

Al₂O₃/BaZrO₃ 双陶瓷界面微观组织演化及机理

张 浩^{1,2,3}, 高鹏越^{1,2,3}, 陈光耀^{1,2,3}, 李明阳^{1,2,3}, 鲁雄刚^{1,2,3,4}, 李重河^{1,2,3,4}

(1. 上海大学 省部共建高品质特殊钢冶金与制备国家重点实验室, 上海 200072; 2. 上海大学 上海市钢铁冶金新技术开发应用重点实验室, 上海 200072; 3. 上海大学 材料科学与工程学院, 上海 200072; 4. 上海特种铸造工程技术研究中心, 上海 201605)

摘 要: 以 Al₂O₃ 为背层(硅溶胶为粘结剂), 电熔 BaZrO₃ 作为面层材料(钇溶胶为粘结剂), 1550℃ 烧结后制成 50 mm×25 mm×5 mm 的 Al₂O₃/BaZrO₃ 双陶瓷试样。通过光学显微镜(OM)、扫描电子显微镜(SEM)、X 射线衍射仪(XRD)和 EDS 等手段观察了 BaZrO₃ 层和 Al₂O₃/BaZrO₃ 界面的显微结构, 研究了 BaZrO₃ 与 Al₂O₃ 的界面反应。结果表明, 面层由 BaZrO₃ 基体和分布其上的大小 10 μm 左右的 Y 稳定的 ZrO₂ 晶粒组成; Al₂O₃/BaZrO₃ 界面发生反应形成厚约 300 μm 的过渡层, 界面反应生成物有 BaO·Al₂O₃、ZrO₂ 和 BaO·Al₂O₃·2SiO₂。界面从单纯的 BaZrO₃/Al₂O₃ 双陶瓷结构演变为 BaZrO₃、ZrO₂、BaO·Al₂O₃、BaO·Al₂O₃·2SiO₂ 和 Al₂O₃ 等多种物相组成的复杂结构。反应过程中 Al 元素基本不迁移扩散, BaZrO₃ 中 Ba 元素向 Al₂O₃ 所在的位置扩散形成 BaO·Al₂O₃, 残留物形成一层条状 ZrO₂, 而 BaO·Al₂O₃·2SiO₂ 围绕着 EC95(Al₂O₃+5%SiO₂)粉体颗粒周围生成。

关 键 词: Al₂O₃; BaZrO₃; 界面反应; 双陶瓷

中图分类号: TB34 **文献标识码:** A

Microstructure Evolution and Mechanism of Al₂O₃/BaZrO₃ Double Ceramics

ZHANG Hao^{1,2,3}, GAO Peng-Yue^{1,2,3}, CHEN Guang-Yao^{1,2,3}, LI Ming-Yang^{1,2,3}, LU Xiong-Gang^{1,2,3,4},
LI Chong-He^{1,2,3,4}

(1. State Key Laboratory of Advanced Special Steel, Shanghai University, Shanghai 200072, China; 2. Shanghai Key Laboratory of Advanced Ferrometallurgy, Shanghai University, Shanghai 200072, China; 3. School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200072, China; 4. Shanghai Special Casting engineering technology research center, Shanghai 201605, China)

Abstract: The Al₂O₃/BaZrO₃ double ceramics sample with size of 50 mm×25 mm×5 mm was prepared *via* sintering at 1550℃ by using Al₂O₃ as back layer (silica sol as binder), fused BaZrO₃ as surface ceramics. The phase identification and crystal structure were determined by X-ray diffraction (XRD), while the microstructure and interfacial reaction were carried out by scanning electron microscopy (SEM) coupled with energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS). SEM-EDS results show that the surface layer is mainly composed of BaZrO₃ matrix, with tiny yttria-stabilized zirconia grains (10 μm) uniformly distributed. The interface reaction between Al₂O₃ and BaZrO₃, leads to form a 300 μm thick transition layer. Composed of BaAl₂O₄ (BaO·Al₂O₃) and ZrO₂. Thus, the microstructure of interface transfers from a simple double ceramic Al₂O₃/BaZrO₃ interface into a complex structure, which is composed of BaZrO₃, ZrO₂, BaO·Al₂O₃, and Al₂O₃. During the reaction, the element Ba of BaZrO₃ migrates

收稿日期: 2016-10-08; 收到修改稿日期: 2016-11-21

基金项目: 国家自然科学基金(51574164, 51374142); 国家重点基础研究发展计划(973 计划)(2014CB643403); 上海市科委基础重点项目(14JC1491400)

National Natural Science Foundation of China (51574164, 51374142); National Program on Key Basic Research Project (973 Program) (2014CB643403); Basic Major Research Program of Science and Technology Commission Foundation of Shanghai (14JC1491400)

作者简介: 张 浩(1991-), 男, 硕士研究生. E-mail: zhanghao0829@i.shu.edu.cn

通讯作者: 李重河, 教授. E-mail: chli@staff.shu.edu.cn; 鲁雄刚, 教授. E-mail: luxg@staff.shu.edu.cn

into the Al_2O_3 layer and forms $\text{BaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, then the residual becomes a strip-shaped ZrO_2 layer. The element Al of Al_2O_3 almost does not diffuse, and the ternary oxides $\text{BaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ are formed around EC95($\text{Al}_2\text{O}_3+5\%\text{SiO}_2$) particles.

Key words: Al_2O_3 ; BaZrO_3 ; interfacial reaction; dual ceramic

锆酸钡陶瓷作为钙钛矿型复合氧化物,具有熔点高、化学性质稳定等优点,近年来受到广泛关注,在高温耐火材料方面也具有广泛应用^[1-2]。锆酸钡(BaZrO_3)具有立方钙钛矿型结构,晶格常数和熔点分别为 0.4193 nm 和 2700℃,热膨胀系数只有 $0.87\times 10^{-5}/^\circ\text{C}$ (25~1080℃),热导率低,在极端热环境下结构稳定性好^[3]。 Al_2O_3 强度高,应用广泛^[4-5],但高温韧性有待进一步改善。 BaZrO_3 与 Al_2O_3 热膨胀系数相近,用 BaZrO_3 作为 Al_2O_3 基体的涂层,可以在高温下综合发挥两者的性能。Koopman 等^[6]用溶胶-凝胶法制备锆酸钡包覆氧化铝纤维/铝基复合材料,并对其界面的裂纹偏转能力进行了研究。Gladysz 等^[7]对 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BaZrO}_3$ 复合陶瓷片层的原位界面反应层及其对片层的影响进行研究,三点抗弯实验证明 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BaZrO}_3$ 界面提高片层材料的力学性能。最近,在制备钛合金中应用 BaZrO_3 也有报道,陈光耀等^[8]研究了 BaZrO_3 与高活性钛熔体的界面反应,结果表明 BaZrO_3 对钛熔体具有良好的相容性。贺进等^[9]使用 BaZrO_3 作为面层,刚玉作为基体材料制成钛合金精密铸造用复合型壳,并加工出钛合金零件,结果表明钛合金熔体与型壳界面处没有出现明显的反应层。 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BaZrO}_3$ 双陶瓷可作为更好的耐火材料在高温状态下应用,并且已经成功用于 TiAl 基高温合金定向凝固^[10-11]。

界面结合形式对材料体系性能有重要影响,但人们对于 Al_2O_3 与 BaZrO_3 界面结合形式及其界面反应的研究较少。本工作采用熔模铸造型壳的制造工艺,以 EC95($\text{Al}_2\text{O}_3+5\%\text{SiO}_2$)为背层, BaZrO_3 作为面层,对烧结试样的 BaZrO_3 层表面的形貌以及 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BaZrO}_3$ 界面进行了研究,分析烧结前后物相演化以及 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BaZrO}_3$ 界面微观组织及反应产物,以便更好地理解 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BaZrO}_3$ 界面反应机制和其对双陶瓷体系产生的影响。

1 实验方法

BaZrO_3 层所用原料为:电熔 BaZrO_3 粉体(其中含 ZrO_2 约 1.7wt%),钇溶胶, JFC 型表面活性剂和辛醇。骨料的粒度对浆料的性质起着至关重要的作用^[10],浆料中添加 BaZrO_3 粉体的粗粉(-200+325 目)和细粉(-325 目)按质量比 1:1 配方混合。分别将 BaZrO_3 混合粉体、少量 JFC 型表面活性剂和辛醇放入钇溶胶中配置成浆料,粉液比为 3.5 g/mL,将浆料均匀涂挂在蜡型表面。撒砂用-80+100 目的 BaZrO_3 粉体。待 BaZrO_3 层充分干燥后,涂挂 Al_2O_3 层。 Al_2O_3 层浆料由含 5.0wt% SiO_2 的 Al_2O_3 (EC95)和硅溶胶配置而成(粉液比为 2.5 g/mL),撒砂分别用-60 目和-24 目的刚玉(其中第一次撒-60 目的刚玉,以后均撒-24 目的刚玉), Al_2O_3 层涂挂重复 6 次,具体制作工艺见表 1。待样品充分干燥后,对其进行脱蜡处理。脱蜡后的样品在空气中干燥 6 h,随后置于 ECF1 型高温硅钼棒箱式电阻炉进行焙烧。根据前期研究^[12],将焙烧温度定位 1550℃,具体焙烧工艺见图 1,焙烧完成的样品如图 2 所示。

将烧结后的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BaZrO}_3$ 双陶瓷样品横断切开,镶嵌磨制抛光。通过光学显微镜(OM)观察试样横截面形貌,采用 X 射线衍射仪(XRD)对 BaZrO_3 层和界面进行物相分析,用扫描电子显微镜(SEM)对 BaZrO_3 层及界面反应层进行形貌分析;用 EDS 能谱对 BaZrO_3 层及界面反应层进行元素分析。

2 实验结果与讨论

2.1 BaZrO_3 层微观结构

图 3(a)为 BaZrO_3 粉体的 XRD 图谱,只观察到 BaZrO_3 的衍射峰,不存在 ZrO_2 衍射峰;图 3(b)为烧

表 1 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BaZrO}_3$ 双陶瓷样品制作工艺
Table 1 Preparation process of BaZrO_3 coating on Al_2O_3

Layer No.	Size	Viscosity/s	Aggregate	Time/h	Humidity/%	Temperature/℃
1	50%, (74 μm) BaZrO_3 50%, (45 μm) BaZrO_3	23	(180&150μm) BaZrO_3	24		
2	(45 μm)EC95	19	(250μm)EC95	12	65-75	21
3-7	(45 μm)EC95	19	(700μm)EC95	12		
8	(45 μm)EC95	19	/	12		

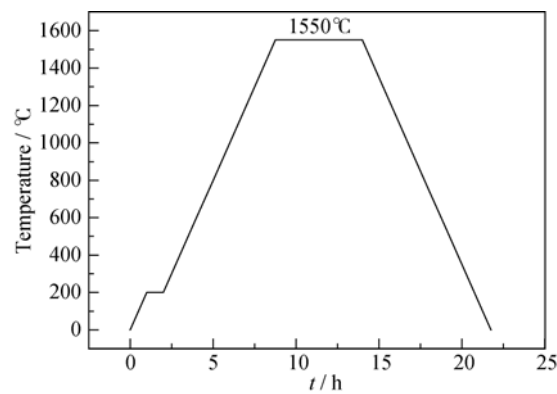


图 1 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BaZrO}_3$ 双陶瓷样品焙烧升温曲线
Fig. 1 Baking temperature curve of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BaZrO}_3$ double ceramics

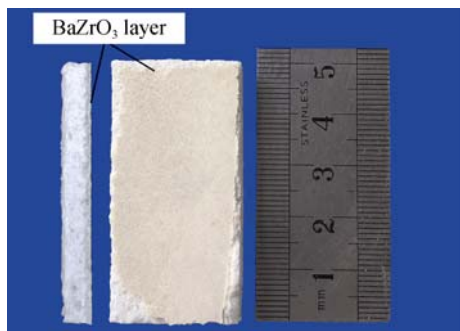


图 2 烧结后的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BaZrO}_3$ 双陶瓷试样形貌
Fig. 2 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BaZrO}_3$ double ceramics after sintering

烧结后 BaZrO_3 层的 XRD 图谱, 可以观察到 BaZrO_3 和 ZrO_2 的衍射峰。在合成过程中, ZrO_2 稍微过量会使 BaZrO_3 反应完全^[13], 本研究所使用的 BaZrO_3 粉体中含 ZrO_2 约 1.7wt%。图 3 表明在烧结过程中过量的 ZrO_2 和作为粘接剂的钇溶胶的 Y_2O_3 反应形成了 Y 稳定的 $\text{ZrO}_2(\text{YSZ})$ 。为了进一步确定 YSZ 的存在, 对 BaZrO_3 层表面进行 SEM 观察, 图 4 为样品 BaZrO_3 层表面微观结构的 SEM 背散射电子照片, 由图中可见, 在 BaZrO_3 粉体颗粒表面分布着一些大小在 $10\text{ }\mu\text{m}$ 左右的细小晶粒。对这些小晶粒进行 EDS 分析, A、B、C 和 D 四点的元素组成如表 2 所示。不考虑 O 元素, 基体 D 点处主要由 Ba 和 Zr 组成, 比例接近 1:1, 可以判定为 BaZrO_3 。点 A、B 和 C 三处元素有 Y、Zr 和 O, 可以推断这些小颗粒可能为 Y_2O_3 固溶进 ZrO_2 而形成的钇稳定的二氧化锆。 ZrO_2 的稳定性较低, 一般需要用价态比 Zr^{4+} 低的金属阳离子, 如 Y_2O_3 、 CaO 、 MgO 和 Al_2O_3 等的阳离子加以稳定^[14-19]。钇溶胶一方面作为粘结剂, 另一方面提供 Y_2O_3 作为稳定剂, 可使 ZrO_2 不发生向单斜相转变^[20-21], BaZrO_3 层则具有更优异的稳定性。

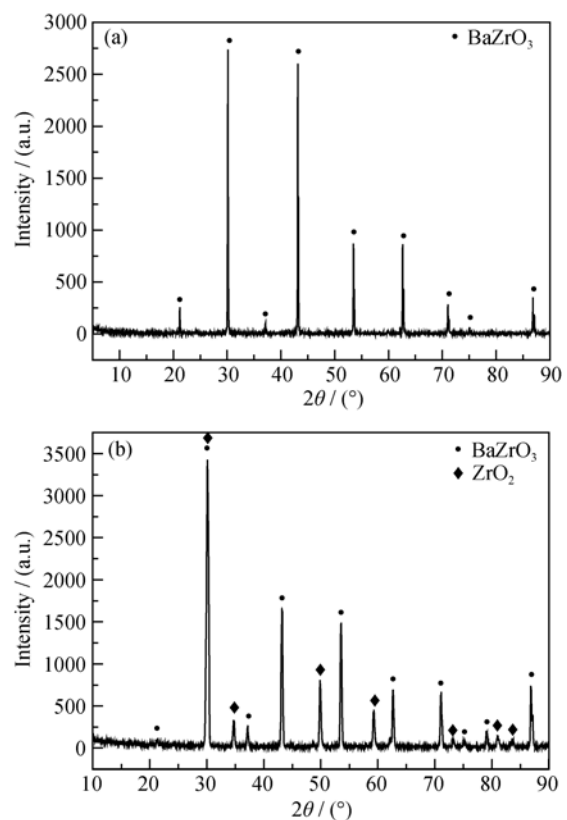


图 3 (a) BaZrO_3 粉料和(b)烧结后 BaZrO_3 层的 XRD 图谱
Fig. 3 XRD patterns of BaZrO_3 powders (a) and BaZrO_3 coating after sintering (b)

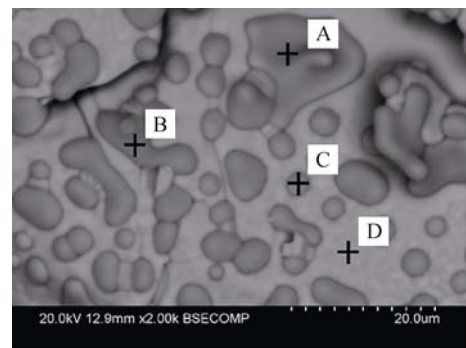


图 4 BaZrO_3 面层微观结构
Fig. 4 SEM micrograph showing microstructure of BaZrO_3 coating

表 2 BaZrO_3 层(图 4)A、B、C 和 D 四点 EDS 分析结果
Table 2 EDS analysis results of face layer of BaZrO_3 coating shown in Fig. 4

Element/at%	A	B	C	D
Ba	01.34	00.73	01.19	31.86
Zr	42.09	38.44	49.33	31.67
Y	22.76	20.55	24.82	02.17
O	33.82	40.28	24.66	34.30
Possible phases	YSZ	YSZ	YSZ	BaZrO_3

2.2 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BaZrO}_3$ 界面结构

图 5 是 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BaZrO}_3$ 界面微观形貌光学显微照片, 左侧是 Al_2O_3 , 右侧是 BaZrO_3 层。图 6 是 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BaZrO}_3$ 界面背散射电子照片, 从图中可以观察到 Ba 元素有往左方(Al_2O_3 侧)扩散的趋势, Al 元素基本没有扩散, Ba 元素往左侧和 Al 元素存在厚度约 300 μm 的重叠区, 可以推断这个区域存在一种或多种同时含有 Ba 元素和 Al 元素的新相。将烧结完成样品反应层刮下后研磨成粉末, 对其进行 XRD 检测, 结果如图 7 所示, 除了 BaZrO_3 , 其主要物相为 $\text{BaAl}_2\text{O}_4(\text{BaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3)$, 并存在少量的 ZrO_2 。这表

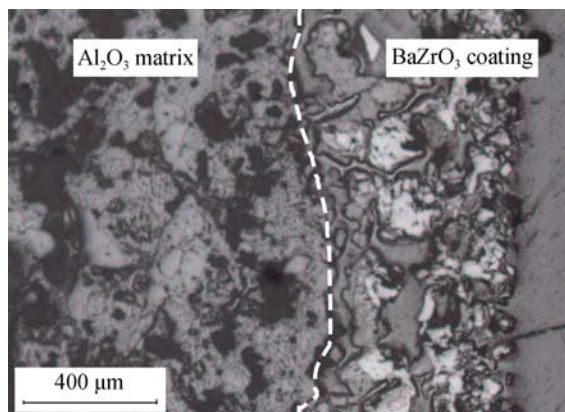


图 5 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BaZrO}_3$ 界面微观形貌光学显微照片
Fig. 5 Optical micrograph showing microstructure of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BaZrO}_3$ interface

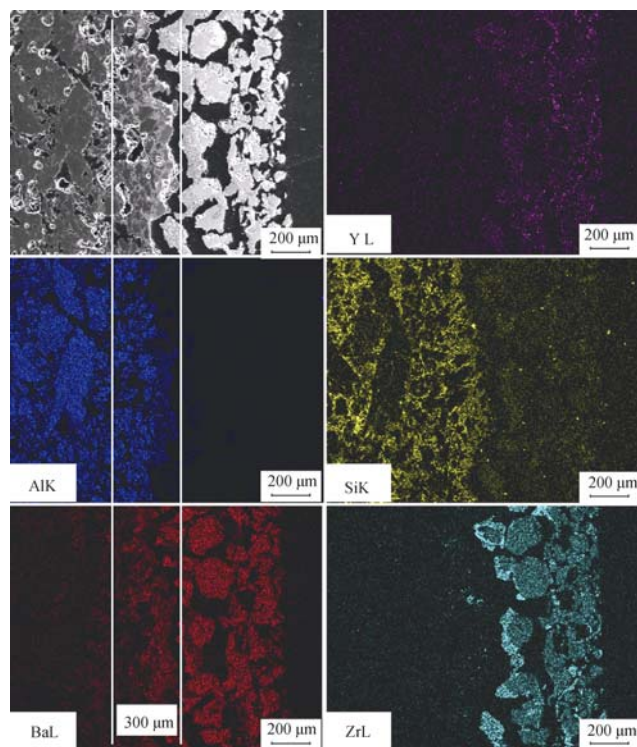


图 6 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BaZrO}_3$ 界面元素的面扫描分析结果
Fig. 6 Element plan scan analyses of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BaZrO}_3$ interface

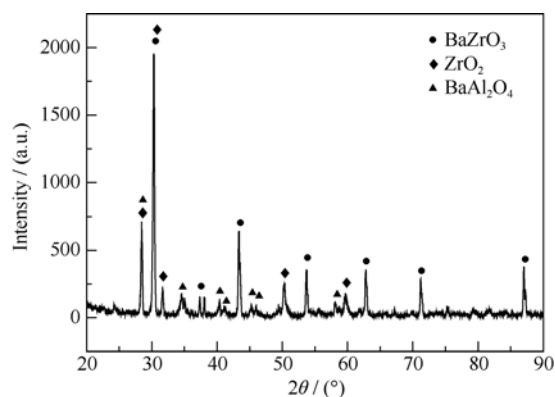


图 7 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BaZrO}_3$ 界面反应层的 XRD 图谱
Fig. 7 XRD pattern of reaction layer of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BaZrO}_3$

明 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BaZrO}_3$ 界面处发生了界面反应, 生成了新相, 可以判断 $\text{BaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ 为反应产物之一。

对 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BaZrO}_3$ 界面进行进一步 SEM 分析, 结果如图 8 所示。图 8(a)中左侧是 Al_2O_3 层, 右侧是 BaZrO_3 层, 对其中局部放大图 8(b)和 8(c)中 A 至 F 点进行 EDS 分析, 结果如表 3 所示。结合图 7 结果和表 3 数据可以看出, 图 8(b)中 A、B 点处主要为 Ba、Al 和 Si 元素, 这两点处 Ba、Al 和 Si 元素的摩尔比约为 1:2:2, 根据 Allameh 的报道^[22]可以推测这两点处的物相为 $\text{BaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$; C 点 Ba、Zr 和 Si 含量极少, 主要为 Al 元素, 可以推测 C 点为 Al_2O_3 。图 8(c)中 D 点含有 Ba、Al 和 O 元素, 结合图 7 所示结果考虑到 EDS 的检测精度可以推断 D 点是 $\text{BaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$; 点 E 主要含有 Zr 和 O 元素, 是 ZrO_2 , 从放大图 8(c)可以看出其多为长条状, 长条与长条之间有间隙, ZrO_2 长条之间检测到含有 Ba 元素和 Al 元素, 可以推测间隙为 Ba 元素和 Al 元素有利的扩散通道; 而 F 点为 BaZrO_3 。

从图 8(b)中可以看出, 经 1550 $^{\circ}\text{C}$ 高温烧结后, 区域 III (BaZrO_3) 左侧有一层 ZrO_2 (区域 II) 聚集, 此处的 ZrO_2 均匀地覆在 BaZrO_3 颗粒上, 厚度为 30~50 μm 。而且区域 II 内, Y_2O_3 的含量非常少, 无论从形态和元素组成来看与图 4 中微量过量的 ZrO_2 与 Y_2O_3 形成的 YSZ 都不同, 后者只是零星地散布在 BaZrO_3 晶粒上, 晶粒大小在 10 μm 以下, 所以区域 II 的 ZrO_2 是界面反应的产物。Chen 等^[23]研究显示在高温下 BaZrO_3 和 Al_2O_3 会发生反应, 并有新相 $\text{BaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 ZrO_2 生成。 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BaZrO}_3$ 界面反应使 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BaZrO}_3$ 不只是机械的结合, 并且颗粒之间的间隙可以提供缓冲作用。

2.3 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BaZrO}_3$ 反应机理

由上述分析可知, Al_2O_3 和 BaZrO_3 在烧结过程中会发生反应, 生成 $\text{BaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 ZrO_2 。界面从单

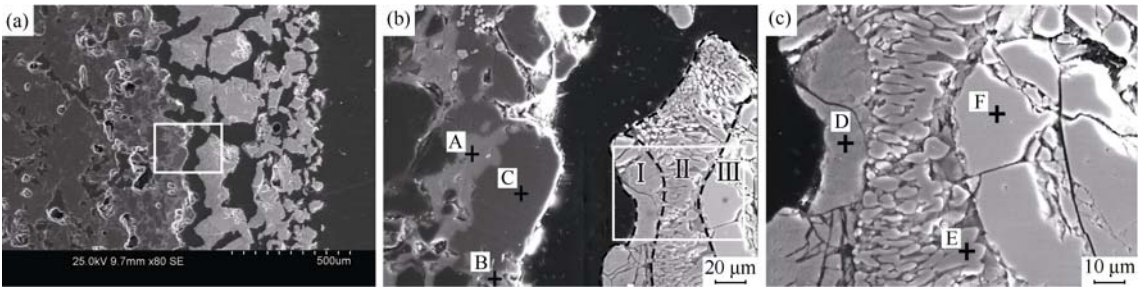


图 8 (a) Al₂O₃/BaZrO₃ 界面反应层微观形貌, (b)、(c)局部放大图
Fig. 8 (a) SEM microstructure of interface and (b, c) detail with enlarged scale

表 3 Al₂O₃/BaZrO₃ 界面反应层(图 8 中)A 至 F 点 EDS 分析结果
Table 3 EDS analysis results of interface of BaZrO₃-Al₂O₃ shown in Fig. 8

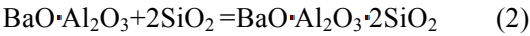
Element/at%	A	B	C	D	E	F
Al	26.43	29.36	65.84	43.54	0.49	0
Ba	18.30	16.86	6.56	31.84	0.51	48.30
Zr	0.37	0.34	0.64	0.80	69.93	34.52
Si	29.87	28.07	0.79	2.66	3.30	0
Y	0.54	0.63	0.07	0	2.29	0
O	24.49	24.75	26.11	21.16	23.48	17.19
Possible phases	BaAl ₂ Si ₂ O ₈	BaAl ₂ Si ₂ O ₈	Al ₂ O ₃	BaAl ₂ O ₄	ZrO ₂	BaZrO ₃

纯的 Al₂O₃/BaZrO₃ 演变为 BaZrO₃、ZrO₂、BaO·Al₂O₃、BaO·Al₂O₃·2SiO₂和 Al₂O₃等多种物相组成的复杂片层结构。Gladysz 等^[6-7]根据 BaO-ZrO₂-Al₂O₃ 三元相图判断, BaZrO₃ 与 Al₂O₃ 高温下两者之间会发生界面反应, 并且通过 TEM 检测出反应物 BaO·Al₂O₃。BaZrO₃ 与 Al₂O₃ 的反应首先生成 BaO·Al₂O₃, 然后再生成 BaO·6Al₂O₃, 但在本实验中并未检测到 BaO·6Al₂O₃, 因此可以推出 BaZrO₃ 与 Al₂O₃ 的反应后生成 BaO·Al₂O₃, BaO·Al₂O₃ 再与 EC95 和硅溶胶中的 SiO₂ 反应, 从而围绕着 EC95 颗粒生成了 BaO·Al₂O₃·2SiO₂。由以上分析可知, Al 元素迁移比较小, Ba 元素向 Al₂O₃ 所在的位置扩散, 在基体 BaZrO₃(图 8(b)区域 III)表面先形成一层 ZrO₂(图 8(b)区域 II), BaO·Al₂O₃(图 8(b)区域 I)又附着在 ZrO₂上, 然后在 EC95 粉体颗粒周围

逐渐生成 BaO·Al₂O₃·2SiO₂(如图 8(b)点 A 和 B), 由此反应过程可以形成如图 9 所示示意图, 反应过程中 Ba 元素向 Al₂O₃ 所在的位置迁移, 形成了如图所示的结构; Ba 元素迁移后残留物形成的 ZrO₂, 而 Al 元素基本不迁移, 形成了 BaO·Al₂O₃。由于有 Si 元素的存在, 所以 Al₂O₃ 颗粒周围的是 BaO·Al₂O₃·2SiO₂。整个体系中 BaZrO₃-Al₂O₃ 反应可以描述为:



然后在 Al₂O₃ 附近:



采用热力学数据库^[24-25]可知, 在本实验条件下, 反应(1)和(2)的吉布斯自由能分别为: -1491393.874 (J/mol)<0, -437.435 (J/mol)<0, 即反应(1)、(2)可以进行。

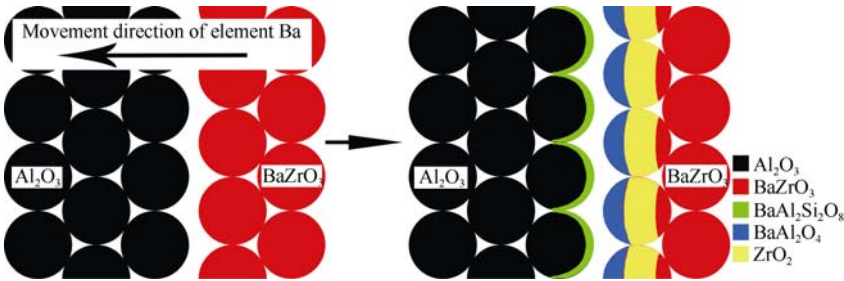


图 9 Al₂O₃/BaZrO₃ 界面反应机理示意图
Fig. 9 Schematic illustration of Al₂O₃/BaZrO₃ interfacial reaction

3 结论

1) $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BaZrO}_3$ 双陶瓷, 烧结过程中发生界面反应形成厚约 300 μm 的过渡层, 双陶瓷由 Al_2O_3 层、过渡层和 BaZrO_3 层组成;

2) 双陶瓷 BaZrO_3 面层由 BaZrO_3 基体和分布在 BaZrO_3 粉体颗粒表面大小约 10 μm 的 Y 稳定的 $\text{ZrO}_2(\text{YSZ})$ 颗粒组成;

3) 界面反应形成的过渡层从单纯的 $\text{BaZrO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的双层结构演变为 BaZrO_3 、 ZrO_2 、 $\text{BaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{BaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ 和 Al_2O_3 多种物相组成的复杂结构;

4) Al_2O_3 和 BaZrO_3 界面反应过程中, Al 元素基本不进行扩散迁移, Ba 元素向 Al_2O_3 处扩散反应后生成 $\text{BaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, 残留物形成一层条状 ZrO_2 , $\text{BaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ 附着在 ZrO_2 上, 而 $\text{BaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ 围绕着 EC95 粉体颗粒周围生成;

5) $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BaZrO}_3$ 双陶瓷界面主要发生以下两个反应: $\text{BaZrO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 = \text{BaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2$ 和 $\text{BaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{SiO}_2 = \text{BaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ 。

参考文献:

- [1] 崔景慧. 锆酸钡陶瓷烧结及性能研究. 上海: 华东师范大学博士学位论文, 2014.
- [2] YANG YU-JIA, WANG JING, HE HUI-FEN. Synthesis and luminescence properties of Tb^{3+} doped BaZrO_3 powders. *Journal of Inorganic Materials*, 2016, **31**(1): 27–33.
- [3] 高冬云. 锆酸钡基高温质子导体的制备和性能研究. 天津: 天津大学博士学位论文, 2010.
- [4] CHEN WEI-PING, HAN MENG-YAN, YANG SHAO-FENG. Research progress of Al_2O_3 ceramic composites. *Journal of Materials Engineering*, 2011, **3**: 91–96.
- [5] ZHANG XIAO-QING, NING GUO-JIAN, ZHAO LONG-MAO, et al. Experimental study on dynamic mechanical properties of Al_2O_3 ceramics. *Transaction of Beijing Institute of Technology*, 2004, **24**(2): 178–181.
- [6] KOOPMAN M, DUNCAN S, CHAWLA K K, et al. Processing and characterization of barium zirconate coated alumina fibers/alumina matrix composites. *Compos. Part A-Appl. S.*, 2001, **32**(8): 1039–1044.
- [7] GLADYSZ G M, SCHMÜCKER M, CHAWLA K K, et al. Characterization of the reaction products that develop in the processing of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BaZrO}_3$ laminated composites. *Mater. Charact.*, 1998, **40**(4): 209–214.
- [8] CHEN GUANG-YAO, CHENG ZHI-WEI, WANG SHU-SEN, et al. Interfacial reaction between high reactivity titanium melt and BaZrO_3 refractory. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2016, **44**(6): 890–895.
- [9] HE JIN, WEI CHAO, LI MING-YANG, et al. Interface reaction between BaZrO_3 refractory and melted TiAl alloys. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2015, **25**(6): 1505–1511.
- [10] LI C H, HE J, WE C, et al. Solidification and interface reaction of titanium alloys in the BaZrO_3 shell-mould. *Mater. Sci. Forum*, 2015, **828-829**: 106–111.
- [11] LI MING-YANG, ZHANG HAO, WANG SHU-SEN, et al. Study on microstructures of directional solidified Ti-46Al-8Nb in BaZrO_3 -based mould. *Titanium Industry Progress*, 2016, **33**(3): 18–23.
- [12] ZHU WEN-QI, HE JIN, WEI ER-DI-NI, et al. Preparation of BaZrO_3 -based mould shell for titanium alloy. *Special-cast and Non-ferrous Alloys*, 2014, **34**(10): 1081–1084.
- [13] XING FANG-YUAN, CHEN GUANG-YAO, ZHU KAI-LIANG, et al. Preparation of large size BaZrO_3 crucible and its application to the melting of TiNi shape memory alloy. *Journal of Taiyuan University of Technology*, 2014, **45**(2): 172–175.
- [14] LI J, PENG J H, GUO S H, et al. Thermodynamic calculations of t to m martensitic transformation of $\text{ZrO}_2\text{-CaO}$ binary system. *Ceram. Int.*, 2012, **38**(4): 2743–2747.
- [15] CHANG Y W, LIN C C. Compositional dependence of phase formation mechanisms at the interface between titanium and calcia-stabilized zirconia at 1550°C. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2010, **93**(11): 3893–3901.
- [16] WANG J W, ZHANG L C, CHEN D Y, et al. $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-MgO-ZrO}_2$ infrared transparent ceramic nanocomposites. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2012, **95**(3): 1033–1037.
- [17] LI J, PENG J H, GUO S H, et al. Martensitic transformation thermodynamic calculation of $\text{ZrO}_2\text{-MgO}$ system. *Phase Trans.*, 2012, **85**(11): 1022–1029.
- [18] SAVA B A, TARDEI C, STAMATIN I, et al. Ceramic composites with improved thermo-mechanical properties. *J. Optoelectron. Adv. M.*, 2007, **9**(7): 2056–2062.
- [19] HELLMANN J R, STUBICAN V S. Phase relations and ordering in the systems $\text{MgO-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ and CaO-MgO-ZrO_2 . *J. Am. Ceram. Soc.*, 1983, **66**(4): 265–267.
- [20] SCHULZ U. Phase transformation in EB-PVD yttria partially stabilized zirconia thermal barrier coatings during annealing. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2000, **83**(4): 904–910.
- [21] LUGHI V, CLARKE D R. Transformation of electron-beam physical vapor-deposited 8wt% yttria-stabilized zirconia thermal barrier coatings. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2005, **88**(9): 2552–2558.
- [22] ALLAMEH S M, SANDHAGE K H. Synthesis of celsian ($\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) from solid $\text{Ba-Al-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ precursors: I, XRD and SEM/EDX analyses of phase evolution. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1997, **80**(12): 3109–3126.
- [23] CHEN Z C, DUNCAN S, CHAWLA K K, et al. Characterization of interfacial reaction products in alumina fiber/barium zirconate coating/alumina matrix composite. *Mater. Charact.*, 2002, **48**(4): 305–314.
- [24] LIN C M, WANG S S, CHEN G Y, et al. Thermodynamic evaluation of the $\text{BaO-ZrO}_2\text{-YO}_{1.5}$ system. *Ceram. Int.*, 2016, **42**(12): 13738–13747.
- [25] YE X Y, ZHUANG W D, DENG C Y, et al. Thermodynamic investigation on the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-BaO}$ binary system. *Calphad*, 2006, **30**(3): 349–353.