第 49 卷第 4 期
2021 年 4 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 49，No. 4
April，2021

http://www.gxyb.cbpt.cnki.net

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20200820

原位生成 $Pr_{0.833}Al_{11.833}O_{19}$ 板状晶对 ZTA 陶瓷韧性的影响

洪毓鸿，白明敏，常启兵，李秀英，刘 昆，汪永清

(景德镇陶瓷大学材料科学与工程学院，江西 景德镇 333000)

摘 要：利用固相法原位合成的 $Pr_{0.833}Al_{11.833}O_{19}$ 板状晶以期提高氧化锆增韧氧化铝陶瓷[ZTA，15% (质量分数) ZrO_2]的断裂韧性。重点研究了 Pr_6O_{11} 的掺杂量和烧结制度对 ZTA 陶瓷微观结构和力学性能的影响。结果表明：当 Pr_6O_{11} 掺杂量≥1.0 %时，依次在 600 ℃保温 4 h、800 ℃保温 1 h 和 1 600 ℃保温 2 h 烧结，可以原位生成板状 $Pr_{0.833}Al_{11.833}O_{19}$ 晶体。在优化的制备条件下，可得到平均长径比为 11.76、均匀分布在 Al_2O_3 晶界处的 $Pr_{0.833}Al_{11.833}O_{19}$ 板状晶，使 ZTA 的断裂韧性达到 6.37 MPa·$m^{1/2}$，比 ZTA 提升了 88%，增韧效果良好。

关键词：复合陶瓷；增韧；六铝酸镨板状晶；氧化锆；氧化铝；原位
中图分类号：TQ174.75　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2021)04–0692–10
网络出版时间：2021–03–16



Effect of *In-situ* Formed $Pr_{0.833}Al_{11.833}O_{19}$ on Fracture Toughness of ZTA Ceramics

HONG Yuhong, *BAI Mingmin*, *CHANG Qibing*, *LI Xiuying*, *LIU Kun*, *WANG Yongqing*
(School of Materials Science and Engineering, Jingdezhen Ceramic Institute, Jingdezhen 333000, Jiangxi, China)

Abstract: The fracture toughness of zirconia toughened alumina (ZTA, 15% ZrO_2 in mass fraction) ceramics was improved *via* the addition of plate-like $Pr_{0.833}Al_{11.833}O_{19}$ crystals prepared by in-situ solid-state reaction. The effects of Pr_6O_{11} dopant content and sintering system on the microstructure and mechanical properties of ZTA ceramics were investigated. The results show that the plate-like $Pr_{0.833}Al_{11.833}O_{19}$ crystals can be *in-situ* prepared at Pr_6O_{11} doping content of >1.0% (mass fraction) and by heat preservation at 600 ℃ for 4 h, 800 ℃ for 1 h and 1 600 ℃ for 2 h, respectively. The ZTA ceramic with the plate-like crystals at an average aspect ratio of 11.76 uniformly distribute at Al_2O_3 grain boundary has the fracture toughness of 6.37 MPa·$m^{1/2}$, which is increased by 88%, compared to the ZTA ceramic without the plate-like crystals.

Keywords: composite; toughening; praseodymium hexaluminate plate-like crystal; alumina; zirconia; in-situ

氧化铝陶瓷因硬度高，耐腐蚀性、抗氧化性和化学稳定性强，成为最常用的氧化物工业陶瓷。然其断裂韧性较低，限制了它在结构陶瓷方面的应用。为改善其断裂韧性，向氧化铝基体中引入晶须、纤维或板状晶等第二相，通过控制其含量和长径比可达到补强增韧的效果[1–3]。然而，通过球磨或超声分散的方式引入第二相存在对健康危害严重、分散均匀性差以及烧结致密困难等问题。通过原位反应生成高长径比的增强体作为一种成本更低、安全性更好的替代方案，吸引了人们的广泛关注[4–6]。

具有层状 β-Al_2O_3 结构的铝酸盐化合物(如 $SrAl_{12}O_{19}$[7])或具有磁铅石结构的铝酸盐化合物($LaAl_{11}O_{18}$[8]、$LnMgAl_{11}O_{19}$[9]，Ln=La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd)，由于其生长动力学的各向异性，垂直于晶体学 *c* 轴的离子扩散被强烈抑制，使其具有独特的板状形貌，而常用于原位增韧 Al_2O_3 陶瓷。An 等[10]研究

收稿日期：2020–10–30。　修订日期：2020–11–29。
基金项目：国家重点研发计划(2018YFC1903406)；江西省教育厅科学技术研究项目(GJJ190735)；江西省自然科学基金资助项目(20202BABL204020)资助。
第一作者：洪毓鸿(1992—)，女，博士研究生。
通信作者：汪永清(1966—)，男，博士，教授。

Received date: 2020–10–30.　**Revised date:** 2020–11–29.
First author: HONG Yuhong (1992–), female, Doctoral candidate.
E-mail: hyh9216@126.com
Correspondent author: WANG Yongqing (1966–), male, Ph.D., Professor.
E-mail: wyq8248g@126.com

了 Al_2O_3-$CaAl_{12}O_{19}$ 体系中的原位增韧，结果表明 $CaAl_{12}O_{19}$ 板状晶导致了裂纹偏转和裂纹桥接等能量耗散过程，随着板状晶长径比的增加，裂纹扩展阻力增加。Chen 等[11]采用压滤、冷等静压、1550~1650 ℃常压烧结，以不同的六铝酸盐($LaAl_{11}O_{18}$、$LaMgAl_{11}O_{19}$、$SrAl_{12}O_{19}$、$Mg_2NaAl_{15}O_{25}$)为第二相，制得了断裂韧性比单相 Al_2O_3 高 50%的氧化铝基复合陶瓷。稀土与氧化铝也可以生成板状 $LnAl_{11}O_{18}$[12]，并用于氧化铝陶瓷增韧，如 $LaAl_{11}O_{18}$[13]、$CeAl_{11}O_{18}$[14]、$NdAl_{11}O_{18}$[15]。根据 Pr_6O_{11}-Al_2O_3 二元系统相图[16]，Pr_6O_{11} 与 Al_2O_3 存在多个固相产物，只有 $Pr_{0.833}Al_{11.833}O_{19}$ 具有板状结构。但是该晶体合成相对困难，目前对 $Pr_{0.833}Al_{11.833}O_{19}$ 的研究仅限于晶体结构测定[16]及通过提拉法形成 $PrAlO_3$-$Pr_{0.833}Al_{11.833}O_{19}$ 共晶制备可调谐激光器[17]。$Pr_{0.833}Al_{11.833}O_{19}$ 板状晶用于陶瓷增韧鲜有报道。

本工作研究了 Pr_6O_{11} 掺杂量和烧结制度对 $Pr_{0.833}Al_{11.833}O_{19}$ 板状晶生长的影响，进而讨论了板状晶对 ZTA 陶瓷显微结构和力学性能的影响。

1　实验

1.1　原料

氧化铝(Al_2O_3，D_{50}=0.16 μm，纯度 99.99%)、氧化锆(3Y-ZrO_2，D_{50}=0.36 μm，纯度>99.5%)、氧化镨(Pr_6O_{11}，纯度 99.9%)。

1.2　样品制备

将氧化铝与氧化锆按照质量比为 85:15 进行配比，用适量去离子水配制成浆料。分别称取 0.5%、1.0%、1.5% [$(m_{Pr_6O_{11}}/(m_{Al_2O_3}+m_{ZrO_2}))\times100\%$]预烧过的 Pr_6O_{11}，溶解在适量稀硝酸中。将硝酸镨溶液加入 ZTA 浆料中进行球磨混合。球磨混合后的浆料在 80 ℃干燥 12 h。造粒后，在 20 MPa 下压制成型，再于 210 MPa 下冷等静压 2 min，制备出 5 mm×7 mm×40 mm 的生坯。将生坯放入常规高温电炉中，采用表 1 所示的烧结制度进行烧结。

1.3　样品表征

采用 D8-Advance 型 X 射线衍射仪，使用 Cu-K_α 辐射源，以 0.02° (2θ)的步距和 2 (°)/min 的扫描速率，在 15°~75°范围内对烧结样品进行了物相鉴定。通过 GASA 软件，利用 Rieveld 方法进行结构精修。根据 ASTM B311 标准，基于 Archimedes 法，以去离子水为浸泡介质，测定了复合材料的体积密度。相对密度的计算方法是将体积密度除以复合材料的理论密度，Al_2O_3、ZrO_2 和 $Pr_{0.833}Al_{11.833}O_{19}$ 的理论密度分别为 3.98、6.10 g/cm^3 和 4.18 g/cm^3 (数据来自“ICSD 无机晶体结构数据库”)。采用 SU-8010 型场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)对陶瓷材料的断面进行显微结构观察，并配合 JED-2300T 型能谱仪(EDS)对元素分布进行标测。在测试前，用 400#、800#和 1 200#砂纸和 3 μm 的金刚石膏对烧结体进行抛光处理。利用 Image pro plus 软件，采用线性截距法，在未经任何修正的情况下，定量测定了 Al_2O_3 的平均晶粒尺寸，并在扫描电子显微镜照片上直接测量了 $Pr_{0.833}Al_{11.833}O_{19}$ 相的长径比。这些测量是在每个样品的 4 个不同的随机区域进行的，其中至少包括 500 个晶粒。

表 1　不同 Pr_6O_{11} 含量样品的烧结制度

Table 1　Sintering schedule of samples doped with different concentration of Pr_6O_{11}

Sample	w/%	Holding time/h		
		Stage I (600 ℃)	Stage II(800 ℃)	Stage III (1 600 ℃)
0Pr-ZTA	0.0	4	1	2
0.5Pr-ZTA	0.5	4	1	2
1Pr-ZTA	1.0	4	1	2
1.5Pr-ZTA	1.5	4	1	2
1Pr-ZTA-2	1.0	6	1	2
1Pr-ZTA-3	1.0	8	1	2
1Pr-ZTA-4	1.0	12	1	2
1Pr-ZTA-5	1.0	4	3	2

w—Mass fraction.

采用三点弯曲法，用 WOW-20 型电子万能试验机以跨度 30 mm，十字头速度率为 0.5 mm/min，对 4 mm×3 mm×32 mm 试样进行弯曲强度(σ)测试。每个试样用金刚石膏(3 μm)抛光，边缘倒角(约 45°)。样品抗弯强度由下式给出：

$$\sigma=\frac{3FL}{2bh^2} \tag{1}$$

式中：σ 为抗弯强度(MPa)；F 为断裂载荷(N)；b 为试样宽度(mm)；h 为试样厚度(mm)；L 为跨距(mm)。

根据 GB/T 23806—2009 单边预裂纹梁(SEPB)法，对尺寸为 3 mm×4 mm×32 mm 的试样进行断裂韧性试验。在垂直于受拉面中部引入一个切口深度 a 相对长度为 a/W≈0.4 的尖锐 V 形切口，以获得用于断裂韧性评估的单边 V 形切口梁(SENB)结构。对每种材料共 5 个试样进行测试，结果为平均值。三点弯曲受力下，K_{Ic} 值的计算公式：

$$K_{Ic}=Y\left[\frac{P_{max}\times S_0\times10^{-6}}{B\times W^{3/2}}\right]\left[\frac{3\times(a/W)^{1/2}}{2\times(1-a/W)^{3/2}}\right] \tag{2}$$

其中：

$$Y=Y\left(\frac{a}{W}\right)=\frac{1.99-\left(\frac{a}{W}\right)\times\left(1-\frac{a}{W}\right)\times\left[2.15-3.93\times\left(\frac{a}{W}\right)+2.7\left(\frac{a}{W}\right)^2\right]}{1+2\left(\frac{a}{W}\right)} \tag{3}$$

式中：P_{max} 为断裂时的临界荷载；S_0 为跨距；a 为切口深度，B 为样品横截面宽度(3 mm)；W 为样品横截面长度(4 mm)；Y 为基于 a/W 的无量纲因子。

2 结果与讨论

2.1 Pr_6O_{11} 掺杂量对 ZTA 复合陶瓷物相组成、微观结构及力学性能的影响

依次在 600 ℃保温 4 h、800 ℃保温 1 h、1 600 ℃保温 2 h 烧结后制备的样品 *n*Pr-ZTA (*n*=0.0、0.5%、1.0%、1.5%) XRD 谱如图 1 所示。由图 1 可见，所得样品的主晶相均为 Al_2O_3 (JCPDS，97-005-2024)和 *t*-ZrO_2 (JCPDS，97-007-9197)，未发现 Pr_6O_{11} 与 ZrO_2 反应形成物质的衍射峰，说明在 1 600 ℃的烧结温度下，加入 0.5%~1.5% Pr_6O_{11} 仅与 Al_2O_3 发生固相反应，而未与 ZrO_2 发生化学反应。在样品 0Pr-ZTA、0.5Pr-ZTA 和 1Pr-ZTA 中检测到少量 *m*-ZrO_2 相(JCPDS，97-008-9426)，是由于分散良好的氧化铝晶粒通过高弹性模量以及热膨胀系数差异($\alpha_{Al_2O_3}$=8.9×10^6/℃$^{-1}$，α_{ZrO_2}=11.1×10^6/℃$^{-1}$)[18]，在烧结后的冷却过程中产生热应力从而抑制 *t*-ZrO_2 向 *m*-ZrO_2 转变，只有表面极少量 *t*-ZrO_2 由于基体约束力不足而转变为 *m*-ZrO_2[19–20]。当 Pr_6O_{11} 掺杂量为 1.5%时，Pr^{3+}在氧化锆晶界形成具有氧空位的强阳离子缺陷簇[21]，对 *t*-ZrO_2 具有显著的稳定作用，因此氧化锆仅以 *t*-ZrO_2 相存在。这种稳定作用亦曾被 Zhang 等[22]在其制备的 0.4%La_2O_3 (摩尔分数)掺杂 2Y-TZP/20%Al_2O_3 (质量分数)陶瓷中观察到。在 0.5Pr-ZTA 样品中，未检测到与 Pr 相关的衍射峰，推测 Pr 元素存在于玻璃相中或者存在于低于检测限的晶相中[23]。在样品 1Pr-ZTA 和 1.5Pr-ZTA 中检测到 $Pr_{0.833}Al_{11.833}O_{19}$ 相(JCPDS，97-007-4317)的衍射峰，衍射峰强度随 Pr_6O_{11} 掺杂量的增加而增强。

样品 *n*Pr-ZTA (*n*=0.0、0.5%、1.0%、1.5%)的机械性能与 Pr_6O_{11} 掺杂量关系曲线如图 2a~图 2c 所示。由图 2a 可知，Pr_6O_{11} 掺杂量为 0.5%~1.5%的 ZTA 陶瓷的致密度均较未掺杂有明显增大，表明 Pr_6O_{11} 的掺入有利于促进 ZTA 陶瓷的致密化[24]。图 2b 数据显示 0.5%、1.5%Pr_6O_{11} 掺杂使 ZTA 的强度降低。样品 0.5Pr-ZTA 的强度由样品 0Pr-ZTA 时的 683.9 MPa 降低至 629.1 MPa。样品 1Pr-ZTA 的强度最高，达到 687.9 MPa。随着 Pr_6O_{11} 掺杂量进一步增加，强度降低。在图 2c 中观察到断裂韧性随着 Pr_6O_{11} 掺杂量的增大而增大。样品 1.5Pr-ZTA 的断裂韧性最大，达到 4.94 MPa·m$^{1/2}$，与样品 0Pr-ZTA (3.38 MPa·m$^{1/2}$)相比，增加了 46%。这种变化趋势与添加 Y_2O_3、Yb_2O_3、Er_2O_3、La_2O_3 等稀土氧化物增韧补强的 ZTA 基陶瓷的研究结果吻合良好[25–27]。

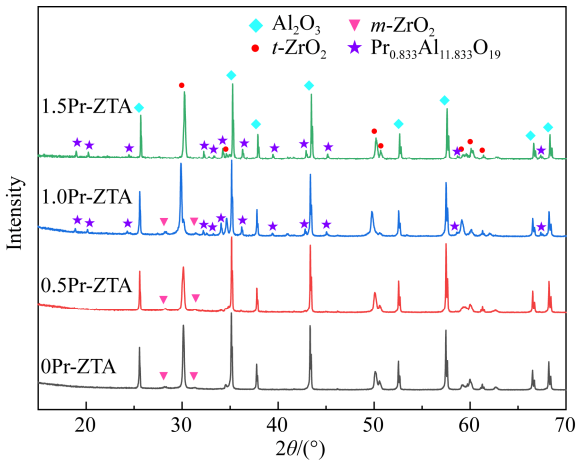
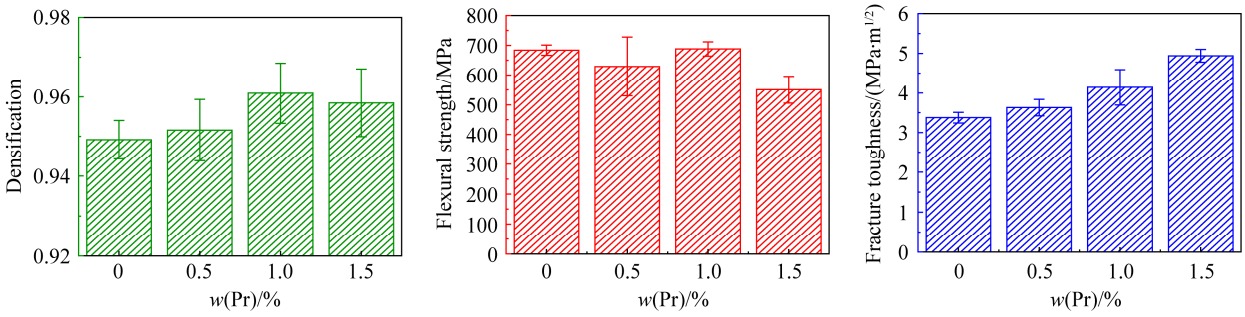


图 1 不同 Pr_6O_{11} 掺杂量样品的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of samples doped with different contents of Pr_6O_{11}

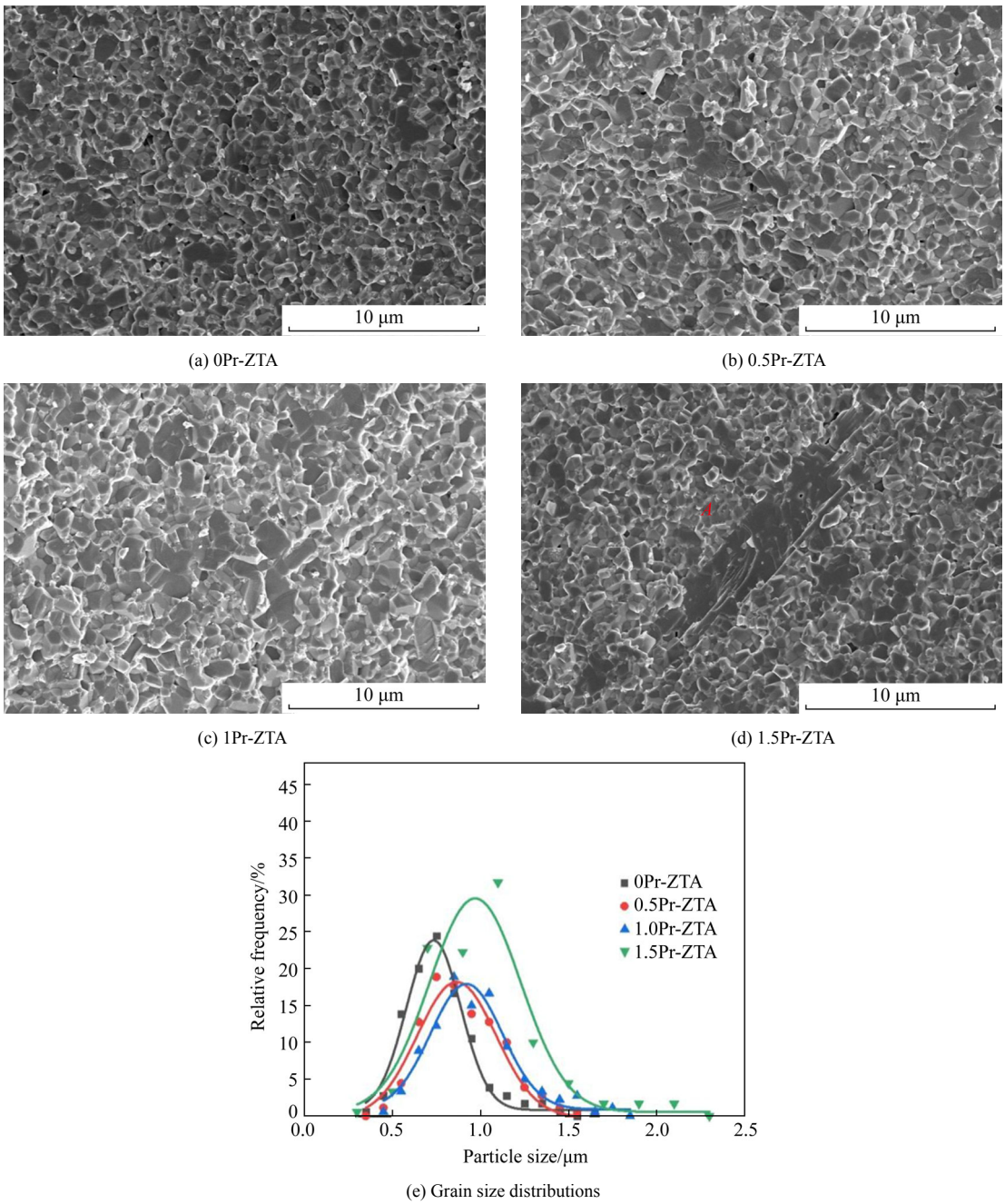
样品 *n*Pr-ZTA (*n*=0.0、0.5%、1.0%、1.5%)的微观结构如图 3a~图 3d 所示。图 3e 为样品 *n*Pr-ZTA (*n*=0.0、0.5%、1.0%、1.5%)中 Al_2O_3 晶粒尺寸的频率统计拟合曲线。图 4a~图 4d 是样品 1.5Pr-ZTA 的元素 EDS 能谱。结合图 3a~图 3e 可知，随着 Pr_6O_{11} 掺杂量的增加，Al_2O_3 晶粒尺寸逐渐增大。在样品 0.5Pr-ZTA 的微观结构(图 3b)中未观察到板状晶生成(与之前的 XRD 结果相符合)，Pr^{3+}分布在氧化铝晶界处，导致晶界结合能减弱，裂纹更倾向于沿晶界扩展，强度由未掺杂时的 683.9 MPa 降低至 629.1 MPa，但断裂韧性仍较样品 0Pr-ZTA 有所增加(图 2c)，这是由于沿晶断裂的断裂路径更曲折，断裂表面积的增加抵消了晶界内聚力的下降[28]。在样品 1Pr-ZTA 的微观结构中观察到板状晶(图 3c)，此时致密度最高(图 2a)，气孔率最小。由于基体和板状晶之间的弱界面结合有利于裂纹的偏转和桥接，导致裂纹扩展路径增加，形成桥接这种断裂能量耗散机制，提高了所制备陶瓷的断裂韧性(图 2c)和强度(图 2b)[29]。随着 Pr_6O_{11} 掺杂量进一步增加到 1.5%，有助于形成



(a) Densification　　(b) Flexural strength　　(c) Fracture toughness

图 2　Pr_6O_{11} 掺杂量对 ZTA 复合陶瓷机械性能的影响

Fig. 2　Effect of Pr_6O_{11} doping content on mechanical properties of ZTA composite ceramics



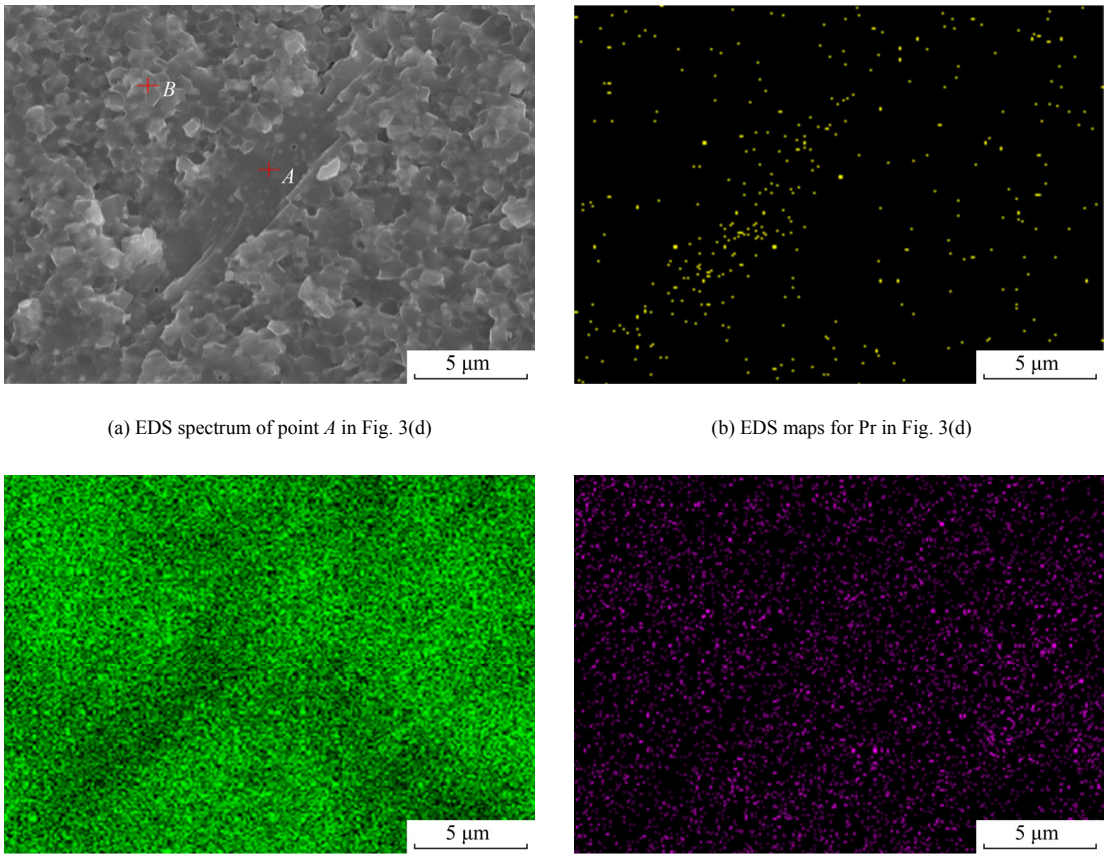
(a) 0Pr-ZTA　　(b) 0.5Pr-ZTA

(c) 1Pr-ZTA　　(d) 1.5Pr-ZTA

(e) Grain size distributions

图 3　不同 Pr_6O_{11} 掺杂量样品的 SEM 照片及 Al_2O_3 晶粒尺寸分布

Fig. 3　SEM images and grain size distributions of Al_2O_3 of the samples doped with different Pr_6O_{11} contents



(a) EDS spectrum of point *A* in Fig. 3(d)　(b) EDS maps for Pr in Fig. 3(d)

(c) EDS maps for Al in Fig. 3(d)　(d) EDS maps for Zr in Fig. 3(d)

图 4　样品 1.5Pr-ZTA 的 EDS 面扫描分布图

Fig. 4　EDS photographs and element distribution mappings of 1.5Pr-ZTA

长径比更大的细长板状晶并均匀分布在基体中。EDS 图谱(图 4b)显示板状晶与未形成板状晶区域的 Pr 元素分布明显不同，表 2 为图 4a 中晶粒 *A* 的 Pr:Al (摩尔分数比)为 2.769:41.358 ($Pr_{0.792}Al_{11.833}O_x$)接近于 $Pr_{0.833}Al_{11.833}O_{19}$ 中的比例[20]，晶粒 *B* 的 Pr:Al 为 0.435:41.782，Pr 元素含量仅为板状晶处的 15.7%，且主要分布在氧化铝的晶界处。同时在部分穿晶断裂的 Al_2O_3 晶粒中观察到晶内气孔，这是由于在此掺杂浓度下 Al_2O_3 晶界迁移速率过快，气体来不及排除，导致致密度下降(图 2a)[30]，解理面表面能减小，强度值降低(图 2b)。

表 2　样品 1.5Pr-ZTA 在图 4a 中的 EDS 结果

Table 2　EDS results of 1.5Pr-ZTA in Fig.4(a)

Position	*x*/%			
	O	Zr	Al	Pr
A	52.619	3.254	41.358	2.769
B	54.263	3.520	41.782	0.435

x—Mole fraction.

图 5b 为图 5a 样品 1.5Pr-ZTA 所选区域进一步放大的微观形貌照片。由图 5b 可以看出，原位生长的板状晶–基体界面紧密结合，表明两者烧结性能匹配良好，这是将载荷从基体转移到增强板状晶所必需的条件[31]。但是，板状晶–基体界面结合不能过于牢固，否则不利于板状晶拔出。图 5b 为板状晶增韧补强陶瓷的 3 种典型断裂方式，即板状晶拔出，脱黏和断裂[32]。当板状晶的长度大于临界长度时，一旦应力达到板状晶的断裂强度，就会发生断裂。随后，将发生脱黏和板状晶拔出。板状晶的 3 种典型断裂方式通过消耗大量的断裂能来阻碍裂纹的进一步扩展[33–35]。

2.2　保温制度对 ZTA 复合陶瓷物相组成、微观结构及力学性能的的影响

与传统的 Ln_2O_3、Al_2O_3 氧化物粉末混合固相反应相比，使用分布均匀、晶粒细小的钙钛矿结构 $LnAlO_3$ 作为中间相，可以提高化学均匀性、减小扩散距离，进而促进磁铅石结构 $LnAl_{11}O_{18}$ 板状晶的生成[34–35]。以 $Pr(NO_3)_3{\cdot}6H_2O$、Al_2O_3 通过中间产物 $PrAlO_3$ 形成 $Pr_{0.833}Al_{11.883}O_{19}$ 的途径由以下反应表示：

$$Pr(NO_3)_3{\cdot}6H_2O \xrightarrow{35–73\,℃} Pr(NO_3)_3{\cdot}4H_2O$$

$$\xrightarrow{73\text{–}104\,℃} Pr(NO_3)_3{\cdot}2H_2O \xrightarrow{104\text{–}141\,℃}$$

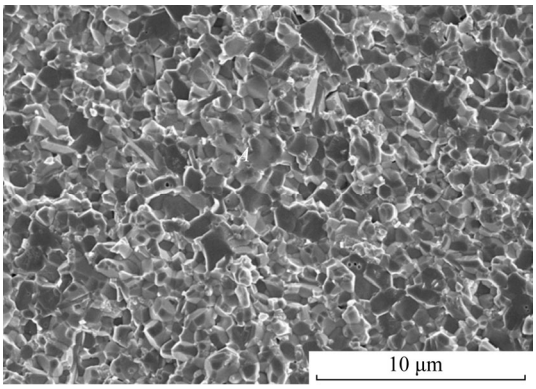
$$Pr(NO_3)_3{\cdot}H_2O \xrightarrow{141\text{–}291\,℃} Pr(NO_3)_3$$

$$\xrightarrow{291\text{–}426\,℃} PrONO_3 \xrightarrow{426\text{–}503\,℃} Pr_6O_{11} \quad (4)[36]$$

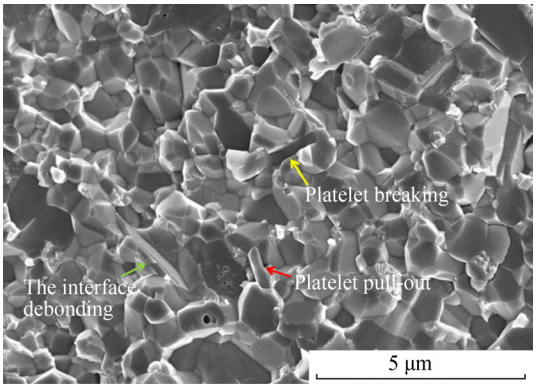
$$Pr_6O_{11} \rightarrow Pr_2O_3 + O_2 \quad (5)[37]$$

$$Pr_2O_3 + Al_2O_3 \rightarrow PrAlO_3 \quad (6)[38]$$

$$PrAlO_3 + Al_2O_3 \rightarrow Pr_{0.833}Al_{11.833}O_{19} \quad (7)[16]$$



(a) SEM image

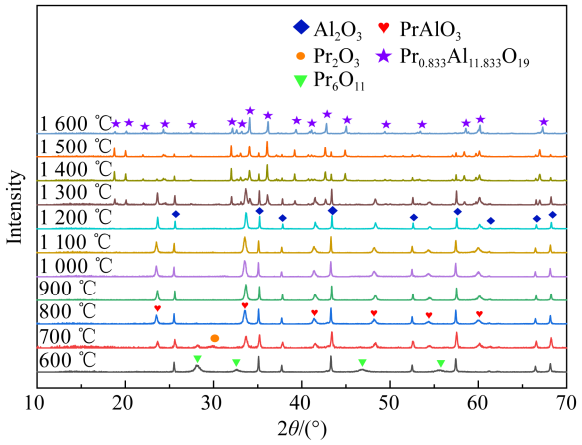


(b) High magnification of point *A* in Fig. 5(a)

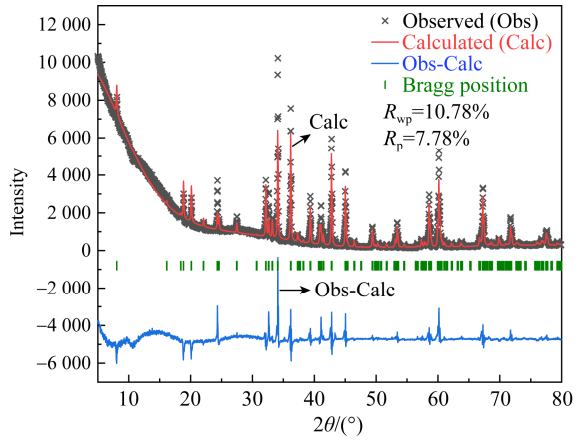
图 5　样品 1.5Pr-ZTA 的断面微观形貌照片

Fig. 5　SEM images of the cross-section of 1.5Pr-ZTA

图 6a 表明在 600 ℃对混合物进行 4 h 的热处理后，样品只含 Al_2O_3 和 Pr_6O_{11} 晶相，此时的温度只能将 $Pr(NO_3)_3{\cdot}6H_2O$ 分解，还未形成中间相 $PrAlO_3$[36]。经 700 ℃热处理 4 h，产物为 $PrAlO_3$、Al_2O_3 与少量 Pr_2O_3 相的混合物。进一步将热处理温度提高到 800 ℃，可以看出 XRD 谱中仅有 $PrAlO_3$ 和 Al_2O_3 相的特征衍射峰。随着热处理温度由 900 ℃提高到 1 200 ℃，$PrAlO_3$ 和 Al_2O_3 相的特征衍射峰强度逐渐增加。当热处理温度提高到 1 300 ℃时，XRD 谱中观察到 $Pr_{0.833}Al_{11.833}O_{19}$ 相的特征衍射峰。随着热处理温度的进一步升高，$PrAlO_3$ 和 Al_2O_3 相的特征衍射峰强度逐渐减弱，$Pr_{0.833}Al_{11.833}O_{19}$ 相的特征衍射峰逐渐增强。在 1 600 ℃热处理 4 h 后，XRD 谱中仅观察到 $Pr_{0.833}Al_{11.833}O_{19}$ 相。由 1 600 ℃热处理 4 h 后样品谱的 Rietveld 精修结果(图 6b) R_{wp}=10.78%，R_p=7.78%可知，所得晶相与 PDF 标准卡片具有良好的一致性。因此，根据 XRD 分析结果，600 ℃、800 ℃分别是生成 Pr_6O_{11}、$PrAlO_3$ 的温度点。



(a) XRD patterns



(b) Rietveld refinement of the XRD pattern

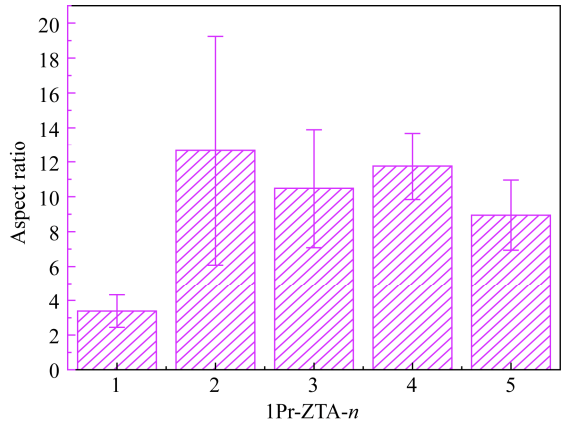
图 6　不同温度下煅烧样品的 XRD 谱及 1 600 ℃煅烧样品 XRD 谱的 Rietveld 精修结果

Fig. 6　XRD patterns of samples calcined at different temperatures, Rietveld refinement of the XRD pattern of sample calcined at 1 600 ℃

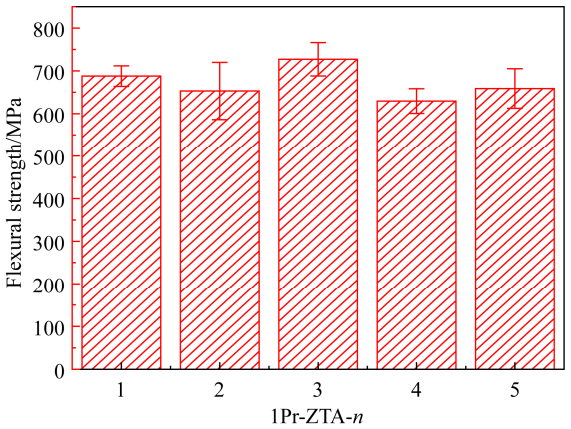
保温制度与样品长径比、强度及断裂韧性的关系如图 7a~图 7c 所示。由图 7a 可见，随着 600 ℃保温时间的增加，原位生成板状晶的长径比先明显增大后稍有降低，板状晶长径比的均匀性逐渐增大，样品 1Pr-ZTA-4 的长径比较大且均匀性最好，为 11.76±1.92。对比样品 1Pr-ZTA-1 与 1Pr-ZTA-5 可以发现：保持 600 ℃保温时间不变，将 800 ℃保温时间由 1 h 延长至 3 h，板状晶长径比由 3.38±0.94 增

加到 8.94±2.01。随着保温制度的变化，样品 1Pr-ZTA-*n* (*n*=1~5)的强度(图 6b)发生小幅度波动。

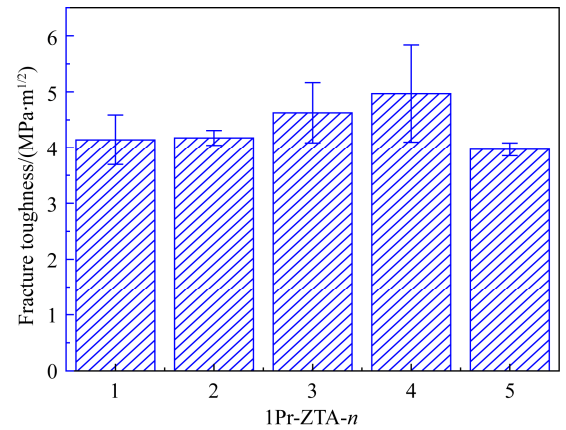
图 7c 为 ZTA 陶瓷的断裂韧性与保温制度关系曲线。随着在 600 ℃保温时间的增加，板状晶的长径比和均匀性的增加对增韧起到良好的效果，样品 1Pr-ZTA-4 断裂韧性最高，达到 6.37 MPa·m$^{1/2}$，比样品 1Pr-ZTA-1 增加了 39%，而延长在 800 ℃的保温时间得到的样品 1Pr-ZTA-5 断裂韧性值略有降低。这与倪新华等[39]的研究结果一致，增韧效果最理想的板状晶长径比接近 13，当长径比过大时，裂纹前缘扩展到板状晶时会发生穿晶断裂，从而减小了因裂纹偏转及板状晶拔出而产生的断裂功，使断裂韧性降低。将样品 1Pr-ZTA-4 与文献报道的使用相同测试方法的 ZTA 基陶瓷的力学性能进行对比，结果见表 3。由表 3 可知，样品 1Pr-ZTA-4 断裂韧性值虽无突出优势，但强度明显高于文献报道的 ZTA 基复合陶瓷，说明本研究制备的样品 1Pr-ZTA-4 的综合力学性能优良。



(a) Aspect ratio



(b) Flexural strength



(c) Fracture toughness

图 7 烧结制度对 ZTA 复合陶瓷性能的影响

Fig. 7 Effect of sintering schedule on properties of ZTA composite ceramics

表 3 ZTA 基体力学性能比较

Table 3 Comparison of mechanical property of ZTA matrix

Sample	K_{Ic}/(MPa·m$^{1/2}$)	σ/MPa	Literature sources
ZTA-$Pr_{0.833}Al_{11.833}O_{19}$	6.37	637.86	This work
ZTA-Ba-β-Al_2O_3	6.40	338.00	[6]
ZTA-$SrAl_{12}O_{19}$	7.82	168.00	[40]
ZTA-CAS	6.73	556.35	[41]
ZTA-$LaAl_{11}O_{18}$	7.30	535.00	[42]

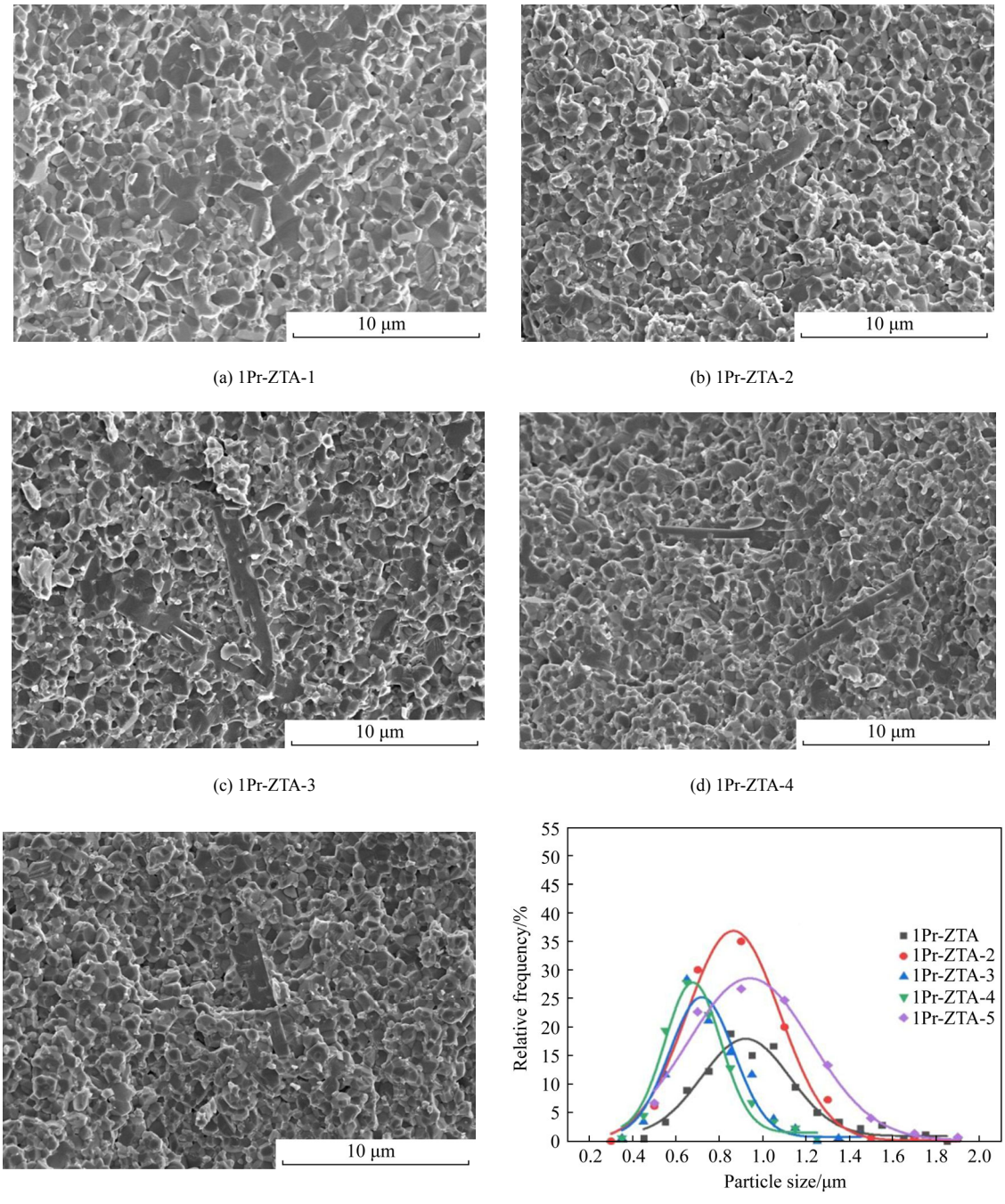
图 8a~图 8e 为在不同保温制度下制备样品的断面 SEM 照片。由图 8a~图 8d 可见，板状 $Pr_{0.833}Al_{11.833}O_{19}$ 晶粒均匀分布在 Al_2O_3 晶界处。随着在 600 ℃保温时间的增加，生成板状晶的数量增加，长度由 2.06±0.41 μm (样品 1Pr-ZTA-1)增加到 7.78±0.45 μm (样品 1Pr-ZTA-4)，长径比(图 6a)由 3.39±0.94 增大到 11.76±1.92；对比图 8e 与图 8a~图 8d 可知，样品 1Pr-ZTA-5 中的板状晶长度虽较样品 1Pr-ZTA-1 有所增加，但延长 800 ℃的保温时间，导致厚度增加，长径比降低。图 8f 为 1Pr-ZTA-*n* (*n*=1~5)试样中 Al_2O_3 晶粒尺寸的频率统计拟合曲线。由图 8f 可知，随着 600 ℃保温时间的增加，Al_2O_3 晶粒尺寸由 0.92 μm(样品 1Pr-ZTA-1)逐渐减小到 0.67 μm (样品 1Pr-ZTA-4)。这是由于烧结过程中原位生成的板状晶 $Pr_{0.833}Al_{11.833}O_{19}$ 位于晶界处，通过 Zener 效应[43]阻止了基体中晶粒的生长。晶粒尺寸与增强相的关系可从式(8)[44]获得：

$$G=4r/3f \tag{8}$$

其中：G 为基体晶粒的尺寸；r 为增强颗粒的半径；f 为增强相的体积分数。根据式(8)，第二相晶粒的体积分数增加，导致基体晶粒尺寸减小，这与所得结果一致。

延长 600 ℃的保温时间有利于硝酸镨充分分解为 Pr_6O_{11}，再升温至 800 ℃短时间保温，生成晶粒

细小的 $PrAlO_3$，通过原位固相反应生成板状晶 $Pr_{0.833}Al_{11.833}O_{19}$，利用钉扎效应导致基体晶粒尺寸减小，缩短 Pr^{3+}扩散距离，有利于促进板状晶的生长[45]。但当板状晶之间距离较近时，会形成截搭，阻碍板状晶进一步生长，导致长径比降低。若 800 ℃保温时间过长，生成的 $PrAlO_3$ 晶粒较粗，增加了 Pr^{3+}扩散难度，导致板状晶数量减少，长径比降低。



(a) 1Pr-ZTA-1　(b) 1Pr-ZTA-2

(c) 1Pr-ZTA-3　(d) 1Pr-ZTA-4

(e) 1Pr-ZTA-5　(f) Grain size distributions

图 8　不同保温制度样品的 SEM 照片及不同保温制度样品中 Al_2O_3 晶粒的尺寸分布

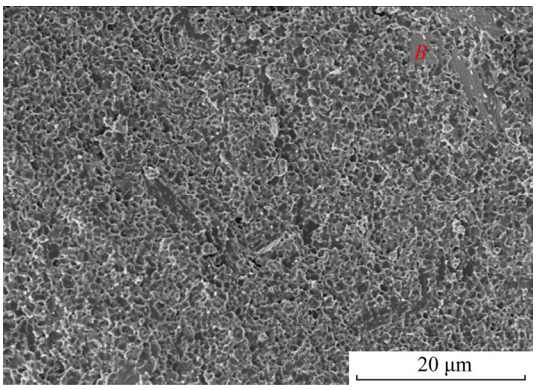
Fig. 8　SEM images and grain size distribution of Al_2O_3 of the samples with different heat preservation schedule

图 9b 为图 9a 样品 1Pr-ZTA-4 所选区域进一步放大的微观形貌照。在以沿晶断裂为主的断面上，可以观察到板状 $Pr_{0.833}Al_{11.833}O_{19}$ 晶粒在裂纹扩展过程中起着阻碍作用，并对其扩展路径产生显著影响。根据 Song 等[46]的研究，断裂韧度 K_{Ic} 可以通过式(9)表示：

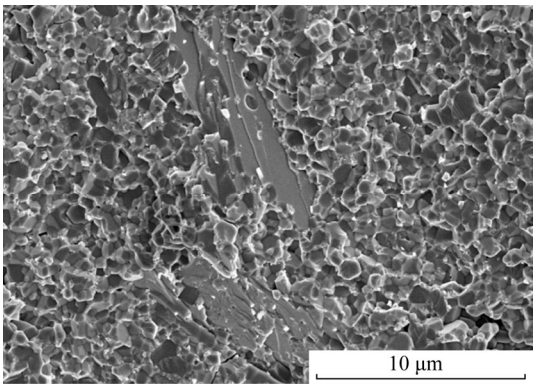
$$K_{Ic} = K_m + \Delta K_s + \Delta K_d + \Delta K_p \quad (9)$$

式中：K_m 为基体的断裂韧性；ΔK_s、ΔK_d 和ΔK_p 分别为相变、裂纹偏转和板状晶能量耗散的附加贡献。

板状 $Pr_{0.833}Al_{11.833}O_{19}$ 晶粒倾向于分布在 Al_2O_3 晶界之间，当裂纹在扩展过程中遇到板状晶粒时，考虑到 Al_2O_3 与板状晶之间的强界面结合导致界面摩擦大，裂纹被迫偏离原来的扩展方向，必须将板状晶解理或绕过板状晶才能继续扩展。板状晶解理及裂纹偏转均消耗了裂纹扩展的驱动力，这导致断裂韧性的增加[47]。另外，在板状晶中嵌入了一些纳米 ZrO_2 颗粒，由于两者热膨胀系数相近，界面结合紧密，形成“晶内型纳米复合材料”[48]。当裂纹偏转进入 $Pr_{0.833}Al_{11.833}O_{19}$ 晶粒内部扩展到纳米 ZrO_2 晶粒时，会发生裂纹偏转、ZrO_2 晶粒拔出，甚至裂纹停止扩展[49]。



(a) SEM image



(b) High magnification of point *B* in Fig. 9(a)

图 9 样品 1Pr-ZTA-4 的断面微观形貌照片

Fig. 9 SEM images of the cross-section of 1Pr-ZTA-4

3 结论

1) 当 Pr_6O_{11} 掺杂量≥1.0%，依次在 600 ℃保温 4 h、800 ℃保温 1 h 和 1 600 ℃保温 2 h 烧结时，ZTA 陶瓷微观结构中开始观察到板状晶 $Pr_{0.833}Al_{11.833}O_{19}$。当进一步增加 Pr_6O_{11} 掺杂量，延长 600 ℃的保温时间，更有利于板状晶 $Pr_{0.833}Al_{11.833}O_{19}$ 的生成发育，获得高长径比的板状晶。

2) 通过板状晶拔出，脱黏和断裂，掺杂 ZTA 的断裂韧性达到 6.37 $MPa·m^{1/2}$，与未掺杂 Pr_6O_{11} 的 ZTA 陶瓷(3.38 $MPa·m^{1/2}$)相比，增加了 88%。但由于 Pr_6O_{11} 对 Al_2O_3 烧结的促进作用，晶界迁移速率过快，形成晶内气孔。

参考文献:

[1] CHEN S, SU Y, SONG J, et al. Bioinspired alumina/reduced graphene oxide fibrous monolithic ceramic and its fracture responses[J]. J Am Ceram Soc, 2020, 103(6): 3826–3836.

[2] ZHOU M, SUI Y, JIANG Y. Growth behavior of aluminum borate whiskers on zirconia toughened alumina (ZTA) particle surface[J]. Ceram Int, 2020, 46(7): 8839–8844.

[3] ZUO F, MENG F, LIN D T, et al. Influence of whisker-aspect-ratio on densification, microstructure and mechanical properties of Al_2O_3 whiskers-reinforced CeO_2-stabilized ZrO_2 composites[J]. J Eur Ceram Soc, 2018, 38(4): 1796–1801.

[4] CHEN Z C, NUGROHO S, EZUMI M, et al. *In situ* synthesis of alumina-matrix oxide/oxide composites by reactive sintering[J]. Mater Sci Eng A, 2012, 557: 59–68.

[5] LIU X, YANG D, HUANG Z, et al. *In-situ* synthesis of porous calcium hexa-aluminate ceramics and growth mechanism of the plate-like grains[J]. Ceram Int, 2015, 41(10): 14727–14732.

[6] LIU L, TAKASU Y, ONDA T, et al. Influence of in-situ formed Ba-β-Al_2O_3 on mechanical properties and thermal shock resistance of ZTA/Ba-β-Al_2O_3 composites[J]. Ceram Int, 2020, 46(3): 3738–3743.

[7] SARATH C K, MONALISA M, CHOWDARY C V A, et al. Microstructure and mechanical behaviour of SrO doped Al_2O_3 ceramics[J]. Mater Sci Eng A, 2019, 739(2): 186–192.

[8] YASUOKA M, HIRAO K, BRITO M E, et al. High strength and high fracture toughness ceramics in the Al_2O_3/$LaAl_{11}O_{18}$ systems[J]. J Am Ceram Soc, 1995, 26(46): 1853–1856.

[9] TIAN M, WANG X D, ZHANG T. Hexaaluminates: a review of the structure, synthesis and catalytic performance[J]. Catal Sci Technol, 2016, 6(7): 1984–2004.

[10] AN L,CHAN H M. *R*-curve behavior of *in-situ*-toughened Al_2O_3:$CaAl_{12}O_{19}$ ceramic composites[J]. J Am Ceram Soc, 1996, 79(12): 3142–3148.

[11] CHEN P L, CHEN I W. *In-situ* alumina/aluminate platelet composites[J]. J Am Ceram Soc, 1992, 75(9): 2610–2612.

[12] HE W, AI Y, LIANG B, et al. Effects of La_2O_3 and Nb_2O_5 dopants on the microstructural development and fracture toughness of Al_2O_3 ceramic[J]. Mater Sci Eng A, 2018, 723(18): 134–140.

[13] NEGAHDARI Z, WILLERT-PORADA M. Tailoring the microstructure of reaction-sintered alumina/lanthanum hexaaluminate particulate composites[J]. J Eur Ceram Soc, 2010, 30(6): 1381–1389.

[14] KERN F. Effect of in situ-formed cerium hexaaluminate precipitates on properties of alumina-24 vol% zirconia (1.4Y)composites[J]. J Ceram Sci Technol, 2013, 4: 177–186.

[15] JANA P, JAYAN P S, MANDAL S, et al. Microstructural design of neodymium-doped lanthanum-magnesium hexaaluminate synthesized by aqueous sol-gel process[J]. J Mater Sci, 2015, 50(1): 344–353.

[16] GODINA N A, KELER É K. Conditions of formation of lanthanum, praseodymium, and neodymium aluminates[J]. Bull Acad Sci USSR, Div Chem Sci, 1966, 15(1): 18–23.

[17] PAWLAK D A, KOLODZIEJAK K, ROZNIATOWSKI K, et al. $PrAlO_3$-$PrAl_{11}O_{18}$ eutectic: its microstructure and spectroscopic properties[J]. Cryst Growth Des, 2008, 8(4): 1243–1249.

[18] GREGORI G, BURGER W, SERGO V. Piezo-spectroscopic analysis of the residual stresses in zirconia-toughened alumina ceramics: the influence of the tetragonal-to-monoclinic transformation[J]. Mater Sci Eng A, 1999, 271(1/2): 401–406.

[19] NAGLIERI V, PALMERO P, MONTANARO L, et al. Elaboration of alumina-zirconia composites: role of the zirconia content on the microstructure and mechanical properties[J]. Materials (Basel), 2013, 6(5): 2090–2102.

[20] SCHNEIDER J, BEGAND S, KRIEGEL R, et al. Low-temperature aging behavior of alumina-toughened zirconia[J]. J Am Ceram Soc, 2008, 91(11): 3613–3618.

[21] ZHANG F, BATUK M, HADERMANN J, et al. Effect of cation dopant radius on the hydrothermal stability of tetragonal zirconia: Grain boundary segregation and oxygen vacancy annihilation[J]. Acta Mater, 2016, 106: 48–58.

[22] ZHANG F, CHEVALIER J, OLAGNON C, et al. Slow crack growth and hydrothermal aging stability of an alumina-toughened zirconia composite made from La_2O_3-doped 2Y-TZP[J]. J Eur Ceram Soc, 2017, 37(4): 1865–1871.

[23] 姚义俊, 丘泰, 焦宝祥, 等. Y_2O_3, La_2O_3, Sm_2O_3 对氧化铝瓷烧结及力学性能的影响[J].中国稀土学报, 2005, 23(2): 158–161.
YAO J Y, QIU T, JIAO B X, et al. J Chinese Rare Earth Society (in Chinese): 2005, 23(2): 158–161.

[24] 吴洋, 吴伯麟. 稀土 Pr_6O_{11} 及其氢氧化物对高铝瓷耐磨性能的影响[J]. 陶瓷, 2014, 5: 13–16.
WU Y, WU B L. Ceramic (in Chinese): 2014, 5: 13–16.

[25] BUBAN J P, MATSUNAGA K, CHEN J, et al. Grain boundary strengthening in alumina by rare earth impurities[J]. Science, 2006, 311(5758): 212.

[26] DEVARAJ A, YOSHIZAWA Y I, HIRAO K, et al. Effect of rare-earth dopants on mechanical properties of alumina[J]. J Am Ceram Soc, 2008, 87: 289–292.

[27] NAGA S M, HASSAN A M, EL-MAGHRABY H F, et al. In-situ sintering reaction of Al_2O_3-$LaAl_{11}O_{18}$-ZrO_2 composite[J]. Int J Refract Met Hard Mater, 2016, 54: 230–236.

[28] LAWN B, WILSHAW T, RICE J. Fracture of brittle solids[J]. J Applied Mechanics, 1977: 44–58.

[29] KRUZIC J J, SATET R L, HOFFMANN M J, et al. The utility of *R*-curves for understanding fracture toughness-strength relations in bridging ceramics[J]. J Am Ceram Soc, 2008, 91(6): 1986–1994.

[30] 李凤友, 刘玉瑛, 张玲, 等. TiO_2 烧结助剂对纳米 η-Al_2O_3 制备氧化铝陶瓷的影响[J]. 人工晶体学报, 2019, 48(4): 699–704.
LI Y F, LIU Y Y, ZHANG L, et al. J Synth Cryst (in Chinese): 2019, 48(4): 699–704.

[31] CYGAN T, WOZNIAK J, KOSTECKI M, et al. Mechanical properties of graphene oxide reinforced alumina matrix composites[J]. Ceram Int, 2017, 43(8): 6180–6186.

[32] SAHEB N, HAYAT U, HASSAN S F. Recent Advances and Future Prospects in Spark Plasma Sintered Alumina Hybrid Nanocomposites[J]. Nanomaterials (Basel): 2019, 9(11): 1–43.

[33] LIU J, YAN H, REECE M J, et al. Toughening of zirconia/alumina composites by the addition of graphene platelets[J]. J Eur Ceram Soc, 2012, 32(16): 4185–4193.

[34] CINIBULK M K. Hexaluminates as a cleavable fiber-matrix interphase: synthesis, texture development, and phase compatibility[J]. J Eur Ceram Soc, 2000, 20(5): 569–582.

[35] TOUAIHER I, SAÂDAOUI M, CHEVALIER J, et al. Effect of loading configuration on strength values in a highly transformable zirconia-based composite[J]. Dent Mater, 2016, 32(9): e211–e219.

[36] 杨祖培, 高胜利, 刘翊纶. 硝酸镨水合物热分解机理的研究[J]. 陕西师大学报(自然科学版), 1989(2): 46–51.
YANG Z P, GAO S L, LIU Y L. J Shaanxi Normal University (in Chinese), 1989(2): 46–51.

[37] ZHANG Y, HAN K, YIN X, et al. Synthesis and characterization of single-crystalline $PrCO_3OH$ dodecahedral microrods and its thermal conversion to Pr_6O_{11}[J]. J Cryst Growth, 2009, 311(15): 3883–3888.

[38] KRUCZEK M, TALIK E, PAWLAK D A, et al. XPS study of $PrAlO_3$-$PrAl_{11}O_{18}$ and $PrAlO_3$-Pr_2O_3 eutectics[J]. J Alloys Compounds, 2007, 442(1): 255–258.

[39] 倪新华, 刘协权, 韩保红, 等. 共晶基陶瓷复合材料的断裂韧性[J]. 力学学报, 2010, 42(4): 682–690.
NI X H, LIU X Q, HAN B H, et al. Chin J Theor Appl Mech (in Chinese), 2010, 42(4): 682–690.

[40] NAGA S M, ELSHAER M, AWAAD M, et al. Strontium hexaaluminate/ZTA composites: Preparation and characterization[J]. Mater Chem Phys, 2019, 232: 23–27.

[41] RONG S F, JI Z S, ZHU Y C, et al. Effect of rod-like grain on properties and toughening mechanism of 3Y-TZP/Al_2O_3 ceramics[J]. Trans Nonferrous Metal Soc Ch, 2008, 18(2): 388–392.

[42] GUO R, GUO D, CHEN Y, et al. In situ formation of $LaAl_{11}O_{18}$ rodlike particles in ZTA ceramics and effect on the mechanical properties[J]. Ceram Int, 2002, 28(7): 699–704.

[43] ZENER C. Grains, phases, and interfaces: An interpretation of microstructure[J]. Trans Am Inst Min Metall Soc, 1948, 175: 15–51.

[44] WANG H Z, GAO L, GUO J K. The effect of nanoscale SiC particles on the microstructure of Al_2O_3 ceramics[J]. Ceram Int, 2000, 26(4): 391–396.

[45] YAMAGUCHI T, SAKAMOTO W, YOGO T, et al. *In-situ* formation of Ce-TZP/Ba hexaaluminate composites[J]. J Ceram Soc Jpn, 1999, 107(1249): 814–819.

[46] SONG G M, ZHOU Y, SUN Y. Modeling of fiber toughening in fiber-reinforced ceramic composites[J]. Ceram Int, 1999, 25(3): 257–260.

[47] ANYA C. Microcracking and its toughening effect in Al_2O_3–$SiC_{(P)}$ 'nanocomposites'[J]. J Mater Sci Lett, 1997, 16: 1300–1302.

[48] 张国军, 岳雪梅, 金宗哲. 颗粒增韧陶瓷裂纹扩展微观过程[J]. 硅酸盐学报, 1995, 23(4): 365–372.
ZHANG G J, YUE X M, JIN Z Z. J Chin Ceram Soc, 1995, 23(4): 365–372.

[49] PRAMANIK S, MANNA A, TRIPATHY A, et al. Current advancements in ceramic matrix composites in composite materials: processing, applications, characterizations[M]. Berlin: Springer-Verlag, 2017: 457–496.