

中國科學院冶金陶瓷研究所專刊

高强度剛玉微晶體的研究

嚴東生 張福康 謝瑞寶 王佩琴

科學出版社

內 容 提 要

本文的主要目的在於發展一種剛玉微晶體，適合於作為切削材料及耐磨工具材料等用途。

內容包括四個部分：(1) 以國產 Al_2O_3 原料和一種純度較高的德國原料為基礎，確定了制備剛玉微晶體的流程，使之具有比較滿意的物理-機械性能。(2) 着重地研究了燒成條件對於剛玉微晶體的性能與微觀組織的影響。(3) 探討了泥漿的顆粒細成對於坯體性能的影響。(4) 研究了國產原料進一步提純，更多地去除了 Na_2O 的含量，對於改善坯體各方面的性能的影響。

目 錄

| | |
|-------------------|----|
| 一、引言 | 1 |
| 二、試樣的製備和性能測定 | 3 |
| 三、燒成條件對剛玉多晶體性能的影響 | 12 |
| 四、顆粒度的影響 | 27 |
| 五、CM 原料進行酸提純的效果 | 30 |
| 六、結論 | 32 |
| 參考文獻 | 33 |

一、引 言

燒結剛玉是本世紀三十年代首先在德國製造出來的，隨後不久在蘇聯、英、美等國也相繼製成^[1-3]。由於純氧化鋁具有頗高的耐火度和良好的高溫化學穩定性，因此，它最初的用途是作為某些特殊用途的耐火材料，例如坩堝、高溫爐部件以及某些試驗室用的高溫器皿等。進一步的試驗指出，燒結剛玉還具有非常優異的電絕緣性能、超乎尋常的硬度和耐磨性、很好的常溫和高溫機械強度等，這樣，它也就被很滿意地用作航空內燃機上的火星塞、無綫電以及某些通訊工具中的絕緣材料、量規、拉絲模以及噴砂機上的噴嘴等等^[2,4,5]；它也曾被試用作高溫結構材料，例如作為燃氣輪機的葉片，以求提高燃氣溫度，達到改進燃氣輪機效率的目的^[6,7]。但是由於它的脆性、不良的熱穩定性以及較差的抗沖擊強度等弱點，使它迄今仍未能真正成為葉片材料。然而，人們用它作為高溫結構材料的興趣還是存在的，為了充分證實這一企圖的可能性，還必須對它的性能有更全面和更深刻的瞭解，最近關於燒結剛玉的高溫強度和疲勞性能的工作，即是一例^[8,9]。

1948年在蘇聯首先廣泛地試探了以非金屬材料作為金屬切削刀具，並肯定了剛玉材料在這方面發展的可能性^[2]。早幾年的時候，在德國也曾有過類似的試探，在燒結氧化鋁中加入1%氧化鉻製成切削刀具^[6]。但是應當指出，Китайгородский 教授和他的同事們在莫斯科門捷列夫化工學院的工作為燒結剛玉作為切削工具奠定了穩固的基礎。首先在1950年，他製出一種具有細微結晶組織的微晶剛玉坯體，並指出這種細微結構賦予燒結剛玉以更高的抗折強度，改善了它的脆性和其他性能，也在一定程度上提高了製品性能的一致性^[10,11]。可是一直到了1952年，英國的 Roberts 教授還認為由於剛玉材料缺乏任何可延展性，造成了性能波動的特點，而這一點則是使它不能滿意地成為金屬切削材料的最大障礙^[12]。

Китайгородский 近幾年來的工作又使得微晶剛玉材料的性能得到不斷的改善^[13]。根據最近關於“微晶剛玉”性能的報導^[2]，它的抗折強度平均為3,500—4,500公斤/厘米²，最大的數值還要高一些，硬度為R_A 92—93，抗壓強度最高達57,000公斤/厘米²，它的脆性也大有改善。

關於燒結剛玉的強度是一個有趣的問題。Ryshkewitch 曾在早幾年得到一個較高的數據^[14]，而被人懷疑^[5]；最近，Ryshkewitch 又重複了他的試驗，肯定了含有約1.5%氣孔的燒結剛玉坯體（體積密度3.90—3.92，氣孔率係據此計算而得）的抗折強度為3,500公斤/厘米²，並根據他所建立的坯體氣孔率和強度的關係^[15]推算得知，當坯體

不含氣孔時的極限強度應為 3,700 公斤/厘米² [16]。顯然，這種推論還是武斷的。我們認為結晶顆粒的尺寸和微觀組織、原料的純度和所含雜質的種類等因素均會在很大程度上影響剛玉坯體的強度，特別像添加劑對燒結剛玉在常溫和高溫下強度的影響（包括結晶本身及晶界的強度）還是一個沒有被深入研究過的問題。因此，雖然 Китайгородский 所得到的結果它遠較 Ryshkewitch 的“極限強度”為高，但在上述條件的基礎上，應當認為進一步改進剛玉材料的強度是可能的。強度這一性能雖並不是決定剛玉材料作為切削工具的唯一因素，但是對於改善它的切削性能則應是有利的。

由於微晶剛玉材料的性能的不斷改善，在蘇聯應用這種刀具來進行鋼料和鑄鐵的精車和半精車獲得了相當大的成功 [13]。

最近在美國也在大力開展這方面的工作，除去前述的若干用途外，據報導在 1956 年初已正式作為切削工具材料在工業中應用 [5, 17, 18]。

上面概括地介紹了近六、七年來國外（特別是蘇聯）在這方面所進行的工作以及在工業中使用剛玉材料作為切削刀具所獲得的成就。顯然，在已發表的各項資料中，除對剛玉材料的性能或其使用情況加以敘述和討論外，對於獲得這種材料的製造過程，以及各項工藝因素，對於燒結剛玉性能的影響等方面則甚少報導。我們鑒於硬質合金和高速鋼在我國的生產還是很少、價格很高、又需要大量貴重的合金元素，而隨着社會主義工業建設的迅速發展，機器製造業對於切削工具材料的需要必然與年俱增，因此利用價格低廉而供應不成問題的氧化鋁原料來發展燒結剛玉材料，以部分地取代硬質合金是具有實際意義的。當然它的使用範圍並不限於作為切削工具。

這項工作從 1954 年開始進行了一些試探。本報告主要包括了 1955 年和 1956 年的部分研究結果。關於作為切削刀具的使用研究則主要由我院機械電機研究所進行，結果另行報導。山東工學院與南京工學院也進行了一些關於切削方面的研究。

今年硬質合金供應的矛盾顯得比較尖銳，因此把已獲得的一些結果先行報告，希望一機部工具科學研究院在今後的推廣工作中協助共同進行。

二、試樣的製備和性能測定

(一)原料:

本工作根據一些初步試探性試驗後，選用了兩種不同來源的原料，它們的編號是 G5M 和 CM-水提純。從化學組成來講，都是純度比較高的。

G5M 係德國製工業氫氧化鋁，比重 2.5，粒度較細，並略帶青白色調。

CM 是國產工業氧化鋁，出廠前就已經過煨燒，比重 3.7—3.8，粒度較粗，略帶淡粉紅色調，並含有極少量顯示磁性的雜質。這種原料的純度較低，含有較多量的 SiO_2 和 Na_2O (見表 2)，其他如 Fe_2O_3 、 CaO 等雜質的含量亦稍多。在燒結過程中，容易生成巨大的柱狀剛玉結晶，使坯體的強度降低、脆性增大、其他物理—機械性能均較差。

Na_2O 是工業 Al_2O_3 在製造過程中所引入的主要雜質，經煨燒後，它最可能以 NaAlO_2 的形態存在於 Al_2O_3 中^[19,20]。那些處於顆粒表面附近的 NaAlO_2 ，按理應可用水浸洗而被抽出。表 1 的試驗結果說明，在 Soxhlet 萃取器中用水連續浸出 15 小時後，平均可以抽出 Na_2O 總含量的 50%，再繼續浸出則效果甚微。在本工作中所採用的第二種原料，即是這種用水浸出過的國產工業 Al_2O_3 ，編號稱為 CM-水提純。

G5M、CM 和 CM-水提純原料的化學組成列在表 2 中。

表 1. CM Al_2O_3 在 Soxhlet 萃取器中用水浸出的結果

| 試驗編號 | 試樣重量 克 | 用水量 毫升 | 浸出時間 小時 | Na_2O 抽出量 克 | CM 含 Na_2O 量 % | Na_2O 抽出 百分數 |
|----------------------|-----------|-----------|------------|--------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------|
| 1 (第一次浸出) (第二次浸出) | 250 | 800 | 15 | 0.486 | 0.38 | 51.2 |
| | | 800 | 12 | 0.0091 | | 0.96 |
| 2 | 250 | 800 | 15 | 0.451 | 0.38 | 47.5 |
| 3 | 250 | 800 | 15 | 0.4905 | 0.38 | 51.7 |
| 4 | 250 | 800 | 15 | 0.455 | 0.38 | 47.9 |

表 2. 各種 Al_2O_3 原料的化學組成

| 編 號 | 化 學 組 成 % | | | | | | | |
|------------|----------------|-------------------------|-----------------------|--------------|--------------|----------------------|----------------|-------------------------|
| | SiO_2 | Fe_2O_3 | Na_2O | CaO | MgO | K_2O | TiO_2 | Al_2O_3 |
| G5M (經過煨燒) | 0.037 | 0.024 | 0.16 | 0.00 | 0.003 | 無 | 無 | 餘量 |
| CM | 0.15 | 0.04 | 0.38 | 0.02 | 0.004 | 痕量 | 無 | 餘量 |
| CM-水提純 | 0.15 | 0.04 | 0.14 | 0.02 | 0.004 | 痕量 | 無 | 餘量 |

(二)原料煨燒及泥漿的製備:

(1) 原料煨燒: 上述兩種原料的出廠處理條件是不相同的。為了使它們具有相似

的性能,便於在試驗過程中進行比較起見,應在相同的條件下預先經過煨燒。另外,初步試驗結果證明, Al_2O_3 的預先煨燒有利於製成含水量低而流動性能較好的泥漿,大大降低試樣的燒成收縮(15—19%, 而用未經預燒過的原料所製成的試樣,其燒成收縮達28%以上)。同時,預先煨燒也會影響試樣燒結後的物理性能,用低溫煨燒的原料製成的樣品,即使在較高溫度下燒結後,它的體積密度仍舊相當低^[21]。

但是過高的煨燒溫度會使 Al_2O_3 顆粒的硬度顯著地提高,因而不利於以後的研磨。煨燒至 $1400^\circ C$ 並在這個溫度下保持3小時是適當的折衷條件,表3列出這兩種原料經預燒後的粒度和真比重, X 射綫分析指出它們完全由 $\alpha-Al_2O_3$ 所組成。

表3. Al_2O_3 原料經預燒後的粒度和真比重

| 編 號 | 粒 度 % | | | | | 真 比 重 |
|-----|-------------|--------------|-------------|-------------|------------|-------|
| | > 150 μ | 150—90 μ | 90—59 μ | 59—40 μ | < 40 μ | |
| G5M | 0.2 | 3.9 | 39.3 | 37.4 | 19.1 | 3.96 |
| CM | 0.4 | 37.1 | 54.9 | 6.6 | 1.0 | 3.95 |

(2) 研磨: Al_2O_3 經細磨後,不論在酸性或鹼性條件下均可製成適於澆注的泥漿^[22]。但是顆粒的分散度對於試樣的燒結、對於燒結過程中的重結晶作用以及燒成試樣的性能等方面均有着相當密切的關聯^[21,23,24]; Duwez 等在以 BeO 為對象進行燒結試驗時指出,重結晶係數(燒結後晶粒尺寸與燒結前的顆粒度之比)和原料的顆粒度成反比關係^[23],當原料的顆粒度大於 10μ 時,則重結晶係數等於1,即在燒結過程中結晶不再長大。而細顆粒則不僅有利於燒結,也有利於重結晶。因此,除去第四節將單獨探討細顆粒對於試樣在燒結後的性能的影響外,在其他各組試驗中,均將研磨及泥漿製備條件保持一致。經過一系列的試探後所確定的研磨條件如下:

取700克煨燒過的 Al_2O_3 原料置於容量1.5公升的鋼質球磨桶內加水濕磨。 Al_2O_3 、水和鋼球的重量比為1:0.85:3,鋼球直徑為1.3—1.8厘米,在每分鐘90轉的轉速下研磨50小時。

(3) 泥漿去鐵及其 pH 與含水量的調節:由於 $\alpha-Al_2O_3$ 的硬度頗大,在研磨過程中,有相當量的鐵質進入到泥漿中(約1.8%)。一般採用鹽酸處理的方法來去鐵,同時鹽酸也可能部分地去除原料中所含的 Na_2O ; 此外,使泥漿最後保持一定的酸度,以便賦與它以適當的澆注性能。當然,在這三重作用中,去鐵還是最主要的。

研磨完畢後,將泥漿從球磨桶中取出,加入純濃鹽酸使其濃度達到 $2.4 N$ (濃鹽酸:水 = 1:4),連續攪拌5小時,靜置過夜,再置於水浴上加熱到 $90-100^\circ C$,並繼續攪拌6小時,然後冷卻過夜。前後共48小時後,將上部的鹽酸吸出,加兩倍於 Al_2O_3 重量的蒸餾水沖洗,隨時攪拌,過24小時後,將上部的酸液吸出,再加等量的蒸餾水,如此反覆

沖洗七次，前四次的間隔是 24 小時，後三次的間隔為 48 小時。一般洗至第五次時， Al_2O_3 上部洗液的 pH 值即升至 2.5 左右，而洗至第三次時即有少量細顆粒呈懸浮狀態，則任其隨洗液一併吸出。在沖洗第六次和第七次時，這種懸浮狀態就更趨顯著，pH 值也繼續升高，這時即加一些 HCl 使沖洗液的 pH 值保持在 2.5 左右，靜置 48 小時後的懸浮部分則仍任其吸去。這種懸浮體大部分是小于 $1\ \mu$ 的細顆粒，由於具有很大的表面積，吸附了較大量的 Na^+ -離子和 Fe^{3+} -離子等雜質；同時這種細顆粒也容易促使在燒結過程中生成大晶，因此在沖洗時去掉一部分是有利的。

泥漿經過去鐵及沖洗後，就可進行 pH 和含水量的調節，以製成含水量較少而流動性能良好的泥漿。pH 值是用國產 pH 計測定的，每次玻璃電極使用後，應立即用蒸餾水清洗，這樣 Al_2O_3 泥漿對它並無損害。泥漿的粒度分佈係用安氏吸管法測定^[25]，泥漿濃度以 0.3—0.4% 為宜，利用 HCl 作為分散劑，使 pH 保持在 3.5 左右。G5M 泥漿一般約含有 $< 1\ \mu$ 的顆粒 15—25%（與最後沖洗時保持的 pH 值有關）， $> 4\ \mu$ 的顆粒則一般均少於 5%。CM-水洗泥漿的細顆粒部分變動較大， $< 1\ \mu$ 部分大致是 25%，而 $> 4\ \mu$ 部分亦在 5% 上下。所以經過這樣處理的泥漿，它的顆粒度極大部分是介於 4 與 $1\ \mu$ 之間。

(三) 試樣的成型：

我們是採用澆注法成型的。但並不意味着這是最好的方法，只是在本工作中並未研究成型方法對於試樣性能的影響。除澆注法外，尚有加入適當塑化劑的乾壓法及熱壓注等方法也可得出滿意的結果^[26]，不過在濕磨及去鐵等步驟中已經把 Al_2O_3 製成泥漿，因此採用澆注法也有其方便之處。

影響泥漿流動性和澆注性能的主要因素是顆粒度分佈、含水量和 pH^[20,22,27]，其他如泥漿的製備過程、陳腐時間以及可溶性雜質的含量等因素也都有一定的影響。A. L. Roberts 和他的同事們曾對這一問題進行了相當深入的研究，指出要得到各方面性能都滿意的泥漿是很困難的^[27]，就他們所製得的泥漿而言（含水量 30%，粒度 $< 8\ \mu$ ），pH 3.7—3.8 是最好的折衷條件。

為了瞭解按照上述流程所製成的泥漿的澆注性能，以求製得性能滿意的試樣，我們曾對 G5M 泥漿進行了一系列的試驗，其主要結果列如表 4。可見用上述方法製成的泥漿，其含水量從 17.5—21% 均可澆注，且在相當廣寬的 pH 範圍內，泥漿性能的變化也不大。含水量較少的泥漿，一般粘稠度較大；但如 pH 適當，仍可適宜於澆注。當泥漿的 pH 值較高時（3.5—4.4），其澆注性能就比較差，澆出來的坯體也比較鬆脆。但當泥漿的 pH 值較低時，它的澆注性能一般都很好，只是酸性太強對石膏模的損蝕太快，亦應避免。我們也觀察到當 pH 值大於 5 時，泥漿就發生嚴重的觸變現象，呈糊狀，完全不能澆注。

在所試驗的含水量和 pH 值範圍內，澆注時間的差別很少，而且也相當短；坯體的密度也不隨 pH 值或含水量的變化而有什麼顯著的波動。可能因為泥漿中所含的細粒部分 ($< 1 \mu$) 比較少，大部分是在 $4-1 \mu$ 之間，堆集不十分緊密，水分容易在坯體內擴散，而被石膏模所吸收。應當說明，這些石膏模是在相同條件下製備的，並在 46°C 下烘乾。

這批泥漿的粒度分佈沒有測定；我們曾經將另一批泥漿在沖洗時的最後 pH 值保持得較高 (約 4.0)，絕大部分的細顆粒被分出，就很難調節成具有適當澆注性能的泥漿，雖將含水量增加到 23.5%，但在上述 pH 範圍內泥漿的流動性仍很差，成形的坯體很脆，密度很低 (約 2.1 左右)，顯然顆粒的堆集程度是更差了。不難推斷 $< 1 \mu$ 的細顆粒在很大程度上影響着泥漿的澆注性能。

根據上述的試驗結果，我們認為對於這樣製備的泥漿，含水量和 pH 值分別調節在 17—21% (或再高一些) 及 2.0—2.5 之間是適當的。當泥漿的顆粒度或原料的純度有較大的變動時，則泥漿條件可能需要相應的改變。

為了獲得組織均勻的坯體，去除泥漿內所包含的小氣泡是重要的，可以用真空處理的方法來取得一部分的成效，但是由於泥漿很粘稠，所以效果並不滿意。我們將調節好 pH 和含水量並經調和均勻的泥漿通過細篩 (200 孔篩)，可以達到破除細氣泡的目的。此時不需要再經過什麼陳腐手續，就可用以澆注成形。如果再經擱置，泥漿又產生了沉

表 4. pH 值及含水量對 G5M 泥漿澆注性能的影響

| 試驗 編號 | 泥 漿 | | 澆 注 時 間 (註 1) 分 | 素燒後密度 1000°C (註 2) 克/厘米 ³ | 泥 漿 性 能 |
|----------|------|------------|-----------------------|--|-----------------------|
| | pH 值 | 含 水 量 % | | | |
| 第一組 | | | | | |
| 1 | 4.2 | 21.08 | 3—4 | 2.24 | 泥漿頗粘稠，素坯很鬆脆 |
| 2 | 3.5 | 21.08 | 3—3½ | 2.27 | 泥漿粘稠度較低，素坯較堅硬 |
| 3 | 3.0 | 21.08 | 3—3½ | 2.27 | 泥漿粘稠度較 pH 3.5 稍低，素坯堅硬 |
| 4 | 2.5 | — | 3—4 | 2.28 | 泥漿粘稠度較 pH 3.5 稍低，素坯堅硬 |
| 5 | 2.0 | 20.96 | 2½—3½ | 2.27 | 泥漿粘稠度較 pH 3.5 稍低，素坯堅硬 |
| 6 | 1.5 | 21.24 | 2½—3½ | 2.27 | 泥漿粘稠度較 pH 3.5 稍低，素坯堅硬 |
| 第二組 | | | | | |
| 1 | 4.5 | 17.6 | 2—4 | — | 泥漿粘稠，尚能澆注 |
| 2 | 3.6 | 17.6 | 2½—4 | 2.28 | 泥漿粘稠，較 pH 4.5 略稀 |
| 3 | 2.9 | 17.6 | 2—3½ | 2.265 | 泥漿較 pH 3.6 略稀 |
| 4 | 2.5 | 17.5 | 2—3 | 2.26 | 泥漿較 pH 2.9 略稀 |
| 5 | 2.0 | 17.5 | 1½—2 | 2.26 | 泥漿流動性頗好 |
| 6 | 1.5 | 17.5 | 1½—2½ | 2.26 | 泥漿流動性頗好 |

(註 1) 自泥漿倒入石膏模開始計算時間，泥漿倒入量約高出模口 2—3 毫米，到這層泥漿全部硬化時為止的時間，稱為澆注時間。

(註 2) 試樣乾燥後強度頗低，幾乎沒有乾燥收縮；經 1000°C 素燒後，強度稍高，可經得住一些性能測定試驗。素燒時體積變化極微，因此素燒後密度應與原坯體密度極近似。

積現象，反而需要再度攪拌、調節和過篩等手續了，這對於粘稠的 Al_2O_3 泥漿來說，是應當避免的。

由於成型時的收縮很小（幾乎不能覺察），因此澆注較大的試樣時應當用能分開的模子。

（四）試樣的乾燥和預燒：

試樣在燒成時的開裂，有時是在乾燥過程中即已開始；因此特別對於大件製品，乾燥也是一個應注意的環節。小件製品，例如切削用刀片，則問題不大。澆成後，先置於空氣中乾燥一、二天，再置於控制在 $45—50^{\circ}C$ 的烘箱內烘 12 小時；這時，絕大部分的水分（達 99.5%）都已排除，最後乾燥可將烘箱溫度提高到 $100—105^{\circ}C$ 下進行。

另外，值得一提的是試樣在乾燥時的放置位置問題。水分在蒸發時，一些水溶性雜質即隨着水分的擴散被帶到試樣的表面，而特別集中在向上放的那個面上，促使這個面在燒成時生成大晶。因此在乾燥刀片樣品時，應注意把刀片的正面朝下放置，避免促使在這面和刀刃部位生成大晶，以致降低刀片的硬度、耐磨性，增加其脆性，影響其切削性能。

乾燥好的試樣需先經過一次預燒，使它具有一定的強度；此時就可將試樣的外形進行初步修磨，以減少在燒成後正式修磨時的困難。預燒是在馬弗爐內進行的，每小時昇溫 $100—150^{\circ}C$ ，到達 $900^{\circ}C$ 後再維持 2 小時，然後令其在爐內冷卻。如果把預燒溫度再提高 $100—300^{\circ}C$ ，應當也是可以的。

預燒後修磨的另一個目的是去除可溶性雜質集中的表皮，從而減少在燒結時表皮上出現大晶層的可能性。

（五）燒成：

燒成的目的是使 Al_2O_3 坯體充分燒結，獲得最理想的剛玉結晶組織，因而使它具有最滿意的物理—機械性能，所以這是製成剛玉微晶體最關鍵的一個過程。在下一節中將專門討論燒成制度對剛玉坯體性能的影響。

燒成是在煤氣爐內進行的（圖 1）。煤氣爐共裝有四個燃燒嘴，壓縮空氣經過預熱後和煤氣一同噴入，空氣預熱後的溫度約為 $350^{\circ}C$ 。燃燒後大部分的廢氣經爐子下部的排氣管排出，這樣可使爐內的常溫帶較長，達 $10—15$ 厘米。這種煤氣爐的最高溫度可以達到 $1,810^{\circ}C$ 或更高一些，必要時可添加一些氧氣。調節空氣和煤氣的流量可以相當滿意地控制爐子的升溫速度。一般的升溫速度是：起火到 $1,000^{\circ}C—2$ 小時， $1,000$ 到 $1,300^{\circ}C—2$ 小時， $1,300$ 到 $1,400^{\circ}C—1$ 小時， $1,400$ 到 $1,600^{\circ}C—2\frac{1}{2}$ 小時， $1,600^{\circ}C$ 到止火溫度—每分鐘 $1^{\circ}C$ ，然後保溫 $3—4$ 分鐘即停火。全部燒成時間約需 $9—10$ 小時。

試樣是放在 Al_2O_3 製成的匣鉢內燒成的，試樣周圍以 Al_2O_3 粉充填。溫度以光學

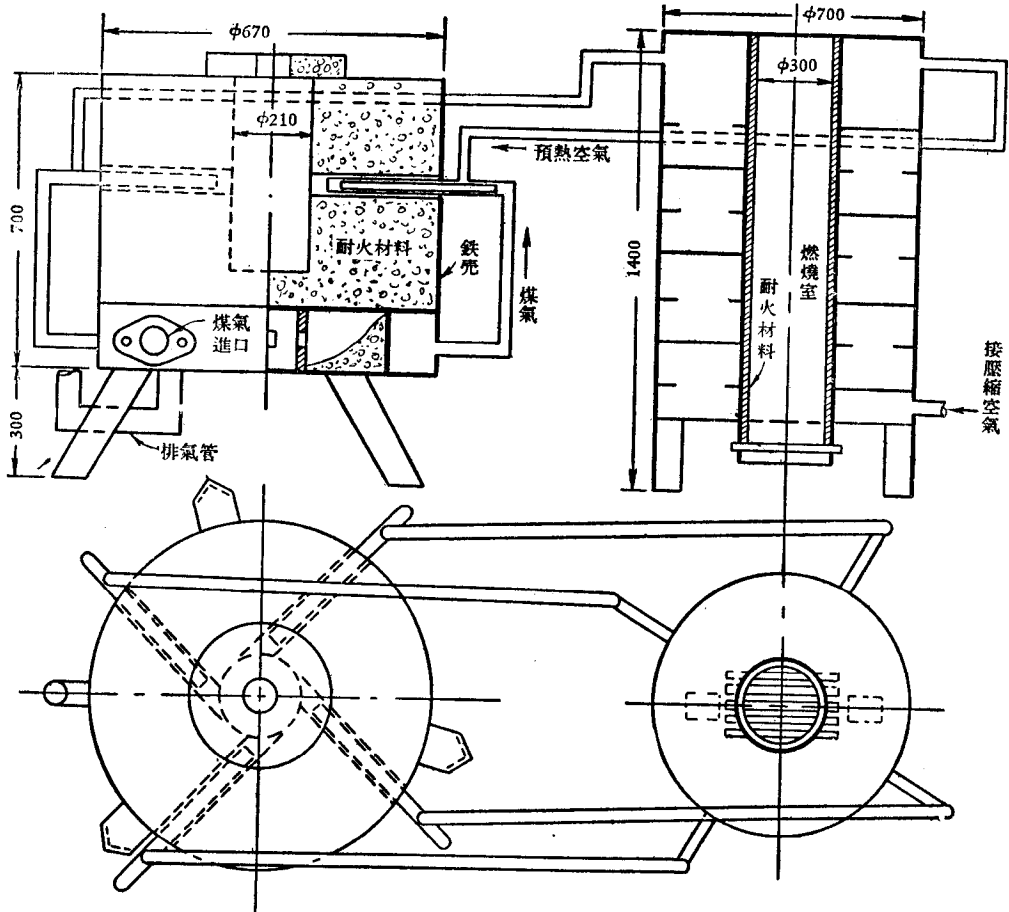


圖1. 四噴管迴旋焰式高溫煤氣爐與空氣預熱器

高溫計(蘇聯製 Опир-09 型)和測溫錐來測定。光學高溫計在 $1,400^{\circ}\text{C}$ 以下曾以經過校正的鉑-鉑銻熱電偶相校對, $1,500^{\circ}\text{C}$ 以上曾與蘇聯 ПК 測溫錐相比較; 在 $1,650^{\circ}\text{C}$ 以上, 兩者的溫度相差一般在 10°C 以內, 在各別情況下可達 20°C 。

(六)修磨:

不論作性能測定用的試樣或切削用的刀片, 在燒成後均需經過最後的修磨。燒成後的剛玉坯體非常堅硬, 所以修磨是一個很困難的步驟。又正如前面所已經述及的, 剛玉或其他任何堅硬而缺乏延展性的材料的性能的波動是它們共有的特性^[12, 28]; 因此, 為了使同一條件下製備的試樣具有比較一致的性能, 我們對樣品製備的各個步驟均給予特殊的注意; 對於進行機械強度(抗折與抗壓強度)和硬度測定的試樣, 除需將表面磨得平滑以外, 還要求上下兩面保持嚴格平行, 規定厚度的公差在 0.01 毫米以內。這樣就更增加了修磨的重要性。

達到上述要求是不容易的, 而且很費時間。根據許多試探和吸取了別人的經驗, 我

們最後的辦法是把數十塊試樣用特製的膠粘結在一塊平板上(玻璃板或鋼板均可)，它本身的厚度差小於 0.01 毫米，然後一起在研磨機上用 80—120 號綠色金剛砂進行修磨。一面磨好後再磨另一面。這樣，不但可以比較快，而且容易達到要求的精確度。

(七)性能測定：

在本工作中對燒結剛玉坯體進行了三方面的試驗：(i)試樣燒結程度試驗，以試樣的燒成綫收縮、吸水率 and 體積密度代表之；(ii)物理-機械性能試驗，包括抗折強度、抗壓強度以及硬度等項目；(iii)試樣的結晶尺寸與微觀組織；主要用薄片法在顯微鏡下進行觀察；同時輔助以光片法，利用反光顯微鏡進行觀察；部分光片經 KHF_2 腐蝕後，製成複型(用 Formvar)，利用電子顯微鏡觀察其細微結構與微觀組織。

為了進行這些試驗項目，主要採用了兩種形狀的試樣。一種是直徑 12.5 毫米、高 17 毫米的圓柱體，用它測定燒成綫收縮(根據燒成前後圓柱體直徑的變化計算而得)和抗壓強度，有時也用它來製成光片。第二種是 $10 \times 10 \times 45$ 毫米的長條，用它來進行抗折強度試驗；折斷後，再可用來測定硬度、體積密度和吸水率、以及作成薄片等。

此外，大部分試樣還製成了刀片，進行比較切削試驗；即在相同的切削條件下比較它們的磨損量。這項工作是由我院機電研究所代做的。

現將性能測定中的要點簡括地加以說明。

(1) 抗折強度和抗壓強度——和硬質合金相比較，燒結剛玉的抗折強度較低，這是二者主要差別之一；同時對於切削用途來說，抗折強度也是一項重要的判斷指標^[2]。因此如何改善測定方法使數據可靠、波動較小是應當注意的一個問題。

我們用三點負荷方法在一個 4 噸的材料試驗機上進行抗折強度測定，讀數到 1 公斤，破壞負荷一般為 200 至 400 公斤不等。對於這種脆性材料，除去嚴格地控制了試樣的尺寸差別外，又注意到加壓速度對於結果的影響。表 5 的結果示出當加壓速度增加

表 5. 加壓速度對抗折強度的影響

| 加壓速度 公斤/分 | 試樣總數 個 | 平均抗折強度 公斤/厘米 ² | 備註 |
|--------------|-----------|------------------------------|--------------------|
| 60 | 19 | 2050 ± 204 | 有 4 根試樣結果特低未計入平均值內 |
| 180 | 20 | 2160 ± 303 | 有 3 根試樣結果特低未計入平均值內 |
| 300 | 20 | 2350 ± 290 | 有 4 根試樣結果特低未計入平均值內 |

時，則平均強度數據有所提高，但是數據的波動範圍也有所增加。當加壓速度為 60 公斤/分時，數據的平均波動範圍約為 ± 10%，提高加壓速度到 180—300 公斤/分，也使數據的平均波動範圍增加到 ± 12—14%。為了得到比較一致的數據，並使試驗時間不致太長起見，在今後試驗中一律採用了 120 公斤/分的加壓速度。

我們也曾試驗了試樣的截面面積對於抗折強度的影響。本工作所用的長條試樣經

燒成、修磨後的尺寸大約為 $8 \times 8 \times 35$ 毫米，這些試樣都是在直的石膏模型內澆成的。為了對比，曾做了一些橫截面較小的試樣，修磨後的斷面積約為 4.6×4.6 毫米，這些樣品是在橫模型內澆成的。經過數次在完全相同條件下的試驗，證明小試樣具有較高的強度。其他如硬度、吸水率等性能也常有少許差別。表 6 列出部分的試驗結果。可能

表 6. 試樣橫截面尺寸對於抗折強度的影響

| 試樣編號 | 橫截面尺寸 毫米(大約數) | 試樣數目 個 | 平均抗折強度 公斤/厘米 ² | 備註 |
|--------|------------------|-----------|------------------------------|--------------|
| G5M-混合 | 7.7×7.7 | 9 | 2260±130 | |
| | 4.6×4.6 | 9 | 3300±210 | |
| G5M-3 | 8.0×8.0 | 2 | 1840±200 | 1 根數據過低未平均在內 |
| | 4.8×4.8 | 9 | 2720±240 | |
| G5M-6 | 8.0×8.0 | 2 | 1640±210 | |
| | 4.8×4.8 | 8 | 3060±230 | |

由於在澆注成型時，水分從試樣內部向四面擴散，就試樣的橫截面來說，組織是不十分均勻的，內心比表層的組織鬆。而對於尺寸較大的試樣，則這種不均勻程度就更加顯著一些(在實際斷面上可以觀察到)，因此造成大試樣強度低的事實。第二個可能的原因是大試樣在燒成時的尺寸變化較大，因此在表皮上造成缺陷(如微裂紋等)的機會較多；這種缺陷很細微，雖然不容易觀察到，但是已經影響了強度。Ryshkewitch 在進行抗張強度試驗時，曾觀察到同樣的現象^[20]，當他把試樣的直徑從 4 毫米減至 2 毫米時，抗張強度有顯著的增加。

當然，直着或橫着澆注成型對於強度也會有一定的影響，因為 Al_2O_3 顆粒在石膏模內可能有定向排列的趨勢，而在燒成與重結晶過程中則使這種趨勢更加顯明。Williams 在進行高溫疲勞試驗時(他的試樣的結晶頗大一約 50μ)，就曾實際觀察到這種取向排列的現象^[9]。雖然我們的試樣一般晶粒尺寸甚小，沒有觀察到明顯的取向排列，但是如果橫澆試樣的強度較高的話則是可能的(這時多數晶體的解理面可能垂直於加壓的方向，晶體的 C 軸平行於應力)，我們的另外一組試驗結果證實了這一點(見表 7)。

表 7. 試樣成型時的位置對於抗折強度的影響

| 試樣澆注方法及截面尺寸(毫米) | 試樣數目 個 | 平均抗折強度 公斤/厘米 ² | 備註 |
|-----------------|-----------|------------------------------|----------------|
| 橫澆, 7.2×7.2 | 7 | 2770±160 | 1 根數據過低, 未平均在內 |
| 直澆, 7.2×7.2 | 7 | 1740±170 | 1 根數據過低, 未平均在內 |

此外，由於泥漿很粘稠，當長條試樣直澆時可能產生缺陷或分層的機會較多，因此也影響了它的強度，同時數據的波動也應當較大，雖然這一點表現得並不很顯著。

本文內所用的抗折強度試樣都是橫截面 8×8 毫米直澆的大樣品(個別用小試樣

時另外註明)，因此，所得的數據比可能得到的要低一些，但是作為對比來看還是適用的。

在進行抗壓強度試驗時，我們也注意到了兩個問題，一個是加壓速度，第二是墊板材料。對於直徑 10 毫米、高 12 毫米的試樣，當加壓速度為 12 噸/分或 18 噸/分時，所得抗壓強度數據的差別不大。使用一組製備條件完全相同的試樣，曾分別得到 37.4 ± 3.30 噸/厘米² (17 個樣品) 和 37.7 ± 2.10 噸/厘米² (10 個樣品)。在以後的試驗中均採用了 12 噸/分的加壓速度。

由於燒結剛玉具有超乎尋常的抗壓強度，它的硬度也很大，為了得到可靠和比較一致的數據，選擇適當的墊板材料是重要的。最初試用淬硬的高碳鋼，發現試樣常常在未破裂以前就已經深陷入墊板之內；後來改用淬硬的高速鋼，就沒有發生顯著壓痕的現象，因而得到的數據也要比前一種情況來得高，而且波動幅度也比較小。

(2) 硬度——利用洛氏硬度試驗機的 R_A 標尺來進行測定。這種方法對於陶瓷等非金屬材料來說，由於它本身的脆性頗大，印痕易於崩裂，故測得的數據一般不易準確。但正如 Китайгородский 所指出，微晶剛玉的脆性介於金屬和陶瓷之間，而更接近於金屬，因此這種方法尚能適用^[2]。我們的經驗是如果坯體由細微結晶所組成，從一組試樣上可以得到頗為均勻一致的數據；但是如果坯體上出現了大晶，那末數據就會有頗大的波動。顯然，這時就不太準確了。

(3) 吸水率和體積密度——吸水率和體積密度在很大程度上影響着剛玉材料的機械性能和切削性能。一般充分燒結的剛玉材料的吸水率已經很低，不易測準，需要擬定可靠的測定方法。我們所採用的方法是取已經折斷的長條試樣 5 個，在烘箱中加熱到約 140°C，保持半小時，然後急速地投擲於煮沸的蒸餾水中，繼續煮沸 4 小時，再令其靜置過夜。次日用標準的排水法測定其吸水率和體積密度。

(4) 結晶組織與晶粒尺寸——由於剛玉坯體的硬度很高，晶粒尺寸又很小，製造滿意的薄片是不容易的。我們的程序是先在磨光機上用 220 號、400 號金剛砂在鐵盤上磨光(有時再用 600 號砂)，然後在玻璃板上用 303 號 Al_2O_3 粉拋光；粘在玻璃底片上後，仍用同樣程序研磨，直至在正交偏光下黃的干涉色消失為止，這時薄片的厚度約為 0.015—0.02 毫米。為了使晶粒尺寸的測定具有充分的代表性，必須儘可能地將整個斷面全部保留下來，而不要讓表層部分被磨掉。

磨製光片的程序大致相同，最後再用 800 號金剛砂拋光，由於沒有獲得硬度更高而更細的磨料，例如極細的炭化硼粉末或金剛石粉 ($< 6 \mu$ 或 $< 4 \mu$)，所以製出光片的質量不高，在反光顯微鏡下觀察的效果並不十分滿意。

三、燒成條件對剛玉多晶體性能的影響

取 G5M 和 CM-水提純原料，按照前節關於試樣製備的步驟加以煨燒、研磨、去鐵、沖洗以製成澆注用的泥漿。在沖洗過程中，除去按照既定程序把最後幾次沖洗液的 pH 值維持在 2.5 以外；對於另一種 G5M 泥漿，又曾將最後 2—3 次沖洗液的 pH 值提高到 4.0 左右，以考察更多一些細顆粒從泥漿中去除後的影響。在成型時則仍將泥漿的 pH 值調節到 2.5 左右，以利於澆注。這樣，就得到三種編號的泥漿，各製成足夠數量的試樣，進行燒成條件試驗。這三種泥漿的顆粒度，按照安氏吸管法測定的結果列如表 8。

表 8. 燒成條件試驗用泥漿的顆粒度

| 泥 漿 編 號 | 粒 度 分 佈 (Stokes' 直 徑) % | | | | |
|--------------|-------------------------|------------|-----------|-----------|-----------|
| | > 10 μ | 10—4 μ | 4—2 μ | 2—1 μ | < 1 μ |
| G5M(2.5) | 1.6 | 3.9 | 15.1 | 62.6 | 16.8 |
| G5M(4.0) | 1.7 | 5.7 | 14.0 | 72.4 | 6.2 |
| CM-水提純(2.5) | 1.8 | 3.7 | 16.4 | 53.2 | 24.9 |
| G5M(2.5)懸浮部分 | — | — | — | 5.8 | 94.2 |
| G5M(4.0)懸浮部分 | — | — | 3.2 | 31.0 | 65.8 |

可見當沖洗液的 pH 值為 2.5 時，漂浮出去的部分幾乎完全是 < 1 μ 的細顆粒；當沖洗液的 pH 值提高到 4.0 時，則有一部分 2—1 μ 的顆粒也被漂出。以後的試驗結果說明，這部分顆粒的漂除以及 < 1 μ 細顆粒去除得過清是不必要的，而且是不利的。

表 9 又示出這幾種泥漿的化學組成。

表 9 燒成條件試驗用泥漿的化學組成

| 泥 漿 編 號 | 化 學 組 成 % | | | | |
|-------------------|------------------|--------------------------------|-------------------|------|-------|
| | SiO ₂ | Fe ₂ O ₃ | Na ₂ O | CaO | MgO |
| G5M(2.5) | 0.013 | 0.03 | 0.04 | 0.00 | 0.002 |
| G5M(4.0)(註 1) | — | 0.01 | 0.05 | — | — |
| CM-水提純(2.5) | 0.157 | 0.07 | 0.09 | 0.00 | 0.004 |
| G5M(2.5)懸浮部分(註 1) | 0.08 | 0.13 | 0.11 | — | — |
| G5M(4.0)懸浮部分(註 1) | 0.10 | 0.08 | 0.12 | — | — |

(註 1) 這三個樣品分析數據的準確度較差。

燒成條件試驗主要包括這樣幾個內容：(1)變更燒成溫度，即完全按照第二節第(5)小節所規定的燒成制度，分別在 1,650、1,690、1,710、1,730、1,750 和 1,770°C 等六個

不同溫度下止火。(2)變更升溫速度,即在 $1,600^{\circ}\text{C}$ 以上分別以 $0.5^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 、 $1^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 和 $2^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 的速度升溫,直至燒成。到達燒成溫度後,仍照舊保溫3—4分鐘,即止火。(3)變更保溫時間,即按既定燒成制度到達止火溫度後,再分別保溫15或30分鐘後止火。

表10—17列出試樣在不同燒成制度下燒成後的各項物理—機械性能。一系列的G5M(2.5)試樣和CM-水提純試樣的薄片顯微照像分別列如圖2、圖3。圖4示出一部分反光顯微鏡照像。一些G5M(2.5)試樣的電子顯微鏡照像則列如圖5。

表10. G5M(2.5)試樣在不同溫度下燒成後的物理性能

| 編號 | 燒成溫度 $^{\circ}\text{C}$ | 升溫速度 | 體積密度 克/厘米 ³ | 吸水率 % | 綫收縮率 % | 晶粒尺寸 μ | 斷面觀察 | 硬度 R_A |
|----|----------------------------|------------------------------|---------------------------|-----------|-----------|---------------------------------------|--------------------------|-------------|
| 1 | 1650 | $1^{\circ}\text{C}/\text{分}$ | 3.50 | 2.62 | 12.47 | 1.5 | 斷面尚細,無光澤,稜角不透明,試樣拉舌 | 84 |
| 2 | 1690 | $1^{\circ}\text{C}/\text{分}$ | 3.66 | 1.68 | 13.28 | 2 | 斷面尚細,無光澤,稜角不透明,試樣拉舌 | 88 |
| 3 | 1710 | $1^{\circ}\text{C}/\text{分}$ | 3.79 | 0.19 | 14.33 | 2 | 斷面尚細,無光澤,稜角不透明,試樣已不拉舌 | 91 |
| 4 | 1730 | $1^{\circ}\text{C}/\text{分}$ | 3.82 | 0.04—0.08 | 14.40 | 5 | 斷面尚細,已開始有光澤出現,稜角稍呈透明 | 91 |
| 5 | 1750 | $1^{\circ}\text{C}/\text{分}$ | 3.87 | 0.01—0.02 | 14.80 | 9 | 斷面尚細,具有較為明顯的光澤,無大晶,稜角透明 | 92 |
| 6 | 1770 | $1^{\circ}\text{C}/\text{分}$ | 3.88 | 0.01—0.04 | 15.34 | 37 (皮上微晶層 6μ ,皮上大晶層 132μ) | 斷面極粗,全部成大晶,色白,在光亮處照之呈玉器狀 | 大小參差極大無法平均 |

備註: (1) 在歷次燒成中試樣極少發生開裂現象。
 (2) 素坯密度: 2.38 克/厘米³, 素坯吸水率: 16.6%。
 (3) 泥漿含水量: 17.4%。

表11. G5M(4.0)試樣在不同溫度下燒成後的物理性能

| 編號 | 燒成溫度 $^{\circ}\text{C}$ | 升溫速度 | 體積密度 克/厘米 ³ | 吸水率 % | 綫收縮率 % | 晶粒尺寸 μ | 斷面觀察 | 硬度 R_A |
|----|----------------------------|------------------------------|---------------------------|----------|-----------|---------------|--------------------------|-------------|
| 1 | 1650 | $1^{\circ}\text{C}/\text{分}$ | 3.44 | 2.53 | 11.35 | 2 | 斷面尚細,無光澤,稜角不透明,試樣拉舌 | 84 |
| 2 | 1690 | $1^{\circ}\text{C}/\text{分}$ | 3.62 | 1.88 | 13.44 | 3 | 基本上同上,唯試樣已不太拉舌 | 88 |
| 3 | 1710 | $1^{\circ}\text{C}/\text{分}$ | 3.79 | 0.20 | 14.01 | 4 | 斷面尚細,無光澤,稜角不透明,試樣已不拉舌 | 90 |
| 4 | 1730 | $1^{\circ}\text{C}/\text{分}$ | 3.80 | 0.07 | 14.70 | 5 | 斷面尚細,已開始有光澤出現,稜角不透明 | 91 |
| 5 | 1750 | $1^{\circ}\text{C}/\text{分}$ | 3.86 | 0.01 | 14.90 | 7 | 斷面情況基本上同4號相近,唯稜角已透明 | 92 |
| 6 | 1770 | $1^{\circ}\text{C}/\text{分}$ | 3.88 | 0.03 | 14.77 | 28 | 斷面極粗,全部成大晶,色白,在光亮處照之呈玉器狀 | 大小參差極大無法平均 |

備註: (1) 在歷次燒成中平均有20%左右試樣發生開裂。
 (2) 素坯密度: 2.26 克/厘米³。
 (3) 泥漿含水量: 16.8%。

表 12. CM-水提純(2.5)試樣在不同溫度下燒成後的物理性能

| 編號 | 燒成溫度 °C | 升溫 速度 | 體積密度 克/厘米 ³ | 吸水率 % | 線收縮率 % | 晶粒尺寸 μ | 斷面觀察 | 硬度 R _A |
|----|------------|----------|---------------------------|----------|-----------|----------------------------------|--|----------------------|
| 1 | 1650 | 1°C/分 | 3.37—3.49 | 2.92 | 13.60 | 1.5 | 斷面尚細,無光澤,試樣拉舌,稜角不透明 | 85 |
| 2 | 1690 | 1°C/分 | 3.58 | 1.93 | 15.30 | 2 | 斷面尚細,無光澤,試樣拉舌,稜角不透明 | 87 |
| 3 | 1710 | 1°C/分 | 3.62 | 1.90 | 15.30 | 2—7 | 斷面尚細,無光澤,試樣拉舌,稜角不透明 | 89 |
| 4 | 1730 | 1°C/分 | 3.67—3.77 | 1.69 | 16.70 | 4 | 斷面很細,已有柔和的光澤,稜角不透明 | 90 |
| 5 | 1750 | 1°C/分 | 3.82 | 0.04 | 18.40 | 5—50 | 斷面不太一致,有的試樣很細,並具有較為明顯的柔和光澤,但有的則在微晶中夾雜着稀稀落落的大晶,稜角透明 | 91 |
| 6 | 1770 | 1°C/分 | 3.88 | 0.04 | 19.28 | 皮上及中心 微晶區13μ, 皮內大晶區 77μ | 斷面極粗,全部成大晶,色白而略帶淡紅,在光亮處照之呈玉器狀 | 77—86 |

- 備註: (1) 在歷次燒成中約有 50% 試樣發生開裂。
 (2) 素坯密度: 1.93 克/厘米³, 素坯吸水率: 26.5%。
 (3) 泥漿含水量: 23.1%。

表 13. G5M (2.5) 試樣在不同溫度下燒成後的機械強度

| 編號 | 燒成溫度 °C | 升溫 速度 | 抗折試驗 | | | 抗壓試驗 | | |
|----|------------|----------|------------------------------|----------|--|-----------------------------|----------|---|
| | | | 平均抗折強度 公斤/厘米 ² | 試樣 總數 | 未計在平均值內 的試樣數 | 平均抗壓強度 噸/厘米 ² | 試樣 總數 | 未計在平均值內 的試樣數 |
| 1 | 1650 | 1°C/分 | 2110±175 | 15 | 1 | 21.2±2.3 | 13 | 3 (其中 1 個達 27.7 噸/厘米 ²) |
| 2 | 1690 | 1°C/分 | 2290±190 | 12 | 3 (其中 1 根達 2960 公斤/厘米 ²) | 23.4±2.45 | 13 | 2 (其中 1 個達 33.1 噸/厘米 ²) |
| 3 | 1710 | 1°C/分 | 2850±240 | 14 | 1 | 31.2±3.1 | 9 | 2 |
| 4 | 1730 | 1°C/分 | 2450±260 | 14 | 3 | 36.4±5.3 | 11 | 2 |
| 5 | 1750 | 1°C/分 | 2220±210 | 16 | 4 (其中 1 根達 3330 公斤/厘米 ²) | 35.5±3.5 | 14 | 2 |
| 6 | 1770 | 1°C/分 | 1465±50 | 4 | 0 | 14.3±2.6 | 8 | 1 (強度為 21.25 噸/ 厘米 ²) |

(一) 燒成條件對剛玉多晶體的微觀組織的影響:

根據燒成後試樣的顯微鏡和電子顯微鏡觀察(圖 2, 3, 4, 5), 以及在表 10, 11, 12 及 16 內所分別列出的平均晶粒尺寸, 我們可以把在各種不同燒成條件下製成的剛玉多晶體的微觀組織大體上歸納為三種類型。

第一類微觀組織的特點是晶粒非常小而且很均勻(如圖 2 照相 1), 它們的斷面細緻平整, 但毫無光澤, 且有強烈的吸水能力。不論 G5M 試樣或 CM-水提純試樣, 在 1,650°C 或 1,690°C 下燒成者均屬於這一類。從坯體的體積密度和吸水率可以看出, 它們還都沒有充分燒結, 含有許多和外界相通的氣孔。