

氧化铝陶瓷低温烧结技术的探讨

刘建红, 郜剑英, 彭 雪

(郑州长城特种水泥有限公司, 河南 郑州 450041)

The Discussion of Alumina Ceramic Low-Temperature Sintering Technology

LIU Jian-hong, GAO Jian-ying, PENG Xue

(Zhengzhou Great Wall Special Cements Co., Ltd., Zhengzhou 450041, China)

Abstract: This paper introduced the factors of ceramic sintering mechanism, formula system, raw material processing, additives which affect the sintering temperature. The low-temperature sintering technic of alumina is discussed.

Key words: Formula system, Sintering process, Powder characteristics, Additive

摘要: 通过对氧化铝陶瓷烧结机理、配方体系、原料加工、添加剂等影响烧结温度的素因分析, 探讨氧化铝陶瓷低温烧结技术。

关键词: 配方体系; 烧结机理; 粉体特性; 添加剂

中图分类号: TF124 文献标识码: A 文章编号: 1002-8935(2012)04-0052-03

氧化铝陶瓷是以煅烧氧化铝为主要原料, 以刚玉为主晶相的陶瓷材料, 因其具有机械强度高、硬度大、电性能优良、耐化学腐蚀性和导热性良好等特性, 广泛应用于电子、电器、机械、化工、纺织、汽车、冶金和航空航天等领域。然而, 由于 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 熔点高达 2050°C , 导致氧化铝陶瓷的烧结温度较高, 需要使用高温发热体或高燃烧值的燃料, 以及使用高级耐火材料作窑炉和窑具。据不完全统计, 如果将高铝瓷烧成温度由 $1600\sim 1650^\circ\text{C}$ 降至 $1450\sim 1500^\circ\text{C}$, 烧成能耗可降低 $25\%\sim 35\%$ 。因此, 从节约资源、降低能耗、减少生产成本角度考虑, 氧化铝陶瓷低温烧结技术成了一项重要的研究课题。

目前, 对氧化铝陶瓷低温烧结技术已有很多可借鉴的经验, 纵观当前各种氧化铝瓷的低温烧结技术, 归纳起来, 主要是从原料加工、配方体系、添加剂、烧结工艺等方面来采取措施, 下面分别加以讨论。

1 原料加工

氧化铝陶瓷粉体在成型前一般都需要进行研磨加工和混料处理, 以期达到需要的粉体特性, 包括颗

粒尺寸、形状、粒径分布、团聚度、化学纯度及相组成。此外, 粉体表面的结构以及化学状态对烧结活性也具有重要影响。

氧化铝陶瓷烧结过程的驱动力大小是由粉料表面能决定, 而粉料的表面能由表面张力和颗粒大小、形貌等因素决定。而原料在充分的研磨过程中, 颗粒内部和表面缺陷增加, 有效提高了质点的可迁移性, 同时物料的分散程度越高, 其表面能就越高, 促进迁移扩散的作用力就越大, 利于烧结。因此, 按照不同产品特性的需求, 降低粉料的颗粒尺寸, 使粒径分布范围尽可能的窄, 同时提高粉料的分散程度, 是实现低温烧结的基础。

2 配方体系

氧化铝陶瓷 Al_2O_3 含量范围为 $75\%\sim 99\%$ (质量比), 特别是常用的 95 氧化铝瓷, 为了达到致密化和降低烧结温度常引入可形成玻璃液相的助烧剂 (如 CaO 、 SiO_2 、 MgO 等), 氧化铝陶瓷液相烧结的常见组成体系如下。

2.1 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 体系

从 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 体系相图可知, 与 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

处于平衡的矿物有三个：莫来石($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$, 简称 A_3S_2)、钙长石($CaO \cdot 6Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$, 简称 CAS_2)和具有 $\beta-Al_2O_3$ 晶体结构的六铝酸钙($CaO \cdot 6Al_2O_3$, 简称 CA_6)。该系统中的氧化铝陶瓷组成点可以处于三角形 $CA_6-CAS_2-A_3S_2$ 内, 这取决于瓷料组成的 SiO_2/CaO 比值, 若瓷料的 $SiO_2/CaO < 2.16$, 即分子比 < 2 , 则组成点显然处于 $CA_6-CAS_2-Al_2O_3$ 三角形内; 若瓷料的 SiO_2/CaO 比值 > 2.16 , 则组成点处于 $A_3S_2-CAS_2-Al_2O_3$ 三角形内。当 SiO_2/CaO 比值为 1.56, 在加热过程中, 当温度达到 $1495^\circ C$ 时, 该三元系统氧化铝陶瓷开始出现液相, 并呈现出 $CA_6 + CAS_2 \rightarrow Al_2O_3 + L$ (液相) 的平衡关系, 使液相量逐渐增多。图 1 为 $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ 相图。

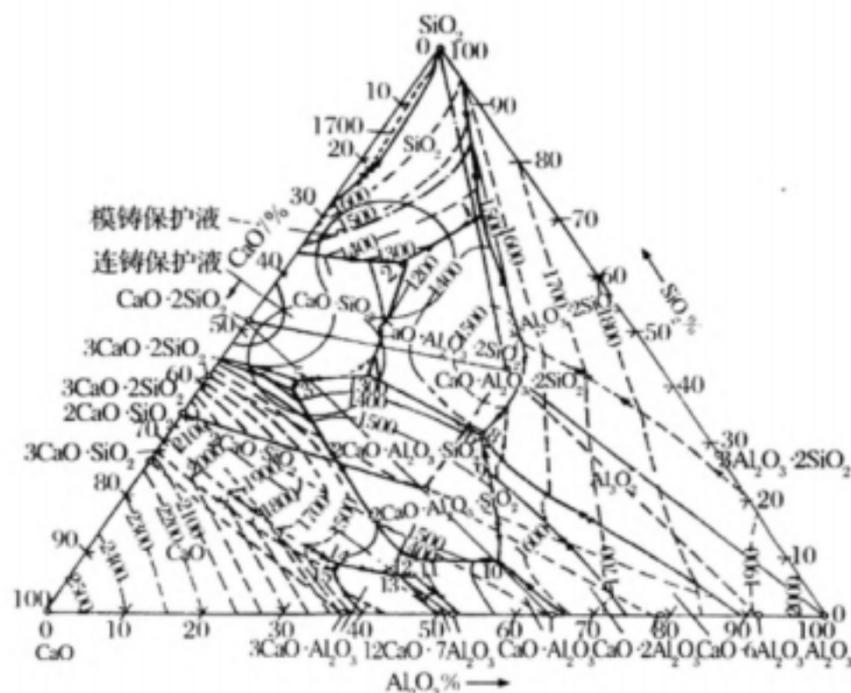


图 1 $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ 系统相图

2.2 $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ 体系

$MgO-Al_2O_3-SiO_2$ 体系中与 $\alpha-Al_2O_3$ 处于平衡的矿物只有两个：莫来石(简称 A_3S_2)和尖晶石(简称 MA)。在加热过程该三元系出现液相, 相平衡关系为 $MA + A_3S_2 \rightarrow Al_2O_3 + L$ (液相)。图 2 是 $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ 相图。

2.3 $CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$ 体系

一般认为在 $CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$ 四元系内, Al_2O_3 瓷料煅烧后的平衡物相组成为 MA, CAS_2 , CA_6 和 $\alpha-Al_2O_3$ (SiO_2/CaO 比 < 2.16 时), 或 MA, CAS_2 , A_3S_2 和 $\alpha-Al_2O_3$ (SiO_2/CaO 比 > 2.16 时)。研究表明, 在 $CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$ 体系中, 为了使瓷料具有较低的烧成温度, SiO_2/CaO 比值应处于 1.6~0.6 的范围内。另外, 应控制 MgO 含量不超过熔剂氧化物($CaO+MgO+SiO_2$)总量的 1/3。

对于上述三个体系进行比较, 在 Al_2O_3 含量相

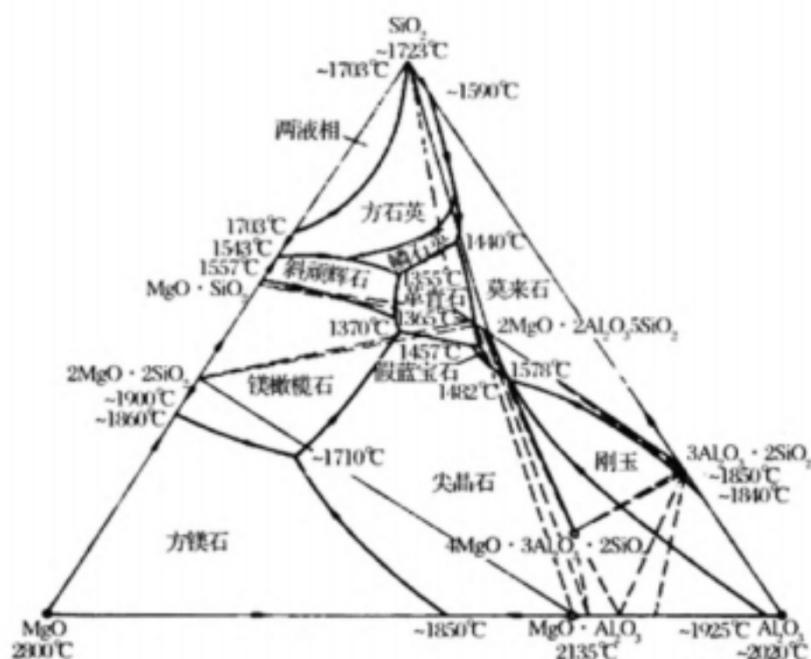


图 2 $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ 系统相图

当时, $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ 体系优点是抗酸性好, 结构中晶粒细小, 但是烧结温度往往比 $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ 体系烧结温度高, $CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$ 体系配方具有烧成温度低、晶粒较小、纤维结构较致密、抗酸碱腐蚀的能力强等优点, 是一种比较理想的配方体系。

3 添加剂

纯的氧化铝陶瓷实际很难烧结, 实际上根据产品的不同性能, 往往加入不同类型和不同量的添加剂, 以降低烧成温度, 促进烧结。就添加剂来说, 归纳起来有以下三类:

(1) 第一类添加剂为变价氧化物, 有 TiO_2 、 Cr_2O_3 、 Fe_2O_3 及 MnO_2 等。由于其晶格常数与 Al_2O_3 的相接近, 因此通常能与 Al_2O_3 生成固溶体, 同时它们是变价氧化物, 由于变价作用, 使氧化铝陶瓷产生缺陷, 活化晶格, 促进烧结。例如加入 0.5%~1% 的 TiO_2 , 可以使氧化铝陶瓷的烧结温度降低 $150\sim 200^\circ C$ 。这一类添加剂之所以能促进烧结, 研究表明其具有这样的规律性: 第一, 凡是能与 Al_2O_3 形成有限固溶体的添加剂, 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^{3+} 离子半径相差较大, 使晶格更易变形, 从而促进烧结; 第二, 具有可变价的添加剂, 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性, 即阳离子电价高的添加剂作用较大。

(2) 第二类添加剂为稀土类氧化物, 有 La_2O_3 、 Y_2O_3 、 Sm_2O_3 等。研究发现, 稀土氧化物 La_2O_3 、 Y_2O_3 、 Sm_2O_3 等是良好的表面活性剂, 可改善氧化铝复合材料的润湿性能, 降低陶瓷材料的熔点。这主要是由于加入稀土氧化物可促进材料中 Al_2O_3

与 SiO_2 、 CaO 等组分的化学反应,易于形成低熔点液相,并通过颗粒之间的毛细管作用,促使颗粒间的物质向孔隙处填充,使材料孔隙率减低,致密度提高。另外,由于添加的稀土氧化物离子半径相对于 Al^{3+} 要大的多,难于与 Al_2O_3 形成固溶体,因此稀土主要存在于 Al_2O_3 陶瓷的晶界上,仅有玻璃网络结构的稀土氧化物由于体积较大,在结构中自身迁移阻力大,并阻碍其他离子迁移,降低晶界迁移速率,抑制晶粒生长,有利于致密结构的形成。

(3) 第三类为复合添加剂,目前比较常用的复合添加剂有 CaO-MgO-SiO_2 体系、 $\text{MnO}_2\text{-TiO}_2\text{-MgO}$ 体系以及 CuO-TiO_2 体系等。吴义权等在 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 中加入 CaO-MgO-SiO_2 添加剂在 1550°C 下无压烧制备出原位生长棒晶自增韧氧化铝陶瓷,由于液相烧结过程中发生异向生长的条件是晶粒受界面反应速率控制,因此这里扩散不是主要控制条件。史国普等用 CaO-MgO-SiO_2 玻璃和 TiO_2 为烧结助剂,在 1450°C 下实现了氧化铝陶瓷的致密烧结,当 CaO-MgO-SiO_2 玻璃含量为 3%, TiO_2 含量为 1% 时,氧化铝陶瓷的相对密度达到 98.25%。

4 烧结工艺

采用热压烧结工艺,在对坯体加热的同时进行加压,那么烧结不仅是通过扩散传质来完成,此时塑性流动起了重要作用,坯体的烧结温度将比常压烧结低很多,因此热压烧结是降低 Al_2O_3 陶瓷烧结温度的重要技术之一。目前热压烧结法中有压力烧结法和高温等静压烧结法(HIP)二种。HIP 法可使坯体受到各向同性的压力,陶瓷的显微结构比压力烧结法更加均匀。就氧化铝瓷而言,如果常压下普通烧结必须烧至 1800°C 以上的高温,热压 20 MPa 烧结,在 1000°C 左右的较低温度下就已致密化了。

热压烧结技术不仅显著降低氧化铝瓷的烧结温度,而且能较好地抑制晶粒长大,能够获得致密的微

晶高强的氧化铝陶瓷,特别适合透明氧化铝陶瓷和微晶刚玉瓷的烧结。

此外,由于氧化铝的烧结过程与阴离子的扩散速率有关,而还原气氛有利于阴离子空位的增加,可促进烧结的进行。因此,真空烧结、氢气气氛烧结等是实现氧化铝瓷低温烧结的有效辅助手段。

5 结论

以上降低氧化铝陶瓷烧结温度的方法并不是孤立的,在不同条件下,起到的主导作用也是不一样的。因此建议在实际生产过程中,视具体情况分析、选择,结合实践寻找到合理的工艺路线和设备条件,具体结论为:

- (1) 成型前的粉体颗粒尺寸小,粒度分布范围比较窄,同时粉料中没有团聚硬颗粒存在;
- (2) 根据氧化铝陶瓷产品的应用性能需求,选择合理的配方设计;
- (3) 按照氧化铝陶瓷不同应用领域的需求,选择最有效、最经济的复合添加剂;
- (4) 选择适合的烧结设备和工艺条件。

参 考 文 献

- [1] 李悦彤,杨静.氧化铝陶瓷低温烧结助剂的研究进展[J].硅酸盐通报,2011.
- [2] 尹衍升,张景德.氧化铝陶瓷及其复合材料[M].北京:化学工业出版社,2001.
- [3] 史国普,王志,等.低温烧结氧化铝陶瓷的动力学研究[J].硅酸盐通报,2007.
- [4] 李世普.特种陶瓷工艺学[M].武汉:武汉理工大学出版社,2009.
- [5] 谢志鹏.结构陶瓷[M].北京:清华大学出版社,2011
- [6] 赵群,孙志昂..对氧化铝陶瓷液相烧结的研究[J].轻金属,1996.

收稿日期:2012-06-20

氧化铝陶瓷低温烧结技术的探讨

作者： 刘建红， 郜剑英， 彭雪， LIU Jian-hong ， GAO Jian-ying ， PENG Xue
作者单位： 郑州长城特种水泥有限公司 河南郑州,450041
刊名： 真空电子技术 
英文刊名： Vacuum Electronics
年，卷(期)： 2012(4)

本文链接：http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical_zkdzjs201204013.aspx