

doi: 10.16104/j.issn.1673-1891.2023.01.010

# 混合稀土 $\text{Nd}_2\text{O}_3$ 和 $\text{CeO}_2$ 对氧化镁陶瓷 硬度及抗热震性能的影响

狄玉丽, 杨安星, 赵林, 罗茜\*

(西昌学院理学院, 四川 西昌 615000)

**摘要:** 采用轻质微米级 ( $0.5\ \mu\text{m}$ )  $\text{MgO}$  粉末为原料,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CeO}_2$  为添加剂, 聚乙烯醇为黏结剂, 以 242 MPa 压强干压成型, 常压 1 550 °C 下烧结并保温 2 h 制得  $\text{MgO}$  陶瓷, 对所得试样进行硬度、抗热震性能、显微结构及物相的测定。先探究不同添加量的单一稀土对  $\text{MgO}$  陶瓷的硬度及抗热震性能的影响, 得到  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  和  $\text{CeO}_2$  的最佳添加量  $\omega$  分别为 3%、8%。然后探究混合稀土  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  和  $\text{CeO}_2$  对  $\text{MgO}$  陶瓷的性能影响, 结果表明混合稀土添加总量  $\omega$  为 3%,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  与  $\text{CeO}_2$  的质量比为 3:7 时, 氧化镁陶瓷具有最好性能, 硬度值为 68 HRA, 抗热震次数高达 19 次。

**关键词:** 氧化镁陶瓷; 氧化钕; 氧化铈; 混合稀土; 抗热震性

**中图分类号:** TQ174.758.11 **文献标志码:** A **文章编号:** 1673-1891(2023)01-0066-05

## Effect of Mixed Rare Earth $\text{Nd}_2\text{O}_3$ and $\text{CeO}_2$ on Magnesia Ceramics' Hardness and Thermal Shock Resistance

DI Yuli, YANG Anxing, ZHAO Lin, LUO Qian\*

(School of Science, Xichang University, Xichang, Sichuan 615013, China)

**Abstract:** With light magnesium oxide ( $0.5\ \mu\text{m}$ ) powder as raw material, rare earth neodymium oxide and cerium oxide as additives, and polyvinyl alcohol as binder, a type of magnesia ceramics was created by sintering at 1 550 °C for 2 h and pressing molding under atmospheric pressure of 242 MPa. Then, the hardness, thermal shock resistance, micro structure and phase of the samples were investigated. Firstly, the influence of single rare earth with different additive contents on the magnesia ceramics' hardness and thermal shock resistance was investigated, and the optimal addition amount of neodymium oxide and cerium oxide was 3% and 8%, respectively. Then, the effects of mixed rare earth neodymium oxide and cerium oxide on the properties of magnesia ceramics were also studied. The results showed that when the content of mixed rare earth was 3% and the mass ratio of  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  to  $\text{CeO}_2$  was 3:7, the magnesia ceramics manifested the best performance, the hardness was 68 HRA, and the thermal shock resistance was up to 19 times.

**Keywords:** magnesia ceramics; neodymium oxide; cerium oxide; mixed rare earth; thermal shock resistance

### 0 引言

氧化镁属于立方晶系氯化钠型结构, 理论密度为  $3.58\ \text{g}/\text{cm}^3$ , 熔点为 2 800 °C, 具有耐高温、耐磨损等优异性能, 被广泛应用于高温工业陶瓷领域<sup>[1-2]</sup>。但镁的氧化物矿物方镁石的热膨胀系数较大, 抗热震性差<sup>[3]</sup>, 限制了其用途。已有的研究也多从提高

氧化镁陶瓷热震稳定性展开<sup>[4-5]</sup>。狄玉丽等<sup>[6-7]</sup>将氧化钕、氧化铈添加至氧化镁陶瓷中进行烧结, 使氧化镁陶瓷的抗热震性有了显著提高; 薛宗伟等<sup>[8]</sup>将氧化钕、氧化铈加入氧化镁陶瓷中, 显著提高了烧结致密度及抗热震性; 刘晓妍等<sup>[9-10]</sup>使用氧化镧对氧化镁陶瓷烧结性能与抗热震性能做了系列探究, 其结果都表明氧化镧能活化晶格促进烧结, 提高试

收稿日期: 2022-06-22

基金项目: 四川省粉末冶金工程技术研究中心开放基金课题项目(SC-FMYJ2021-12); 国家级“大学生创新创业训练计划”项目(202110628016); 西昌学院“两高人才”项目(LGLZ201918); 西昌学院博士科研启动项目(YBZ202143)。

作者简介: 狄玉丽(1986—), 女(彝族), 四川雷波人, 讲师, 博士研究生, 主要研究方向: 陶瓷材料、稀土材料、材料模拟。\*通信作者: 罗茜(1970—), 女, 重庆江津人, 教授, 硕士, 主要研究方向: 化学、材料化学。

样致密度,从而提升抗热震性能。

在以往研究中,多研究单一添加剂对氧化镁陶瓷性能的影响,而在少数复合添加剂研究中发现其影响有很多优于单一添加剂<sup>[11]</sup>,所以对复合添加剂的研究有很大研究价值。薛宗伟等<sup>[12-13]</sup>通过混合添加氧化锆与氧化钇,进一步优化了氧化镁陶瓷的强度、微观组织结构、抗热震性能等;付鹏等<sup>[14]</sup>研究发现,添加适量2种或多种稀土氧化物到氧化铝中,通常比单独添加到氧化铝中的效果要好;许贤等<sup>[15]</sup>加入混合稀土氧化物到氧化锆陶瓷中,试样抗热震性能等得到提高。本实验也将采用这一思路<sup>[16-19]</sup>,选择Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和CeO<sub>2</sub>这2种稀土氧化物作为添加剂,探究其对氧化镁陶瓷硬度及抗热震性能的影响。

## 1 试验内容

### 1.1 试样的制备

采用轻质氧化镁粉末( $\omega \geq 99.99\%$ )为主要原料,聚乙烯醇( $\omega \geq 98.00\%$ )为黏结剂(添加量固定为总质量的10%),通过干压成型后常压烧结制得氧化镁陶瓷材料。先分别添加Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和CeO<sub>2</sub>,以探究单一稀土对氧化镁的性能影响,添加量 $\omega$ (质量百分比)分别为1%、3%、5%、8%和10%,将配制好的原料放入球磨机中干法研磨混合,然后用粉末压片机压制成型,成型压制压强为242 MPa,保压时间为2 min,然后将压制坯体( $\Phi 20$ 或 $\Phi 5$  mm)放入马弗炉中,以3~5 °C/min的升温速率加热,在1 000 °C时保温1 h,1 550 °C时保温2 h后得到氧化镁陶瓷试样。在探究获得单一稀土的最佳添加量后,以单一稀土最佳添加量为混合稀土添加总量,通过加入不同比例的Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和CeO<sub>2</sub>,探究其对氧化镁陶瓷的性能影响以获得最佳混合稀土的添加量比例。

### 1.2 性能检测及表征

使用HR-150A型洛氏硬度计测试试样的洛氏硬度;根据国标GB/T 3298-2022<sup>[20]</sup>测试氧化镁陶瓷的抗热震次数(温度为600 °C);采用阿基米德排水法检测样品的密度;使用DX-2700X射线衍射仪对试样进行物相分析;使用FEI Inspect F50场发射扫描电镜观察试样表面微观形貌。

## 2 结果与讨论

### 2.1 单一稀土对氧化镁陶瓷硬度及抗热震性能的影响

图1~2分别为Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和CeO<sub>2</sub>对MgO陶瓷的硬度

和抗热震性能的试验结果。密度检测结果表明加入Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和CeO<sub>2</sub>后MgO陶瓷的密度变化较小,分别在3.202~3.352和3.248~3.431 g/cm<sup>3</sup>之间变化,而空白MgO陶瓷的密度则为3.301 g/cm<sup>3</sup>,表明Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和CeO<sub>2</sub>对MgO陶瓷的密度影响较小。而Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和CeO<sub>2</sub>对MgO陶瓷的硬度和抗热震次数影响则较大,由图1可看出,相较于空白MgO陶瓷试样,加入Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>后,试样的硬度和抗热震次数随着Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含量的增加呈现先增后减的趋势。当 $\omega(\text{Nd}_2\text{O}_3)$ 为3%和8%时,硬度值分别为50和53 HRA,但其抗热震次数分别为7次和5次。表明Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>添加量较多时抗热震性能增强较弱。通过对比可知, $\omega(\text{Nd}_2\text{O}_3)$ 等于3%时,为Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(记为N3)的最佳添加量。由图2可知,CeO<sub>2</sub>的加入明显增强了MgO陶瓷的硬度和抗热震性能。随着CeO<sub>2</sub>含量的增加,MgO陶瓷的硬度和抗热震次数呈现先增后降的趋势,但整体都较空白MgO陶瓷试样性能增强许多。当 $\omega(\text{CeO}_2)$ 等于8%时(记为C8),MgO陶瓷的硬度和抗热震次数分别为61 HRA和9次,分别较空白MgO陶瓷增加了17 HRA和5次。对比2种稀土氧化物对MgO陶瓷的性能影响可知,2种稀土氧化物的添加均有效提高了氧化镁陶瓷的硬度和抗热震性能,但CeO<sub>2</sub>的影响效果优于Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。

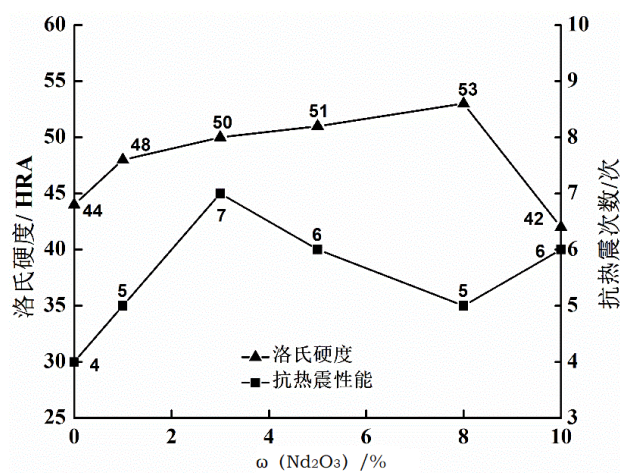


图1 稀土Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>对氧化镁硬度和抗热震性能的影响

### 2.2 混合稀土对氧化镁陶瓷硬度及抗热震性能的影响

由图1~2可知,Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CeO<sub>2</sub>的最佳添加量 $\omega$ 分别为3%、8%,因此我们分别探究了混合稀土添加总量 $\omega$ 为3%和8%时不同添加比例对MgO陶瓷材料的性能影响。

当混合稀土添加总量 $\omega$ 为3%时,按照 $\omega(\text{Nd}_2\text{O}_3) : \omega(\text{CeO}_2) = 3:7, 4:6, 5:5, 6:4, 7:3$ 的比例

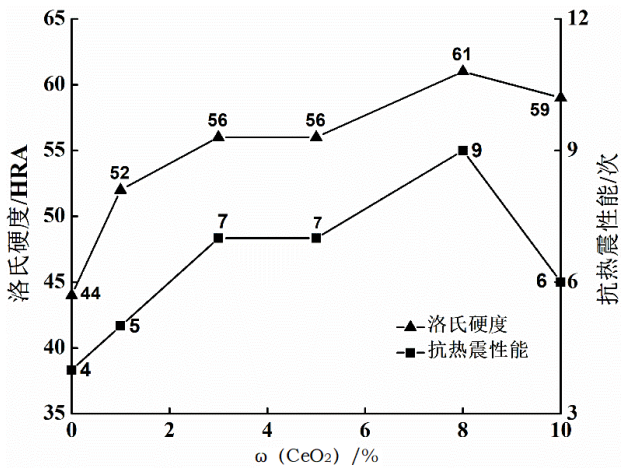


图2 稀土 CeO<sub>2</sub>对 MgO 硬度和抗热震性能的影响

添加混合稀土。而混合稀土总量 ω 为 8% 时,按照 ω (Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>):ω (CeO<sub>2</sub>) = 7:1、6:2、5:3、4:4、3:5 的比例添加混合稀土。以同样的方法混合、制备、烧结并检测,结果如图 3~4。

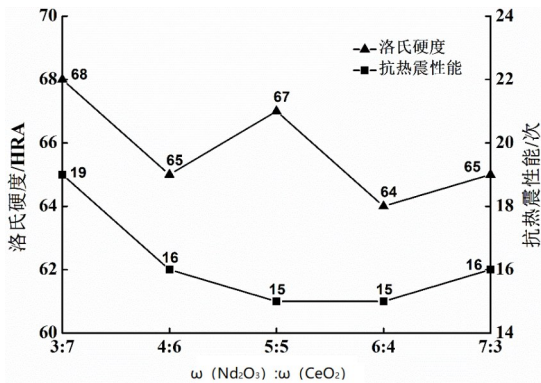


图3 混合稀土添加总量 ω 为 3% 时对氧化镁陶瓷的性能影响

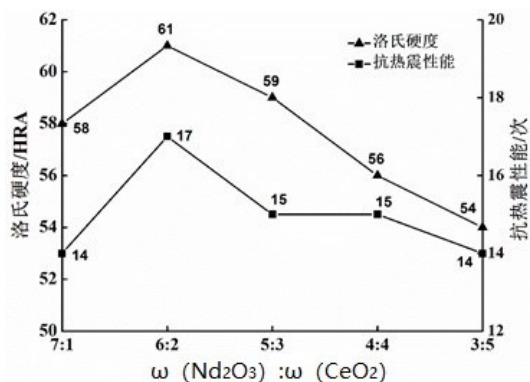


图4 混合稀土添加总量 ω 为 8% 时对氧化镁的性能影响

当混合稀土总量 ω 分别为 3% 和 8% 时, MgO 陶瓷试样的密度值在 3.214~3.256 g/cm<sup>3</sup> 和 3.311~3.348 g/cm<sup>3</sup> 之间变化, 说明混合稀土的不同质量比

例对 MgO 陶瓷的密度影响较小。由图 3 可知, 当混合稀土添加总量为总质量的 3% 时, 随着混合稀土中 CeO<sub>2</sub> 含量的减少, MgO 陶瓷的硬度和抗热震次数随之降低, 但整体而言, 混合稀土的加入大大增强了 MgO 陶瓷的硬度和抗热震性能。当 ω (Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>):ω (CeO<sub>2</sub>) = 3:7 时, MgO 陶瓷的硬度和抗热震次数为 68 HRA 和 19 次, 较空白组 MgO 陶瓷分别增加了 24 HRA 和 15 次, 较 N3 材料增加了 18 HRA 和 12 次, 较 C8 材料分别增加了 7 HRA 和 10 次。混合稀土添加总量 ω 为 3% 时, 最差的性能也有 15 次抗热震次数和 64 HRA。由图 4 可知, 当混合稀土添加总量 ω 为 8% 时, 随着混合稀土中 CeO<sub>2</sub> 含量的增加, MgO 陶瓷的硬度和抗热震次数随之降低, 该趋势与添加总量 ω 为 3% 时不一致, 这可能是混合稀土添加总量过多的原因所致。由前面研究得知, 随着稀土的加入量增加, MgO 陶瓷的性能达到最佳后会呈现减小的趋势, 因此混合稀土添加总量 ω 为 8% 时, CeO<sub>2</sub> 加入量较少时具有最好的增强效果, 当 Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 与 CeO<sub>2</sub> 的质量百分比为 6:2 时 MgO 的硬度和抗热震次数为 61 HRA 和 17 次, 较空白组 MgO 陶瓷分别增加了 17 HRA 和 13 次, 较 N3 材料增加了 11 HRA 和 10 次, 较 C8 材料的抗热震次数增加了 8 次, 而此时较混合稀土添加总量 ω 为 3% 时的 MgO 陶瓷的最佳性能试样降低了 7 HRA 和 2 次。综合对比可知, 混合稀土添加总量 ω 为 3% 时, 较 8% 具有更好的硬度和抗热震次数, 且混合稀土的加入大大增强了 MgO 陶瓷的硬度和抗热震性能, 表明混合稀土确实较单一稀土具有更好地增强 MgO 陶瓷的硬度和抗热震性能的作用。

### 2.3 不同稀土氧化物对氧化镁陶瓷表面形貌的影响

为了观察 MgO 陶瓷的致密性及烧结情况, 对加入不同稀土氧化物的试样, 在其最佳添加量下进行 SEM 检测, 如图 5 所示。同时, 为了得知稀土的分散情况还对其进行了相应的 EDS 检测, 如图 6 所示。从图 5 可以看出, 添加稀土 Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (图 5b、5c、5d) 与 CeO<sub>2</sub> (图 5e、5f、5g) 后的 MgO 陶瓷的孔隙较空白 MgO (图 5a) 陶瓷的少许多。随着稀土 Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 添加量的增加, 氧化镁的烧结情况随之变好, 且大晶粒上开始生成许多小晶粒, 晶粒间的晶界较模糊, 说明烧结情况及结晶良好。当稀土添加量 ω 为 1% 时, 此时 MgO 陶瓷的表面还可看出有少量孔隙存在, 且表面还存在个别颗粒。而随着稀土添加量 ω 增加至为 3% 和 10% 时, 孔隙较少, 且烧结情况良好, 晶界模糊, 表面形貌类似。但对比抗热震性能可知, 当 Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 添加量 ω 为 3% 时的抗热震性为 7 次。而随着

稀土CeO<sub>2</sub>添加量的增加,氧化镁的烧结情况呈现先好后差的趋势,而其抗热震次数也呈现相同的趋势。可看出当 $\omega(\text{CeO}_2)$ 为10%时,MgO陶瓷的孔隙又再次出现,且烧结情况明显变差,表面还有部分独立的颗粒存在。表明2种稀土虽在一定程度上促进了MgO陶瓷的烧结情况,并提高了其致密度从而提高了材料的硬度和抗热震性能,但其促进机制有所差异。Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和CeO<sub>2</sub>的添加明显细化了MgO陶瓷的晶粒,使用Nano Measurer软件对晶粒大小进行相应的分析,发现空白MgO陶瓷的平均粒径为0.88  $\mu\text{m}$ ,而加入Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>后MgO陶瓷的平均粒径为0.76  $\mu\text{m}$ ,而加入CeO<sub>2</sub>后MgO陶瓷的平均粒径为0.45  $\mu\text{m}$ 。稀土加入后,烧结情况和结晶情况都较好,明显在大晶粒上生长出许多小晶粒,其中添加Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>后生长的小晶粒尺寸为0.2~1.0  $\mu\text{m}$ ,而添加CeO<sub>2</sub>后生长的小晶粒尺寸为0.1~0.2  $\mu\text{m}$ ,表明CeO<sub>2</sub>细化MgO晶粒的作用更强。可能是由于4价铈的离子半径(0.087 nm)较3价钕的离子半径(0.098 nm)更小,

因此4价铈离子在烧结过程中更易进入MgO陶瓷的晶粒内部或晶格间隙中,从而起到更强的晶粒细化和增强晶界等作用<sup>[21-22]</sup>。混合稀土添加时,MgO陶瓷的晶粒明显增大,MgO陶瓷的平均晶粒尺寸为3.67  $\mu\text{m}$ ,说明加入混合稀土会大大促进MgO陶瓷的烧结及晶粒长大。但也可以明显看出材料的致密度更好,孔隙较少,因此提高了MgO陶瓷的硬度和抗热震性能。上述结果表明2种稀土的增强机制可能存在互补作用,稀土单独加入时主要作用为细化晶粒作用,而混合加入时则表现出促进MgO陶瓷的烧结并大大提高其致密性,即表现出1+1>2的效果,从而提高MgO陶瓷的硬度及抗热震性能。如图6所示,通过EDS分析可以得出,添加的CeO<sub>2</sub>较Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>分散均匀,而Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>在某些位置有部分聚集情况,另外混合稀土也是同样情况,说明Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>可能存在易团聚的情况,导致其细化晶粒和促进MgO陶瓷的情况相对CeO<sub>2</sub>来说较差,从而其增强性能也相对较弱。

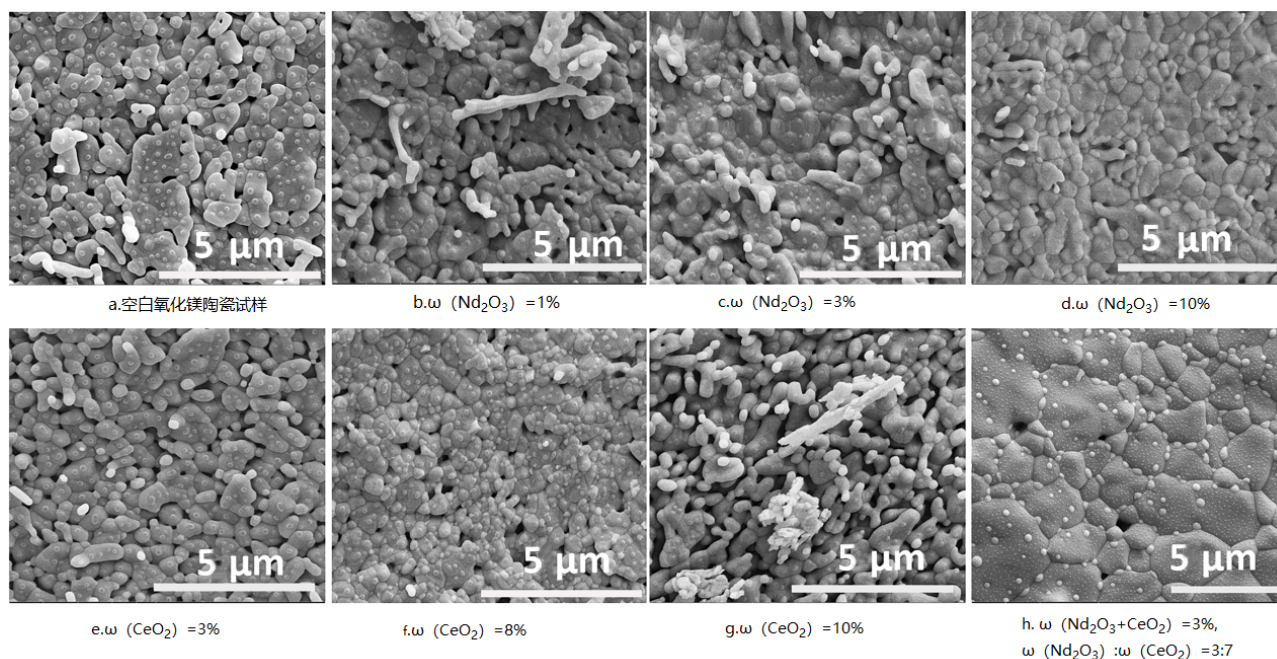


图5 添加不同稀土氧化物的氧化镁SEM图

## 2.4 不同稀土氧化物对氧化镁陶瓷物相的分析

对空白组MgO陶瓷、 $\omega(\text{Nd}_2\text{O}_3)$ 为3%、 $\omega(\text{CeO}_2)$ 为8%、 $\omega(\text{Nd}_2\text{O}_3) : \omega(\text{CeO}_2) = 3 : 7$  ( $\omega$ 总量为3%) 4个试样进行物相分析,得到如图7所示的结果。

图7中,所有烧结试样的主晶相都为方镁石,添加单一稀土Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和CeO<sub>2</sub>的试样中,稀土材料并未与MgO陶瓷基体材料发生反应产生新相,而是单独

以第二相存在于材料中。另在添加混合稀土的试样中,可能由于Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的添加量过低( $\omega=0.09\%$ ),只检测到CeO<sub>2</sub>特征峰,表明其未与MgO产生反应。此外,添加混合稀土CeO<sub>2</sub>和Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的方镁石的特征峰较空白组更加窄且相对尖锐,且尖锐程度为混合稀土>CeO<sub>2</sub>>Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,表明其对MgO结晶程度的影响也是混合稀土>CeO<sub>2</sub>>Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,该结果与SEM结果一致。

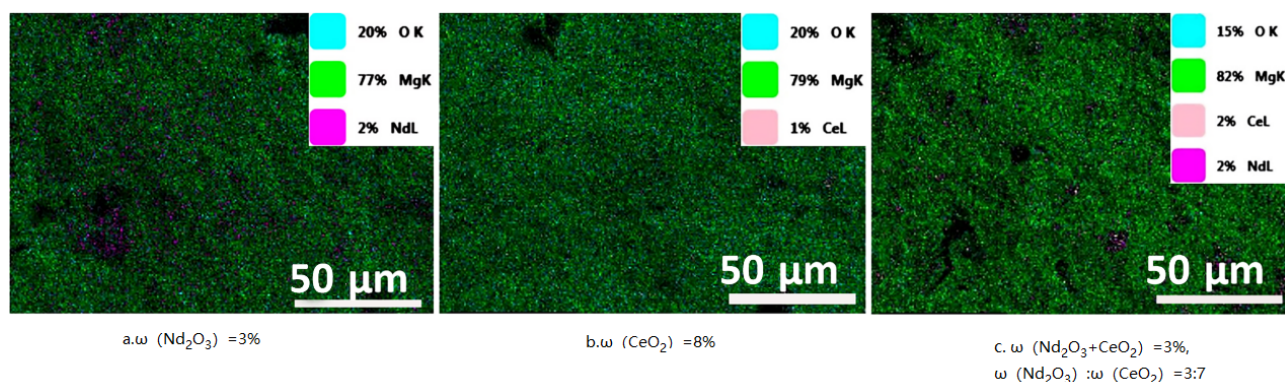


图6 添加不同稀土氧化物的氧化镁 EDS 图

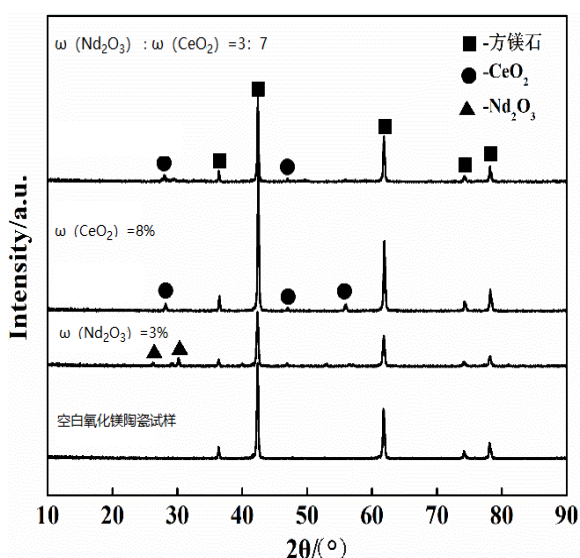


图7 添加不同稀土氧化物的氧化镁陶瓷的 XRD 结果

### 3 结论

1) 单一稀土和混合稀土的添加均能促进 MgO 陶瓷的烧结, 单一稀土主要通过细化晶粒来增强性能, 而混合稀土则通过促进烧结和结晶性来提高材料的致密度, 从而提高其性能。整体而言, 混合稀土的添加较单一稀土更能增强 MgO 陶瓷的硬度和抗热震性能。

2) 单一稀土  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  和  $\text{CeO}_2$  的添加量  $\omega$  分别为 3% 和 8% 时, MgO 陶瓷试样的性能最好, 硬度值分别达到 50 HRA 和 61 HRA, 抗热震次数分别达到 7 次和 9 次。

3) 混合稀土添加总量  $\omega$  为 3%, 且  $\omega(\text{Nd}_2\text{O}_3) : \omega(\text{CeO}_2)$  为 3:7 时氧化镁陶瓷硬度最高、抗热震次数最好, 分别为 68 HRA 和 19 次。

#### 参考文献:

- [1] 任红霞, 沈强, 郑德修, 等. AC PDP 介质保护膜材料的选择[J]. 真空电子技术, 1997(5):25-31.
- [2] 智顺华, 曹林洪, 王超, 等. 氧化镁陶瓷的烧结工艺研究[J]. 人工晶体报, 2010, 39(2):455-458.
- [3] LI M, ZHOU N, LUO X, et al. Effect of doping  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  on the structure and properties of magnesium matrix ceramic[J]. Materials Chemistry & Physics, 2015, 175:6-12.
- [4] 周宏明, 易丹青, 钟华. 稀土复合氧化物陶瓷热导率理论及其热物性能[J]. 材料导报, 2008(7): 26-30.
- [5] 刘小楠, 罗旭东, 彭子钧, 等. 烧结氧化镁的研究进展[J]. 耐火材料, 2020, 54(4):365-368.
- [6] 狄玉丽, 赵星滔, 郑博, 等. 烧结工艺及  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  对氧化镁陶瓷烧结及抗热震性能的影响[J]. 稀土, 2021, 42(1):61-71.
- [7] 郑博, 赵星滔, 狄玉丽. 稀土  $\text{CeO}_2$  对氧化镁陶瓷烧结性能和抗热震性能的影响[J]. 科技资讯, 2019, 17(26):1-3.
- [8] 薛宗伟, 吴锋, 李志坚, 等. 氧化钇对氧化镁陶瓷烧结和抗热震性能的影响[J]. 耐火材料, 2019, 53(2):96-100.
- [9] 刘晓妍, 李婷, 罗旭东, 等. 工艺对  $\text{La}_2\text{O}_3$  掺杂氧化镁陶瓷性能的影响[J]. 耐火材料, 2022, 56(1):34-37.
- [10] 于杰, 罗旭东, 张国栋, 等.  $\text{La}_2\text{O}_3$  对氧化镁陶瓷烧结性能与抗热震性能的影响[J]. 人工晶体学报, 2016, 45(9):2251-2256.
- [11] MASAKI T. Mechanical properties of toughened  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$  ceramics[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1986, 69(8): 638-640.
- [12] 薛宗伟. 添加剂对氧化镁陶瓷热震稳定性的影响[D]. 鞍山: 辽宁科技大学, 2019.
- [13] 薛宗伟, 吴锋, 李志坚, 等. 复合添加剂对氧化镁陶瓷抗热震性的影响[J]. 人工晶体学报, 2018, 47(9):1933-1937.
- [14] 付鹏, 徐志军, 初瑞清, 等. 稀土氧化物在陶瓷材料中的应用的研究现状及发展前景[J]. 陶瓷, 2008(12): 7-10.
- [15] 许贤, 邹杨, 姜攀, 等.  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$  及其混合物对  $\text{ZrO}_2$  陶瓷材料烧结及抗热震性能的影响[J]. 西昌学院学报(自然科学版), 2021, 35(4):62-65.

(下转第 82 页)