

国外多品种氧化铝译文集

第九集

陶瓷和其他工业用特种氧化铝

G. 马克久雷 T. L. 弗兰西斯

R. 瓦罗瑟尔

前言：

为了炼铝，世界上用拜耳法较经济地从铝土矿生产出氧化铝，每年数千万吨，氧化铝已成为工业上产量最大的纯无机化学产品之一。冶金级氧化铝能这样大量生产，使得陶瓷级和其他工业级特种氧化铝也能经济地生产，大多数产品的价格为0.13~0.3 美元/公斤。但某些特别贵的极细的具有特殊热活性的氧化铝成本可增至0.7 美元/公斤左右，进一步加工处理，则超高纯氧化铝的成本可增至5 美元/公斤以上。

拜耳法

先进的技术使拜耳法产生了许多变异，但这一复杂的流程至今仍由五个主要的工序所组成：原料制备、溶出、澄清、分解和煨烧（图1）。它包括铝土矿的掺和、破碎和细磨，加热加压将铝土矿中的氧化铝溶入苛性碱溶液中，将铝酸钠溶液与不溶赤泥分离，水解沉淀析出氢氧化铝（三水铝石， $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ），而后加热脱去化合水。

溶出时大部分氧化铝以铝酸钠形式进入溶液。铝土矿中的铁、硅、钛等残留不溶，用沉降和过滤的办法予以除去，进行常规分析以保证在煨烧产品中这些杂质的含量很低。残渣排放入赤泥湖之前，先在大直径沉降槽中进行彻底的洗涤。过滤后的过饱和铝酸钠溶液在大型分解槽中加晶种混合，晶种是前一周期得到的细的三水铝石。当采用气升循环的大型直立分解槽时，表面积大的晶种从铝酸钠溶液中诱发一半左右的氧化铝沉淀析出。

为了最经济地制得三水铝石，分解时添加晶种，温度、搅拌和时间等条件应予以控制。这些因素对控制沉淀析出的氢氧化铝的粒度组成、结晶构造和纯度也是非常重要的，这最终将影响陶瓷级煅烧氧化铝的质量。三水铝石经连续分级后进行洗涤和煅烧。分离沉淀后的母液加热返回溶出工序，开始下一循环。

三水铝石晶体在分解槽循环时有聚结的倾向，许多小时之后便形成粗大的颗粒，碱和其他杂质夹掺于其中，用一般的洗涤方法不易除去。在正常生产中冶金级氧化铝的杂质总量（组分水除外）很少超过0.7%。

拜耳法水合物的煅烧

经洗涤后的氢氧化铝通常在直径为8~10呎长约200~300呎的大型迴转窑中进行煅烧。化合水的失去在较低的温度下对温度非常敏感。在温度约为350~400℃尚未达到脱水速率比较平稳的阶段时，便已脱去约2.5分子的水了。

在这个温度范围内，原始三水铝石重新结晶变为高密度型氧化铝而并没有明显的收缩，从而产生了具有多孔结构和高比表面积活性氧化铝。工业上将这种高比表面积的过渡状氧化铝用于空气、液体和气体的干燥、色层分析、变压器的维修、润滑油、接触剂和接触剂载体。

在较高的温度下表面积会有所降低，灼减和总水分也是这样。约在900~950℃开始生成 α 氧化铝。在1000~1150℃温度下提供的产品可作冶金级氧化铝，其吸湿性已够低。在1200~1300℃下转变为 α 氧化铝（ α - Al_2O_3 ），约莫1小时之内就可基本完成。 α - Al_2O_3 对陶瓷工业最有意义。

未经磨制的煅烧氧化铝的粒度主要决定于分解过程，通常为100~325目⁰⁰。虽然各级煅烧氧化铝用肉眼观察时可能显得很相似，

但电子显微镜扫描 (SEM) 却可区别这些未磨氧化铝聚晶的表面状况 (图 2~8)。粒晶颗粒 (图 9) 小的可远小于 0.5 微米, 大的则超过 5 微米。

转变为 α - Al_2O_3 , 而无矿化剂存在时便出现极细的晶体, 小于 0.5 微米 (图 10)。正如所料, 这些很细的结晶产物具有很高的热活性和化学活性, 而且也具有很大的收缩率。

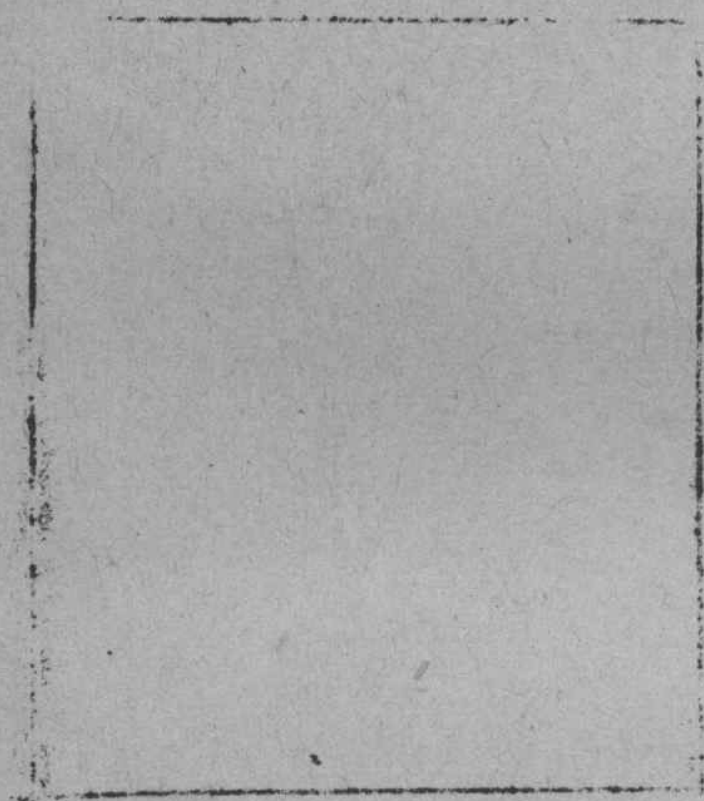


图 2、A-2 氧化铝未磨颗粒

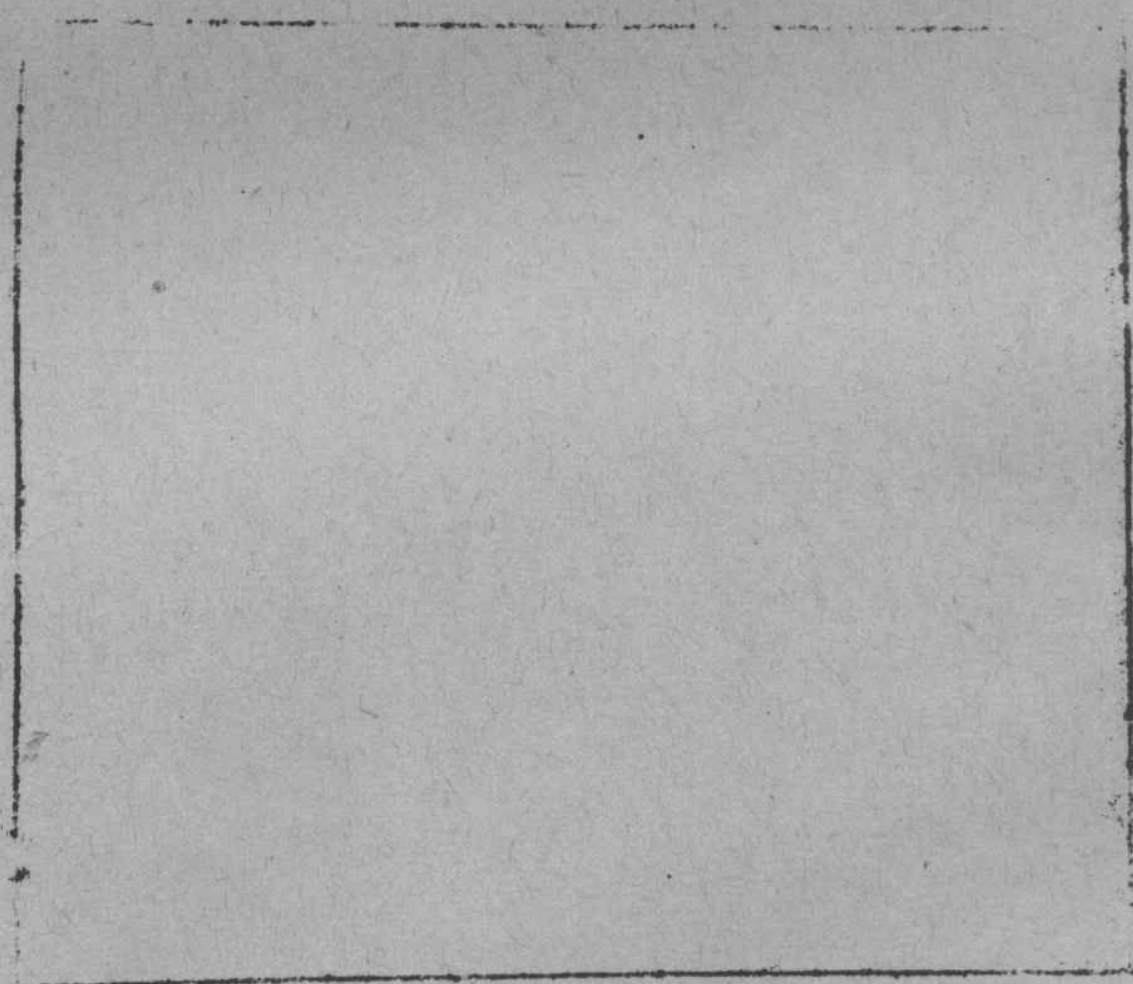


图 3、A-3 未磨电子显微镜扫描照片

• 在由 CO_2 饱和溶液 23°C 下提供的相对湿度为 44% 的空气中暴露一夜后, 在 1100°C 下的灼减。(1200°C 的灼烧强度适用于含硫燃料煅烧的氧化铝)。

•• 按泰勒筛标准, 典型的筛析组成为: +100目 4~15%, +200目 50~75%, +325目 88~98%。



图4、A-3 未磨电子显微镜扫描照片

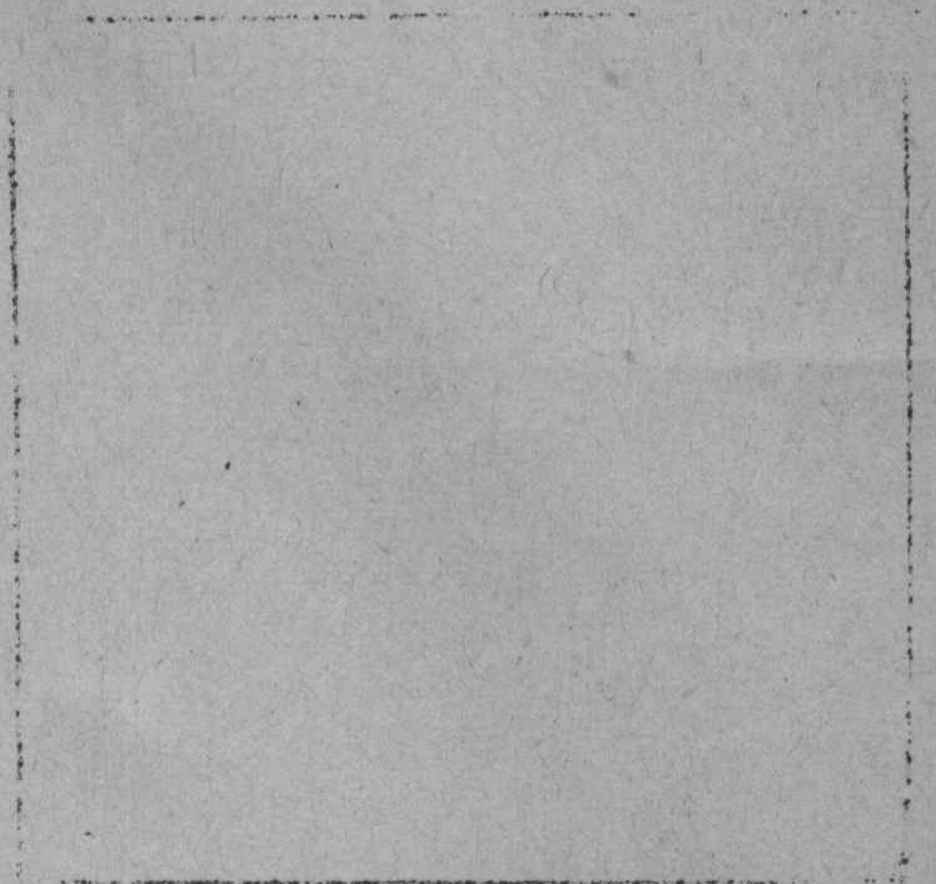


图5、A-2 未磨电子显微镜扫描照片

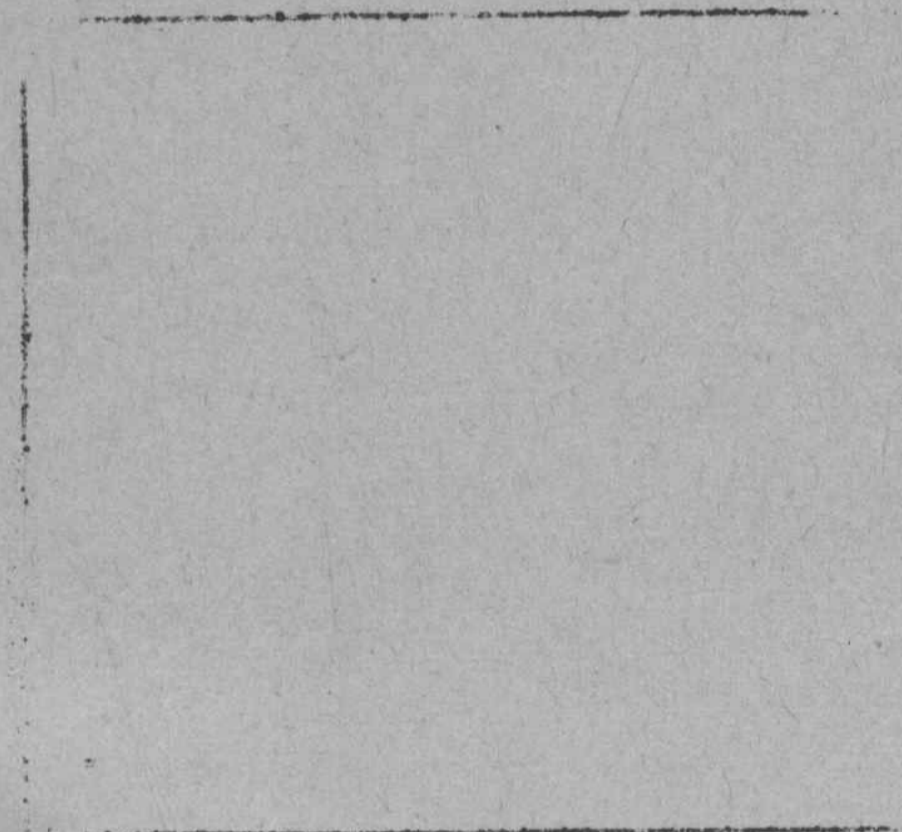


图6、A-2 未磨电子显微镜扫描照片

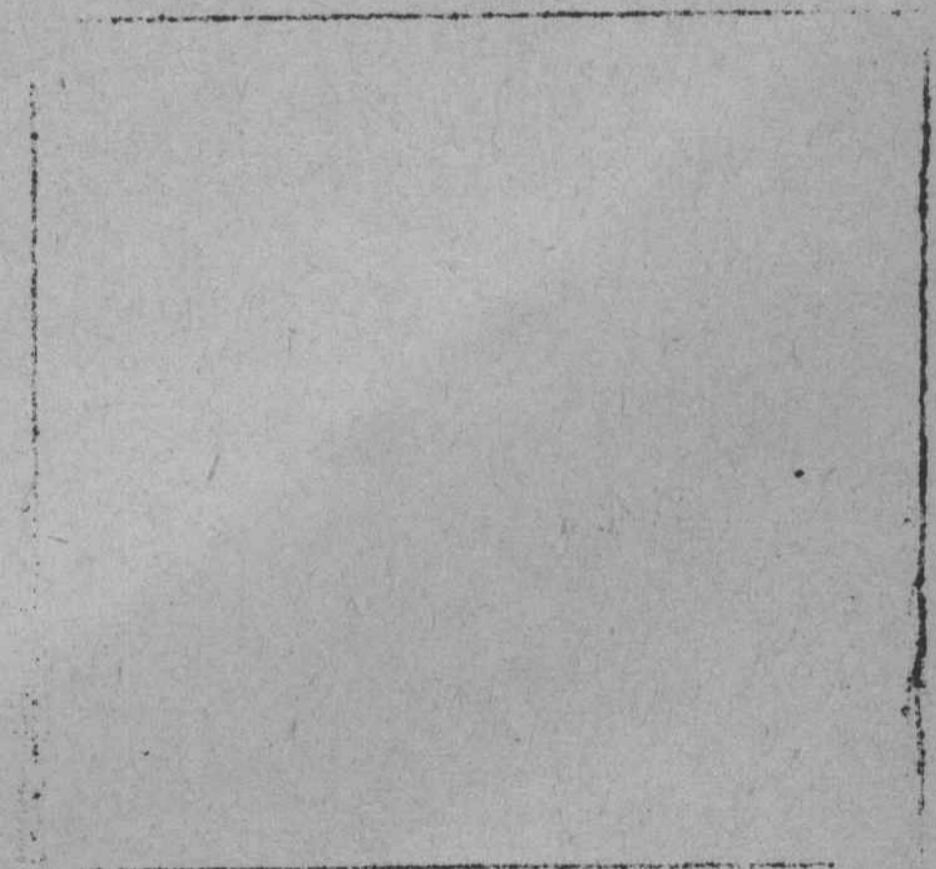


图7、A-5 未磨电子显微镜扫描照片

陶瓷级氧化铝的煨烧温度约达 1500°C ，其热能足以使 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶体粒度的中值增长到 2 微米左右。煨烧三水铝石而无矿化剂存在时，若要求得到 2.5 微米大的 Al_2O_3 结晶，则要求煨烧温度高达 1650°C 。

转变成 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和长成为较大晶体所需要的热能可使用矿化剂予以减少。卤素离子和硼能使 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶体的粒度中值增大到 15 微米以上。在通常的温度下 ($1100\sim 1500^{\circ}\text{C}$) 煨烧时，硼还有利于钠的除去，因为反应生成偏硼酸钠，易挥发而被排出窑外。硼所矿化的低钠氧化铝曾是用来生产高氧化铝电工和电子部件的最早的一种煨烧产品。硼酸盐所矿化的产品，不但经济，而且质地均匀。至今许多含 Al_2O_3 为 85~96% 的陶瓷仍流行用它来制造。

在 1800°C 以上的温度下，通过再结晶能得到几百微米大的晶体。片状氧化铝^{***} 含有热稳定的粗大的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 板状晶体。表 I 列出了经过严格控制 Na_2O 含量和晶体粒度的工业用各种煨烧氧化铝。未磨的标准陶瓷级氧化铝和细磨过的活性氧化铝的典型性质进一步分类列于表 II A 和 II B 中。粒度的改善大大地提高了这些性质的数值。

Walter H. Gitzen 在《陶瓷材料氧化铝》一书中列举了大多数这些氧化铝的其他特性，该书 1972 年由美国陶瓷协会在俄亥俄州的哥伦布出版。

所列氧化铝的典型用途如下，

A-1 氧化铝为低温煨烧产品，用于生产熔融氧化铝，用作玻璃和玻璃纤维等的添加剂，用于增加耐火材料中氧化铝的含量。

*** 参见 INTERCERAM, NQ 2, 1976, p. 138

图9、A-2氧化铝

籽晶

图8、A-5未磨电子显微镜扫描照

片

表I 美国铝业公司陶瓷级煅烧氧化铝

晶体 微米	粒度	Na ₂ O%			
		<0.15	>0.15	<0.4	>0.4
<1.0	A-16°		A-13		A-1
					A-3
>1.0 <5.5	A-14				
	A-15°		A-12		A-2
	A-17°				
>5.5	A-10				A-5

° 活性氧化铝

A-2氧化铝，磨细状态的特别适用于提高电瓷或厅馆瓷的物理性能，或使Al₂O₃耐火材料富化。

A-3氧化铝由于很细，没有粗大的结晶，故基本上用作金属抛光剂。

A-5含有大而薄的六角形结晶，用作研磨材料时能显现出良好的

研磨抛光特性，它用在陶瓷和耐火材料中则显现出收缩率小。

A-10 是一种低钠氧化铝，很适用于收缩率低的电子陶瓷和火花塞的绝缘子的生产。

表 I A 美国铝业公司拜耳法陶瓷级氧化铝的典型性质¹⁾ 未磨煨烧氧化²⁾

性 质	正常 $N_{\alpha_2 O}$		中 $N_{\alpha_2 O}$			低 $N_{\alpha_2 O}$		
	A-1	A-	A-2	A-5	A-13	A-12	A-14	A-10
晶体大小估计								
显微镜下中值(微米)	<1	<1	4-5	8-10	<1	4-5	4-5	7-9
表面积 ³⁾ (米 ² /克)	5-15	8-13	0.5	0.5	6-11	0.5	0.5	0.4
总水分 ⁴⁾ (%)	0.5-1.5	0.6-1.1	0.2	0.2	0.5-1.0	0.2	0.2	0.1
$\alpha-Al_2O_3$ (%)	70+	80+	90+	90+	85+	90+	95+	95+
化学分析(%)								
$N_{\alpha_2 O}$	0.45	0.4	0.45	0.5	0.25	0.25	0.04	0.10
SiO_2	0.02	0.0	0.02	0.02	0.02	0.02	0.12	0.08
Fe_2O_3						0.04		
CaO						0.04		
Ga_2O_3						0.02		
MgO						0.001		
TiO_2						0.002		
ZnO						0.0005		
CuO						0.0005		
Cr_2O_3						0.0005		
V_2O_5						0.0005		

注:

(1) 美国一阿肯萨斯厂生产

(2) 也有磨细至325目的

(3) StrohLine 表面积仪

(4) 暴露在44%相对湿度中后1100°C下的灼减

表 I B 美国铝业公司拜耳法陶瓷级氧化铝的典型性质(细磨活性氧化铝⁵⁾)

性 质					高 纯
	A-16 SG	A-15 SG	A-15325M	A-17	XA139 SG
沉降曲线 中值 (um)	<0.5	1.5	3	3	<0.5
陶瓷活性 ⁶⁾					
温度-1小时(°C)	1640	1670		1750	1540
烧结密度 (克/厘米 ³)	3.91	3.89		3.75	3.93
生胚密度 (克/厘米 ³)	2.15	2.50		2.50	2.19
线收缩率 (%)	13.0	13.7		12.6	17.7
化学分析 (%)					
N ₂ O	0.08	0.08	0.08	0.08	0.008
SiO ₂	0.04	0.04	0.02	0.021	0.015
MgO	0.05	0.02	0.01	0.01	0.002
Fe ₂ O ₃			0.02		
CaO			0.01		
TiO ₂			0.001		
Ga ₂ O ₃			0.003		
MnO			0.0005		
Cr ₂ O ₃			0.0002		
V ₂ O ₅			0.0001		
ZnO			0.0005		
CuO			0.0005		

注: ⁵⁾ 标称纯 α -Al₂O₃, SG=超细磨, 也有未磨的A-16和XA-139

⁶⁾ 直径为 φ 的圆板在5000磅/平方吋下模压, 根据室温下水校正的密度, 报告径向收缩率。

A-12 是一种中钠氧化铝，主要用以生产汽车的火花塞。

A-13 也是一种中钠氧化铝，发现用它来生产高强度的接触剂载体将是很理想的。

A-14 是工业用含钠量最低的氧化铝之一，很容易磨至籽晶粒度的中值—2~5 微米。它的钠含量低（最大值 0.05%），保证了优良的绝缘性。

A-15 S、G、是一种使用方便的超细磨低钠氧化铝，用于一般的高铝陶瓷生产。它是介乎收缩率低与活性最大的中间型代表^o，使得生产收缩控制最佳高温畸变最小的大件成为可能。

A-16 S、G、是结晶最细、活性最高的氧化铝，煅烧温度要求较低。它收缩率较大，通常限于制造较小的器件，但获得优良的陶瓷性能—结晶粒度小、密度高、表面光洁度优良、强度高和抗磨蚀性极好—的可能性却扩展了其用料规模，用控制加热速率的办法达到了 25 公斤以上。

A-17 是结晶最大的氧化铝，因此是活性氧化铝中活性最低的那一种。曾设计了一个用水量最少、生胚密度最高的湿法流程，这样就可能减少收缩率。生产大部件时应用 A-17，无论干法湿法都很容易。

X A-13 9、某些陶瓷新工艺要求考虑到极高的纯度。将来工艺陶瓷及电子陶瓷的发展无疑要依赖高纯氧化铝的应用，如 X A-13 9，它可以与其他元素掺合而得到特殊的物理性质。具有很高的耐磨性的含 Al_2O_3 99.8% 的研磨球（由 A-16 S、G 制成）能使超细磨 X A-13 9 的纯度达 $>99.95\% Al_2O_3$ 。

• 参见本文“超细干磨和陶瓷活性概念”一段。

T-60 是一种薄片状氧化铝，是煨烧氧化铝在干好低于氧化铝熔点温度下烧结而成的。这种耐火原料有 20 种不同的粒级，使能调整粒度组成而组合成多种耐火材料。最细的那种（-325 目）也可用作塑料的填料。

质量控制

测试包括光谱定量分析检查纯度、粉末 X 衍射分析检查晶型、晶体大小测定（由表面积及 γ 或总水量表示）检查亚微细结晶、以及易磨的粗晶氧化铝标准研磨后的粒度分析。

除 A-1 氧化铝外，其他煨烧产品都是 80-100% 的 α - Al_2O_3 。在高钠氧化铝中的低钠产品名义上是 α - Al_2O_3 ，其实不可溶的固定碱可能是 β - Al_2O_3 ($N_{a_2O} \cdot 11Al_2O_3$)。可以预料固定碱的含量会随着总碱量的增高和晶体尺寸的增大而增多。在轻烧的 A-1 和 A-3 型氧化铝以及无定形氧化铝中可能存在有 γ -型、 δ -型、 θ -型等高温型氧化铝。

煨烧后疏松多孔的拜耳法氧化铝颗粒中晶体粒度中值是一个重要的性质，因为可磨性、热活性、化学活性和细磨产品的密致性等深受晶体大小的影响。多年来使用的测定总吸附水作为相对表示 2 微米以下晶体大小变化的标准方法，已被近年发展起来的 BET 原理表面积快速测定仪所取代了。表面积快速测定仪的结果就是很精确，虽则由于有校正方法的缘故还并没有必要要求那么高。在控制煨烧过程时它能在 2 小时之内便报出结果，而用吸附水测定法通常要花 5-10 倍那么久的时间。

用这些快速方法测定未磨的煨烧后拜耳法氧化铝表面积，可测至 $1 \sim 2$ 米²/克，设晶体为球形，即相当于平均粒度为 0.8~1.5 微米。

较粗的氧化铝结晶可用实验室的标准研磨结果来表征它的特性，因为它们容易被磨成籽晶。在实验室研磨后用 Bouyoucos 比重计、MSA Coulter 计数器、沉降曲线粒度分析等法测定的粒度中值，可作为煅烧后氧化铝籽晶粒度中值的近似值。图 11 为陶瓷氧化铝按一种标准研磨条件（ARL-4 研磨条件， Al_2O_3 500 克，25 毫米 99.8% Al_2O_3 的球 6 公斤，在转速为 70 转/分 4.9 升的瓷磨筒中研磨 4 小时）研磨后的沉降曲线分布图。在一块显微镜的观察载片上轻轻地磨到籽晶大小后，在镜下估计的粒度中值总是比实验室的标准机磨的为粗，这是因为机磨时有些晶体被断裂了，而显微镜载片上的六角形晶面又有择优取向的趋势。

氧化铝细磨



图 11、细磨氧化铝 粒度组成



图 10、A-16 氧化铝超细

供应的陶瓷级氧化铝大多数是干磨至 95% -325 目。+44 微米的颗粒可以进一步用风力分级除去以产出 99+% -325 目的产品。干磨

细于-325目亚微结晶氧化铝时，难以避免严重的结块问题。在某些场合下，需用气锤来清除球磨机内角弯里的氧化铝结块。虽然湿磨可以避免结块现象，但是当用含85% Al_2O_3 的磨球时，产品污染太甚，因为湿磨时球的磨损比干燥时高20倍，所以氧化铝厂还是限于干磨。

许多陶瓷配方应用助熔剂，受用-325目氧化铝可以提高产品品质的级别。然而陶瓷厂也可选择在添加返砂进行分散细磨之前将氧化铝湿磨至更细的粒度。

干式超细磨和陶瓷特性的概念

陶瓷活性、干式超细磨和活性氧化铝的概念是50年代末60年代初发展起来的。电子工业、计算机和航天工程等元件的微型化，迫使陶瓷厂家提高铝氧陶瓷中的氧化铝含量，以获得要求的强度、导热率和电子性能。

由于氧化铝含量增加，从而烧结温度也必然要提高。许多厂家仅有烧制含85、90、95% Al_2O_3 陶瓷的装备。因此，为了提高产品的级别而又要利用原有的装备便要求热活性更好的氧化铝，它能在没有助熔剂的情况下在1500~1750°C温度范围内烧结。以往为了获得密度为3.8克/厘米³左右的无渗透性的全氧化铝制品，温度约需1800~1850°C、时间1小时。因此可以认为活性氧化铝在低于1800°C的温度下也能烧结成无渗透性的制件。图12说明活性氧化铝和掺和物如何能在较低的温度下烧结成高密度的。

采用干磨助磨剂大大地加快了活性氧化铝的发展，它能使氧化铝完全磨到籽晶大小或者超细粒度。将拜耳法聚中单个的籽晶分离出来，需要相当大的能量，其大小与籽晶的大小成反比。干磨助磨剂吸附于氧

化铝的表面，能防止研磨时结块。

最先发现的干式超细磨中有用的助磨剂是环烷酸。助磨剂对提高生胚密度（或致密性）和缩短研磨时间都有一定的好处。

亲水助磨剂

为了取得活性氧化的发展取得进展环烷酸虽曾值得研究，但多数陶瓷厂可能不用含环烷酸的氧化铝粉，因为环烷酸有疏水性，在其喷雾干燥前加工处理时妨碍着湿。在氧化铝超细磨时有用的亲水干磨助磨剂有乙二醇、三甘醇、三乙醇胺、乙醇、甲醇、异丙醇和其他的醇类物质。

防止研磨结块需要的助磨剂用量随磨机尺寸的增加而减少。然而采用高的球料比（32 : 1）在小球磨机内研磨，氧化铝可完全磨到其籽晶大小而不用加助磨剂。细磨时一旦表面积增加值超过200%以上时则意味着有些籽晶也开始被粉碎了。

助密剂

助密添加剂可以提高生胚密度和烧结密度，同时又减少收缩率。由于公差范围愈来愈严格，所以陶瓷厂家也就愈来愈关心生胚密度，以便产品能获得较精确的尺寸。可以理解，为了控制收缩率，必须控制使生胚密度和烧结密度保持恒定的因素。低熔点硬脂酸在这方面是有效的，它在室温下比普通硬脂酸容易弥散。

磨细度测定

因为颗粒的结块与粒度组成有关，在过去的20年里花费了大量的时间和人力试图用粒度分析的办法来控制氧化铝的生产。虽然粒度分析已用于-325目细磨产品的鉴定上，但用来鉴定含有亚微颗粒的干磨超细氧化铝时，却有严重的缺点。

在大规模生产中，研磨时间只限于研磨到烧结密度达到平稳状态为止，此时收缩率最小，因为生胚密度达到了最大值，进一步细磨反而将稍降低。这种降低看来是由于晶体重新聚结的缘故，形成致密的球团，不能破坏，在5000磅/平方吋的压力下也完整地结合在一起。为了获得精确的粒度分析结果，需要将氧化铝分散开来，而聚结成球团便是一个严重的问题。所有的沉淀分析方法在这方面都遭到了同样的挫折。虽然超声技术能极大地提高重聚晶体的分散性，但是在超细磨亚微氧化铝的粒度分析时偶尔又会出现粒度随时间之延长反而增大的现象。这意味着超声分散也并不是经常完善的。在充分分散技术和粒度分析方法尚未研究好的时候，活性氧化铝只能靠直接控制陶瓷性质来生产。也就是说尽力控制生胚密度和烧结密度以固定收缩在+0.5%左右。

《Interceram》、1976、No 3、206-212 (英文)

中南矿冶学院 汪锡 译 何福煦校

•氧化铝陶瓷研究第6期“氧化铝粉特性”。氧化铝陶瓷业协会纽约出版



氧化铝：各方面应用的扩大

氧化铝已被称为种类最多的陶瓷之一，它具有许多需要的性能。由于氧化铝容易用作火花塞绝缘体，所以它在电子和机械的应用方面，已得到重要进展。

高纯氧化铝用于大多数的电子工业用途，绝缘体、电容器、厚的和薄膜的技术的垫板基础、金属与陶瓷密封的组件、加热元件、微电路、集成电路和混合电路。

氧化铝的应用已经扩大了。它在许多其它方面——航空和航天、原子能的、化学的、医学上的和工业的应用，同样是显著的。

因为氧化铝是电子工业和特殊工业产品所采用的首要材料之一，所以形成成品的方法大概包括所有的过程。干压制、铸型和湿压制曾是使用最容易的方法。接着相当容易地（以有和没有排气的机械和水力的）挤压。当组成成为更复杂时，采用等压以及热塑压制、注模和热压。用板条制造的模压件通常是用于小零件。

在未燃着和燃着的坯料形成坯件也是必需的。进行车床切削、钻孔、修剪、砂纸打磨、抛光、磨光、无心磨削、车螺纹和其它方法。利用燃烧气体来产生各种各样的性质。

制造氧化铝陶瓷也包括用莫来石、熔凝氧化硅和氧化铍构成的陶瓷。

氧化铝构成的产品

绝缘物 / 给料—过滤物 / 设备
连接物 / 电离真空（压力计） /
光谱仪 / 加速真空装置