复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第 28 卷 第 5 期 10 月 2011 年
Vol. 28 No. 5 October 2011

文章编号：1000-3851(2011)05-0145-05

La_2O_3 对热压烧结 Al_2O_3 性能的影响

王文瀚，李晓云*，丘 泰
（南京工业大学 材料科学与工程学院，南京 210009）

摘 要： 以高纯的 α-Al_2O_3 为原料，以 MgO、La_2O_3 为烧结助剂，采用热压烧结工艺制备 Al_2O_3。用阿基米德法、SEM、XRD 等研究了材料的烧结性能、显微结构和相组成；用三点弯曲法测试材料的力学性能，用阻抗仪和氦质谱检漏仪分别测试试样的介电性能和气密性。结果表明：在 1500 ℃烧结制备的材料晶粒细小，平均晶粒尺寸小于 1 μm，样品的抗弯强度达到 600 MPa 以上；La_2O_3 加入量为 2%时，介电损耗为 4.00×10^{-4}，漏气率为 2.2×10^{-9} Pa·m³·s⁻¹。

关键词： Al_2O_3；热压烧结；显微结构；抗弯强度；介电性能；气密性
中图分类号： TQ174；TB332 **文献标志码：** A

Effect of La_2O_3 on properties of Al_2O_3 materials by hot-pressing sintering

WANG Wenhan, LI Xiaoyun*, QIU Tai
(College of Materials Science and Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

Abstract: Al_2O_3 materials with MgO and La_2O_3 as additives were prepared by hot-pressing. The density, microstructure and phase composition of the samples were studied by the Archimedes method, SEM and XRD. The mechanical properties were studied by the three-point bending test. The dielectric properties and gas tightness were studied by the resistance meter and helium mass spectrometer leak detector. The results show that the average grain size of the sample sintered at 1500 ℃ is less than 1 μm. The bending strength of samples is more than 600 MPa. The dielectric loss is 4.00×10^{-4} and the leak rate is 2.2×10^{-9} Pa·m³·s⁻¹ for the sample with 2% La_2O_3.

Keywords: Al_2O_3; hot-pressed; microstructure; bending strength; dielectric properties; gas tightness

Al_2O_3 陶瓷产品具有质量稳定、廉价、金属化和封接结构及工艺成熟等优点，普通微波管多采用其作为输出窗片材料[1]。但常压烧结时 Al_2O_3 通常需要较高的温度，其力学性能较低，抗热震性也较差。国内生产的 $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ 系氧化铝瓷晶粒大，烧成温度约为 1600～1680 ℃；而 $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ 系瓷晶粒虽小，但介电损耗偏高，烧成温度也高，约为 1650～1700 ℃。国外多生产 $CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$ 系氧化铝瓷，烧结温度 1500～1600 ℃，烧成温度仍然偏高，耗能多，且不易形成细晶结构[2]。

采用热压[3]烧结可有效地降低烧结温度、提高材料的致密化程度。李江等[4]以镁铝硅(MAS)玻璃作为烧结助剂，用热压烧结制备细晶氧化铝陶瓷，在 1400 ℃烧结的氧化铝陶瓷平均晶粒尺寸为 0.6 μm，样品的抗弯强度和断裂韧性分别达到 442 MPa和 4.7 MPa·m$^{1/2}$。但这样的氧化铝陶瓷应用于大功率的行波管的输能窗时，强度仍不能满足使用要求。Roman R 等[5]在 1550 ℃热压烧结制备的氧化铝陶瓷，10 MHz 的介电损耗约为 10^{-4}，介电常数约为 11。此陶瓷的介电性能能够满足大功率的行波管的输能窗使用要求，但该文中未提到抗弯强度的情况。而袁广江等[1]所作的蓝宝石输能窗成功封装实验中，封口的气密性良好，氦漏率为 $Q\leqslant5\times10^{-12}$ Pa·m³·s⁻¹，但蓝宝石的成本太高。本文中主要用热压烧结工艺制备超细高强的 Al_2O_3 输能窗材料，研究了烧结助剂、热压工艺对烧结样品的烧结性能、显微结构、力学性能、介电性能和

收到初稿日期： 2010-09-06；**收到修改稿日期：** 2011-01-28；**网络出版时间：** 2011-05-13 10:07:00
网络出版地址： www.cnki.net/kcms/detail/11.1801.TB.20110513.1007.001.html
DOI： CNKI:11-1801/TB.20110513.1007.001
基金项目： 国防科工委基金资助项目
通讯作者： 李晓云，教授，研究方向为功能电子陶瓷材料 E-mail：lixiaoyun@njut.edu.cn

气密性等的影响。

1　实验方法

1.1　试样制备

以高纯 α-Al_2O_3 为原料，以 MgO(99.99%，质量分数)和 La_2O_3(99.5%，质量分数)为烧结助剂。MgO 的添加量为 2%(质量分数，全文同)，La_2O_3 的添加量为 0%～4.0%。混合粉末用高纯氧化锆球在蒸馏水介质中进行湿磨 8 h。干燥后装入石墨模具中，压实，置于热压炉中，在 30 MPa 压强下，烧成温度为 1350～1600 ℃，保温 1 h 后，随炉冷却。

1.2　样品测试

采用阿基米德法测定材料的显气孔率和体积密度。采用 X 射线衍射仪(瑞士 ARLX'TRA，辐射源 CuK_α 靶)对材料进行物相分析。采用扫描电子显微镜(日本 JEOL，JSM－5900)观察试样的断口形貌。在电子万能试验机(CMT－6203)上采用三点弯曲法测试材料的抗弯强度，跨距为 30 mm，加载速度为 0.5 mm·min^{-1}。采用阻抗分析仪(AGILENT 4294A)在室温(25 ℃)下，测试 10 MHz 下材料的介电性能。采用氦质谱检漏仪(VARIAN，MR15 VS leak Detector)测试材料的气密性，测试端口压强小于 1×10^{-1} Pa，在真空(低压)测试模式下测试。

2　结果与讨论

2.1　烧结性能

图 1(a)为添加 2% MgO、4% La_2O_3 的 Al_2O_3 试样的体积密度和显气孔率与烧结温度的关系图。在 1350～1600 ℃烧结温度范围内，Al_2O_3 输能窗材料的体积密度随着温度的升高而增大；显气孔率随着温度的升高先减小，减小到一定程度后保持不变。结果表明，在 1500～1550 ℃烧结温度范围内通过热压烧结可制得致密的 Al_2O_3 输能窗材料。

图 1(b)为在烧结温度为 1500 ℃时，Al_2O_3 试样的显气孔率、体积密度与 La_2O_3 掺入量的关系图。随着 La_2O_3 掺量的增加，显气孔率逐渐减小，体积密度有所增加；当 La_2O_3 的掺入量达到 2% 以上时，体积密度几乎保持不变。

2.2　材料的抗弯强度

图 2(a)为添加 2% MgO、4% La_2O_3 的 Al_2O_3 试样的抗弯强度、显气孔率与烧结温度的关系图。

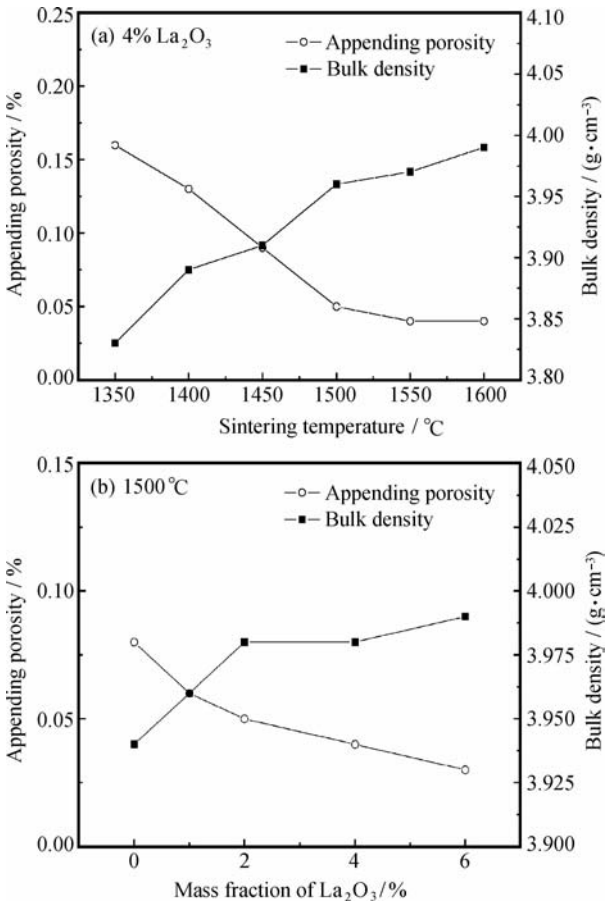

图 1　Al_2O_3 试样的显气孔率、体积密度与烧结温度(a)及 La_2O_3 掺量(b)的关系

Fig. 1　Effects of sintering temperature and La_2O_3 content on the appending porosity and bulk density of the Al_2O_3 samples

在 1350～1600 ℃烧结温度范围内，显气孔率随着温度的升高先减小，减小到一定程度后保持不变；抗弯强度随着温度的升高先逐渐增大，当烧结温度达到 1500 ℃后，试样的抗弯强度的变化趋势减小，几乎保持不变。

图 2(b)为在烧结温度为 1500 ℃时，添加 2% MgO 和不同 La_2O_3 掺量与试样的抗弯强度、显气孔率的关系图。在烧结温度为 1500 ℃时，随着 La_2O_3 掺量的增加，材料的致密化得到提高，抗弯强度也得到增强。当 La_2O_3 掺量为≥1.0%时，试样的抗弯强度超过 600 MPa；当 La_2O_3 掺量为 2.0%时，试样的抗弯强度高达 629 MPa，完全可以满足输能窗的要求。

2.3　材料的微观形貌

图 3 为添加 2% MgO、2% La_2O_3 的 Al_2O_3 试样在不同温度下烧结体的断口显微结构形貌。由图 3可知，在 1350、1400、1450 ℃下烧成的样品不

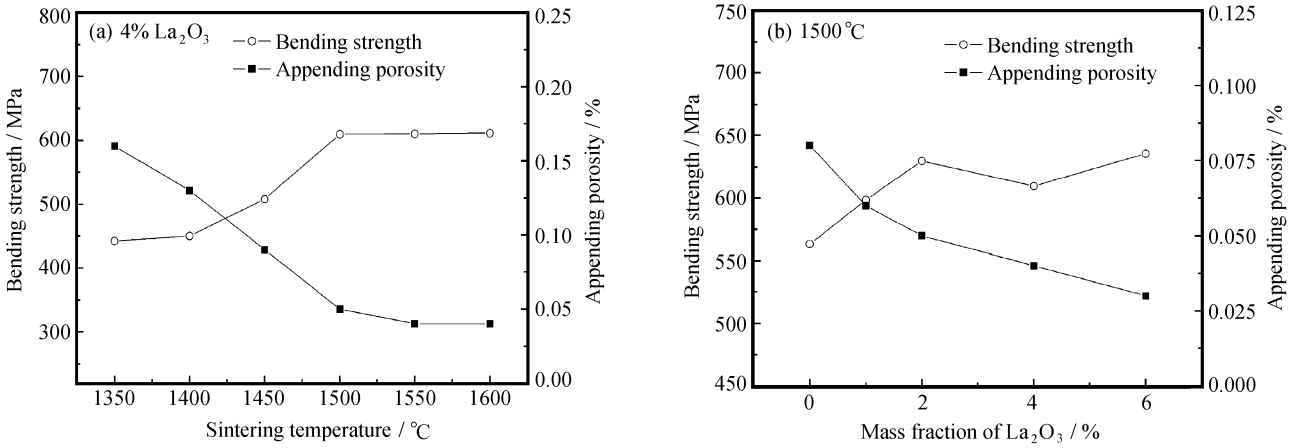

图 2　添加 2% MgO、4% La_2O_3 的 Al_2O_3 试样的抗弯强度、显气孔率与烧结温度的关系(a)及在 1500 ℃时，Al_2O_3 的抗弯强度、显气孔率与 La_2O_3 掺量的关系(b)

Fig. 2　Effects of the sintering temperature on the bending strength and appending porosity of the Al_2O_3 samples with 2% mass fraction of MgO and 4% mass fraction of La_2O_3 additions (a) and effects of the La_2O_3 content on bending strength and appending porosity on of the Al_2O_3 materials samples at 1500 ℃ (b)

够致密，有明显的大气孔存在。在 1350 ℃和 1400 ℃烧成的样品中晶粒是颗粒状的，晶粒尺寸小于 1 μm，随着温度的升高，致密性提高。在 1500 ℃烧结的样品，致密化程度明显提高，但样品主要以沿晶断裂为主。在 1550 ℃和 1600 ℃烧成的样品，大部分的晶粒尺寸小于 1 μm，部分晶粒断口平坦，有穿晶断裂的现象，这可能是试样抗弯强度改善的原因。

2.4　物相分析

图 4 是添加了 2% MgO 和不同 La_2O_3 掺量的试样的 XRD 谱图。由 XRD 图可以看出，烧成样品中存在的相包括 α-Al_2O_3、$MgAl_2O_4$ 和 $LaAl_{11}O_{18}$ 相。其中 α-Al_2O_3 相的衍射峰强度较强，且随着 La_2O_3 掺量的增加，$LaAl_{11}O_{18}$ 相增加。结合图 4 可得，随着 $LaAl_{11}O_{18}$ 相的增加，试样的强度也增加，说明 $LaAl_{11}O_{18}$ 相对 Al_2O_3 材料起到了增强作用。在谱图中没有发现明显的 MgO 和 La_2O_3 的特征谱线，而是出现了新的 $MgAl_2O_4$ 和 $LaAl_{11}O_{18}$ 相。这说明在烧结过程中，MgO、La_2O_3 和 Al_2O_3 完全发生了反应，生成了 $MgAl_2O_4$[6-7] 和 $LaAl_{11}O_{18}$[8] 相。研究认为[9-10]，$MgAl_2O_4$ 相是 MgO 在高温下与 Al_2O_3 发生固相反应，在晶界上形成尖晶石薄层，起到钉扎作用，阻碍晶界的移动而细化晶粒。由于添加 La_2O_3 的离子半径相对 Al 离子要大得多，难于与氧化铝形成固溶体，因此 $LaAl_{11}O_{18}$ 主要存在于氧化铝的晶界上[11]，抑止晶粒生长，有利于晶粒细化和致密结构的形成[12]。因此添加 La_2O_3 可以达到改善 Al_2O_3 材料力学性能的目的，可以制备出高强度的 Al_2O_3 材料。

2.5　介电性能

图 5 为 1500℃下烧结的不同 La_2O_3 掺量的试样在室温(25 ℃)下测得的介电性能(10 MHz)。随着 La_2O_3 加入量的增加，试样的介电常数先增大后减小。在 La_2O_3 掺量为 0 时，试样的致密性相对较低，气孔率也较高，介电常数也相应较低。随着 La_2O_3 掺量的增加，试样的致密性相应地增大，气孔率减小，介电常数略有增大；La_2O_3 加入 4% 时，试样的介电常数为 10.8。随着 La_2O_3 掺量的进一步增加，介电常数略有减小。

随着 La_2O_3 加入量的增加，试样的介电损耗先减小后又逐渐增大；在 La_2O_3 加入量为 2% 时，介电损耗最低，为 4.00×10^{-4}。此结果与 Roman R 等人[5]所研究的氧化铝陶瓷结果相当。研究认为，Al_2O_3 陶瓷介电损耗主要取决于烧结添加剂的种类及含量、气孔率、陶瓷中的缺陷等[13]。根据本文中实验数据，随着 La_2O_3 加入量由 0% 增至 2%，材料的致密性有相对较明显的提高，气孔及缺陷含量有所下降，介电损耗也有较明显的减小；而随着 La_2O_3 加入量的进一步提高，材料的致密性变化不大，而晶界相 $LaAl_{11}O_{18}$ 含量增加导致材料介电损耗又逐渐增大。

2.6　气密性

图 6 是 1500℃下烧结的不同 La_2O_3 掺量的试

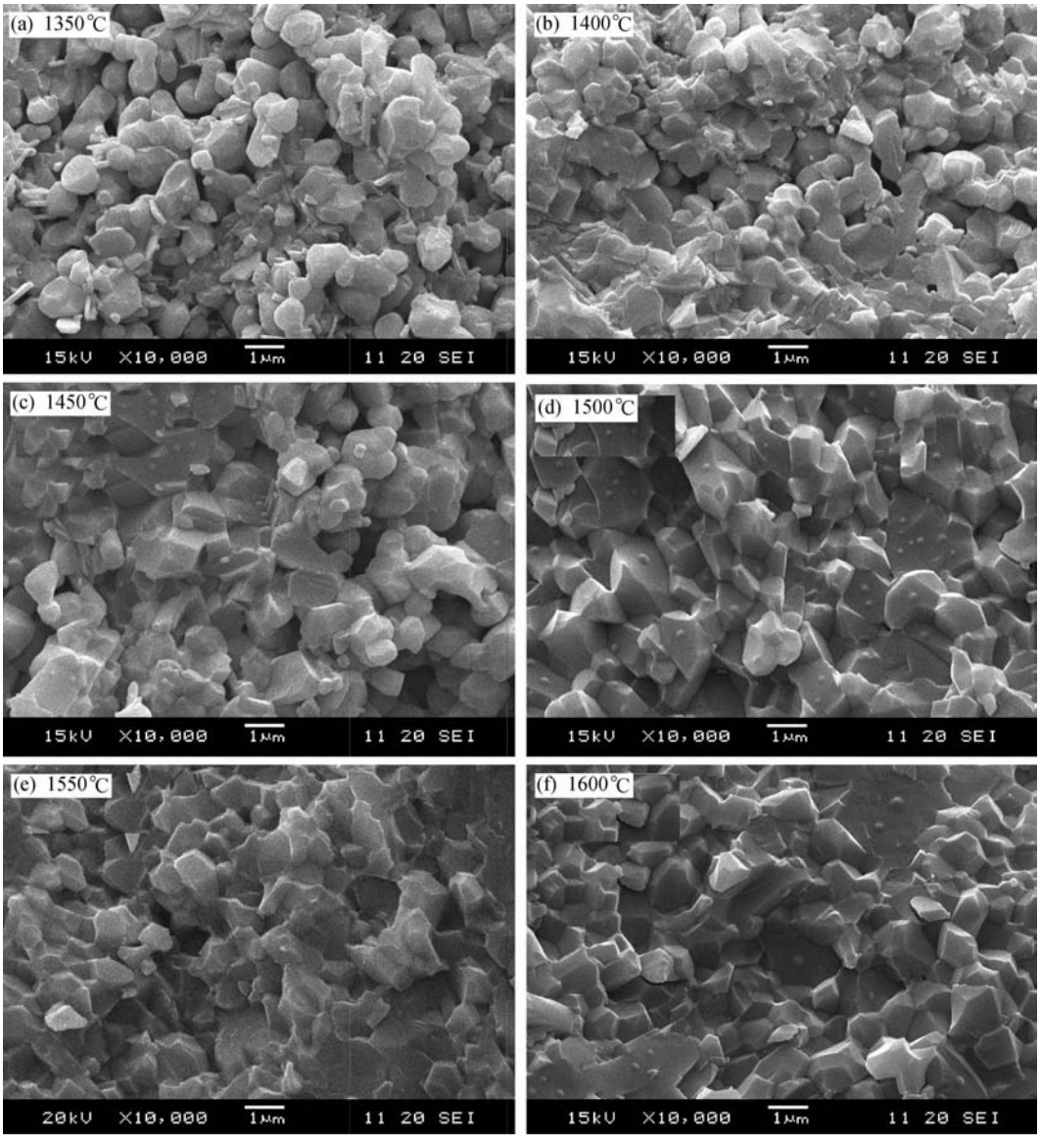

图 3　添加 2% MgO、2% La_2O_3 的 Al_2O_3 试样在不同温度下烧结体的断口形貌

Fig. 3　SEM photographs of fracture surfaces of the Al_2O_3 with 2% MgO, 2% La_2O_3 sintered at different temperatures

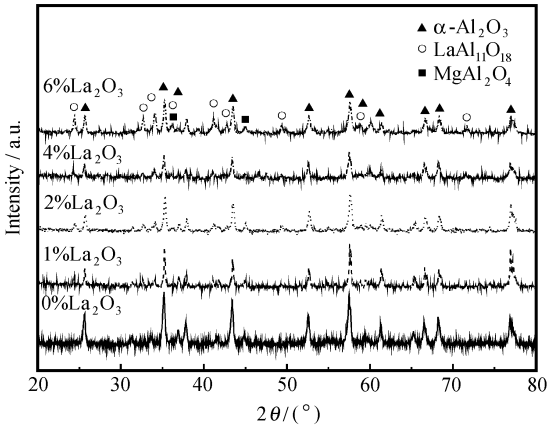

图 4　添加 2% MgO 和不同 La_2O_3 掺量的 XRD 分析谱图

Fig. 4　XRD pattens of the Al_2O_3 with 2% mass fraction of MgO and different mass fractions of La_2O_3

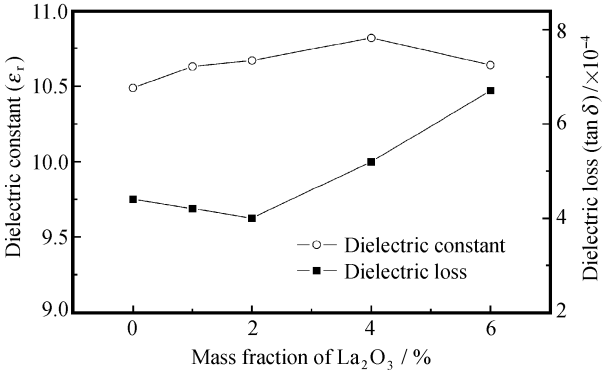

图 5　La_2O_3 掺量与 Al_2O_3 材料试样的介电性能的关系

Fig. 5　Variation of the dielectric properties of the Al_2O_3 samples with the content of La_2O_3

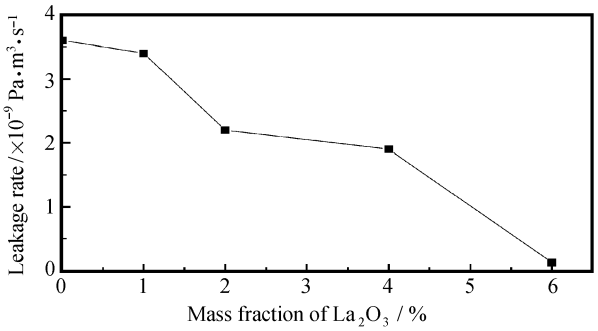

图 6 La_2O_3 掺量与 Al_2O_3 材料的气密性的关系

Fig. 6 Relationship between gas tightness of Al_2O_3 and the content of La_2O_3

样在室温(25 ℃)时，测试端口压强小于 1×10^{-1} Pa，在真空(低压)测试模式下，使用差压检测法测得的漏气率。由图 6 可以看出，随着 La_2O_3 加入量的增加，试样的漏气率逐渐减小。在 La_2O_3 掺量为 0 时，漏气率为 3.7×10^{-9} Pa·m³·s⁻¹；La_2O_3 添加的质量分数为 2% 时，漏气率为 2.2×10^{-9} Pa·m³·s⁻¹；La_2O_3 添加的质量分数为 6% 时，漏气率达到 1.3×10^{-10} Pa·m³·s⁻¹，达到了高真空度的要求。

3 结 论

(1) 采用 $MgO-La_2O_3$ 助剂的 Al_2O_3 材料，在 1500～1550 ℃下热压烧结可获得致密的 Al_2O_3 块材，晶粒尺寸小于 1 μm。

(2) La_2O_3 和 Al_2O_3 反应生成了 $LaAl_{11}O_{18}$ 相，抑制了 Al_2O_3 晶粒长大，有利于晶粒细化和致密结构的形成。La_2O_3 掺量由 1.0 wt% 增至 6.0 wt% 时，试样的抗弯强度均超过 600 MPa。

(3) 在 1500 ℃热压烧结条件下，随着 La_2O_3 加入量的增加，试样的介电常数在 10.5～10.8 范围内；介电损耗由 4.00×10^{-4} 逐渐增大至 6.80×10^{-4}；而漏气率由 3.7×10^{-9} Pa·m³·s⁻¹ 逐渐减小到 1.3×10^{-10} Pa·m³·s⁻¹。

(4) 在添加质量分数为 2% MgO、2% La_2O_3 时，Al_2O_3 的抗弯强度为 629 MPa，介电常数为 10.7，介电损耗为 4.00×10^{-4}，漏气率为 2.2×10^{-9} Pa·m³·s⁻¹。

参考文献：

[1] 袁广江，卢玉华，罗积润，等. 蓝宝石输出窗的成功封接 [J]. 真空科学与技术学报，2004，24(4)：299-302.
Yuan Guangjiang，Lu Yuhua，Luo Jirun，et al. Vacuum sealing of sapphire output windows in high power microwave devic fabrication [J]. Vacuum Science and Technology，2004，24(4)：299-302.

[2] 高如琴，王健东. MgO 对 Al_2O_3 瓷性能的影响 [J]. 现代技术陶瓷，2000，85(3)：23-26.
Gao Ruqin，Wang Jiandong. Effect of MgO on properties of alumina ceramics [J]. Modern Technical Ceramics，2000，85(3)：23-26.

[3] Morsi K，Keshavan H，Bal S. Hot pressing of graded ultrafine-grained alumina bioceramics [J]. Materials Science and Engineering A，2004，386(2)：384-389.

[4] 李 江，潘玉柏，刘 珏，等. 热压烧结细晶粒氧化铝陶瓷 [J]. 硅酸盐学报，2009，37(2)：270-274.
Li Jiang，Pan Yubai，Liu Jue，et al. Hot-pressing of fine-grained alumina ceramics [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society，2009，37(2)：270-274.

[5] Roman R，Hernandez M T，Ibarra A，et al. The effect of carbon additives on the dielectric behaviour of alumina ceramics [J]. Acta Materialia，2006，54(10)：2777-2782.

[6] Berry K A，Harmer M P. Effect of MgO solute on microstructure development in Al_2O_3 [J]. Journal of the American Ceramic Society，1986，69(2)：143-149.

[7] Yokota K，Tsukuda A，Konda Y，et al. Effect of addition of MgO on plate like grain growth in alumina sintered bordies and therimechanical properties [J]. Journal of Japan Society of Powder and Powder Metallurgy，1998，45(11)：1018-1023.

[8] 郑黎明. 烧结工艺及烧结助剂对氧化铝陶瓷性能的影响 [D]. 辽宁：辽宁工学院材料与化学工程学院，2007.

[9] 王立旺，王家邦，杨 辉. MgO 引入量对反应烧结 ZrO_2 增韧 Al_2O_3 复相陶瓷性能的影响 [J]. 耐火材料，2005，39(6)：411-414.
Wang Liwang，Wang Jiabang，Yang Hui. Effect of MgO addition on properties of reaction-sintered ZrO_2-toughened Al_2O_3 multiphase ceramic [J]. Naihuo Cailiao，2005，39(6)：411-414.

[10] 吴振东，叶建东. 添加剂对氧化铝陶瓷的烧结和显微结构的影响 [J]. 兵器材料科学与工程，2002，25(1)：68-72.
Wu Zhendong，Ye Jiandong. Effect of additives on sintering behavior and microstructure of Al_2O_3 [J]. Ordnace Material Science and Engineering，2002，25(1)：68-72.

[11] 姚义俊，丘 泰，焦宝祥，等. Y_2O_3，La_2O_3，Sm_2O_3 对氧化铝陶瓷烧结及力学性能的影响 [J]. 中国稀土学报，2005，23(2)：158-161.
Yao Yijun，Qiu Tai，Jiao Baoxiang，et al. Effect of Y_2O_3，La_2O_3，Sm_2O_3 on behavior of alumina ceramics [J]. Journal of the Chinese Rareearth Society，2005，23(2)：158-161.

[12] Fang Jinxin，Mark T A，Harmer M P，et al. Effect of yttrium and lanthanum on the final-stage sintering behavior of ultrahigh-purity alumina [J]. Journal of the American Ceramic Society，1997，80(8)：2005-2012.

[13] 张巨先. 低介电损耗微晶氧化铝陶瓷研究 [J]. 真空科学与技术学报，2006，26(1)：289-292.
Zhang Juxian. Low dielectric loss of grain alumina ceramic [J]. Vacuum Science and Technology，2006，26(1)：289-292.