

引用格式: 崔霖, 王志刚, 王张昊, 等. 亚共晶成分 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7\text{-ZrO}_2$ 基复相陶瓷高温组织稳定性与晶粒生长动力学[J]. 材料工程, 2026, 54(9): 192-198.
CUI Lin, WANG Zhigang, WANG Zhanghao, et al. High-temperature microstructural stability and grain growth kinetics of $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7\text{-ZrO}_2$ based composite ceramics with hypoeutectic composition[J]. Journal of Materials Engineering, 2026, 54(9): 192-198.

亚共晶成分 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7\text{-ZrO}_2$ 基复相陶瓷高温组织稳定性与晶粒生长动力学

崔霖¹, 王志刚^{1,2,3*}, 王张昊¹, 李鹏博¹, 倪志豪¹, 刘仍谦¹, 张晓诚¹, 薛美琦¹,
张永和^{1,2,3}, 王炫力^{1,2,3}, 谢敏^{1,2,3}, 宋希文^{1,2,3}, 欧阳家虎⁴, 牟仁德⁵

(1 内蒙古科技大学 材料科学与工程学院, 内蒙古 包头 014010; 2 轻稀土资源绿色提取与高效利用教育部重点实验室(内蒙古科技大学), 内蒙古 包头 014010; 3 内蒙古自治区先进陶瓷材料与器件重点实验室, 内蒙古 包头 014010; 4 哈尔滨工业大学 材料科学与工程学院, 哈尔滨 150001;
5 中国航发北京航空材料研究院, 北京 100095)

摘要: 针对现役氧化锆基热障涂层陶瓷材料在 1200 °C 以上长期服役存在高温相稳定性衰退和易于烧结致密化的问题, 采用适合于批量生产的高效低成本固相合成工艺制备技术, 实现亚共晶成分 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7\text{-SYSZ}$ 复相热障涂层陶瓷材料制备。利用场发射扫描电镜(SEM)与能量色散 X 射线光谱(EDS)等手段, 重点探究 1450 °C 高温循环热处理对复相陶瓷的高温组织稳定性、微观组织演化与晶粒生长动力学行为。研究表明: 1600 °C × 6 h 高温烧结制备亚共晶成分 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7\text{-SYSZ}$ 基复相陶瓷的晶粒呈等轴/近等轴状形态, 平均晶粒尺寸为 $(2.9 \pm 0.31) \mu\text{m}$; 在 1450 °C 高温循环热处理 50~300 h 过程中, 晶粒尺寸分布曲线呈现显著右移及展宽趋势, 平均晶粒尺寸逐渐增长至 $(4.7 \pm 0.33) \mu\text{m}$; 整体上符合单峰正态分布规律, 但随着热处理时间延长至 150~300 h 时逐步发展为双峰态正态分布; 复相陶瓷的晶粒生长活化能为 $(351.79 \pm 19.21) \text{ kJ/mol}$, 生长指数 $n=2.41$, 表明晶粒生长受晶格扩散控制的钉扎效应主导。为开发新一代抗烧结热障涂层材料提供了重要的理论依据与工艺参考。

关键词: 热障涂层; 亚共晶复合; 氧化锆; 锆酸盐; 高温组织稳定性; 晶粒生长动力学

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2025.000186 **CSTR:** 32421.14.j.issn.1001-4381.2025.000186

中图分类号: TQ174.75 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2026)09-0192-07

High-temperature microstructural stability and grain growth kinetics of $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7\text{-ZrO}_2$ based composite ceramics with hypoeutectic composition

CUI Lin¹, WANG Zhigang^{1,2,3*}, WANG Zhanghao¹, LI Pengbo¹, NI Zhihao¹, LIU Rengqian¹,
ZHANG Xiaocheng¹, XUE Meiqi¹, ZHANG Yonghe^{1,2,3}, WANG Xuanli^{1,2,3}, XIE Min^{1,2,3},
SONG Xiwen^{1,2,3}, OUYANG Jiahu⁴, MU Rende⁵

(1 School of Materials Science and Engineering, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010, Inner Mongolia, China; 2 Key Laboratory of Green Extraction & Efficient Utilization of Light Rare-Earth Resources of Ministry of Education (Inner Mongolia University of Science and Technology), Baotou 014010, Inner Mongolia, China; 3 Inner Mongolia Key Laboratory of Advanced Ceramic Material and Devices, Baotou 014010, Inner Mongolia, China; 4 School of Materials Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China; 5 AECC Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China)

Abstract: To tackle the challenges of high-temperature phase stability deterioration and sintering densification in zirconia-based thermal barrier coating ceramic materials during prolonged service at

temperatures exceeding $1200\text{ }^\circ\text{C}$, this study utilizes a highly efficient and cost-effective solid-phase synthesis process to fabricate $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7\text{-SYSZ}$ composite ceramics with a hypoeutectic composition. We conduct a comprehensive investigation into the impact of $1450\text{ }^\circ\text{C}$ heat treatment on the high-temperature microstructural stability, evolution, and grain growth kinetics of these composite ceramics using field emission scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS). The experimental findings reveal that $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7\text{-SYSZ}$ composite ceramics, sintered at $1600\text{ }^\circ\text{C}$ for 6 h, display equiaxed or near-equiaxed grain morphology, with an average grain size of $(2.9\pm0.31)\text{ }\mu\text{m}$. Following heat treatment at $1450\text{ }^\circ\text{C}$ for durations ranging from 50 h to 300 h, the grain size distribution curves exhibit a notable rightward shift and broadening, with the average grain size gradually increasing to $(4.7\pm0.33)\text{ }\mu\text{m}$. Initially, the grain size distribution follows a single-peak normal distribution pattern; however, as the heat treatment time is extended to 150-300 h, it gradually evolves into a dual-peak normal distribution. The composite system demonstrates a grain growth activation energy of $(351.79\pm19.21)\text{ kJ/mol}$ and a growth exponent ($n=2.3$), suggesting that grain growth is predominantly governed by lattice-diffusion-controlled pinning effects. This research offers vital theoretical underpinnings and technical references for the development of next-generation anti-sintering thermal barrier coating materials.

Key words: thermal barrier coatings; eutectic composite; zirconia; zirconates; high-temperature stability; grain growth kinetics

随着我国航空航天装备技术的持续现代化发展,航空发动机及燃气轮机(简称两机)作为高端高效动力装置,已广泛应用于航空器推进系统、陆基发电机组以及工业动力装备等多个关键领域。提高涡轮入口温度是提升“两机”推重比并降低 NO_x 排放的关键,对涡轮叶片、燃烧室等热端部件材料的耐高温性能及服役稳定性提出更为严苛的要求。在镍基高温合金部件上沉积热障涂层(thermal barrier coatings, TBCs)被认为是延长热端部件使用寿命和提高服役安全性的有效途径^[1]。为实现该目标,陶瓷面层在高温下的高隔热性能和热稳定性成为遴选新TBC陶瓷面层材料的一个基本要求。目前,6%~8%(质量分数,下同)氧化钇部分稳定氧化锆(6%~8%YSZ)作为主流热障涂层陶瓷材料,凭借其优异的耐热冲击性和 $1150\text{ }^\circ\text{C}$ 下的抗热疲劳等综合性能,已成为航空发动机及燃气轮机热端部件防护涂层的行业标准,在航空推进和工业燃机领域得到广泛应用^[1]。然而,在长期服役温度超过 $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 的极端热力耦合工况下,YSZ热障涂层体系逐步暴露出以下不可忽视的应用弊端:(1)高温物相稳定性差:在高温热循环过程中氧化锆发生 $t\rightarrow m$ 马氏体相变,且伴随4%~6%的体积膨胀效应,剪切应力积聚导致涂层发生失效剥落;(2)高温抗烧蚀性不足:高温烧蚀效应促使陶瓷层多孔微结构致密化以及晶粒粗化,最终导致热障涂层隔热性能和应变容限衰退。因此,从材料开发的角度来看,在 $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 以上长期服役时面临的高温物相稳定性不足和抗烧蚀性能衰退成为当前热障涂层陶瓷材料亟待解决的

核心问题。

针对上述问题,基于“复合工程”和“稀土掺杂”策略,通过引入第二相稀土陶瓷实现对YSZ陶瓷的高温相结构稳定性、微观组织稳定性和抗烧蚀性能优化调控,被认为是突破 Y^{3+} 单稀土掺杂体系技术局限的有效技术途径。目前,广泛应用于氧化锆体系常见的稀土稳定剂有 Sc_2O_3 ^[1]、 La_2O_3 ^[2]、 Yb_2O_3 ^[3]、 Gd_2O_3 ^[4]和 CeO_2 ^[5-6]等,其中 Sc^{3+} 在八配位条件下的离子半径(0.087 nm)显著小于 Y^{3+} (0.1019 nm),且更接近于 Zr^{4+} 的离子半径(0.084 nm),可形成置换固溶体且具有较宽的固溶区范围,已经被证实可以有效提升YSZ在高温腐蚀环境长效服役的相结构稳定性。因此,与其他稀土氧化锆基TBC陶瓷相比,氧化钪-氧化钇稳定氧化锆(SYSZ)表现出优异的物相稳定性。例如,Fan等^[7]研究指出摩尔分数为7.0% Sc_2O_3 -0.5% Y_2O_3 -92.0% ZrO_2 陶瓷经 $1500\text{ }^\circ\text{C}/330\text{ h}$ 高温热处理仍可保持四方相结构且具有优异的抗CMAS熔盐腐蚀特性。复合化设计是实现陶瓷材料性能多目标优化平衡的关键技术途径,已在多个复合陶瓷体系中证实复合化设计在晶粒细化、抑制晶粒生长和抗烧蚀方面具有显著效果,例如: $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7\text{-ZrO}_2$ ^[8]、 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7\text{-ZrO}_2$ ^[9-10]、 $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7\text{-ZrO}_2$ ^[11-12]、 $\text{GdAlO}_3\text{-Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ^[13]、 $\text{NdAlO}_3\text{-Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ^[14]、 $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7\text{-GdTlO}_4$ ^[15]、 $\text{SrZrO}_3\text{-La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ ^[16]、 $\text{NdPO}_4\text{-NdYbZr}_2\text{O}_7$ ^[17]、 $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7\text{-Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ^[18]和 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7\text{-LaAlO}_3$ ^[19]。

鉴于此,本工作提出一种兼具优异高温物相稳定性和抗烧蚀性的新型亚共晶成分 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7\text{-SYSZ}$ 复

相陶瓷材料,采用适合于批量生产的高效低成本固相合成工艺制备技术,重点探究1400℃以上陶瓷材料的高温组织稳定性、微观组织演化与晶粒生长动力学行为,为解决现役YSZ热障涂层陶瓷材料高温抗烧蚀性差的瓶颈问题提供理论技术基础。

1 实验材料与方法

1.1 实验材料

采用高能活化高温固相合成法制备陶瓷粉体,采用原料为纯度99.9%的 ZrO_2 、 Y_2O_3 、 Sc_2O_3 、 La_2O_3 粉体。首先,将上述原料粉体置于马弗炉中经800℃/3 h干燥去除水分及挥发性杂质,然后将干燥原料粉体按摩尔比 $\text{La}_2\text{O}_3:\text{ZrO}_2=1:2$ 与 $\text{ZrO}_2:\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Sc}_2\text{O}_3=92:0.5:7.5$ 分别合成 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 和7.5% Sc_2O_3 -0.5% Y_2O_3 稳定 ZrO_2 (SYSZ)粉体。具体工艺流程如下:将配置好的原料粉体置于聚氨酯球磨罐中以去离子水为介置于卧式球磨机机械球磨24 h,球磨转速为65 r/min,随后将球磨浆料调整为固/液比2:3,以2700 r/min高能球磨3 h,将高能球磨 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 与SYSZ陶瓷浆料置于110℃的烘干箱中干燥,然后分别将两种粉体置于马弗炉中进行1600℃/6 h与1450℃/6 h高温合成获得 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 和SYSZ陶瓷粉体。亚共晶成分 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ -SYSZ复相陶瓷材料的名义成分配比见表1,将高温合成粉体按表中化学计量比进行混合,并重复上述机械球磨与高能球磨工艺进行破碎,并将破碎后的陶瓷浆料置于110℃的烘干箱中干燥24 h,然后将干燥的粉体过80目筛,将过筛后的粉体经4 MPa×60 s预压成型,再经200 MPa×90 s冷等静压得到陶瓷素坯,最后置于马弗炉中在空气气氛下1600℃×6 h烧结得到近致密复相陶瓷材料。

表1 亚共晶成分 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ -SYSZ复相陶瓷材料的名义成分配比(摩尔分数/%)

Table 1 Nominal composition of $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ -SYSZ composite ceramics with hypoeutectic composition (mole fraction/%)

Composite ceramic	$\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	SYSZ		
		ZrO_2	Sc_2O_3	Y_2O_3
		92.0	7.5	0.5
$\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ -SYSZ	37	63		

1.2 实验方法

采用场发射扫描电子显微镜(FE-SEM, Zeiss, Sigma500)表征陶瓷的表面微观组织与晶粒形态,测试前需要对陶瓷材料表面进行200、400、600、800、

1000、1200目SiC砂纸依次机械抛光,然后进行热蚀(1400℃/0.5 h)和喷金处理。基于SEM图像,采用线截距法测定复相陶瓷平均晶粒尺寸。具体而言,随机选取10条以上测量线段,每个线段重复测量5次以上,最终累计统计不少于300个晶粒,确保统计结果的可信度。基于凯尔文模型特征,晶粒的平均空间直径表达式为:

$$\bar{D} = 1.56 \frac{C}{NM} \quad (1)$$

式中: $\bar{D}$ 为平均晶粒直径,μm; C 为截取线段长度,μm; N 为线段所截获的晶粒数; M 为SEM图像放大倍数。高温热处理工艺具体为:对抛光陶瓷样品进行1450℃空气气氛马弗炉中循环保温50~300 h,以50 h为周期,升温速率为10℃/min。随后,采用配套能量X射线光谱(EDS, LINK-ISIS, Oxford)的场发射扫描电镜表征高温循环热处理试样的微观组织形貌与微区元素分布。

2 结果与分析

2.1 共晶成分 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ -SYSZ复相陶瓷的高温组织演变行为

图1(a)为1600℃/6 h无压烧结制备亚共晶成分 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ -SYSZ复相陶瓷在1450℃/50~300 h高温热处理后的微观组织形貌。研究表明,背散射模式SEM(BSE-SEM)下高温热处理复相陶瓷晶界清晰,整体由白色、浅灰色和深灰色三种衬度烧结态晶粒组成。当电子束与样品发生相互作用时,高原子序数区域因更强的库仑相互作用产生更多背散射电子,导致其在SEM图像中呈现明亮衬度;低原子序数区域背散射电子产率降低,则对应较暗的衬度分布。亚共晶成分 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ -SYSZ复相陶瓷高温微观组织演变行为如图2所示,从图中EDS能谱不难看出,深灰色、浅灰色和白色三种衬度晶粒分别为氧化锆相(SYSZ)、锆酸镧相($\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$)和氧化镧相(La_2O_3)。背散射电子(BSE)衬度差异的形成机制源于原子序数效应。从图1(a)可以看出,在晶界处仅有微量亚微米级孔隙存在,表明在1600℃/6 h烧结制度下可以实现近全致密复相陶瓷无压烧结制备。随着热处理时间延长,复相陶瓷的晶粒形貌演化遵循扩散动力学与热力学协同作用机制,演化规律整体上可阐述为:(1)初始阶段(0~50 h):两相晶粒呈典型等轴/近等轴状微米级晶粒形貌,晶界平直且清晰,三叉晶界夹角接近120°,符合晶界能最小化原则;原子沿晶界快速迁移,晶界孔隙密度降低,高曲率晶界向凹面方向迁移,逐步降低体系

晶界能,如图 1(a),(b)所示;(2)中间阶段(50~200 h):Ostwald 熟化与双相协同粗化,主相 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 晶粒尺寸分布展宽,次相 SYSZ 晶粒沿主相晶界形成连续网络,这种拓扑构型一定程度上可有效钉扎晶界迁移,从而达到细化晶粒或提升其抗烧结性的目的,如图 1(c)~(e)所示;(3)后期阶段(200~300 h):主相晶粒 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 演化为十四面体 Wulff 平衡形态,局部区域出现异常粗化晶粒,其晶界呈锯齿状非平衡特征,如

图 1(f),(g)所示。值得注意的是,热处理时间超过 100 h 后,在热处理表面析出不规则多面体 La_2O_3 晶粒,依据文献可确定为 La_2O_3 属于六方晶系,沿 c 轴具有六重对称性^[20]。从晶粒生长的角度来说,具有各相异性的 La_2O_3 晶粒取向生长产生了不规则的多面体晶粒,主要是由于表面能各向异性驱动,高指数晶面因高表面能逐渐消融,低能密排面优先保留,最终呈择优生长特征。

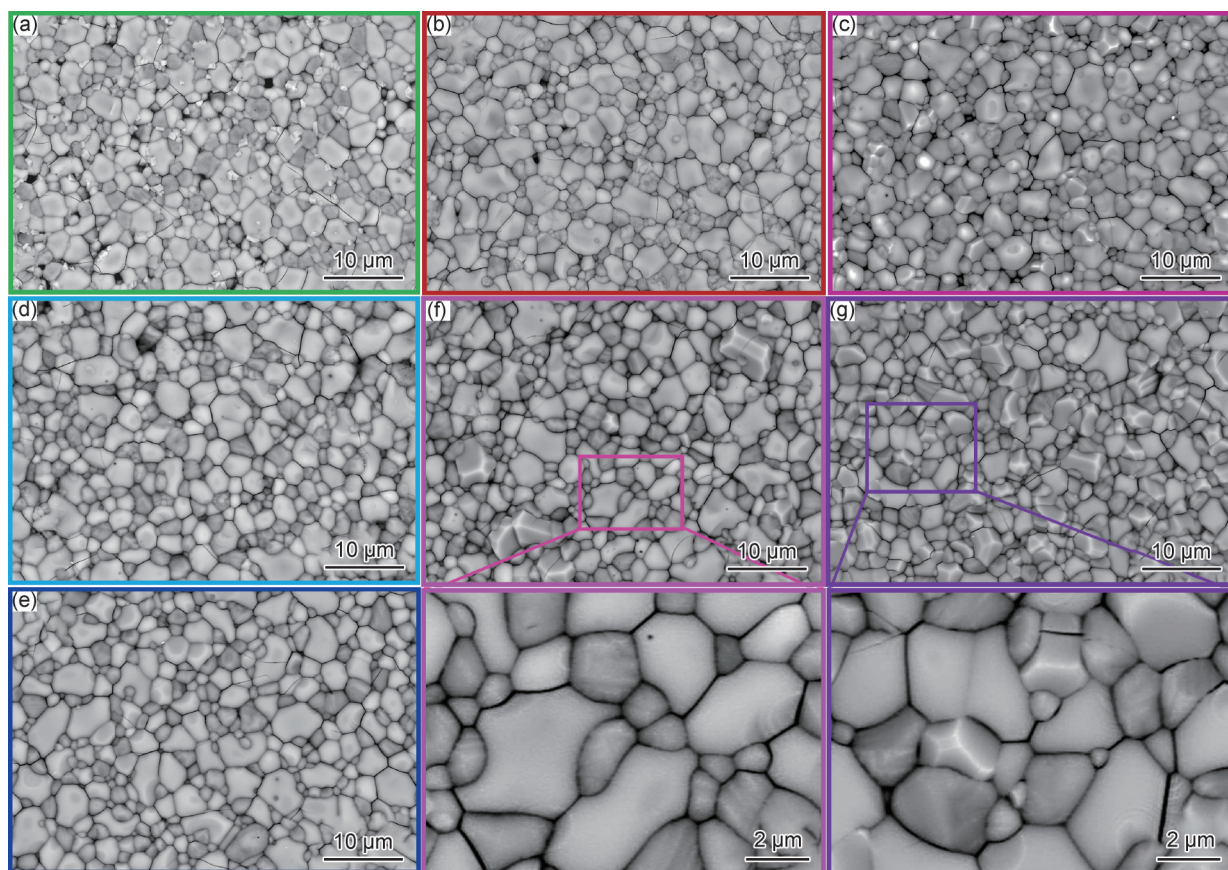


图 1 亚共晶成分 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7\text{-SYSZ}$ 复相陶瓷高温微观组织演变行为

(a) 0 h; (b) 50 h; (c) 100 h; (d) 150 h; (e) 200 h; (f) 250 h; (g) 300 h

Fig.1 High-temperature microstructure evolution behavior of $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7\text{-SYSZ}$ composite ceramics with hypoeutectic composition

(a) 0 h; (b) 50 h; (c) 100 h; (d) 150 h; (e) 200 h; (f) 250 h; (g) 300 h

图 3 为 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7\text{-SYSZ}$ 复相陶瓷在不同热处理时长下的元素定量分布规律。研究表明,复相陶瓷在 $1450\text{ }^{\circ}\text{C}/300\text{ h}$ 热处理过程中,La 元素质量占比为 $29.82\%\sim 36.34\%$,Zr 元素质量占比为 $44.64\%\sim 50.31\%$,O 元素由占比为 $21.45\%\sim 22.77\%$,表明 La、Zr、O 三元素含量始终与名义设计配比高度吻合,表明陶瓷在高温长时热处理过程中 La、Zr 阳离子元素未发生挥发, O^{2-} 基本动态平衡,具有优异的高温成分稳定性, $1450\text{ }^{\circ}\text{C}/300\text{ h}$ 热处理亚共晶成分 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7\text{-SYSZ}$ 复相陶瓷元素分布特性与一致性如表 2 所示。

图 4 为亚共晶成分 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7\text{-SYSZ}$ 复相陶瓷在

$1450\text{ }^{\circ}\text{C}/50\sim 300\text{ h}$ 高温热处理后的晶粒尺寸分布规律。研究表明,在 $1450\text{ }^{\circ}\text{C}$ 高温热处理 $50\sim 300\text{ h}$ 过程中,晶粒尺寸分布曲线呈现显著右移及展宽趋势,平均晶粒尺寸由初始的 $(2.9\pm 0.31)\text{ }\mu\text{m}$ 逐渐增长至 $(4.7\pm 0.33)\text{ }\mu\text{m}$,最大晶粒尺寸区间同步由 $6.1\text{ }\mu\text{m}$ 扩展至 $7.9\text{ }\mu\text{m}$ 。此外,晶粒尺寸分布整体上符合单峰正态分布规律,随着热处理时间延长至 $150\sim 300\text{ h}$ 时,逐步发展为双峰态正态分布(如图 4 中箭头所示),表明异常长大晶粒占比逐渐增加。依据 Ostwald 熟化理论,单峰正态分布表明晶粒生长以均匀的 Ostwald 熟化为主,小晶粒溶解并向大晶粒迁移, $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 与

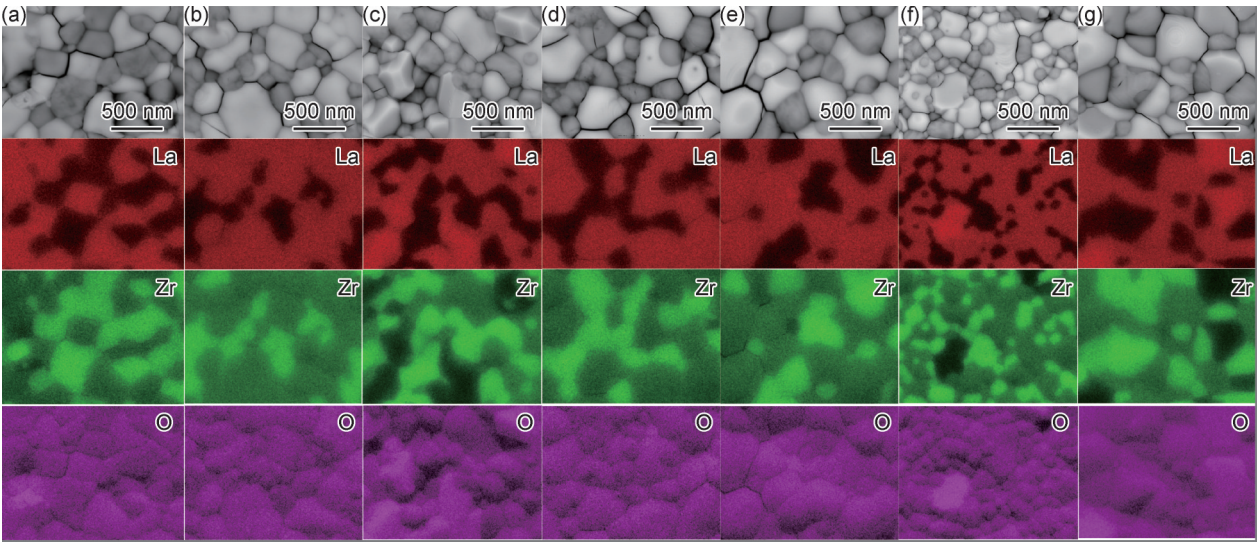


图2 不同热处理时间亚共晶成分 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ -SYSZ复相陶瓷的SEM图及EDS元素面分布
(a)0 h;(b)50 h;(c)100 h;(d)150 h;(e)200 h;(f)250 h;(g)300 h

Fig.2 SEM morphologies and corresponding EDS elemental mappings of $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ -SYSZ composite ceramics with hypoeutectic composition after thermal exposure
(a)0 h;(b)50 h;(c)100 h;(d)150 h;(e)200 h;(f)250 h;(g)300 h

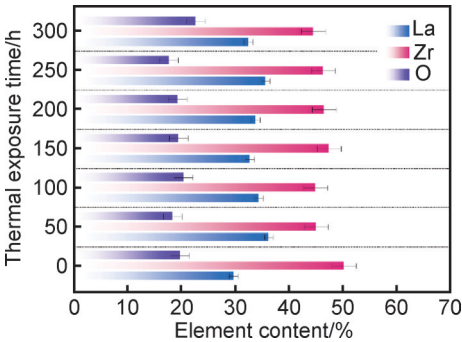


图3 亚共晶成分 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ -SYSZ复相陶瓷热处理后的元素含量分析
Fig.3 Evolution of elemental content after thermal exposure of $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ -SYSZ composite ceramics with hypoeutectic composition

表2 1450℃×300 h热处理亚共晶成分 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ -SYSZ复相陶瓷元素分布特性与一致性

Table 2 Element distribution characteristics and consistency of $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ -SYSZ composite ceramic with hypoeutectic composition after thermal exposure at 1450℃ for 300 h

Elements	Measured content/%	Nominal values/%	Stability evaluation
La	29.82-36.34	32.99	Ultra-low volatile loss
Zr	44.64-50.31	44.89	No abnormal enrichment
O	21.45-22.77	22.12	Oxygen vacancy dynamic equilibrium

SYSZ两相间界面能的差异为主要驱动力。随着时间延长(150~300 h),逐步发展为双峰态正态分布(如图4中箭头所示),表明异常晶粒生长的加剧,这可能源于两相间局部扩散速率差异或界面能梯度导致的择优生长。

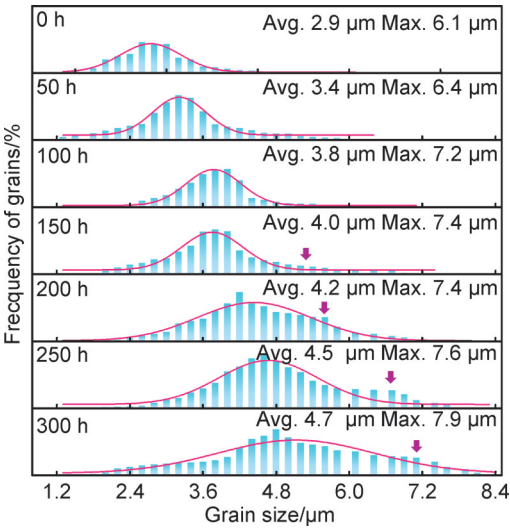


图4 1450℃高温热处理300 h亚共晶成分 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ -SYSZ复相陶瓷的晶粒尺寸分布、最大晶粒分布及平均晶粒尺寸

Fig.4 Grain size distribution, maximum grain size and average grain size of $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ -SYSZ composite ceramics with hypoeutectic composition after thermal exposure at 1450℃ for 300 h

2.2 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ -SYSZ复相陶瓷的晶粒生长动力学

图5为亚共晶成分 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ -SYSZ复相陶瓷在1450℃/0~300 h高温热处理过程中平均晶粒尺寸随时间的演变规律。研究表明,当热处理时间从0 h延长至300 h时,晶粒尺寸从初始的2.5 μm逐步增长至5.5 μm,整体呈现单调递增趋势。此外,晶粒生长过程表现出明显的阶段性特征:当0~150 h时,晶粒尺寸以近似线性速率增长,符合扩散控制的LSW理论模型;当150~300 h时,生长速率减缓,这可能与两相界面能

差引发的界面控制机制转变密切相关。正常晶粒生长的晶粒生长动力学满足以下幂律动力方程:

$$G^n - G_0^n = Kt \quad (2)$$

式中: G 为初始平均晶粒尺寸 ($2.9 \mu\text{m}$); G_0 为不同热处理时间的平均晶粒尺寸; K 为与温度相关的晶粒生长速率常数; t 为热处理时间; n 为晶粒生长指数, 通常介于 $2 \sim 4$ 之间^[21]。依据 Arrhenius 晶粒生长动力学模型, 晶粒生长速率常数 K 可表示为^[21]:

$$K = K_0 \exp(-Q/(RT)) \quad (3)$$

式中: Q 为晶粒生长活化能; R 为普适气体常数 ($8314.48 \text{ J}/(\text{kmol} \cdot \text{K})$); T 为热处理热力学温度。对上式等式两边同时取自然对数, 晶粒生长活化能 Q 可表示为如下线性关系:

$$\ln K = \ln K_0 - Q/(RT) \quad (4)$$

式中: $\ln K$ 为晶界迁移率。因此, 晶粒生长活化能 Q 可以通过 $\ln K$ 与 T^{-1} 的线性回归斜率确定。

图6(a)为亚共晶成分 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7\text{-SYSZ}$ 复相陶瓷体系的 Arrhenius 关系曲线。基于线性回归分析, 该复相体系的晶粒生长活化能为 $(351.79 \pm 19.21) \text{ kJ/mol}$, Arrhenius 线性拟合系数 $R^2 = 0.99$ 。值得注意的是, 该活化能值在统计学意义上显著高于单相 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 陶瓷

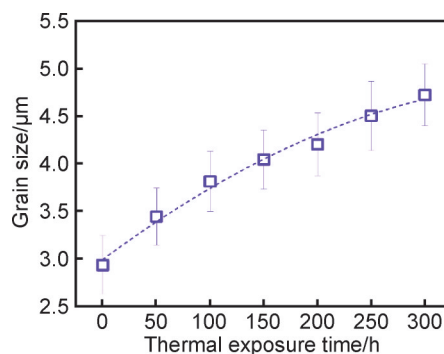


图5 1450 °C热处理条件下亚共晶成分 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7\text{-SYSZ}$ 复相陶瓷的平均晶粒尺寸与时间的依赖关系

Fig.5 Time-dependent of average grain size in hypoeutectic $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7\text{-SYSZ}$ composite ceramics after thermal exposure at 1450 °C

(384.2 kJ/mol)^[21]。根据晶粒生长动力学理论, 活化能参数本质上反映了陶瓷材料体系中原子扩散的能垒高度。晶粒生长活化能的提升意味着在烧结过程中, 晶界迁移需要克服更大的扩散阻力。可见, 通过构建亚共晶成分 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7\text{-SYSZ}$ 复相陶瓷体系, 材料的抗烧结性能得到了协同增强。相较于单一组成的 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 陶瓷和常规 SYSZ 陶瓷, 复相体系在高温下表现出更优异的微观组织稳定性, 这为其在热障涂层等高温应用场景中的长效服役提供了理论基础。

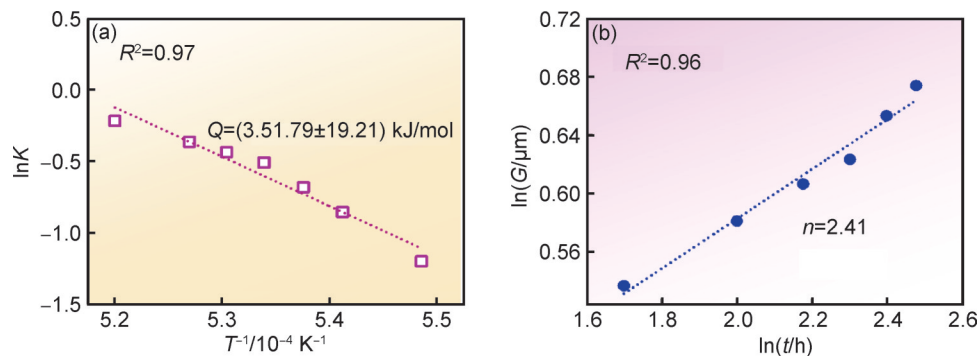


图6 亚共晶成分 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7\text{-SYSZ}$ 复相陶瓷晶粒生长动力学分析:

(a) $\ln K - T^{-1}$ 线性关系及活化能计算; (b) $\lg G - \ln t$ 线性关系及晶粒生长指数

Fig.6 Grain growth kinetics analysis of $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7\text{-SYSZ}$ composite ceramics with hypoeutectic composition:

(a) linear relationship between $\lg K$ and T^{-1} with activation energy determination; (b) linear relationship between $\lg G$ and $\ln t$ with grain growth exponent determination

图6(b)为基于动力学方程构建的亚共晶成分 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7\text{-SYSZ}$ 复相陶瓷晶粒生长指数曲线。通过最小二乘法对 $\ln G - \ln t$ 关系进行线性拟合, 定量确定复相陶瓷体系的晶粒生长指数 $n = 2.41$ 。根据经典晶粒生长理论, 当生长指数处于 $2 < n < 3$ 区间时, 该动力学机制符合 Burke-Turnbull 模型所描述的体扩散或晶格扩散主导的传质特征。值得注意的是, 测试所得 n 值显著偏离理想晶界扩散控制的 $n = 4$ 理论值, 这说明材料内部存在额外的扩散路径受阻效应, 可归因于 $\text{La}^{3+}/$

Zr^{4+} 固溶体在晶格中形成的点缺陷复合体, 通过钉扎效应提升原子迁移的活化熵, 有效抑制高温下晶界的快速迁移, 这为设计具有可控烧结特性的先进热障涂层材料提供了重要理论支撑。

3 结论

(1) 在 $1600 \text{ }^\circ\text{C}/6 \text{ h}$ 无压烧结工艺制度下获得近全致密的亚共晶成分 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7\text{-SYSZ}$ 复相陶瓷, 平均晶

粒尺寸为 $(2.9 \pm 0.31) \mu\text{m}$;在 1450°C 高温热处理 $50 \sim 300 \text{ h}$ 过程中由 $(2.9 \pm 0.31) \mu\text{m}$ 增长至 $(4.7 \pm 0.33) \mu\text{m}$,最大晶粒尺寸区间由 $6.1 \mu\text{m}$ 扩展至 $7.9 \mu\text{m}$ 。热处理时间超过 150 h 后晶粒尺寸分布由单峰正态分布发展为双峰态正态分布。

(2) 亚共晶成分 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ -SYSZ复相陶瓷在 $1450^\circ\text{C}/50 \sim 300 \text{ h}$ 高温热处理条件下,晶粒生长活化能为 $(351.79 \pm 19.21) \text{ kJ/mol}$,晶粒生长指数 $n=2.3$,处于 $2 < n < 3$ 区间,晶粒生长动力学机制是体扩散或晶格扩散主导的传质特征,内部存在额外的扩散路径受阻效应。

参考文献

- [1] Zu J H, Gao Y, Liu D, et al. Preparation and high-temperature performance of Sc_2O_3 - Y_2O_3 co-stabilized ZrO_2 thermal barrier coatings[J]. *Ceramics International*, 2024, 50(11): 20460-20472.
- [2] Zhang Y Q, Ren C X, Zhou J, et al. Influence of microwave heating on grain growth behavior and phase stability of nano $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{La}_2\text{O}_3$ Co-doped ZrO_2 ceramics[J]. *Ceramics International*, 2024, 50(6): 8733-8741.
- [3] Yin J H, Zhou T, Zhang M, et al. Exploring the mechanism of infrared emissivity control in YSZ-based ceramics doped with Yb_2O_3 [J]. *Optical Materials*, 2024, 157: 116107.
- [4] Shen H Y, Lei Y M, Lyu X R, et al. Effect of Gd doping on phase evolution, mechanical and thermal characteristics of $1\text{La}-x\text{Gd}-2\text{Yb}-3.5\text{YSZ}$ solid solutions [J]. *Ceramics International*, 2024, 50(2): 2987-2994.
- [5] Underwood T L, Vigorito S, Molinari M, et al. Grain-boundary-dependent segregation and phase separation in ceria - zirconia from atomistic simulation[J]. *Acta Materialia*, 2024, 271: 119872.
- [6] Tien C S, Tung C L, Tuan W H, et al. Aging of ceria-stabilized zirconia in water and its mechanism [J]. *Open Ceramics*, 2024, 17: 100564.
- [7] Fan W, Wang Z Z, Bai Y, et al. Improved properties of scandia and yttria co-doped zirconia as a potential thermal Barrier material for high temperature applications[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2018, 38: 4502 - 4511.
- [8] Parchovianský M, Parchovianská I, Hanzel O, et al. Phase evaluation, mechanical properties and thermal behavior of hot-pressed LC-YSZ composites for TBC applications[J]. *Materials*, 2022, 15(8): 2839.
- [9] Jiang K, Liu S B, Ma G H, et al. Microstructure and mechanical properties of $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7-(\text{Zr}_{0.92}\text{Y}_{0.08})\text{O}_{1.96}$ composite ceramics prepared by spark plasma sintering[J]. *Ceramics International*, 2014, 40(9): 13979-13985.
- [10] Wang Y F, Yang H, Liu R J, et al. Ferroelastic domain switching toughening in spark plasma sintered t' -yttria stabilized zirconia/ $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ composite ceramics [J]. *Ceramics International*, 2017, 43(15): 13020-13024.
- [11] Guo L, Li M Z, Zhang C L, et al. Dy_2O_3 stabilized ZrO_2 as a toughening agent for $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ceramic [J]. *Materials Letters*, 2017, 188: 142-144.
- [12] Li M Z, Guo L, Ye F X. Phase structure and thermal conductivities of Er_2O_3 stabilized ZrO_2 toughened $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ceramics for thermal barrier coatings[J]. *Ceramics International*, 2016, 42(15): 16584-16588.
- [13] Liu X Y, Yu Y L, Han Y, et al. $\text{GdAlO}_3/\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ composites for advanced thermal barrier coatings[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2024, 44(15): 116736.
- [14] Liu X Y, Lu Y, Sun J, et al. NdAlO_3 - $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ composite with eutectic composition for advanced nanostructured thermal insulation coatings[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2024, 478: 130502.
- [15] Lian C L, Long Z H, Qian W, et al. Effects of GdTaO_4 content on the thermal properties and CMAS corrosion of $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ - GdTaO_4 composite ceramics [J]. *Ceramics International*, 2024, 50(1): 272-281.
- [16] Liu Y, Bai Y, Li E B, et al. Preparation and characterization of SrZrO_3 - $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ composite ceramics as a thermal barrier coating material[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2020, 247: 122904.
- [17] Wu Y, He W T, Guo H B. Improved fracture toughness and multiple toughening mechanisms of $\text{NdPO}_4/\text{NdYbZr}_2\text{O}_7$ composites[J]. *Ceramics International*, 2020, 46(10): 16612-16619.
- [18] Wu S Q, Xue Z L, Ji X J, et al. Influence of $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ doping on mechanical properties and thermal conductivity of $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ - $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ composite ceramics [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 842: 155872.
- [19] Wang Y F, Han J, Du J P, et al. The toughening of pyrochlore $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ by a ferroelastic NdAlO_3 second phase for potential thermal barrier coating applications[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2021, 104(7): 3508-3517.
- [20] Andrievskaya E R, Kornienko O A, Sameljuk A V, et al. Phase relation studies in the CeO_2 - La_2O_3 system at 1100 - 1500°C [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2011, 31(7): 1277-1283.
- [21] Che J W, Wang X Z, Liu X Y, et al. Outstanding sintering resistance in pyrochlore-type $\text{La}_2(\text{Zr}_{0.7}\text{Ce}_{0.3})_2\text{O}_7$ for thermal barrier coatings material[J]. *Ceramics International*, 2021, 47(5): 6996-7004.

基金项目:国家自然科学基金(52372062,52204316);内蒙古自治区高等学校“青年科技英才支持计划”项目(NJYT23006);内蒙古科技大学创新基金项目(0303052203);中国北方稀土横向课题项目(BFXT-2023-D-0044)

收稿日期:2025-04-08;**录用日期:**2025-04-25

通讯作者:王志刚(1987—),男,副教授,工学博士,主要从事先进热障涂层/结构陶瓷材料研究,联系地址:内蒙古包头市阿尔丁大街7号(014010),E-mail: wangzhigang@imust.edu.cn

(本文责编:张宝玲)