

# La, Y 掺杂对非晶晶化法制备 $\text{ZrO}_2$ -mullite 纳米复相陶瓷的影响

谭小平<sup>1</sup>, 秦利平<sup>1,2</sup>, 梁叔全<sup>1</sup>

(1. 中南大学 材料科学与工程学院, 有色金属材料科学与工程教育部重点实验室, 长沙 410083; 2. 广西科技大学 科技处, 柳州 545006)

**摘 要:** 借助 DSC、XRD、SEM 和 TEM 等技术探讨了  $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$  掺杂对非晶晶化法制备  $\text{ZrO}_2$ -mullite 纳米复相陶瓷的影响。结果表明, 当  $\text{Y}_2\text{O}_3$  和  $\text{La}_2\text{O}_3$  的掺杂量分别小于 4wt% 和 1.8wt% 时, 能有效降低 Si-Al-Zr-O 系非晶的熔制温度, 抑制冷却过程中的失透现象, 有利于非晶形成且不影响主晶相的析出。单一  $\text{Y}_2\text{O}_3$  掺杂时, Y 主要固溶于氧化锆中, 稳定 t- $\text{ZrO}_2$ , 且抑制堇青石析出, 对晶粒大小影响不大; 而  $\text{Y}_2\text{O}_3$  和  $\text{La}_2\text{O}_3$  混合掺杂时, Y 和 La 主要存在于玻璃相中, 强化晶界, 且 La 能明显促进  $\text{ZrO}_2$ 、mullite 晶粒长大。 $\text{Y}_2\text{O}_3$  和  $\text{La}_2\text{O}_3$  的合适添加量分别为 1.0wt%~2.0wt% 和 0.6wt%~1.2wt%。

**关 键 词:** 掺杂; 非晶晶化; 结构变化

中图分类号: TQ171 文献标识码: A

## Effect of La, Y Additions on $\text{ZrO}_2$ -mullite Nano-composite Ceramics by *In-situ* Controlled Crystallizing from Si-Al-Zr-O Amorphous Bulk

TAN Xiao-Ping<sup>1</sup>, QI Li-Ping<sup>1,2</sup>, LIANG Shu-Quan<sup>1</sup>

(1. Key Laboratory for Nonferrous Metal Materials of the Ministry of Education, School of Materials Science and Engineer, Central South University, Changsha 410083, China; 2. Science and Technology Department, Guangxi University of Science and Technology, Liuzhou 545006, China)

**Abstract:** Effects of  $\text{Y}_2\text{O}_3$  and  $\text{La}_2\text{O}_3$  doping on  $\text{ZrO}_2$ -mullite nano-composite ceramics, prepared by *in-situ* controlled crystallizing from the Si-Al-Zr-O amorphous bulk, were revealed by means of DSC, XRD, SEM and TEM technologies. The results indicate that the addition of  $\text{Y}_2\text{O}_3$  and  $\text{La}_2\text{O}_3$  ( $\text{Y}_2\text{O}_3 < 1.8\text{wt}\%$  and  $\text{La}_2\text{O}_3 < 4\text{wt}\%$ ) can effectively reduce the melting temperatures of Si-Al-Zr-O based amorphous, limit the devitrification phenomenon and is beneficial for the formation of amorphous during cooling process, without changing the main crystalline phase precipitation. For  $\text{Y}_2\text{O}_3$  single doping, Y is mainly dissolved in the zirconium oxide, stabilizes t- $\text{ZrO}_2$ , and inhibits precipitation of the cordierite, and exerts little effect on the grain size. For both  $\text{Y}_2\text{O}_3$  and  $\text{La}_2\text{O}_3$  mixed doping, Y and La mainly locate in the glass phase, strengthen the grain boundary, of which La promotes the grain growth of  $\text{ZrO}_2$  and mullite. The appropriate doping amount of  $\text{Y}_2\text{O}_3$  and  $\text{La}_2\text{O}_3$  should be in the range of 1.0wt%–2.0wt% and 0.6wt%–1.2wt%, respectively.

**Key words:** doping; amorphous; microstructure changes

收稿日期: 2015-03-23; 收到修改稿日期: 2015-05-28

基金项目: 国家自然科学基金创新群体项目(50721003); 湖南有色金属研究基金(YSZN2013CL07)

National High Technology Research and Development Program of China, Creative Research Group Project (50721003); Hunan Nonferrous Metals Research Fund Project(YSZN2013CL07)

作者简介: 谭小平(1975–), 女, 博士, 副教授. E-mail: tanxiaoping\_hn@163.com

稀土金属氧化物如  $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$  和  $\text{CeO}_2$  等对传统的反应烧结法制备  $\text{Si-Al-Zr-O}(\text{SAZ})$  系复相陶瓷材料的结构和性能有较大影响,既可用于作改变材料中  $\text{ZrO}_2$  四方相和单斜相相对含量的稳定剂或失稳剂<sup>[1-4]</sup>,又可用于作改变  $\text{Si-Al-Zr-O}$  系复相陶瓷烧结特性和控制晶粒异向生长的添加剂<sup>[5-10]</sup>。通过添加适量的  $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$  等可使  $\text{Si-Al-Zr-O}$  系复相陶瓷的力学性能得到大幅提高<sup>[6-7]</sup>。但是,按传统烧结方法制备这类复相陶瓷时,仍存在第二相与基体颗粒间的混合不均匀以及由于第二相的网络作用而在烧结过程中产生压制效应等问题,给复相陶瓷致密化烧结带来困难。

为解决这一问题,近年来本课题组借鉴玻璃陶瓷的熔制工艺,将原始粉末料转化成分子乃至原子水平上均匀混合的非晶体,通过调整非晶前驱体的组成和热处理工艺调控致密非晶前驱体的析晶和晶体生长<sup>[11-15]</sup>,使陶瓷基体中生长出具有结构和相态受控的微细组织结构,产生类似晶粒或板晶的补强效果。不过,在此非晶晶化法制备过程中,熔制温度大于  $1700^\circ\text{C}$ ,对设备要求苛刻。目前虽有文献报道添加  $\text{TiO}_2$  可将熔制温度成功降至  $1650^\circ\text{C}$ <sup>[14]</sup>,但材料的性能下降明显。既要降低熔制温度,又不降低材料性能,因此,尚需进一步筛选新型添加剂。

本研究采用  $\text{Y}_2\text{O}_3$  和  $\text{La}_2\text{O}_3$  作为添加剂,通过非晶晶化法制备了  $\text{ZrO}_2$ -mullite 纳米复相陶瓷,着重探讨了  $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$  不同对比对非晶的形成、析晶以及晶化后的物相和显微结构的影响。

1 实验方法

1.1 试样制备

化学组成选择在  $\text{SiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2$  系统三元相图中莫来石相区内邻近斜锆石相区的范围内,具体组分按质量百分比进行配比,分别以相应的分析纯氧化物(国药集团化学试剂有限公司)原料引入。其具体配方见表 1。按配方依次称取各原料组分,充分研磨混匀后,置入刚玉坩埚内,用硅钼棒电炉加热,于  $1650\sim 1700^\circ\text{C}$  下保温 4 h,将高温熔融体倒入不锈钢容器内的冷水中,得到无色透明的非晶体,再将非晶体粉碎、球磨 1~2 h,于  $1690^\circ\text{C}$  下重熔 2 h 后,将均匀的液体倒在不锈钢板上实施强制冷却,得到透明非晶体。然后对非晶体在相同热处理条件(先在  $950^\circ\text{C}$  热处理 2 h,再在  $1250^\circ\text{C}$  热处理 2 h)下处理,得到所需样品。

表 1 配方组成(wt%)

Table 1 Composition of the samples in the study(wt%)

No.	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{ZrO}_2$	$\text{Y}_2\text{O}_3$	$\text{La}_2\text{O}_3$	$\text{MgO}+\text{CaO}$
Z3	35	40	20	0	0	5
ZY1	35	40	20	0.5	0	5
ZY2	35	40	20	1.0	0	5
ZY3	35	40	20	2.0	0	5
ZY4	35	40	20	4.0	0	5
ZYL0(ZY2)	35	40	20	1.0	0	5
ZYL1	35	40	20	1.0	0.6	5
ZYL2	35	40	20	1.0	1.2	5
ZYL3	35	40	20	1.0	1.8	5

1.2 试样检测

采用 404PC 差示扫描量热分析仪对非晶粉末试样进行热分析;用 D/max2000 型 X 射线衍射仪( $\text{Cu K}\alpha$  靶)对热处理后的粉末试样进行物相分析;采用 Sirion200 的扫描电镜和 Tecnai G<sup>2</sup>20 透射电镜分别观察晶化后块体试样和粉末试样的显微结构。

2 结果与讨论

2.1  $\text{Y}_2\text{O}_3$  和  $\text{La}_2\text{O}_3$  掺杂对非晶制备的影响

在非晶的熔制过程中发现,  $1650^\circ\text{C}$  熔制 4 h,所有配方试样均未完全熔融;当熔制工艺改为  $1680^\circ\text{C}/2\text{ h}$ ,除 Z3 和 ZY1 配方外,其它均完全熔融,且流动性好;当温度再提高  $10^\circ\text{C}$  至  $1690^\circ\text{C}$  熔制 2 h,除 Z3 配方外,其它均能得到流动性好的均匀熔体。另外,通过对第二次熔融冷却后非晶外观的观察发现, Z3 配方非晶块体表面有小部分失透,而其它配方非晶块体均为无色透明体。由此可见,本实验配方含量的  $\text{Y}_2\text{O}_3$  和  $\text{La}_2\text{O}_3$  的加入能降低非晶的熔制温度,抑制冷却过程中的失透现象,有利于非晶形成。在实验中还发现  $\text{Y}_2\text{O}_3$  的这种作用比  $\text{La}_2\text{O}_3$  更明显。

根据  $\text{Y}_2\text{O}_3$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$  系统相图的等温截面图<sup>[16]</sup>,该三元系在  $1400^\circ\text{C}$  已有液相生成。 $\text{ZrO}_2$  及其它杂质的存在可以把液相生成温度降到更低。液相的过早出现,使晶粒周围在较低的温度下形成一层液膜,改善了晶粒的润湿状况。这样,通过毛细管力作用实现晶粒间的滑移而提高晶界传质效率,促进  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$  等固态物质的融解,使熔融能在更低的温度下进行。 $\text{La}_2\text{O}_3$  的加入,同样能在  $1500^\circ\text{C}$  左右形成液相<sup>[17]</sup>,因此,其作用与  $\text{Y}_2\text{O}_3$  相似。另外,液相粘度与网络结构存在密切关系,液相网络结构越松散,其粘度越低。从原子结构来看, La(原子序数

57)和 Y(原子序数 39)元素的电子排布分别为 [Xe]5d<sup>1</sup>6s<sup>2</sup>、[Kr]4d<sup>1</sup>5s<sup>2</sup>, 失去最外层 3 个电子形成的 La<sup>3+</sup>、Y<sup>3+</sup>离子具有 18 个电子组成最外层电子排布, 这种非惰性气体型过渡金属离子结构有较强的极化能力。高温下 La<sup>3+</sup>、Y<sup>3+</sup>对 Si-O 键中氧离子的极化作用将削弱 Si-O 键, 使网络结构变得松散, 液相粘度降低。根据离子极化理论, 若离子的构型相同, 电荷相等, 则半径越小, 离子的极化作用越大。由于离子半径 La<sup>3+</sup>大于 Y<sup>3+</sup>, 前者的极化作用会比后者弱, 使得 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 这种作用更明显。根据扩散系数公式<sup>[18]</sup>:

$$D = \frac{kT}{6\pi r\eta} = \frac{RT}{6A\pi r\eta} \quad (1)$$

式中,  $k$  为波耳兹曼常数;  $R$  为气体常数;  $T$  为绝对温度;  $r$  为分子半径;  $\eta$  为介质粘度;  $A$  为阿佛加德罗常数。

液相粘度越低, 扩散系数越大, 越有利于液相扩散速率的提高, 从而加速固相的溶解-沉淀过程, 促进 SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 ZrO<sub>2</sub> 的溶解。熔体粘度低, 流动性好, 有利于快速冷却形成 SAZ 非晶。

## 2.2 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 掺杂对非晶析晶的影响

图 1 分别是掺杂 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 非晶试样及未掺杂试样的典型 DSC 曲线。表 2 列出了掺杂前后非晶试样的放热峰值温度。从图 1 可以看出, 掺 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 试样的 DSC 曲线与未掺杂的 Z3 试样的 DSC 曲线相比, 其形状基本一致。在 1000℃ 左右存在一个大而尖的放热峰, 在 1170℃ 附近有一个很小的放热峰。比较表 4 中数据发现, 随着 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量增加, 放热峰位置在误差范围内几乎没有变化, 这说明适量 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的加入对 SAZ 非晶的析晶过程影响不大。

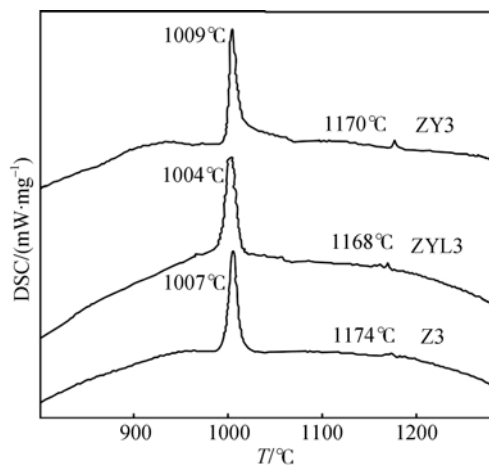


图 1 掺杂和未掺杂试样的 DSC 曲线

Fig. 1 DSC curves of the samples with and without dopants

表 2 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 掺杂试样 DSC 曲线放热峰值温度  
Table.2 Top temperatures on the DSC curves of samples with the additives of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

No.	$T_{p1}/^{\circ}\text{C}$	$T_{p2}/^{\circ}\text{C}$
Z3	1007	1174
ZY1	1004	1172
ZY2	1007	1174
ZY3	1009	1170
ZY4	1015	1167
ZYL1	1008	1172
ZYL2	1006	1170
ZYL3	1004	1168

## 2.3 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 掺杂对非晶晶化后物相和显微结构的影响

掺杂 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的样品与未掺 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的样品经相同热处理后所得试样的粉末 X 射线衍射分析结果如图 2 所示。从图中可以看出, 未掺 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的试样主晶相为氧化锆(ZrO<sub>2</sub>)和莫来石(mullite), 此外还有少量杂相堇青石(cordierite)和方石英(SiO<sub>2</sub>)。而掺 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的试样主晶相与未掺 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的相同, 并且没有检测到 Y 的物相存在。随着 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量增加, 堇青石相衍射强度越来越小, 当 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的含量增加至 1.0wt% 时, 其衍射峰几乎消失。因为在相同条件下, 对于同一种物质来说其衍射峰的强弱直接反映其含量的多少, 所以可以得出, 随着 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量的增加, 堇青石相含量越来越少。由此可见, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的加入并没有改变主晶相的析出, 而且抑制了杂相堇青石晶体的出现。而 Kong 等<sup>[8]</sup>在研究不同氧化物对莫来石化行为的影响曾报道, 掺 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的试样中检测到三斜 Y<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>(低温 1100℃)和单斜 Y<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>(高温 ≥ 1300℃)物相存在。在本实验中发现, 绝大部分 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在晶化过程中固

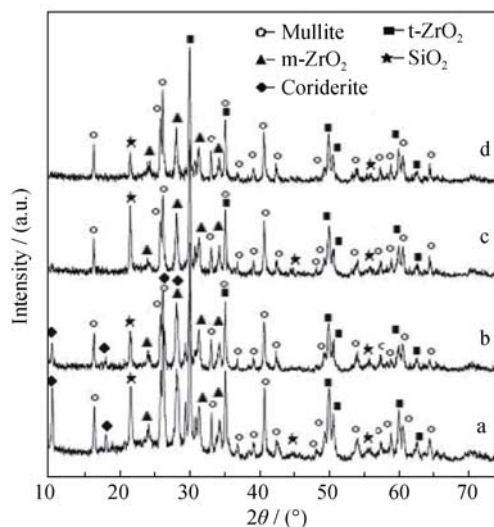


图 2 添加不同量 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 试样的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of the samples with different Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contents (a) 0; (b) 0.5; (c) 1.0; (d) 4.0

溶于  $\text{ZrO}_2$  晶粒中。从试样的 TEM 照片(图 3(a))和能谱分析 3(b)结果来看, 较浅衬度的区域 1 组成中富含 Al、Si 和 O, 而较深衬度的区域 2 组成中富含 Zr 和 O, 结合 XRD 分析, 该两区域分别是 mullite 和  $\text{ZrO}_2$  相区。在这两相区均检测到 Y 元素, 且后者含量远高于前者; 而 XRD 中未见 Y 的物相, 因此断定  $\text{Y}_2\text{O}_3$  主要固溶于  $\text{ZrO}_2$  晶粒内; mullite 相区所含的少量 Y 很可能是“内晶型”纳米  $\text{ZrO}_2$  相中固溶的。

在图 3(a)中, 可见典型的“内晶型”纳米  $\text{ZrO}_2$  相, 呈现非常规整的球形, 直径约 30 nm。这是因为非晶在加热过程中首先形成晶核, 再由晶核诱导晶化形成晶体。晶体在不断形成、长大的过程中, 一部分  $\text{Zr}^{4+}$  离子被排除在晶粒外, 形成 t- $\text{ZrO}_2$  晶体初

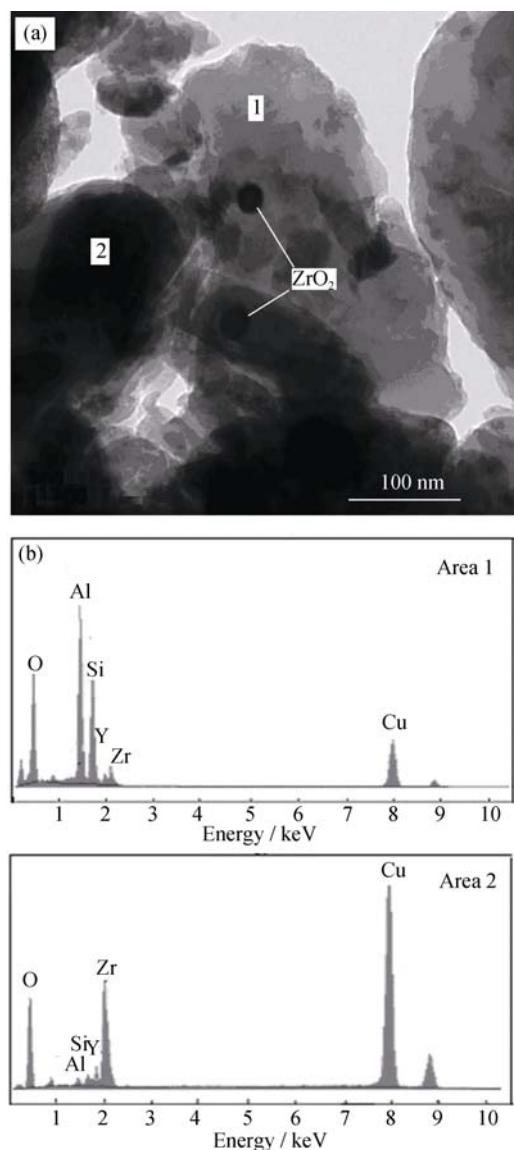


图 3 掺杂  $\text{Y}_2\text{O}_3$  的 ZY2 样品的 TEM 照片(a)及区域 1 和区域 2 的 EDS 分析结果(b)

Fig. 3 TEM image of the ZY2 sample (a) and EDS patterns of area 1 and area 2 (b) in (a)

晶相, 而另一部分  $\text{Zr}^{4+}$  离子被包裹在不断长大的莫来石晶粒中。这种特殊的纳米复相结构将改变材料的强韧化机制, 有望提高材料的力学性能。

图 4 是 ZYL 系试样经相同热处理后粉末的 XRD 图谱。明显发现, 消失的堇青石特征衍射峰  $2\theta=10^\circ$  再次出现, 而其它物相种类不变。由此可见,  $\text{La}_2\text{O}_3$  的加入, 又促进了堇青石相析出。迟玉山等<sup>[19]</sup>在研究  $\text{La}_2\text{O}_3$  在  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$  微晶玻璃中的作用时发现,  $\text{La}_2\text{O}_3$  的加入有利于在较低的温度下获得含金红石相的堇青石微晶玻璃, 与此结果近乎一致。同样, 在掺  $\text{La}_2\text{O}_3$  的试样中也未检测到  $\text{La}_2\text{O}_3$  及其化合物的存在, 这与 Kong 等<sup>[8]</sup>报道的结果一样。对于  $\text{La}_2\text{O}_3$  的存在形式, 他们没有进一步研究, 只是初步认为它可能与过剩  $\text{SiO}_2$  形成了玻璃相。图 5 是 ZYL1 试样的 TEM 照片及莫来石相和  $\text{ZrO}_2$  相的能谱透射电镜分析结果。从图中可以看出,  $\text{La}_2\text{O}_3$  没有固溶于莫来石和  $\text{ZrO}_2$  晶粒内或者固溶量极少未能检测到。同时也发现, 当混合掺杂时, 在莫来石和  $\text{ZrO}_2$  相区也未检测到  $\text{Y}_2\text{O}_3$ 。这说明  $\text{La}^{3+}$ 、 $\text{Y}^{3+}$  的联合作用改变了  $\text{Y}_2\text{O}_3$  的存在状态。由于  $\text{La}^{3+}$ 、 $\text{Y}^{3+}$  半径过大, 也不可能固溶于堇青石和方石英中。因此, 可以推断, 大部分  $\text{La}_2\text{O}_3$  和  $\text{Y}_2\text{O}_3$  仍在玻璃相中。

图 6 中的(a)、(b)和(c)分别为未掺杂、掺  $\text{Y}_2\text{O}_3$  1.0wt%以及混合掺杂( $\text{Y}_2\text{O}_3$  1.0wt%和  $\text{La}_2\text{O}_3$  0.6wt%)块体试样的 SEM 照片。照片中白色亮颗粒为  $\text{ZrO}_2$ , 灰黑色颗粒为莫来石。 $\text{ZrO}_2$  颗粒主要有三种存在方式, 一是以独立的颗粒存在, 二是与莫来石共生, 三是于莫来石晶内形成内晶型  $\text{ZrO}_2$ 。关于内晶型  $\text{ZrO}_2$ , 前面已描述。而晶界型  $\text{ZrO}_2$ , 形状不规整, 但见清晰的棱角, 有的呈立方状, 有的呈变形长柱状, 尺寸比晶内型  $\text{ZrO}_2$  明显大, 超过 200 nm。

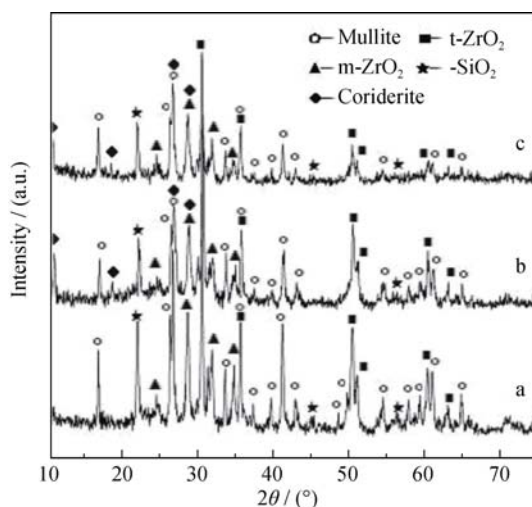


图 4 添加不同量  $\text{La}_2\text{O}_3$  试样的 XRD 图谱

Fig.4 XRD patterns of the samples with different  $\text{La}_2\text{O}_3$  contents (a) 0; (b) 0.6; (c) 1.2



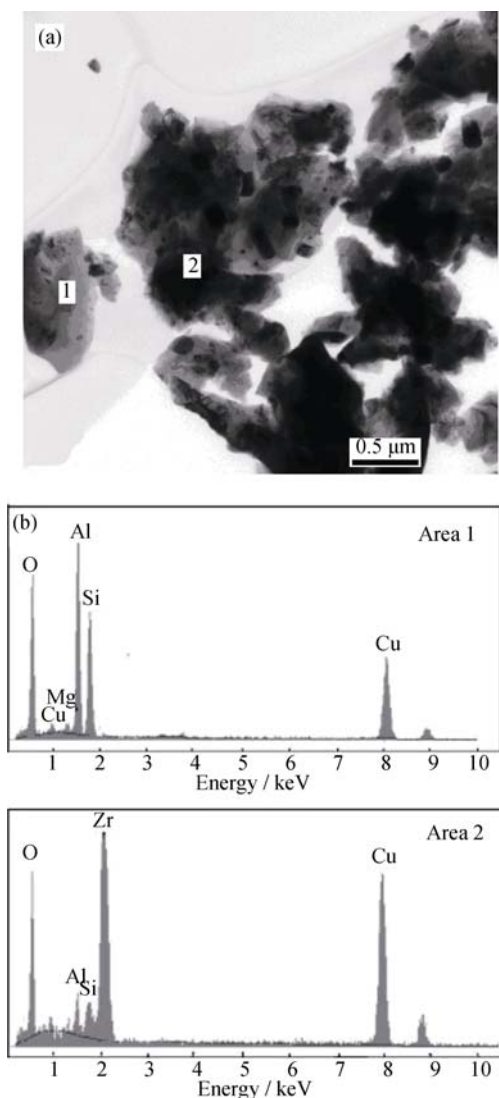


图 5 掺杂试样 ZYL1 的 TEM 照片(a)及试样的 区域 1 和区域 2 相的 EDS 分析结果(b)  
Fig. 5 TEM image of the ZYL1 sample (a) and EDS patterns of area 1 and area 2 (b) in (a)

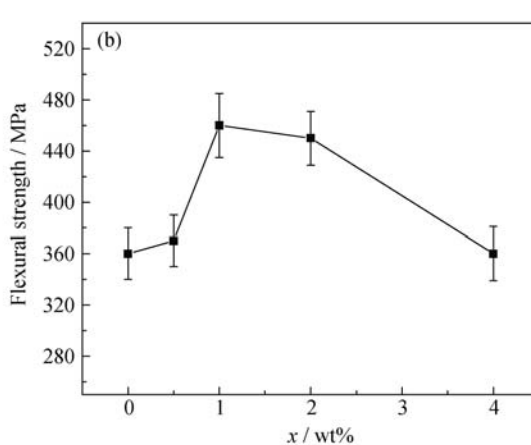
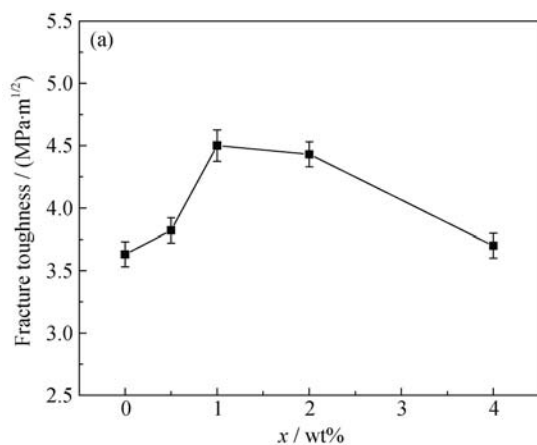


图 7 ZY 系试样断裂韧性(a)和抗弯强度(b)随  $\text{Y}_2\text{O}_3$  含量的变化关系  
Fig. 7 Fracture toughness (a) and flexural strengths (b) of ZY samples as a function of the content of  $\text{Y}_2\text{O}_3$

比较图 6 中的(a)、(b)和(c)可以发现, 单独掺  $\text{Y}_2\text{O}_3$  试样的晶粒大小、形状和分布与未掺杂试样的相比, 变化不大; 而混合掺  $\text{Y}_2\text{O}_3$  和  $\text{La}_2\text{O}_3$  试样, 其晶粒大小与前两者相比明显增大。这说明  $\text{La}_2\text{O}_3$  能促进晶粒增长。其机制还有待进一步研究。

## 2.4 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 和 $\text{La}_2\text{O}_3$ 掺杂对试样力学性能的影响

图 7 和图 8 分别为 ZY 和 ZYL 系列试样的力学

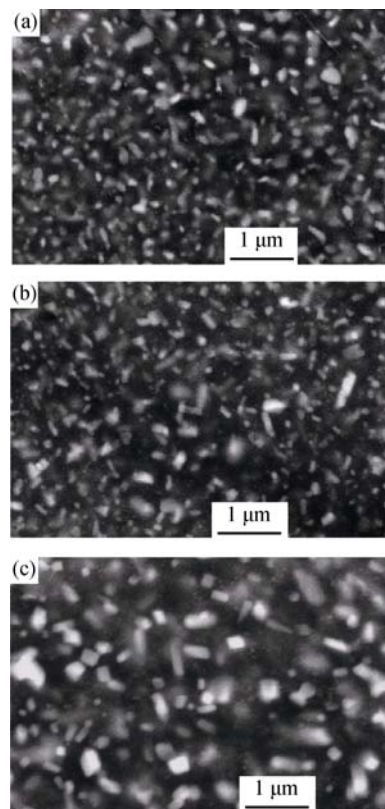


图 6 试样的 SEM 照片  
Fig. 6 SEM images of the samples without doping (a), with 1.0wt%  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (b) and with 1.0wt%  $\text{Y}_2\text{O}_3$  + 0.6wt%  $\text{La}_2\text{O}_3$  (c) doping

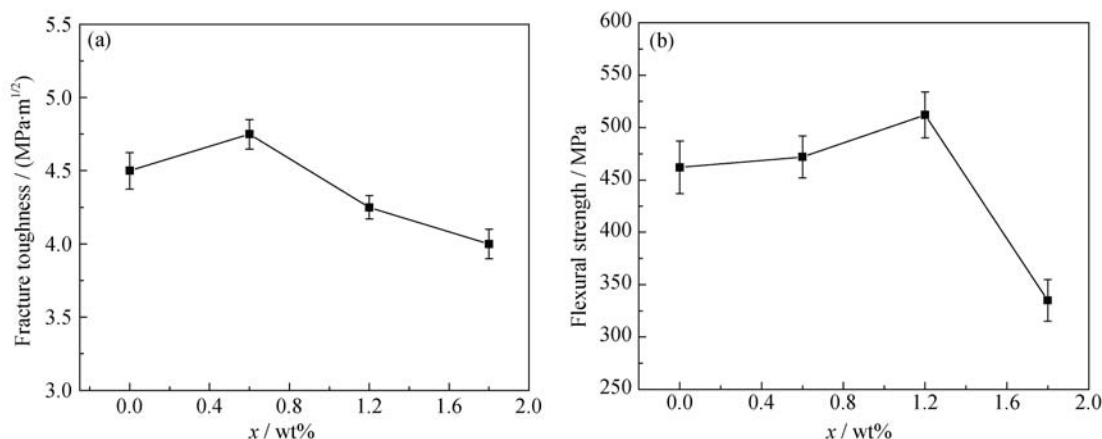


图 8 ZYL 系试样断裂韧性(a)和抗弯强度(b)随 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量的变化关系

Fig. 8 Fracture toughness (a) and flexural strengths (b) of ZY samples as a function of the content of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

性能随 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量的变化关系。

随着 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量增加, 试样的断裂韧性和抗弯强度首先都有明显的增加, 之后趋于平衡, 当含量大于 2.0wt% 时, 力学性能又较快下降。随着 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量增加, 力学性能提高不大, 而当含量超过 1.2wt%, 抗弯强度显著下降, 同时断裂韧性也变差。因此, 为了得到综合性能较好的材料, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 适宜添加量分别为 1.0wt%~2.0wt% 和 0.6wt%~1.2wt%。

### 3 结论

1) 当 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的掺杂量分别小于 4wt% 和 1.8wt% 时, 降低了 Si-Al-Zr-O 系非晶的熔制温度, 而且能有效抑制冷却过程中的失透现象, 有利于非晶形成。

2) 当 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的掺杂量分别小于 4wt% 和 1.8wt% 时, 不影响主晶相 ZrO<sub>2</sub>、mullite 的析出, 而且 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的加入能抑制堇青石等不利相的出现。

3) 单一 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 掺杂后, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 主要固溶于氧化锆中, 稳定 t-ZrO<sub>2</sub>; Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 混合掺杂, 它们主要存在于玻璃相中, 强化晶界。

4) Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的加入对晶粒大小影响不大; La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的加入能明显促进晶粒长大。

### 参考文献:

- [1] 靳喜海. 复合添加剂 ZTM 烧结及性能的影响. 天津: 天津大学博士学位论文, 1999.
- [2] LIU H F, LI S L, LI Q L, *et al.* Preparation and phase stability of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> co-doped ZrO<sub>2</sub> ceramic powder application for thermal barrier coating. *Journal of Inorganic Materials*, 2009, **24**(6): 1226–1230.
- [3] ZHANG Q X, HUANG Q, JIE S, *et al.* Study on microstructure and properties of nano-structured ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thermal barrier coating. *Hot Working Technology*, 2011, **40**(8): 120–124.

- [4] LIU Y, GAO Y F, TAO S Y, *et al.* La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-modified YSZ coatings: high-temperature stability and improved thermal barrier properties. *Sur. Coat. Technol.*, 2009, **203**(3): 1014–1019.
- [5] CAI S, YUAN Q M, MENG J H, *et al.* The composition and toughening mechanisms of ZTM ceramics. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2000(6): 11–15.
- [6] LIU W Y, LIU M H. Properties of ZTM ceramics improved by adding CeO<sub>2</sub>. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 1996(3): 10–13.
- [7] LI G J, HUANG X X, TANG X Q, *et al.* Influence of 2Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-xCeO<sub>2</sub> on phase composition, microstructure and mechanical properties of ZTM composite ceramic. *Materials Science & Engineering*, 2000, **18**(3): 43–47.
- [8] KONG L B, ZHANG T S, MA J, *et al.* Mullite phase formation in oxide mixtures in the presence of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and CeO<sub>2</sub>. *Journal of Alloys and Compounds*, 2004, **372**: 290–299.
- [9] SHE J, MECHNICH P, SCHMUCKER M, *et al.* Reaction-bonding behavior of mullite ceramics with Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> addition. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2002, **22**: 323–328.
- [10] CAI S, MENG J H, YUAN Q M. Effect of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> additive on columnar mullite grain growth of ZTM ceramic. *Materials Review*, 2000, **14**: 64–65.
- [11] LIANG S Q, ZHONG J, TAN X P, *et al.* Mechanical properties and structure of zirconia-mullite ceramics prepared by *in-situ* controlled crystallization of Si-Al-Zr-O amorphous bulk. *Trans. Non-ferrous Met. Soc.*, 2008, **18**(4): 799–803.
- [12] LIANG S Q, TAN X P, LI S Q, *et al.* Structure and mechanical properties of ZrO<sub>2</sub>-mullite nano-ceramics in SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> system. *J. Cent. South. Univ. Technol.*, 2007, **14**(1): 1–6.
- [13] TAN X P, LIANG S Q, ZHANG Y, *et al.* Crystallization behaviour of the Si-Al-Zr-O amorphous bulk. *Journal of Inorganic Materials*, 2007, **22**(6): 1233–1238.
- [14] TAN X P, LIANG S Q, LIU R, *et al.* Effect of TiO<sub>2</sub> addition on the crystallization of quenched glasses in the SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> system. *Phase Transitions*, 2011, **84**(11/12): 1035–1044.
- [15] TAN X P, LIANG S Q, LI S Q, *et al.* Preparation of Si-Al-Zr-O composite ceramics with ultra fine grains by *in situ* controlled crystallizing from the amorphous bulk. *Journal of Inorganic Materials*, 2006, **21**(4): 906–912.
- [16] KOLITSCH U, SEIFERT H J, LUDWING T, *et al.* Phase equilibria and crystal chemistry in the Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> system. *J. Mater. Res.*, 1999, **14**: 447–455.
- [17] LEVIN G E M, ROBBINS C R, MCMURDIE H F. Phase diagrams for ceramics. *The Am. Ceram. Soc. Hic.*, 1969.
- [18] 西北轻工学院主编. 玻璃工艺学. 轻工业出版社, 1982.
- [19] CHI Y S, CHEN J Y, CHEN X X, *et al.* Role of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> glass-ceramics. *Journal of Inorganic Materials*, 2002, **17**(2): 348–352.