

国产氧化铝粉体的改性及其烧结性能研究

王利¹, 周国红², 徐初阳¹, 陈晨¹, 王士维²

(1. 安徽理工大学, 安徽 淮南 232001)

(2. 中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 200050)

摘要: 通过某国产氧化铝粉体的研磨和分散, 得到颗粒粒度分布窄、颗粒大小均匀的氧化铝粉体; 添加氧化镁为烧结助剂, 分别进行无压烧结和真空烧结, 研究了烧结温度对氧化铝陶瓷的相对密度、显微结构、抗弯强度和直线透过率的影响。在1 500 ℃无压烧结样品晶粒尺寸为2~3 μm, 抗弯强度达到545 MPa; 1 850 ℃真空烧结样品的晶粒尺寸为20~30 μm, 直线透过率(600 nm)达到32%。

关键词: 粒度分布; 氧化铝陶瓷; 抗弯强度; 透明陶瓷; 直线透过率

中图分类号: O614.31 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2011)01-0041-05

Modification and Sintering Properties of Domestic Alumina Powder

WANG Li¹, ZHOU Guohong², XU Chuyang¹, CHEN Chen¹, WANG Shiwei²

(1. Anhui University of Science and Technology, Huainan 232001, China)

(2. Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

Abstract: The alumina powder with ultra-high purity prepared by Xinxiang Jinsheng New Materials Co., Ltd. was milled and dispersed in order to modify the particle size and distributions. Doped with MgO, the alumina ceramics were treated by pressureless sintering and vacuum sintering respectively. The effects of sintering temperature on the relative density, microstructure and in-line transmittance of the alumina ceramics were investigated. Samples under pressureless sintering at 1 500 ℃ have a small crystal grain size about 2~3 μm in diameter, with bending strength of 545 MPa, while the crystal grain size of the vacuum-sintered transparent ceramics at 1 850 ℃ is about 20~30 μm in diameter and its in-line transmittance is about 32% at the wavelength of 600 nm.

Key words: grain size distribution; alumina ceramics; bending strength; transparent ceramics; in-line transmittance

1 前言

氧化铝陶瓷的研究和开发应用超过半个世纪。普通氧化铝以95氧化铝瓷和99氧化铝瓷为主, 所制备的火花塞、真空管、磨介和密封件等在汽车、通讯、机械和化工等行业获得了广泛的应用^[1-2]。然而, 这类材料的烧结温度大于1 650 ℃, 材料的晶粒粗大, 抗弯强度约260~380 MPa^[3], 同时造成大量的能源消耗和炉耗。高纯氧化铝陶瓷可分为细晶高强氧化铝和透明氧化铝。前者主要应用于半导体加工行业如研磨板、导轨等; 后者则主要应用于电光源产业, 如高压钠灯和陶瓷金卤灯的

电弧管^[4-6]。

目前, 世界范围内制备高纯氧化铝陶瓷的原料主要依赖法国BAIKOWSKI^[7]、日本住友化学工业和大明化学等公司。他们的粉体平均粒径小, 粒度分布均匀, 杂质含量极低, 适于制备细晶粒或透明氧化铝陶瓷。国产氧化铝粉体的优势是价格比较低, 且以中低档氧化铝(99.8~99.98%)为主; 高纯氧化铝(>99.99%)的产量较小, 主要用于高压钠灯半透明陶瓷管的生产。近年来国产高纯度氧化铝粉体在微量杂质元素的控制方面实现了突破, 但是还存在粉体批次的稳定性相对较差和粉体的粒度分布宽以及团聚等问题。因此, 国产粉体产品附加值低, 难以进入国际高端市场, 也严重影响了国内高纯氧化铝陶瓷的研究和推广应用。

本文主要以国产高纯氧化铝粉体为研究对象, 通过研磨处理以改善其粒度大小及粒径分布; 同时, 确保粉

体处理过程不受二次污染。然后添加少量的烧结助剂 (500 ppmMgO)，并进行干压和冷等静压成型。系统研究了烧结工艺对陶瓷抗弯强度和显微结构的影响，目的是探求低温制备细晶高强氧化铝陶瓷以及高温真空条件下制备透明氧化铝陶瓷的可行性。

2 实 验

以河南新乡锦盛新材料有限公司生产的高纯氧化铝粉体 ($\text{Al}_2\text{O}_3 > 99.99\%$) 为原料，粉体微量杂质元素采用电感耦合等离子体原子发射光谱仪 (Vista AX (端视式) ICP-AES, Varian, America) 进行了分析。其微量杂质含量较低 (见表 1)。

表 1 氧化铝粉体的杂质元素

Table 1 Content of impurity of alumina powders

Powder	Mass fraction/ $\times 10^{-6}$				
	Ca	Fe	K	Na	Si
Before milled	1	10	< 1	2	14
After milled	1	10	< 1	2	15

使用搅拌磨研磨粉体：分别将氧化铝磨球和氧化铝粉体按 10:1 的比例加入研磨罐中，以去离子水为研磨介质，加入少量的分散剂 CE-64 和烧结助剂 MgO，研磨 4 h。从表 1 可见，研磨过程中微量杂质元素的含量没有发生大的改变。研磨后的浆料经过 90 ℃，24 h 干燥后过孔径 76 μm 筛，然后采用干压以及冷等静压成型 (200 MPa)，样品尺寸 $\phi 25\text{ mm} \times 4\text{ mm}$ ，最后分别经无压烧结 (保温 2 h) 和真空烧结 (保温 5 h) 制备出陶瓷样品。

研磨后粉体的粒径分布和比表面积采用 Malvern 公司生产的 Mastersizer 2000 型激光粒度仪进行表征；氧化铝粉体的形貌和氧化铝陶瓷的断面形貌在扫描电子显微镜 (Scanning Electron Microscopy, Jeol-6900, Japan) 下进行观察；用阿基米德排水法测量材料的相对密度 (Al_2O_3 的密度为 3.97 g/m³)；在 Instron-1195 试验机上，用三点弯曲法测量氧化铝陶瓷的抗弯强度，跨距为 30 mm，加载速度为 0.5 mm/min (试条尺寸为 36 mm \times 4 mm \times 3 mm，双面抛光，6 根试条取平均值)；利用分光光度计 (U-2800 Spectrophotometer, Hitachi High-Technologies Ltd., Tokyo, Japan) 测定透明氧化铝陶瓷的直线透过率。

3 结果与讨论

表 2 是国产氧化铝粉研磨前后中位粒径和比表面积的数据。经过研磨，氧化铝粉的 D(50) 由 7.3 μm 减小到 1.1 μm ，相应地比表面积由 2 m²/g 增加到 6.4 m²/g，

这有利于提高粉体的烧结活性。

表 2 粉体研磨前后中位径和比表面积

Table 2 Middle particle size and specific surface area of alumina powders

Property	Before milled	After milled
D50/ μm	7.3	1.1
$S_{\text{BET}}/\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	2	6.4

图 1 为研磨前后 Al_2O_3 的粒径分布图。曲线的宽度反映体系中所含颗粒尺寸的均匀程度，峰越尖，峰宽越窄则粒子的粒度越均匀。可以看出，研磨前氧化铝粉体呈双峰分布，颗粒度较大，且尾部有较大的颗粒存在；经过研磨处理后， Al_2O_3 的粒径分布范围变窄，呈单峰分布，且尾部大颗粒消失。

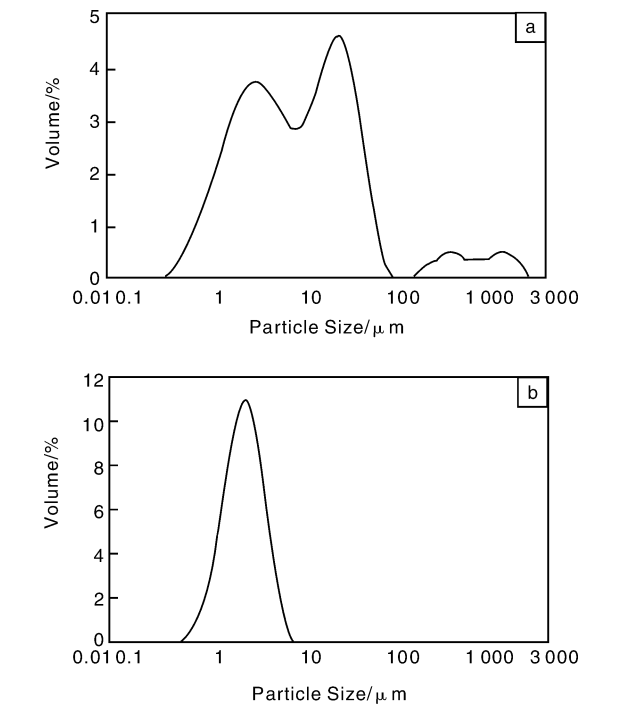


图 1 氧化铝粉研磨前后粒度分布曲线：(a) 研磨前；(b) 研磨后

Fig. 1 Alumina particle size distribution curves: (a) before milling and (b) after milling

图 2 是 Al_2O_3 粉研磨前后的 SEM 照片，可以看出，研磨前 Al_2O_3 粉颗粒为大的团聚体，研磨后，大的团聚消失，粉体颗粒具有一定的长径比，颗粒的平均直径约 0.3 μm 。

图 3 为无压烧结氧化铝陶瓷的相对密度。烧结温度为 1 200 ℃ 时，烧结体的相对密度与素坯的一样，致密化还未开始。致密化过程主要发生在 1 200 ℃ ~ 1 450 ℃，但陶瓷相对密度低，这是因为虽添加有烧结助剂，但较低温度下还不能提供氧化铝陶瓷烧结所需的足够驱动

力，气孔仍较多，导致陶瓷相对密度低。随着温度升高到 1 450 ℃，氧化铝材料的相对密度迅速增加到 97.7%；当温度超过 1 450 ℃时，随着温度的提高，相对密度的增加趋于平缓；当温度为 1 600 ℃时，相对密度为 98.8%。这是因为在烧结的初始阶段，气孔相互连通形成连续网络，气孔易于排除；在消除了绝大部分

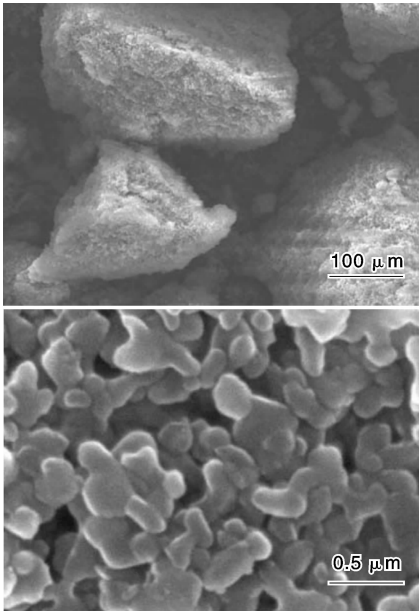


图 2 研磨前后粉体的 SEM 图：(a) 研磨前；(b) 研磨后
Fig. 2 SEM images of alumina powder: (a) before milling and (b) after milling

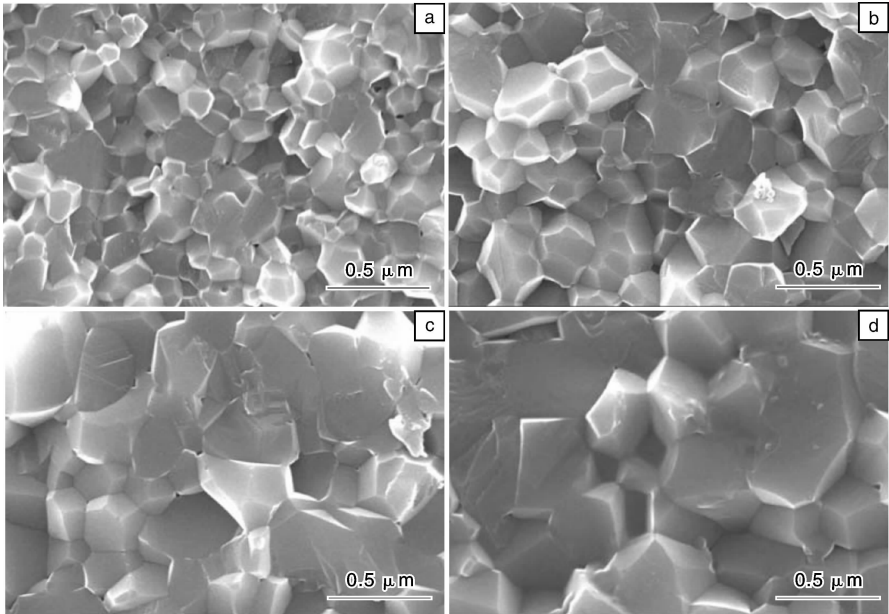


图 4 不同温度下无压烧结样品保温 2 h 断面显微组织的 SEM 照片：(a) 1 450 ℃，(b) 1 500 ℃，(c) 1 550 ℃，(d) 1 600 ℃
Fig. 4 SEM micrographs of fracture surfaces of alumina ceramics pressurelessly sintered at different temperatures for 2 h respectively: (a) 1 450 ℃，(b) 1 500 ℃，(c) 1 550 ℃，and (d) 1 600 ℃

气孔后，晶粒长大取代了致密化过程，占据了主导地位^[8]。

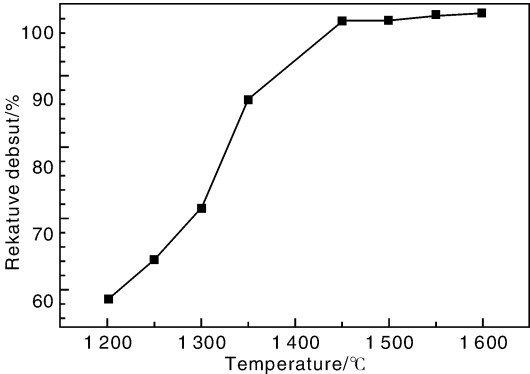


图 3 烧结体相对密度的影响
Fig. 3 Relative density of alumina ceramics sintered at different temperatures

图 4 是经不同温度无压烧结样品的断面 SEM 照片。1 450 ℃烧结的样品晶粒较小，约 1 μm，但是多角晶界上存在气孔；1 500 ℃烧结的样品，晶粒开始长大到 2 ~ 3 μm，样品中几乎观察不到气孔的存在；1 550 ℃和 1 600 ℃烧结后样品的晶粒明显长大，晶粒约 5 μm，但晶粒内存在气孔，高温下晶粒生长速度比致密化速度占优势，容易把气孔包裹在晶粒中，从而影响致密度。所以烧结体的致密度随烧结温度的继续升高，基本保持不变。

图 5 是无压烧结氧化铝陶瓷的抗弯强度与烧结温度的关系曲线。从曲线图可知,随着烧结温度的升高抗弯强度明显增大,当烧结温度达到 1 500 °C 时,抗弯强度达到最大值,为 545 MPa,而传统氧化铝陶瓷的抗弯强度只有 300 MPa 左右,高了近一倍;当烧结温度高于 1 500 °C 时,抗弯强度随着温度的升高反而降低。从图 4 可以看出,在 1 500 °C 时,晶粒细小且均匀,陶瓷以沿晶方式断裂为主。细小均匀的晶粒使裂纹扩展途径曲折,提高了陶瓷的抗弯强度。当烧结温度为 1 550 °C 和 1 600 °C 时,晶粒尺寸较大且大小不均匀,从而降低了抗弯强度。另一方面,由于氧化铝晶粒内沿 a 、 c 轴方向的膨胀系数不一致^[9],导致材料内部可能自发形成微裂纹,此时材料的断裂方式既有沿晶也有穿晶。故材料的抗弯强度随温度的升高而下降,1 600 °C 时,抗弯强度仅为 480 MPa,但仍比传统氧化铝陶瓷的抗弯强度高出 60%。

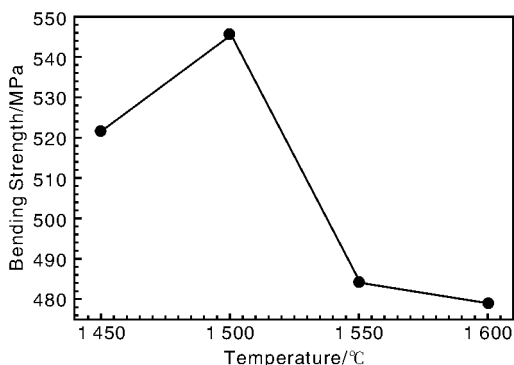


图 5 烧结体的抗弯强度与烧结温度的关系

Fig. 5 Effect of sintering temperature on bending strength of sintered bodies

图 6 是真空烧结样品的光透过率曲线。国产粉和法国 BAIKOWSKI 粉分别经干压成型后,经真空烧结,双面抛光到 1 mm 厚,在 200 ~ 1 100 nm(从紫外到红外)范围内测试直线透过率。从图可知,由这两种粉所制备的陶瓷在 1 650 ~ 1850 °C 保温 5 h 的透过率均随烧结温度的升高而提高。在各烧结温度,国产粉烧结的陶瓷,其透过率均高于法国粉在相同温度烧结陶瓷的透过率。当烧结温度为 1 850 °C 时,国产粉制备的陶瓷在 600 nm 处,其透过率达到 32%。

图 7 是真空烧结国产粉所制备样品的照片。烧结温度从 1 650 °C 到 1 850 °C,相应样品的光透过性越来越好,这与透过率曲线的结果(图 6)是一致的。

图 8 是国产粉在 1 650 °C ~ 1 850 °C 真空烧结样品断面的 SEM 照片。可以看出,在随着烧结温度的升高,氧化铝陶瓷的晶粒逐渐长大,几乎没有气孔存在。

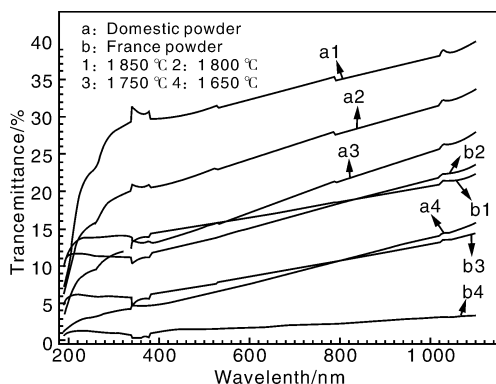


图 6 氧化铝陶瓷的直线透过率: (a) 国产粉, (b) 法国粉
Fig. 6 In-line transmittance of vacuum-sintered alumina ceramics: (a) domestic and (b) BAIKOWSKI powders

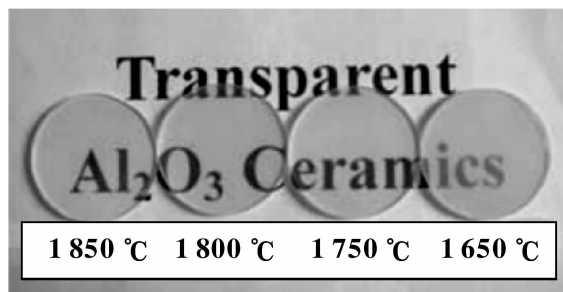


图 7 不同温度烧结样品照片

Fig. 7 Photograph of alumina ceramics sintered at different temperatures

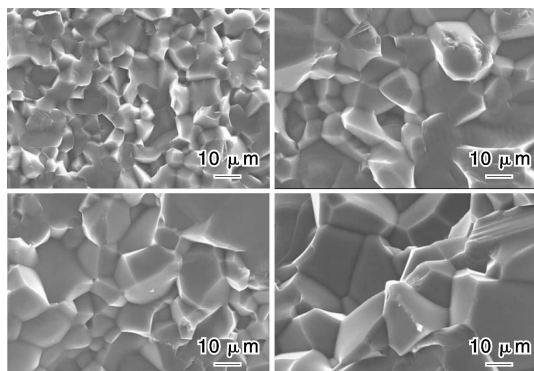


图 8 不同温度下真空烧结陶瓷断面的 SEM 照片: (a) 1 650 °C, (b) 1 750 °C, (c) 1 800 °C, (d) 1 850 °C

Fig. 8 SEM images of fracture surfaces of alumina ceramics sintered in vacuum at different temperatures: (a) 1 650 °C, (b) 1 750 °C, (c) 1 800 °C, and (d) 1 850 °C

4 结 论

(1) 国产粉经过研磨和处理后,粉体保持了较高的纯度。而且粉体的物化性能得到明显改善,粒度分布曲

线变窄，为单峰分布，曲线尾部大颗粒消失，平均颗粒尺寸(D50)为 1.1 μm。

(2) 添加 0.005% 氧化镁为烧结助剂，在 1 450 ~ 1 600 ℃温度范围，无压烧结样品的抗弯强度均大于 480 MPa。其中，在 1 500 ℃时，抗弯强度达到545 MPa，晶粒尺寸为 2 ~ 3 μm，与传统氧化铝陶瓷相比，具有低温制备和细晶高强的优势。

(3) 经处理的粉体，在真空中 1 850 ℃保温 5 h，1 mm厚样品的直线透过率高于用法国粉制备陶瓷的透过率，显示国产粉在制备透明氧化铝陶瓷方面的潜力。

参考文献 References

[1] Li Shipu(李世普). *The Special Ceramic Technology*(特种陶瓷工艺学)[M]. Wuhan: Wuhan Industrial University Press, 1990, 83.

[2] Liu Zheng(刘 征), Gao Longqiao(高陇桥). 俄罗斯真空电子器件用无氧铜的现状和应用[J]. *Vacuum Electronic Technology* (真空电子技术), 2005(1): 62 - 65.

[3] Munro R G. Evaluated Material Properties for a Sintered α-Alumina[J]. *J Am Ceram Soc*, 1997, 80(8): 1 919 - 1 928.

[4] Gao Longqiao(高陇桥). *The Progress of High-Pressure Sodium Lamp with Alumina Ceramic Transparent*(高压钠灯用氧化铝透明陶瓷的进展)[R]. Beijing: Beijing Silicate Society, 1999: 300 - 301.

[5] Braun A, Falk G, Clasen R. Transparent Polycrystalline Alumina Ceramic with Sub-Micrometre Microstructure by Means of Electro-Phoretic Deposition [J]. *Materialwissenschaft Und Werkstofftechnik*, 2006, 37(4): 293 - 297.

[6] Krell A, Hutzler T, Klimke J. Transparent Ceramics for Structural Applications: Part 2: Fields of Applications [J]. *Cfi-Ceramic Forum International*, 2007, 84: E50 - E56.

[7] http://www.baikowskimalakoff.com/upload/produit/pdf_prod_9.pdf.

[8] Bodisova K, Sajgalik P. Two-Stage Sintering of Alumina with Submicrometer Grain Size[J]. *Am Ceram Soc*, 2007, 90(1): 330 - 332.

[9] Peng Xiaofeng(彭晓峰), Huang Xiaoxian(黄校先), Zhang Yufeng(张玉峰). 高性能细晶粒氧化铝陶瓷材料的制备与研究[J]. *Journal of Inorganic Materials*(无机材料学报), 1998, 13(13): 327 - 332.



中科院上海硅酸盐所在介孔二氧化硅纳米材料的生物相容性基础研究和医学应用研究中取得系列重要进展

介孔二氧化硅纳米材料是一种具有高比表面积、大孔容、形貌和尺寸可控的新型无机生物材料，近年来它在生物医药领域的应用研究引起了广泛关注，特别是作为抗癌药物传输体系有望实现临床应用。但是，介孔二氧化硅纳米材料真正使用前必须全面深入了解其包括毒性、降解性等在内的一系列生物相容性问题。然而在这方面国际上的基础研究工作的报道还十分有限。

最近，上海硅酸盐所施剑林研究员带领的课题组与中科院上海药物所药物制剂研究中心李亚平研究员的课题组和上海血液中心朱自严教授的课题组紧密合作，在介孔二氧化硅纳米材料的生物相容性基础研究和生物医学应用研究方面取得了一系列创新性研究成果。他们从体外到体内、从细胞到活体组织和血液，系统考察了介孔二氧化硅纳米材料的生物降解性、细胞毒性、血液相容性、药代动力学和组织相容性，证明了介孔二氧化硅纳米材料具有良好的生物相容性，为其在生物医药领域的应用研究提供了重要的生物安全性参考资料。

在此基础上，他们针对当今重大疾病之一——癌症，基于介孔二氧化硅载体构建了多种纳米抗癌药物传输体系。具有代表性的工作是，他们首次提出在合成纳米药物传输体系的过程中，将具有抗癌作用的广谱抗菌性表面活性剂原位装载在介孔二氧化硅纳米颗粒的介孔孔道中，构建了一种新型的介孔二氧化硅纳米抗癌药物传输体系。这种新型的纳米抗癌药物传输体系展现出接近于理论值的非常高的药物装载量(600 mg/g)、独特的药物缓释能力、以及高的体外抗癌效率，因而具有重要的临床研究价值。

相关系列研究结果分别发表在 *Biomaterials* 2010, 31, 1085; *Biomaterials* 2010, 31, 3335; *Biomaterials* 2010, 31, 7785; *Small* 2009, 5, 2722; *Small* 2010, DOI: 10. 1002/smll. 201001459 等国际著名学术期刊上。相关研究工作一经发表即引起学术界广泛关注，并被《*Nanoscale*》，《*Small*》等学术期刊的综述性论文大篇幅转载和引用。

上述研究工作得到国家自然科学基金、中科院创新方向性项目、上海纳米专项、上海市青年科技启明星计划和上海硅酸盐所研究生培育计划的资助。

(摘自中科院上海硅酸盐研究所网站)