

PrAlO₃ 陶瓷的制备及性能研究

顾军毅^{1,2}, 范武刚¹, 张兆泉¹, 姚 琴¹, 展红全²

(1. 中国科学院 上海硅酸盐研究所, 上海 200050; 2. 景德镇陶瓷大学 材料科学与工程学院, 景德镇 333403)

摘 要: 钙钛矿结构的铝酸镨(PrAlO₃)具有较高的稳定性并能提供可被其它镧系稀土离子掺杂的格位, 有望成为一种新型中子吸收材料基体, 目前对 PrAlO₃ 的研究主要集中在单晶材料的制备方法及其光学、磁学等特性。本工作采用固相反应合成法, 以正硅酸乙酯(TEOS)作为液相助烧剂, 制备了高致密度钙钛矿相 PrAlO₃ 陶瓷, 并采用 XRD、SEM、顶杆法和激光闪光法系统表征了 PrAlO₃ 陶瓷的显微结构及热物理性能。结果表明, 通过在 1200 °C 预先合成 PrAlO₃ 粉体并添加质量分数为 0.4%~1.0% 的 TEOS 作为液相助烧剂, 在 1500 °C 左右烧结可获得相对密度大于 99% 的 PrAlO₃ 陶瓷; 而未添加助烧剂获得的产物相对密度仅为 96%。PrAlO₃ 陶瓷在亚临界温度 360 °C 时的热导率为 4.99 W·m⁻¹·K⁻¹, 优于 Dy₂TiO₅ 和 GdAlO₃ 陶瓷, 并且室温到 800 °C 的线性热膨胀系数仅为 10.2×10⁻⁶ K⁻¹。同时, PrAlO₃ 陶瓷的抗弯强度和维氏硬度分别达到 95.55 MPa 和 7.95 GPa, 荧光光谱表现出 Pr³⁺ 的特征发射峰。研究结果显示, 高密度钙钛矿相 PrAlO₃ 陶瓷制备方法简单, 具有较好的热物性和力学性能, 作为一种稀土基中子吸收核用材料具有较好的应用前景。

关 键 词: PrAlO₃; 钙钛矿相; 热物性能; 核用材料

中图分类号: TQ174 文献标志码: A

Preparation and Thermal Property of PrAlO₃ Ceramics

GU Junyi^{1,2}, FAN Wugang¹, ZHANG Zhaoquan¹, YAO Qin¹, ZHAN Hongquan²

(1. Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Jingdezhen Ceramic University, Jingdezhen 333403, China)

Abstract: Perovskite-structured praseodymium aluminum oxide (PrAlO₃) exhibits high stability which has a site that can be doped with other rare earth ions, enabling it a promising new neutron-absorbing material matrix. However, the current research on PrAlO₃ mainly focuses on the preparation methods of single crystal materials and their optical and magnetic property. Here, we firstly prepared a high-density perovskite phase PrAlO₃ ceramics by solid-phase reaction synthesis using tetraethyl orthosilicate (TEOS) as a liquid phase sintering aid, and then studied its microstructure and thermal property by XRD, SEM, push-rod technique, and laser flash method. The results showed that, by pre-synthesizing PrAlO₃ powder at 1200 °C and adding 0.4%–1.0% (in mass) TEOS as a liquid phase sintering aid, PrAlO₃ ceramic with a relative density higher than 99% could be obtained at around 1500 °C, while the relative

收稿日期: 2022-02-13; 收到修改稿日期: 2023-03-29; 网络出版日期: 2023-06-01

基金项目: 国家重大科技专项基金(2017ZX06002004); 国家自然科学基金(52062020)

National Science and Technology Major Project of China (2017ZX06002004); National Natural Science Foundation of China (52062020)

作者简介: 顾军毅(1997–), 男, 硕士研究生. E-mail: 2020028013@stu.jci.edu.cn

GU Junyi (1997–), male, Master candidate. E-mail: 2020028013@stu.jci.edu.cn

通信作者: 张兆泉, 研究员. E-mail: zhangzq@mail.sic.ac.cn; 姚 琴, 高级工程师. E-mail: yaoqin@mail.sic.ac.cn

ZHANG Zhaoquan, professor. E-mail: zhangzq@mail.sic.ac.cn;

YAO Qin, associate professor. E-mail: yaoqin@mail.sic.ac.cn

density of the product without sintering aids was only 96%. The thermal conductivity of PrAlO₃ ceramic at a subcritical temperature of 360 °C was 4.99 W·m⁻¹·K⁻¹, superior to those of Dy₂TiO₅ and GdAlO₃ ceramics, and its linear thermal expansion coefficient from room temperature to 800 °C was only 10.2×10⁻⁶ K⁻¹. Moreover, the bending strength and Vickers hardness of PrAlO₃ ceramics reached 95.55 MPa and 7.95 GPa, respectively, and the fluorescence spectrum exhibited characteristic emission peaks of Pr³⁺. This study shows that high-density perovskite phase PrAlO₃ ceramics can be prepared by a convenient method with good thermophysical property and mechanical property. They exhibit good application prospects as a rare earth-based neutron-absorbing nuclear material.

Key words: PrAlO₃; perovskite phase; thermophysical property; nuclear materials

钙钛矿型氧化物(ABO₃)中的A位是离子半径较大的镧系稀土或碱土金属,与氧离子形成 12 配位;B位是离子半径较小的过渡金属离子,与 6 个氧离子配位形成八面体。钙钛矿结构因其特殊的电子能态密度而具有铁电、巨磁阻、离子电导及催化等物理化学性能,而且A位和B位的离子还可被半径相近的其它阳离子部分取代或掺杂,这一晶体结构的特殊稳定性增加了材料设计和性能调控的可能性和空间^[1]。天然镨只有¹⁴¹Pr的热中子截面为 11.5 barn (1 barn=1×10⁻²⁸ m²),在 15 种镧系元素中仅高于 La 和 Ce。镨的同位素半衰期短且嬗变产物稳定,如¹⁴⁰Pr的半衰期 $t_{1/2}$ 为 3.39 min,¹⁴³Pr的半衰期 $t_{1/2}$ 最长(13.5 d)^[2]。钙钛矿相铝酸镨(PrAlO₃)相对于稀土氧化物具有更为优异的结构和化学稳定性^[3],并可通过在A位引入中子截面较大的同系元素如 Sm、Eu 和 Tm 等形成 Pr_{1-x}Ln_xAlO₃^[4],易实现中子吸收价值和特性的精确调控,有望成为一种新型中子吸收材料基体。

目前,对 PrAlO₃ 的报道主要集中在单晶体的制备及其磁学、光学和低温相变特性等^[5-7]。室温下,PrAlO₃ 与其它稀土铝酸盐(LaAlO₃、NdAlO₃)一样呈钙钛矿结构,属于菱面体 $R\bar{3}c$ 空间群^[8],AlO₆ 八面体、PrO₁₂ 多面体为基本结构单元。从室温降低到 205 K 时,PrAlO₃ 由 $R\bar{3}c$ 空间群转变为正交结构的 Imma,在 150 K 左右转变为单斜结构 C2/m^[9]。Pawlak 等^[10]首次采用单晶提拉法生长出 PrAlO₃ 单晶,但由于少量 Pr⁴⁺对部分可见光有宽吸收,因此晶体表面呈深棕色,在还原气氛中退火处理可将 Pr⁴⁺还原为 Pr³⁺,晶体变为淡绿色。Novoselov 等^[11]采用微下拉法制备掺杂 Ce、Sr 的 PrAlO₃ 单晶,并表征了其吸收光谱和发光性能。Wencka 等^[12]发现 PrAlO₃ 晶体在高温菱面体相和正交相中表现为简单的顺磁体,而在低于 152 K 的低温单斜相中表现出异常的磁性。Shrivastava 等^[13]研究了引入 Bi³⁺对 PrAlO₃ 的影响,结果表明铋的取代量(摩尔分数)小

于 20%时,钙钛矿的菱面体结构得以保留,大于 20%时会出现第二相衍射峰 α -Bi₂O₃。

目前对于 PrAlO₃ 陶瓷制备的研究还较少^[14],与中子吸收材料应用密切相关的热物理及力学性能也尚未见报道。本工作采用固相反应法制备钙钛矿相 PrAlO₃ 陶瓷,系统研究了合成规律以及烧结工艺等对陶瓷块体致密度的影响。通过分析 PrAlO₃ 陶瓷的显微结构、热物性及力学性能,探讨和评价 PrAlO₃ 陶瓷作为中子吸收材料应用的关键性能。

1 实验方法

1.1 实验原料

十水合草酸镨(Pr₂(C₂O₄)₃·10H₂O, >99%, 中国稀有稀土), 纳米氧化铝(α -Al₂O₃, 99.99%, D₅₀=100 nm, 宣城晶瑞), 正硅酸乙酯(TEOS, 化学纯, 阿拉丁试剂), 无水乙醇(分析纯, 凌峰化学试剂), 聚乙烯醇缩丁醛酯(PVB, 阿拉丁试剂)。

1.2 PrAlO₃ 陶瓷制备

草酸镨在 600 °C 马弗炉中热解得到 Pr₆O₁₁ 粉体,按照镨铝摩尔比 1:1 与氧化铝称重混合后,用行星球磨处理。 $\phi 3$ mm 氧化铝球作为球磨介质,球料比 3:1,无水乙醇为分散介质,球磨转速 130 r/min,时间 6 h。球磨后的浆料在 80 °C 干燥后过 177 μ m (80 目)筛网,然后在 1200 °C 碳管炉中氩氢混合气 ($V(\text{H}_2):V(\text{Ar})=10:90$)下合成 PrAlO₃,升温 and 降温速率均为 6 °C/min,保温 2 h。在 PrAlO₃ 粉体中分别添加质量分数为 0、0.2%、0.4%、0.6%、0.8% 和 1.0%的 TEOS 作为烧结助剂,再球磨 3 h 以获得烧结活性较高的粉体。按照 TEOS 的不同加入量,样品依次标记为 T0、T2、T4、T6、T8 和 T10。加入一定量的 PVB 作为黏结剂,干燥后通过 177 μ m (80 目)筛网。粉体在钢模具中压制成型,并在 200 MPa 下冷等静压处理。随后坯体在 700 °C 空气气氛中煅烧 2 h 脱黏,再放入 1200 °C 碳管炉氩氢混合气

中预烧,最后在钨丝炉中 1430~1600 °C 真空下烧结致密化。

1.3 样品的表征与性能测试

采用 X 射线衍射仪(XRD, D8, BRUKER, Germany)分析 PrAlO_3 的物相组成,同时采用两种 X 射线波长 $\text{Cu K}\alpha_1$ 和 $\text{Cu K}\alpha_2$, 衍射角 2θ 的范围为 $10^\circ\sim 80^\circ$, 扫描速度为 $5^\circ/\text{min}$, 步长 0.02° , 最小杂质含量判断极限值为 0.1%。采用阿基米德排水法测量陶瓷的密度,并计算其相对密度(PrAlO_3 的理论密度为 6.727 g/cm^3)。用于形貌分析的样品先进行表面抛光处理,再在低于烧结温度 100°C 下空气气氛中热蚀 1 h。采用场发射扫描电子显微镜(FESEM, SU8220, HITACHI, 日本)观察陶瓷表面和断面,使用 ImageJ 软件统计不同烧结温度下平均晶粒尺寸,每个样品至少采集 50 个晶粒以上。采用高温比热测试仪(MHTC96, SETARAM, 法国)和激光热导率仪(TD-79A, NETZSCH, 德国)测试比热与热扩散系数并计算热导率。采用热膨胀分析仪(TMA 402F3, NETZSCH, 德国)测试热膨胀系数。采用荧光光谱仪(FLS920, Edinburgh, 英国)记录荧光发射光谱。采用三点弯曲法,在万能力学试验机(5566, Instron Co., 美国)上测定样品的抗弯强度,样品尺寸为 $3\text{ mm}\times 4\text{ mm}\times 36\text{ mm}$, 测量 6 个样品并取其平均值。采用维氏硬度计(TUKON-2100B, Instron Co., USA)测量陶瓷硬度,压头载荷为 1 kg。根据压痕法,材料断裂韧性 K_{IC} 由公式(1)计算可得:

$$K_{\text{IC}} = P \left[\pi \left(\frac{a_1 + a_2}{4} \right)^{\frac{3}{2}} (\tan \beta)^{-1} \right] \quad (1)$$

其中: a_1 、 a_2 为压痕的对角线长度(单位为 μm); P 为载荷; $\beta=68^\circ$ 。

2 结果与讨论

2.1 物相分析

Pr_6O_{11} 由于在升温过程中会发生相变及氧的脱离^[15], 烧结时易产生开裂, 因此需先合成 PrAlO_3 粉体。图 1 为 T0 粉体以及 800~1300 °C 预烧后样品的 XRD 谱图, 从图中可以看出初始时立方相 Pr_6O_{11} 的衍射峰强度较高, 800 °C 预烧后 Pr_6O_{11} 转变为 Pr_2O_3 及中间产物 Pr_7O_{11} (PDF 04-008-0472), 而氧化铝的峰位未变。800 °C Pr_6O_{11} 分解为 Pr_2O_3 和 O_2 的反应可自发进行 ($\Delta G=-3.7\text{ kJ/mol}$), 但仍存在中间相, 这可能与 Pr_6O_{11} 的颗粒尺寸有关。当预烧温度升到 1000 °C

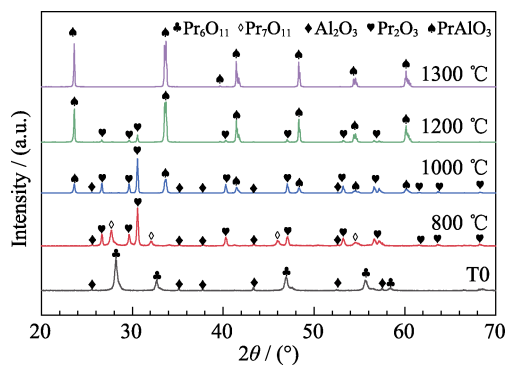


图 1 T0 粉体以及在氩氢混合气中不同温度煅烧后粉体的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of T0 powder and powders calcined at different temperatures in Ar/H₂ atmosphere

时, Pr_6O_{11} 全部转变为 Pr_2O_3 , 并且开始出现钙钛矿相 PrAlO_3 (PDF 97-009-0558)。当预烧温度达到 1200 °C 时, Al_2O_3 的峰已消失而 Pr_2O_3 的衍射峰明显弱化, 这表明 Pr_2O_3 与 Al_2O_3 之间的反应基本完成。继续升温至 1300 °C 后, 仅存在 PrAlO_3 的衍射峰, 表明两种氧化物之间的化合反应完成。

陶瓷热学、力学性能的主要影响因素是气孔率、晶粒形状和尺寸, 而烧结助剂可以提高晶界的扩散系数, 有利于去除孔隙、防止晶粒异常生长、提高致密度、降低烧结温度等^[16]。氧化硅作为稀土铝酸盐中最常见的液相烧结助剂, 许多研究已考察了 TEOS 作为二氧化硅前驱体在 $\text{Tb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 和 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 陶瓷制备中的影响和机制^[17-19]。 PrAlO_3 作为稀土铝酸盐, 组成与前两者较为相似, 本研究尝试利用 TEOS 作为助烧剂降低 PrAlO_3 陶瓷的致密化温度。为研究添加不同 TEOS 添加量(1.0% 的 TEOS 换算成 0.29% 的 SiO_2) 对钙钛矿晶体结构的影响, 对 1600 °C 下烧结的陶瓷样品进行了 XRD 分析, 结果见图 2。图中各衍射峰位置与钙钛矿相 PrAlO_3 (PDF 97-009-0558) 一致, 不同添加量均未产生杂相, 但随

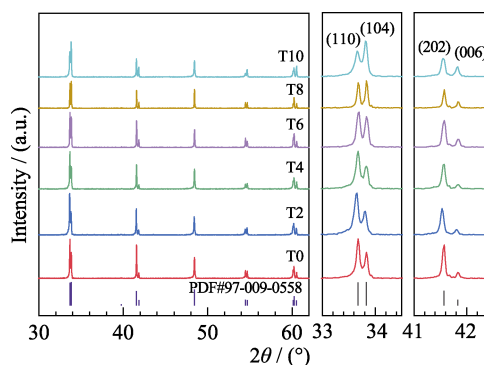


图 2 不同 TEOS 浓度的 PrAlO_3 陶瓷 XRD 谱图

Fig. 2 XRD patterns of PrAlO_3 ceramics with different TEOS concentrations

着 SiO_2 添加量的增加, (104)和(006)晶面的 XRD 衍射峰强度增加, 而(110)和(202)晶面的衍射峰强度下降, 表明掺杂 SiO_2 还可促进 PrAlO_3 在(104)和(006)的晶面优先生长。另外, 与氧化铝和氧化钪首先生成单斜相 $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ 后再生成钙钛矿相 YAlO_3 的反应路径不同^[20], 氧化锆和氧化铝可以直接反应生成钙钛矿相 PrAlO_3 。

2.2 致密化行为

图 3 给出了添加不同量烧结助剂样品的相对密度随温度的变化曲线。烧结温度从 $1400\text{ }^\circ\text{C}$ 升高到 $1430\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 各样品的相对密度增加速率最快, 且 T2、T4 和 T6 均比 T0 的相对密度增大。T0 样品在 $1500\text{ }^\circ\text{C}$ 烧结时相对密度(Relative Density, R.D.)达到 96%, 升温至 $1600\text{ }^\circ\text{C}$ 后相对密度未提高, 具有固相烧结后期的特征。T2 样品由于液相量较少, 在 $1600\text{ }^\circ\text{C}$ 烧结时才能得到相对密度 98.7%的 PrAlO_3 陶瓷。T4 样品的相对密度由 $1400\text{ }^\circ\text{C}$ 烧结的 84.6%快速提高到 $1460\text{ }^\circ\text{C}$ 烧结的 98.3%, 而且当 TEOS 添加量 $\geq 0.4\%$ 时, $1500\text{ }^\circ\text{C}$ 烧结时达到 99.2%相对密度。这表明加入 0.2%~0.6%TEOS 时显著促进了 PrAlO_3 陶瓷的烧结, 降低致密化温度。值得注意的是 T6 可在 $1430\text{ }^\circ\text{C}$ 烧结获得了 99.2%的相对密度。T8 和 T10 的相对密度变化曲线表明过多的液相对颗粒重排和溶解-沉淀过程的贡献有限, $1600\text{ }^\circ\text{C}$ 以下反而降低了致密化速率。为减少 TEOS 助剂产生第二相残留对抗水腐蚀性能和中子吸收性能等影响^[21], 以下研究 TEOS 添加量均选用 0.4%。

TEOS 助剂剂广泛用作 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG)透明陶瓷的助烧剂。它分解形成的 SiO_2 与稀土铝酸盐在 $1400\text{ }^\circ\text{C}$ 左右形成硅酸盐液相^[22]。从图 3 的相对密度变化曲线也可以推断 TEOS 使 PrAlO_3 从固相烧结转变为液相烧结。TEOS 对铝酸盐陶瓷的致密化过程及显微结构的影响是综合的^[23-24]。一方面高温液

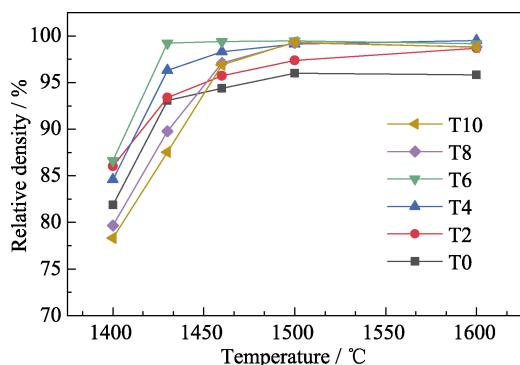


图 3 不同浓度 TEOS 样品的相对密度随烧结温度变化曲线
Fig. 3 Change of relative density with sintering temperature of samples with different concentrations of TEOS

相成分降低了晶界能, 显著加快迁移和传质速率^[25]。液相还能润湿固体颗粒, 从而有利于气孔沿晶界排出, 同时促进晶粒重排和生长^[26]。另一方面, 由于离子半径更小的 Si^{4+} 取代 B 位的 Al^{3+} , 促使形成 Pr^{3+} 空位, 这也会在烧结中后期促进晶格扩散, 加快致密化。另外, 预先合成组成均一的 PrAlO_3 粉体, 也有利于液相烧结^[27]。

2.3 显微结构

图 4 为 Pr_6O_{11} 与 Al_2O_3 在 $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 下 Ar/H_2 气氛中合成的 PrAlO_3 粉体形貌和各元素的分布, 可以看到预烧粉体相互靠近, 不同粉体之间的接触点通过扩散以及坯体收缩形成烧结颈连接在一起, 此时若直接烧结会由于颗粒不均而导致陶瓷开裂, 因此需要再次球磨碾碎。此外预烧后各元素分布比较均匀, Pr 或者 Al 元素未出现明显的偏析团聚现象, 表明 Pr_6O_{11} 与 Al_2O_3 已经基本反应合成为 PrAlO_3 , 这与 XRD 分析结果相符合。

图 5 为 $1430\sim 1600\text{ }^\circ\text{C}$ 烧结的 T4 样品抛光面与断面的扫描电镜照片。当烧结温度从 $1430\text{ }^\circ\text{C}$ 上升到 $1600\text{ }^\circ\text{C}$ 时, PrAlO_3 陶瓷的显微结构发生了显著变化。 $1430\text{ }^\circ\text{C}$ 烧结, 陶瓷颗粒间晶面已广泛形成, 相对密度达到 96.3%, 但仍存在连通的气孔网络, 晶粒粒径约为 $1.98\text{ }\mu\text{m}$ (图 5(a, a'))。当烧结温度升高到 $1460\text{ }^\circ\text{C}$ 时(图 5(b, b')), PrAlO_3 晶粒发育得更加完善, 气孔较多但已转变为孤立的闭气孔, 粒径增大到 $2.40\text{ }\mu\text{m}$ 。当烧结温度达到 $1500\text{ }^\circ\text{C}$ 以上时(图 5(c, d)), 显微结构表明致密化已基本完成, 与图 3 的数据一致。随着烧结温度进一步升高, 晶粒明显粗化, 晶界厚度增加, 仅存在极少量的气孔(图 5(d, d'))。这说明 $1500\text{ }^\circ\text{C}$ 烧结可获得晶粒尺寸较小的高致密度陶瓷。

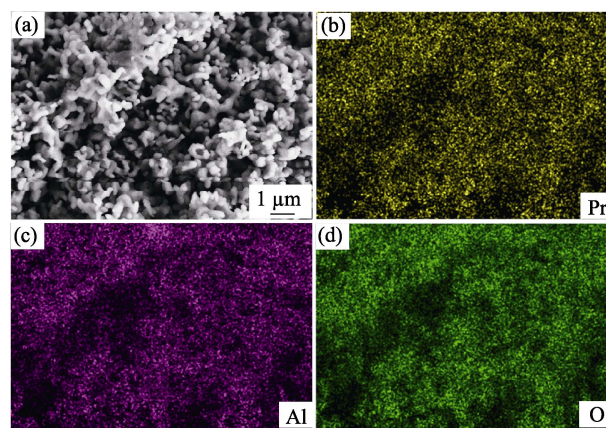


图 4 $1200\text{ }^\circ\text{C}$, Ar/H_2 气氛下烧结的 PrAlO_3 的 SEM-EDS 照片和各元素分布图

Fig. 4 SEM-EDS image and elemental distributions of PrAlO_3 sintered at $1200\text{ }^\circ\text{C}$ in Ar/H_2 atmosphere

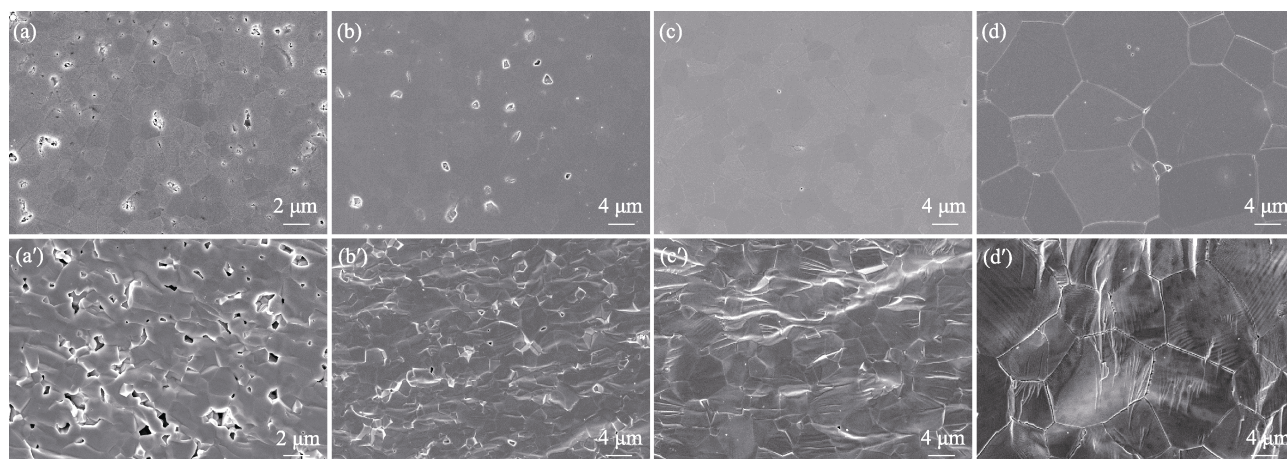


图 5 不同温度烧结的 T4 样品的(a~d)表面和(a'~d')断面的 SEM 照片

Fig. 5 SEM images of (a-d) areal surface and (a'-d') fractural surface of T4 samples sintered at different temperatures (a, a') 1430 °C; (b, b') 1460 °C; (c, c') 1500 °C; (d, d') 1600 °C

根据断面的电镜照片, PrAlO_3 陶瓷的断裂模式为穿晶断裂, 表明 PrAlO_3 的晶界强度较高。

图 6 为 T4 样品的平均晶粒尺寸随烧结温度变化曲线。随着烧结温度升高, 小颗粒会溶解并在大颗粒上重新沉积, 并且晶粒持续长大。1430 °C 烧结样品的晶粒尺寸为 $(1.47 \pm 0.56) \mu\text{m}$, 1460 °C 烧结样品的晶粒尺寸为 $(2.40 \pm 0.97) \mu\text{m}$, 当烧结温度达到 1500 °C 时, 晶粒尺寸增大到 $(5.51 \pm 1.84) \mu\text{m}$, 而当烧结温度升高到 1600 °C 时, 晶粒长大至 $(15.40 \pm 5.02) \mu\text{m}$ 。由此可以看出, 烧结温度越高, 晶粒尺寸越大, 同时晶粒尺寸分布范围越大, 当烧结温度达到 1600 °C 时, 最大的晶粒与最小的晶粒相差了 10 μm , 这会对陶瓷各种性能的均一性产生很大影响, 结合之前的数据, 将样品 T4 的烧结温度控制在 1500 °C 用于后续性能表征。

2.4 力学性能

1500 和 1600 °C 烧结的样品 T4 的抗弯强度、断裂韧性及维氏硬度见表 1。从图 3 和图 4 可知, 1500 °C

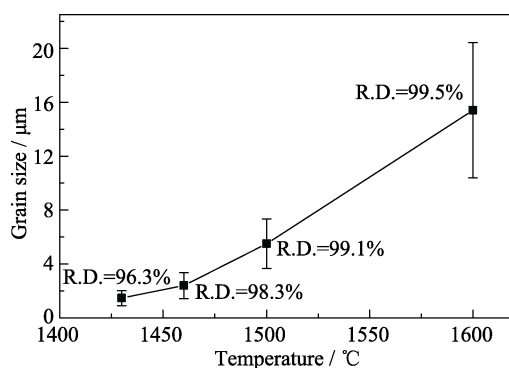


图 6 样品 T4 的平均晶粒尺寸与烧结温度的关系

Fig. 6 Relationship between average grain size and sintering temperature for T4 samples

烧结已经基本完成致密化, 残留气孔对力学性能的影响减小。1600 °C 烧结样品的抗弯强度和断裂韧性略有提高可能是因为晶粒发育更加完全, 同时部分晶界被晶粒吸收所致。 PrAlO_3 陶瓷由于晶界强度高, 1600 °C 烧结时维氏硬度会随着晶界减少, 晶粒变大而略微下降。

2.5 热学性能

图 7 是 1500 和 1600 °C 烧结的 PrAlO_3 陶瓷的热物理性能。从图 7(a)可见 PrAlO_3 的热膨胀系数均随温度升高而变大。烧结温度为 1500 °C 时热膨胀系数较小, 360 °C 和 800 °C 的热膨胀系数分别为 $9.3 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ 和 $10.2 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ 。当烧结温度升高后, 热膨胀系数也增大, 随着测试温度升高, 差别减小。 PrAlO_3 陶瓷的热扩散系数随测试温度升高而降低, 不同温度烧结的样品之间变化较小(图 7(b))。比热容随着烧结温度升高而降低, 1500 °C 烧结的 PrAlO_3 在 360 °C 的比热为 $0.56 \text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{°C}^{-1}$ (图 7(c))。由图 7(d)可知, 1500 °C 烧结的 PrAlO_3 陶瓷热导率较 1600 °C 烧结的高, 在 360 °C 的热导率为 $4.99 \text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 这可能与晶界相变厚导致声子散射增加有关^[28]。中子吸收材料的热导率越高, 材料的内部和边缘之间的温差越小, 因此 1500 °C 的烧结温度更为有利。

表 2 给出了 360 °C 下 PrAlO_3 与一些常用的核反应堆控制棒中子吸收材料的热物理性能。 PrAlO_3 与稀土铝酸盐和稀土钛酸盐的密度相近, 热膨胀系数略高于后两者, 而热导率略优于后两者。 PrAlO_3 的力学和热物理性能可满足反应堆控制棒应用要求^[29]。金属基 Ag-In-Cd 虽然具有最高的热导率, 但熔点仅约 800 °C 且化学稳定性也较差, 而碳化硼的热导率会随着中子辐照剂量增加而下降^[30]。

表 1 PrAlO₃ 陶瓷烧结的力学性能

Table 1 Mechanical property of PrAlO ₃ prepared at different sintering temperatures				
Sintering temperature/°C	Bending strength/MPa	Fracture toughness/(MPa·m ^{1/2})	Vickers hardness/GPa	Average grain size/μm
1500	88.47±4.14	0.81±0.02	7.95±0.43	5.51±1.84
1600	95.55±4.62	0.92±0.06	7.75±0.28	15.40±5.02

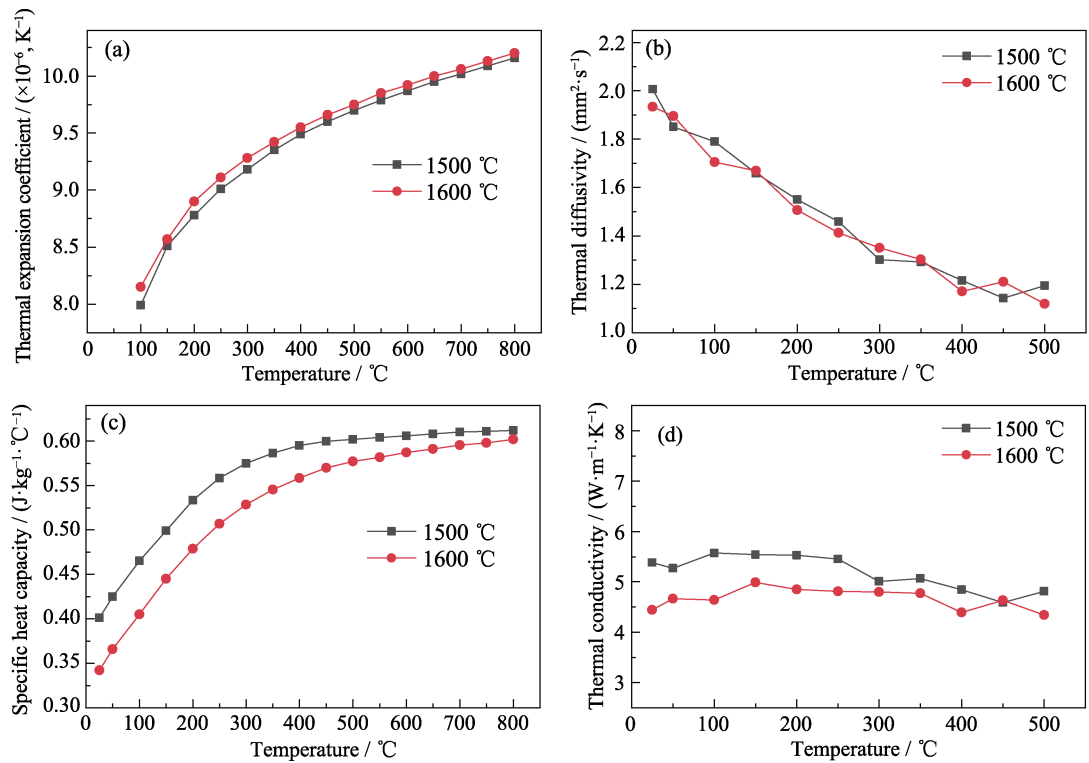


图 7 不同温度烧结样品 T4 的热物理性能

Fig. 7 Thermophysical property of sample T4 sintered at different temperatures

(a) Thermal expansion coefficient; (b) Thermal diffusivity; (c) Specific heat capacity; (d) Thermal conductivity

表 2 不同控制棒 360 °C 下热膨胀系数和热导率参数

Table 2 Thermal expansion coefficient and thermal conductivity parameters of different control rods at 360 °C

Material	Density/ (g·cm ⁻³)	Thermal expansion coefficient/ (×10 ⁻⁶ , K ⁻¹)	Thermal conductivity/ (W·m ⁻¹ ·K ⁻¹)
PrAlO ₃	6.69	9.3	5.0
GdAlO ₃ ^[31]	6.64	4.8±0.2	3.5±0.1
Tb ₂ TiO ₅ ^[32]	6.89	6.8±0.2	1.3±0.1
B ₄ C ^[33]	2.25	3.7±0.1	9.8±0.1
Ag-In-Cd ^[34,35]	10.18	22.5 (25~500 °C)	92.0±1.0

2.6 发光特性

PrAlO₃ 单晶可以应用在可调谐激光器中^[10], 但 PrAlO₃ 陶瓷块体的荧光发射特性尚未见报道。图 8 给出了 PrAlO₃ 陶瓷荧光发射光谱及样品照片。1500 °C 烧结样品 T4 在 225 nm 波长激发下的发射光谱 Pr³⁺ 在 273 和 404 nm 处的荧光峰对应的辐射跃迁分别是 ¹S₀→¹G₄ 和 ¹S₀→¹I₆, 而 550 nm 处是第二步跃

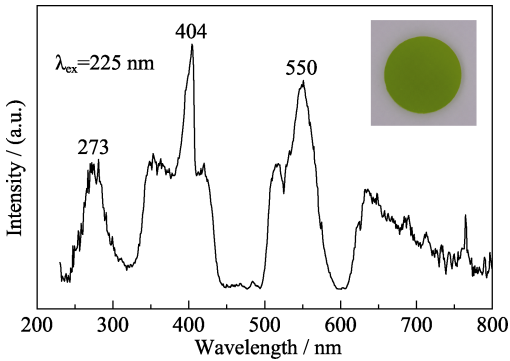


图 8 1500 °C 烧结 T4 的荧光发射光谱

Fig. 8 Fluorescence emission spectrum of T4 sintered at 1500 °C
Inset: photograph of PrAlO₃ ceramic sample

迁 ³P₁→³H₅^[36]. 其中最强的发射是位于 404 nm 处的 ¹S₀→¹I₆ 辐射跃迁^[37], PrAlO₃ 陶瓷呈淡绿色。

3 结论

以草酸锆和氧化铝为原料, 在 1200 °C 首先合

成钙钛矿 PrAlO_3 粉体。通过预烧和真空烧结, 成功制备单一钙钛矿相的 PrAlO_3 陶瓷。研究了液相烧结剂 TEOS 的添加量对显微和晶体结构以及致密度的影响, 在 1430~1600 °C 温度范围内考察最佳的烧结工艺。添加 0.4%~1.0% TEOS 并在 1500 °C 烧结可获得相对密度大于 99% 的陶瓷, 但添加过多的 TEOS 对致密化贡献不大, 而且可能会影响材料的抗水腐蚀和抗辐照性能。 PrAlO_3 陶瓷的热导率在室温~500 °C 范围在 5 W/(m·K) 附近小幅波动, 平均线膨胀系数在室温至 800 °C 范围为 $10.2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 。基于热物性及力学性能分析, 并与其它中子吸收材料比较, PrAlO_3 陶瓷是一种应用前景较好的稀土基中子吸收材料。

参考文献:

- [1] HWANG J, RAO R R, GIORDANO L, *et al.* Perovskites in catalysis and electrocatalysis. *Science*, 2017, **358**(6364): 751.
- [2] BOZTOSUN I, ĐAPO H, KARAKOÇ M. Measuring decay of praseodymium isotopes activated by a clinical LINAC. *Modern Physics Letters A*, 2016, **31**(36): 1650212.
- [3] WADUGE W L I, CHEN Y, ZUO P, *et al.* Solid-phase epitaxy of perovskite high dielectric PrAlO_3 films grown by atomic layer deposition for use in two-dimensional electronics and memory devices. *ACS Applied Nano Materials*, 2019, **2**(11): 7449.
- [4] EMERY A A, WOLVERTON C. High-throughput DFT calculations of formation energy, stability and oxygen vacancy formation energy of ABO_3 perovskites. *Scientific Data*, 2017, **4**: 170153.
- [5] COHEN E, RISBERG L A, NORDLAND W A, *et al.* Structural phase transitions in PrAlO_3 . *Physical Review*, 1969, **186**(2): 476.
- [6] HARLEY R T, HAYES W, PERRY A M, *et al.* The phase transitions of PrAlO_3 . *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 1973, **6**(14): 2382.
- [7] HARLEY R T. Mechanism of 118.5 K phase transition in PrAlO_3 . *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 1977, **10**(8): L205.
- [8] HOWARD C J, KENNEDY B J, CHAKOUMAKOS B C. Neutron powder diffraction study of rhombohedral rare-earth aluminates and the rhombohedral to cubic phase transition. *Journal of Physics-Condensed Matter*, 2000, **12**(4): 349.
- [9] MOUSSA S M, KENNEDY B J, HUNTER B A, *et al.* Low temperature structural studies on PrAlO_3 . *Journal of Physics-Condensed Matter*, 2001, **13**(9): L203.
- [10] PAWLAK D A, LUKASIEWICZ T, CARPENTER M, *et al.* Czochralski crystal growth, microstructure and spectroscopic properties of PrAlO_3 perovskite. *Journal of Crystal Growth*, 2005, **282**(1/2): 260.
- [11] NOVOSELOV A, YOSHIKAWA A, SOLOVIEVA N, *et al.* Crystal growth, optical and luminescence properties of (Ce,Sr)-doped PrAlO_3 single crystals. *Crystal Research and Technology*, 2007, **42**(12): 1320.
- [12] WENCKA M, VRTNIK S, JAGODIC M, *et al.* Observation of anomalous magnetism in the low-temperature monoclinic phase of single-crystalline PrAlO_3 perovskite. *Physical Review B*, 2009, **80**(22): 224410.
- [13] SHRIVASTAVA V, NAGARAJAN R. Consequences of Bi^{3+} introduction for Pr^{3+} in PrAlO_3 . *Journal of Materials Science*, 2020, **55**(32): 15415.
- [14] KIM C H, CHO S Y, KIM I T, *et al.* Twin structures in lanthanum, praseodymium, and neodymium aluminate ceramics. *Materials Research Bulletin*, 2001, **36**(9): 1561.
- [15] GAZULLA M F, VENTURA M J, ANDREU C, *et al.* Praseodymium oxides. complete characterization by determining oxygen content. *Microchemical Journal*, 2019, **148**: 291.
- [16] FU S, YANG Z C, LI H H, *et al.* Effects of Gd_2O_3 and MgSiN_2 sintering additives on the thermal conductivity and mechanical properties of Si_3N_4 ceramics. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2023, **20**(3): 1855.
- [17] CHEN C, YI X Z, ZHANG S, *et al.* Vacuum sintering of $\text{Tb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ transparent ceramics with combined TEOS+MgO sintering aids. *Ceramics International*, 2015, **41**(10): 12823.
- [18] JIA W T, WEI Q L, ZHANG H B, *et al.* Comparative analyses of the influence of tetraethoxysilane additives on the sintering kinetics of Nd:YAG transparent ceramics. *Journal of Materials Science-Materials in Electronics*, 2021, **32**(14): 19218.
- [19] TONG H Z, WANG N L, ZOU Y Q, *et al.* Densification and mechanical properties of YAG ceramics fabricated by air pressure-less sintering. *Journal of Electronic Materials*, 2019, **48**(1): 374.
- [20] KINSMAN K M, MCKITTRICK J. Phase development and luminescence in chromium-doped yttrium aluminum garnet (YAG:Cr) phosphors. *Journal of the American Ceramic Society*, 1994, **77**(11): 2866.
- [21] KLEMM H. Silicon nitride for high-temperature applications. *Journal of the American Ceramic Society*, 2010, **93**(6): 1501.
- [22] ZHANG Y N. Co-precipitation Synthesis of Yb:YAG Nano-powders and Fabrication of Yb:YAG Transparent Ceramics. Shenyang: Master's Thesis of Northeastern University, 2015.
- [23] STEVENSON A J, LI X, MARTINEZ M A, *et al.* Effect of SiO_2 on densification and microstructure development in Nd:YAG transparent ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 2011, **94**(5): 1380.
- [24] KOLITSCH U, SEIFERT H J, LUDWIG T, *et al.* Phase equilibria and crystal chemistry in the Y_2O_3 - Al_2O_3 - SiO_2 system. *Journal of Materials Research*, 1999, **14**(2): 447.
- [25] LU G Z, SUN X D. Phase transformation, sintering and microstructures of transparent YAG ceramics doping TEOS. *Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2010, **20**(6): 1220.
- [26] XU G. Sintering Additives in Transparent Nd:YAG Ceramics in the Role and Performance Characterization. Xi'an: Master's Thesis of Xidian University, 2014.
- [27] KUZJUKÉVIČS A, ISHIZAKI K. Sintering of silicon nitride with YAlO_3 additive. *Journal of the American Ceramic Society*, 1993, **76**(9): 2373.
- [28] YANG Q Y, QIU P F, SHI X, *et al.* Application of entropy engineering in thermoelectrics. *Journal of Inorganic Materials*, 2021, **36**(4): 347.
- [29] GUO X, FENG Y R, ZHAO J X, *et al.* Neutron adsorption performance of Dy_2TiO_5 materials obtained from powders synthesized by the molten salt method. *Ceramics International*, 2017, **43**(2): 1975.
- [30] AGENCY I. Absorber materials, control rods and designs of shutdown systems for advanced liquid metal fast reactors. Proceeding of a Technical Committee Meeting, 1996: 169.
- [31] KIM H S, JOUNG C Y, LEE B H, *et al.* Characteristics of $\text{Gd}_2\text{M}_2\text{O}_7$ ($\text{M}=\text{Ti, Zr or Al}$) as a burnable absorber. *Journal of Nuclear Materials*, 2008, **372**(2/3): 340.
- [32] HUANG J H, RAN G, LIU T J, *et al.* Microstructure and physical properties of Tb_2TiO_5 neutron absorber synthesized by ball milling and sintering. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2016, **25**(10): 4266.
- [33] SU X P, DU A B, HAN X H, *et al.* Study on thermophysical properties of B_4C pellets used as control material in fast reactor. *Shandong Ceramics*, 2015, **38**(4): 3.
- [34] RUDY J M K. Comprehensive Nuclear Materials. Amsterdam: Elsevier, 2020, 7: 533.
- [35] XIAO H X, LONG C S. Effect of Sn Addition to Ag-In-Cd Alloy on the Microstructure and Thermo-physical Properties. 2013 Annual Conference of Chinese Nuclear Society, Harbin, 2013: 302-305.
- [36] GU J Y, FAN W G, ZHANG Z Q, *et al.* Structure and optical property of Pr_2O_3 powder prepared by reduction. *Journal of Inorganic Materials*, 2023, **38**(7): 771.
- [37] ZHANG Q Y, HUANG X Y. Recent progress in quantum cutting phosphors. *Progress in Materials Science*, 2010, **55**(5): 353.