

PrAlO₃ 对氧化锆增韧氧化铝生物陶瓷水热老化后力学性能的影响

李伟信¹, 白明敏², 白明宇³

(1.景德镇学院, 江西 景德镇 333400; 2.景德镇陶瓷大学材料科学与工程学院, 江西 景德镇 333403; 3. 山西医科大学, 口腔医院口腔疾病防治与新材料山西省重点实验室, 太原 030000)

摘 要: 板状晶生长温度与氧化锆增韧氧化铝(ZTA)烧结温度的温度差是决定 Pr_{0.833}Al_{11.833}O₁₉ 板状晶增韧 ZTA 效果的关键。本工作通过燃烧法制备出 PrAlO₃ 前驱体, 经 900 °C 预烧形成高活性 PrAlO₃, 引入 ZTA 中使板状晶生长温度与 ZTA 烧结温度差达到 100 °C, 得到高长径比的板状晶, 起到协同增韧的作用。同时, 通过 Pr 离子固溶入 ZrO₂ 减缓 ZrO₂ 的水热老化过程, 减少了因相变所诱发的微裂纹, 提高了 ZTA 的断裂强度。结果表明, 与 ZTA 相比, Pr_{0.833}Al_{11.833}O₁₉ 板状晶增强增韧的 ZTA 在模拟的人体环境中(水热老化)的断裂韧性从 7.13 MPa·m^{1/2} 提高到 8.97 MPa·m^{1/2}, 断裂强度由 654.78 MPa 提高至 687.59 MPa, Vickers 硬度由 18.95 GPa 提高至 19.39 GPa。

关键词: 氧化锆增韧氧化铝生物陶瓷; 铝酸锶; 六铝酸锶板状晶体; 抗水热老化

中图分类号: TQ174.75 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)03-0721-09

网络出版时间: 2023-02-08



Effect of PrAlO₃ on Mechanical Properties of Zirconia Toughened Alumina Bioceramics After Hydrothermal Aging

LI Weixin¹, BAI Mingmin², BAI Mingyu³

(1. Jingdezhen University, Jingdezhen 333400, Jiangxi, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Jingdezhen Ceramic University, Jingdezhen 333403, Jiangxi, China; 3. Shanxi Province Key Laboratory of Oral Diseases Prevention and New Materials, Shanxi Medical University School and Hospital of Stomatology, Taiyuan 030000, China)

Abstract: The temperature difference between the growth temperature of plate crystal and the sintering temperature of zirconia toughened alumina (ZTA) is the key to the toughening effect of Pr_{0.833}Al_{11.833}O₁₉ plate crystal on ZTA. In this paper, PrAlO₃ precursor was prepared by combustion method, and high active PrAlO₃ was formed by pre sintering at 900 °C. It made the difference between the growth temperature of plate crystal and the sintering temperature of ZTA reach 100 °C, then the plate crystal with high aspect ratio was obtained, which played a synergistic role in toughening. At the same time, the hydrothermal aging process of ZrO₂ is slowed down by the solid dissolution of Pr ions into ZrO₂, the microcracks induced by phase transformation are reduced, and the fracture strength and Vickers hardness of ZTA are improved. The results show that, compared with ZTA, the fracture toughness of ZTA reinforced and toughened by Pr_{0.833}Al_{11.833}O₁₉ plate crystal in simulated human environment (hydrothermal aging) increases from 7.13 MPa·m^{1/2} to 8.97 MPa·m^{1/2}, the fracture strength increases from 654.78 MPa to 687.59 MPa, and the Vickers hardness increases from 18.95 GPa to 19.39 GPa.

Keywords: zirconia toughened alumina bioceramics; praseodymium aluminate; praseodymium hexaaluminate plate crystal; resistance to hydrothermal aging

氧化锆增韧氧化铝基复合材料(ZTA)具有优越的力学性能、出色的耐磨损性和良好的生物相容性, 已成为制造人工髋关节的候选材料之一^[1-3]。

然而, ZTA 作为人工髋关节生物陶瓷应用时仍存在 2 大障碍。首先是断裂韧性相比于合金与超高分子聚合物偏低, 仍需进一步提高; 其次是钇稳定四方

收稿日期: 2022-10-07。 修订日期: 2022-11-04。

基金项目: 江西省教育厅项目(GJJ211309); 景德镇市技术创新中心(重点实验室)(20202PTJS001)。

第一作者: 李伟信(1980—), 男, 博士, 副教授。

Received date: 2022-10-07. Revised date: 2022-11-04.

First author: LI Weixin (1980—), male, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: 38058449@qq.com

相氧化锆在体内环境中缺乏环境耐久性^[4-5], 在长久使用过程中会发生低温相变即水热老化现象(LTD, 四方相 $t\text{-ZrO}_2$ 向单斜相 $m\text{-ZrO}_2$ 的转变), 降低 ZrO_2 对 Al_2O_3 的增韧效果, 同时相变引发的体积膨胀也容易导致微裂纹产生, 降低断裂强度, 从而引发二次手术^[6-7]。因此, 进一步提高 ZTA 的断裂韧性, 并提升 ZTA 中 ZrO_2 的抗水热老化性能对其生物应用具有重要意义。

通过在 ZTA 复合陶瓷中引入板状晶协同氧化锆增韧氧化铝是目前常用的增韧方式。在 ZTA 基体中引入镧系离子, 在高温下可与 Al_2O_3 反应生成六铝酸盐晶体 ($\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ ^[8]、 $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$ ^[9]、 $\text{CeAl}_{11}\text{O}_{18}$ ^[10]等), 晶体最终生长为棒状、片状或板状形貌^[11], 在裂纹扩展过程中, 可以通过裂纹偏转、分叉和板状晶桥接等方式消耗断裂能, 提高复合陶瓷的强度和断裂韧性^[12]。同时, 镧系离子可固溶于 ZrO_2 中, 由于引入的四价镧系离子的半径比 Zr^{4+} 离子大, 镧系离子扩散进入 ZrO_2 后可通过增大阳离子与阴离子的半径比, 减少了 Zr^{4+} 周围的氧过度拥挤, 获得室温部分稳定的 $t\text{-ZrO}_2$, 由于镧系离子价态与 Zr^{4+} 离子相同, 无需形成氧空位来保持局部电中性, 因此可减缓水热老化的影响^[13]。综上, 在 ZTA 中引入镧系离子, 既可以提高 ZTA 断裂韧性, 又可以减缓 ZTA 中 ZrO_2 受水热老化的影响, 从而提高 ZTA 生物陶瓷在生物体内的力学性能^[14]。

近年来, 板状晶的引入方式包括微纳米纤维料浆浸渍、球磨引入晶种自增韧和原位生长板状晶等^[15-17]。原位生长板状晶由于工艺简单、制造成本低、与基体界面结合良好、热力学稳定性优良和增韧效果显著, 成为目前增韧技术的发展趋势^[17-19]。板状晶的增韧效果受晶体形态(长径比)的影响, 该形态与板状晶在 ZTA 基体材料中生长可用的自由空间有关^[20]。因此, 为了得到具有高长径比的板状晶, 必须保证其生长温度与基体材料的烧结温度有足够的温度差。目前, 稀土氧化物(如 La_2O_3 、 CeO_2 、 Pr_6O_{11} 等)和氧化铝的固相反应是制备板状晶的常用方式, 但由于板状晶生成温度较高, 此时 ZTA 坯体已进入烧成收缩阶段, 没有足够的生长空间, 导致板状晶长径比小, 增韧效果不显著^[21-22]; 而且由于稀土氧化物反应活性低, 烧结后仍存在少量未完全反应的中间产物 LnAlO_3 , 对生物陶瓷的力学性能产生不利影响^[23-25]。

本工作首先使用甘氨酸作为燃料, 以硝酸锆和硝酸铝为原料, 采用燃烧法得到 PrAlO_3 前驱体,

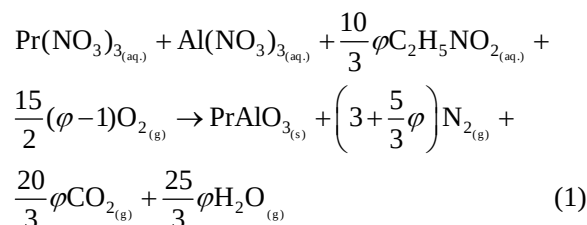
然后将前驱体在 900 °C 预烧可得到单相纳米晶 PrAlO_3 , 再将 PrAlO_3 引入 ZTA 中在高温下原位生成板状晶, 由于 PrAlO_3 晶粒细小、反应活性高, 板状晶生长温度与 ZTA 烧结温度差达到 100 °C, 得到较大长径比的 $\text{Pr}_{0.833}\text{Al}_{11.833}\text{O}_{19}$ 板状晶, 提高了 ZTA 的断裂韧性; 同时一部分 Pr^{4+} 固溶进 ZrO_2 减缓潮湿环境对 ZrO_2 的水热老化影响, 进一步提升 ZTA 作为生物陶瓷应用时的力学性能。

1 实验

1.1 PrAlO_3 的合成

以甘氨酸为燃烧剂、硝酸锆和硝酸铝分别为锆源和铝源, 通过燃烧法制备 PrAlO_3 前驱体。称取 0.3 mol $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 0.3 mol $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 溶于去离子水中, 配成 2 mol/L 的硝酸盐溶液, 分别称取一定量的甘氨酸, 加入到上述溶液中。所得溶液在 85 °C 持续剧烈搅拌以获得浅绿色澄清溶液。继续加热约 1.5 h 后, 变成高度黏稠凝胶。将凝胶转移至约 200 °C 的热板上继续加热, 随着水分进一步蒸发, 随后发生自蔓延燃烧。在燃烧反应结束时产生泡沫状的粉末。将所得前驱体粉末研磨, 过 75 μm 筛后放入马弗炉在 600~1 100 °C 热处理 2 h, 自然冷却至室温, 得到 PrAlO_3 粉末。

燃烧反应的化学计量是根据推进剂化学的基本概念计算的:



其中: $\varphi(\text{fuel/oxidizer})=1$ 表示前驱体不需要空气中的氧气即可完全燃烧, $\varphi>1(<1)$ 表示燃料丰富(贫瘠)状态, 当 $\varphi>1$ (富燃料)时, 前驱体中过量的燃料需要充分接触空气中的氧气才能完全燃烧。本工作选择了 3 种 φ 值($\varphi=0.5$ 、 1.0 、 1.5), 分别对应甘氨酸的摩尔量为 0.05、0.10 mol 和 0.15 mol, 用以描述燃料与氧化剂的比率对粉末性能和燃烧模式的影响。

1.2 $\text{Pr}_{0.833}\text{Al}_{11.833}\text{O}_{19}$ 的制备

将 1.1 节中 $\varphi=1$ 制备的前驱体在 900 °C 预烧后得到的 PrAlO_3 粉末与氧化铝按照摩尔比 $n(\text{PrAlO}_3):n(\text{Al}_2\text{O}_3)=5:33$ 进行球磨混合。对混匀的浆料进行喷雾造粒, 在 10 MPa 下压制成型, 再于

200 MPa 条件下冷等静压 2 min, 制备出 $4\text{ mm} \times 6\text{ mm} \times 20\text{ mm}$ 的生坯。将生坯放入电炉中, 以 $300\text{ }^\circ\text{C/h}$ 分别升温至 $1400\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $1500\text{ }^\circ\text{C}$, 在最高温下保温 2 h, 然后将样品自然冷却至室温。

1.3 ZTA- $\text{Pr}_{0.833}\text{Al}_{11.833}\text{O}_{19}$ 的制备

将已配制好的 ZTA 粉末 [$w(\text{Al}_2\text{O}_3):w(\text{ZrO}_2)=85:15$, w 为质量分数] 用适量去离子水配制成浆料。称取 ZTA 质量的 2%, 并在 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 预烧的 $\text{PrAlO}_3(\varphi=1)$, 加入 ZTA 浆料中进行球磨混合。对混匀的浆料进行喷雾造粒, 将造粒粉放入 $4\text{ mm} \times 6\text{ mm} \times 40\text{ mm}$ 的钢制模具中在 10 MPa 条件下压制成型; 成型后的坯体再于 200 MPa 下冷等静压 2 min, 制好的生坯待用。将上述制好的生坯放入电炉中, 以 $300\text{ }^\circ\text{C/h}$ 升温至 $1600\text{ }^\circ\text{C}$, 保温 2 h, 然后将样品自然冷却至室温, 标记为样品 ZTA- PrAlO_3 。采用相同的方法制备样品 ZTA。

1.4 水热老化样品的制备

使用高温高压反应釜, 在 $134\text{ }^\circ\text{C}/0.2\text{ MPa}$ 条件下的水蒸气中对经过抛光的 ZTA 和 ZTA- PrAlO_3 陶瓷样品进行水热老化实验, 分别标记为样品 ZTA-LTD 和样品 ZTA- PrAlO_3 -LTD。

1.5 样品表征

样品的物相鉴定采用 X 射线衍射仪进行 (D8-Advance), 以 Cu-K_α 为辐射源, 在 $10^\circ \sim 70^\circ$ 范围内对样品进行物相鉴定。样品的 DSC 和 TG 分析采用热分析仪 Netzsch STA 449 F1 进行。样品形貌分别采用日本高新技术公司的场发射扫描电子显微镜 (SU-8010) 和美国 Thermo Fisher 公司的高分辨率透射电子显微镜 (Talos F200s) 来表征。陶瓷样品的减薄采用美国 Gatan 公司生产的离子减薄仪 (Gatan 691) 进行。ZTA 中 $\text{Pr}_{0.833}\text{Al}_{11.833}\text{O}_{19}$ 板状晶的长径比是在扫描电子显微镜照片上直接测量的。在测量过程中选取 3~4 个不同区域, 测量晶粒数约为 150~200 个。

使用高温高压反应釜, 在 $134\text{ }^\circ\text{C}$ 和 0.2 MPa 条件下的水蒸气中对抛光样品进行 10 h 水热老化, 模拟人体环境。对样品进行物相鉴定, 测试力学性能。

样品的断裂强度和断裂韧性采用 WDW-10 型电子万能试验机测试 (西安力创材料检测技术有限公司)。断裂强度采用三点弯曲法测试, 跨度为 30 mm, 十字头速率为 0.5 mm/min 。采用单边切口梁法 (SENB) 对陶瓷样品进行断裂韧性测试。每种样品进行 6 次平行试验, 取 6 次试验的平均值为最终的力学性能值。使用 Vickers 硬度仪对样品硬度

进行测试, 仪器型号为 HV1000, 施加载荷 9.8 N, 保压 15 s。

2 结果与讨论

2.1 燃烧剂用量对溶液燃烧合成 PrAlO_3 前驱体的影响

溶液燃烧合成过程中存在 3 个主要的热力学过程, 即放热反应产生的热量、气体释放和粉末结晶, 这 3 个过程均会影响制备粉末的结晶度。图 1 为不同 φ 值时通过溶液燃烧法制备前驱体粉末及 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 预烧后的 XRD 谱。由图 1 可以看出, 不论甘氨酸是否过量, 前驱体粉末均为无定形^[26]; 将前驱体在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧后, $\varphi=0.5$ 和 1.5 时, 即使经过 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 预烧, 预烧产物仍为无定形; 而 $\varphi=1.0$ 时, 预烧后所得粉末的主衍射峰与单斜相 PrAlO_3 (JCPDS 97-009-0558) 吻合良好, 还有少量未反应完全的 Pr_2O_3 和 Al_2O_3 。这是由于溶液燃烧的点燃温度取决于前驱体溶液中分解温度较低的反应物, 前驱体溶液中的硝酸铝在 $135\text{ }^\circ\text{C}$ 时分解成碱式盐 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot 5/2\text{H}_2\text{O}$ ^[27], 硝酸锆在 $290\text{ }^\circ\text{C}$ 分解生成 PrONO_3 ^[28], 而燃烧剂甘氨酸的分解温度为 $240\text{ }^\circ\text{C}$ ^[29]。在加热过程中硝酸盐与燃烧剂的分解温度不匹配, 因此仅发生热分解以及微弱的放热反应而不能形成剧烈的明火燃烧现象, 缺乏促进 PrAlO_3 结晶所需的足够热量, 只形成无定形的前驱体, 需后续预烧才能形成 PrAlO_3 。以下选取 $\varphi=1$ 为最佳燃烧剂用量。

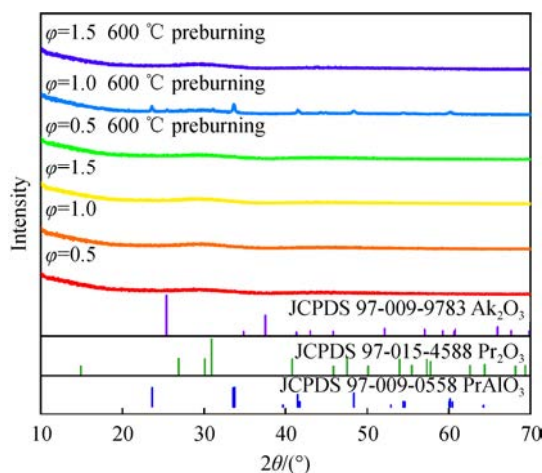


图 1 不同 φ 值和 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 预烧温度下合成粉末的 XRD 谱
Fig. 1 XRD patterns of powders synthesized at varying φ and sintered at $600\text{ }^\circ\text{C}$

图 2 为 $\varphi=1$ 时前驱体在 $600 \sim 1100\text{ }^\circ\text{C}$ 预烧 2 h 所得粉末的 XRD 谱。由图 2 可以看出, 随着预烧

温度的升高, 杂相逐渐减少, 当预烧温度为 900 °C 及以上时, 粉末的衍射峰均与 PrAlO_3 相吻合, 说明在该条件下可以合成纯相 PrAlO_3 。

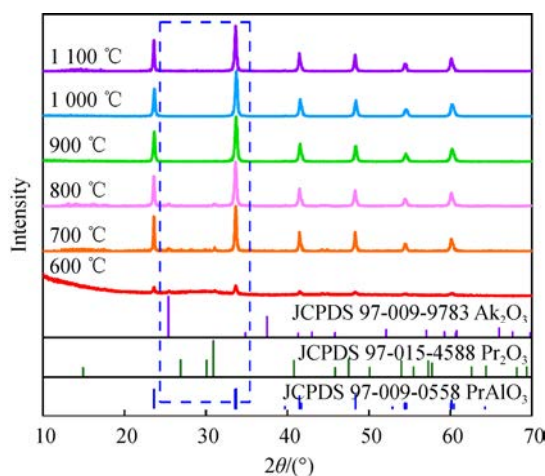
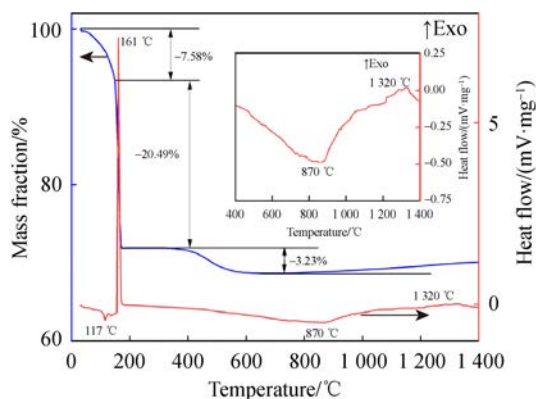


图2 不同预烧结温度下合成 PrAlO_3 粉末的 XRD 谱
Fig. 2 XRD patterns of PrAlO_3 powder synthesized at varying pre-sintering temperature

2.2 $\text{Pr}_{0.833}\text{Al}_{11.833}\text{O}_{19}$ 晶体生长机理研究

为了了解 PrAlO_3 前驱体和 Al_2O_3 在加热过程中发生的物理化学变化, 对前驱体粉末与 Al_2O_3 反应过程进行热分析, 测试结果如图 3 所示。由图 3 可见: 第 1 个吸热峰出现在 117.1 °C 附近, 对应的质量下降约为 7.58%, 该峰是粉末中游离水挥发所致; 在 160.9 °C 出现的尖锐放热峰对应于残留硝酸盐的分解, 质量下降约为 20.49%; 870 °C 附近的较宽的吸热峰是由有机黏结剂的碳化、分解和 PrAlO_3 的生成所引起; 在 1320 °C 左右的放热峰对应的是 $\text{Pr}_{0.833}\text{Al}_{11.833}\text{O}_{19}$ (PHA) 的生成。PHA 的合成是由扩散控制的, 热效应不明显^[30]。



Inset is a magnified view of DSC curve in range of 400–1400 °C.

图3 前驱体与 Al_2O_3 混合物的 TG–DSC 曲线
Fig. 3 TG–DSC curves of precursor and Al_2O_3 mixed powder

结合前驱体粉末预烧后的结果以及 PHA 合成的温度, 将在 900 °C 预烧后的前驱体粉末与稍过量 Al_2O_3 混合, 分别煅烧至 1400 °C 和 1500 °C 并保温 2 h, 观察 PHA 的结晶情况。不同烧成制度所得样品的 XRD 谱如图 4 所示。由图 4 可见, 煅烧后样品的主晶相均为 Al_2O_3 和 $\text{Pr}_{0.833}\text{Al}_{11.833}\text{O}_{19}$ 。但在 1400 °C 煅烧后的样品中观察到微弱的 PrAlO_3 衍射峰, 说明在 1400 °C 烧结温度时, PrAlO_3 与 Al_2O_3 反应不完全。当烧结温度提高到 1500 °C 时, 固相反应完全进行, 没有中间相 PrAlO_3 残留。

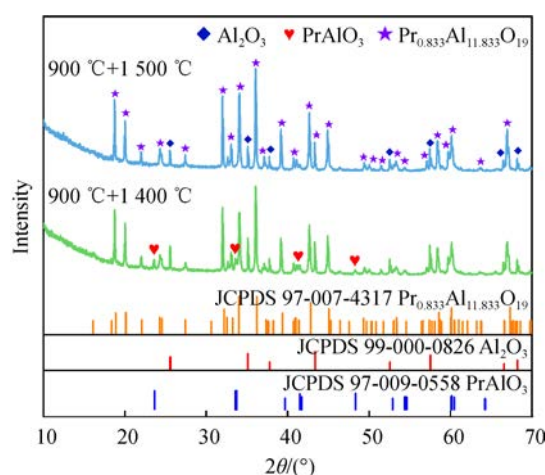


图4 不同温度下煅烧样品的 XRD 谱
Fig. 4 XRD patterns of samples calcined at different temperatures

不同煅烧温度下得到的样品 SEM 照片如图 5a 和 5b 所示。由图 5a 和图 5b 可见, 当烧结温度为 1400 °C 时, 可得到片状的 $\text{Pr}_{0.833}\text{Al}_{11.833}\text{O}_{19}$ 板状晶, 但板状晶形状不规则, 尺寸不均匀, 还可观察到未参与反应的 PrAlO_3 颗粒。当烧结温度为 1500 °C 时, 得到的片状 $\text{Pr}_{0.833}\text{Al}_{11.833}\text{O}_{19}$ 板状晶数量更多, 尺寸均匀, 形状也较规则。图 5c 为 PrAlO_3 与 Al_2O_3 接触反应时的示意图。当 Al_2O_3 和 PrAlO_3 相在高温下接触时, Al^{3+} 和 Pr^{3+} 发生互扩散, 通过固相反应生成 $\text{Pr}_{0.833}\text{Al}_{11.833}\text{O}_{19}$; 通过燃烧法获得的 PrAlO_3 反应活性高、晶粒细小, 在与 Al_2O_3 接触后缩短扩散距离, 进而促进 $\text{Pr}_{0.833}\text{Al}_{11.833}\text{O}_{19}$ 板状晶的生成^[31–32]。当预烧温度为 900、1500 °C 并保温 2 h 时, 得到固相反应完全, 晶体结构发育完整, 长径比高的 PHA 板状晶。在前期工作中, 已将 Pr_6O_{11} 引入 ZTA 中, 在 1600 °C 煅烧时生成了 $\text{Pr}_{0.833}\text{Al}_{11.833}\text{O}_{19}$ 板状晶, 而本工作中用到的方法在形成 $\text{Pr}_{0.833}\text{Al}_{11.833}\text{O}_{19}$ 时温度降低了 100 °C 左右^[33]。

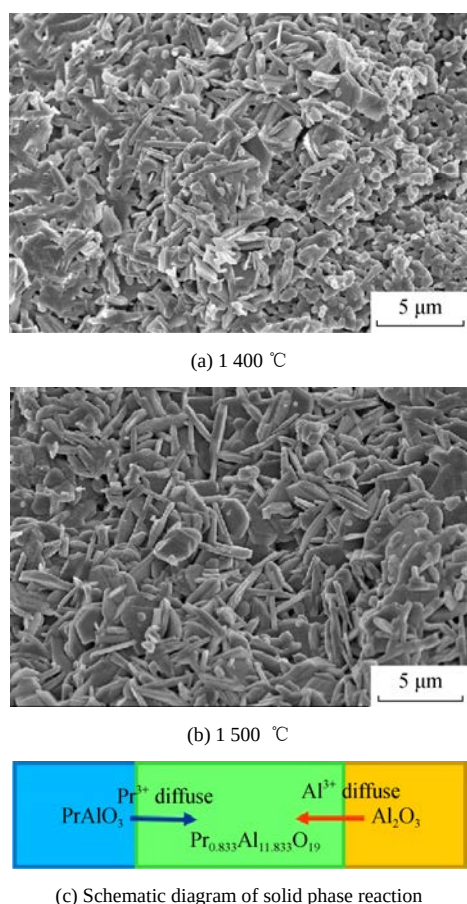


图 5 不同烧结温度 SEM 照片及固相反应示意图

Fig. 5 SEM images of sample sintered at different temperature and the Schematic diagram of solid phase reaction

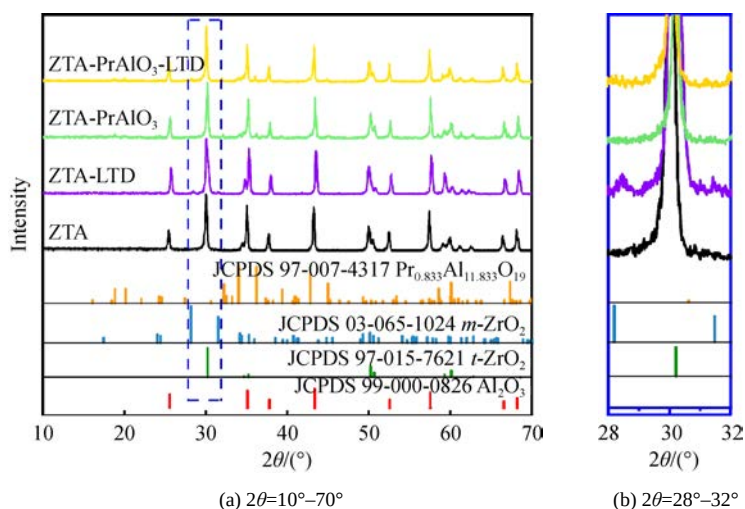
2.3 $\text{Pr}_{0.833}\text{Al}_{11.833}\text{O}_{19}$ 对 ZTA 性能的影响

图 6 为样品 XRD 谱。由图 6 可见, 4 个样品的主晶相均为 Al_2O_3 和 $t\text{-ZrO}_2$, 在样品 ZTA- PrAlO_3 和样品 ZTA- PrAlO_3 -LTD 中检测到 $\text{Pr}_{0.833}\text{Al}_{11.833}\text{O}_{19}$

相, 说明加入的 PrAlO_3 能够与 Al_2O_3 发生固相反应原位生成 $\text{Pr}_{0.833}\text{Al}_{11.833}\text{O}_{19}$, 与图 4 结果一致。样品 ZTA 和样品 ZTA- PrAlO_3 样品中均未检测到 $m\text{-ZrO}_2$ 相, 但在水热老化后在 $2\theta=28.2^\circ$ 、 31.3° 附近出现微弱的 $m\text{-ZrO}_2$ 相, 通过对单斜相 $m\text{-ZrO}_2$ 分数 V_m 的计算得^[34], 样品 ZTA-LTD 中 $m\text{-ZrO}_2$ 相体积分数为 $V_m=13.71\%$, 样品 ZTA- PrAlO_3 -LTD 中 $m\text{-ZrO}_2$ 相体积分数为 $V_m=8.06\%$, 说明加入 PrAlO_3 能有效抑制 ZTA 复合陶瓷在水热老化过程中的 $t\text{-}m$ 相变。

图 7 为样品 ZTA、样品 ZTA- PrAlO_3 以及样品 ZTA-LTD 和样品 ZTA- PrAlO_3 -LTD 表面的 SEM 照片。由图 7 可以看出, 在引入 PrAlO_3 后, ZrO_2 和 Al_2O_3 的晶粒尺寸都比未引入 PrAlO_3 时有所减小, 同时, ZrO_2 的分散更均匀(图 7a 和图 7b)。在引入 PrAlO_3 后, 在样品 ZTA 中可观察到长径比较大、分散较均匀的板状晶。通过水热前后样品的 SEM 照片可以看出, 水热老化处理对样品 ZTA 和样品 ZTA- PrAlO_3 样品表面的形貌并未有明显的改变。

图 8 为 ZTA- PrAlO_3 样品的 TEM 照片。由图 8 可以看出, ZrO_2 均匀分散在 Al_2O_3 的晶界处, 同时也可看到均匀分散的 $\text{Pr}_{0.833}\text{Al}_{11.833}\text{O}_{19}$ 板状晶, $\text{Pr}_{0.833}\text{Al}_{11.833}\text{O}_{19}$ 和 Al_2O_3 的界面紧密、平整。从板状晶的 SAED 图中可看到衍射斑点为六铝酸锆相 ($P6_3/mmc$), 沿着 $[1\bar{1}00]$ 方向的晶带轴生长, 进一步证实了将燃烧法制备的前驱体经 900°C 预烧后, 引入 ZTA 中可与 Al_2O_3 原位形成 $\text{Pr}_{0.833}\text{Al}_{11.833}\text{O}_{19}$ 板状晶, 得到的板状晶的长径比为 8.44 ± 2.55 。在 2.2 节可以看出, PrAlO_3 与 Al_2O_3 反应生成板状晶的温度为 1500°C , 比 ZTA 致密温度低 100°C , 此

图 6 样品 ZTA 和样品 ZTA- PrAlO_3 水热老化前后的 XRD 谱Fig. 6 XRD patterns of samples ZTA and ZTA- PrAlO_3 before and after hydrothermal aging

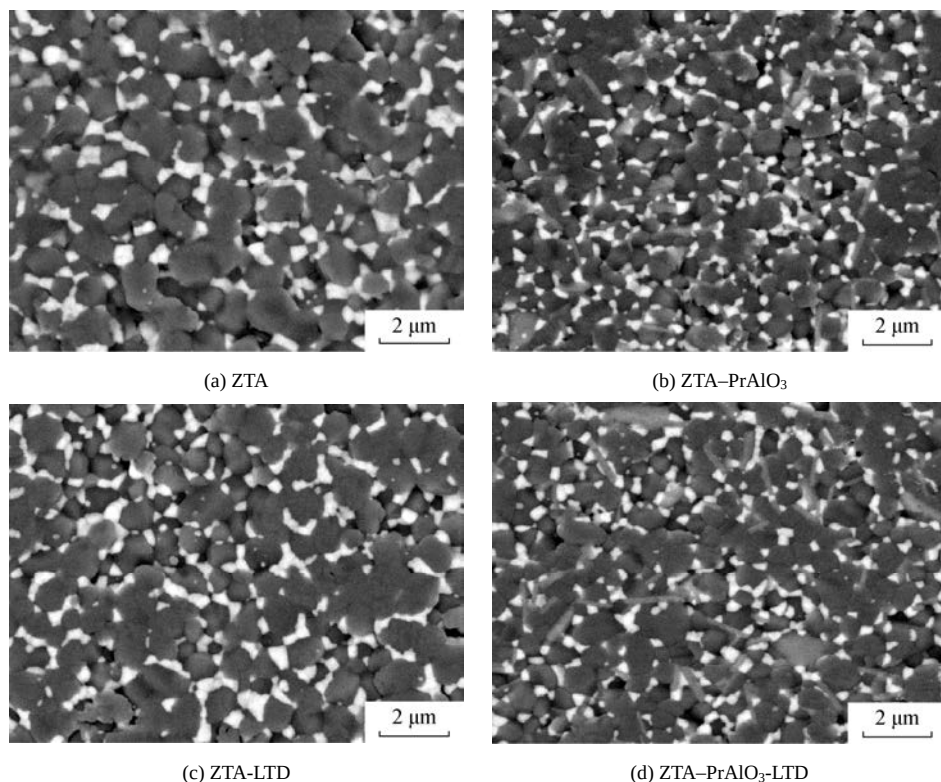


图 7 不同样品的 SEM 照片
Fig. 7 SEM images of different samples

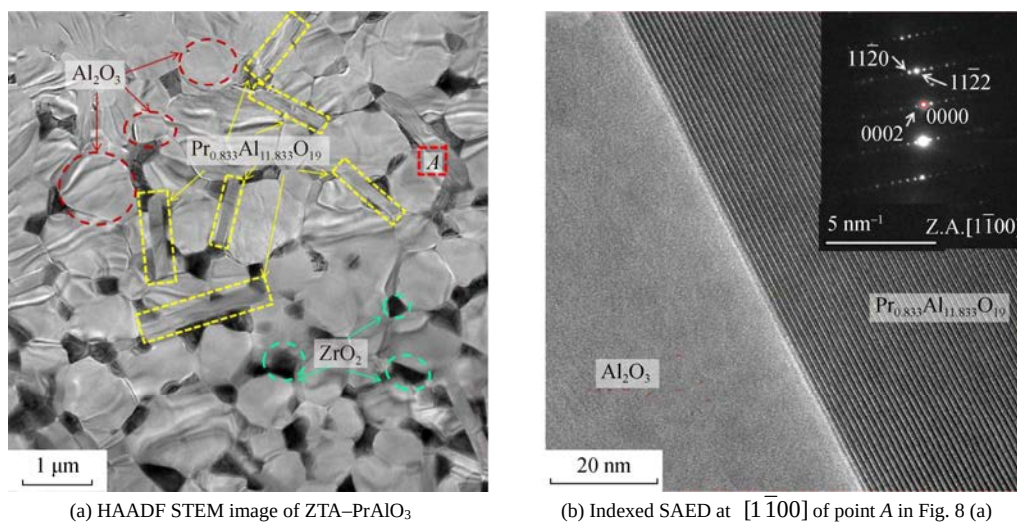


图 8 ZTA-PrAlO₃ 的 TEM 照片
Fig. 8 TEM images of ZTA-PrAlO₃

时样品 ZTA 基体未致密, 有充足的空间允许板状晶自由生长, 因此可得到长径比优良的板状晶, 可通过板状晶的断裂、拔出、界面脱黏、裂纹偏转等方式提高 ZTA 复合陶瓷的断裂韧性^[35]。

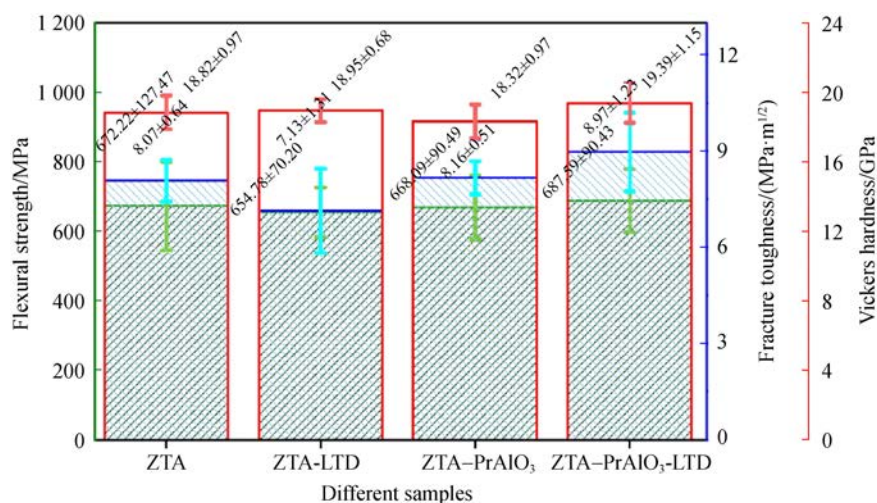
图 9 为样品 ZTA 和样品 ZTA-PrAlO₃ 在烧结和水热老化处理后的力学性能和微观结构图。由图 9 可见, 样品 ZTA 的断裂强度为 672 MPa、断裂韧性为 8.07 MPa·m^{1/2}、Vickers 硬度为 18.82 GPa。样

品 ZTA 在水热老化后断裂强度和断裂韧性都有一定程度的下降, 但 Vickers 硬度略有上升至 18.95 GPa。由图 9c 可观察到晶界裂纹, 这是由于水热老化过程中 t-ZrO₂ 失稳发生 t-m 相变引起体积膨胀, 在基体晶界处形成与 Al₂O₃ 晶粒尺寸接近的裂纹, 导致缺陷增多, 强度下降。同时, 在水热老化后, 样品 ZTA 中能够抵抗断裂能的可相变 t-ZrO₂ 含量减少, 导致断裂韧性降低。由于水热老化过程

中 $t\text{-}m$ 相变导致晶粒间压应力增大, Vickers 压痕的裂纹扩展被抑制, 因此硬度略有升高。

样品 ZTA- PrAlO_3 在烧结和水热老化处理后的力学性能和微观结构如图 9a、图 9d 和图 9e 所示。样品 ZTA- PrAlO_3 样品在烧结后的断裂强度与 ZTA 相接近, 为 668.09 MPa。同时, 由于原位生成了板状晶, 通过裂纹偏转及板状晶的拔出效应, 样品 ZTA- PrAlO_3 的断裂韧性较 ZTA 有提高, 达到了 $8.16 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 。Vickers 硬度略有降低, 为 18.32 GPa。由图 9a 可知, 水热老化处理后, 样品的力学性能

明显提升, 断裂强度提高至 687.59 MPa、断裂韧性提高至 $8.97 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 、Vickers 硬度提高至 19.39 GPa。由图 9d 还可以看出, PrAlO_3 与 Al_2O_3 原位生成的板状晶 $\text{Pr}_{0.833}\text{Al}_{11.833}\text{O}_{19}$ 与界面紧密结合, 通过空间位阻抑制了 Al_2O_3 和 ZrO_2 晶粒生长。 Al_2O_3 晶粒以沿晶断裂为主, ZrO_2 晶粒发生穿晶断裂。对比图 9b 和图 9c, 水热老化后 Al_2O_3 和 ZrO_2 晶粒的断裂模式没有明显变化, 但在样品 ZTA- PrAlO_3 -LTD 中出现了 $\text{Pr}_{0.833}\text{Al}_{11.833}\text{O}_{19}$ 板状晶新的断裂模式: 板状晶脱黏。



(a) Flexural strength, fracture toughness and hardness

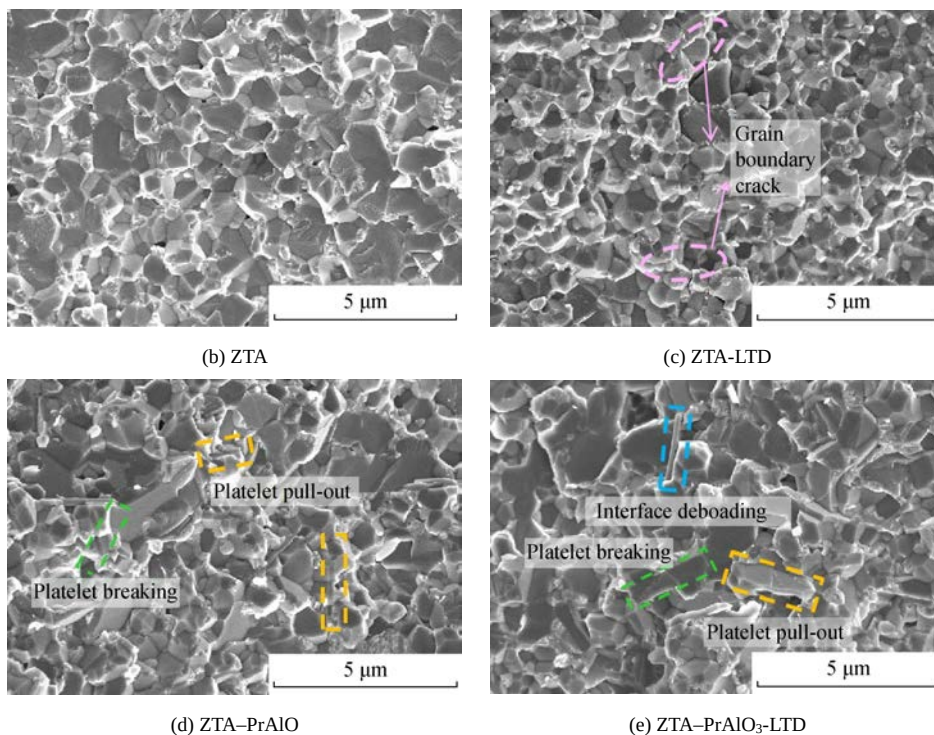


图 9 水热老化后不同样品的抗弯强度、断裂韧性和硬度及 SEM 照片

Fig. 9 Flexural strength, fracture toughness, hardness and the SEM images of different samples after hydrothermal aging

在物相组成和晶粒尺寸没有变化的情况下,陶瓷材料的强度主要受断裂表面能的影响。水热老化过程中 $t\text{-ZrO}_2$ 发生相变引起的体积膨胀相当于在裂纹尖端施加了 1 个压应力,提高了材料的断裂表面能,同时,由于板状晶的热膨胀系数与氧化锆接近,缓解了氧化铝和氧化锆之间的热应力失配程度,图 9c 中未观察到明显的晶界裂纹,因此需要更高的应力才能使裂纹进一步扩展,导致在水热老化后强度升高(图 9a)。

样品 ZTA- PrAlO_3 -LTD 通过减缓 $t\text{-m}$ 相变动力有效提高 ZTA 的抗水热老化能力,可相变 $t\text{-ZrO}_2$ 含量减少量比 ZTA-LTD 低。随着水热老化进行, $t\text{-ZrO}_2$ 中氧空位浓度降低, $t\text{-m}$ 相变能垒减小,在外力作用下能通过相变阻碍裂纹扩展。同时,由于板状晶可发生脱黏拔出,在此过程中通过与基体相对运动产生的摩擦力耗散了大量断裂能。最后,裂纹在多界面处发生的裂纹偏转增加了裂纹扩展路径,提高了裂纹扩展过程中遇到 $t\text{-ZrO}_2$ 晶粒进而引发相变增韧的几率,导致断裂韧性在水热老化后显著提高至 $8.97 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ (图 9a)^[36–37]。硬度提升是由于水热过程中 $t\text{-ZrO}_2$ 的相变导致体积膨胀,使得裂纹尖端产生压应力,从而提高了材料的断裂表面能;由于板状晶体的热膨胀系数接近氧化锆,减轻了氧化铝和氧化锆之间的热失配应力,所有这些都避免了在晶界处形成裂纹,缺陷的减少有助于硬度的提高。

以上结果表明,燃烧法制得的 PrAlO_3 引入了 ZTA,通过 Pr 离子固溶入 ZrO_2 减缓 ZrO_2 的水热老化过程,同时生成的 $\text{Pr}_{0.833}\text{Al}_{11.833}\text{O}_{19}$ 板状晶起到协同增韧的作用,有效提高 ZTA 生物陶瓷在人体环境中的力学性能。

3 结论

1) 溶液燃烧法中燃料与氧化剂的比例对燃烧状态及预烧产物的纯度有显著影响。使用甘氨酸作为燃料时,燃料与氧化剂比例为 1,在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 以上预烧 2 h 可得到纯纳米 PrAlO_3 粉末。

2) 将在 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 预烧后的前驱体粉末与稍过量 Al_2O_3 混合,在 $1500\text{ }^\circ\text{C}$ 保温 2 h 生成了数量多、尺寸均匀、形状规则的 $\text{Pr}_{0.833}\text{Al}_{11.833}\text{O}_{19}$ 板状晶,平均长径比为 8.95 ± 3.4 。

3) PrAlO_3 粉体引入 ZTA 粉体中煅烧至 $1600\text{ }^\circ\text{C}$ 得到 ZTA- $\text{Pr}_{0.833}\text{Al}_{11.833}\text{O}_{19}$ 陶瓷,因 $\text{Pr}_{0.833}\text{Al}_{11.833}\text{O}_{19}$ 生成温度比 ZTA 陶瓷致密温度低 $100\text{ }^\circ\text{C}$,充足的

生长空间使得板状晶长径比达到 8.44 ± 2.55 。在水热老化后,断裂强度、断裂韧性和硬度分别提高至 687.59 MPa 、 $8.97 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 和 19.39 GPa ,这与 Pr 离子固溶入 ZrO_2 减缓 ZrO_2 的水热老化过程,同时生成的 $\text{Pr}_{0.833}\text{Al}_{11.833}\text{O}_{19}$ 板状晶起到协同增韧的作用有关。

参考文献:

- [1] PRASAD K, BAZAKA O, CHUA M, et al. Metallic biomaterials: Current challenges and opportunities[J]. *Materials*, 2017, 10(8): 884–916.
- [2] KUMAR P, OKA M, IKEUCHI K, et al. Low wear rate of UHMWPE against zirconia ceramic (Y-PSZ) in comparison to alumina ceramic and SUS 316L alloy[J]. *J Biomed Mater Res*, 1991, 25(7): 813–828.
- [3] MÜNCH H, JACOBSEN S, OLESEN J, et al. The association between metal allergy, total knee arthroplasty, and revision study based on the danish knee arthroplasty register[J]. *Acta Orthopaed*, 2015, 86: 1–6.
- [4] HORIE S, TAKAHASHI Y, SHISHIDO T, et al. The aging micromechanisms of alumina matrix composite (AMC) used in total hip arthroplasty[J]. *J Orthopaed Sci*, 2017, 22(3): 524–530.
- [5] HU C Y, YOON T R. Recent updates for biomaterials used in total hip arthroplasty[J]. *Biomater Res*, 2018, 22: 33–44.
- [6] KOBAYASHI K, KUWAJIMA H, MASAKI T. Phase change and mechanical properties of $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ solid electrolyte after ageing[J]. *Solid State Ionics*, 1981(3/4): 489–493.
- [7] PECHARROMÁN C, BARTOLOMÉ J F, REQUENA J, et al. Percolative mechanism of aging in zirconia-containing ceramics for medical applications[J]. *Adv Mater*, 2003, 15(6): 507–511.
- [8] 叶建东, 李红彦, 吴建青, 等. 原位 Al_2O_3 片晶/Ce-TZP 和 $\text{SrO-6Al}_2\text{O}_3$ 棒晶/Ce-TZP 复合材料的制备与显微结构[J]. *复合材料学报*, 2002, 19(1): 54–58.
YE Jiandong, LI Hongyan, WU Jianqing, et al. *Acta Mater Compos Sin*(in Chinese), 2002, 19(1): 54–58.
- [9] YASUOKA M, HIRAO K, BRITO M E, et al. High-strength and high-fracture-toughness ceramics in the $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$ systems[J]. *J Am Ceram Soc*, 1995, 78(7): 1853–1856.
- [10] 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.
- [11] IYI N, INOUE Z, TAKEKAWA S, et al. The crystal structure of lanthanum hexaaluminate[J]. *J Solid State Chem*, 1984, 54(1): 70–77.
- [12] SARATH C, 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: 186–192.
- [13] PEREIRA R S F, MOURA C G, HENRIQUES B, et al. Improvement of 3Y-TZP aging behavior by means of zirconia-based protective layers[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2020, 40(12): 4315–4322.
- [14] CHEVALIER J, TADDEI P, GREMILLARD L, et al. Reliability assessment in advanced nanocomposite materials for orthopaedic applications[J]. *J Mech Behav Biomed Mater*, 2011, 4(3): 303–314.
- [15] LI X W, FAN X H, NI N, et al. Continuous alumina fiber-reinforced yttria-stabilized zirconia composites with high density and toughness[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2020, 40(4): 1539–1548.
- [16] JANA P, JAYAN P S, MANDAL S, et al. Sintering and microstructural modification of seeded and neodymium doped

- lanthanum hexaaluminate[J]. Mater Sci Forum, 2016, 835: 237–250.
- [17] 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 Inter, 2020, 46(3): 3738–3743.
- [18] 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.
- [19] LIU X Y, YANG D X, HUANG Z H, et al. *In-situ* synthesis of porous calcium hexa-aluminate ceramics and growth mechanism of the plate-like grains[J]. Ceram Inter, 2015, 41(10): 14727–14732.
- [20] SUN J B, WANG J S, HUANG W Z, et al. Influence of synthesis temperatures on the crystalline grain growth and morphology of lanthanum magnesium hexaaluminate[J]. J Rare Earths, 2017, 35(12): 1226–1232.
- [21] KUZMIN R, CHERKASOVA N, BATAEV A, et al. Strontium hexaaluminate formation in alumina and alumina-zirconia matrixes[J]. Ceram Inter, 2021, 47(5): 6854–6859.
- [22] CHERKASOVA N, VESELOV S, BATAEV A, et al. Structure and mechanical properties of ceramic materials based on alumina and zirconia with strontium hexaaluminate additives[J]. Mater Chem Phys, 2021, 259: 123938–123947.
- [23] ZHU R X, LIU Z G, OUYANG J H, et al. Preparation and characterization of $\text{LnMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ (Ln=La, Nd, Gd) ceramic powders[J]. Ceram Inter, 2013, 39(8): 8841–8846.
- [24] ZHANG J F, ZHONG X H, CHENG Y L, et al. Thermal-shock resistance of $\text{LnMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ (Ln=La, Nd, Sm, Gd) with magnetoplumbite structure[J]. J Alloys Compd, 2009, 482(1): 376–381.
- [25] JIANG B, FANG M H, HUANG Z H, et al. Mechanical and thermal properties of $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ [J]. Mater Res Bull, 2010, 45(10): 1506–1508.
- [26] SHARMA A, RANI A, SINGH A, et al. Synthesis of alumina powder by the urea-glycine-nitrate combustion process: a mixed fuel approach to nanoscale metal oxides[J]. Appl Nanosci, 2013, 4(3): 315–323.
- [27] 魏坤霞. 低温燃烧合成技术制备 α - Al_2O_3 微粉[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2003.
- WEI Kunxia. Preparation of α - Al_2O_3 Micropowder by Low Temperature Combustion Synthesis Technology (in Chinese, dissertation). Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2003.
- [28] 杨祖培, 高胜利, 刘翊纶. 硝酸锆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 Zupei, GAO Shengli, LIU Yilun. J Shaanxi Norm Univ: Nat Sci Ed(in Chinese), 1989, 2: 46–51.
- [29] HUANG M X, LV S C, ZHOU C R. Thermal decomposition kinetics of glycine in nitrogen atmosphere[J]. Thermochim Acta, 2013, 552: 60–64.
- [30] SUN J B, HUI Y, JIANG J N, et al. Crystallization mechanism of plasma-sprayed $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ coating[J]. Appl Surface Sci, 2020, 504: 144509–144516.
- [31] CINIBULK M K. Hexaaluminates as a cleavable fiber-matrix interphase: synthesis, texture development, and phase compatibility[J]. J Eur Ceram Soc, 2000, 20(5): 569–582.
- [32] GUO R, GUO D, CHEN Y, et al. In situ formation of $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$ rodlike particles in ZTA ceramics and effect on the mechanical properties[J]. Ceram Inter, 2002, 28(7): 699–704.
- [33] 洪毓鸿, 白明敏, 常启兵, 等. 原位生成 $\text{Pr}_{0.833}\text{Al}_{11.833}\text{O}_{19}$ 板状晶对 ZTA 陶瓷韧性的影响[J]. 硅酸盐学报, 2021, 49(4): 692–701.
- HONG Yuhong, BAI Mingmin, CHANG Qibing et al. J Chin Ceram Soc, 2021, 49(4): 692–701.
- [34] TORAYA H, YOSHIMURA M, SOMIYA S. Calibration curve for quantitative analysis of the monoclinic-tetragonal ZrO_2 system by X-ray diffraction[J]. J Am Ceram Soc, 1984, 67(6): C-119–C-121.
- [35] LU H R, WANG C A, ZHANG C G, et al. Thermo-physical properties of rare-earth hexaaluminates $\text{LnMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ (Ln: La, Pr, Nd, Sm, Eu and Gd) magnetoplumbite for advanced thermal barrier coatings[J]. J Eur Ceram Soc, 2015, 35(4): 1297–1306.
- [36] Bhushan L. Karihaloo. Contribution of t to m phase transformation to the toughening of ZTA[J]. J Am Ceram Soc, 1991, 74(7): 1703–1706.
- [37] Patrick M. Kelly, L.R. Francis Rose. The martensitic transformation in ceramics-its role in transformation toughening[J]. Prog Mater Sci, 2002, 47: 463–557.