DOI:10.16410/j.issn1000-8365.2019.06.008

MgO 添加量和烧结温度对氧化铝陶瓷烧结性能的影响

王旭东,暴红星,魏子良,王永军,张凤鸣
(神华神东煤炭集团公司 设备维修中心,陕西 神木 719315)

摘　要:采用氧化铝粉为原料、MgO 为添加剂、两步烧结工艺制备氧化铝陶瓷,并分析添加剂的变化对氧化铝陶瓷致密度、力学性能和微观组织的影响规律。结果表明:当烧结温度 T_1=1 450 ℃、保温时间 t_1=10 min、烧结温度 T_2=1 375 ℃、保温时间 t_2=5 h,MgO 添加量为 0.5%时,晶粒细小,晶粒分布均匀,但致密度差;当 MgO 含量为 0.25%时,平均粒径最小,晶粒分布较集中,致密度接近理论值;当 MgO 添加量达到 0.01%时,相对密度和力学性能最好,但晶粒粗大,晶粒分布不均匀。因此当 MgO 含量为 0.25%时,通过两步烧结工艺制备的氧化铝陶瓷性能最佳。

关键词:氧化铝陶瓷粉;两步烧结;烧结性能;致密度

中图分类号:TG321　　**文献标识码**:A　　**文章编号**:1000-8365(2019)06-0547-05

Effects of MgO Addition and Sintering Temperature on Sintering Properties of Alumina Ceramics

WANG Xudong, BAO Hongxing, WEI Ziliang, WANG Yongjun, ZHANG Fengming
(Equipment Maintenance Center, Shenhua Shendong Coal Group Co., Ltd., Yulin 719315, China)

Abstract: Alumina ceramics were prepared by two-step sintering process with alumina powder as raw material and MgO as additive, and the effects of the changes of additives on the density, mechanical properties and microstructure of alumina ceramics were analyzed. The results show that when the sintering temperature T_1 is 1 450 ℃, holding time t_1 is 10 min, T_2 is 1 375 ℃, holding time t_2 is 5 h, MgO style content is 0.5%, grain fine and uniform grain size distribution, but the density is low; When the content of MgO is 0.25%, the average particle size is the smallest and the grain distribution is relatively concentrated, so the density is close to the theoretical value. When the MgO content reach 0.01%, the relative density and mechanical properties are the best, but the grain size is large and the grain distribution is not uniform. Therefore, when the content of MgO is 0.25%, alumina ceramics prepared by two-step sintering process have the best performance.

Key words: alu mina powders; two-step sintering; sintering characteristics; density

陶瓷柱塞是乳化液泵中的重要部件[1],主要的失效模式为断裂、磨损和疲劳。此外,陶瓷柱塞表面流过的高速水流会带来严重的拉丝侵蚀。水介质中含有的杂质颗粒还会导致磨粒磨损。另外,柱塞与盘根形成一对重要摩擦副,由于水的润滑性差,摩擦副常常发生严重的摩擦磨损,影响密封性[2]。柱塞在运动过程中在液内和液外分别承受 40 MPa 和无应力的交变变化,微小的缺陷和裂纹都会引起疲劳裂纹的萌生和扩展,最后导致裂纹扩大而失效。

氧化铝陶瓷具有硬度高、耐磨性好、耐腐蚀、耐高温,以及摩擦系数小等特点[3],作为陶瓷材料在乳化液泵站摩擦学领域中得到广泛应用,但其突出缺点是容易产生脆性断裂、抗拉强度低、致密度低、力学性能差、晶粒粗大以及分布不均匀等,从而限制了其在乳化液泵站中的使用性能。本文主要研究 MgO 添加量对氧化铝陶瓷材料致密度、力学性能以及微观组织性能影响,最终确定最佳氧化铝陶瓷柱塞中 MgO 的含量。

1　试验材料与方法

试验所用的原材料主要包括日本大明化学工业公司提供的平均粒径 170 nm、纯度 99.99%、型号为 TM-DAR 的 Al_2O_3 粉;北京纳辰科技发展有限责任公司生产的平均粒径 30 nm,纯度 99.99%的 MgO 粉等材料。为了保证试验的单一变量,应尽量保持不相干的含量保持一致[4],试样化学成分见表 1。采用

收稿日期:2018-12-25

作者简介:王旭东(1986-),陕西府谷县人,硕士研究生,工程师.从事金属材料铸造工艺,煤矿设备设计、研发,陶瓷材料开发方面的工作.电话:0912-8220705,
E-mail:464535409@qq.com

两步烧结工艺制备陶瓷试样。首先将混好的料浆倒入茄形瓶中，放到旋转蒸发仪上进行真空旋转蒸发干燥约 20~30 min，再置入 80 ℃烘箱保持约 24 h 至完全干燥。将干燥后的粉料经过 60 目的筛网进行过筛。将过筛和造粒处理后的粉体利用半自动成型机，先采用约 100 MPa 的压力对粉体进行单向加压，保压约 5 s；然后采用模压双向加压成型的方法进行成型，压强为 250 MPa，保压时间为 45 s。制备的条状样品尺寸为 50 mm×5 mm×5 mm。每个生坯质量约 2.5 g。片状样品尺寸为 ϕ15 mm，厚度约 1 mm。将样品在中温炉中空气条件下 1 200 ℃保温 4 h，升温速率为 5 ℃/ min，随炉冷却。将预烧过的样品在空气炉中以 10 ℃/min 的速率先升高至一个较高温度 T_1=1 450 ℃，随后以 5 ℃/min 的速率降温至 T_2=1 375 ℃，并在 1 375 ℃保温一定的时间，随炉冷却。最后通过在中温炉中进行 1 200 ℃保温 4 h 得到所需要的试样。

表1 试样的化学成分 w(%)
Tab.1 Chemical composition of the samples

编号	Al_2O_3	MgO
1	100	0
2	99.99	0.01
3	99.975	0.025
4	99.95	0.05
5	99.90	0.10
6	99.75	0.25
7	99.65	0.35
8	99.5	0.50

致密度采用阿基米德排水法[5]进行测量，其主要操作流程为：首先将试样置于蒸馏水中抽真空约 2 h，使开气孔填满蒸馏水。测量时，用饱和湿毛巾轻轻地擦拭去试样表面多余的液体，之后称量浸渍试样在空气中的湿重质量 m_2 和浸于液体中时的浮重质量 m_3。最后将试样放入 80 ℃烘箱中约 12 h，至完全干燥测出其在空气中的干重质量 m_1。密度 ρ 和相对密度 d 的计算公式如下：

$$\rho=\frac{m_1}{m_2-m_3} \tag{1}$$

$$d=\frac{\rho}{\rho_{理论}}\times100\% \tag{2}$$

式中，$\rho_{理论}$为试样的理论密度，g/cm^3

2 试验结果及讨论

2.1 MgO 添加量对陶瓷试样的致密度影响

图 1 为四种不同烧结工艺时样品致密度随添加剂含量的变化情况。可以看出，随着 MgO 烧结助剂添加量的增加，样品的相对密度呈先上升后下降的趋势。当 MgO 添加量达到 0.25%~0.35%时样品的相对密度达到最高值。这是因为 MgO 可以部分固溶在 Al_2O_3 晶格中，当 MgO 含量低于固溶极限时，通过 Mg 的固溶作用增大了晶界处的缺陷浓度，加快了晶界的扩散，从而达到促进致密化的作用。然而当 MgO 的含量超过固溶极限时，MgO 与 Al_2O_3 在晶界处形成镁铝尖晶石($MgAl_2O_4$)，会阻塞气孔排除而对致密化存在阻碍作用[6]，导致了相对密度的下降。另外，对比两组不同的单步法和两步法实验结果也可以看出烧结过程中，在 T_2 温度下保温 5 h 对致密化的提升作用很明显。

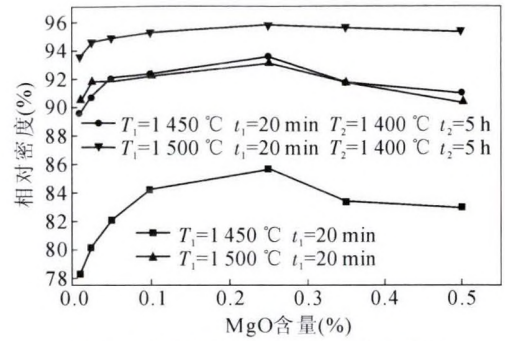


图 1 致密度随 MgO 含量的变化曲线
Fig.1 The density curve with MgO content

图 2 为两步法快速烧结时样品相对密度与 MgO 的关系曲线。可以看出，随着 MgO 添加剂含量的增加，样品的相对密度呈先上升后下降的趋势。当添加剂含量从 0.01%增加到 0.025%时致密度提高最多。在此阶段，MgO 基本上全部固溶进氧化铝中，导致晶界处空位增多，氧化铝烧结过程中扩散加快，致密度快速提升。T_1=1 450 ℃、T_2=1 375 ℃的工艺样品最高致密度不到 99%，另外两种工艺致密度接近理论密度。

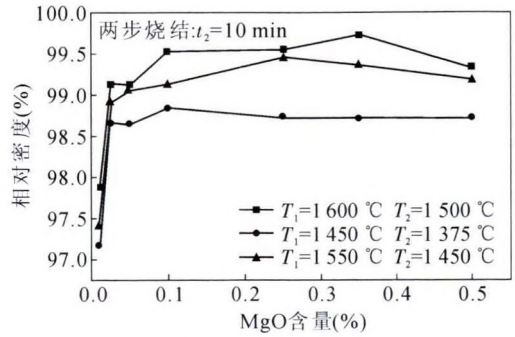


图 2 相对密度随 MgO 含量的变化曲线(两步法快速烧结)
Fig.2 The curve of relative density versus MgO content (two-step rapid sintering)

2.2 MgO 添加量对陶瓷试样的力学性能影响

图 3 为两步烧结后添加剂含量与强度、硬度的关系。可以看到，随着 MgO 添加量的提高，样品的抗弯强度与硬度呈先上升后略微下降的趋势，MgO

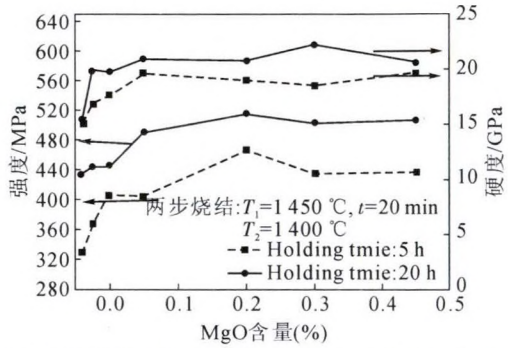


图 3 强度硬度随两步烧结后添加剂含量的变化曲线
Fig.3 The curve of strength hardness with additive content after two-step sintering

含量在 0.25%~0.35%时力学性能较高。这是由于 MgO 含量的增加虽然对晶粒有一定的细化作用，但致密度却略有下降[7]。MgO 对晶粒的细化作用是由于其钉扎晶界、阻碍晶界迁移导致的。当 MgO 含量超过一定极限后，虽然对晶粒细化作用增强，但在晶界形成的镁铝尖晶石相会使气孔排出受阻。所以 MgO 适量添加才能起到最好的效果。

图 4 为强度随 MgO 含量的变化曲线。可以看出，样品的强度随 MgO 含量的增加也是先提高后降低，几种不同工艺条件下强度最高值均在MgO 含量为 0.25%~0.35%之间。几组烧结样品强度均较低，最高的只有约 500 MPa。其中 T_1= 1 550 ℃的样品强度整体最低，可能是因为这组样品做了后续的热处理工艺，在空气炉中 1 350 ℃保温 4 h 进行退火处理，可能使晶粒长大导致了强度降低。

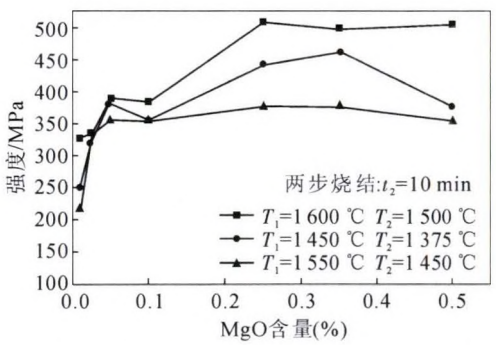


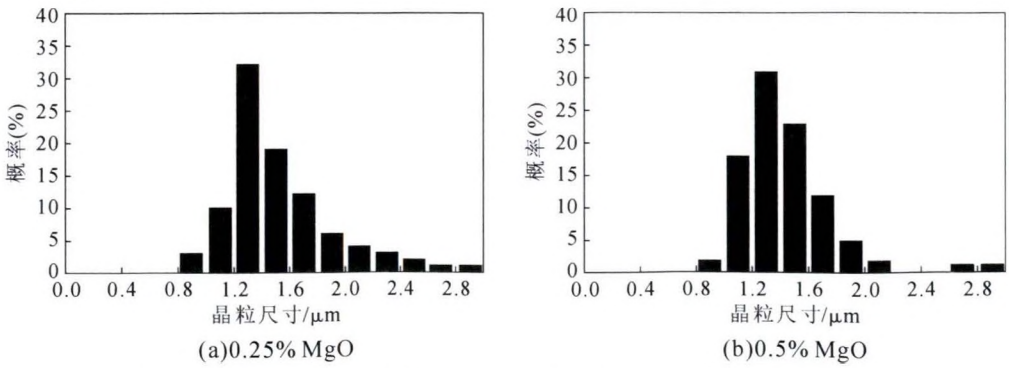
图 4 强度随 MgO 含量的变化曲线(两步法真空快速烧结)
Fig.4 The strength versus MgO content (two-step vacuum rapid sintering)

2.3 MgO 添加量对陶瓷试样的微观组织影响

图 5 为 MgO 含量分别为 0.25%和 0.5%的样品晶粒尺寸分布图（工艺：T_1=1 450 ℃，T_2=1 400 ℃，t_2=50 h）。可以看出，在此工艺条件下，随着 MgO 添加量的增多，样品的平均晶粒尺寸有所减小并且晶粒尺寸分布范围变窄。这说明提高 MgO 添加量有利于细化晶粒尺寸并且能改善晶粒尺寸分布的均匀性。MgO 细化晶粒的效果随着添加剂含量的增加而提高，但过多的 MgO 含量会在晶界处对原子扩散形成阻碍，因此会抑制致密化的进行[8]。

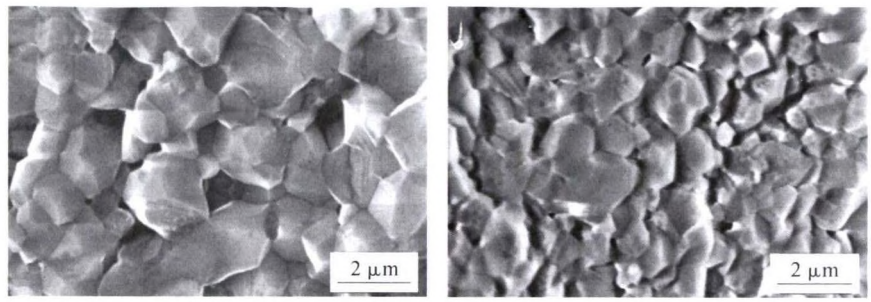
从图 6 的微观断口 SEM 图来看，MgO 含量为 0.5%的样品晶粒更细小，晶粒分布更均匀，最大的晶粒尺寸也只有 2.2 μm。可以发现 MgO 含量为 0.5%的样品三叉晶界处的气孔较多，说明有些存在于晶界处的气孔排出，可能是由于过多的 MgO 存在于晶界处会阻碍通道，气孔迁移到第二相附近受阻难以排出，也有可能是 MgO 加入量过多后会在晶界处聚集，导致分散不均匀而阻碍扩散的进行。文献[9]指出过多的 MgO 在晶界处会形成 $MgAl_2O_4$ 尖晶石，虽然细化晶粒但可能会阻碍晶界扩散，导致致密化受阻，并且弱化晶界的结合。

图 7 是工艺为 T_1=1 600 ℃，T_2=1 500 ℃，t_2=10 min 时，不同 MgO 含量样品的微观断口 SEM 图。可以看出，随着 MgO 添加剂含量的增加晶粒尺寸先增大后减小，当 MgO 含量为 0.25%时平均粒径最小，晶粒分布也较集中。当 MgO 含量继续增加时可以看到微观组织中晶界处气孔数量的增多，这和致密度变化规律一致；同时晶粒的不均匀性也逐渐增加，这是由于过多的 MgO 添加量会在晶界偏聚阻碍致密化的进行且对晶粒分布也不利。此工艺条件下由于烧结温度过高，晶粒整体较粗大，平均粒径约在 3 μm 左右。



(a)0.25% MgO　　(b)0.5% MgO

图 5 MgO 含量不同时晶粒尺寸分布图(工艺：T_1=1 450 ℃，T_2=1 400 ℃，t_2=50 h)
Fig.5 The grain size distribution map with different MgO content



(a)0.25% MgO (b)0.5% MgO

图 6 MgO 含量不同的样品微观断口 SEM 图(工艺:T_1=1 450℃,T_2=1 400℃,t_2=50 h)
Fig.6 SEM images of micro fracture of sample with different MgO content

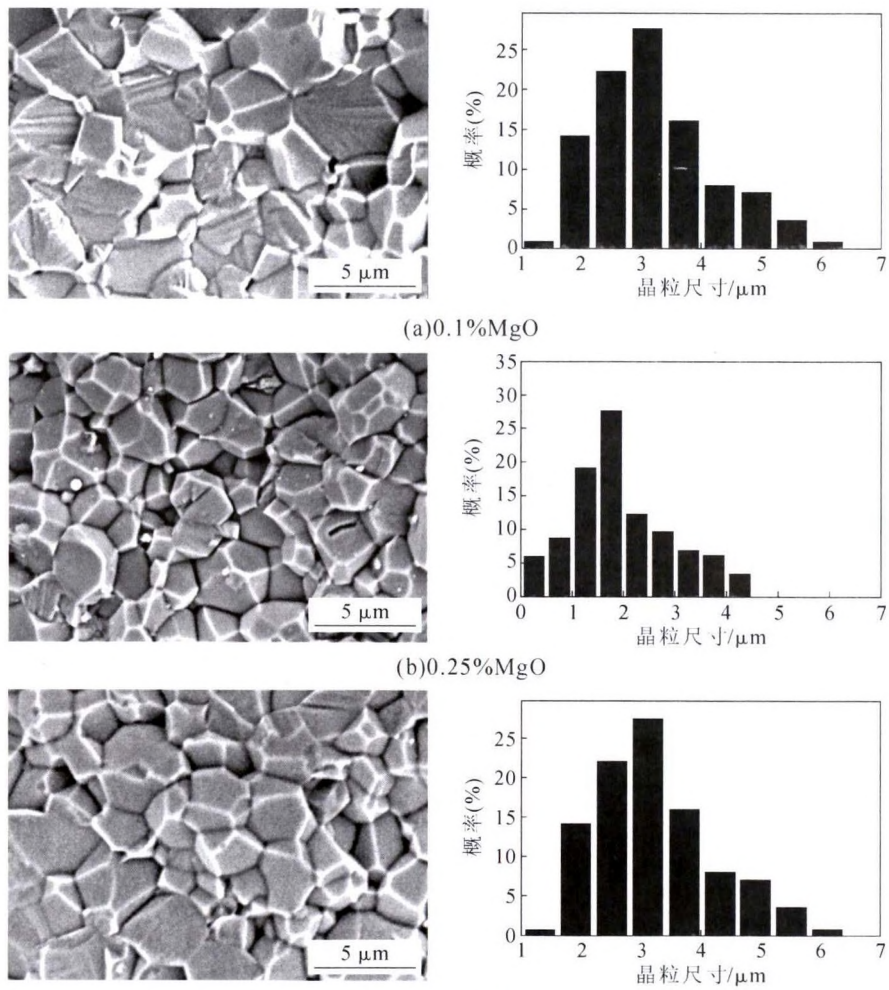


图 7 不同 MgO 含量的样品断口 SEM 图及粒径分布(T_1=1 600 ℃,T_2=1 500 ℃,t_2=10 min)
Fig.7 The SEM image and particle size distribution of fractures with different MgO content

3 结论

(1)随着 MgO 添加量的提高,氧化铝陶瓷烧结样品的相对密度、抗弯强度与硬度呈先上升后略微下降的趋势。当 MgO 含量低于固溶极限时,Mg 加快了晶界扩散,对晶粒有一定的细化作用,致密度与力学性能较好;当 MgO 含量超过固溶极限时,虽然对晶粒细化作用增强,但在晶界形成的镁铝尖晶石会使气孔排出受阻。

(2)随着 MgO 添加量的提高,样品的晶粒大小和均匀性呈先上升后略微下降的趋势。当 MgO 含量在 0.25%时,平均粒径最小,晶粒分布也较集中;当 MgO 含量在 0.5%时,晶粒更细小,晶粒分布更均匀,最大的晶粒尺寸也只有 2.2 μm,但是致密度最差。

(3)当 Al_2O_3 含量为 99.75%、MgO 含量为0.25%,

烧结温度为 1 450 ℃，通过两步烧结工艺制备的氧化铝陶瓷性能最佳。

参考文献：

[1] 朱同明. 乳化液泵用陶瓷柱塞的生产与应用 [J]. 煤矿机械，2010，31(3)：120-121.

[2] 余祖耀，李壮云，聂松林，等. 水液压柱塞泵陶瓷柱塞的可靠性设计[J]. 机械设计，2003，20(4)：12-13.

[3] 冯阿涛，秦建，刘井华. 变频调控技术在矿用乳化液泵上的应用[J]. 煤矿现代化，2014(2):75-76.

[4] 周李明，李忠芳，刘铎，等. Cu 对蠕墨铸铁热疲劳性能的影响[J]. 铸造技术，2018，39(8)1651-1655.

[5] 徐延庆，耿可明，范志辉，等. 添加 ZrO_2 对致密氧化铬砖抗热震性的影响[J]. 稀有金属材料与工程，2008，37(1)：604-606.

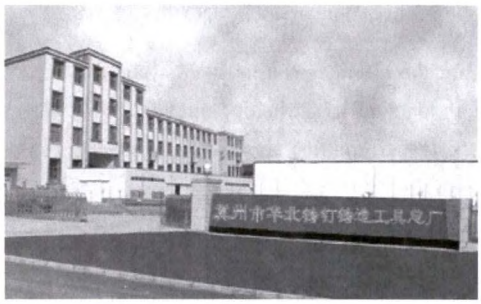
[6] 孙阳，徐鲲濠，孙加林，等. MgO 烧结助剂对氧化铝多孔陶瓷结构和性能的影响[J]. 硅酸盐学报，2015，43(9)：1255-1260.

[7] 高昌乐，王子敬，刘凯凯，等. 两步常压烧结工艺对氧化铝陶瓷制备及性能的影响[J]. 铸造技术，2017，38(6)1269-1273.

[8] 黄良钊，张安平. 刚玉系抗弹陶瓷的显微结构与性能研究[J]. 功能材料，2003，34(3)：288-290.

[9] 白军信，李宏杰，张志旭，等. 添加剂对养护了陶瓷性能的影响[J]. 陶瓷，2014(10)：9-16.

河北省冀州市华北铸钉铸造工具总厂



冀州市华北铸钉铸造工具总厂座落于河北省冀州市城南白庄工业区，紧靠全国大动脉京九、石梅铁路，交通十分便利。我厂是生产铸顶（泥芯撑）、羊毛掸笔、硬扫笔、圆水笔的专业厂家。建厂36多年来,技术设备先进，产品销往全国各地,深受用户欢迎。本厂始终承诺：诚信至上，守信誉,质高价低，实行三包，交货及时，代办发运，可供图订做。热情欢迎国内外来人来电选购。

四同

同类产品比质量　同等质量比价格
同样价格比服务　同等服务比速度

两免

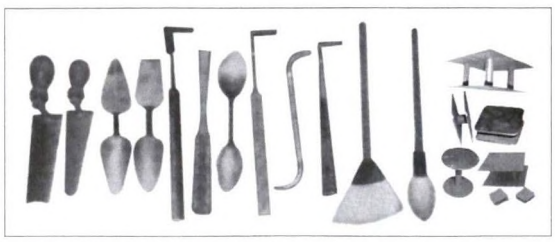
免费为客户提供产品技术咨询
免费为客户提供初期试用产品

一、常用修造工具规格（材质为不锈钢或弹簧钢）

/mm

名称	型号	规格	名称	型号	规格	名称	型号	规格	名称	型号	规格
刮刀	2#	160×45	秋叶	1#	180×30	三角光子	2#	50×30	东北压钩	1#	270×50
尖刮刀	3#	140×35	单头钢批	2#	240×22	蛋圆光子	1#	75×50	圆型钩	2#	200×30
提钩	2#	350×15	单头钢批	3#	210×20	压钩	1#	270×50	长把压钩	1#	220×30
提钩	4#	300×10	法兰钩	1#	270×14	压钩	2#	240×45	柳叶钩	1#	240×40
钢批钩	1#	280×16	榔头铲	1#	240×24	单齐压钩	2#	240×45	单开提钩	2#	320×12

二、掸笔、硬扫笔：20～120 mm 10个品种；圆水笔：12～17 mm 3个品种；
三、铸顶（芯撑）有圆、方、长方形，单、双、多柱、异形铸顶等各种铸铁、铸钢用铸顶材质为A3或A3F，表面镀锌、镀锡等；
四、过滤网、木型工具、皮风箱、铸尺、百叶轮、角磨片、树脂油、固化剂、粘结剂、木型锤等。



图中从左至右依次为：1.刮刀 2.尖刮刀 3.压勺 4.单齐压勺 5.提钩 6.单头钢批 7.秋叶 8.单开提钩 9.法兰钩 10.钢批钩 11.掸笔、扫笔 12.圆水笔 13.铸顶

诚征各地代理商

厂址：河北省冀州市城南白庄工业区（053200）联系人：白英韩 13831863803 白其水 13582484193（中国农行金穗卡，户名：白英韩 卡号：955998213033249031O）
电话/传真：0318-8682135 网址：www.hbzhz.com E-mail:hbbyh@hbzhz.com 银行汇款：冀州市华北铸钉铸造工具总厂 开户行：市中行 帐号：100148643069

经销处
哈尔滨市铸材门市部 13831863803　包头市铸材经销处 13633184318
杭州市中亚铸材有限公司 13932860882　贵阳市忠信铸材公司 13831888322
长沙市铸材办事处 13831823340　西宁市铸材办事处 13931810511
上海市铸材办事处 13932894585　南宁市铸材办事处 0771-8994686

本单位为一般纳税人，增值发票税率17%。