第 48 卷第 12 期
2020 年 12 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 48，No. 12
December，2020

http://www.gxyb.cbpt.cnki.net

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20200293

Y_2O_3 对刚玉质耐火材料 3D 打印浆料及制品性能的影响

于振飞[1]，杨道媛[1]，原会雨[1]，崔俊艳[1]，邵 刚[1]，袁 林[2]，胡建辉[2]，尚素平[3]

(1. 郑州大学材料科学与工程学院，郑州，450001；2. 瑞泰科技股份有限公司，北京，100024；
3. 河南豫科光学科技股份有限公司，郑州，450001)

摘 要：以 α-Al_2O_3[92%(质量分数)]和硅灰(8%)为原料，外加磷酸二氢铝结合剂(2.5%)，六偏磷酸钠分散剂(0.2%)，制备出固含量 57%(体积分数)的浆料，成形后经 1 600 ℃保温 3 h 烧结。结果表明：Y_2O_3 的加入，对陶瓷浆料的打印性能影响较小，在高温下，Y_2O_3 与 Al_2O_3 反应生成 YAG，并促进样品中 Al_2O_3 与 SiO_2 的反应，提高样品强度。当加入量超过 1.2%后，烧后性能变化速率减缓，甚至抗渣性有降低的趋势，因此，Y_2O_3 最佳加入量为 1.2%，此时，抗压强度 230.2 MPa，抗渣方面，除形成高熔点 YAG 相和固相密实化外，还在坩埚内壁形成致密防护层，抗玻璃熔体渗透增强。证实了加入 Y_2O_3 粉对打印高强度和抗渣性良好的样品有利。

关键词：刚玉质耐火材料；氧化钇粉；分层挤出打印；强度；抗渣性
中图分类号：TQ175.4　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2020)12–1982–06
网络出版时间：2020–10–13



Effect of Y_2O_3 Powder on Properties of Corundum Refractory Printed by Layered Extrusion Printing

YU Zhenfei[1], *YANG Daoyuan*[1], *YUAN Huiyu*[1], *CUI Junyan*[1], *SHAO Gang*[1], *YUAN Lin*[2], *HU Jianhui*[2], *SHANG Suping*[3]
(1. School of materials science and engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China;
2. Ruitai Materials Technology Co., Ltd, Beijing 100024, China; 3. Henan Yuke Optical Technology Co., Ltd, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: A ceramic slurry with a solid content of 57% (in volume fraction) was firstly prepared with α-Al_2O_3 of 92% (mass fraction) and silica fume of 8% as main raw materials, aluminum dihydrogen phosphate of 2.5% as a binder and sodium hexametaphosphate of 0.2% as a dispersant in the presence of Y_2O_3, and then the formed specimen was sintered at 1 600 ℃ for 3 h. The results show that the addition of Y_2O_3 has little effect on the printing properties of ceramic slurry. At high temperatures, Y_2O_3 reacts with Al_2O_3 to form YAG, and promotes the reaction of Al_2O_3 with SiO_2 in the specimen, thus increasing the specimen strength. A rate of the properties change after sintering decreases, and even the slag resistance decreases when the amount of Y_2O_3 addition exceeds 1.2%. The cold compressive strength is 230.2 MPa at the optimal amount of Y_2O_3 addition of 1.2%. For slag resistance, in addition to the densification of the high melting point YAG phase and the solid phase, a dense protective layer is formed on the inner wall of the crucible, thus enhancing the resistance to the penetration of glass melt. It is indicated that the addition of Y_2O_3 is beneficial to printing the specimens with a high strength and a good slag resistance.

Keywords: corundum refractories; yttrium oxide powder; layered extrusion printing; strength; slag resistance

分层挤出打印工艺最近几年得到国内外陶瓷行业的广泛关注[1–3]，由于非常有利于制备形状复杂的陶瓷零部件，目前在多个领域已经得到了推广应用[4–6]。耐火材料领域也有许多形状复杂的特异型产品和复杂结构的特大型产品，原有工艺制备成本高、合格率低，使用寿命短，借鉴分层挤出打印工艺的经验，制备高性能耐火材料成为当前的研究热点之一[7]。刚玉质耐火材料由于耐高温、强度大、耐磨

收稿日期：202–04–23。　修订日期：2020–05–12。
基金项目：科技部国家重点研发专项(2017YFB0310701)；河南省科技创新杰出人才基金(17420051001)和郑州市“智汇郑州”急需紧缺人才基金和郑州市重大专项(2019CXZX0066)资助。
第一作者：于振飞(1993—)，男，硕士研究生。
通信作者：杨道媛(1968—)，女，博士，教授。

Received date: 2020–04–23.　**Revised date:** 2020–05–12.
First author: YU Zhenfei (1993–), male, Master candidate.
E-mail: 1450779847@qq.com
Correspondent author: YANG Daoyuan (1968–), female, Ph.D., Professor.
E-mail: 873906048@qq.com

和耐腐蚀等优势[8−10]，在玻璃窑和陶瓷窑等得到了广泛的应用，但产品纯度越高，烧结温度也越高，常规窑炉烧结难于致密化。Y_2O_3 粉是常用的一种助烧结剂[11−12]。本课题前期研究开发的刚玉质浆料，采用分层挤出打印工艺制备出性能良好的耐火材料，但密实性和强度有待改善，因此需要进一步研究加入 Y_2O_3 助烧结剂，能否提高浆料固相量，会不会造成打印困难，能否提高样品的烧后性能。

因此，本工作研究 Y_2O_3 粉添加量对浆料流变性、打印后烧结样品的烧结性能和高温使用性能的影响，以探索分层挤出打印工艺中材料性能提高的途径，为开发性能更好的产品提供参考。

1　实验

1.1　原料及试剂

板状烧结刚玉中 α-Al_2O_3 含量 99.28%，除 α-Al_2O_3 相外，未见其他杂质相。粉体粒度 D_{50}=10.3 μm。硅灰中 SiO_2 含量 97.5%，为无定形态。

助烧结剂 Y_2O_3、结合剂 $Al(H_2PO_4)_3$、分散剂六偏磷酸钠均为化学纯试剂。

抗渣试验用的玻璃主要成分为：SiO_2 62.04%，Na_2O 24.63%，Al_2O_3 1.62%，CaO 4.88%，MgO 6.41% 和 K_2O 0.42%。

1.2　样品制备

按比例称取适量 Al_2O_3 粉(92%)、硅灰(8%)和 Y_2O_3 微粉(外加量分别是 0.0%、0.4%、0.8%、1.2%、1.6%和 2.0%)，放入胶辊磨中混合均匀；在去离子水中依次加入分散剂(外加 0.2%)和结合剂(外加 2.5%)，用磁力搅拌器搅拌至完全溶解；最后，在搅拌作用下缓缓加入混合均匀的粉料，搅拌均匀后，获得水基刚玉质浆料(控制浆料固相量为 57%)。然后测定浆料的黏度、剪切应力，并依据剪切应力计算屈服应力和流动指数。

采用 Syno–Source–2638 型(湖南源创高科工业技术有限公司)陶泥 3D 打印机进行分层挤出打印。成型工艺参数为挤出速率 20 mm/s、挤出头直径 2.4 mm、层高 1.8 mm、填充密度为 75%。打印坯体尺寸为：40 mm×40 mm×40 mm(测定体积密度、显气孔率和耐压强度用)、125 mm×25 mm×25 mm (抗折强度)、带中心孔的圆柱体(Ø50×50 mm，中心孔 Ø13 mm×50 mm)(荷重软化温度)、带凹坑的圆柱体坩埚(Ø50×50 mm，上表面中心有 Ø25 mm×25 mm 凹坑)(静态坩埚抗渣实验)。坯体自然干燥后用工具从打印平台取下进行干燥。干燥制度为：室温自然干燥 1 d，60 ℃干燥 1 d，110 ℃干燥 6 h。最后烧结获得样品，烧结制度是：室温~300 ℃，3 ℃/min；300~ 1 200 ℃，5 ℃/min；1 200~1 600 ℃，3 ℃/min；保温 3 h，然后随炉冷却。烧后样品测定性能主要有：烧成线收缩率、显气孔率和体积密度、抗压和抗折强度、荷重软化温度以及抗渣性等。

1.3　样品表征

采用 DV2T 型 Brookfileld 旋转黏度计在室温下测定浆料的黏度和剪切应力，取 3 次测定数据的平均值为结果。根据 Herschel-Bulkley 模型 $\tau=\tau_\gamma+K\times\gamma^n$ (其中：τ 为剪切应力；τ_γ 为屈服应力；K 为稠度指数；γ 为剪切速率；n 为流动指数)计算出浆料的屈服应力和流动指数。利用 Philiphs X'Pert Pro X 射线衍射仪分析产物物相组成，测试条件：扫描速率为 5(°)/min，步长 0.02°，扫描范围为 10°~80°。采用 Auriga FIB SEM 型扫描电子显微镜(德国卡尔·蔡司股份公司)分析产物形貌。参照国家标准 GB/T 8489—2006 和 GB/T 6569—2006 对烧后样品进行抗压强度和抗折强度测试，其中，每个数值由 3 个样品的平均值获得。采用 HRY–03P 型高温荷软蠕变仪(洛阳市谱瑞慷达耐热测试公司)，依据 GB/T 5989—2008 标准规定的方法，取 2 个样品的平均值，作为结果 $T_{0.6}$。采用坩埚法将 10 g 玻璃渣放入坩埚中，在高温炉 1 500 ℃保温 3 h，对其抗渣性能进行测试。

2　结果与讨论

2.1　浆料的流变性

浆料的流变性能如图 1 所示。由图 1 可见，随着剪切速率的增加，黏度显著降低，剪切应力增大，随着 Y_2O_3 添加量的增加，黏度和剪切应力均稍有降低，尤其是加入量超过 1.2%后，黏度和剪切应力变化不大。如表 1 所示，各浆料的流动指数 n 都小于 1，这表明浆料是假塑性浆料。根据前期结果，所有屈服应力 τ_γ 在打印机的适用范围之内，适合成型，成型样品表面质量好，且具有良好的保持形状的能力。因此实验范围内，添加 Y_2O_3 不改变浆料的假塑性特征，对打印工艺影响不大。主要原因可能是由于 Y_2O_3 表面电性没有显著改变体系中的硅灰颗粒表面的双电层结构，对浆料流变性影响不大。

表 1 不同 Y_2O_3 添加量浆料的流变性参数

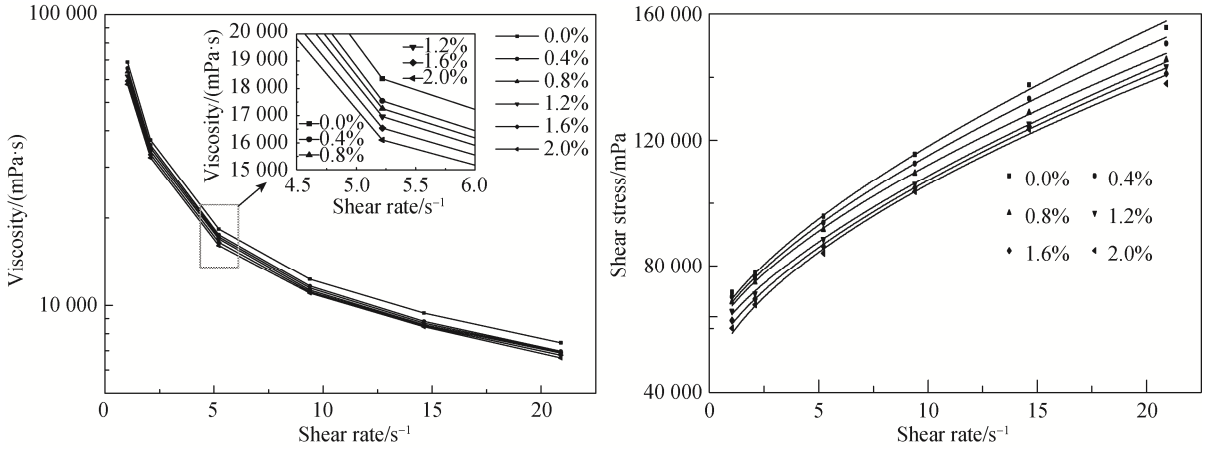
Table 1 Rheological parameters of slurry with different Y_2O_3 addition

$w(Y_2O_3)$/%	τ_y/(m·Pa)	n	K
0.0	55 435.6	0.587	14 513
0.4	55 297.5	0.656	13 312
0.8	53 249.5	0.625	12 800
1.2	50 153.5	0.625	13 254
1.6	48 075.5	0.594	14 336
2.0	45 961.5	0.563	16 384

w—Mass fraction; τ_y—Yield stress; n—Flow index; K—Consistency index.

2.2 物相组成与显微结构

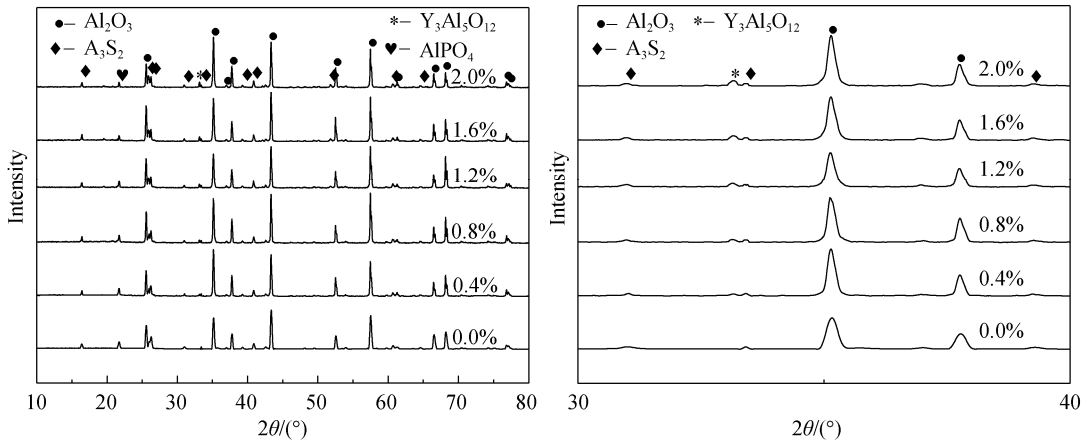
2.2.1 物相组成 图2为不同Y_2O_3添加量样品的XRD谱，从图2a可以看出，样品中主要含有 α-Al_2O_3 相，以及少量 A_3S_2 相、正交 $AlPO_4$ 相和 YAG 相($Y_3Al_5O_{12}$，α-Al_2O_3 相与 Y_2O_3 相的反应产物)。相比未添加 Y_2O_3 的样品，有 YAG 相的出现。如图 2b 所示，随着 Y_2O_3 添加量的增加，在 33°附近 YAG 的峰越来越高，说明 YAG 的衍射峰强度逐渐增强，YAG 的生成量逐渐增大。即 α-Al_2O_3 相与 Y_2O_3 相在固相烧结 1 100 ℃以上时，发生反应，生成 YAG 相。



(a) Viscosity (b) Shear stress

图 1 剪切速率与 黏度和 剪切应力关系曲线

Fig. 1 Relationship between shear rate with (a) viscosity and (b) shear stress



(a) Not added (b) 30°–40°

图 2 样品的 XRD 谱

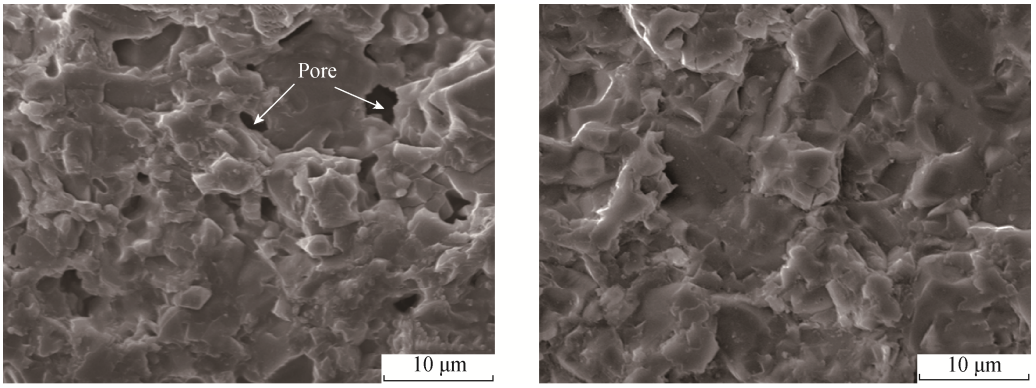
Fig. 2 XRD pattern of the specimen

2.2.2 显微结构 对空白样和 Y_2O_3 添加量为 2.0% 的样品分别进行 SEM 分析，结果如图 3 所示，相比未添加 Y_2O_3 的样品，Y_2O_3 添加量为 2.0%的样品，晶粒长大，密实性较好，微米大气孔显著减少，晶粒和晶粒之间以晶面接触为主，晶间气孔以亚微米尺寸为主。这说明 Y_2O_3 的掺加，促进了样品的烧结，添加的 Y_2O_3 与样品中的 Al_2O_3 反应生成 YAG，促进了 Al_2O_3 晶粒长大及其与 SiO_2 组分的反应，提高了样品致密性。

2.3 烧结性能

2.3.1 线收缩率、体积密度和显气孔率 图 4 为添加量与样品线收缩率、体积密度和显气孔率关系曲线。由图4可以看出，随着Y_2O_3添加量的提高，

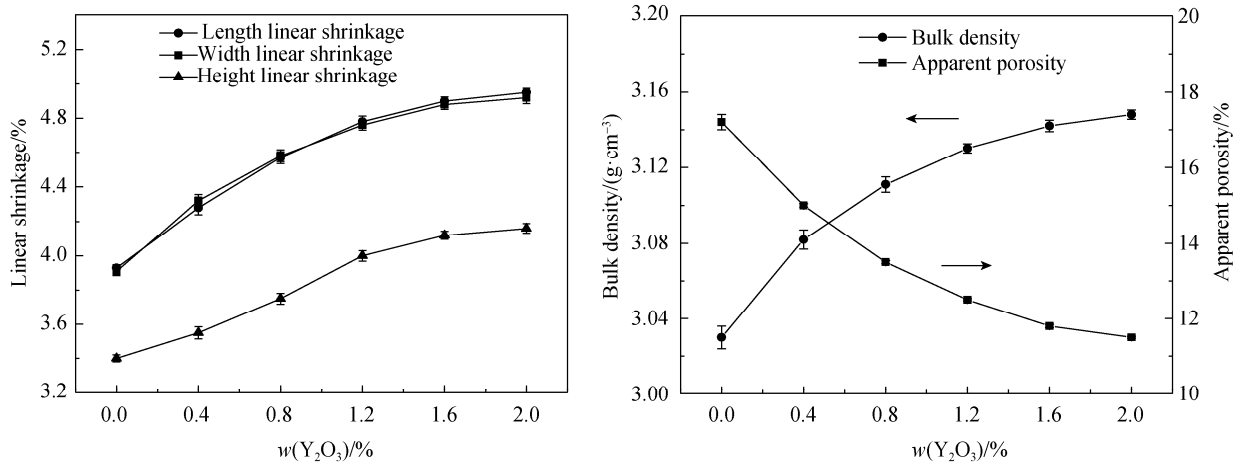
线收缩率增大，当添加量为 2.0%时，长、宽、高线收缩率分别为4.95%、4.92%和4.16%，较未添加时分别增大26.3%、26.2%和22.4%。体积密度也呈现出增加的趋势，但增加速率不断降低，当添加量为2.0%时体积密度最大，为3.15 g/cm^3，相比于未添加 Y_2O_3 的样品提高了 4%。显气孔率持续降低，且降低速率趋缓，其中显气孔率在添加量为 2.0%时最小，为 11.5%，相比未添加的 17.2%，明显降低 33%，且样品不开裂。这表明添加 Y_2O_3 后样品烧成收缩造成显气孔率显著减小，但对体积密度影响不大，这可能与体积密度大小主要由打印填充率决定有关，也说明该成型方法在结构设计上具有独特的优势，能获得低体积密度，同时具有低显气孔率的材料，应用潜力巨大。



(a) Not added　　(b) 2.0% added

图 3　样品的 SEM 照片

Fig. 3　SEM photograph of specimen



(a) Linear shrinkage　　(b) Bulk density and apparent porosity

图 4　添加量与样品线收缩率、体积密度和显气孔率的关系

Fig. 4　Relationship between the amount of addition with linear shrinkage, bulk density and apparent porosity of the specimen

2.3.2　抗压强度和抗折强度　　图 5 为添加量与样品的抗压强度和抗折强度关系曲线。由图 5 可以看出，抗压强度和抗折强度都随着 Y_2O_3 添加量的增加而增加，但增长速度同样呈现出放缓的趋势。当添加量为 2.0%时，抗压强度为 237.2 MPa，相比未添加的 190.5 MPa 提高 25%，相比添加量为 1.2%的抗压强度为 230.2 MPa 提高不大。同样，当添加量为 2.0%时，抗折强度为 58.3 MPa，相比未添加时的 48.9 MPa 提高 19%，相比添加量为 1.2%时的 57 MPa 提高不大。因此当 Y_2O_3 添加量超过 1.2%时，样品的各项物理性能增长缓慢。

对比样品的体积密度和显气孔率可知，分层挤出打印的样品，显气孔率的降低能显著提高样品的抗压强度和抗折强度，这是由于 Y_2O_3 作为稀土氧化物，高温下促烧结作用较好。

2.4　高温使用性能测试

2.4.1　荷重软化温度　　图6为不同Y_2O_3添加量样品的荷重软化温度测试结果。由图 6 可以看出，随

着 Y_2O_3 添加量的增加，样品的荷重软化温度呈现出增长的趋势，但增长趋势放缓。样品的荷重软化温度由未添加 Y_2O_3 的 1 598.2 ℃增加到添加量为 1.2%的 1 625.2 ℃，升高了 27 ℃，当添加量为 2.0%时为 1 630.2 ℃，相比添加量为 1.2%的变化不大。

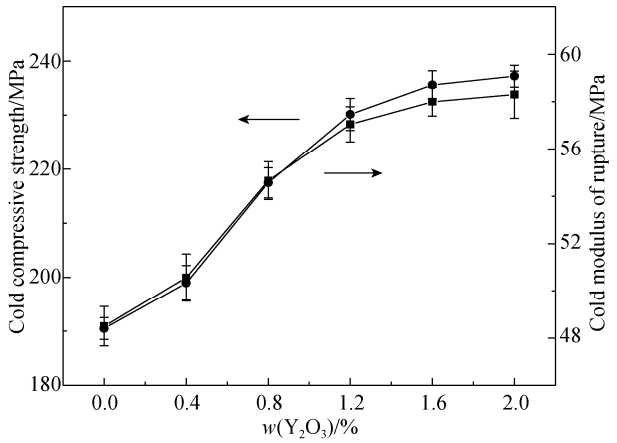


图 5　添加量与样品的抗压强度和抗折强度关系曲线

Fig. 5　Relationship between the added amount with cold compressive strength and cold modulus of rupture

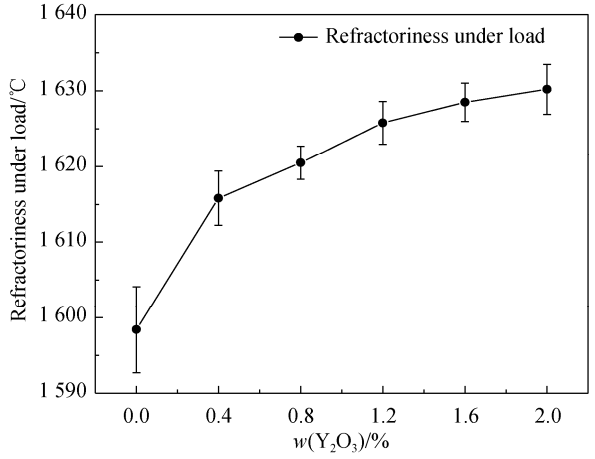


图 6　添加量与荷重软化温度关系曲线

Fig. 6　Relationship between the amount added and the refractoriness under load

结合前述分析，添加 Y_2O_3 后，样品的荷重软化温度提高，主要原因有以下 3 个方面：首先，Y_2O_3 的添加，通过固溶活化，提高了 Al_2O_3 的烧结活性，不仅促进刚玉相长大，而且使 Al_2O_3 与硅灰中 SiO_2 反应速度加快，促进莫来石生成和晶粒长大，降低了样品的孔隙率，因此大晶粒样品的荷重软化温度较高；其次，高温下 Y_2O_3 与 Al_2O_3 反应生成高熔点 YAG，YAG 的生成提高了高熔点相的固含量，样品的荷重软化温度增大；最后，样品中生成大量的柱状莫来石，增加了样品的骨架强度，同时莫来石的生成伴随着轻微的体积膨胀，使样品密实性提高，因此，样品的荷重软化温度升高。

2.4.2　抗渣性　　图 7 为不同 Y_2O_3 添加量抗渣样品的剖面图。由图 7 可以看出，由于打印过程填充率的影响，样品未变带中存在一定量的闭口气孔。反应带呈现出灰白色，结构致密均匀，较未变带可见气孔减少，腐蚀以渗透变质为主，渗透层较薄。未添加时渗透面积约为 272 mm^2，占坩埚剖面总面积的 14.5%，Y_2O_3 添加量为 1.2%时，渗透面积约为 232 mm^2，占坩埚剖面总面积的 12.4%，添加量为 2.0%的渗透面积约为 224 mm^2，占坩埚剖面总面积的 11.9%。从坩埚中剩余玻璃渣的高度，可以看出加入 Y_2O_3 后样品的剩余渣量均大于未添加的样品，尤其是加入 1.2%时剩余渣最多。从坩埚壁的变形程度分析，未添加的样品，下部坩埚内壁直径与上部相比相差不大，但添加后样品的下部直径明显减小，尤其是添加 1.2%时减小最为显著。因此，当 Y_2O_3 添加量为 1.2%时，抗渣效果最好。

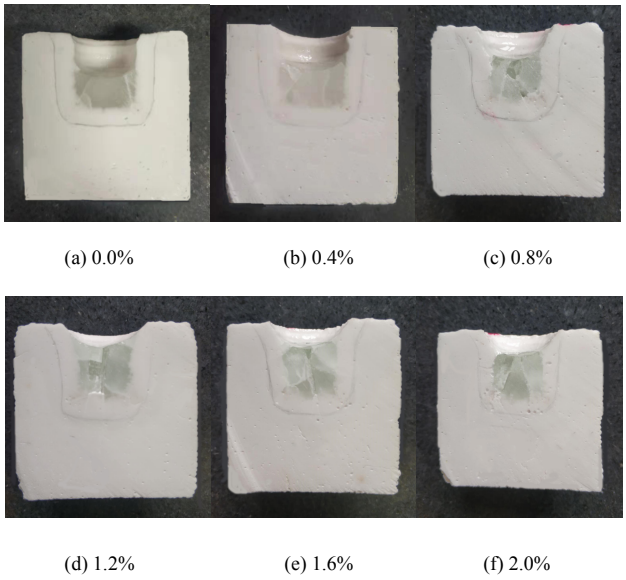


图 7　抗渣样品的剖面图

Fig. 7　Sectional view of anti-slag specimen

主要原因：1) 添加 Y_2O_3 粉促进烧结后，样品的显气孔率降低，密实性提高，固相内部气孔以微气孔为主，高黏度的玻璃相在固相中的渗透速率较低；2) 高温下 Y_2O_3 与 Al_2O_3 反应生成高熔点 YAG，YAG 的生成提高了高熔点固相含量，提高了玻璃相析出温度和高温使用性能，使玻璃与样品的反应性降低，提高了抗渣性；3) 由于玻璃渣主要成分是 SiO_2 62.04%，Na_2O 24.63%，Al_2O_3 1.62%，CaO 4.88%，MgO 6.41%和 K_2O 0.42%。这些氧化物与样品表面反应后生成高温黏度比玻璃液更大、熔点比样品中刚玉和莫来石低的致密化合物，在冷却后附

着在坩埚壁上，造成坩埚内径减小，因此这层致密反应层起到了保护样品的作用，对提高样品抗渣性有利。

3　结论

1) 随着 Y_2O_3 添加量的增加，浆料黏度和剪切应力略有降低。随着剪切速率增大浆料黏度显著降低，浆料呈现出明显的假塑性特征，屈服应力 τ_γ 大小满足成型要求。

2) Y_2O_3 的添加，烧后样品的显气孔率降低，烧后样品的线收缩率增大，强度和荷重软化温度提高，但体积密度变化不大。当添加量为 1.2~2.0%之间，各项烧结性能变化不大。加入量为 1.2%、在 1 600 ℃烧结，并保温 3 h 后，样品的抗压强度为 230.2 MPa，荷重软化温度为 1 640.2 ℃。

3) Y_2O_3 的添加，改善了烧后样品的抗渣性，尤其是经受玻璃渣渗透过程中，坩埚内壁形成致密保护层对提高抗渣性非常有利。其中，当添加量为 1.2%时抗渣性最好，最佳添加量为 1.2%。

参考文献:

[1] REVELO C F, COLORADO H A. 3D printing of kaolinite clay ceramics using the Direct Ink Writing (DIW) technique[J]. Ceram Int, 2018, 44(5): 5673–5682.

[2] FRANVHIN G, SCANFERLA P, ZEFFIRO L, et al. Direct ink writing of geopolymeric inks[J]. J Eur Ceram Soc, 2017, 37(6): 2481–2489.

[3] HON K K B, HUTCHINGS I M. Direct writing technology—Advances and developments[J]. CIRP Ann, 2008, 57(2): 601–620.

[4] ERWIN Peng, ZHANG Danwei. Ceramic Robocasting: Recent Achievements, Potential, and Future Developments[J]. Adv Mater, 2018, 30(47): e1802404.

[5] CHEN Zhangwei, LI Ziyong, LI Junjie, et al. 3D printing of ceramics: A review[J]. J Eur Ceram Soc, 2019, 39(4): 661–687.

[6] ZOCCA A, COLOMBO P, GOME C M, et al. Additive Manufacturing of Ceramics: Issues, Potentialities, and Opportunities[J]. J Am Ceram Soc, 2015, 98(7): 1983–2001.

[7] ZHAO Huoping, YE Chunsheng, FAN Zitian, et al. 3D printing of CaO-based ceramic core using nanozirconia suspension as a binder[J]. J Eur Ceram Soc, 2017, 37(15): 5119–5125.

[8] SUCHANEK W L. Hydrothermal Synthesis of Alpha Alumina (α-Al_2O_3) Powders: Study of the Processing Variables and Growth Mechanisms[J]. J Am Ceram Soc, 2010, 93(2): 399–412.

[9] XU Xiaohong, LI Jingwen, WU Jianfeng, et al. Preparation and thermal shock resistance of corundum-mullite composite ceramics from andalusite[J]. Ceram Int, 2017, 43(2): 1762–1767.

[10] MALDHURE A V, TRIPATHI H S, GHOSH A. Mechanical Properties of Mullite-Corundum Composites Prepared from Bauxite[J]. Int J Appl Ceram Tec, 2015, 12(4): 860–866.

[11] LIU Jiangbo, WANG Zhoufu, WANG Xitang, et al. The effects of in situ formation of $Y_3Al_5O_{12}$ on property improvement of magnesium aluminate spinel refractories[J]. Ceram Int, 2018, 44(7): 7416–7420.

[12] RITTIDECH A, SOMRIT R, TUNKASIRI T. Effect of adding Y_2O_3 on structural and mechanical properties of A_2O_3–ZrO_2 ceramics[J]. Ceram Int, 2013, 39: S433–S436.