

烧结温度与氧化锆含量对光固化 3D 打印 ZTA 陶瓷微观结构及性能的影响

张少明¹, 李鹤^{1, 2}, 徐高清¹, 管大伟², 李飞²

(1. 新疆大学材料科学与工程学院, 新疆先进金属材料设计及应用重点实验室, 新疆乌鲁木齐 830046;

2. 上海交通大学材料科学与工程学院, 先进高温材料及其精密成形重点实验室, 上海 200240)

摘要: 光固化增材制造 ZTA (Zirconia Toughened Alumina), 即氧化锆增强氧化铝陶瓷很难根据标准理论解释工艺因素对性能的影响规律, 本研究发现氧化锆含量和烧结温度对 ZTA 微观结构以及宏观性能的影响存在明显的极值现象, 其中 20wt.% 氧化锆含量是微观结构响应的突变点, 氧化锆晶粒在该添加量下明显长大 (达 98.4 nm), 且已经开始局部连通, 因此导致了较少的四方相含量, 使其抗弯强度达到极低值 4.97 MPa。同时, 温度升高一方面有利于四方相稳定; 另一方面, 高温也加速了氧化锆晶粒长大, 并且促进颗粒连通。结合上述两个工艺参数发现微观结构中氧化锆分散是否均匀是影响四方相保留率的主要原因。最终制得 40wt.% 氧化锆 1 650 °C 烧结的 ZTA 材料, 其体积密度达到了 3.68 g/cm³, 抗弯强度达 28.47 MPa。该发现对于 3D 打印高性能 ZTA 陶瓷的设计具有方向性的指导, 有助于对航空发动机轴承、人工髌骨关节等服役环境强度要求高的场合做出适应性调整。

关键词: 微氧化铝陶瓷; 氧化锆; 抗弯强度; 增材制造; 四方相保留率; ZTA 陶瓷; 光聚合; 烧结工艺

中图分类号: TG24; TG146.2; TQ174.75 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4977 (2026) 06-0612-09

DOI: 10.27014/j.cnki.zhuzao.2026.0081

The Influence of Sintering Temperature and Zirconium Oxide Content on the Microstructure and Properties of Light-Cured 3D-Printed ZTA Ceramics

ZHANG Shao-ming¹, LI He^{1, 2}, XU Gao-qing¹, GUAN Da-wei², LI Fei²

(1. Xinjiang Key Laboratory of Advanced Metal Materials Design and Application, School of Materials Science and Engineering, Xinjiang University, Urumqi 830046, Xinjiang, China; 2. Shanghai Key Laboratory for High Temperature Materials and Precision Forming, School of Materials Science and Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

Abstract: It is difficult to explain the influence laws of process factors on the performances of light-cured 3D-printed zirconia toughened alumina (ZTA) ceramics according to standard theories. In this study, it is found that there are obvious extreme phenomena in the influence of zirconia content and sintering temperature on the microstructure and macroscopic properties of ZTA, among of them, 20wt.% zirconia content is the mutation point of the microstructure response, and the zirconia grains grow significantly (up to 98.4 nm) at this addition amount and have begun to partially connect, thereby leading to a lower content of tetragonal phase, further resulting in an extremely low flexural strength of 4.97 MPa. At the same time, on the one hand, an increase in temperature is conducive to the stability of the tetragonal phase; on the other hand, high temperature also accelerates the growth of zirconia grains and promotes particle connectivity. By combining above two process parameters, it is found that whether the dispersion of zirconia in the microstructure being uniform is the main reason affecting the retention rate of the tetragonal phase. Finally, a ZTA material with 40wt.% zirconia and sintered at 1 650 °C has been manufactured, with a bulk density of 3.68 g/cm³ and a flexural strength of 28.47 MPa. This discovery provides directional guidance for the design of 3D-printed high-performance ZTA ceramics and is helpful for making adaptive adjustments in scenarios with high requirements for the intensity of the service environment such as

基金项目: 重点新材料研发及应用国家科技重大专项 (项目编号: 2025ZD0609600)。

收稿日期: 2026-02-02 收到初稿, 2026-05-08 收到修订稿。

作者简介: 张少明 (2000-), 男, 硕士生, 研究方向为 3D 打印技术。E-mail: 18191382799@163.com

通信作者: 李鹤, 女, 副教授, 硕士生导师。E-mail: lihe@xju.edu.cn;

李飞, 男, 研究员, 博士生导师。E-mail: lifei74@sjtu.edu.cn

引用格式: 张少明, 李鹤, 徐高清, 等. 烧结温度与氧化锆含量对光固化 3D 打印 ZTA 陶瓷微观结构及性能的影响 [J]. 铸造, 2026, 75 (6): 612-620.

ZHANG Shaoming, LI He, XU Gaoqing, et al. The influence of sintering temperature and zirconium oxide content on the microstructure and properties of light-cured 3D-printed ZTA ceramics [J]. Foundry, 2026, 75 (6): 612-620.

aircraft engine bearings and artificial hip joints.

Key words: micro-alumina ceramic; zirconia; flexural strength; additive manufacturing; tetragonal phase retention rate; ZTA ceramics; photopolymerization; sintering process

氧化铝陶瓷 (α - Al_2O_3) 晶体结构为密排六方, 作为先进结构陶瓷体系中最成熟的材料之一, 因高熔点 (2 050 $^\circ\text{C}$)、高硬度 (HV15~20 GPa)、优异化学稳定性、生物相容性及绝缘性能, 广泛应用于耐火材料、电子基板、航空航天与生物医学领域^[1-21]。同时, 氧化铝陶瓷的本征结构也制约着其进一步应用: 高熔点和硬度使其难以浇注成形与加工成复杂架构; 共价键/离子键为主的化学键合特征显著抑制位错滑移, 导致断裂韧性的典型值仅3~4 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, 在冲击载荷下易发生脆性断裂; 99.5%纯度氧化铝虽具备22 GPa的超高硬度, 但因高纯化导致的晶界弱化反而使弯曲强度低于400 MPa ^[3-5]。

近年来, 关于氧化铝陶瓷, 粉体工程利用纳米氧化铝粉 (D_{50} 约为100 nm) 辅助SPS烧结, 在较低温度区间 (1 600~1 700 $^\circ\text{C}$) 下烧结, 快速烧结抑制生成大尺寸晶粒 (平均晶粒尺寸小于500 nm), 制备出高致密度 (99%以上)、高弯曲强度 (600 MPa) 的氧化铝陶瓷; 基于DLP (数字光处理) 技术的光固化增材制造技术也成功应用于氧化铝, 通过提高固含量、选用有效添加剂及合理的光辐照强度设计, 成功制备了复杂结构的无模氧化铝陶瓷。但纯氧化铝材料一直存在抗弯强度不足的力学缺陷, 严重制约了其应用^[6-12]。

在氧化锆增韧氧化铝 (ZTA) 基体中引入第二相组成ZTA复合陶瓷材料, 是增强氧化铝材料弯曲强度的有效思路。其主要机理是相变增韧, 当裂纹逼近 ZrO_2 颗粒时 (最佳粒度为200~500 nm), 由于强烈的三维拉应力场, t-ZrO_2 失去热力学稳定性而向不稳定相 (单斜相, m-ZrO_2) 发生马氏体相变。相变产生的3%~5%体积膨胀 (约700 MPa 的局部压应力) 和剪切应变 (1%~7%) 在裂纹尖端引起一个压缩应力区, 从而阻碍裂纹扩展, 根据估算每增加10vol.% ZrO_2 对应的断裂韧度值可提高2~3 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ^[13-16]。同时伴随着协同作用: 相转变引起的微裂纹网络通过分叉效应进行能量耗散; 氧化锆颗粒的裂纹桥接和偏转导致断裂距离增加超过30%; $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 热膨胀系数 ($9.6\times 10^{-6}\text{K}^{-1}$ 、 $8.1\times 10^{-6}\text{K}^{-1}$) 不匹配产生的冷却过程中残余应力场导致疲劳寿命增加^[17-23]。

然而, 对于光固化3D打印ZTA陶瓷, 由于烧结温度、氧化锆含量等多因素调节, 往往具有晶粒尺寸超常峰值、收缩率反常等复杂的现象^[16, 24]。为了更好地理解和预测这种复杂现象, 本研究根据热力学、动力学分析和微结构观察, 发现主要因素在于逐层制造的

坯体中氧化锆颗粒分散、烧结过程中重组和基体对氧化锆颗粒的机械约束影响了氧化锆四方相的保留, 从而影响到增韧 (t-ZrO_2 的保持) 效应^[25-30]。

鉴于此, 采用DLP技术制备了氧化锆含量不同的ZTA陶瓷, 以氧化锆含量和烧结温度两个工艺参数为变量, 系统研究致密化过程、各向异性收缩、物相组成、显微组织和抗弯强度的变化规律。研究解释了在DLP技术中氧化锆含量和烧结温度两个工艺参数是如何影响微观结构的, 并且微观组织的变化 (晶粒的异常长大与结构的形成) 为何会引起宏观性能的变化。最后, 希望本文为光固化3D打印技术制备高韧性ZTA陶瓷提供一个更加明确的组分和工艺设计方向。

1 试验材料与方法

1.1 生坯制备工艺

采用数字光处理 (DLP) 打印机 (北京十维科技有限公司) 制备氧化铝生坯, 通过添加3wt.%分散剂BYK-110 (广州昊亮国际贸易有限公司)、17wt.% A70光敏树脂 (北京十维科技有限公司), 氧化铝粉末 (北京十维科技有限公司提供), 成功制备了固含量为80%, 氧化锆含量 (质量分数) 分别为10%、20%、30%、40%的氧化铝陶瓷。优化后的打印参数为: 曝光功率5 mW/cm^2 、4 mW/cm^2 、4 mW/cm^2 、6 mW/cm^2 , 对应的曝光时间分别为15 s、15 s、13 s、9 s, 切片层厚与打印层厚均为40 μm 。所成形的氧化铝陶瓷生坯尺寸为50 mm \times 5 mm \times 4 mm。

1.2 脱脂与烧结过程

所打印的 Al_2O_3 陶瓷制品在马弗炉中进行了脱脂和烧结处理。首先, 将温度从室温升高至600 $^\circ\text{C}$, 升温速率为2 $^\circ\text{C}/\text{min}$, 并保温2 h。随后, 温度分别升高至1 450 $^\circ\text{C}$ 、1 550 $^\circ\text{C}$ 和1 650 $^\circ\text{C}$, 升温速率为5 $^\circ\text{C}/\text{min}$, 并分别保持恒温2 h。最后, 以5 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 的冷却速率降至600 $^\circ\text{C}$, 然后在马弗炉内自然冷却至室温。

1.3 性能与表征

使用FEI公司的Helios G4 CX显微镜获取了扫描电子显微镜 (SEM) 图像。使用精度为0.000 1 g的天平 (瑞士梅特勒-托利多公司) 对烧结样品进行了称重, 并利用阿基米德原理测量了 Al_2O_3 陶瓷的体积密度和孔隙率。所测量的参数包括开气孔率 (P)、体积密度

(ρ) 和吸水率 (A), 具体公式如下:

$$P = \frac{m_3 - m_1}{m_3 - m_2} \quad (1)$$

$$\rho = \frac{m_1}{m_3 - m_2} \quad (2)$$

$$A = \frac{m_3 - m_1}{m_1} \times 100\% \quad (3)$$

式中: m_1 是烧结后样品的干燥质量, m_2 是在抽真空并用去离子水填充后样品在去离子水中测得的浮力质量, m_3 是完全用去离子水填充孔隙后样品的湿重。

使用万能测试机测量了室温下氧化铝陶瓷样品的抗弯强度, 加载跨度为30 mm, 加载速度为0.5 mm/min。每种类型各测试了四个样品。计算抗弯强度 σ_f 的公式如下:

$$\sigma_f = \frac{3FL}{2bh^2} \quad (4)$$

式中: F 是样品在断裂时承受的载荷, L 是两个支点之间的距离 (在本次测试中, 两个支点之间的距离为50 mm), b 是样品的宽度 ($b=5$ mm), h 是样品的厚

度 ($h=4$ mm)。通过以下公式测量陶瓷的收缩率:

$$\delta = \frac{L - L_1}{L} \times 100\% \quad (5)$$

式中: δ 是陶瓷的收缩率 (%), L 是样品在烧结前的长度 (mm), L_1 是样品在烧结后的长度 (mm)。

2 结果与讨论

2.1 物理性质

体积密度和开气孔率是衡量陶瓷烧结致密性的主要参数, 在试验条件下, 它们和氧化锆含量和烧结温度的关系如图1所示。从图1可知, 体积密度和开气孔率均与烧结温度和氧化锆含量的关联性很大, 且体积密度和开气孔率的变化趋势是相反的。在试验范围内, 体积密度最高值3.68 g/cm³与开气孔率最低值23%对应1 650 °C、40wt.%氧化锆组, 而体积密度最低值2.47 g/cm³与开气孔率最高值42.04%对应1 450 °C、10wt.%氧化锆组, 体积密度相差48.99%。这符合烧理论中, 体积密度与气孔率此消彼长的规律。

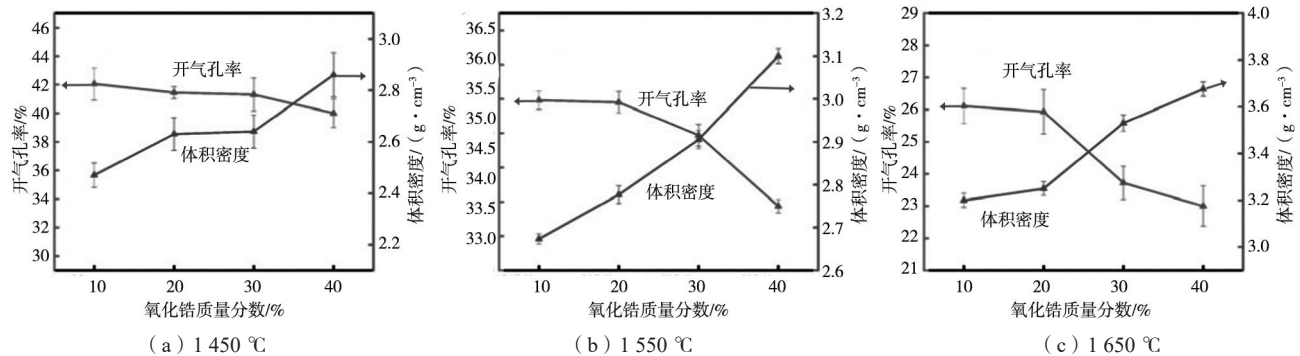


图1 开气孔率与体积密度曲线

Fig. 1 Open porosity and bulk density curves

在本试验中, 所有组分的体积密度都随着烧结温度的升高呈现单调增大的趋势。根据烧结动力学, 烧结温度主要通过强化原子扩散和晶界迁移的作用来主导致密化进程。低温1 450 °C下, 陶瓷颗粒表面原子动能不足, 仅能通过短程扩散形成少量烧结颈, 坯体中由3D打印引入的初始孔隙难以有效排出, 导致体积密度普遍较低。以40wt.%氧化锆组为例, 1 450 °C时体积密度仅2.86 g/cm³, 开气孔率高达40%, 此时孔隙以贯通式分布于层间与颗粒间隙, 且孔径较大 (2~5 μm)。当温度升至1 650 °C, 高温可能带来三种有利影响: ①原子扩散进入长程阶段, 颗粒间粘性流动加剧, 可填充1 μm以下的微小间隙; ②溶解-再析出过程促使小颗粒溶解并在大颗粒表面沉积, 推动孔隙持续收缩; ③高温有利于氧化锆四方相 (t-ZrO₂) 的稳定, 减少相变引起的体积变化, 从而降低气孔形

成风险^[14, 28, 30]。这与报道中40wt.%氧化锆组在1 650 °C时, 孔隙多转变为孤立闭孔^[16], 开气孔率快速降低, 体积密度接近理论密度的报道趋势大致吻合。数据表明, 在致密化过程中, 烧结温度是主导因素。例如, 在低温1 450 °C下, 氧化锆含量从10wt.%提高到40wt.%, 体积密度从2.47 g/cm³提高到2.86 g/cm³, 增幅为15.8%; 而在10wt.%氧化锆组, 仅将温度从1 450 °C提高到1 650 °C, 体积密度就从2.47 g/cm³提高到3.2 g/cm³, 增幅高达29.6%, 远大于前者。

氧化锆含量对致密化的影响起到次要但不可忽略的调节作用。在各个温度下, 随着氧化锆含量的增加, 体积密度都呈现上升趋势, 开气孔率都呈现下降趋势。这除了可能归因于氧化锆与氧化铝的界面反应促进扩散、抑制晶粒异常长大等传统机理外, 本研究发现, 氧化锆含量的增加可能通过改变第二相颗粒的

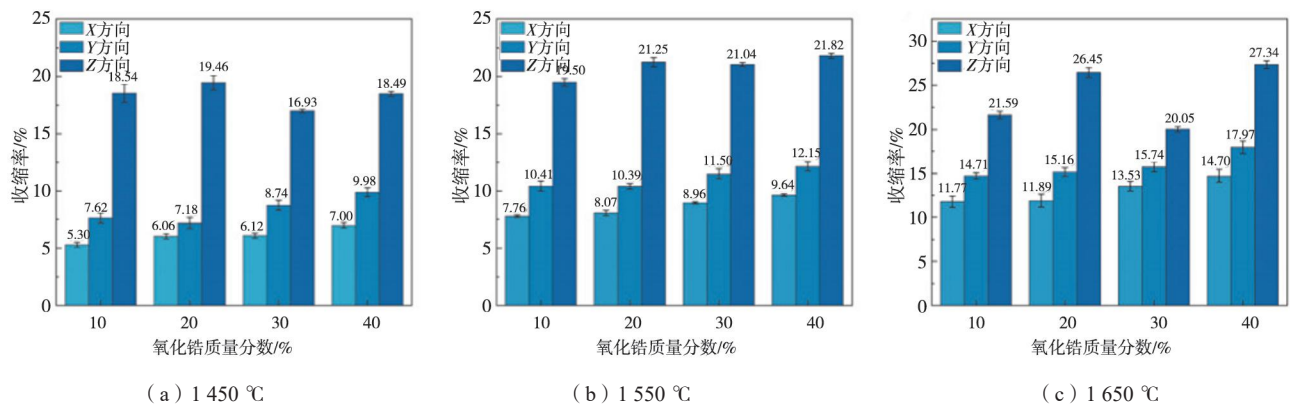


图2 烧结收缩率变化

Fig. 2 Changes of sintering shrinkage rates

分散状态与连通性，间接影响物质传输路径与孔隙演化。

烧结收缩率是DLP打印陶瓷器件尺寸精度的主要影响因素。本研究中样品沿X、Y、Z三轴均为线性收缩，且具有各向异性，即沿Z轴（打印堆积方向）的收缩率普遍会大于沿X、Y轴（打印平面）的收缩率^[31]，如图2所示。

烧结温度对收缩率的影响显著。在几乎所有氧化锆含量组内，随着温度从1 450 °C升高到1 650 °C，X、Y、Z向收缩率都会增加，以10wt.%氧化锆为例，X向从5.30%增加到11.77%，Y向从7.62%增加到14.71%，Z向从18.54%增加到21.59%。其他各组氧化锆含量也是如此。显然较高的烧结温度下颗粒重排更充分，气孔排除更多，体积收缩更多^[32]。

但是收缩率的变化规律，尤其是Z方向，呈现出复杂趋势。在同一温度下，X、Y方向收缩率的总体趋势是随着氧化锆含量的增加而升高，Z方向的收缩率却出现了先增加后降低再增加的变化。一个重要的反常现象是，在30wt.%氧化锆时，随着温度从1 550 °C增加到1 650 °C，其Z方向的收缩率反而也从21.04%下降到20.05%，而与此同时，其体积密度却从2.91 g/cm³增加到3.53 g/cm³，正常地增加了21.31%。这一致密化伴随Z向收缩降低现象，用各向异性收缩是无法解释的。基于此，提出猜测，在氧化锆含量达到30wt.%这个临界点，经过高温（1 650 °C）烧结后，Z方向形成了更多的氧化锆颗粒的连通网络，刚性的第二相网络抵抗了氧化铝基体Z方向的收缩应变，从而降低了Z向收缩率的增加甚至导致收缩率下降。这使得各方向的收缩率更加均匀。为进一步理解此复杂倾向，将此试验结果与无氧化锆添加的纯氧化铝陶瓷进行比较，未加氧化锆的收缩率随烧结温度增加而更快上升，这表明，实际上添加中低含量的氧化锆对于收缩，特别是Z方向的收缩起到了一定的抑制作用。这可能是因

为一方面氧化锆添加能通过颗粒桥联增强层间结合，降低烧结收缩各向异性，另一方面氧化锆具有烧结活性低的特征，它可能阻碍氧化铝基体的晶界迁移和收缩^[33]。

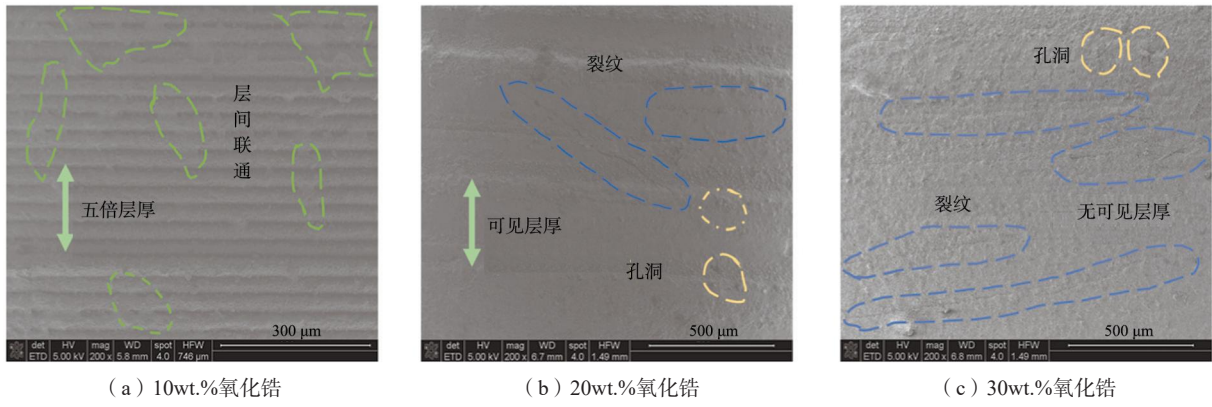
综上所述，体积密度、开气孔率和各向异性收缩受烧结温度、氧化锆含量共同影响，在本试验取值范围内，氧化锆含量在30wt.%附近Z向收缩率出现的反常现象可能是内部氧化锆第二相从分散状态转变为层间相连的整体网络结构的转折点，这需要在后续显微结构表征中进一步证实。

2.2 微观结构

为了进一步讨论上一小节中氧化锆含量的变化可能使得材料产生了复杂的结构性变化的推测，采用扫描电子显微镜（SEM）和能谱（EDS）分析，观察烧结后样品的微观结构与元素分布。图3–图5的分析结果表明，随着氧化锆含量的增加，微观结构的确发生了变化，第二相的形貌和分布呈现出明显的演化过程。这为Z方向的异常收缩现象给出了重要的微观依据。

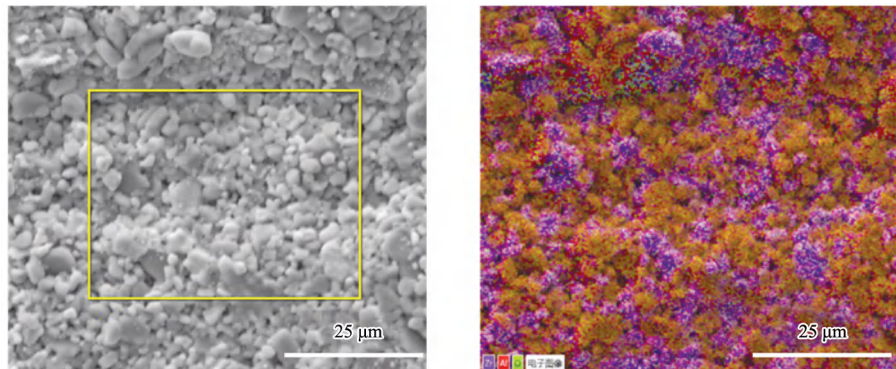
图3为不同氧化锆含量样品的SEM图像，重点观察了三组烧结温度1 550 °C、氧化锆含量10wt.%、20wt.%、30wt.%下，样品层间状态的不同形貌。总体上，可以看到随着氧化锆含量的增加，层间厚度不断增大，层间不断被联通。在10wt.%氧化锆含量的图像中，样品开始出现层间连通现象，可见层间厚度较薄。在20wt.%氧化锆含量的图像中，样品的可见层间厚度大大增加。而在30wt.%氧化锆含量的图像中，样品无可见分层，层间被完全联通。这表明氧化锆含量在20wt.%~30wt.%是一个层间联通的一个关键区间，样品达到了无可见分层这一临界点。

为了进一步表征不同含量下相分布状态，图4和图5分别给出了氧化锆添加量10wt.%和40wt.%样品更



(a) 10wt.%氧化锆 (b) 20wt.%氧化锆 (c) 30wt.%氧化锆

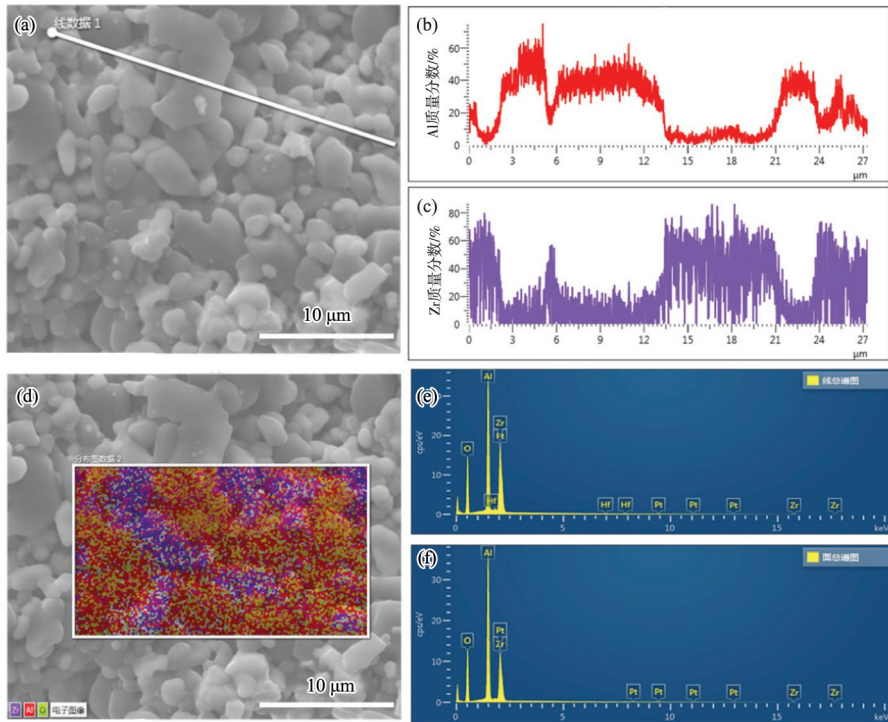
图3 SEM图片
Fig. 3 SEM images



(a) EDS面分析位置图 (b) 元素分布

图4 含10wt.%氧化锆ZTA的EDS图

Fig. 4 EDS mappings of ZTA containing 10wt.% zirconia



(a) EDS线分析图像; (b) EDS线分析Al元素分布; (c) EDS线分析Zr元素分布; (d) EDS面分析图像; (e) EDS线分析元素分布; (f) EDS面分析元素分布

图5 含40wt.%氧化锆并在1550 °C烧结的ZTA的EDS图像

Fig. 5 EDS images of ZTA containing 40wt.% zirconia and sintered at 1550 °C

小尺度的SEM图像和EDS分析结果。氧化锆添加量10wt.%样品相比于40wt.%样品, 锆元素面分布更加均匀, 保持了相对理想的弥散分布状态。氧化锆添加量为40wt.%样品的锆元素面分布呈现出明显的富集偏析特征, 且锆元素分布区与SEM图中的浅色颗粒部分, 即氧化锆颗粒部分对应。此时氧化锆颗粒已经团聚, 并且出现明显的烧结颈, 呈现部分网状连通特征。这表明, 在高氧化锆含量条件下, 氧化锆相作为第二相, 已经从均匀弥散状态转变为局部富集和网状连通的、并存的结构状态。

这一微观结构与上一小节中的异常收缩现象结合, 可以得出, 第二相的分布状态很可能是导致Z方向复杂变化趋势的重要结构因素。特别是在20wt.%到30wt.%的区间内, 层间完全连通, 可见分层完全消失, 这可能是氧化锆作为第二相在此处偏析富集造成的。另外, 这种结构性的复杂转变, 除了可能改变了烧结过程中的物质传输和收缩行为, 还有很大可能进一步影响第二相本身的稳定状态, 进而影响增韧效果。

2.3 物相分析与热力学动力学分析

图6展示ZTA样品在不同工艺参数下烧结后的XRD图谱。未烧结的ZTA体主要包含两相: α - Al_2O_3 和 m-ZrO_2 。经过1 450~1 650 $^{\circ}\text{C}$ 的高温烧结后, ZTA样品主要以 α - Al_2O_3 相为主, ZrO_2 组分主要由 t-ZrO_2 和 m-ZrO_2 两相组成。 ZrO_2 中的这种双相存在是由于加热时发生的相变: 在约1 170 $^{\circ}\text{C}$ 温度下, m-ZrO_2 相转变为 t-ZrO_2 相。然而, 当温度降至950 $^{\circ}\text{C}$ 以下时, 会发生反向转变, t-ZrO_2 相会恢复为 m-ZrO_2 相。这一反向过程伴随着体积膨胀, 存在诱发烧结ZTA样品裂纹及其他缺陷的风险。而事实上ZTA样品冷却至室温时, t-ZrO_2 相仍存在, 这正是ZTA相变增韧的基础, 其源于相变过程中的尺寸效应和机械约

束效应共同抑制了上述相变。这体现在当 ZrO_2 颗粒在陶瓷基体中细微分散且足够小时, 基体施加足够的压缩应力, 抑制从 t-ZrO_2 到 m-ZrO_2 的相转变。因此, 当ZTA样品冷却至室温时, t-ZrO_2 相仍可能存在。数据表明, 氧化锆含量主导了微观结构的演化。氧化锆含量从10wt.%增加到40wt.%, m-ZrO_2 相含量从72.46%增加到92.28%, 四方相保留率降低。为进一步阐释机理, 可以从热力学和动力学的角度来简单分析这两个效应。

机械约束效应的本质是通过外部应力场改变相变的热力学平衡条件, 具体而言, 氧化铝基体会对氧化锆颗粒构成强大的机械约束。当氧化锆颗粒试图发生相变膨胀时, 基体不允许它自由膨胀, 这种机械约束在颗粒内部产生一个巨大的压应力。根据克劳修斯-克拉佩龙关系^[36], 压力会改变相变平衡温度。对于伴随体积膨胀的 $\text{t} \rightarrow \text{m}$ 相变, 压应力会降低其热力学驱动力, 使相变需要在更低的温度(乃至室温以下)才能发生。因此, 机械约束的强弱直接决定了四方相的稳定性。当氧化锆颗粒均匀、细小地分散时, 每个颗粒都被致密的氧化铝基体充分包裹, 所受约束强; 反之, 当氧化锆含量增加导致颗粒团聚时, 团聚体内部的颗粒所受约束主要来自相邻氧化锆, 其约束效能远低于氧化铝基体, 从而导致四方相稳定性下降。机械约束效应的强弱直接对应着微观结构中氧化锆的分散程度。

尺寸效应是通过减少相变中非均匀形核的数量, 从动力学上阻碍相变的启动, 使得 t-ZrO_2 到 m-ZrO_2 的相转变需要更大的能量。 t-ZrO_2 到 m-ZrO_2 的相转变是一种马氏体相变。此过程的形核, 通常优先发生在晶体缺陷处, 如晶界、位错和表面等, 以形成非均匀形核。当氧化锆颗粒的尺寸减小到亚微米甚至纳米级别时, 每个颗粒内部所包含的晶界和位错等晶体缺陷的数量

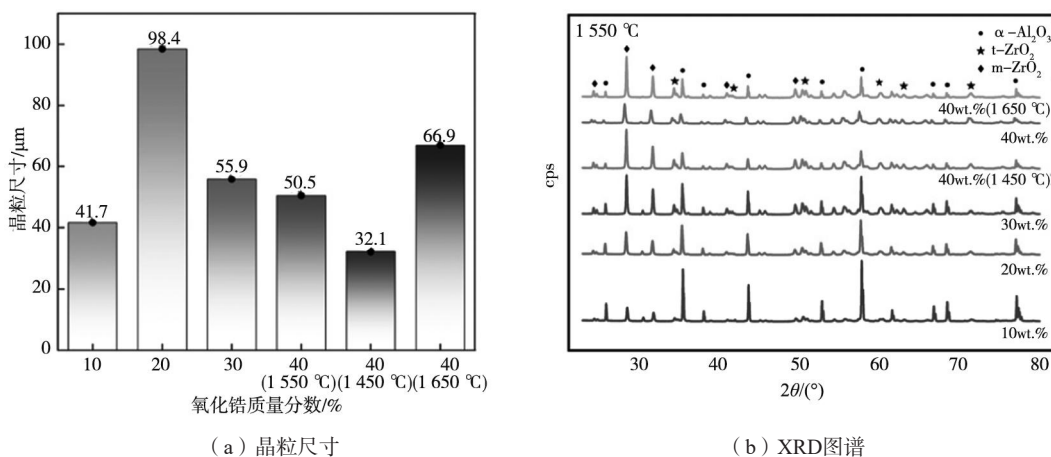


图6 晶粒尺寸与XRD图谱

Fig. 6 Grain sizes and XRD patterns

会急剧减少。对于非常小且完美的单晶颗粒，相变只能通过均匀形核发生，而均匀形核的形核功远高于非均匀形核。使得相变无法有效启动，从而在动力学角度抑制了相变。

综上所述，随着氧化锆含量的增加，四方相保留率降低。这是因为氧化锆颗粒范围连通的局部区域形成，连通区域内弱化了机械约束并趋向粗化，尺寸效应与机械约束效应的约束减弱，使得绝大多数氧化锆

在降温过程中转换为单斜相。

2.4 力学性能

抗弯强度是表征结构陶瓷最重要的力学性能指标，从图7可以看出抗弯强度受烧结温度和氧化锆含量的影响很复杂，并且呈现不规则的升降趋势；工艺参数之间互相制约，最终得到的力学性能是综合作用的结果^[34-35]。

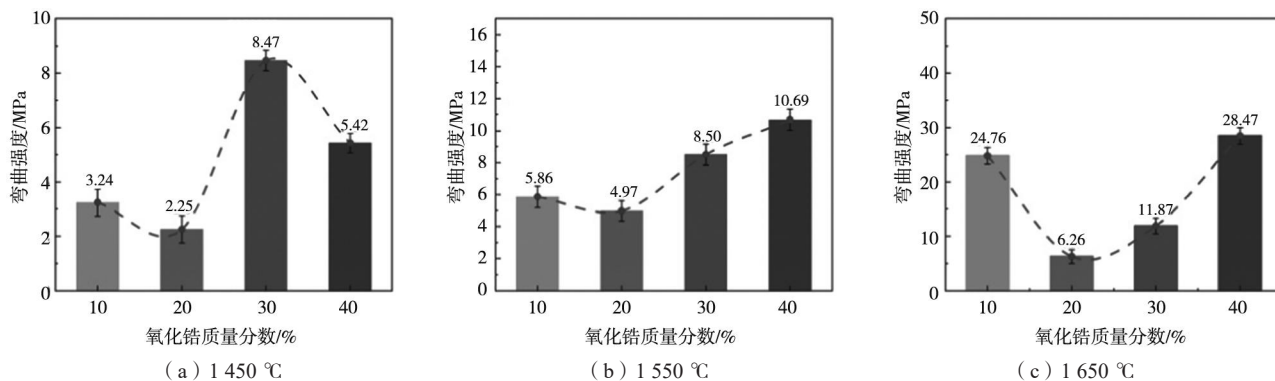


图7 抗弯强度曲线

Fig. 7 Flexural strength curves

随着烧结温度从1 450 °C升至1 650 °C，各组分的抗弯强度总体呈现上升趋势。特别是40wt.%氧化锆组从5.42 MPa逐渐增加到28.47 MPa。因为随着烧结温度的升高，烧结性能得到改善，致密化程度加大，气孔减少，晶界结合增强，从而保证其会有一个较高的抗弯强度。同时，温度对四方相保留存在两方面影响。一方面，温度升高直接增大了体积密度与残余热应力，有利于四方相稳定；另一方面，高温也加速了氧化锆晶粒长大，并可能促进颗粒连通，这会导致上述尺寸效应与机械约束效应被减弱^[37-41]。

氧化锆含量对抗弯强度的影响在于含量增加引起了氧化锆相中微观结构发生转变。在20wt.%含量附近出现的强度最低值，是此临界转变的体现。此含量下氧化锆晶粒尺寸出现极大值，同时，该含量是氧化锆颗粒从孤立分散向局部连通网络演变的起点，严重降低了四方相保留率，使得相变增韧机制在此含量下近乎失效。因此，即便在1 650 °C下，该组抗弯强度也仅为6.26 MPa，在所有组分中增幅最低。

而含量达到30wt.%时，Z方向收缩率出现异常现象，表明氧化锆连通网络形成，连通网络的出现可能某种程度上对宏观收缩起到了一定的抑制作用并减缓裂纹的扩展，但由于增韧相含量有限，其强度就不能得到很大的提升（达到1 650 °C时为11.87 MPa）。

在40wt.%含量和1 650 °C下取得最高强度（28.47 MPa）。这是因为在该条件下，尽管连通网络

很多，但极高的烧结温度贡献最高的致密化程度，以及氧化锆的绝对数量较高，均抵消了高连通的不利影响，综合获得了最高的密度和最有效的增韧效果。此时类似于1 450 °C、30wt.%时的情况，烧结温度与氧化锆含量存在一个良好的匹配点，1 450 °C时最佳匹配点在30wt.%左右。若超过此最佳匹配点，则致密度与氧化锆的绝对数量带来的有利因素不足以弥补连通带来的四方相保留率下降的影响。以此推测，1 650 °C时的最佳匹配点在10wt.%左右和40wt.%以上。

3 结论

本文采用DLP技术制备不同氧化锆含量的ZTA陶瓷，并系统研究了烧结温度与氧化锆含量对其显微结构、物相组成和抗弯强度的影响规律。

(1) 光固化3D打印ZTA陶瓷的抗弯强度并非由单一工艺参数决定，而是由致密化程度、第二相分布状态及四方相绝对含量共同决定。烧结温度是ZTA陶瓷致密化行为的主导因素。烧结温度的升高会使得样品体积密度增加、开气孔率降低，抗弯强度整体性增强。在本研究范围内，工艺参数为40wt.%氧化锆添加量、1 650 °C烧结温度的样品表现出最高体积密度3.68 g/cm³和最高抗弯强度28.47 MPa。

(2) 氧化锆含量是ZTA陶瓷第二相分布和晶粒尺寸的主导因素。氧化锆含量增加会导致第二相分布逐渐由较均匀弥散状向局部团聚和连通状态演化。微观

结构会在20wt.%~30wt.%区间出现明显的结构性转变。此时m-ZrO₂含量会不断增加、四方相保留率会不断下降。这一现象表明第二相分布状态与四方相稳定性之间存在密切关联。

(3) 通过微观结构与热力学动力学分析, 随着氧化锆含量增加, 氧化锆颗粒连通形成局部网络会造成尺寸约束效应与机械约束效应减弱, 这是四方相保留率

降低的主要原因。20wt.%附近出现的抗弯强度低谷和40wt.%氧化锆添加量、1 650 °C烧结温度的最高抗弯强度是本研究中协同调控机制的重要证据。烧结温度与氧化锆含量之间存在明显的匹配关系: 只有当致密化行为、第二相分布状态和四方相绝对数量达到相对平衡时, 样品才能在力学性能方面取得更好的表现。

参考文献:

- [1] HE Q, GUO W, SHI Y, et al. B₄C ceramics toughened by TiB₂-graphite-agglomerated inclusions [J]. *Mater. Sci. Eng. A*, 2025, 922: 147680.
- [2] YU H, HOU Z, GUO X, et al. Finite element analysis on flexural strength of Al₂O₃-ZrO₂ composite ceramics with different proportions [J]. *Mater. Sci. Eng. A*, 2018, 19, 738: 213–218.
- [3] LI H, HUANG Y, COLOMBO P. Effect of impregnation temperature and concentration of alumina sol on the properties of 3D printed silica ceramics [J]. *Mater Today Commun*, 2024, 41: 110616.
- [4] 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]. *Adv. Eng. Mater.*, 2024, 26 (18) : 1438–1656.
- [5] LU Y, VAN STEENOVEN A, DAL PIVA A O, et al. Additive-manufactured ceramics for dental restorations: a systematic review on mechanical perspective [J]. *Frontiers In Dental Medicine*, 2025, 6: 1512887.
- [6] XING Z, ZHOU H, LIU W, et al. Efficient cleaning of ceramic green bodies with complex architectures fabricated by stereolithography-based additive manufacturing via high viscoelastic paste [J]. *Addit Manuf*, 2022, 55: 102809.
- [7] YANG B, NI T, WU J, et al. Circular 3D printing of high-performance photopolymers through dissociative network design [J]. *Science*, 2025, 388 (6743) : 170–175.
- [8] ZHU G, ZHANG J, HUANG J, et al. Recyclable and reprintable biobased photopolymers for digital light processing 3D printing [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 452: 139401.
- [9] LI M, LIU W, NIE J, et al. Influence of yttria-stabilized zirconia content on rheological behavior and mechanical properties of zirconia-toughened alumina fabricated by paste-based stereolithography [J]. *J Mater. Sci.*, 2021, 56 (4) : 2887–2899.
- [10] TREMBECKA-WÓJCIGA K, ORTYL J. Enhancing 3D printed ceramic components: the function of dispersants, adhesion promoters, and surface-active agents in photopolymerization-based additive manufacturing [J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2024, 332: 103251.
- [11] ZAKERI S, VIPPOLA M, LEVÄNEN E. A comprehensive review of the photopolymerization of ceramic resins used in stereolithography [J]. *Additive Manufacturing*, 2020, 35: 101177.
- [12] CHEKKARAMKODI D, JACOB L, C Ms, et al. Review of vat photopolymerization 3D printing of photonic devices [J]. *Addit Manuf.*, 2024, 86: 104189.
- [13] CHENG L, HAO P, YAN W, et al. Design and high-precision heated vat photopolymerization fabrication of bio-inspired gradient porous zirconia toughened alumina ceramics [J]. *J Mater. Sci. Technol.*, 2026, 257: 160–172.
- [14] RAUCH HA, CUI H, KNIGHT K P, et al. Additive manufacturing of yttrium-stabilized tetragonal zirconia: progressive wall collapse, martensitic transformation, and energy dissipation in micro-honeycombs [J]. *Addit. Manuf.*, 2022, 52: 102692.
- [15] LONG C, JIANG L, XIONG S, et al. Effective post-cleaning strategy for vat photopolymerization 3D printed complex-structured polymer-derived ceramics [J]. *Addit. Manuf.*, 2024, 94: 104456.
- [16] LI Y, MA X, SUN X, et al. Compositionally graded structures of zirconia toughened alumina using extrusion-based 3D printing [J]. *Addit. Manuf.*, 2024, 88: 104275.
- [17] LI X, SU H, DONG D, et al. Selection strategy of curing depth for vat photopolymerization 3D printing of Al₂O₃ ceramics [J]. *Addit. Manuf.*, 2024, 88: 104240.
- [18] HAN Z, LIU J, LI T, et al. Dynamic mechanical properties of alumina prepared by vat photopolymerization based on high solid loading slurry [J]. *Addit. Manuf.*, 2025, 97: 104603.
- [19] ZHANG L, LIU H, YAO H, et al. 3D printing of hollow lattice structures of ZrO₂ (3Y) /Al₂O₃ ceramics by vat photopolymerization: process optimization, microstructure evolution and mechanical properties [J]. *J. Manuf. Processes*, 2022, 83: 756–767.
- [20] YU T, ZHU X, YU H, et al. Material extrusion-based additive manufacturing of zirconia toughened alumina: machinability, mechanical properties and biocompatibility [J]. *J. Manuf. Processes*, 2023, 94: 120–132.
- [21] OLHERO S M, TORRES P M C, MESQUITA G 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]. *J. Manuf. Process*, 2022, 77: 838–879.
- [22] HUSSAIN M I, XIA M, GE C, et al. Synergistic strengthening

- mechanism of zirconia-reinforced alumina ceramics through additive manufacturing and sintering [J]. *J. Manuf. Processes*, 2025, 144: 227–242.
- [23] KOMISSARENKO D, ROLAND S, SEEBER B, et al. DLP 3D printing of high strength semi-translucent zirconia ceramics with relatively low-loaded UV-curable formulations [J]. *Ceram Int.*, 2023, 49 (12) : 21008–21016.
- [24] LI X, YAN L, GUO A, et al. Lightweight porous silica-alumina ceramics with ultra-low thermal conductivity [J]. *Ceram Int.*, 2023, 49 (4) : 6479–6486.
- [25] ZHAO X, CHEN J, ZENG Y. Study on performance regulation of electro-mechanical properties 3D printed BaTiO₃/HA porous structure composite ceramic [J]. *Ceram Int.*, 2024, 50 (23, Part A) : 49021–49032.
- [26] WEI J, LI J, SONG X, et al. Effects of solid loading on the rheological behaviors and mechanical properties of injection-molded alumina ceramics [J]. *J. Alloys Compd.*, 2018, 768: 503–509.
- [27] SUN J, WANG Y, ZOU J, et al. Ceramic/metal composites fabricated via 3D printing and ultrasonic-assisted infiltration for high specific strength and energy absorption [J]. *J. Alloys Compd.*, 2024, 1006: 176216.
- [28] GRABOWY M, WOJTECZKO A, KOMAREK S, et al. ATZ composites with enhanced mechanical reliability and lifetime [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2024, 44 (9) : 5319–5325.
- [29] DE C I L, ERBERELI R, LOVO J F P, et al. Digital light processing additive manufacturing of in situ mullite-zirconia composites [J]. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2022, 42 (13) : 6025–6032.
- [30] RANE K, FARID M A, HASSAN W, et al. Effect of printing parameters on mechanical properties of extrusion-based additively manufactured ceramic parts [J]. *Ceram Int.*, 2021, 47 (9) : 12189–12198.
- [31] OEZKAN B, SAMENI F, KARMEL S, et al. A systematic study of vat-polymerization binders with potential use in the ceramic suspension 3D printing [J]. *Addit. Manuf.*, 2021, 47: 102225.
- [32] XU X, YANG J, JONHSON W, et al. Additive manufacturing solidification methodologies for ink formulation [J]. *Additive Manufacturing*, 2022, 56: 102939.
- [33] KOWSARI K, ZHANG B, PANJWANI S, et al. Photopolymer formulation to minimize feature size, surface roughness, and stair-stepping in digital light processing-based three-dimensional printing [J]. *Addit. Manuf.*, 2018, 24: 627–638.
- [34] NAKAI H, INOKOSHI M, NOZAKI K, et al. Additively manufactured zirconia for dental applications [J]. *Materials*, 2021, 14 (13) : 3694.
- [35] HUANG Y, LI H, LI C, et al. Improved performance of 3D printed alumina ceramics by adding polystyrene microspheres [J]. *Ceram Int.*, 2025, 51 (22) : 35662–35673.
- [36] AKIRA Y, TSUBASA T, HIROSHI A, et al. High-temperature diffraction experiments and phase diagram of ZrO₂ and ZrSiO₄ [J]. *Z. Naturforsch.* 2021; 76 (10–12) b: 591–597.
- [37] 李鑫, 贾子祺, 范红娜, 等. 纳米氧化铝增强氧化钇陶瓷芯制备及化学相容性研究 [J]. *中国陶瓷*, 2025, 61 (12) : 18–27.
- [38] 梁启如, 吴玉胜, 刘孝福, 等. 航空发动机涡轮叶片铸造用陶瓷芯研究进展 [J]. *铸造*, 2018, 67 (9) : 790–793.
- [39] 贾天敏, 谷志刚, 穆柏椿, 等. 热压注成型ZrSiO₄-MgO-Al₂O₃三元复合直孔陶瓷过滤器的研究 [J]. *铸造技术*, 1997 (5) : 9–11.
- [40] 郝佳琦, 方虹泽, 薛兴芳, 等. 激光增材制造近β钛合金的微观组织调控与强韧性协同提升机制 [J]. *铸造*, 2025, 74 (11) : 1424–1440.
- [41] HE Z N, LIU Y X, WANG P Z, et al. High pressure die casting of aluminum alloys: a fluidity-centric review [J]. *China Foundry* [Internet], 2026.
- [42] QU B Y, YU R L, CHEN T C, et al. Mitigating anisotropy of vat photopolymerization 3D printing Al₂O₃-based ceramic cores through zircon addition [J]. *China Foundry*, 2025, 22 (5) : 592–602.