

氧化铝陶瓷及其 复合材料

● 尹衍升 张景德 著



化学工业出版社

材料科学与工程出版中心

氧化铝陶瓷及其 复合材料

尹衍升 张景德 著

化学工业出版社
材料科学与工程出版中心
·北京·

序

氧化铝陶瓷以其耐高温、抗氧化、耐磨损等优良特性，成为当今世界上应用最广的陶瓷材料之一，而其复合材料，又具有相对高的强度与韧性，无论在航天航空等国防尖端技术领域，还是在机械、冶金、化工等一般工业领域，都有着广泛的应用前景。目前，世界各工业发达国家均投入大量的人力与资金进行陶瓷及其复合材料的研究，我国也在自然科学基金、国家“863”高技术及科技攻关项目中将它列为重要的研究课题。同时，许多高校和科研机构相继为大学生、研究生开设了有关内容的课程。但目前，国内尚未见到专门对氧化铝陶瓷及其复合材料从成分、结构、制备、性能及应用等方面进行系统论述的专著或教材。无论从新材料研究还是教学需要来看，都急需一部有关氧化铝陶瓷及其复合材料的著作。

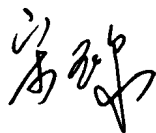
该稿是作者尹衍升教授和他的助手张景德博士等人，结合多年来对金属间化合物和氧化铝陶瓷材料的研究，在对其晶体结构、制备、物理和力学性能及其组织结构等方面进行了较为系统的探索，运用大量的实验数据和实验原理对氧化铝陶瓷性能的提高进行了拓展性研究的基础上作出的，这也是他们对多年来研究成果的一个总结。内容包括氧化铝的晶体学基础、氧化铝陶瓷的制备、晶须及颗粒和纤维增韧、Fe-Al 金属间化合物增强增韧、复合材料理论设计及其应用和发展等。它将为相关专业的大学生、研究生及科技人员提供具有重要参考价值的理论与应用依据。

尹衍升教授现为山东省工程陶瓷重点实验室主任，材料科学与工程学科博士生导师。1993 年于东南大学材料系获工学博士学位，1995 年 7 月从大连理工大学材料科学博士后流动站出站。近年来在新材料研究中做了大量工作，获得了多项科研成果，还先后承担国家“九五”攻关项目：陶瓷模具规模化开发研究；国家自然科学基金

基金项目：纳米复相陶瓷界面电子结构研究及界面设计；“863”项目：新型陶瓷复合刀具规模化开发；山东省自然科学基金项目：Fe-Al 金属间化合物基陶瓷颗粒复合材料界面研究等 10 多项重大研究课题，并于 1996 年获得山东省首届中青年优秀科学家奖励基金。在国内外重要刊物上发表论文 30 余篇，以其突出的研究和应用成果获得了 1999 年度山东省科技进步一等奖，并于 2000 年 6 月获山东省委、省政府重奖。他的专著《铁铝金属间化合物——合金化与成分设计》（上海交通大学出版社）一书，被列为材料科学丛书，受到材料界许多著名学者的好评。他既从事理论研究，又注重应用开发，是材料界一位年轻而卓有成就的学者，他的研究成果具有重要的理论与应用价值，相信他的著作会受到广大科技工作者的赞誉和欢迎。

我祝愿作者再接再厉，取得进一步的科研成果，并恳望贵社能多为优秀的青年科技工作者创造这样的机会，使更多的新秀脱颖而出，为繁荣我国的科技事业而奋斗。

中国科学院院士
吉林大学教授



2001 年 4 月

前 言

由于陶瓷材料在航天航空等国防尖端技术领域和机械、冶金、化工等一般工业领域均有着广阔的应用前景，目前，世界工业发达国家都投入大量的人力和资金进行新型陶瓷材料的研究。在欧洲的尤里卡计划、美国的星球大战计划及日本的 21 世纪新材料发展战略规划中，都将新型陶瓷材料列为重要的发展项目。我国有关新型陶瓷材料的研究从整体上讲起步较晚，与世界发达国家相比无论是在基础研究方面还是工程应用方面都有一定的差距，但发展很快，并取得了显著的成果。国家自然科学基金、国家“863”高技术及国家“七五”、“八五”、“九五”科技攻关项目都将新型陶瓷材料研究列为重要的研究课题。与此同时，许多高等院校及科研院所相继为大学生和研究生开设了陶瓷材料课程。

氧化铝陶瓷是目前世界上生产量最大、应用面最广的陶瓷材料之一，它不仅作为电子工业中电路衬底材料、发动机零部件材料、刀具已得到了广泛的应用，而且作为耐高温、抗腐蚀、耐磨损的机械零部件材料取代金属和合金也已取得显著效果。但到目前为止，国内尚未见到从材料学角度对氧化铝陶瓷及其复合材料的化学成分、组织结构，力学性能及其之间关系进行系统论述的专门著作或教材。因此，无论是从科学研究角度还是从教学和产业化的需要，都急需编著一部《氧化铝陶瓷及其复合材料》。

作者结合多年来对金属间化合物和氧化铝陶瓷材料的研究，对其晶体结构、制备、物理和力学性能及其组织结构等方面进行了较为系统的研究和阐述，在概述氧化铝的物理性能及其固有缺陷的基础上，运用大量的实验数据和实验原理对氧化铝陶瓷性能的提高进行了拓展性研究。全书共分 7 章，内容包括氧化铝陶瓷性能的晶体学基础，氧化铝陶瓷的制备，晶须及颗粒和纤维增韧，Fe-Al 金属

间化合物增韧补强，复合材料的理论设计；氧化铝陶瓷及其复合材料的应用和发展等。

在本书撰写过程中，孙康宁教授和范润华博士给予了大力支持和帮助，并协助拍摄和提供了许多高质量的照片。特别欣慰的是中国科学院院士、吉林大学教授宋玉泉先生欣然为本书作序。值此书出版之际，一并表示诚挚的谢意。书中参考大量文献资料，难以一一列出，在此向原作者表示感谢。

由于作者水平有限，书中不当之处在所难免，敬请同行专家和读者批评斧正。

作者

2001年2月

于济南

内 容 提 要

本专著以成分、组织、性能之间的关系为主线，系统地分析阐述了氧化铝陶瓷的化学键类与分子结构、晶体结构与晶体缺陷、相平衡与相图、扩散与相变、显微组织形成、基体的韧化及其复合材料的力学性能及微观结构研究等方面的内容。结合作者多年来对金属间化合物和氧化铝陶瓷材料的研究，对其晶体结构、制备、物理性能及其固有缺陷的基础上，运用大量的实验数据和实验原理对氧化铝陶瓷性能的提高进行了拓展性研究。内容包括氧化铝的晶体学基础、氧化铝陶瓷的制备、晶须及颗粒和纤维增韧、Fe-Al金属间化合物增强增韧、复合材料理论设计及其应用和发展等。

本书可供从事陶瓷材料研究和生产的科技人员参考，也可作为无机非金属材料专业本科、研究生教材。

目 录

| | |
|-----------------------------------------------------------------------|-----|
| 1 氧化铝陶瓷概述 | 1 |
| 1.1 Al_2O_3 陶瓷的类型和性能 | 1 |
| 1.2 Al_2O_3 陶瓷的组成与性能的关系 | 4 |
| 1.3 Al_2O_3 陶瓷的应用、金属化及其发展 | 28 |
| 2 氧化铝陶瓷的制备与加工 | 38 |
| 2.1 Al_2O_3 陶瓷的原料 | 38 |
| 2.2 Al_2O_3 陶瓷的粉料加工 | 40 |
| 2.3 Al_2O_3 陶瓷的成型 | 64 |
| 2.4 Al_2O_3 陶瓷的高温烧结过程 | 69 |
| 2.5 Al_2O_3 陶瓷的加工 | 85 |
| 3 氧化铝陶瓷的晶体学基础 | 93 |
| 3.1 Al_2O_3 陶瓷中的晶型转变 | 93 |
| 3.2 Al_2O_3 陶瓷中的离子排列 | 100 |
| 3.3 Al_2O_3 陶瓷的晶体缺陷 | 102 |
| 3.4 Al_2O_3 陶瓷的物理化学性质 | 104 |
| 4 制备过程中的物理化学 | 106 |
| 4.1 Al_2O_3 陶瓷复合材料制备过程中的表面和界面问题 | 106 |
| 4.2 Al_2O_3 陶瓷的热学性质和抗热震性 | 113 |
| 5 氧化铝陶瓷的增韧 | 125 |
| 5.1 ZrO_2 对 Al_2O_3 陶瓷的增韧 | 125 |
| 5.2 Al_2O_3 陶瓷的晶须增韧 | 126 |
| 5.3 Al_2O_3 陶瓷的颗粒增韧 | 129 |
| 5.4 Al_2O_3 陶瓷的组分优化设计 | 132 |
| 6 Al_2O_3 陶瓷/Fe-Al 金属间化合物复合材料 | 135 |
| 6.1 Fe-Al 金属间化合物的粉末冶金制备及其性能 | 135 |
| 6.2 Fe-Al/ Al_2O_3 复合材料的制备 | 158 |
| 6.3 Fe-Al/ Al_2O_3 复合材料的组织及界面微结构 | 173 |

| | | |
|-------------------|---------------------------------------------------------------|-----|
| 6.4 | Al ₂ O ₃ 陶瓷/Fe-Al 金属间化合物复合材料的理论设计 | 195 |
| 7 | Al ₂ O ₃ 陶瓷及其复合材料在机械加工中的应用与发展 | 218 |
| 7.1 | Fe-Al/Al ₂ O ₃ 陶瓷复合刀具材料的研究与发展 | 218 |
| 7.2 | 其他氧化铝陶瓷刀具的研究与发展 | 223 |
| 参考文献 | | 231 |

1 氧化铝陶瓷概述

氧化铝陶瓷是以 Al_2O_3 为主要原料，以刚玉 ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) 为主要矿物质组成的，是一种相当重要的陶瓷材料。

1.1 Al_2O_3 陶瓷的类型和性能

Al_2O_3 陶瓷通常以配料或基体中 Al_2O_3 的含量来分类。习惯上把 Al_2O_3 含量在 99% 左右的陶瓷称为“99 瓷”，把含量在 95% 和 90% 左右的依次称为“95 瓷”和“90 瓷”。含量在 85% 以上的陶瓷通常称为高铝瓷，含量 99% 以上的称为刚玉瓷或纯刚玉瓷。

Al_2O_3 陶瓷，特别是高铝瓷的机械强度极高，导热性能良好，绝缘强度、电阻率高，介质损耗低，介电常数一般在 8~10 之间，电性能随温度和频率的变化比较稳定，特别是纯度 (Al_2O_3 含量) 达 99.5% 的刚玉瓷，直到频率高达 10^{10}Hz 以上时， $\text{tg}\delta$ (介质损耗) $\leq 1 \times 10^{-4}$ 。图 1.1、图 1.2 和图 1.3 为高铝瓷的介电性能随温度和频率的变化情况，图 1.4 为高铝瓷的热导率随温度的变化。为了进

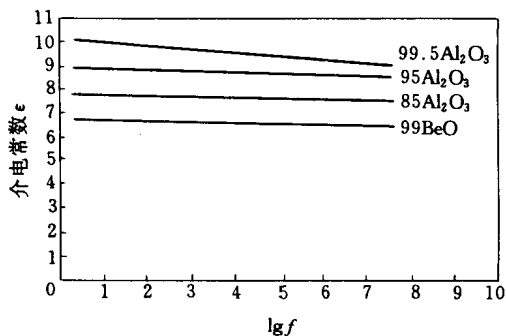


图 1.1 高铝瓷及 BeO 瓷的介电常数随频率的变化

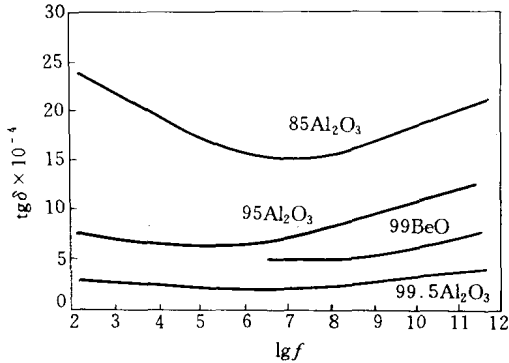


图 1.2 高铝瓷及 BeO 瓷的 $\text{tg}\delta$ 随频率的变化

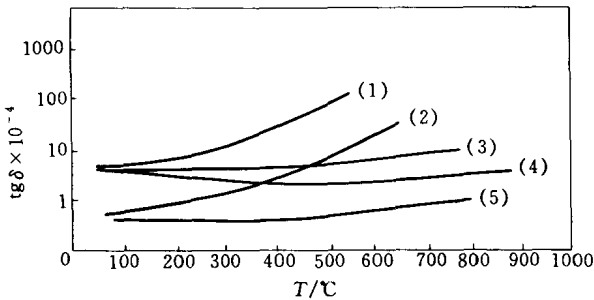


图 1.3 高铝瓷及 BeO 瓷在 10^6 和 10^{10} Hz 下的 $\text{tg}\delta$ 随频率的变化
 (1) $95 \text{ Al}_2\text{O}_3$ ($f = 10^6$); (2) $90.5 \text{ Al}_2\text{O}_3$ ($f = 10^6$); (3) $95 \text{ Al}_2\text{O}_3$ ($f = 10^{10}$);
 (4) 99BeO ($f = 10^{10}$); (5) $99.5 \text{ Al}_2\text{O}_3$ ($f = 10^{10}$)

行对比，同时示出 BeO 陶瓷性能随温度和频率的变化情况。

从图 1.4 可以看出，与导热性能最好的 BeO 陶瓷相比，高铝瓷的热导率要低得多，但是，高铝瓷的热导率还是比较高，以 95 瓷而论，其室温下热导率 $21 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 就比滑石瓷的热导率 $2.1 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 高一个数量级。

高铝瓷的烧结温度较高，为了降低烧结温度，降低成本，国内外都研制并生产了 Al_2O_3 含量在 $75\% \sim 85\%$ 之间的陶瓷。我国习惯上把这种 Al_2O_3 陶瓷称为“75 瓷”，它广泛用作金属膜电阻和线绕

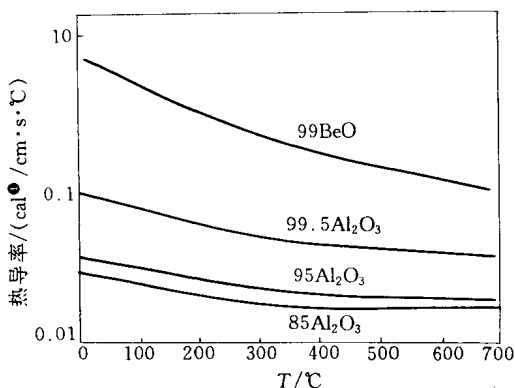


图 1.4 高铝瓷及 BeO 瓷的热导率随温度的变化

电阻基体，也用作厚膜集成电路基片，集成电路扁平封装管壳等。除了白色 Al_2O_3 陶瓷外，为了满足易熔玻璃封装管壳的遮光要求，以及使数码显示基片具有清晰的显示特性，也研制了黑色或黑褐色的 Al_2O_3 陶瓷，当然，有些 Al_2O_3 陶瓷，由于引入一些着色氧化物改性，也往往呈现一定的颜色。这时陶瓷的颜色不一定是预期的要求。

表 1.1 列举了一系列用作电子陶瓷材料的 Al_2O_3 陶瓷的基本性能。

表 1.1 Al_2O_3 陶瓷的基本性能

| 颜色类别 | 白色 Al_2O_3 陶瓷 | | | | | 黑色 Al_2O_3 陶瓷 | |
|-----------------------------------------------|-------------------------------|-----|------|-----|------|-------------------------------|-----|
| | 80 | 92 | 94 | 96 | 99.5 | 90 | 91 |
| Al_2O_3 含量 (wt%) ^① | 80 | 92 | 94 | 96 | 99.5 | 90 | 91 |
| 体积密度/(g/cm ³) | 3.3 | 3.6 | 3.65 | 6.8 | 6.89 | 3.6 | 3.9 |
| 抗弯强度/MPa | 220 | 320 | 310 | 280 | 490 | 280 | 210 |
| 线膨胀系数(25~800℃) /10 ⁻⁶ ℃ | 7.6 | 7.5 | 7.2 | 7.6 | 7.6 | 7.3 | 7.7 |
| 导热系数/[W/(m·K)] | 17 | 17 | 17 | 21 | 37 | 17 | 17 |
| 绝缘强度/(kV/mm) | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 |

① 1cal = 4.18J。

续表

| 颜色类别 | 白色 Al ₂ O ₃ 陶瓷 | | | | | 黑色 Al ₂ O ₃ 陶瓷 | |
|-------------------------------|--------------------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------------------------|--------------------|
| | > 10 ¹⁴ | > 10 ¹⁴ | > 10 ¹⁴ | > 10 ¹⁴ | > 10 ¹⁴ | > 10 ¹⁴ | > 10 ¹² |
| 体积电阻率(20℃)/Ω·cm | > 10 ¹⁴ | > 10 ¹⁴ | > 10 ¹⁴ | > 10 ¹⁴ | > 10 ¹⁴ | > 10 ¹⁴ | > 10 ¹² |
| 体积电阻率(300℃)/Ω·cm | 10 ¹³ | 10 ¹³ | 10 ¹² | 10 ¹⁴ | 10 ¹⁰ | 10 ⁹ | 10 ⁸ |
| T _e 值/℃ | 940 | | 930 | | 850 | | |
| 介电常数 ε(1MHz) | 8.0 | 8.5 | 8.6 | 9.4 | 10.6 | | 7.9 |
| tgδ × 10 ⁻⁴ (1MHz) | 13 | 3 | 3 | 2 | < 1 | | |
| εtgδ × 10 ⁻⁴ | 104 | 26 | 26 | 19 | < 10 | | |

① wt%指质量分数, 后同。

表中列举的 T_e 值, 即陶瓷的体积电阻率降低到 $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 时的温度, 这是表征材料的绝缘性能随温度降低情况的指标, 电真空陶瓷希望具有较高的 T_e 值。 $\epsilon \text{tg} \delta$ 称损耗因数。对装置瓷来说损耗因数愈小愈好。应该指出, 上面所列 Al₂O₃ 陶瓷的性能指标是一般情况下的, 因原料、配方以及工艺条件的不同, 各种 Al₂O₃ 陶瓷的性能指标可以在相当宽范围内调整、变化。表中列举的“80” Al₂O₃ 陶瓷大致与我国生产的 75 瓷相应, 但表列 $\text{tg} \delta$ 值是偏高的。

我国目前大量生产的 Al₂O₃ 陶瓷是 95 瓷, 75 瓷的生产也比较普遍。此外还生产部分 97 瓷及 99 瓷, 主要用作薄膜基片或混合集成电路薄膜基片。

1.2 Al₂O₃ 陶瓷的组成与性能的关系

瓷料组成与性能间的关系是设计或拟订瓷料配方的基本依据, 所以对瓷料组成与产品性能关系的了解是非常必要的, Al₂O₃ 含量与陶瓷性能间的一般关系在上一节已作介绍, 本节将对高铝瓷(重点是 Al₂O₃ 含量 90% ~ 95% 的高铝瓷), 75 瓷、黑色 Al₂O₃ 瓷的组成与性能等分别进行讨论。Al₂O₃ 瓷的烧结温度较高, 黑色 Al₂O₃ 瓷的着色剂通常是一些高温挥发性较强的氧化物, 而且其他 Al₂O₃ 瓷料(主要是瓷料中的一些加入物)的高温挥发性能也常常对陶瓷材料的生产和性能显示一定的影响。Al₂O₃ 原料中的杂质对各种 Al₂O₃ 瓷料也都会显示出不同程度的影响。因此, 本节首先讨论瓷料的高温挥发和原料杂质的影响, 此外, 还将具体讨论不同类型

Al₂O₃ 瓷料组成与性能间的关系。

1.2.1 瓷料的高温挥发

物质的高温挥发是一种固有的属性，而陶瓷材料配料组分挥发性的高低直接关系到陶瓷材料的生产和使用。99 瓷的烧成温度一般高达 1800℃ 以上，95 瓷一般也都在 1650 ~ 1700℃ 以上烧成。黑色 Al₂O₃ 瓷料的烧成温度虽然低一些，但往往含有一定数量较易挥发的着色氧化物。因此，在 Al₂O₃ 陶瓷的生产上，必须对瓷料的挥发给予足够的重视，表 1.2 列举了一些化合物的蒸气压达到 10⁻²Pa 时的温度，图 1.5 列举了一些化合物的高温挥发速度。

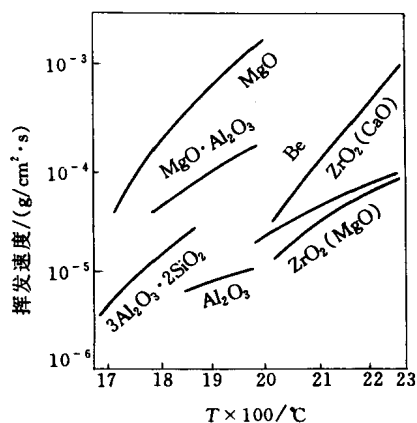


图 1.5 一些化合物的高温挥发速度

表 1.2 一些化合物蒸气压为 10⁻²Pa 时的温度

| | | | | | | | | |
|------|-------------------------------|------------------|--------------------------------|------------------|--------------------------------|------------------|-------------------------------|------|
| 化合物 | Y ₂ O ₃ | ZrO ₂ | Al ₂ O ₃ | BeO | La ₂ O ₃ | TiO ₂ | VO ₂ | CoO |
| t/°C | 2098 | 2077 | 1905 | 1870 | 1816 | 1780 | 1747 | 1727 |
| 化合物 | VO | WO ₂ | TiO | MgO | SrO | FeO | MnO | CaO |
| t/°C | 1655 | 1572 | 1572 | 1566 | 1517 | 1371 | 1349 | 1297 |
| 化合物 | BaO | MoO ₂ | NiO | CaF ₂ | Li ₂ O | WO ₃ | B ₂ O ₃ | ZnO |
| t/°C | 1297 | 1277 | 1237 | 1104 | 1085 | 1079 | 970 | 871 |

从表 1.2 和图 1.5 列举的数据可以看出：①作为氧化铝陶瓷主要成分的 Al_2O_3 是一种高温下挥发较弱的氧化物；②在 99 瓷的生产中经常用来抑制晶粒生长，使瓷体具有细晶结构的加入物 MgO ，具有较高的高温挥发性；当 MgO 结合形成尖晶石 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 后其挥发速度有所下降，但对比起来， $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 的高温挥发速度仍比较明显。③在 99 瓷、97 瓷以及某些 95 瓷的生产中有时与 MgO 同时引入的 La_2O_3 、 Y_2O_3 等稀土氧化物的高温挥发性较弱。④对于广泛用作 Al_2O_3 含量在 90% ~ 95% 左右的 Al_2O_3 陶瓷的溶剂类加入物 MgO 、 CaO 、 BaO 、 SiO_2 来说只有 CaO 的高温挥发性较弱，其他氧化物的挥发性都较强；但挥发性较强的氧化物结合成复合氧化物（如 $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ）时，挥发速度或挥发性会呈现不同程度的降低。⑤某些文献中提到可用作 Al_2O_3 陶瓷溶剂类加入物的 CaF_2 、 B_2O_3 等高温挥发性很强，看来在高温烧成的 Al_2O_3 瓷料配方中引入 CaF_2 等不一定妥善。实践也证明，即使在烧成温度较低的 75 瓷瓷料中引入少量 CaF_2 ，烧成后的瓷体也易出现针孔。⑥在 Al_2O_3 黑瓷生产中，用作着色剂的氧化物 FeO 、 MnO 、 CoO 、 NiO 、 Cr_2O_3 等在较低的温度下具有明显的蒸气压，呈现了较明显的挥发性。这表明，在黑色 Al_2O_3 陶瓷的生产中如何减免着色氧化物的挥发，就成为必须高度重视的问题。

1.2.2 原料杂质对瓷料性能的影响

工业氧化铝是白色松散的结晶粉末，粉末颗粒平均大小约 40 ~ 70 μm ，每个颗粒是由许多粒径小于 0.1 μm 的小晶体组成的，为多孔球形聚集体。每个颗粒中可包含 10^6 个小晶体。颗粒内部的气孔占整个体积的 25% ~ 30%。这种多孔的疏松结构，不利于 Al_2O_3 晶体的相互接触，因而不利于烧结。

工业氧化铝的晶型为 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ，是低温稳定型。当加热到 1050 $^\circ\text{C}$ 时， $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 开始转变为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ，并放出 32.8J/mol 热量。开始转化很慢，随着温度的升高，转化速度变快，至 1500 $^\circ\text{C}$ 时转化近于完成，并有 14.3% 的体积收缩。为了强化此过程，可加适量矿化剂： H_3BO_3 、 NH_4F 、 AlF_3 等。转化过程是不可逆的。

α - Al_2O_3 在其熔点以下都是稳定的。各种工业 Al_2O_3 的主要性能列于表 1.3。

表 1.4 为工业氧化铝的化学组成。

表 1.3 各种氧化铝的主要性能

| 名 称 | 晶系 | 晶格常数 A | | 相对密度 | 折射率 | | 莫氏硬度 | $\text{tg}\delta$ (300°C) (1MHz) | 比体积电阻 (300°C) /($\Omega\cdot\text{cm}$) | |
|------------------------------------|----|----------------------------------------------------|-------|-------------|--------------|-------|-------|----------------------------------------|-------------------------------------------------|-----------------|
| | | a | c | | N_g | N_p | | | | |
| α - Al_2O_3 | 三方 | 4.740 | 12.96 | 3.99 ~ 4.0 | 1.767 | 1.659 | 9.0 | 0.005 | 5×10^{12} | |
| γ - Al_2O_3 | 立方 | 7.895 | — | 3.45 ~ 3.65 | 1.69 ~ 1.733 | — | — | 0.006 | 5×10^{11} | |
| β - Al_2O_3 | 六方 | $\text{Na}_2\text{O}\cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ | 5.584 | 22.45 | 3.32 | 1.680 | 1.635 | 5.5 ~ 6.0 | 0.1 | 2×10^9 |
| | | $\text{K}_2\text{O}\cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ | 5.584 | 22.67 | — | 1.677 | 1.640 | 5.5 ~ 6.0 | — | — |
| | | $\text{CaO}\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ | 5.560 | 21.93 | 3.54 | 1.757 | 1.750 | 5.5 ~ 6.0 | — | — |
| | | $\text{SrO}\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ | 5.557 | 21.945 | — | — | — | — | — | — |
| | | $\text{BaO}\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ | 5.551 | 22.67 | 3.69 | 1.702 | 1.694 | 5.5 ~ 6.0 | — | — |

表 1.4 工业氧化铝的化学组成

| 产 地 | Al_2O_3 | SiO_2 | Fe_2O_3 | CaO | MgO | Na_2O |
|--------------|-------------------------|----------------|-------------------------|--------------|--------------|-----------------------|
| 山东 501 厂, 一级 | 99.10 | 0.15 | 0.04 | 0.02 | 0.04 | 0.38 |
| 郑州 503 厂, 一级 | 99.24 | 0.09 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.16 |

由表 1.4 可见, 工业氧化铝中含有较多的 Na_2O , 为了降低氧化铝中碱金属的含量, 可加入 1% ~ 3% 的 H_3BO_3 , 并在 1420 ~ 1450°C 煅烧, 此时, 碱金属离子与 H_3BO_3 反应并挥发掉。表 1.5 列出了煅烧温度、碱金属含量与 Al_2O_3 电性能的关系。

前面已对生产 Al_2O_3 瓷的主要原料——工业 Al_2O_3 的组成和性能作了简介。工业氧化铝通常是以碱式法生产的, 其中含有少量 Na_2O 杂质, 而 Na_2O 杂质往往使瓷体电性能显著恶化, 电阻率降低, 介质损耗显著提高。表 1.6 列出了 Al_2O_3 的 Na、Si 杂质共存

时, 杂质含量对烧成后的瓷体介质损耗的影响。

表 1.5 煨烧温度、碱金属含量与 Al_2O_3 电性能的关系

| 处理条件 | 相组成/% | | 碱金属氧化物含量/% | 1MHz 时 $\text{tg}\delta \times 10^{-4}$ | | |
|------------------------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------|-----------------------------------------|------|------|
| | $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ | $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ | | 100℃ | 200℃ | 300℃ |
| 加 1% H_3BO_3 于 1400℃ 煨烧, 保温 2h | 100 | — | 0.1 | 60 | 66 | 78 |
| 加 1% H_3BO_3 于 1420℃ 煨烧, 保温 2h | 100 | — | 0.05 | 21 | 21 | 24 |
| 加 1% H_3BO_3 于 1440℃ 煨烧, 保温 2h | 100 | — | — | 3 | 4 | 5 |

表 1.6 Al_2O_3 的杂质含量对烧成瓷体介质损耗的影响

| Al_2O_3 编号 | 杂质含量 $\times 10^{-6}$ | | 烧成瓷体的 $\text{tg}\delta$ 平均值, $\times 10^{-4}$ |
|----------------------------|-----------------------|------|-----------------------------------------------|
| | Na | Si | |
| 1 | 105 | 100 | 2.0 |
| 2 | 465 | 450 | 3.4 |
| 3 | 1500 | 500 | 5.8 |
| 4 | 1500 | 1400 | 6.0 |
| 5 | 2300 | 2100 | 2.0 |

从表 1.6 可以看出, 虽然原料中 Na_2O 杂质能显著影响 Al_2O_3 烧结瓷体的介质损耗, Na_2O 含量的提高一般都要伴随着 $\text{tg}\delta$ 的显著增大 (1~3 号 Al_2O_3 数据更为明显), 但是, Na_2O 含量的高低不是决定瓷体介质损耗的惟一因素。工业氧化铝中经常存在另一杂质 SiO_2 , 也是介质损耗的重要影响因素。原料中 SiO_2 含量的提高能显著削弱或消除 Na_2O 杂质对瓷体介质损耗提高的有害影响 (3~5 号的 Al_2O_3 数据更为明显)。

Al_2O_3 瓷料的杂质引入实验, 进一步肯定了 Na_2O 能显著提高烧结 Al_2O_3 瓷体 $\text{tg}\delta$ 的有害作用, 见表 1.7。

Na_2O 对 Al_2O_3 瓷体 $\text{tg}\delta$ 提高的有害影响显然与瓷体中 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的存在有关, 所谓 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 并不是 Al_2O_3 的变体, 而是一种钠的多铝酸盐, 其化学式为 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ 。