

# 钇稳定氧化锆对龙泉宝溪瓷土的增强机理研究

吴艳芳<sup>1</sup>, 张鹤<sup>2</sup>, 金莹<sup>3</sup>, 金逸林<sup>2</sup>, 邱振江<sup>2</sup>, 兰俊杰<sup>2</sup>

(1. 丽水学院, 浙江 丽水 323000)

(2. 龙泉市金宏瓷业有限公司, 浙江 龙泉 323700)

(3. 龙泉市中等职业技术学校, 浙江 龙泉 323700)

**摘要:** 以龙泉宝溪瓷土为主要原料, 在氧化铝增强相的基础上, 引入溶胶凝胶法制备的钇稳定氧化锆粉体, 研究了钇稳定氧化锆对龙泉宝溪瓷土的显微组织和力学性能。结果表明: 龙泉宝溪瓷土的胎体强度随  $ZrO_2(Y_2O_3)$  加入量的增加经历了先上升后下降的过程, 当在宝溪瓷土 ( $22\% \alpha-Al_2O_3$ ) 加入 2% 的钇稳定氧化锆时, 样品抗折弯强度最强, 体积密度最致密, 增强机理是以应力诱导相变增韧为主。

**关键词:** 钇稳定氧化锆; 龙泉; 宝溪; 增强机理

中图分类号: TB383

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)S2-017-05

龙泉窑是我国古代历史名窑, 拥有极高的历史地位, 2009 年 9 月 30 日龙泉青瓷传统烧制技艺入选联合国教科文组织世界人类非物质文化遗产代表作名录, 是丽水三宝之一, 是浙江省文化产业的金名片。龙泉青瓷产品器型端庄优美、呈现出莹润碧透的类玉效果, 但至今主要停留在艺术瓷领域, 作为中高端日用瓷仍难入驻寻常百姓家, 无法形成大的产业规模。究其原因, 主要由于传统龙泉青瓷强度低、热稳定性差, 抗热冲击性能力弱等缺陷问题。

传统龙泉青瓷主要使用的胎釉原料均为本地瓷土、釉土, 资源丰富, 性能独特, 易于生产出独具特色的龙泉青瓷。而龙泉市宝溪乡作为龙泉青瓷的发祥地之一, 在清末年间, 承当了龙泉青瓷生产的中心地位, 其瓷土储备量大, 质量较高, 窑工工艺技术过硬, 尤其是在民国时期延续了龙泉青瓷的生产。20 世纪 50 年代, 为贯彻落实周恩来总理恢复龙泉青瓷生产的指示, 宝溪当地的窑工及自然资源起到了至关重要的作用<sup>[1]</sup>。目前, 宝溪仍保留着大量优质的瓷土矿物资源, 整个龙泉青瓷行业 70% 的高品质制瓷原料均来源于宝溪<sup>[2]</sup>, 是龙泉青瓷原料加工的重要基地。但该地瓷土多为高硅低铝低可塑性黏土, 极大地限制了龙泉青瓷产品的强度、热稳定性、抗热冲击力等性能。

近年来, 针对瓷土的强化已开展了较多研究, 多为利用莫来石和刚玉( $\alpha-Al_2O_3$ )<sup>[3]</sup>或原顽辉石晶粒<sup>[4,5]</sup>等

作为增强相以增加胎体强度。对于龙泉青瓷胎体的增强改性研究内容多停留在使用单一的氧化铝增强<sup>[6]</sup>, 且龙泉青瓷瓷胎的抗折弯强度通常随着氧化铝含量的增加呈现出先升高后降低的趋势, 在既定的烧成温度下, 过多的氧化铝会引起胎体瓷胎瓷化程度降低, 微小的空隙增多, 吸水率增加, 同时降低机械强度<sup>[7]</sup>。因此, 需在此基础上进一步引入其他陶瓷增韧材料以增加瓷胎强度。

研究为进一步实现宝溪瓷土增强增韧效果, 在引入氧化铝增强相的基础上引入溶胶凝胶法制备的钇稳定氧化锆粉体以优化瓷土配方, 研究了不同钇稳定氧化锆含量对宝溪瓷土抗折弯强度、吸水率、收缩率等性能的影响, 为强化龙泉青瓷产品的生产和产业化推广提供技术支撑。

## 1 实验

### 1.1 原料

实验所选用的宝溪瓷土经过破碎、碾磨、淘洗、压滤后成为实验所用的主要原料。为增加瓷土的可塑性, 实验增加了淘洗次数, 在经过 5 次淘洗加工后, 泥料平均粒径为  $16.636 \mu m$ , 可塑性指标为  $5.35 \text{ cm kg}$ , 收缩率为 15.23%, 淘洗前后化学组成如表 1 所示。

氧化铝是白色松散的结晶粉末, 为  $\gamma-Al_2O_3$  相组成的多孔球形, 晶粒粒径小于  $0.1 \mu m$ , 其孔隙率在 30% 左右。1400 °C 煅烧 4 h 以上, 使其完全转变成  $\alpha-Al_2O_3$

收稿日期: 2017-09-30

基金项目: 浙江省“2011 计划”龙泉青瓷协同创新中心项目资助 (LQQC2016019, LQQC2016010); 丽水市公益性自筹项目 (2015sjzc02); 龙泉市科技局项目 (KJ 工业-0015)

作者简介: 吴艳芳, 女, 1987 年生, 硕士, 讲师, 丽水学院, 浙江 丽水 323000, E-mail: 71071955@qq.com

表 1 宝溪瓷土淘洗前后化学组成

Table 1 Chemical composition of Baoxi clay and the elutriated Baoxi clay (ω%)

Samples	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	IL	Total
Baoxi clay	73.42	13.30	-	0.40	4.92	1.18	1.49	0.28	5.02	100.01
Elutriated Baoxi clay	59.49	15.6	1.05	12.44	1.85	1.2	5.27	0.08	5.74	102.72

(刚玉)相，以减少烧成收缩。煅烧后的工业氧化铝经破碎、磨细，加工后粒径为 10.415 μm<sup>[3]</sup>。

钇稳定氧化锆(YSZ)具有高的断裂韧性、强度、硬度和耐磨性等特点，有优良的增韧特性<sup>[8-10]</sup>。ZrO<sub>2</sub> 和部分稳定 YSZ (PYSZ) 在由四方相 (t-ZrO<sub>2</sub>) 向单斜相 (m-ZrO<sub>2</sub>)转变过程中伴随着体积膨胀，可用于增韧陶瓷，其增韧机理是相变过程中所产生的裂纹尖部的压应力，其次是微裂纹和裂纹偏转，材料的增韧效果取决于 t-ZrO<sub>2</sub> 的含量及分散均匀性<sup>[11]</sup>。实验所选用的钇稳定氧化锆采用溶胶凝胶法制备，其 ZrO<sub>2</sub> 含量 ≥94.6%，Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量 ≥5.2%，平均粒径为 0.833 μm。

### 1.2 坯体制备

宝溪瓷土经过 5 次淘洗加工后烘干成瓷土粉末。按一定比例加入氧化铝及钇稳定氧化锆，化浆，制成规定厚度为 10±1 mm，宽度为 10±1 mm，长度为 100 mm 的抗折弯强度标准样品，在 1300 °C 高温还原气氛中烧成后曲线如图 1 所示。

### 1.3 性能测试

采用湖南省湘潭仪器有限公司生产的工程陶瓷抗折弯综合仪(SGW-30T)对样品强度进行测试，测试计算公式为

$$R = \frac{3FL}{2bh^2} \quad (1)$$

其中  $R$  为强度 (MPa)， $F$  为破坏载荷 (N)， $L$  为下压杆之间跨距 (mm)， $b$  为试样的宽度 (mm)， $h$  为试样断裂面的最小厚度 (mm)。

采用湖南省湘潭仪器有限公司生产的数显陶瓷吸水仪(TXY-400)全自动日用陶瓷热稳定性仪(SQ005)、可塑性测试仪(KS-B)测定样品的吸水率、热稳定性和可塑性。使用荷兰 PANalytical B.V. Empyrean 200895 型变温 X 射线衍射仪对样品进行物相分析，X 射线源采用 Cu Kα (λ=0.154 nm)，工作电压为 40 kV，工作电流为 40 mA，扫描范围为 10°至 80°。使用日本日立公司生产的 Hitachi SU-70 场发射扫描电子显微镜(SEM-FEG2) 观察样品微观形貌。

## 2 结果与分析

### 2.1 氧化铝添加量对宝溪瓷土力学性能的影响

得到氧化铝含量与抗折弯强度与吸水率的曲线图(如图 2 所示)，发现宝溪瓷土抗折弯强度随氧化铝含

量的增加呈现出先增强后减弱的关系，当氧化铝的加入量为 22%时，宝溪瓷土的抗折弯强度最高为 74.85 MPa，吸收率为 0.11%，可塑性指标为 3.75 cm kg，收缩率为 11.37%，当进一步增加氧化铝含量时，吸水率增加，抗折弯强度降低(见图 2)，主要是因为少量的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在其中不参与反应，只产生弥散强化，故随着其含量的增加，弥散相增加，抗折弯强度增加。当达到一定数量后，开始有 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 参与反应，形成莫来石相，莫来石晶相的强度远低于刚玉，因此强度开始降低<sup>[6]</sup>。因此，本研究中在核定的氧化铝微粉添加量的基础上添加钇稳定氧化锆，制成规定厚度为 10±1 mm，宽度为 10±1 mm，长度为 100 mm 的抗折弯强度标准样品，在 1300 °C 高温还原气氛中烧成。研究不同钇稳定氧化锆含量对抗折弯强度的影响。

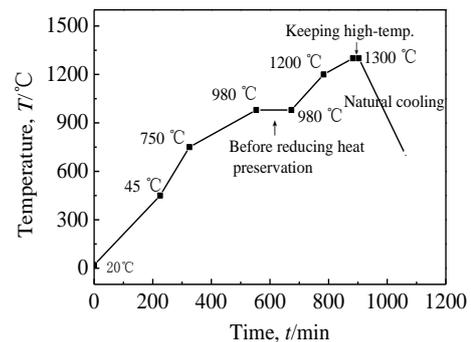


图 1 样品烧成曲线

Fig.1 Firing curve of the samples

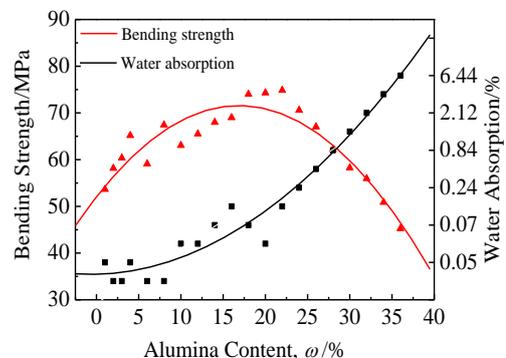


图 2 氧化铝含量对抗折弯强度和吸水率的影响

Fig.2 Effect of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content on bending strength and water absorption

## 2.2 $ZrO_2(Y_2O_3)$ 含量对样品烧结性能的影响

由表 2 可知, 随着  $ZrO_2(Y_2O_3)$  加入量的增加, 吸水率经历了先减小后增大的过程, 体积密度经历了先增大后减小的过程。表明, 在宝溪瓷土(22% $\alpha$ - $Al_2O_3$ ) 中加入微量的  $ZrO_2(Y_2O_3)$  有一定的促烧结作用<sup>[12]</sup>, 此外, 从  $Y_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$  系相图可知, 在 1400 °C 以下存在共熔点, 低共熔物的生成即液相的存在使得烧结过程中颗粒重排较容易进行, 使材料的烧结由单一的固相烧结转为由固相、液相同时进行, 增加了物质的传递途径, 加速物质的传递过程, 有利于材料的烧结致密化<sup>[12]</sup>。但是当  $ZrO_2(Y_2O_3)$  含量超过 4% 时吸水率逐渐增大主要是由于  $ZrO_2(Y_2O_3)$  烧结温度通常在 1400~1550 °C<sup>[12]</sup>, 当实验在 1300 °C 温度下烧成时, 一部分  $ZrO_2(Y_2O_3)$  参与了熔融过程, 另一部分则未烧结, 因此, 吸水率增加, 体积密度减小。

## 2.3 显微结构分析

图 3 是不同氧化锆含量样品表面 SEM 形貌。从图 3 可以看出氧化锆对莫来石晶粒的抑制作用较为明

显, 在一定程度上, 随着氧化锆含量的增加, 莫来石晶粒生长被抑制, 当  $ZrO_2(Y_2O_3)$  含量为 16% 时, 莫来石晶粒抑制最明显。这主要是因为,  $ZrO_2$  的引入不仅可以促进材料的致密化过程, 还可以有效地抑制莫来石晶粒的生长, 尤其是阻止晶粒异常长大<sup>[11]</sup>。

## 2.4 $ZrO_2(Y_2O_3)$ 含量对样品力学性能和增韧机理影响

从表 2 可知, 样品胎体抗折弯强度随  $ZrO_2(Y_2O_3)$  加入量的增加经历了先上升后下降的过程, 当胎体  $ZrO_2(Y_2O_3)$  含量为 2% 时, 材料的力学性能达到最佳, 而后随着  $ZrO_2$  含量的增加, 材料力学性能下降(见图 4)。可塑性指标与收缩率随  $ZrO_2(Y_2O_3)$  含量增加而减小。

通过对样品进行 X 射线衍射分析, 发现 3#~6# 样品存在钇稳定氧化锆峰(图 5b)。一定含量的钇稳定氧化锆有助于样品力学性能的提高, 源于集体中  $t$ - $ZrO_2$  应力诱导相变增韧的贡献, 提高了样品强度<sup>[13]</sup>。此外, 亚稳定四方相  $t$ - $ZrO_2$  在裂纹尖端应力场的作用下发生相变, 形成单斜相, 产生体积膨胀, 从而对裂纹形成压应力, 阻碍裂纹扩展, 起到增韧的作用<sup>[14]</sup>。

表 2 样品物理性能测试结果

Table 2 Physical properties of the samples

Samples	$ZrO_2(Y_2O_3)$ content/%	Bending strength/MPa	Plasticity index/ cm kg	Water absorption/%	Reduction/%	Volume density/ $g\ cm^{-3}$
1#	0	74.85	3.75	0.11	11.37	2.23
2#	1	89.21	3.95	0.05	11.3	2.47
3#	2	95.02	3.78	0.05	11.31	2.48
4#	4	90.68	3.62	0.12	11.68	2.47
5#	8	87.25	3.58	0.21	11.05	2.47
6#	16	85.36	3.42	0.22	10.85	2.45

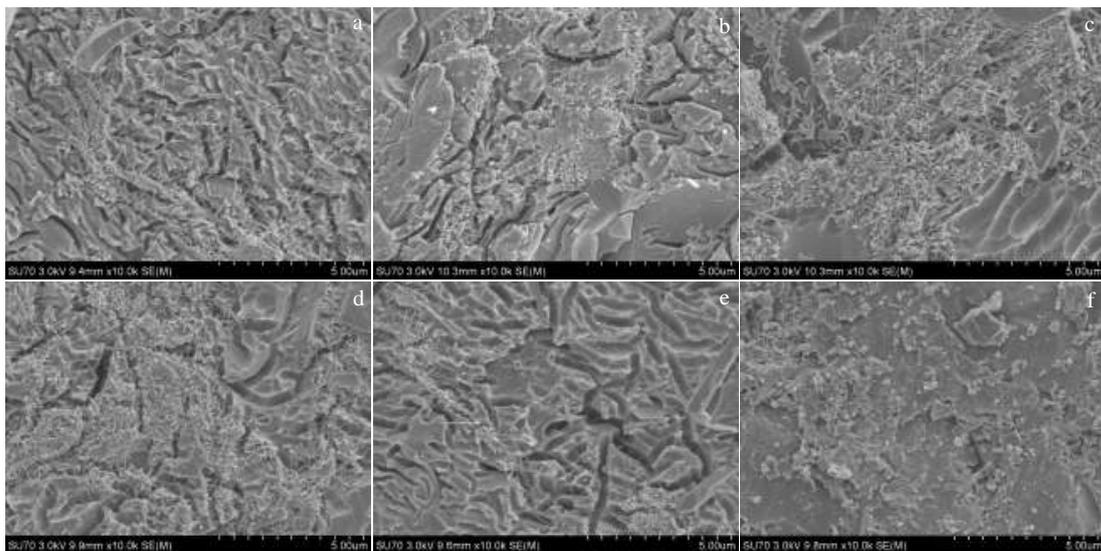


图 3 样品表面 SEM 形貌

Fig. 3 SEM images of the samples surfaces: (a) 1#, (a) 2#, (c) 3#, (d) 4#, (e) 5#, and (f) 6#

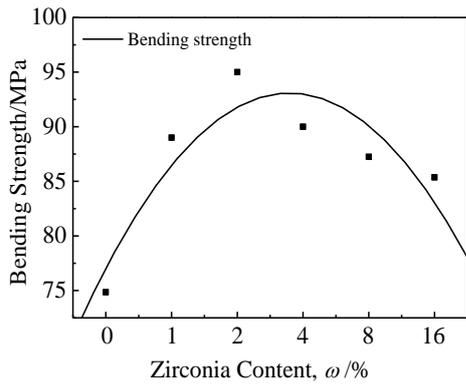


图 4 ZrO<sub>2</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)含量与力学性能的关系

Fig.4 Relationship between the ZrO<sub>2</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) content and mechanical properties

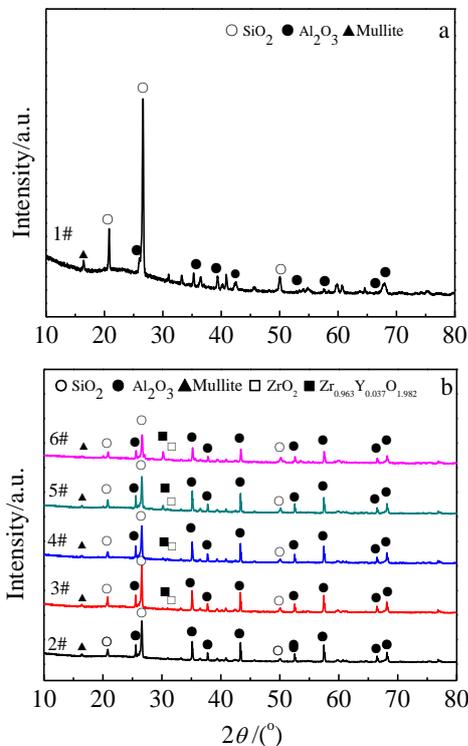


图 5 不同 ZrO<sub>2</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 含量试样表面 XRD 图谱

Fig.5 XRD patterns of the samples with different contents of ZrO<sub>2</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>): (a) 1# and (b) 2#~6#

随着 ZrO<sub>2</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)含量进一步增加, 抗折弯强度逐渐降低, 这主要是由于在龙泉青瓷的烧制温度下, 只有部分氧化钇稳定四方氧化锆可以产生参与烧结反应<sup>[15]</sup>, 加入量太多则直接导致基体烧结程度下降反而降低了制品抗折弯强度。

### 3 结 论

1) 通过在龙泉宝溪瓷土 (22%α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)引入钇稳定氧化锆, 制备了强度较高的龙泉青瓷胎体。在宝溪瓷土中(22%α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)加入 2%的钇稳定氧化锆时, 其胎体抗折弯强度最高, 体积最致密, 强度由 74.85 MPa 提高到 95.02 MPa。

2) 在一定范围内, 钇稳定氧化锆对龙泉宝溪瓷土的增强机理, 是以相变增韧为主。

### 参考文献 References

[1] Zhai Xiwu(翟翕武), He Limai(何力迈). *China Ceramic Industry*(中国陶瓷工业)[J], 2010, 17(6): 62

[2] Wu Jun(吴 隼), Jiang Peng(江 鹏), Li Qijiang(李其江) *et al. China Ceramics*(中国陶瓷)[J], 2016, 52(11): 54

[3] Zhen Qiang(甄 强), Liu Jianqiang(刘建强), Cao Jialin(曹家麟) *et al. Ceramic*(陶瓷)[J], 2003(6): 26

[4] Wang Zhiyi (王志义), Li Hui(李 辉). *China Ceramics*(中国陶瓷)[J], 2005(6): 16

[5] Zhang He, Zhou Juehui, Zhang Qilong *et al. Journal of Inorganic Materials*[J], 2013(7): 3

[6] Peng Bo(彭 勃). *Thesis for Master*(硕士论文)[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2010: 46

[7] Zhou Jianer(周健儿), Hu Qingfeng(胡青峰), Wang Juan(王娟). *China Ceramic Industry*(中国陶瓷工业)[J], 2003(6): 6

[8] Lin Zhenhan(林振汉). *Rare Metals Letters*(稀有金属快报)[J], 2004, 23(6): 6

[9] An Decheng(安德成), Bai Junfei(拜俊飞), Wang Siyuan(王思源) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2015, 44(S1): 693

[10] Ouyang Jiahu(欧阳家虎), Li Yufeng(李玉峰), Wang Yujin(王玉金) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2015, 44(S1): 799

[11] Wu Hongdan(吴红丹), Pei Dating(裴大婷), Zhang Jinhua(张锦化) *et al. Journal of Wuhan University of Technology*(武汉理工大学学报)[J], 2011(2): 10

[12] Cai Shu(蔡 舒), Yuan Qiming(袁启明), Meng Jiahong(孟佳宏) *et al. Journal of the Chinese Ceramic Society*(硅酸盐通报)[J], 2000(6): 12

[13] Yun Xinyue(运新跃), Huang Dexin(黄德信), Xu Bing(徐 兵) *et al. Bulletin of the Chinese Ceramic Society*(硅酸盐通报)[J], 2009(8): 102

[14] Yuan Ming(袁 明), Chen Pinghua(陈萍华), Jiang Hualin(蒋华麟) *et al. Jiangxi Chemical Industry*(江西化工)[J], 2013(1): 1

[15] Chen Guihua(陈桂华). *Thesis for Master* (硕士论文)[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2003: 15

## Strengthening Mechanism of Longquan Baoxi Clay by $ZrO_2(Y_2O_3)$

Wu Yanfang<sup>1</sup>, Zhang He<sup>2</sup>, Jin Ying<sup>3</sup>, Jin Yilin<sup>2</sup>, Qiu Zhenjiang<sup>2</sup>, Lan Junjie<sup>2</sup>

(1. Lishui University, Lishui 323000, China)

(2. Longquan Jinhong Porcelain Industry Co., LTD, Longquan 323700, China)

(3. Longquan Secondary Vocational and Technical School, Longquan 323700, China)

**Abstract:** Using the Baoxi clay which was strengthened by  $Al_2O_3$  as the main materials, the  $ZrO_2(Y_2O_3)$  powder was prepared by the sol-gel method. The effect of  $ZrO_2(Y_2O_3)$  on the microstructure and mechanical properties was investigated. The result shows that with the increasing of  $ZrO_2(Y_2O_3)$  content the body strength improves at first but declines afterward. When the content of  $ZrO_2(Y_2O_3)$  is 2% in the Baoxi clay with 22%  $\alpha$ - $Al_2O_3$ , the sample shows the max bending strength and the most compact volume density. The strengthening mechanism is stress-induced transformation toughening.

**Key words:**  $ZrO_2(Y_2O_3)$ ; Longquan; Baoxi; strengthening mechanism

---

Corresponding author: Zhang He, Ph. D., Longquan Jinhong Porcelain Industry Co., LTD, Longquan 323700, P. R. China, Tel: 0086-571-86971539, E-mail: zhhe@zju.edu.cn