

doi:10.16104/j.issn.1673-1891.2021.04.011

# Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 及其混合物对 ZrO<sub>2</sub> 陶瓷材料烧结及抗热震性能的影响

许 贤, 邹 杨, 姜 攀, 狄玉丽\*

(西昌学院理学院, 四川 西昌 615013)

**摘要:**以纳米级 ZrO<sub>2</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和黏结剂聚乙烯醇为原料,通过干压成型后烧结,成功制备出稀土增强型 ZrO<sub>2</sub> 陶瓷材料,得到其最佳烧结温度为 1 450 °C。先探究了单一稀土对 ZrO<sub>2</sub> 的烧结及抗热震性能影响,确定了 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的最佳添加量 ω 分别为 3%和 5%,然后在总混合稀土添加量 ω 为 3%时,探究了 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 五种不同添加比例对 ZrO<sub>2</sub> 的烧结、硬度及抗热震性能影响。结果表明:当 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的质量添加比例为 3:1时,制得的 ZrO<sub>2</sub> 陶瓷的烧结及抗热震性能最好,此时抗热震次数为 15 次,硬度为 90.2 HRB,密度为 5.13 g/cm<sup>3</sup>。

**关键词:**氧化锆陶瓷;氧化钇;氧化镧;稀土氧化物

**中图分类号:**TQ174.1      **文献标志码:**A      **文章编号:**1673-1891(2021)04-0062-04

## Effect of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Their Mixtures on the Sintering and Thermal Shock Resistance of Zirconia Ceramic Materials

XU Xian, ZOU Yang, JIANG Pan, DI Yuli\*

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

**Abstract:** The zirconium oxide ceramic reinforced with rare earth were sintered by dry pressure at an optimal sintering temperature of 1 450 °C with nanoscale zirconia oxide particles, rare earth Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, PVC as raw materials. The influence of single rare earth on the sintering and thermal shock resistance of ZrO<sub>2</sub> ceramic was investigated first, and the best additive amount ω of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> were identified as 3% and 5%, respectively. Under the 3% additive amount ω of mix rare earth, the influences of five different additive proportions of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on the sintering, hardness and thermal shock resistance were investigated. The results showed that when the additive proportion of yttrium oxide and lanthanum oxide was 3:1, the ZrO<sub>2</sub> ceramic materials had the best performance with the thermal shock resistance of 15 times, the hardness of 90.2 HRB, and the density of 5.13 g/cm<sup>3</sup>.

**Keywords:** zirconia ceramics; yttrium oxide; lanthanum oxide; rare earth oxide

### 0 引言

ZrO<sub>2</sub> 陶瓷材料的理论密度为 5.89 g/cm<sup>3</sup>,熔点为 2 715 °C,具有优异的常温力学性能及耐热性能,是理想的高温绝热材料,从而在科研领域被广泛研究<sup>[1-2]</sup>,并在航空航天、冶金、机械、汽车等工业领域被广泛应用<sup>[3-4]</sup>。作为耐热材料,ZrO<sub>2</sub> 在实际应用中,工作温度可能会急剧升高或降低,从而要求其要具备优异的抗热震性能<sup>[5-7]</sup>。ZrO<sub>2</sub> 同时存在四

方、单斜和立方 3 种晶型,且 3 种晶型具有不同的热膨胀系数<sup>[8]</sup>,在升温或降温过程中会发生相变,同时伴随着较大的体积变化,容易导致材料产生裂纹,从而导致致密的 ZrO<sub>2</sub> 不易烧结成型。而适当加入氧化物如 CaO<sup>[9]</sup>、MgO<sup>[10]</sup>、CeO<sub>2</sub><sup>[11]</sup>、Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub><sup>[12]</sup>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[13-14]</sup>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[15]</sup>等稳定剂将稳定 ZrO<sub>2</sub> 陶瓷材料的热膨胀和相组成。前期研究发现,单一稀土氧化物或氟化物确实可以增加陶瓷材料的烧结、硬度及抗热震性能<sup>[16-18]</sup>。为了研究混合稀土氧化物是否对

收稿日期:2021-06-24

基金项目:国家级 2020 年度大学生创新创业项目资助(202010628044);西昌学院两高人才项目(LGLZ201918)。

作者简介:许贤(1997—),男,四川西昌人,本科,研究方向:材料学。\*通信作者:狄玉丽(1986—),女(彝族),四川雷波人,讲师,博士研究生,研究方向:材料学。

陶瓷的性能增强是1+1>2的效果,本课题组探究了混合稀土Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>对ZrO<sub>2</sub>陶瓷材料的烧结及抗热震性能的影响。使用干压成型法制备ZrO<sub>2</sub>陶瓷,先分别探究Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>增强ZrO<sub>2</sub>陶瓷烧结及抗热震性能的最佳添加量,确定总稀土添加量后再探究不同质量比例的Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>对ZrO<sub>2</sub>的性能影响,最终得到最佳的Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>添加比例。

## 1 方法

### 1.1 ZrO<sub>2</sub> 陶瓷的制备

实验时,使用纳米ZrO<sub>2</sub>(粒径为30~50 nm,ω≥99.50%)颗粒、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(ω≥99.99%,纳米级)、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(ω≥99.99%,纳米级)和聚乙烯醇(AR),其中聚乙烯醇为黏结剂。黏结剂添加量ω为5%,稀土Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的添加量分别为0.5%,1%,2%,3%,4%,5%,6%,La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的添加量分别为1%,2%,3%,4%,5%,6%,7%。将称量好的原料放入球磨机中均匀混合,然后采用粉末压机压制试样,成型压力为240 MPa,保压5 min后取出静置12 h,再放入马弗炉中分别在1400℃,1420℃,1450℃,1480℃和1500℃共5种烧结温度下保温2 h,制得ZrO<sub>2</sub>陶瓷。

探究得到单一稀土最佳添加量后,在此最佳混合稀土添加量下按照Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的质量百分比分别为1:1,1:2,2:1,1:3和3:1的比例添加,探究混合稀土对ZrO<sub>2</sub>陶瓷的性能影响,得到最佳混合稀土添加量比例。

### 1.2 性能检测及表征

采用DX-2700 X射线衍射仪对试样进行物相检测;用GSL-101BI激光粒度分析仪检测原料的粒度;采用阿基米德排水法检测材料的密度;用游标卡尺测量试样尺寸,计算试样体积及体积收缩率;测定试样的洛氏硬度;根据中国黑色冶金行业标准YB/T376.3—2004水急冷—裂纹判定法<sup>[19]</sup>测定试样的抗热震性能次数。

## 2 结果与分析

### 2.1 不同烧结温度对ZrO<sub>2</sub>陶瓷性能的影响

根据不同的烧结温度对ZrO<sub>2</sub>陶瓷的密度、体积收缩率、硬度、抗热震性能影响的结果(图1)得知,随着温度的升高,氧化锆的密度及硬度都随之升高后又降低。氧化锆原料的粒度越细,烧结活性越高,需要的烧结温度越低,导致致密化末端存在随烧结温度提高而致密化程度提高的过程<sup>[20]</sup>。温度过高时氧化锆会不稳定,易发生晶型转变,导致体积变化大,从而致密性变差。在此使用纳米级的氧

化锆原料(30~50 nm)而制备的ZrO<sub>2</sub>陶瓷材料在1450℃烧结温度时具有最好的硬度和密度值,分别为55.5 HRB和4.92 g/cm<sup>3</sup>。而此时的体积收缩率最小为17.3%,并且具有6次抗热震次数。综合而言,1450℃为ZrO<sub>2</sub>陶瓷材料的最佳烧结温度,保温时间为2 h,从而确定此温度为后续添加单一稀土及混合稀土的氧化锆的烧结温度。

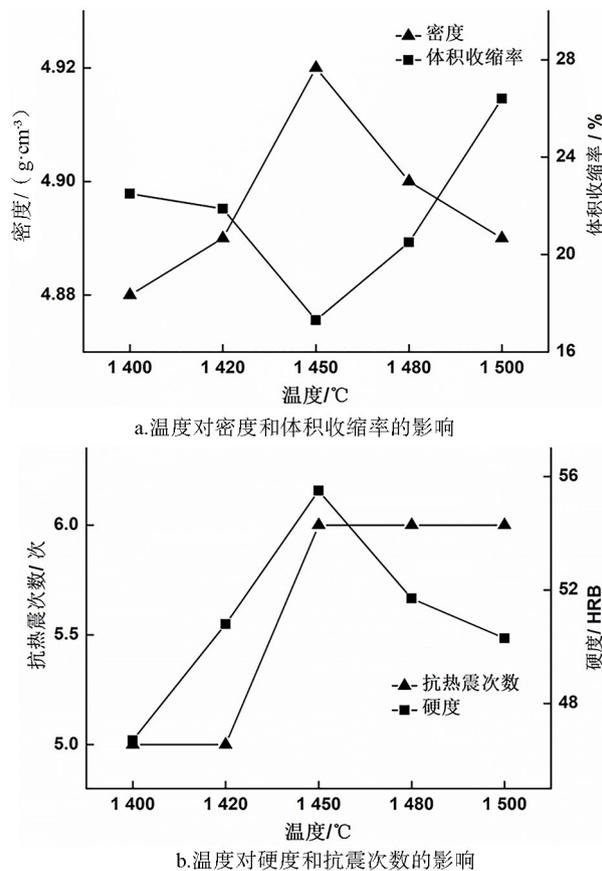


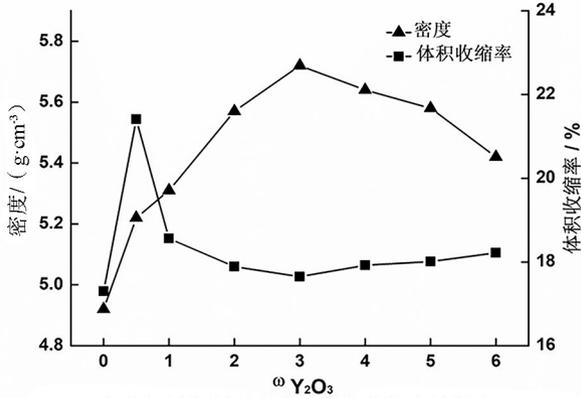
图1 不同烧结温度对ZrO<sub>2</sub>陶瓷的性能影响

### 2.2 单一稀土对ZrO<sub>2</sub>陶瓷的性能影响

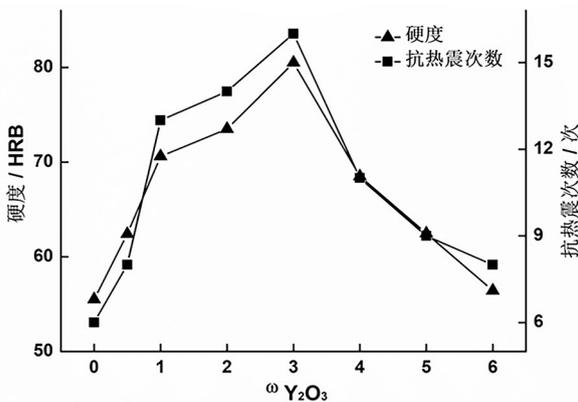
图2、图3分别为稀土氧化钇和氧化镧对ZrO<sub>2</sub>陶瓷的性能影响结果。从图2可知,随着稀土Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的增加,ZrO<sub>2</sub>陶瓷材料的密度、硬度、抗热震性能都随之呈现先增后降的趋势,并在Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>添加量ω为3%时表现出最佳性能,硬度为80.5 HRB,密度为5.72 g/cm<sup>3</sup>,抗热震次数为16次,分别较空白组陶瓷(未添加稀土)增加了30 HRB,0.8 g/cm<sup>3</sup>和10次。从图3可知,随着稀土La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的加入,ZrO<sub>2</sub>陶瓷材料的密度、硬度、抗热震性能也都随之呈现先增后降的趋势,并在La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>添加量ω为5%时表现出最佳性能,硬度为78.4 HRB,密度为5.67 g/cm<sup>3</sup>,抗热震次数为13次,分别较空白组陶瓷增加了22.9 HRB,0.75 g/cm<sup>3</sup>和7次。且在此时具有最低的体积收缩率16.3%,表明烧结情况良好,致密度较高。由两种

稀土对  $ZrO_2$  陶瓷的性能影响对比可知,氧化钇较氧化镧对  $ZrO_2$  陶瓷无论从烧结性能还是硬度及抗热震性能都具有更好的效果。但 2 种稀土都对  $ZrO_2$  陶瓷具有增强性能的影响,且趋势都呈现先增后减的趋势,而氧化钇和氧化镧的最佳添加量  $\omega$  分别为 3% 和 5%,且随着稀土的掺杂加入, $ZrO_2$  陶瓷材料的性能都较空白组有所提升。

研究表明,稀土氧化物中的  $Y^{3+}$ 、 $La^{3+}$  会取代  $Zr^{4+}$  形成置换型固溶体,此时材料发生了晶格畸变,从而促进了材料的烧结,同时也增加了材料的致密度。但稀土氧化物过量时,晶格畸变过多反而阻碍氧化锆陶瓷烧结过程中的结晶,从而降低了材料的致密度<sup>[5]</sup>。此外,稀土氧化物的加入还可以稳定  $ZrO_2$  结构使其物相为四方相而不转变为单斜相<sup>[13]</sup>,从而稳定材料的物相结构而提高材料性能。



a.氧化钇添加量对密度和体积收缩率的影响

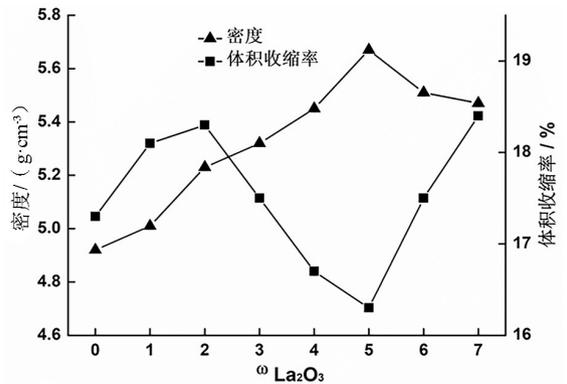


b.氧化钇添加量对硬度和抗震次数的影响

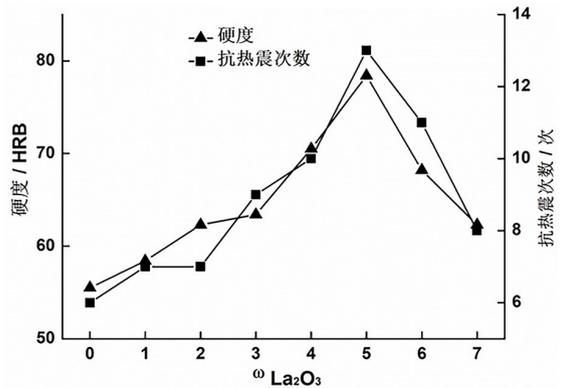
图 2 不同添加量稀土  $Y_2O_3$  对  $ZrO_2$  陶瓷的性能影响

### 2.3 混合稀土对 $ZrO_2$ 陶瓷的性能影响

由图 2 和图 3 得知,氧化钇、氧化镧的最佳添加量  $\omega$  分别为 3% 和 5%,稀土过量反而会降低陶瓷材料的性能,从而确定混合稀土的总添加量  $\omega$  为 3%。在此总添加量下分别探究了  $Y_2O_3$  和  $La_2O_3$  不同添加比例对  $ZrO_2$  陶瓷的性能影响,结果如图 4 所示。

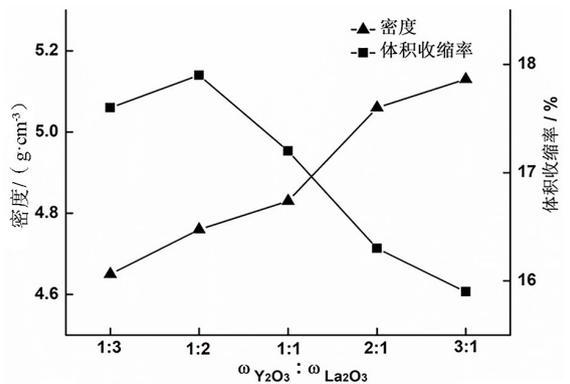


a.氧化镧添加量对密度和体积收缩率的影响

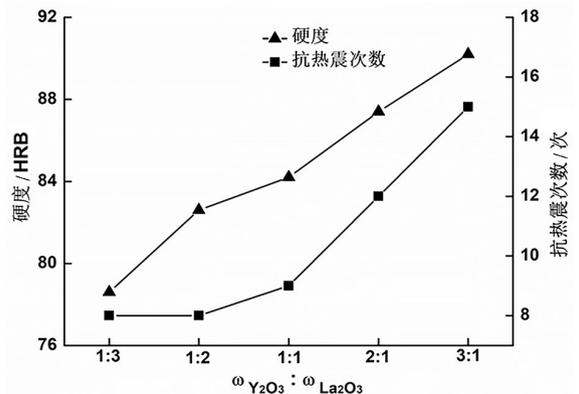


b.氧化镧添加量对硬度和抗震次数的影响

图 3 不同添加量稀土  $La_2O_3$  对  $ZrO_2$  陶瓷的性能影响



a.混合稀土添加量对密度和体积收缩率的影响



b.混合稀土添加量对硬度和抗震次数的影响

图 4 混合稀土添加量对  $ZrO_2$  陶瓷的性能影响

如图4可知,随着混合稀土中氧化钇含量的增加,ZrO<sub>2</sub>陶瓷材料的性能随之增强,而随着氧化镧含量的增加,ZrO<sub>2</sub>陶瓷材料的性能是随之降低的,表明稀土Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>对ZrO<sub>2</sub>陶瓷具有更好的增强作用,且在混合稀土中占主要增强作用。当Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>与La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>质量比为3:1时表现出较优异的烧结、硬度及抗热震性能,此时的硬度为90.2 HRB,密度为5.13 g/cm<sup>3</sup>,抗热震次数15次,具有最小体积收缩率15.9%。对比单一稀土增强性能可知,混合稀土最佳添加量时的抗热震次数较氧化镧最佳添加量时高2次,但较氧化钇最佳添加量时低1次。混合稀土最佳添加量制备的陶瓷材料的密度相对单一稀土增强陶瓷性能较低,但其硬度远高于单一稀土最佳硬度值。

### 3 结论

1) 压制压强为240 MPa,烧结温度为1450℃

时,ZrO<sub>2</sub>陶瓷具有较好的烧结、硬度及抗热震性能。

2) 单一稀土Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>添加量 $\omega$ 为3%时,ZrO<sub>2</sub>陶瓷具有最佳性能,密度、硬度、抗热震次数分别为5.72 g/cm<sup>3</sup>、80.5 HRB和16次。较空白组试样密度和硬度分别增加1.24 g/cm<sup>3</sup>、30 HRB和10次。

3) 单一稀土La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>添加量 $\omega$ 为5%时,ZrO<sub>2</sub>陶瓷具有最佳性能,密度、硬度、抗热震次数分别为5.67 g/cm<sup>3</sup>、78.4 HRB和13次。较空白组试样密度和硬度分别增加0.75 g/cm<sup>3</sup>、22.9 HRB和7次。

4) 混合稀土总添加量 $\omega$ 为3%时,当Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>与La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的添加质量比为3:1即氧化钇总添加量 $\omega$ 为2.25%,而氧化镧的总添加量 $\omega$ 为0.75%时,ZrO<sub>2</sub>陶瓷的性能最好,密度、硬度、抗热震次数分别为5.13 g/cm<sup>3</sup>、90.2 HRB、15次。但整体而言,性能较单一稀土La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>增强性能好但较Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>增强性能差些。

### 参考文献:

- [1] 李建朝,齐素慈,许继芳.Ni-ZrO<sub>2</sub>金属陶瓷电极材料的导电性能研究[J].中国陶瓷,2021,57(4):9-14.
- [2] 徐晓虹,陈林林,吴建锋,等.耐高温氧化锆-刚玉-莫来石复相陶瓷的制备及其抗热震性[J].人工晶体学报,2017,46(6):1026-1033.
- [3] 普婧,康娟雪,张铭媛,等.氧化锆制备技术的研究现状及发展趋势[J].矿产综合利用,2020(3):1-7.
- [4] MU T, XU W, LING J, et al. Microstructure and properties of ZrO<sub>2</sub>-AlN composite ceramics by microwave sintering[J]. Journal of Inorganic Materials, 2021, doi:10.15541/jim20210150
- [5] 吴珊,姜兴振,黄志兵,等.氧化钇含量对氧化锆陶瓷力学性能及抗热震性的影响[J].广州化工,2013,41(12):66-68.
- [6] 冀晓鹏,于月光,卢晓亮.杂质对氧化锆热障涂层性能的影响[J].无机材料学报,2020,35(6):669-674.
- [7] 张巍.氧化锆基陶瓷热障涂层的研究进展[J].航空工程进展,2018,9(4):464-482.
- [8] 李瑛娟,滕瑜,杨志鸿,等.ZrO<sub>2</sub>陶瓷相变稳定化的研究进展[J].昆明冶金高等专科学校学报,2021,37(1):1-9.
- [9] 李晶,李灿.TiO<sub>2</sub>-MgO-CaO复相添加剂对ZrO<sub>2</sub>陶瓷低温烧结性能影响[J].山东陶瓷,2017,40(1):14-17.
- [10] 方一航,王焕平,徐时清,等.不同改性剂对ZrO<sub>2</sub>陶瓷烧结性能与微观结构的影响[J].陶瓷学报,2012,33(2):133-137.
- [11] 李楠,谢志鹏,易中周,等.CeO<sub>2</sub>稳定ZrO<sub>2</sub>陶瓷材料的研究进展[J].陶瓷学报,2020,41(6):835-848.
- [12] 黄慧,张富强,孙静,等.三种稀土氧化物着色剂对氧化钇稳定的四方多晶氧化锆陶瓷性能的影响[J].中华口腔医学杂志,2006(6):327-330.
- [13] 凤亚军,王兴庆.Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>对氧化锆陶瓷组织和性能的影响[J].上海大学学报(自然科学版),2018,24(1):56-65.
- [14] 贺兴辉,杜哲民,瞿思雨,等.Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>对氧化锆陶瓷组织和性能的影响[J].陶瓷,2018(6):67-69.
- [15] 邓雪萌,张宝清,林旭平,等.添加剂对氧化锆陶瓷抗热震性能的影响[J].稀有金属材料与工程,2007,36(z1):391-394.
- [16] 郑博,赵星滔,狄玉丽.稀土CeO<sub>2</sub>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.
- [17] 狄玉丽,赵星滔,郑博,等.烧结工艺及Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>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.
- [18] 蒋强强,何龙,狄玉丽.稀土LaF<sub>3</sub>对氧化铝陶瓷材料结构和性能的影响研究[J].科技资讯,2019,17(27):58-59,61.
- [19] 中华人民共和国国家发展和改革委员会.耐火制品抗热震性试验方法第3部分:水急冷—裂纹判定法:YB/T376.3—2004[S].北京:中国标准出版社,2004:1-5.
- [20] 运新跃,黄德信,徐兵,等.烧结温度对氧化锆陶瓷相组成及力学性能的影响[J].硅酸盐通报,2009,28(S1):103-105.