

高纯易烧结 α -Al₂O₃陶瓷粉体及成瓷性能的工业化研究

王 蕾¹, 武鼎铭², 董 光¹, 王 松², 赵宏刚¹, 陈东升^{1,2*}

¹河南机电职业学院产业技术研究院, 河南 郑州

²河南弘程新材料科技有限公司, 河南 郑州

收稿日期: 2022年1月11日; 录用日期: 2022年2月7日; 发布日期: 2022年2月16日

摘 要

高纯易烧结氧化铝粉体是生产高性能氧化铝陶瓷的关键材料。虽然过去十年来我国在这类氧化铝粉体的实验研究取得了一系列成果,但目前尚未形成工业化能力,这类氧化铝粉体主要依赖进口。在实验室研究的基础上,在国家火炬项目的支持下,我们进行了工业化研究。通过对工业化生产的该粉体的物理形状观察,粒度分布及化学成份分析,并且进一步研究了该粉体成瓷的性能。对标住友AES11,结果显示,我们工业化生产的氧化铝粉体完全达到了AES11的性能,为进口替代打下坚实基础。

关键词

氧化铝粉体, 陶瓷粉体, 易烧结

An industrial Study on High Purity and Easy to Sinter α -Al₂O₃ Ceramic Powder and Its Porcelain Performance

Lei Wang¹, Dingming Wu², Guang Dong¹, Song Wang², Honggang Zhao¹, Dongsheng Chen^{1,2*}

¹Henan Vocational College of Electromechanical Industry Technology Research Institute, Zhengzhou Henan

²Henan Hongcheng New Materials Technology Co., Ltd., Zhengzhou Henan

Received: Jan. 11th, 2022; accepted: Feb. 7th, 2022; published: Feb. 16th, 2022

Abstract

High purity and easy sintering alumina powder is the key material for the production of high-

*通讯作者 Email: 1393900cnds@vip.sina.com。

文章引用: 王蕾, 武鼎铭, 董光, 王松, 赵宏刚, 陈东升. 高纯易烧结 α -Al₂O₃陶瓷粉体及成瓷性能的工业化研究[J]. 材料科学, 2022, 12(2): 61-68. DOI: 10.12677/ms.2022.122006

performance alumina ceramics. Although China has made a series of achievements in the experimental research of this kind of alumina powder in the past ten years, it has not yet formed the industrialization capacity, and this kind of alumina powder mainly depends on imports. On the basis of laboratory research, and with the support of the National Torch Project, we conducted industrialization studies. Through the inspection of the physical shape of the powder formed in industrial production, the particle size distribution and chemical composition analysis, and further study the performance of the powder into porcelain. Taking Sumitomo AES11 as standard, the results show that our industrial production of alumina powder has fully achieved the performance of AES11. This study lays a solid foundation for import substitution.

Keywords

Alumina Powder, Ceramic Powder, Easy Sintering

Copyright © 2022 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

氧化铝因具有高强度、高硬度、抗磨损、耐高温、表面积大、吸附能力强等优异的特性，被广泛用于航天工业、磨料、精细陶瓷、耐火材料、催化、光学材料等领域[1] [2] [3] [4]。由于具有无比优越的物理、热学、光学、力学性能，是制作集成电路陶瓷基片、绿色照明用三基色荧光粉、汽车传感器、磁带添加剂、催化剂载体涂层、半导体及液晶显示器、透明高压钠灯管、精密仪表及航空光学器件等的重要基础材料，也是 21 世纪新材料中产量大、产值最高、用途最广的尖端材料之一[5] [6] [7] [8]。

氧化铝陶瓷是以 Al_2O_3 为主要原料，其矿物组份为($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)，氧化铝陶瓷的性能主要取决于其粉体的性能，而氧化铝陶瓷粉体的性能是由包括纯度、粒径、分散度、粒子形态、粒径分布等技术指标决定的[9] [10] [11]。虽然我国在众多实验室采用多种方法得到了高纯微晶化氧化铝粉体并且实验获得高性能氧化铝陶瓷，但是，到目前为止，工业化使用的高纯易烧结 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷粉体主要依赖从法国 Baikowski，日本住友化学工业和大明化学及德国 Martin 等公司进口。

在国家火炬项目支持下，在完成实验室研究的基础上，对标日本住友化学工业的 AES11 氧化铝陶瓷粉体，我们进行了高纯易烧结 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷粉体及性能的工业化生产和研究。

2. 实验

目前制备高纯氧化铝粉体的主要方法有：1) 改良拜耳法[12] [13] [14]；2) 铵明矾分解法及其改进型碳酸铝铵热分解法[15] [16]；3) 无机铝盐热分解法[17] [18]；4) 活性高纯铝水解法[19]等。这些方法有的价格便宜但性能差；有的性能好但价格高，工艺复杂；有的污染环境，目前还没有一种方法能真正做到高质量、低成本、无环境污染、适合用于大规模工业生产[20] [21]。为此，我们在粉体煅烧转相前，对原料粉进行预处理，不仅使得在后续的工艺过程中更易转相，而且使洗涤提纯后的分散过程能够得到粒度小、分布窄的粉体浆料，创新设计了工艺流程，适合于大规模工业生产。

2.1. 原料与设备

工业原料：氨水(AR)；无水乙醇(AR)；聚乙二醇(PEG1000)等。

主要设备：砂磨机、1600℃升降炉、干法滚筒式球磨机、电加热双孔推板窑、压力式喷雾干燥塔、立式压滤机、气流磨湿法 Pu 球磨机、制浆机、湿法电磁除铁机、干法电磁除铁机、湿法滚筒式球磨机、去离子水装置。

2.2. 粉体生产工艺流程

工业级氧化铝粉 → 预处理 → 煅烧转相 → 洗涤 → 分散 → 喷雾造粒 → 检验 → 包装。

2.3. 样品的测试

本文呈现的样品分析结果由中科院上海硅酸盐研究所无机材料分析测试中心测定。

实验结果表征方法，仪器及型号如下(见表 1)：

Table 1. Experimental characterization methods and instruments

表 1. 实验表征方法与仪器

表征方法	仪器	厂家及型号
外观形貌分析	光学显微镜	冠森生物-KS701D
微观形貌分析	扫描电子显微镜(SEM)	卡尔蔡司-Gemini SEM 360
粒度分析	激光粒度分析仪	百特-BT2600
比表面积分析	BET 比表面积仪	贝士德-BSD660
粉体纯度分析	电感耦合等离子体 - 发射光谱仪	安捷伦-Agilent 5110 ICP-OES
密度分析	密度仪	艾锐普-XS-120F
三点抗弯强度分析	抗折强度试验机	济南一诺-WDW-20

3. 结果与分析

3.1. 粉体形貌、粉体粒度分布

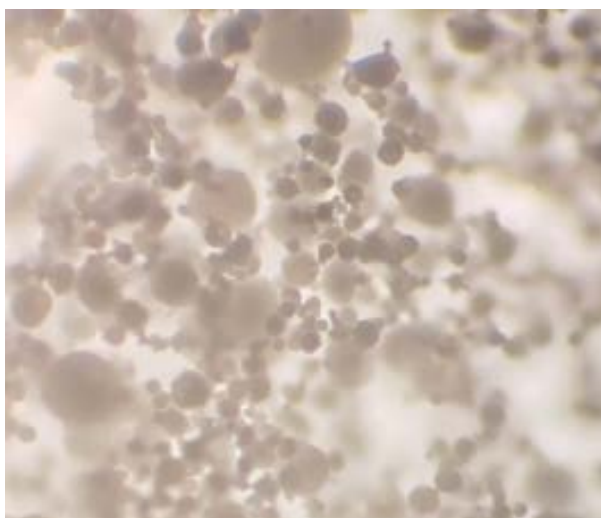


Figure 1. Morphology of raw powder

图 1. 原粉形貌

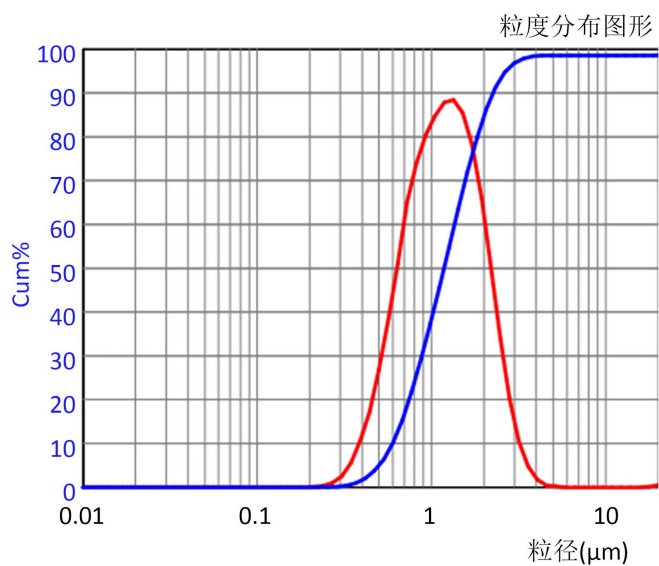


Figure 2. Normal distribution of particle size

图 2. 粒径正态分布图

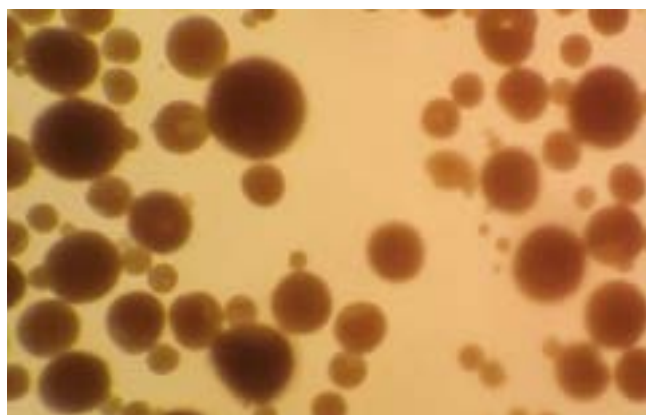


Figure 3. Morphology of granulated powder

图 3. 造粒粉形貌

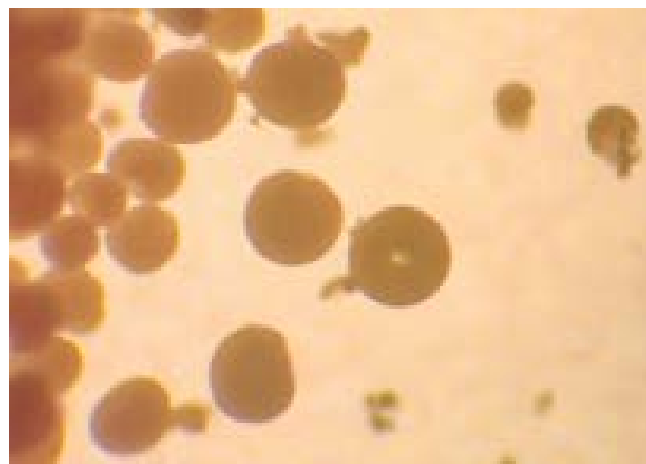


Figure 4. Morphology of granulated powder

图 4. 造粒粉形貌

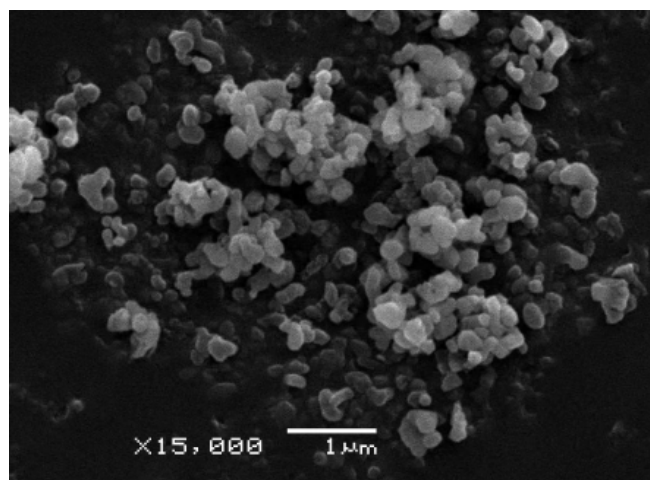


Figure 5. Electron micrograph of powder dispersion
图 5. 粉体分散电镜图

从图 1, 图 2 和表 2 可以看出, 原粉 D50 为 1.008 μm , 有少量的大颗粒存在。表 3 中, 粉体平均 BET 为 $6.2 \text{ m}^2/\text{g}$, 表明粉体研磨工艺和分散处理达到较好水平, 具备工业化生产的条件。原粉造粒后, 粉体呈现为球型或者类球型(见图 3~5), 一般认为球型或者类球型有利于陶瓷烧结时微晶化结构的形成, 增加陶瓷的性能[13] [14]。

Table 2. Powder particle size distribution
表 2. 粉体粒度分布表

d(nm)	G(d)	C(d)	d(nm)	G(d)	C(d)	d(nm)	G(d)	C(d)
437.2	26	5	886.8	97	40	1420.3	80	75
525.7	44	10	945.9	99	45	1546.9	70	60
595.7	58	15	1008.4	100	50	1707.1	58	85
657.4	70	20	1075.1	99	55	1934.4	44	90
716.0	87	30	1226.3	93	85			
772.7	87	30	1226.3	93	65			
829.2	93	35	1316.1	87	70			

Table 3. The sample BET specific surface area (m^2/g)
表 3. 样品 BET 比表面积(m^2/g)

指标/样品编号	111404	111407	111410	122302	平均
BET 比表面积(m^2/g)	6.2188	6.2101	6.2255	6.2189	6.2183

3.2. 粉体的纯度的 ICP-OES 半定量分析

以住友 AES11 粉作为参照, 与我们的样品进行同步分析。结果显示(见表 4)两种粉体中 Al_2O_3 含量均大于 99.8%, 主要的杂质元素均低于 AES11, 特别是 Na 和 Fe 元素。

Table 4. The powder purity analysis and comparison with Sumitomo AES11
表 4. 粉体纯度分析及与住友 AES11 粉体的比较

分析组分(%)	110810	110810-2	AES11
Al ₂ O ₃	>99.8	>99.8	>99.8
Ca	0.086	0.043	0.07
Fe	0.005	0.0058	0.01
K	0.001	0.001	0.001
Na	0.022	0.019	0.04
Si	0.009	0.0043	0.06

3.3. 粉体的烧结性能

Table 5. The sintering density and comparison with Sumitomo AES11
表 5. 烧结密度及与住友 AES11 粉体的比较

编号	体积密度 g/cm ³	编号	体积密度 g/cm ³
110810-1	3.928	AES11-1	3.932
110810-2	3.934	AES11-2	3.948
110810-3	3.942	AES11-3	3.952
110810-4	3.941	AES11-4	3.928
平均	3.936	平均	3.940

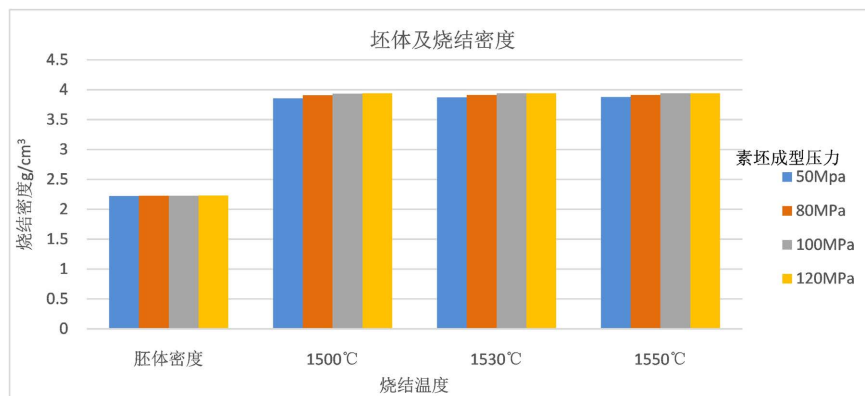


Figure 6. The green body and its sintering density
图 6. 坯体及烧结密度

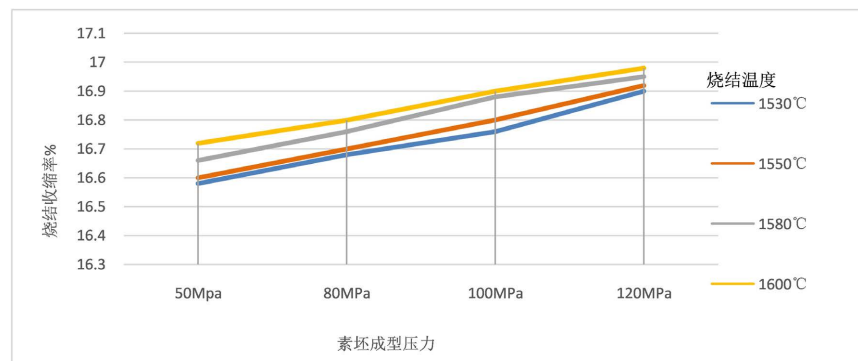


Figure 7. The variation curve of shrinkage rate
图 7. 收缩率的变化曲线

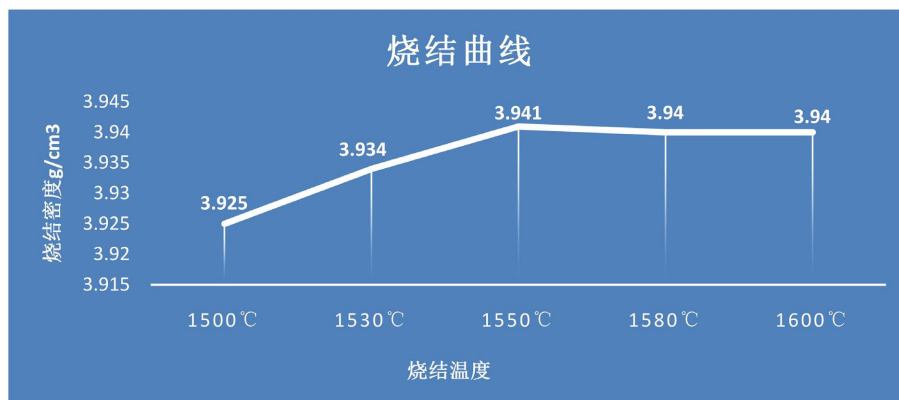


Figure 8. The sintering curve

图 8. 烧结曲线

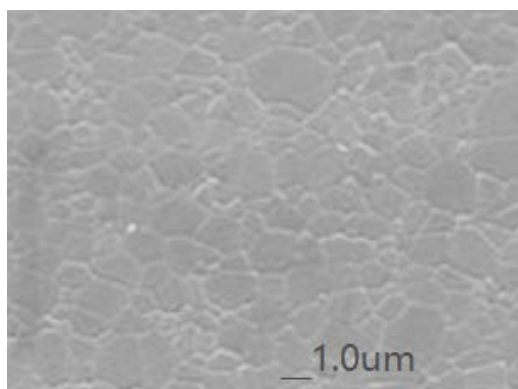


Figure 9. The electron micrograph of sintering section at 1550°C

图 9. 1550°C 烧结断面电镜图

Table 6. Three-point resist bending strength of ceramics (MPa)

表 6. 陶瓷的三点抗弯强度(MPa)

指标/样品编号	111404	111407	111410	122302	122303	122310	平均
三点抗弯强度 (MPa)	511	520	492	504	495	513	505.8

上海硅酸盐研究所无机材料分析测试中心对我们工业化生产的不同批次低温易烧结氧化铝粉体的成瓷性能进行全面分析,从表 5 可以看出,其烧结密度几乎与 AES11 完全一致。当烧结温度达到 1500°C 以上时坯体密度对陶瓷的密度没有明显的影响(见图 6),但是,不同的坯体密度在不同的烧结温度下对收缩率有明显影响,当在 120 MPa 下坯体的密度,不同烧结温度下的收缩率基本都在 17% 左右(见图 7)。当烧结温度达到 1550°C 时,陶瓷密度达到约 3.94,继续升温对其密度没有增加(见图 8)。对成瓷切片进行电镜观察可以看出,瓷体结构呈微晶化均匀结构(见图 9)。

三点抗弯强度是反应陶瓷韧性的一个重要指标,从表 6 中可以看出成瓷的三点抗弯强度达到平均 505.8 MPa。

4. 结论

我们采用创新的适于工业化生产的工艺对煅烧氧化铝粉进行提纯分散处理,粉体氧化铝含量达到 99.8% 以上,所生产的粉体分散性能优良,中位粒径(D50)为 1 μm。化学成分分析表明,粉体的 Fe、Na、

Si 等杂质含量优于 AES11 粉体。烧结试验结果显示与 AES11 粉体具有相近的烧结性能，特别是在增加陶瓷韧性方面，这个粉体表现出优良的性能。

基金项目

国家火炬基金项目(2012GH031514)和河南省教育厅资助。

参考文献

- [1] 陈玮, 尹周澜, 李旺兴. α -氧化铝显微结构研究[J]. 耐火材料, 2007, 41(增刊): 201-204.
- [2] 李瑶. 锂离子电池隔膜材料的研究进展[J]. 科技创新与应用, 2016(10): 67.
- [3] 牛金叶, 孙成功. 透明陶瓷的研究现状及应用进展[J]. 现代技术陶瓷, 2007, 28(4): 19-24.
- [4] 薛伟伟. 超微细氧化铝制备及其改性锂电池隔膜的性能研究[D]: [硕士学位论文]. 北京: 北京理工大学, 2015.
- [5] 韩东战, 尹中林, 王建立. 高纯氧化铝制备技术及应用研究进展[J]. 无机盐工业, 2012, 44(9): 1-4.
- [6] 武志富, 梁柳青, 庾小酉. 纳米氧化铝的制备方法研究进展[J]. 产业与科技论坛, 2018, 17(17): 97-98.
- [7] 袁杰, 于站良, 陈家辉, 等. 高纯氧化铝粉制备研究进展[J]. 材料导报, 2014, 28(1): 75-78.
- [8] 郑仕远, 陈健, 潘伟. 氧化铝粉末的工业制备及国内发展现状[J]. 无机盐工业, 2000, 32(3): 16-18.
- [9] 焦守政, 齐文, 陈松, 等. 分散剂及粉体粒径对光固化氧化铝陶瓷浆料粘度及制件性能的影响[J]. 硅酸盐通报, 2020, 39(1): 260-265.
- [10] 周国红, 杨燕, 王利, 等. 高纯度氧化铝粉体颗粒细化对烧结致密化及透光性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 2010, 38(8): 1450-1454.
- [11] 顾峰, 沈悦, 徐超, 等. 分散剂聚合度对纳米氧化铝粉体特性的影响[J]. 功能材料, 2005, 36(2): 318-320.
- [12] 王迎, 俞小花, 冯攀, 等. 拜耳法制备高纯氧化铝过程中水热深度脱钠[J]. 过程工程学报, 2018, 18(1): 148-153.
- [13] 唐海红, 赵志英, 焦淑红, 等. 高纯超细氧化铝的制备[J]. 有色金属, 2003(3): 42-43.
- [14] 杨聪, 谢佩韦. 超细 α - Al_2O_3 粉体的制备[J]. 船电技术, 2019, 39(9): 28-30.
- [15] 申小清, 李中军, 要红昌, 等. 碳酸铝铵热分解制备纳米氧化铝粉体[J]. 无机化学学报, 2003, 19(6): 650-654.
- [16] Sun, X.D., Li, J.G., Zhang, F., *et al.* (2003) Synthesis of Nanocrystalline α - Al_2O_3 Powders from Nanometric Ammonium Aluminum Carbonate Hydroxide. *Journal of the American Ceramic Society*, **86**, 1321-1325. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2003.tb03469.x>
- [17] 陈家辉, 和晓才, 袁杰, 等. 高纯氧化铝制备方法研究进展[J]. 云南冶金, 2013, 42(5): 44-47.
- [18] 王守平, 孙俊才, 高陇桥, 等. 硫酸铵盐制备氧化铝粉体及透明氧化铝陶瓷的微观结构[J]. 硅酸盐学报, 2007, 35(11): 1467-1472.
- [19] 郑福前, 刘建良, 谢明, 等. Al_2O_3 超细颗粒制备新方法 - 活性铝粉的水解反应[J]. 粉末冶金工业, 2005, 10(1): 36-39.
- [20] 牛同健, 余娟丽, 刘炜, 等. 聚空心球对氧化铝陶瓷性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 2012, 40(4): 507-512.
- [21] 刘永利. 单分散氧化铝亚微米球形粒子的合成及应用[D]: [硕士学位论文]. 青岛: 中国石油大学(华东), 2012.