

基于浆料直写成形锆锰共掺杂 对氧化铝基陶瓷性能的影响

冯广海¹, 樊索¹, 杨力², 刘菁非²

(1. 武汉工程大学机电工程学院, 湖北武汉 430073;

2. 华中科技大学, 材料成形与模具技术全国重点实验室, 湖北武汉 430074)

摘要: 为满足功能陶瓷高力学性能和复杂几何结构双重需求, 基于浆料直写成形 (DIW) 技术, 系统探讨了ZrO₂与MnO₂协同强化效应对氧化铝基陶瓷力学性能和微观结构的影响。结果表明: 1 μm的3Y-ZrO₂对Al₂O₃基体强化效果最好, 且抗弯强度随着添加量 (质量分数) 的提高而增大; 加入8% 3Y-ZrO₂能形成连续晶界网络, 1 600 °C烧结温度下陶瓷抗弯强度达63.9 MPa; 添加MnO₂能形成液相烧结, 促进致密化, 同时优化晶界结构。最终确定添加8% 1 μm 3Y-ZrO₂与2% MnO₂为最佳配比, 在1 600 °C烧结后陶瓷的抗弯强度从纯Al₂O₃的26.86 MPa提升至136.51 MPa。

关键词: 氧化铝陶瓷; 浆料直写成形; 力学性能; 氧化锆增韧氧化铝; 二氧化锰

中图分类号: TB321 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4977 (2026) 02-0113-10

DOI: 10.27014/j.cnki.zhuzao.2026.0017

作者简介:

冯广海 (2001-), 男, 硕士, 主要研究方向为增材制造装备及技术。E-mail: 1835994958@qq.com

通信作者:

樊索, 男, 讲师。E-mail: fan_suo@wit.edu.cn

基金项目:

国家自然科学基金 (52205365, 52275334); 湖北省博士后先锋人才跟踪支持项目 (2024HBBHFX025); National MCF Energy R&D Program (Grant No.2022YFE03210400)。

收稿日期:

2025-10-17 收到初稿,
2025-11-07 收到修订稿。

引用格式:

冯广海, 樊索, 杨力, 等. 基于浆料直写成形锆锰共掺杂对氧化铝基陶瓷性能的影响 [J]. 铸造, 2026, 75(2): 113-122.
FENG Guanghai, FAN Suo, YANG Li, et al. Effect of zirconium-manganese co-doping on the properties of Al₂O₃-based ceramics formed based on direct ink writing [J]. Foundry, 2026, 75(2): 113-122.

陶瓷因具有高温稳定性好、化学稳定性强、耐磨性好和硬度高等突出特点^[1]得到了广泛应用。氧化铝 (Al₂O₃) 作为一种重要的陶瓷材料, 主要应用于航空航天^[2]、汽车工业^[3]和生物医学^[4]等领域。然而, 纯Al₂O₃具有脆性大、断裂强度低等缺点, 这成为其应用瓶颈, 于是氧化锆增韧氧化铝 (Zirconia Toughened Alumina, ZTA) 得以研发出来^[5]。ZTA的核心强化机制为相变增韧, 即当材料受到外力时, 四方相t-ZrO₂会自发进行马氏体相变, 转化为单斜相m-ZrO₂^[6]。这种相变伴随着体积膨胀, 能抵消外部应力, 阻止裂纹扩展, 进而提升材料的力学性能, 使ZTA耐磨零件^[7]、切削工具^[8]和医疗植入部件^[9]等高端场景的应用得以突破。随着科学技术的发展, 许多高端应用场景对功能陶瓷提出高力学性能和复杂几何结构的双重需求, 但传统机械加工方法难以生产出复杂的陶瓷零件^[10], 增材制造技术为此提供了解决方案。浆料直写成形, 也称直接墨水书写 (Direct Ink Writing, DIW) 是一种新兴的陶瓷成形技术^[11]。DIW能通过精准控制浆料挤出, 逐层堆叠, 实现各种复杂几何形状陶瓷部件的制造^[12]。该成形工艺中, 浆料配方的设计至关重要^[13], 浆料中的粘结剂含量、分散均匀性以及其它增强相的添加量, 直接影响最终制品的力学性能和微观结构^[14]。

Malik等^[15]使用DIW制造短氧化铝纤维增强的氧化铝基复合材料, 开发出用于打印纤维增强陶瓷的浆料, 并成功打印了复杂的几何模型, 解决了关键挑战。Yu等^[16]经过设计使ZTA浆料实现了适当的流变特性, 并基于DIW研制了具有优异力学性能和生物相容性的致密ZTA陶瓷, 其在生物医学植入物等复杂结构中有巨大的应用潜力。Hadian等^[17]基于DIW技术制造了 Nextel 610 氧化铝纤维增强的ZTA陶瓷材料, 纤维体积分数从0增加到15% 时抗弯强度从58 MPa增加到110 MPa; 然而, 纤维含量的进一步增加会显著降低抗弯强度。Li等^[18]针对增材制造技术对成分梯度ZTA成形的挑战, 基于选择性浆料挤出3D打印 (SPEP) 工艺, 在室温下有效制备出具有成分梯度分布的ZTA结构, 梯度试样的最大抗弯极限载荷较非梯度试样提高了7.96%, 为梯度部件的设计和制造提供了一种可靠的方法。

研究发现, 添加单一ZrO₂进行强化通常难以满足功能陶瓷的高性能需求^[19], 引

入少量助烧剂^[20], 如 MgO ^[21]、 Cr_2O_3 ^[22]、 TiO_2 ^[23]等, 可以促进烧结致密化、调控微观结构、改善相组成等。其中, MnO_2 可以在烧结过程中与 Al_2O_3 基体形成 $Mn-Al-O$ 低温共晶液相, 通过毛细力驱动颗粒重排促进致密化, 同时能抑制 Al_2O_3 晶粒生长, 促进 ZrO_2 均匀分散, 减少异常晶粒长大现象^[24]。

针对功能陶瓷复杂结构成形与高强度的双重需求, 本文采用DIW技术满足功能陶瓷几何结构需求, 通过在氧化铝陶瓷基体中加入 ZrO_2 和 MnO_2 进行协同双相强化, 满足高强度需求, 研究了 ZrO_2 粒径、添加量及其与 MnO_2 双相强化体系对氧化铝基陶瓷性能的影响, 以期功能陶瓷复杂几何结构成形与力学性能的优化提供新路径。

1 试验材料与方法

1.1 试验材料

基体为氧化铝粉 ($D_{50}=15\ \mu m$, 纯度 $\geq 99.9\%$, 郑州绿能环保), 其粒度分布见图1。添加剂为纳米 ZrO_2 (粒

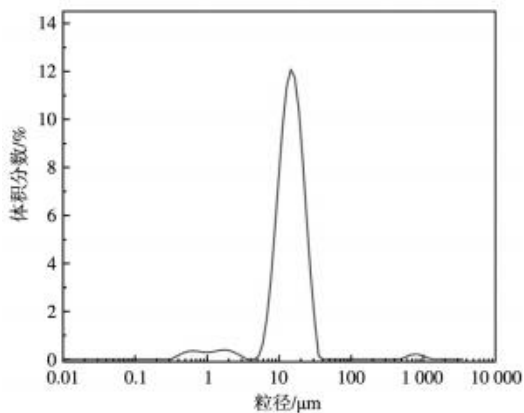


图1 氧化铝粉末的粒径分布

Fig. 1 Particle size distribution of alumina powders

径 $30\ nm$, 纯度 $\geq 99.9\%$, 中冶新材料)、 $3Y-ZrO_2$ (粒径 $15\ \mu m$, 纯度 $\geq 99.9\%$, 中冶新材料)、 $3Y-ZrO_2$ (粒径 $1\ \mu m$, 纯度 $\geq 99.95\%$, 中冶新材料)、 $3Y-ZrO_2$ (粒径 $30\ nm$, 纯度 $\geq 99.9\%$, 中冶新材料)和 MnO_2 (粒径 $15\ \mu m$, 纯度 $\geq 99.9\%$, 中冶新材料)。粘结剂为聚乙烯吡咯烷酮 (PVP-k60, 纯度 $\geq 98\%$, 广东粤美化工有限公司), 溶剂为75%的乙醇, 分散剂为乙酸 (纯度 $\geq 98.50\%$, 国药), 消泡剂为辛醇 (纯度 $\geq 98.50\%$, 科隆试剂), 保湿剂为甘油 (纯度 $\geq 98.50\%$, 国药)。

1.2 试验方法

在工艺参数不变的情况下设计三组试验: 添加6% (质量分数, 下同)的 ZrO_2 考察不同粒径 ($30\ nm$ 、 $1\ \mu m$ 、 $15\ \mu m$) 对材料性能的影响; 采用 $1\ \mu m\ 3Y-ZrO_2$, 研究不同添加量 (0~10%) 和不同烧结温度 ($1400\sim 1600\ ^\circ C$) 下的增韧效果; 在最优配比基础上加入0~2.5%的 MnO_2 研究共掺杂协同强化效果。

试样制备过程中, 首先将氧化铝粉过150目筛, 筛去团聚大颗粒, 防止浆料堵塞, 将氧化铝及其他粉末加入到质量分数10%的PVP溶液中混合, 再加入1%乙酸、1%辛醇、0.5%甘油, 制备78%氧化铝基陶瓷浆料, 采用QM-3SP2型行星式球磨机对陶瓷浆料进行球磨, 转速 $180\ r \cdot min^{-1}$, 球磨16 h, 使陶瓷浆料进一步分散均匀。

采用浆料挤出设备进行打印, 工作流程如图2所示。针头直径为 $0.5\ mm$, 层高 $0.4\ mm$, 打印速度 $1500\ mm \cdot min^{-1}$, 试样尺寸为 $50\ mm \times 10\ mm \times 4\ mm$ 。打印完成后将坯体放入 $50\ ^\circ C$ 烘箱中烘干3 h, 随后放入高温烧结马弗炉 (KSL1700X型, 合肥科晶有限公司) 中, 先以 $3\ ^\circ C \cdot min^{-1}$ 升温至 $400\ ^\circ C$ 保温60 min, 除去试样中的有机物, 再以 $3\ ^\circ C \cdot min^{-1}$ 升温至 $1400/1500/1600\ ^\circ C$ 保温120 min, 保温结束后以 $3\ ^\circ C \cdot min^{-1}$ 降温到 $800\ ^\circ C$,

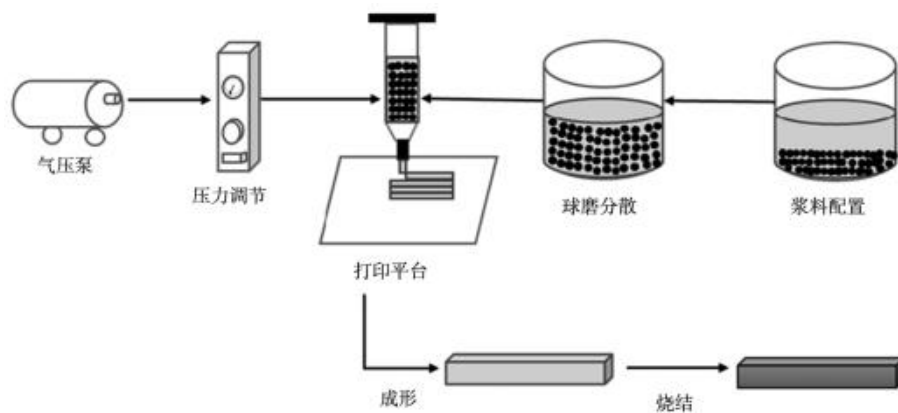


图2 浆料分层挤出工作原理

Fig. 2 Working principle of slurry layered extrusion

最后随炉冷却完成烧结。

采用C42.104型电子万能试验机，基于三点抗弯法测定试样的抗弯强度，试样跨度为30 mm，冲头位移速度为 $0.05 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ 。每组测五个试样，取平均值。采用RISE-CLARA型扫描电子显微镜观察陶瓷试样的断口形貌，通过XRD-7000型X射线衍射仪进行物相分析。

抗弯强度计算公式为：

$$\sigma = \frac{3FL}{2bd^2} \quad (1)$$

式中： F 为断裂载荷； L 为试样跨度； b 为试样宽度； d 为试样厚度。

2 试验结果与分析

2.1 力学性能

2.1.1 ZrO_2 粒径对力学性能的影响

添加6%不同粒径 ZrO_2 并在 $1600 \text{ }^\circ\text{C}$ 下烧结后，氧化铝基陶瓷的抗弯强度和收缩率如图3所示。可以看出，

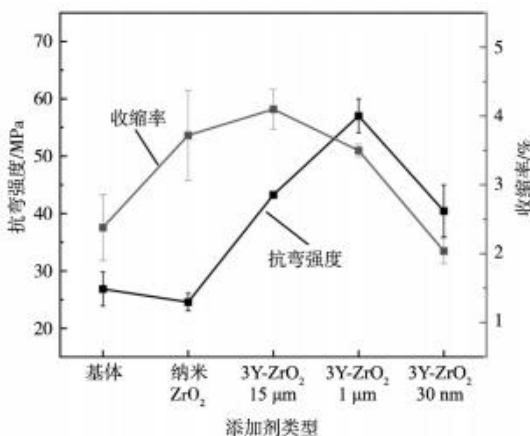


图3 添加不同粒径 ZrO_2 的ZTA陶瓷抗弯强度和收缩率
Fig. 3 Flexural strength and shrinkage of ZTA ceramics after adding zirconia of different particle sizes

不同 ZrO_2 粒径下，分层挤出成形陶瓷的抗弯强度出现显著差异。一般情况下 $t\text{-ZrO}_2$ 在室温下无法稳定存在，需加入氧化钇等稳定剂^[25]。氧化铝基体中加入无氧化钇稳定剂的纳米 ZrO_2 后，试样收缩率从2.38%提高到3.72%，但抗弯强度从26.86 MPa降低到24.56 MPa，而添加粒径15 μm 、1 μm 、30 nm 3Y-ZrO_2 的试样抗弯强度分别为43.26、57.03、40.45 MPa，收缩率分别为4.1%、3.5%、2.04%。无 Y_2O_3 稳定的纳米 ZrO_2 在烧结后的冷却过程中会由四方相自发向单斜相转变，丧失相变强化能力，同时高比表面积引发颗粒团聚，形成微裂纹，从而导致强度降低。

不同粒径 3Y-ZrO_2 的增韧效果存在差异，其中15 μm 的 3Y-ZrO_2 颗粒尺寸与基体颗粒十分接近，导致其无法被基体有效包裹约束，而且颗粒尺寸远大于四方相 $t\text{-ZrO}_2$ 的临界相变尺寸，导致相变增韧有限。而1 μm 的 3Y-ZrO_2 颗粒比基体颗粒要小，且处于临界相变尺寸，其能够在球磨过程中均匀分散于氧化铝基体中，并在烧结后保留亚稳四方相 $t\text{-ZrO}_2$ ，在裂纹尖端应力场作用下，这些颗粒能稳定地发生相变，从而显著提升陶瓷强度。纳米级 3Y-ZrO_2 虽具有高理论增韧潜力^[26]，但结果显示30 nm的 3Y-ZrO_2 颗粒对基体的强化效果最差，这是由于纳米粉末粒径小、表面能大，且与基体颗粒尺寸差异过大，难以球磨均匀，在球磨过程中纳米颗粒易发生严重团聚，相变增韧强化效果不佳。

2.1.2 ZrO_2 、 MnO_2 添加量及烧结温度对力学性能的影响

在基体中添加0~10%的1 μm 3Y-ZrO_2 ，研究ZTA陶瓷在 $1400\sim 1600 \text{ }^\circ\text{C}$ 下烧结后的抗弯强度和收缩率，结果见图4。可以看出，陶瓷的抗弯强度和收缩率均随着 3Y-ZrO_2 添加量和烧结温度的升高而增大，在10%添加量和 $1600 \text{ }^\circ\text{C}$ 下达到最大抗弯强度69.46 MPa。此外，可以观察到，不同烧结温度下 3Y-ZrO_2 的添加量从8%提高到10%时，抗弯强度与收缩率提升幅度有所变缓。

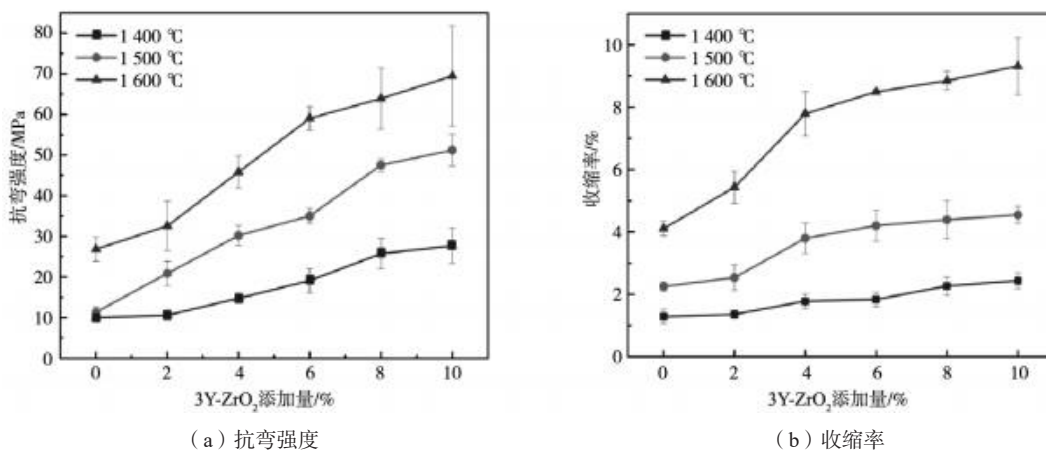
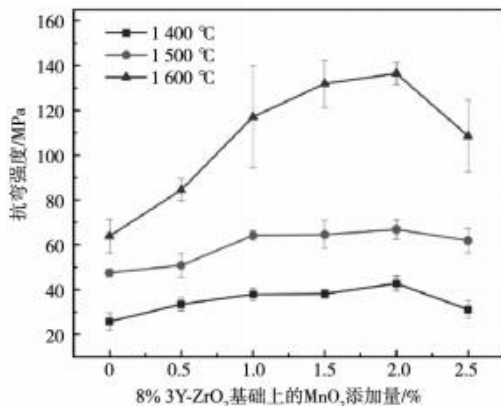


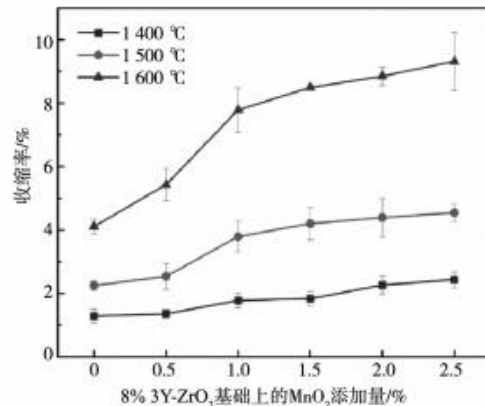
图4 不同 3Y-ZrO_2 添加量和烧结温度下ZTA陶瓷的抗弯强度和收缩率
Fig. 4 Flexural strength and shrinkage of ZTA ceramics with different 3Y-ZrO_2 additions and sintering temperatures

结合上述研究结果,在添加8% 3Y-ZrO₂基础上,适当添加MnO₂,以促进组织致密化,调控微观结构^[27]。在高温下MnO₂中的锰离子可以扩散到氧化铝和ZrO₂晶格中,形成低熔点的液相,显著降低烧结温度,提高烧结驱动力^[28],还能在烧结过程中保持t-ZrO₂四方相的稳定^[29]。

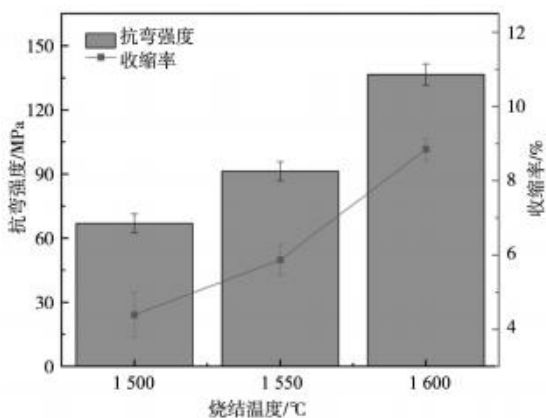
添加8% 3Y-ZrO₂、0~2.5% MnO₂的ZTA陶瓷,在不同烧结温度下的抗弯强度和收缩率如图5所示。可以看出,加入MnO₂后陶瓷强度提升显著,随着添加量的提高,抗弯强度先升后降。1 600 °C烧结温度、2% MnO₂添加量下陶瓷的抗弯强度达到峰值136.51 MPa; 1 400 °C和1 500 °C下抗弯强度变化幅度较小,1 500 °C为47.56~66.87 MPa,1 400 °C时抗弯强度最低,为25.76~42.75 MPa,中低温烧结下强化效果不佳。MnO₂添加量为2.5%时不同烧结温度下的抗弯强度均出现回落,有过量风险。收缩率随着MnO₂添加量和烧结温度的提高而增大。



(a) 抗弯强度



(b) 收缩率

图5 不同MnO₂添加量和烧结温度下ZTA陶瓷的抗弯强度和收缩率Fig. 5 Flexural strength and shrinkage of ZTA ceramics with different MnO₂ additions and sintering temperatures图6 不同烧结温度下2% MnO₂添加量ZTA陶瓷的抗弯强度及收缩率
Fig. 6 Flexural strength and shrinkage of ZTA ceramics with 2% MnO₂ addition at different sintering temperatures

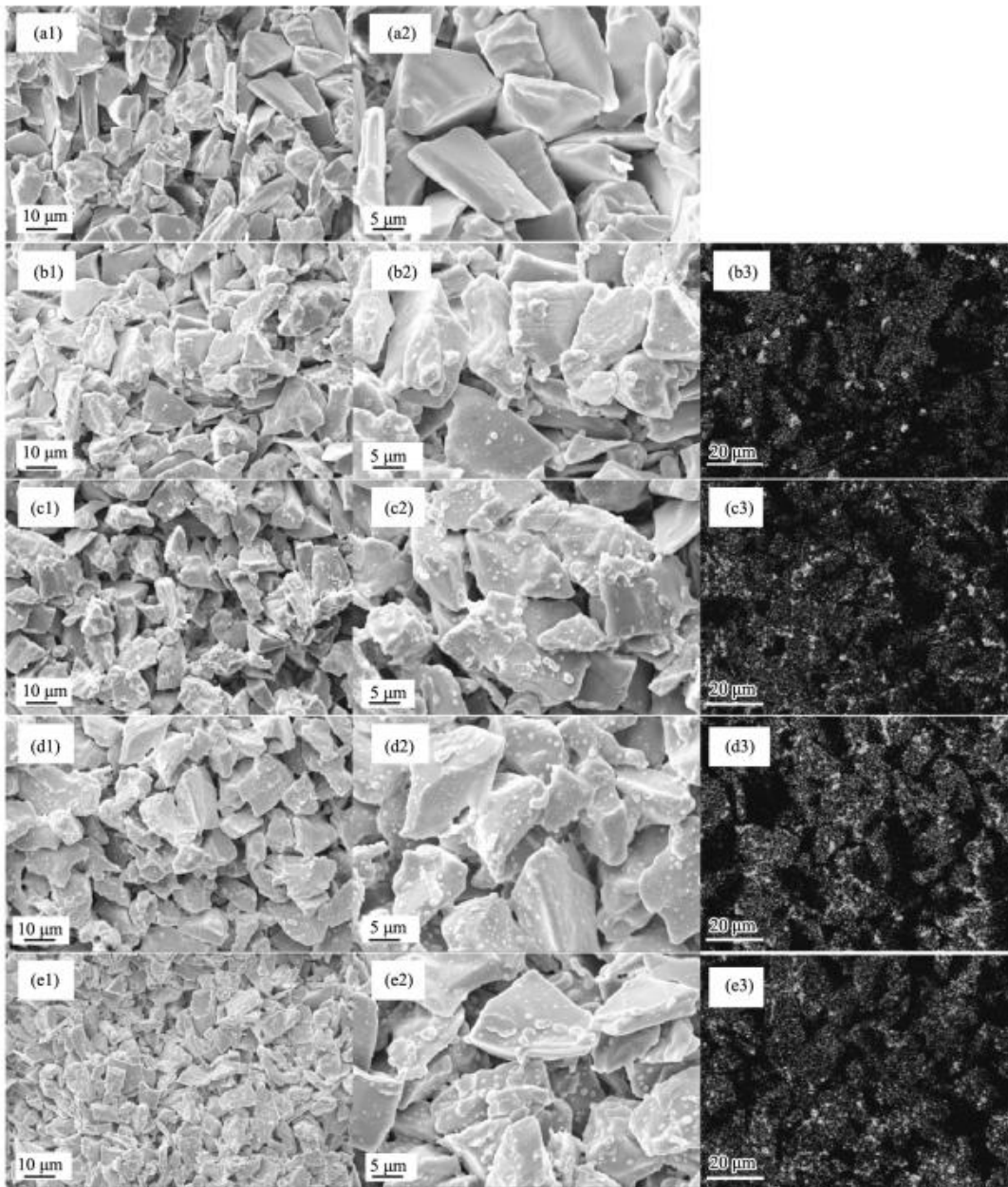
烧结温度从1 500 °C提高到1 600 °C时抗弯强度和收缩率变化幅度最大。进一步研究2% MnO₂添加量下ZTA陶瓷在1 500 ~1 600 °C下的抗弯强度和收缩率,如图6所示。从1 500 °C升高到1 550 °C时抗弯强度从66.87 MPa提高到91.30 MPa,收缩率从4.39%提高到5.87%,从1 550 °C升高到1 600 °C时,抗弯强度提高到136.51 MPa,收缩率提高到8.85%。

2.2 微观结构

纯氧化铝、添加6%不同粒径ZrO₂的ZTA陶瓷断面形貌和Zr元素分布如图7所示。可以看出,添加微米级3Y-ZrO₂后,ZrO₂会均匀附着在基体颗粒上,而添加纳米级ZrO₂和3Y-ZrO₂颗粒的试样中可以明显看到ZrO₂颗粒的团聚,这会导致强化下降。图7(b3)显示Zr元素在氧化铝基体中团聚成一座座“孤岛”,这种成分不均严重影响陶瓷强度。添加30 nm的3Y-ZrO₂颗粒后均匀度有所改善,但还是有明显的团聚现象,见图7

(e3)。添加15 μm和1 μm 3Y-ZrO₂颗粒的试样之间,后者分散效果好,图7(d2)中可以明显看到亮白色的ZrO₂颗粒均匀附着在氧化铝基体上,其对应的能谱中Zr元素分布广而均匀。

1 500 °C烧结温度、不同3Y-ZrO₂添加量下ZTA陶瓷的断面形貌和EDS元素分布见图8。添加量为2%时,亮白色ZrO₂颗粒无法有效包覆Al₂O₃基体,强化相t-ZrO₂少,对应EDS测试结果中,Zr与Y的信号点稀疏且离散,陶瓷强度较低。4%、6%中等添加量下,附着在基体颗粒表面的ZrO₂亮白色颗粒增多,符合图4中抗弯强度和收缩率的提升;EDS显示,Zr与Y的信号分布随之变强,元素分布也变广,表明3Y-ZrO₂大量且均匀地附着于基体颗粒表面,基体内开始形成连续的强化相空



(a1-a2) 纯氧化铝; (b1-b3) 加入纳米 ZrO_2 ; (c1-c3) 加入 $15\ \mu m$ 3Y- ZrO_2 ; (d1-d3) 加入 $1\ \mu m$ 3Y- ZrO_2 ; (e1-e3) 加入 $30\ nm$ 3Y- ZrO_2

图7 纯氧化铝及添加6%不同粒径 ZrO_2 的ZTA陶瓷断面形貌和Zr元素分布

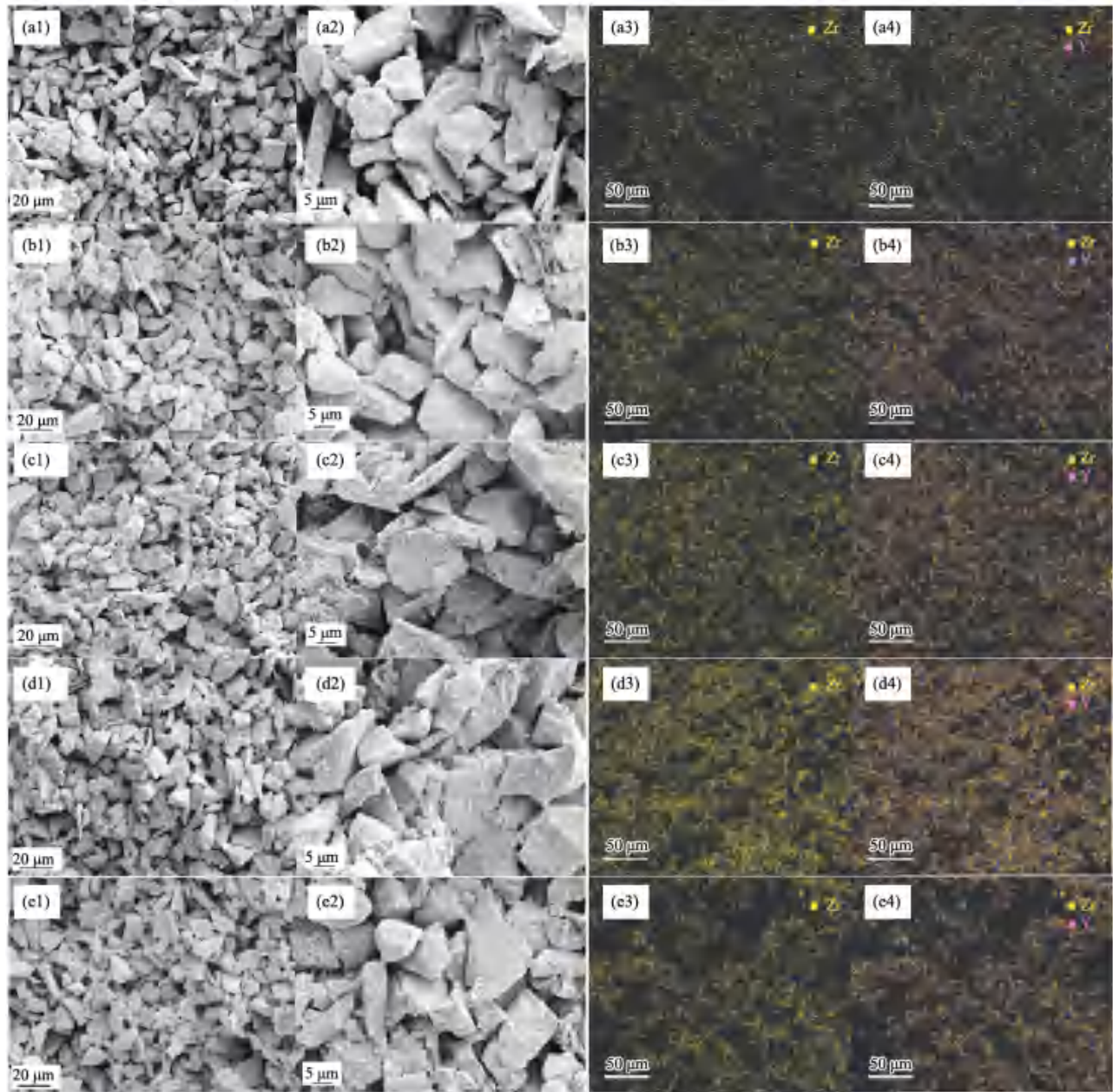
Fig. 7 Fracture morphologies and Zr element distributions of pure alumina and ZTA ceramics with 6% zirconia of different particle sizes

间“骨架”。添加量达到8%时出现关键转变, ZrO_2 颗粒基本覆盖 Al_2O_3 基体颗粒, 并在基体内形成连续晶界网络, 连续的强化相空间“骨架”构建完成, 受到外力时能迫使裂纹穿越 ZrO_2 富集区, 使得 ZrO_2 四方相向单斜相转变, 强化效果佳; EDS测试结果中Zr与Y的信号均匀且连续地分布在界面各处。10%高添加量下, ZrO_2 颗粒完全覆盖基体颗粒, 但局部可见 ZrO_2 团聚锥形; EDS分析显示, Zr与Y的信号分布突然变窄, 局部含量异常升高, 有过量添加风险。

综上, $1\ \mu m$ 的3Y- ZrO_2 添加量为2%~8%时, 随添加量增加, Zr与Y元素分布逐渐变广, 在8%时形成连续

晶界网络, 添加量10%则有过量风险。

不同 MnO_2 添加量下陶瓷 $1\ 500\ ^\circ C$ 烧结后的断面形貌如图9(a1)~(e2)所示。0.5%~1.5%低 MnO_2 含量区间, 低倍视场中颗粒呈松散堆积态, 随着添加量的提高, 烧结时的液相生成量增加, 颗粒连接更紧密。 MnO_2 含量为2%时, 见图9(e2), 陶瓷致密化程度增加, 低倍断面颗粒堆积紧密, 高倍下颗粒边界形成连续烧结颈, 开始出现颗粒融合迹象。而2.5% MnO_2 含量下, 见图9(d2), 由于其在氧化铝和 ZrO_2 中的固溶度有限, 过量添加导致 MnO_2 无法完全固溶于 ZrO_2 或 Al_2O_3 晶格, 在晶界偏析形成脆性第二相^[30], 弱化了界面结



(a1-a4) 2%; (b1-b4) 4%; (c1-c4) 6%; (d1-d4) 8%; (e1-e4) 10%

图8 不同3Y-ZrO₂添加量下ZTA陶瓷1500 °C烧结后的断口形貌和EDS元素分布

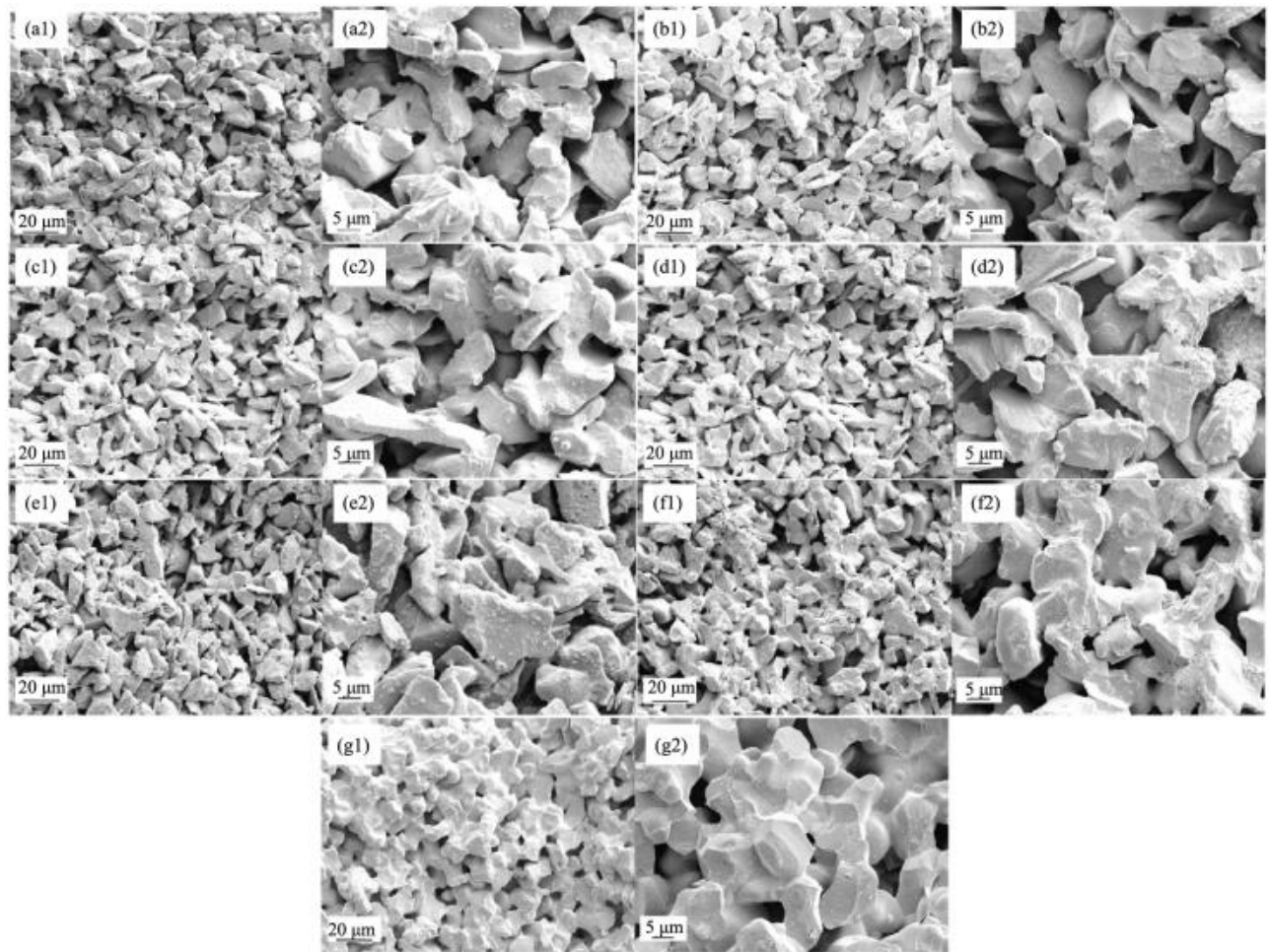
Fig. 8 Fracture morphologies and EDS element distributions of ZTA ceramics with different 3Y-ZrO₂ additions after sintering at 1500 °C

合力，裂纹优先沿晶界/第二相界面扩展，导致强度衰减。

2% MnO₂添加量下断口形貌随烧结温度的变化如图9 (e1) ~ (g2) 所示，与1500 °C相比，1550 °C时颗粒尺寸变小，形状趋向于多边形，颗粒间有明显的烧结颈紧密连接，部分区域可见相对光滑的晶面，晶界相对清晰。当烧结温度达到1600 °C，MnO₂的助熔效果完全激发，液相传质加速，形成连续的晶界强化层，颗粒紧密结合，同时亮白色ZrO₂颗粒均匀嵌入基体，促进了强度的进一步提升。

2.3 物相组成

添加6%纳米ZrO₂和3Y-ZrO₂ (1 μm) 的陶瓷烧结后的XRD谱图如图10所示。可以看到，添加1 μm 3Y-ZrO₂的陶瓷材料存在明显的四方相t-ZrO₂衍射峰。而添加纳米ZrO₂颗粒的陶瓷材料中，ZrO₂相组成以单斜相m-ZrO₂为主，大量单斜相的存在会诱发微裂纹，从而导致抗弯强度降低，起关键强化作用的四方相t-ZrO₂特征衍射峰则缺失，这是其强化失效的主要原因。同时纳米ZrO₂颗粒因高比表面积分散困难，导致其在陶瓷基体中发生团聚，Zr元素呈



(a1-a2) 0.5%, 1 500 °C; (b1-b2) 1%, 1 500 °C; (c1-c2) 1.5%, 1 500 °C; (d1-d2) 2.5%, 1 500 °C; (e1-e2) 2%, 1 500 °C; (f1-f2) 2%, 1 550 °C; (g1-g2) 2%, 1 600 °C

图9 不同MnO₂添加量下ZTA陶瓷烧结后的断口形貌

Fig. 9 Fracture morphologies of ZTA ceramics with different MnO₂ additions after sintering

不均匀的簇状聚集，四方相的缺失和纳米颗粒的团聚两个因素共同导致了Al₂O₃基陶瓷整体力学性能的下降。

不同烧结温度下添加2% MnO₂的ZTA陶瓷的XRD谱图如图11所示。在1 500 °C烧结时可以同时观测到t-ZrO₂峰和弱m-ZrO₂与MnO₂峰。升温至1 550 °C，m-ZrO₂衍射峰强度显著降低，t-ZrO₂峰增强，体现了单斜相向四方相的转变，且MnO₂峰弱化、MnAl₂O₄峰略增。在1 600 °C烧结时，ZrO₂以t相为主，m-ZrO₂特征峰几近消失，MnO₂峰完全消失，MnAl₂O₄特征峰可辨，说明高温下ZrO₂基本稳定转化为四方相。随着烧结温度的提高，MnO₂稳定t-ZrO₂的能力增强，t-ZrO₂含量增加，MnO₂与基体形成的共晶液相促进组织致密化，两者共同作用使得陶瓷强度大幅提高。

采用优化后的成分制备的陶瓷具有较高的强度和较小的收缩率，且浆料粘度适宜，能够打印成形复杂

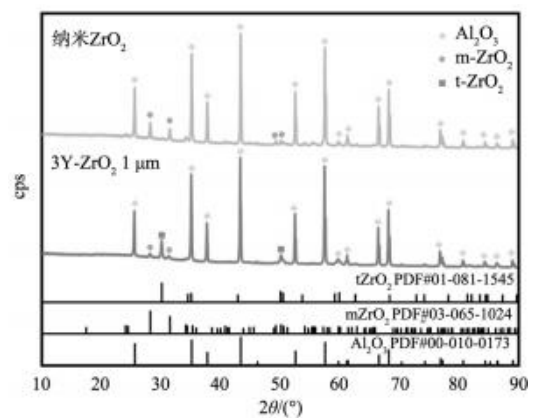


图10 添加6%纳米ZrO₂、3Y-ZrO₂ (1 μm) ZTA陶瓷的XRD图谱

Fig. 10 XRD patterns of ZTA ceramics with 6% nano ZrO₂ or 3Y-ZrO₂ (1 μm) additions

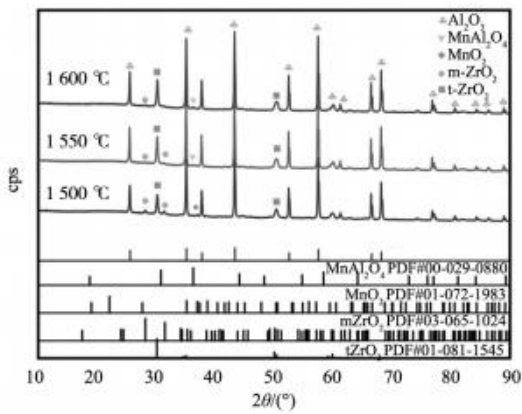


图11 不同烧结温度下添加2% MnO₂的ZTA陶瓷的XRD图谱
Fig. 11 XRD patterns of ZTA ceramics with 2% MnO₂ addition at different sintering temperatures

几何结构,如图12所示。

3 结论

本文基于浆料直写成形技术,系统研究了ZrO₂粒径、添加量及MnO₂共掺杂对Al₂O₃基陶瓷性能的影响,主要结论如下:

(1) ZrO₂粒径对氧化铝基陶瓷性能的影响显著。随3Y-ZrO₂粒径的增加,ZTA陶瓷的抗弯强度和收缩率先升高后降低;1 μm 3Y-ZrO₂与Al₂O₃基体粒径匹配度高,分散均匀,烧结后ZrO₂可保持亚稳定四方相结构,抗弯强度(57.03 MPa)较纯Al₂O₃基体(26.86 MPa)提高112.3%。

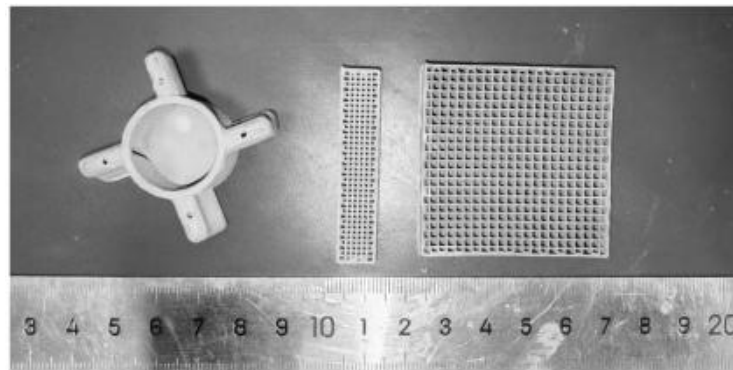


图12 采用浆料直写成形打印的零件
Fig. 12 Parts printed using the direct ink writing

(2) 3Y-ZrO₂添加量在0~10%区间时,随着添加量和烧结温度的升高,陶瓷抗弯强度和收缩率先升高后趋于稳定。当添加量为8%时,ZrO₂在基体中形成连续晶界网络,并构建出强化相“骨架”,材料性能最佳。3Y-ZrO₂添加量增加至10%时,颗粒出现团聚现象,性能提升变缓。

(3) 在添加8% ZrO₂基础上,添加0~2.5% MnO₂构成双相强化体系。随着ZrO₂添加量的升高,陶瓷强度先升后降。添加量为2%、烧结温度为1 600 °C时,陶瓷的抗弯强度提升最为显著,达136.51 MPa,较纯Al₂O₃提升408.2%。当MnO₂添加量大于2%时会形成脆性第二相,反而导致材料抗弯强度回落。

参考文献:

- [1] BELMONTE M. Advanced ceramic materials for high temperature applications [J]. *Advanced Engineering Materials*, 2006, 8 (8): 693-703.
- [2] MIRZA F, PANAKARAJUPALLY R P, FERGUSON C, et al. Erosion and erosion fatigue/creep behavior of N720A/alumina ceramic matrix composites in combustion environment [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2025, 108 (7): 20489.
- [3] BONIECKI M, SADOWSKI T, GOŁEBIEWSKI P, et al. Mechanical properties of alumina/zirconia composites [J]. *Ceramics International*, 2020, 46 (1): 1033-1039.
- [4] DIMITRIADIS K, TULYAGANOV D U, AGATHOPOULOS S. Development of novel alumina-containing bioactive glass-ceramics in the CaO-MgO-SiO₂ system as candidates for dental implant applications [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2021, 41 (1): 929-940.
- [5] ABBAS M K G, RAMESH S, TASFY S F H, et al. A state-of-the-art review on alumina toughened zirconia ceramic composites [J]. *Materials Today Communications*, 2023, 37: 106964.
- [6] QI B, LIANG S S, LI Y J, et al. ZrO₂ matrix toughened ceramic material strength and toughness [J]. *Advanced Engineering Materials*, 2022, 24 (6): 2101278.
- [7] GIL-FLORES L, SALVADOR M D, PENARANDA-FOIX F L, et al. Tribological and wear behaviour of alumina toughened zirconia

- nanocomposites obtained by pressureless rapid microwave sintering [J]. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 2020, 101: 103415.
- [8] BANIK S R, IQBAL I M, NATH R, et al. State of the art on zirconia toughened alumina cutting tools [J]. *Materials Today: Proceedings*, 2019, 18: 2632–2641.
- [9] ZHU L, XU Y D, LIU S W, et al. Microstructure, mechanical properties, friction and wear performance, and cytotoxicity of additively manufactured zirconia-toughened alumina for dental applications [J]. *Composites Part B: Engineering*, 2023, 250: 110459.
- [10] TANG H H, CHIU M L, YEN H C. Slurry-based selective laser sintering of polymer-coated ceramic powders to fabricate high strength alumina parts [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2011, 31 (8) : 1383–1388.
- [11] SUN J X, YE D R, ZOU J, et al. A review on additive manufacturing of ceramic matrix composites [J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2023, 138: 1–16.
- [12] PELZ J S, KU N, MEYERS M A, et al. Additive manufacturing of structural ceramics: a historical perspective [J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2021, 15: 670–695.
- [13] SHAHZAD A, LAZOGLU I. Direct ink writing (DIW) of structural and functional ceramics: recent achievements and future challenges [J]. *Composites Part B: Engineering*, 2021, 225: 109249.
- [14] ZHANG F, ZHOU S X, YOU H Y, et al. 3D printing of ceramic matrix composites: strengthening and toughening strategies [J]. *Composites Part B: Engineering*, 2025, 297: 112335.
- [15] MALIK R, ZHOU S, LI Z L, et al. Direct ink writing of alumina-fiber reinforced alumina-matrix composites: processing and mechanical behavior [J]. *Additive Manufacturing*, 2025, 99: 104671.
- [16] YU T Y, ZHU X L, YU H W, et al. Material extrusion-based additive manufacturing of zirconia toughened alumina: machinability, mechanical properties and biocompatibility [J]. *Journal of Manufacturing Processes*, 2023, 94: 120–132.
- [17] HADIAN A, DUCKEK J, PARRILLI A, et al. Additive manufacturing of fiber-reinforced zirconia-toughened alumina ceramic matrix composites by material extrusion-based technology [J]. *Advanced Engineering Materials*, 2024, 26 (18) : 2302158.
- [18] LI Y T, MA X, SUN X, et al. Compositionally graded structures of zirconia toughened alumina using extrusion-based 3D printing [J]. *Additive Manufacturing*, 2024, 88: 104275.
- [19] OLHERO S M, MESQUITA-GUIMARÃES J, BALTAZAR J, et al. Conventional versus additive manufacturing in the structural performance of dense alumina-zirconia ceramics: 20 years of research, challenges and future perspectives [J]. *Journal of Manufacturing Processes*, 2022, 77: 838–879.
- [20] SKTANI Z D I, ARAB A, MOHAMED J J, et al. Effects of additives additions and sintering techniques on the microstructure and mechanical properties of zirconia toughened alumina (ZTA) : a review [J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2022, 106: 105870.
- [21] MEENA K L, MOZAMMIL S. Influence of MgO/MWCNTs incorporation on the physical, mechanical characteristics, and microstructural response of ZTA composite [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2025, 1018: 179095.
- [22] 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]. *Ceramics International*, 2016, 42 (7) : 9116–9124.
- [23] MANSHOR H, ARIS M S, 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]. *Ceramics International*, 2015, 41 (3) : 3961–3967.
- [24] FENG M, WU Y Q, JI G R, et al. Sintering mechanism and properties of corundum-mullite duplex ceramic with MnO_2 addition [J]. *Ceramics International*, 2022, 48 (10) : 14237–14245.
- [25] RAJ R, SINGH G. A review on process prerequisites and biomedical applications of additively manufactured zirconia [J]. *Engineering Science and Technology, an International Journal*, 2024, 59: 101876.
- [26] BAI R S, SUN Q N, HE Y, et al. Ceramic toughening strategies for biomedical applications [J]. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, 2022, 10: 840372.
- [27] YUAN S, SHEN F, CHUA C K, et al. Polymeric composites for powder-based additive manufacturing: materials and applications [J]. *Progress in Polymer Science*, 2019, 91: 141–168.
- [28] GNANASAGARAN C L, RAMACHANDRAN K, RAMESH S, et al. Effect of co-doping manganese oxide and titania on sintering behaviour and mechanical properties of alumina [J]. *Ceramics International*, 2023, 49 (3) : 5110–5118.
- [29] SONG H, YOON J C, KIM R, et al. Effect of manganese addition on sintering behavior and mechanical properties of alumina toughened zirconia [J]. *Ceramics International*, 2023, 49 (16) : 26719–26725.
- [30] DHUBAN S B, RAMESH S, TAN C Y, et al. Sintering behaviour and properties of manganese-doped alumina [J]. *Ceramics International*, 2019, 45 (6) : 7049–7054.

Effect of Zirconium-Manganese Co-Doping on the Properties of Al_2O_3 -Based Ceramics Formed Based on Direct Ink Writing

FENG Guang-hai¹, FAN Suo¹, YANG Li², LIU Jing-fei²

(1. School of Mechanical & Electrical Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430073, Hubei, China; 2. State Key Laboratory of Material Processing and Die & Mould Technology, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, Hubei, China)

Abstract:

To meet the dual demands of high mechanical performance and complex geometric structure of functional ceramics, the effects of ZrO_2 and MnO_2 dual-phase strengthening system on mechanical property and microstructure of alumina-based ceramics were investigated based on the direct ink writing (DIW) technique. The results show that $1\ \mu\text{m}$ 3Y- ZrO_2 provides the most effective strengthening for the Al_2O_3 matrix, and the flexural strength rises with the increasing 3Y- ZrO_2 mass fraction. Adding 8% 3Y- ZrO_2 can form a continuous grain boundary network, achieving a flexural strength of 63.9 MPa after sintering at $1600\ \text{°C}$. Adding MnO_2 can form liquid-phase sintering, promoting densification, and optimizing grain boundary structure at the same time. The optimal formulation is identified as 8% $1\ \mu\text{m}$ 3Y- ZrO_2 and 2% MnO_2 , which increases the flexural strength of the ceramic from 26.86 MPa for pure Al_2O_3 to 136.51 MPa after sintering at $1600\ \text{°C}$.

Key words:

Al_2O_3 ceramic; DIW; mechanical property; zirconia toughened alumina(ZTA); MnO_2
