]用湿化学法制备的纳米 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$,是以 MgO 和 SiO_2 共同作为添加剂,在 1450 °C 取得最佳性能,抗弯强度高达 440 MPa. 实验证明^[20],在 1550~1600 °C 之间,加入适量 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 有助于提高 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷的机械性能.

2.7 其他添加剂

王天宝、王列娥等人^[35]使用廉价材料高岭土、滑石、碳酸钙、二氧化硅、碱土金属氧化物作为添加剂,在 1520~1540 °C 烧制了合格的 95 瓷,并成功投入到实际生产中.

3 存在的问题及展望

通过加入少量的添加剂,可将氧化铝陶瓷的烧结温度降低 250~550℃,这对氧化铝陶瓷在工业生产中的应用具有重要的指导意义。然而,在当前的研究领域,还存在一些问题:

首先,在探索降低烧结温度方法的同时,材料的、与实际应用有关的综合性能没有得到全面的评估。例如,通过固溶体降低 Al_2O_3 陶瓷的烧结温度,在提高致密度、机械强度的同时,不可避免地降低了材料的韧性等其他性能,对材料的综合性能可能产生不利的影响;而添加剂 CAS 和 CMS 由于含有 CaO,降低了材料的抗腐蚀性。就目前来看,使用添加剂虽然可以降低烧结温度,但同时也带来某些性能的下降。而相关性能下降的问题,正是研究者们需要解决的。然而在当前很多文献中缺少相关的评估和报告,削弱了这些研究的应用性。

其次,关于不同添加剂的作用机理,目前并没有形成一套可供参考的完整的理论体系,研究者们倾向于根据已有经验进行研究工作,在面对问题时很难提出有效的解决方案。这也是当前整个陶瓷行业亟待解决的问题。

再次,许多复合添加剂虽然具有显著的低温烧结性能,但是工业生产与实验室的条件差异巨大,设备、技术要求等的限制阻碍了其应用化进程。

基于现有的知识和经验,关于低温烧结氧化铝陶瓷的复合添加剂种类的研究呈现复杂化的趋势,即向更加多元的组合方式发展,更多新的原料也被考虑进来。影响氧化铝陶瓷成品使用性能的因素很多,一套具有针对性的评估体系需要建立起来。从多方面着手,在研究添加剂的同时,优化氧化铝陶瓷制备流程中的其他环节,如改善原料预处理、考虑新型烧结方式等,会更贴合实际生产的需要。

参考文献:

- [1] 张小锋,于国强,姜林文. 氧化铝陶瓷的应用[J]. 佛山陶瓷,2010(02):38-43.
- [2] 黄刚,吴顺华,张宝林,等. 低温烧结 $\text{BaO-TiO}_2\text{-ZnO}$ 系陶瓷的研究[J]. 电子元件与材料,2010(12):52-55.
- [3] 赵群,孙志昂. 对氧化铝陶瓷液相烧结的研究[J]. 轻金属,1996(08):13-16.
- [4] 周新星. 氧化铝陶瓷烧结助剂研究概述[J]. 江苏陶瓷,2012(04):20-22.
- [5] 郭瑞松,郭多力,齐海涛,等. 添加稀土氧化物对氧化铝复相陶瓷性能的影响[J]. 硅酸盐学报,2002(01):112-116.
- [6] ERKALFA H, MISIRLI Z, BAYKARA T. Densification of alumina at 1250°C with MnO_2 and TiO_2 additives [J]. Ceramics International, 1995, 21(5): 345-348.
- [7] 胡继林,刘鑫,丁常泽,等. 添加剂对低温烧结 95 氧化铝陶瓷性能的影响[J]. 中国陶瓷,2012(02):11-14.
- [8] 王焕平,张斌,马红萍,等. CuO-TiO_2 复合助剂低温烧结氧化铝陶瓷的机理(Ⅱ)[J]. 材料研究学报,2010(01):37-43.
- [9] SATHIYAKUMAR M. Influence of MnO and TiO_2 additives on density, microstructure and mechanical properties of Al_2O_3 [J]. Ceramics International, 2002, 28(2):195-200.
- [10] 殷剑龙,王修慧,张野,等. 烧结助剂对高纯氧化铝陶瓷致密化过程的作用[J]. 稀土,2014(05):16-20.
- [11] 刘于昌,黄晓巍. 液相烧结氧化铝陶瓷及其烧结动力学分析[J]. 硅酸盐学报,2006(06):647-651.
- [12] 张斌,王焕平,马红萍,等. CuO-TiO_2 复合助剂低温烧结氧化铝陶瓷的机理(Ⅰ)[J]. 材料研究学报,2009(05):534-540.
- [13] 同帆,王婕,崔双科,等. CuO 烧结助剂对陶瓷管支撑体性能的影响[J]. 膜科学与技术,2014(04):67-70.
- [14] 黄晓巍. 液相烧结氧化铝陶瓷的致密化机理[J]. 材料导报,2005,19(z1):393-394,404.
- [15] CHEN Chang-Ping. Effects of ternary compound additives on densification and microstructure of alumina [J]. Materials Science and Engineering A-Structural Materials Properties Microstructure and Processing, 2008, 477(1-2): 379-385.
- [16] WU Y Q. Microstructural development and mechanical properties of self-reinforced alumina with CAS addition [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2001, 21(5): 581-587.
- [17] 史国普,王志,侯宪钦,等. 低温烧结氧化铝陶瓷[J]. 济南大学学报:自然科学版,2007(01):17-19.
- [18] 史国普,王志,侯宪钦,等. 低温烧结氧化铝陶瓷的动力学研究[J]. 硅酸盐通报,2007(06):1112-1115.
- [19] 赵军,王志,邢国红,等. CMS 和纳米 TiO_2 对氧化铝陶瓷烧结的影响[J]. 硅酸盐通报,2008(05):914-917.
- [20] NGASHANGUA S, VASANTHAVEL S, PONNILA VAN V, et al. Effect of MgO additions on the phase stability and degradation ability in $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ composite systems [J]. Ceramics International, 2015,

- 41(3): 3814-3821.
- [21] NIGHTINGALE S A. Kinetics of spinel formation and growth during dissolution of MgO in CaO-Al₂O₃-SiO₂ slag [J]. Metallurgical and Materials Transactions B-Process Metallurgy and Materials Processing Science, 2008, 39(5): 643-648.
- [22] 顾皓,吕珺,黄丽芳,等. MgO-MnO₂-TiO₂-SiO₂ 烧结助剂中 SiO₂ 的量对低温烧制氧化铝陶瓷材料性能的影响[J]. 硅酸盐通报,2009(3):479-483.
- [23] 顾皓. 氧化铝陶瓷低温烧制与裂纹自愈合研究[D]. 合肥:合肥工业大学,2009.
- [24] 董伟霞,包启富,顾幸勇. ZnO-CaO-MgO-SiO₂ 助烧剂对氧化铝陶瓷性能的影响[J]. 陶瓷学报,2009(02): 195-199.
- [25] 黄丽芳,郑治祥,吕珺,等. MnO₂-TiO₂-MgO 复相添加剂对氧化铝陶瓷烧结温度的影响[J]. 材料开发与应用,2008,23(1):5-7.
- [26] 穆柏春,孙旭东. 稀土对 Al₂O₃ 陶瓷烧结温度、显微组织和力学性能的影响[J]. 中国稀土学报,2002(Z1): 104-107.
- [27] 刘建红,邵剑英,彭雪. 氧化铝陶瓷低温烧制技术的探讨[J]. 真空电子技术,2012(04):52-54.
- [28] MACAA K, POUCHLYA V, BODISOVA K, et al. Densification of fine-grained alumina ceramics doped by magnesia, yttria and zirconia evaluated by two different sintering models [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2014, 34(16): 4363-4372.
- [29] 郭瑞松,陈玉如,杨正方,等. 利用复合烧结助剂改善氧化铝陶瓷力学性能初探[J]. 陶瓷学报,1999(1):12-15.
- [30] SONG I G, KIM J S. Enhancement of the mechanical properties of alumina ceramics by a granulation process and Y₂O₃ additive [J]. Korean Journal of Metals and Materials, 2015, 53(4): 262-269.
- [31] 王文瀚,李晓云,丘泰. 掺杂 MgO 和 La₂O₃ 对 Al₂O₃ 陶瓷性能的影响[J]. 电子元件与材料,2011(7):9-13.
- [32] 胡继林,刘鑫,曹宇,等. MnO₂-TiO₂-CaO-La₂O₃ 复相添加剂对低温烧制氧化铝陶瓷性能的影响[J]. 陶瓷学报,2011,32(4):548-551.
- [33] 毕四龙,吴伯麟. Er₂O₃ 掺入对氧化铝复合陶瓷的耐磨性和微观结构影响[J]. 硅酸盐通报,2015(8): 2237-2241.
- [34] 李江,潘裕柏,宁金威,等. 纳米晶添加氧化铝粉体的低温烧制研究[J]. 无机材料学报,2003(6):1192-1198.
- [35] 王天宝,王列娥. 低温烧制 95 瓷研究及其生产[J]. 江苏陶瓷,2005(2):6-10.

Research process on low-temperature sintering additives of alumina ceramics

HUA Kaihui¹, ZHAO Jing¹, CHEN Shiman¹, LI Jingming¹, WANG Yue², SHUI Anze¹

1. School of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510641, China; 2. School of Mechanical & Automotive Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510641, China

Abstract: Low-temperature sintering additives of alumina ceramics are reviewed. Types of additives and corresponding mechanism on sintering process are summarized. Influence of additives on properties of alumina ceramics and problems are analyzed, and outlook of this subjects.

Key words: additives; alumina ceramics; low-temperature sintering