

Cr₂O₃ 添加对 ZTA 复相陶瓷显微结构和力学性能的影响

王泽楷¹, 朱丽慧¹, 张兆泉², 范武刚², 王晓姣², 梁锁贤², 康龙武², 黄颖璞³

(1. 上海大学材料科学与工程学院, 上海 200444;

2. 中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 200050; 3. 南京工业大学材料科学与工程学院, 南京 211816)

摘 要: 采用无压烧结制备 ZTA 复相陶瓷, 探究 Cr₂O₃ 的添加对 ZTA 复相陶瓷显微组织和力学性能的影响。结果表明: Cr₂O₃ 会促进 Al₂O₃ 晶粒的生长, 并出现长条状 Al₂O₃ 晶粒; 随着 Cr₂O₃ 的增加, 复相陶瓷的密度、硬度、断裂韧性均呈现先增大后减小趋势。在 Cr₂O₃ 添加量为 0.6% 时具有最佳性能, 但过多的 Cr₂O₃ 会使陶瓷内部气孔增多, 性能下降。添加纳米级 Cr₂O₃ 的 ZTA 复相陶瓷力学性能整体高于添加微米级 Cr₂O₃ 试样。纳米级 Cr₂O₃ 使 Al₂O₃ 的平均晶粒尺寸更小, 陶瓷的密度和硬度更高; 产生的长条状晶粒数目更多, 裂纹扩展需要更多的能量, 断裂韧性更高。

关键词: 氧化铬; 氧化锆增韧氧化铝复相陶瓷; 显微组织; 力学性能

中图分类号: TQ174.75 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)03-0742-08

网络出版时间: 2022-01-24



Effect of Cr₂O₃ Addition on Microstructure and Mechanical Properties of ZTA Composite Ceramics

WANG Zekai¹, ZHU Lihui¹, ZHANG Zhaoquan², FAN Wugang², WANG Xiaojiao², LIANG Suoxian²,
KANG Longwu², HUANG Yingpu³

(1. School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444, China;

2. Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China;

3. School of Materials Science and Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 211816, China)

Abstract: ZTA composite ceramics were prepared *via* pressureless sintering, and the influence of Cr₂O₃ doping on the microstructure and mechanical properties of ZTA ceramics was investigated. The results show that Cr₂O₃ can promote the growth of Al₂O₃ grains and obtain elongated Al₂O₃ grains. The density, hardness and fracture toughness of ZTA ceramics firstly increase and then decrease with the increase of Cr₂O₃ addition. ZTA ceramics with 0.6% Cr₂O₃ addition exhibit the optimum properties. However, the properties of ZTA ceramics with the excessive addition of Cr₂O₃ can be impaired due to the increased internal porosities. The mechanical properties of ZTA composite ceramics with Cr₂O₃ nano-sized particles are superior to those with Cr₂O₃ micron-sized particles. The addition of Cr₂O₃ nano-sized particles results in greater density and hardness of ZTA ceramics due to the smaller average grain size of Al₂O₃. Besides, the fracture toughness of ZTA ceramics improves due to the formation of more elongated grains and the consumption of more energy for crack propagation.

Keywords: chromia; zirconia toughened alumina composite ceramics; microstructure; mechanical properties

氧化铝陶瓷具有优异的机械、热、化学性能和对环境的化学惰性, 是应用广泛的结构陶瓷材料。但氧化铝陶瓷的脆性较大, 这限制了它在某些领域的进

一步应用。为了解决这一难题, 研究者们通过在 Al₂O₃ 陶瓷中添加 ZrO₂, 通过 ZrO₂ 的马氏体相变(从四方相转变为单斜相)增韧 Al₂O₃ 制成了 ZTA 复相陶

收稿日期: 2021-07-06。 修订日期: 2021-08-25。

基金项目: 国家重大科技专项(2017ZX06002004)。

第一作者: 王泽楷(1997—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 朱丽慧(1971—), 女, 教授。

Received date: 2021-07-06. Revised date: 2021-08-25.

First author: WANG Zekai (1997—), male, Master candidate.

E-mail: 2277293735@qq.com

Correspondent author: ZHU Lihui (1971—), female, Professor.

E-mail: lhzhzhu@i.shu.edu.cn

瓷,使其既有氧化铝陶瓷高硬度的特性,还有氧化锆陶瓷高韧性、高强度的优点,已在切割工具、磨损部件、生物医学、核能材料等领域得到了广泛应用^[1-4]。

尽管 ZTA 复相陶瓷相较于氧化铝陶瓷其机械性能已得到一定程度的提升,但这种单一相强化的陶瓷综合性能仍不能满足某些特殊领域的要求^[5],如新型核反应堆中陶瓷材料的高韧性^[6]及工业用陶瓷结构件的高硬度需求。因此,在 ZTA 复相陶瓷中掺杂第二相,通过多种成分的协同作用对陶瓷增强增韧已成为该领域的重要研究方向。Hanisah 等^[7]采用无压烧结的方法研究了 TiO_2 的添加对 ZTA 复相陶瓷的影响,发现 TiO_2 会抑制 Al_2O_3 晶粒的生长,提高材料的硬度和韧性,在添加量为 3%(质量分数)时力学性能最佳,硬度为 1 615.8 HV,断裂韧性为 $6.56 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 。郭亚威等^[8]采用 SPS 烧结制备了 ZTA- MgAl_2O_4 复相陶瓷,随 MgAl_2O_4 含量增加,断裂韧性及抗弯强度先增大后减小,当添加量为 15%(体积分数)时,断裂韧性和弯曲强度达到最大值,分别为 $8.55 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 和 1 056 MPa。Tan 等^[9]采用 SPS 烧结,研究了 CeO_2 的掺杂对 ZTA 复相陶瓷的影响,发现添加量为 5%(质量分数)时硬度和断裂韧性分别达到了 1 688 HV 和 $9.91 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 。为了追求更高性能的 ZTA 复相陶瓷,一些学者还加入了 2 种或 2 种以上的添加剂,并得到了更为理想的结果^[10-13]。

研究表明^[14-16],掺杂 CaO 、 MgO 等添加剂后 ZTA 陶瓷中会出现长条状晶粒使裂纹发生偏转和桥接提高材料的强度和韧性。根据 Riu 等^[17]的研究,在 Al_2O_3 陶瓷中添加 Cr_2O_3 会产生长条状晶粒,从而提高 Al_2O_3 陶瓷的力学性能。 Al_2O_3 为 ZTA 复相陶瓷中的主要成份,因此在 ZTA 复相陶瓷中添加 Cr_2O_3 有望产生长条状晶粒并以此提高材料的力学性能。目前 Cr_2O_3 的添加对 ZTA 复相陶瓷的微观结构和力学性能的影响尚不清楚。

本工作以 Cr_2O_3 作为添加剂,探究 Cr_2O_3 的加入对 ZTA 复相陶瓷显微组织和力学性能的影响。此外,还研究了添加纳米级和微米级 Cr_2O_3 对 ZTA 复相陶瓷的影响。

1 实验

1.1 样品制备

初始粉体为氧化铝($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 国瓷材料, 99.9%, 300 nm), 氧化钇稳定氧化锆(3Y- ZrO_2 , 国瓷材料, 99.9%, 50 nm), 氧化铬(Cr_2O_3 , 德科岛金, 99.9%,

不同粒径 1 μm 、60 nm)。Azhar 等^[18]的研究结果表明,成分为 80%(质量分数) Al_2O_3 和 20% ZrO_2 的 ZTA 复相陶瓷具有最佳性能。因此,保持 Al_2O_3 和 ZrO_2 比例为 4:1,分别添加 0.1%, 0.3%, 0.6%, 0.9% 的 Cr_2O_3 ,获得具有不同 Cr_2O_3 含量的 ZTA- Cr_2O_3 复合粉体。

将复合粉体使用行星式球磨机进行球磨,无水乙醇作溶剂, ZrO_2 球作为球磨介质,球料比为 4:1,转速为 180 r/min。球磨 10 h 后将粉体烘干并过筛(200 目),使用液压机、等静压机将粉体压制成素坯后进行无压烧结,烧结温度为 1 550 $^{\circ}\text{C}$,保温时间 4 h。

1.2 样品表征

采用 SU-8220 型场发射扫描电子显微镜观察 ZTA 陶瓷的微观形貌并进行 EDS 成份分析。采用 D/max-2550V 型 X 射线衍射仪分析 ZTA 陶瓷的物相组成, $\text{Cu K}\alpha$ 为射线源,管电压、管电流分别设置为 40 kV、40 mA,扫描范围 $2\theta=10^{\circ}\sim 80^{\circ}$ 。通过 Archimedes 法测量 ZTA 陶瓷的密度、气孔率,并计算相对密度。采用 TUKON-2100B 型 Vickers 硬度计测量 ZTA 陶瓷硬度。基于压痕产生的裂纹,按照 Niihara^[19]提出的裂纹公式(1)计算陶瓷的断裂韧性:

$$3K_{\text{IC}} = 0.035(H_a^{1/2})(3E/H)^{0.4}(l/a)^{-0.5} \quad (1)$$

其中: K_{IC} 为断裂韧性, H 为 Vickers 硬度; a 为 Vickers 压痕对角线长度的一半(μm); l 为径向裂纹长度(μm); E 为样品的弹性模量。密度、硬度、断裂韧性至少测量 5 次取平均值。

2 结果与讨论

2.1 物相分析

图 1 为不同 Cr_2O_3 添加量的 ZTA 陶瓷的 XRD 谱。由图 1 可以看出,在 ZTA 复相陶瓷中只含有

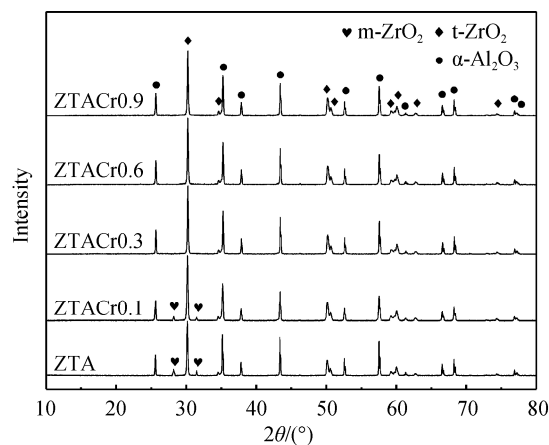


图 1 不同 Cr_2O_3 添加量的 ZTA 陶瓷的 XRD 谱
Fig. 1 XRD patterns of ZTA ceramics with different contents of Cr_2O_3 addition

α - Al_2O_3 (PDF#46-1212) 和 ZrO_2 相, 无其它相生成, 这表明添加 Cr_2O_3 后不会生成新的物相。在无添加和添加量为 0.1% 时, 试样中的 ZrO_2 不仅含有四方相 (t - ZrO_2 , PDF#79-1767) 而且存在单斜相 (m - ZrO_2 , PDF#72-1669)。当 Cr_2O_3 的添加量增加到 0.3% 后只存在 t - ZrO_2 , 这表明 Cr_2O_3 的添加会抑制 m - ZrO_2 的形成, 在含量达到 0.3% 时最终使 m - ZrO_2 消失。 ZrO_2 从四方相转变为单斜相会有一定的体积膨胀, 而 Cr_2O_3 的杨氏模量较高, 其硬质颗粒分散在基体中会抑制 ZrO_2 体积的膨胀^[20], 从而抑制 m - ZrO_2 的形成。计算了添加不同量 Cr_2O_3 后 Al_2O_3 的晶格常数, 如表 1 所示。加入不同粒径的 Cr_2O_3 后, Al_2O_3 的晶格常数 a 都会增大, 且加入量越多 a 值越大。 Cr_2O_3 和 Al_2O_3 具有相同的晶体结构, 加入的 Cr_2O_3 会与 Al_2O_3 形成固溶体。 Cr^{3+} 的半径较大, 形成固溶体时会使 Al_2O_3 晶格发生畸变从而使晶格常数增大。由表 1 还可以看出, 相比于添加微米级 Cr_2O_3 试样, 加入纳米级 Cr_2O_3 后, Al_2O_3 的晶格常数较大。这是因为加入粒径较小的纳米级 Cr_2O_3 后会有更多的 Cr_2O_3 与 Al_2O_3 发生固溶, 从而产生较大的晶格畸变。

2.2 显微组织

图 2、图 3 分别为添加了不同含量的纳米级、微米级 Cr_2O_3 后 ZTA 陶瓷的显微组织, 其中, 灰色

为 Al_2O_3 晶粒, 白色为 ZrO_2 晶粒, Al_2O_3 和 ZrO_2 晶粒分布较为均匀。由图 2、图 3 可以看出, 相比于无添加的 ZTA 陶瓷, 添加 Cr_2O_3 后, Al_2O_3 晶粒的尺寸更大, 当 Cr_2O_3 的添加量达到 0.6% 时出现了长条状 Al_2O_3 晶粒, 如图 2、图 3 中箭头所示。长条状晶粒的形成与 Cr 离子的扩散有关, Cr 离子通过 Al_2O_3 表面的扩散系数比通过本体的扩散系数高几个数量级^[21–22], 因此烧结过程中与 Cr_2O_3 相邻处 Al_2O_3 晶粒的晶界迁移速度较快, 晶界迁移速度的各向异性使部分 Al_2O_3 晶粒变为长条状。对长条状 Al_2O_3 晶粒和 ZrO_2 晶粒进行 EDS 成份分析, 结果如图 4 所示。 Al_2O_3 晶粒中存在较多的 Cr 元素 (0.59%), 而 ZrO_2 晶粒中的 Cr 元素含量极少 (0.03%), 这说明添加的 Cr_2O_3 主要与 Al_2O_3 发生固溶, 这与 XRD 分

表 1 不同 Cr_2O_3 添加量的 Al_2O_3 晶格常数

Table 1 Lattice constant of Al_2O_3 with different contents of Cr_2O_3 addition

Composition	Micro-scale Cr_2O_3	Nano-scale Cr_2O_3
ZTA	5.125 38	5.125 38
ZTA-0.1% Cr_2O_3	5.125 65	5.125 84
ZTA-0.3% Cr_2O_3	5.125 96	5.126 12
ZTA-0.6% Cr_2O_3	5.126 61	5.126 88
ZTA-0.9% Cr_2O_3	5.128 67	5.128 75

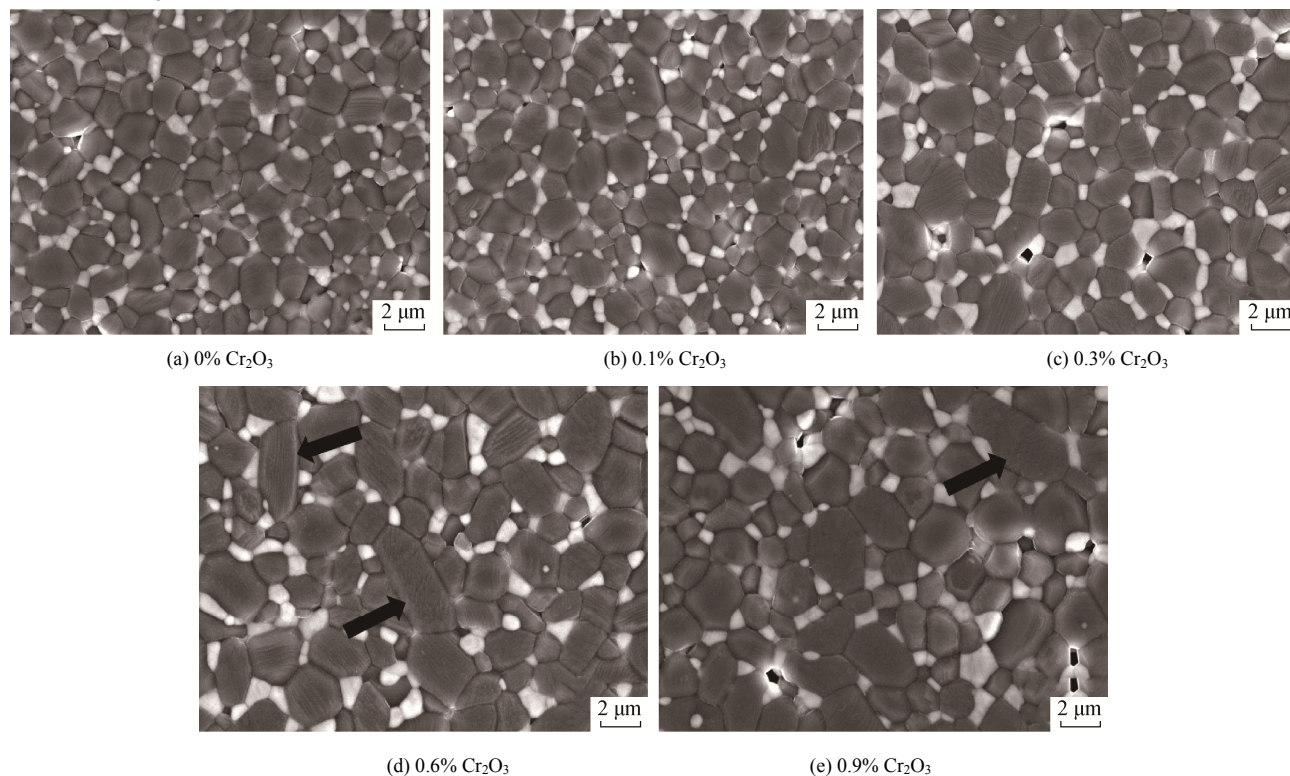
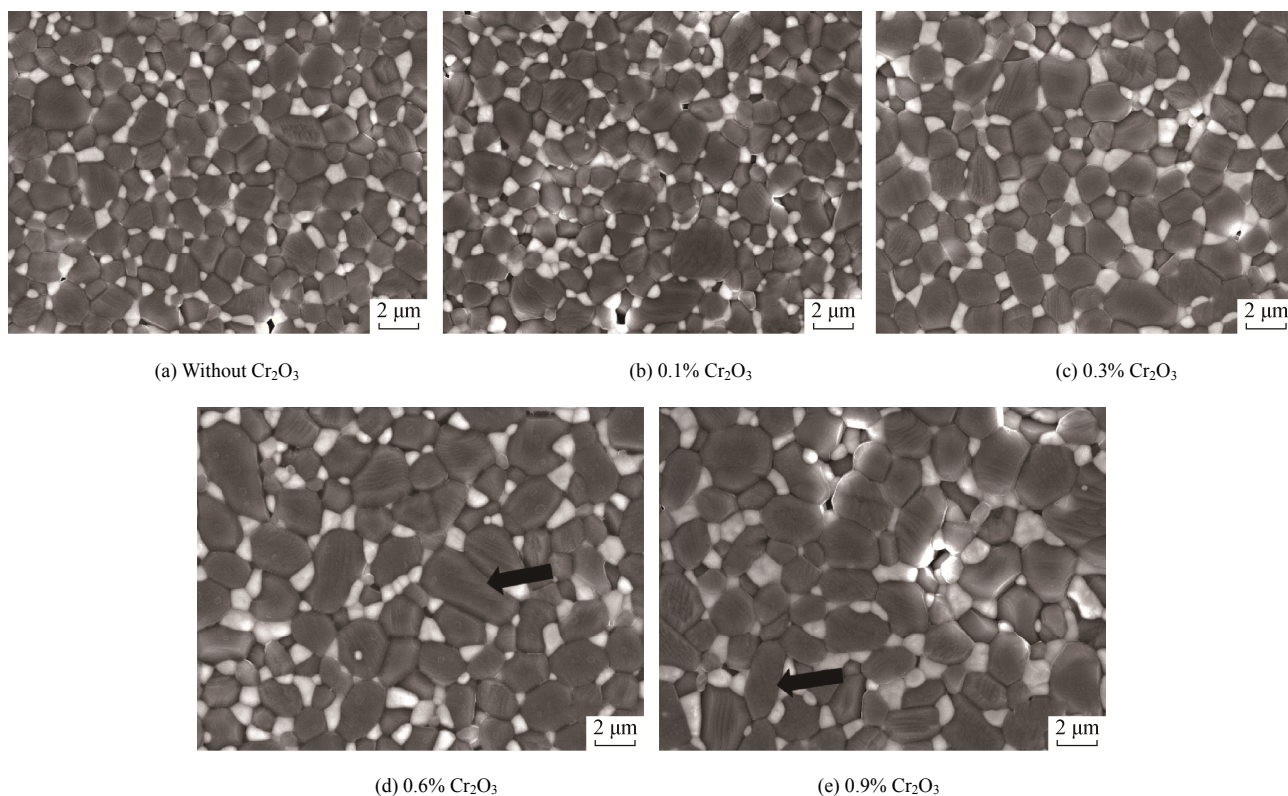
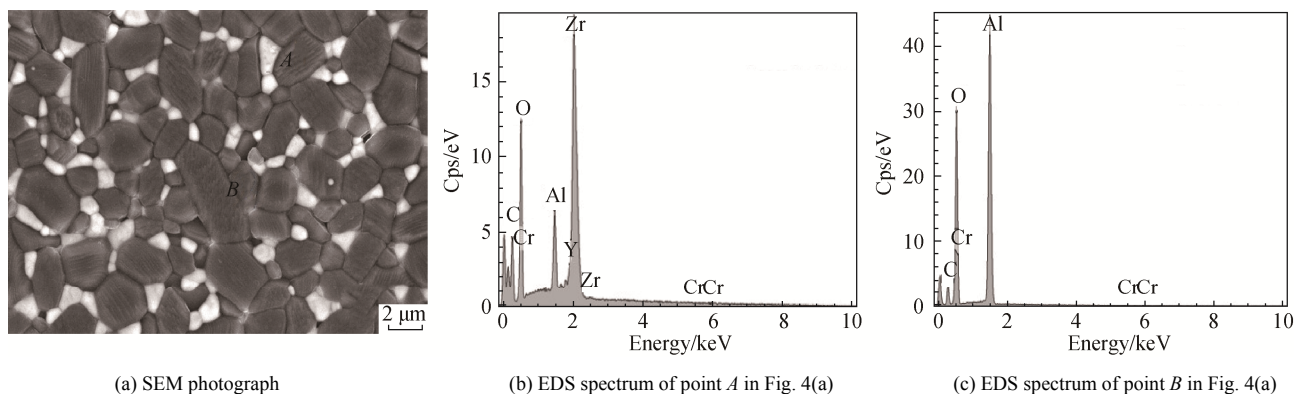


图 2 添加不同量纳米级 Cr_2O_3 后 ZTA 陶瓷的显微组织照片

Fig. 2 Microstructure of ZTA ceramics with different contents of nano-scale Cr_2O_3 addition

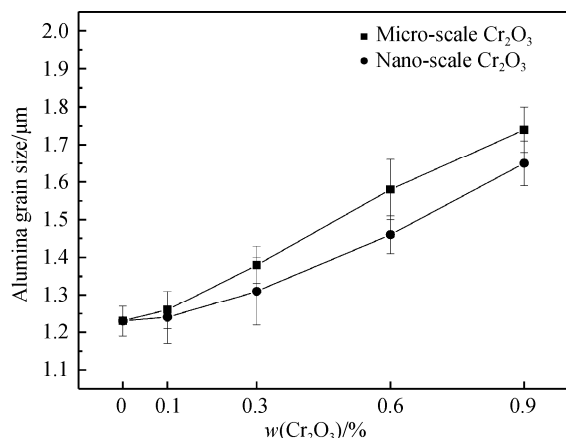
图 3 添加不同量微米级 Cr_2O_3 后 ZTA 陶瓷的显微组织照片Fig. 3 Microstructure of ZTA ceramics with different contents of micro-scale Cr_2O_3 addition图 4 添加 0.6% 纳米级 Cr_2O_3 的 ZTA 陶瓷 EDS 分析Fig. 4 EDS analysis of ZTA ceramics with 0.6% nano-scale Cr_2O_3 addition

析的结果一致。此外,还发现在 Cr_2O_3 含量达到 0.9% 的试样中存在较多的气孔。

使用 Image-Pro Plus 软件统计了添加不同粒径 Cr_2O_3 后,ZTA 陶瓷中等轴状 Al_2O_3 晶粒的平均尺寸,如图 5 所示。加入纳米级和微米级 Cr_2O_3 都会促进 Al_2O_3 晶粒长大,且加入量越多晶粒尺寸越大。但当 Cr_2O_3 含量相同时,添加纳米级 Cr_2O_3 试样中的 Al_2O_3 晶粒的平均晶粒尺寸相对更小。这可能是因为当 Cr_2O_3 含量相同时,粒径较小的纳米级 Cr_2O_3 微粒数目更多,在基体中分散程度更高,可以均匀的促进晶粒生长;而微米级 Cr_2O_3 数目较少、粒径较大,对其周围 Al_2O_3 晶粒的促进作用更为明显,从

而导致一些 Al_2O_3 晶粒生长过大,最终使得平均晶粒尺寸较大。

统计了长条状 Al_2O_3 晶粒占比、长宽比与 Cr_2O_3 添加量、粒径的关系如表 2 所示。在 Cr_2O_3 添加量为 0.6% 时,显微组织中开始出现长条状 Al_2O_3 晶粒,并随着 Cr_2O_3 添加量的增多其占比增加。相比于微米级 Cr_2O_3 ,在添加纳米级 Cr_2O_3 时,试样中的长条状 Al_2O_3 晶粒明显较多,这是因为纳米级 Cr_2O_3 比表面积大,可以更好的与 Al_2O_3 发生固溶,有利于产生更多的长条状晶粒。此外,从表 2 还可以看出 Cr_2O_3 添加量对长条状 Al_2O_3 晶粒的长宽比影响较小,但 Cr_2O_3 添加量相同时,添加纳米级 Cr_2O_3 试



w —Mass fraction.

图5 添加不同粒径 Cr_2O_3 后 ZTA 陶瓷中等轴状 Al_2O_3 的平均晶粒尺寸

Fig. 5 Average grain size of equiaxed Al_2O_3 in ZTA ceramics with different contents of Cr_2O_3 addition

样中长条状 Al_2O_3 晶粒的长宽比较大, 因为当 Cr_2O_3 粒径较小时其烧结活性较高, Cr 离子通过 Al_2O_3 表面的扩散效率较高, 加快了 Al_2O_3 晶界的迁移速度, 从而使得长条状 Al_2O_3 晶粒长宽比增大。

表2 不同 Cr_2O_3 含量 ZTA 样品中长条状 Al_2O_3 晶粒占比及其长宽比

Table 2 Content and length–width ratio of elongated Al_2O_3 grains in ZTA samples with different concentration of Cr_2O_3

Content of $\text{Cr}_2\text{O}_3/\%$	$x/\%$		Length–width ratio	
	ZTA+Micro-scale Cr_2O_3	ZTA+Nano-scale Cr_2O_3	ZTA+Micro-scale Cr_2O_3	ZTA+Nano-scale Cr_2O_3
0	0	0	0	0
0.1	0	0	0	0
0.3	0	0	0	0
0.6	1.6	2.1	3.0	3.3
0.9	1.9	2.5	3.1	3.3

x —Mole fraction.

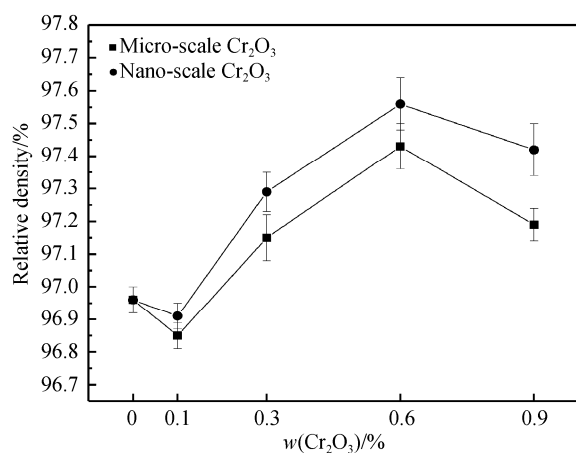


图6 不同 Cr_2O_3 添加量的 ZTA 陶瓷的相对密度

Fig. 6 Relative density of ZTA ceramics with different contents of Cr_2O_3 addition

2.3 密度

图 6、图 7 比较了添加不同粒径、不同含量 (0.1%~0.9%) 的 Cr_2O_3 后 ZTA 陶瓷的相对密度和气孔率。由图 6、图 7 可见, 相比于不添加 Cr_2O_3 的 ZTA 样品, Cr_2O_3 加入量为 0.1% 时相对密度下降, 这是因为当 Cr_2O_3 的含量过少时, Cr_2O_3 的蒸发和冷凝对密度产生的负面影响强于钉扎作用产生的促进致密化效果。因此, 密度会有小幅的下降。随着添加量的增多, 无论添加纳米级还是微米级的 Cr_2O_3 , ZTA 陶瓷的相对密度均呈现先增大后减小的趋势, 在添加量为 0.6% 时达到最大值, 分别为 97.56% 和 97.43%。添加量较少时, Cr_2O_3 均匀的分散在基体中, 产生钉扎作用抑制基体晶粒的异常生长, 使 ZTA 陶瓷相对密度增大。而当其添加量多于 0.6% 时, 一方面过多的 Cr_2O_3 在无压烧结过程中存在蒸发和冷凝^[23–25]现象, 影响致密度; 另一方面, 晶粒长大后较大的晶粒会导致显微组织难以致密, 使气孔增多, 密度下降。

此外, 纳米级 Cr_2O_3 具有更大的比表面积、烧结活性更高, 且相同质量下纳米级 Cr_2O_3 颗粒数目

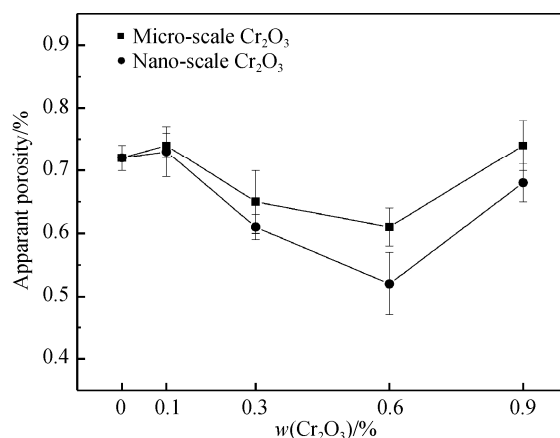


图7 不同 Cr_2O_3 添加量的 ZTA 陶瓷的气孔率

Fig. 7 Apparent porosity of ZTA ceramics with different contents of Cr_2O_3 addition

更多, 钉扎作用效果更显著, 在促进致密化方面具有良好的优势, 因此添加纳米级 Cr_2O_3 的 ZTA 陶瓷密度整体高于添加微米级 Cr_2O_3 试样。

2.4 硬度

添加 Cr_2O_3 后 ZTA 陶瓷的硬度变化如图 8 所示, 当纳米级和微米级 Cr_2O_3 添加量为 0.6% 时硬度提升到最大值 1785 HV 和 1748 HV。一方面, 陶瓷的硬度与密度呈正相关, 密度越高, 硬度越大; 另一方面, Cr_2O_3 与 Al_2O_3 形成固溶体, 也会提高陶瓷的硬度^[26]。从 XRD 谱(图 1)中可知在不添加 Cr_2O_3 和添加量为 0.1% 时存在单斜相 ZrO_2 。在降温的过程中单斜相的产生伴随着一定的体积膨胀, 会在基体中产生微裂纹从而降低陶瓷的硬度。此外, 密度的下降也会导致硬度的降低。因此在微米级 Cr_2O_3 添加量为 0.1% 时, 硬度会有少许下降。但由于纳米级 Cr_2O_3 与 Al_2O_3 的固溶效果较好, 硬度提升明显, 因此此时添加纳米级 Cr_2O_3 的 ZTA 陶瓷硬度反而会有小幅上升。而当 Cr_2O_3 添加量达到 0.9% 时, ZTA 陶瓷的气孔较多, 密度大幅下降, 因此硬度降低。

从晶粒尺寸的统计结果(图 5)可知, 添加纳米级 Cr_2O_3 的 ZTA 陶瓷晶粒尺寸较小, 其产生的细晶强化作用较为显著; 同时, 添加纳米级 Cr_2O_3 试样的密度更高。因此, 添加纳米级 Cr_2O_3 后 ZTA 陶瓷的硬度高于添加微米级 Cr_2O_3 试样。

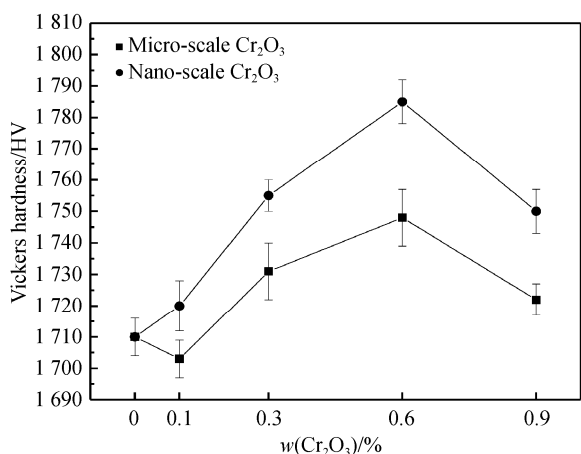


图 8 不同 Cr_2O_3 添加量的 ZTA 陶瓷的 Vickers 硬度

Fig. 8 Vickers hardness of ZTA ceramics with different contents of Cr_2O_3 addition

2.5 断裂韧性

图 9 为添加不同量的纳米级和微米级 Cr_2O_3 后 ZTA 陶瓷的断裂韧性。随着 Cr_2O_3 添加量增多, 断裂韧性逐渐上升, 并在加入量为 0.6% 时达到最高。相比于无添加的 ZTA 陶瓷, 断裂韧性最高提高了约 15% 左右。而当其添加量达到 0.9% 时断裂韧性则会

下降。相比于微米级 Cr_2O_3 , 添加纳米级 Cr_2O_3 对 ZTA 陶瓷断裂韧性的提高效果更好。

图 10 对比了无添加和添加 0.6% 纳米级 Cr_2O_3 后 ZTA 陶瓷的裂纹扩展路径。由图 10 可以看出, 在无添加的 ZTA 陶瓷中裂纹走向较为平直, 并且大多数为沿晶断裂; 加入 Cr_2O_3 后, 裂纹发展过程中会有较大曲折(如图 10 中箭头所示)且有穿晶裂纹出现(如图 10 中圆圈所示)。断裂韧性的变化与裂纹路径的改变密切相关: 一方面, 加入 Cr_2O_3 后裂纹在经过较大的板状晶粒和长条状晶粒时发生偏转, 使裂纹扩展路径增长, 会消耗更多的能量; 另一方面, 加入 Cr_2O_3 后 Cr_2O_3 与 Al_2O_3 的固溶作用使晶界的结合力增强^[27], 出现了部分穿晶断裂, 穿晶断裂比沿晶断裂需要更多的能量。因此, 陶瓷的断裂韧性提高。此外, 根据 Xia 等^[28]的研究, 韧性的提高与 Cr_2O_3 和基体 Al_2O_3 、 ZrO_2 的固溶有关, Cr^{3+} 的溶解对 ZTA 复相陶瓷内部的应力诱导相变增韧和微裂纹增韧有一定贡献, 从而也会提高 ZTA 陶瓷的断裂韧性。但当 Cr_2O_3 添加量过多时, 材料内部的气孔增多。气孔会引起严重的应力集中, 在外力的作用下容易形成裂纹^[29], 使 ZTA 陶瓷的断裂韧性下降。

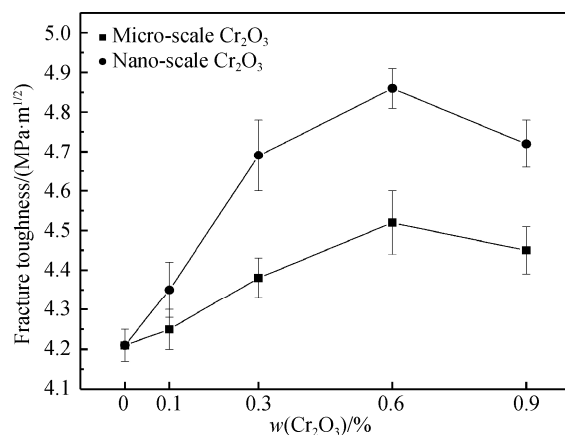


图 9 不同 Cr_2O_3 添加量的 ZTA 陶瓷的断裂韧性

Fig. 9 Fracture toughness of ZTA ceramics with different contents of Cr_2O_3 addition

当 Cr_2O_3 粒径不同时, 添加纳米级 Cr_2O_3 试样的断裂韧性整体较高。致密度是影响材料韧性的最主要因素, 因为陶瓷中的孔隙作为应力集中点, 一旦形成裂纹便会迅速扩展, 从而严重降低材料的韧性。因此, 添加纳米级 Cr_2O_3 的 ZTA 陶瓷具有较高的致密度和较低的气孔率, 从而使得其具有较高的断裂韧性。另外, 添加纳米级 Cr_2O_3 时, 试样中的长条状晶粒含量较多, 更多长条状晶粒的产生也是提高材料断裂韧性的重要因素。

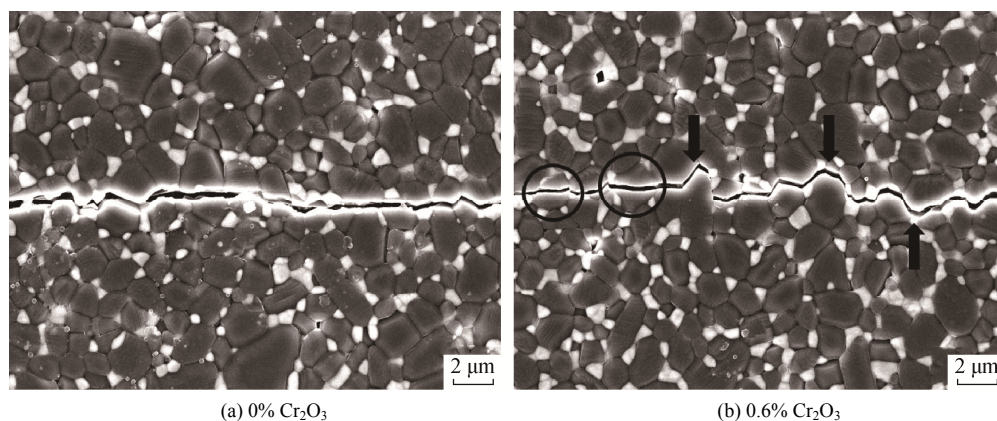


图 10 (a)无添加的 ZTA 陶瓷和(b)添加 0.6% Cr_2O_3 后 ZTA 陶瓷的裂纹扩展路径 SEM 照片
Fig. 10 SEM images of crack propagation paths of ZTA ceramics without addition and with 0.6% Cr_2O_3 addition

3 结论

1) 在 ZTA 复相陶瓷中添加 Cr_2O_3 会与 Al_2O_3 发生固溶, 促进 Al_2O_3 晶粒的生长。由于 Cr 离子通过 Al_2O_3 表面的扩散系数较高, 烧结过程中与 Cr_2O_3 相邻处 Al_2O_3 晶粒的晶界迁移速度较快, 使部分 Al_2O_3 晶粒生长为长条状。长条状 Al_2O_3 晶粒的数目随 Cr_2O_3 添加量的增多而增多。

2) 随着 Cr_2O_3 添加量增多, 复相陶瓷的密度、硬度、断裂韧性整体上呈现先增大后减小的趋势。在 Cr_2O_3 含量为 0.6% 时具有最佳性能。但当其添加量过多时, 材料内部会产生较多的气孔, 使性能下降。

3) Cr_2O_3 的添加会促进 ZTA 陶瓷的致密化, 从而导致硬度的升高, 并且 Cr_2O_3 与 Al_2O_3 形成固溶体, 也会提高陶瓷的硬度。加入 Cr_2O_3 后, 长条状晶粒的形成会导致裂纹偏转和部分穿晶断裂, 因此提升了陶瓷的断裂韧性。

4) 相比于微米级 Cr_2O_3 , 加入纳米级 Cr_2O_3 后 Al_2O_3 的晶粒尺寸较小, ZTA 陶瓷的密度和硬度较高; 此外, 长条状晶粒占比较多、长宽比较大, 对断裂韧性的提升效果较好。因此添加纳米级 Cr_2O_3 的 ZTA 陶瓷密度、硬度、断裂韧性均高于添加微米级 Cr_2O_3 试样。

参考文献:

- [1] WADA M, SEKION T, KUSUNOSE T, et al. Effects of fine alumina dispersion on ionic conductivity and mechanical properties of yttria stabilized cubic zirconia[J]. *Mater Res Innovations*, 2004, 8(2): 115–120.
- [2] ZENG P. Biocompatible alumina ceramic for total hip replacement[J]. *Mater Sci Technol*, 2008, 24(5): 505–516.
- [3] KUMAR A S, DURAI A R, SORNAKUMAR T. Machinability of hardened steel using alumina based ceramic cutting tools[J]. *Int J*

Refract Met Hard, 2003, 21(3): 109–117.

- [4] JIN P, GAO Y L, LIU N, et al. Design and fabrication of alumina micro reciprocating engine [J]. *J Harbin Inst Technol*, 2008, 15(6): 801–804.
- [5] 梁晓峰, 杨世源, 尹光福. 氧化锆增韧氧化铝陶瓷复合粉体的研究进展[J]. *山东陶瓷*, 2004, 27(1): 13–16.
- LIANG Xiaofeng, YANG Shiyuan, YIN Guangfu. Shandong Ceram (in Chinese), 2004, 27(1): 13–16.
- [6] 李淑芬, 朱亚滨, 郭亚威, 等. ZrC 掺杂对 ZTA 复相陶瓷微观结构和力学性能的影响[J]. *硅酸盐学报*, 2019, 47(12): 1723–1728.
- LI Shufen, ZHU Yabin, GUO Yawei, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2019, 47(12): 1723–1728.
- [7] MANSHOR H, ARIS S M, AZHAR A Z A, et al. Effects of TiO_2 addition on the phase, mechanical properties, and microstructure of zirconia-toughened alumina ceramic composite[J]. *Ceram Int*, 2015, 41(3): 3961–3967.
- [8] 郭亚威, 柴建龙, 朱亚滨, 等. MgAl_2O_4 掺杂对 ZTA- MgAl_2O_4 复相陶瓷力学及热学性能的影响[J]. *硅酸盐学报*, 2019, 47(12): 1717–1722.
- GUO Yawei, CHAI Jianlong, ZHU Yabin, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2019, 47(12): 1717–1722.
- [9] TAN P, YANG Y, SUI Y D, et al. Influence of CeO_2 addition on the microstructure and mechanical properties of Zirconia-toughened alumina (ZTA) composite prepared by spark plasma sintering[J]. *Ceram Int*, 2020, 46(6): 7510–7516.
- [10] MAHMOOD A A, GAFUR M, HOQUE M. Effect of MgO on the physical, mechanical and microstructural properties of ZTA- TiO_2 composites[J]. *Mater Sci Eng A*, 2017, 707: 117–124.
- [11] AZHAR A Z A, SHAWAL S H MSKT, MANSHOR H, et al. The effects of CeO_2 addition on the physical and microstructural properties of ZTA- TiO_2 ceramics composite[J]. *J Alloys Compd*, 2019, 773: 27–33.
- [12] SUI Y D, HAN L N, JIANG Y H, et al. Influence of Er_2O_3 content on microstructure and mechanical properties of ZTA- TiO_2 composites[J]. *J Rare Earths*, 2019, 27(3): 299–304.
- [13] SUI Y D, HAN L N, JIANG Y H, et al. Effect of Ta_2O_5 addition on the microstructure and mechanical properties of TiO_2 -added yttria-stabilized zirconia-toughened alumina (ZTA) composites[J]. *Ceram Int*, 2018, 44: 14811–14816.
- [14] SKTANI Z D I, AZHAR A Z A, RATNAM M M, et al. The influence of in-situ formation of hibonite on the properties of zirconia toughened alumina (ZTA) composites[J]. *Ceram Int*, 2014, 40(4): 6211–6217.

- [15] SKTANI Z D I, RATNAM M M, AHMAD Z A. Influence of combined CaO and CaCO_3 additions on the microstructure and properties of ZTA[J]. J Australas Ceram Soc, 2016, 52(1): 167–176.
- [16] AHMAD Z A, REJAB N A, SKTANI Z D I. Tougher and harder zirconia toughened alumina (ZTA) composites through *in situ* microstructural formation of $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ [J]. Int J Refract Met Hard, 2019, 79: 60–68.
- [17] RIU D H, KONG Y M, KIM H E. Effect of Cr_2O_3 addition on microstructural evolution and mechanical properties of Al_2O_3 [J]. J Eur Ceram Soc, 2000, 20(10): 1475–1481.
- [18] AZHAR A Z A, MOHAMAD H, RATNAM M M, et al. The effects of MgO addition on microstructure, mechanical properties and wear performance of zirconia-toughened alumina cutting inserts[J]. J Alloys Compd, 2010, 497(1): 316–320.
- [19] NIIHARA K. A fracture mechanics analysis of indentation-induced Palmqvist crack in ceramics[J]. J Mater Sci Lett, 1983, 2(5): 221–223.
- [20] AZHAR A Z A, CHOONG L C, MOHAMED H, et al. Effects of Cr_2O_3 addition on the mechanical properties, microstructure and wear performance of zirconia-toughened-alumina (ZTA) cutting inserts[J]. J Alloys Compd, 2011, 513: 91–96.
- [21] STUBICAN V S, HUZINEC G, DAMJANOVIC D. Diffusion of ^{51}Cr in surface layer of magnesia, alumina, and spinel[J]. J Am Ceram Soc, 1985, 68(4): 181–184.
- [22] STUBICAN V S, OSENBACH J W. Grain-boundary and lattice diffusion of ^{51}Cr in alumina and spinel[J]. J Am Ceram Soc, 1984, 406–417.
- [23] BRILLANTE A, MAGNANI G. Effect of the composition and sintering process on mechanical properties and residual stresses in zirconia–alumina composite[J]. J Eur Ceram Soc, 2005, 25(15): 3383–3392.
- [24] HERNANDEZ M, GONZALEZ M, PABLOS A D. C-diffusion during hot press in the Al_2O_3 – Cr_2O_3 system[J]. Acta Materialia, 2003, 51(1): 217–228.
- [25] HIRATA T, AKIYAMA K, YAMAMOTO H. Sintering behavior of Cr_2O_3 – Al_2O_3 ceramics[J]. J Eur Ceram Soc, 2000, 20(2): 195–199.
- [26] ZHANG Y, GUO W M, JIANG Z B, et al. Dense high-entropy boride ceramics with ultra-high hardness[J]. Scripta Mater, 2019, 164: 135–139.
- [27] MANSHOR H, AZHAR A Z A, RASHID R A, et al. Effects of Cr_2O_3 addition on the phase, mechanical properties, and microstructure of zirconia-toughened alumina added with TiO_2 (ZTA– TiO_2) ceramic composite[J]. Int J Refract Met Hard, 2016, 61(3): 40–45.
- [28] XIA J F, NIAN H Q, LIU W, et al. Effect of Cr_2O_3 derived from $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ precursor on the densification and mechanical properties of zirconia-toughened alumina (ZTA) composites[J]. Ceram Int, 2016, 42(7): 9116–9124.
- [29] REJAB N A, AZHAR A Z A, RATNAM M M, et al. The effects of CeO_2 addition on the physical, microstructural and mechanical properties of yttria stabilized zirconia toughened alumina (ZTA)[J]. Int J Refract Met Hard, 2013, 36: 162–166.