

## Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiC 纳米陶瓷复合材料的强化机理 \*

孙旭东 李继光 张民 李晓东 肖永亮

(东北大学材料与冶金学院, 沈阳 110006)

梁勇

(中国科学院金属研究所, 沈阳 110015)

**摘 要** 采用一次粒径分别为 10 nm 和 15 nm 的  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 SiC 超细粉体, 制备了 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiC 纳米陶瓷复合材料, 并研究了其强化机理. 提出了内晶颗粒残余应力强化模型, 该模型很好地解释了 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiC 纳米复合材料的强度和断裂方式随 SiC 颗粒含量的变化规律.

**关键词** 纳米复合材料, 氧化铝, 碳化硅, 强化机理

**中图法分类号** TB333, TB330.1

**文献标识码** A

**文章编号** 0412-1961(1999)08-0879-04

## MECHANISM OF STRENGTHENING OF Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiC NANOCOMPOSITES

SUN Xudong, LI Jiguang, ZHANG Min, LI Xiaodong, XIAO Yongliang

School of Materials and Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110006

LIANG Yong

Institute of Metal Research, The Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110015

Correspondent: SUN Xudong, Tel: (024)23914984(H), E-mail: xdsun@mail.neu.edu.cn

Manuscript received 1998-12-14, in revised form 1999-05-12

**ABSTRACT** Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiC ceramic nanocomposites were fabricated using ultrafine Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (10 nm in diameter) and SiC (15 nm in diameter) powders as the starting materials. Strengthening mechanism of the composites was studied. A model of intra-granular particle residual stress strengthening was proposed. The model gives a good explanation of the variation of strength and fracture mode with the content of SiC particles.

**KEY WORDS** nanocomposite, alumina, silicon carbide, strengthening mechanism

纳米陶瓷复合材料具有远远高于基体材料的室温和高温强度<sup>[1]</sup>. 以 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为例, 引入体积分数为 5%、平均粒径为 0.3  $\mu$ m 的 SiC 颗粒后, 强度可提高到 1—1.5 GPa. Niihara 等人<sup>[1-4]</sup> 将强化机制归因为亚晶界导致的显微结构细化. 而 Zhao 等人通过对比实验认为力学性能的提高是由机械加工造成的表面压应力引起的<sup>[5,6]</sup>. 到目前为止, 关于纳米陶瓷复合材料的强化机理尚无定论, 且现存机理难以对一些实验现象进行合理解释.

本文采用  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米粉和 SiC 纳米粉为原料制备 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiC 复合材料, 并提出了纳米陶瓷复合材料的强化

机理.

### 1 实验方法

实验原料采用沉淀法制备的一次粒径约为 10 nm 的  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉体和激光气相法合成的一次粒径为 15 nm 的 SiC 粉体. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiC 复合材料采用热压烧结方法制备, 烧结温度为 1600  $^{\circ}$ C, 保温时间为 30 min, 压力为 30 MPa. 热压烧结后, 材料的相对密度均大于 99%. 采用三点弯曲法测定强度, 每种成分的强度数据为 10 个样品的平均值.

### 2 实验结果与讨论

#### 2.1 断口形貌与强度

由断口形貌 (见图 1) 可以看到, 随 SiC 含量的增加, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的晶粒明显减小. 图 2 定量表明了晶粒尺寸随 SiC 含量变化的关系. SiC 含量不超过 4% (体积分数, 下同) 时, 复合材料的断裂方式为典型的沿晶断裂; SiC 含量超过 4% 后, 断裂方式发生了明显变化; SiC 含量为 5% 时, 断

\* 国家自然科学基金 59502007 和辽宁省自然科学基金 9521035 资助项目

收到初稿日期: 1998-12-14, 收到修改稿日期: 1999-05-12

作者简介: 孙旭东, 男, 1961 年生, 教授, 博士

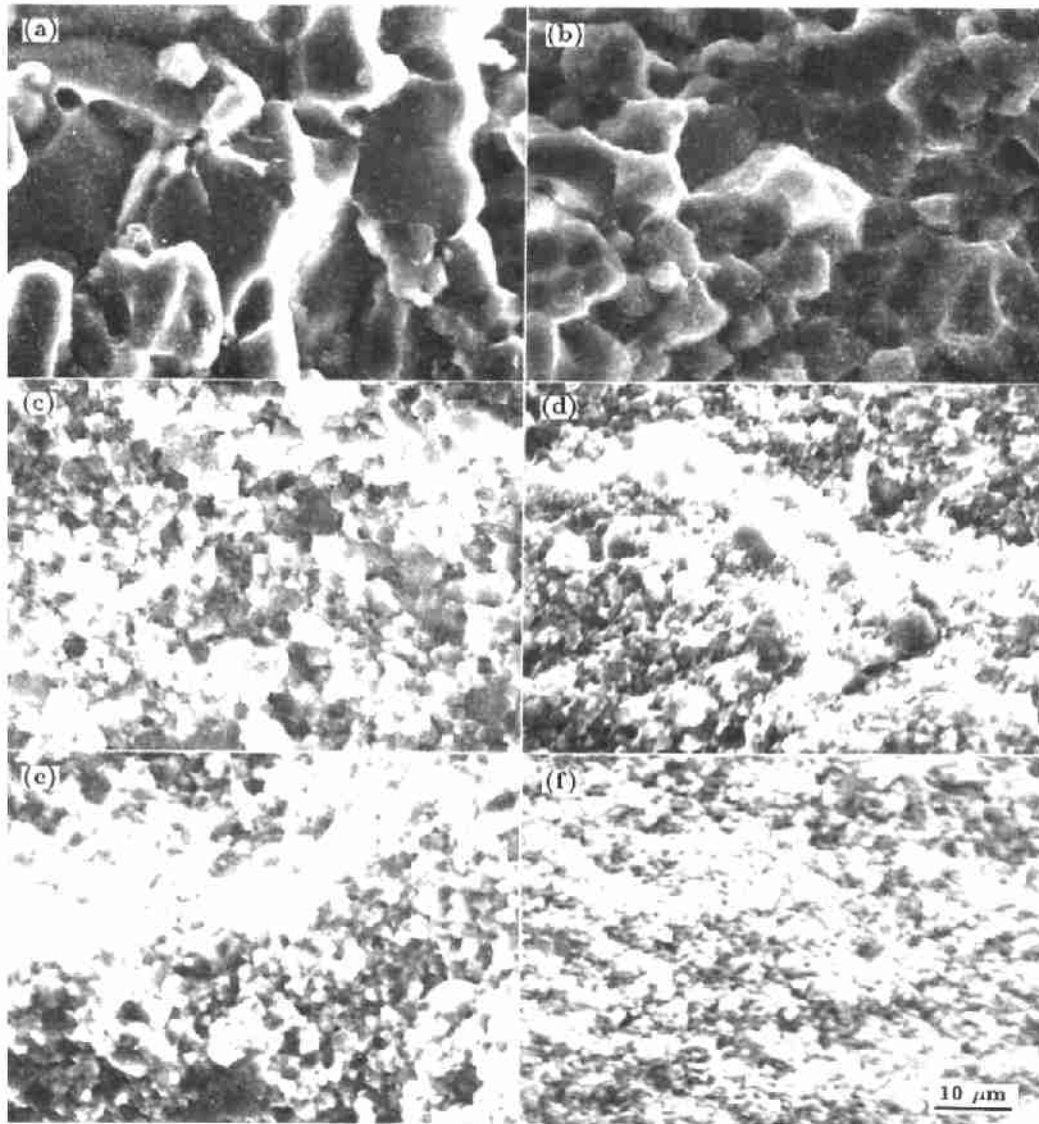


图1  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$  纳米陶瓷复合材料的断口形貌 (SEM)

Fig.1 Fracture surface morphologies (SEM) of the  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$  nano-composites with 2% SiC (a), 3% SiC (b), 4% SiC (c), 5% SiC (d), 6% SiC (e) and 7% SiC (f)(volume fraction)

裂为沿晶 / 穿晶混合, 当 SiC 含量为 6% 时则为完全的穿晶断裂.

单相  $\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷的平均三点弯曲强度为 344.5 MPa. 由  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$  复合材料的三点弯曲强度与 SiC 含量的关系 (见图 3) 可知, SiC 含量为 5% 时三点弯曲强度达到最大值 (640.9 MPa), 约为热压单相  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的两倍, 这一现象与 Niihara 的结果是一致的.

## 2.2 强化机理

目前, 纳米陶瓷复合材料的强化机理尚无定论. 在  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$  等体系中, 均观察到了区别于微米级复合材料的所谓“内晶型 (intra-type)”第二相粒子的存在<sup>[1-4]</sup>. “内晶型”第二相粒子在纳米陶瓷

复合材料中的存在已为大家公认. Niihara 等人<sup>[1]</sup>认为, 内晶的纳米颗粒能钉扎位错, 使基体晶粒内部形成亚晶界, 进一步细化了晶粒, 使强度得到提高.

Zhao<sup>[5]</sup>和 Zhang 等人<sup>[7]</sup>发现,  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$  复合材料采用手工抛光时观察不到 SiC 颗粒的增强作用, 而采用机械抛光时强度大幅度提高. 因此, Zhao 认为  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$  复合材料强度的改善完全是由机械抛光产生的表面压应力造成的. 然而, 本研究获得的  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$  复合材料采用手工研磨和抛光, 含 5% SiC 的样品强度明显高于单相氧化铝, 因此, 表面压应力不是唯一的增强机制.

可以肯定, 晶粒细化和表面残余压应力均为材料强化的重要来源, 但是这两个强化原理仍不能对一些实验现象给出

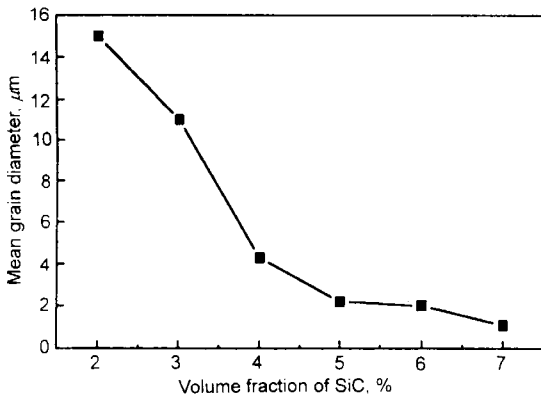


图2 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiC 纳米陶瓷复合材料的晶粒尺寸与 SiC 含量的关系

Fig.2 Grain size of the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiC nanocomposites as a function of SiC content

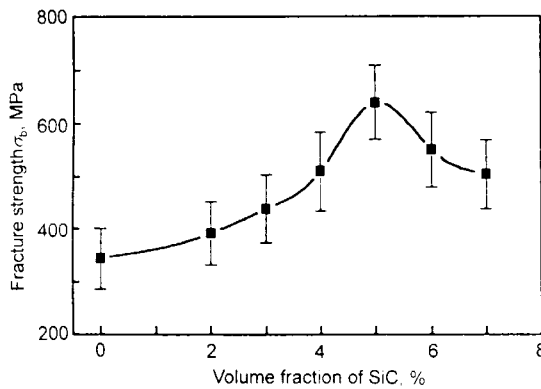


图3 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiC 纳米陶瓷复合材料的三点弯曲强度与 SiC 含量的关系

Fig.3 Bending strength of the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiC nanocomposites as a function of SiC content

满意解释。比如,对 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiC 复合材料,无论是本研究还是 Niihara 等人<sup>[1]</sup>的工作均发现,随第二相含量的增加晶粒不断细化,但其强度却在 SiC 含量为 5% 时达到最大值,进一步提高 SiC 含量,虽然晶粒继续细化(见图 2),但强度却下降。另外, SiC 颗粒的加入对材料断裂方式的影响不能很好地说明。

除了晶粒细化强化 ( $\Delta\sigma_r$ ) 和表面残余应力强化 ( $\Delta\sigma_s$ ) 外,本文提出了内晶颗粒残余应力强化 ( $\Delta\sigma_i$ ) 模型。复合材料的强度增加可表示为

$$\Delta\sigma = \Delta\sigma_i + \Delta\sigma_r + \Delta\sigma_s \quad (1)$$

内晶颗粒残余应力强化 ( $\Delta\sigma_i$ ) 来源于颗粒与基体之间存在的膨胀系数失配。在一个均匀无限大基体中存在第二相颗粒时,由于热膨胀失配颗粒将受到一个静水应力  $p$  的作用<sup>[8]</sup>

$$p = \frac{2\Delta\alpha\Delta TE_m}{(1+\nu_m) + 2\beta(1-\nu_p)} \quad (2)$$

式中,  $\Delta\alpha = \alpha_p - \alpha_m$ ,  $\alpha$ ,  $\nu$ ,  $E$  分别表示热膨胀系数、泊松比和弹性模量,下标  $m$ ,  $p$  分别表示基体和颗粒。  $\Delta T = T_p - T_R$ ,  $T_p$  为从高温冷却时基体的塑性变形可忽略的最高温度,  $T_R$  为室温,  $\beta = E_m/E_p$ 。

这一内应力<sup>[9]</sup>将在基体中形成径向正应力  $\sigma_r$  及切向正应力  $\sigma_t$

$$\sigma_r = p\left(\frac{r}{R}\right)^3 \quad (3)$$

$$\sigma_t = -\frac{1}{2}p\left(\frac{r}{R}\right)^3 \quad (4)$$

式中,  $R$  表示到球形第二相颗粒球心的距离,  $r$  为颗粒的半径。

为了简单起见,考虑基体晶粒中存在一个半径为  $r$  的第二相颗粒,暂不考虑其它颗粒的影响。从高温(比如材料的制备温度)冷却到室温,颗粒将受到一个静水应力 ( $p$ ) 作用。假设晶粒内的第二相颗粒距离某一晶界的距离为  $R_0$ ,晶界上任意一点  $x$  与第二相颗粒中心的连线与该中心到晶界的垂线之间的夹角为  $\theta$ (见图 4),则  $x$  点处晶界法线方向所受的正应力为

$$\sigma = \sigma_r \cos\theta + \sigma_t \sin\theta = p\left(\frac{r}{R}\right)^3 \left(\cos\theta - \frac{1}{2}\sin\theta\right) \quad (5)$$

$$\frac{\sigma}{p}\left(\frac{R_0}{r}\right)^3 = \cos^3\theta \left(\cos\theta - \frac{1}{2}\sin\theta\right) \quad (6)$$

式(6)中  $\theta$  在  $0^\circ - 90^\circ$  范围内绘成的曲线如图 5 所示。

可见,  $\theta$  在  $0^\circ - 63.5^\circ$  范围内,  $\sigma/p > 0$ , 并且随  $\theta$  的增加,  $\sigma/p$  减小,在  $\theta = 0^\circ$  时  $\sigma/p$  具有最大值  $(r/R_0)^3$ ;  $\theta$  在  $63.5^\circ - 90^\circ$  范围内,  $\sigma/p < 0$ , 但  $|\sigma/p|$  相当小,忽略不计。因此可以近似认为,单个第二相粒子在晶界上造成的法线方向正应力  $\sigma$  的符号与静水应力  $p$  相同。多个粒子的情况其应力计算非常复杂,但可以推断,  $\sigma$  的符号应与单个粒子时相同,且在晶界上造成的应力效应应该更大。

当  $\Delta\alpha = \alpha_p - \alpha_m > 0$  时,  $p > 0$ ,  $\sigma \geq 0$ , 即第二相粒子在晶界的法线方向上造成拉应力,相当于“削弱”了晶界,有利于发生沿晶断裂,所以不能产生内晶颗粒残余应力强化。

当  $\Delta\alpha = \alpha_p - \alpha_m < 0$  时,  $p < 0$ ,  $\sigma \leq 0$ , 即第二相粒子在晶界的法线方向上造成压应力,相当于晶界得到“强化”。同时,第二相颗粒造成晶粒内部切线方向的拉应力,使裂纹倾向于朝颗粒处扩展,相当于“弱化”了晶内。当这些应力达到一定程度时,材料的断裂方式就能由沿晶变为穿晶。所以,只有  $\alpha_p < \alpha_m$  的情况下,才能产生内晶颗粒残余应力强化。本工作研究的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiC 系统的复合材料即属于该情况 ( $\alpha_p = 4.5 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ ,  $\alpha_m = 8.6 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ )。

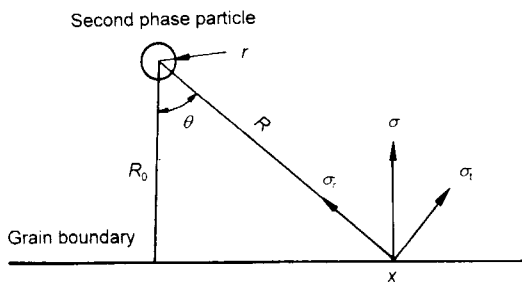
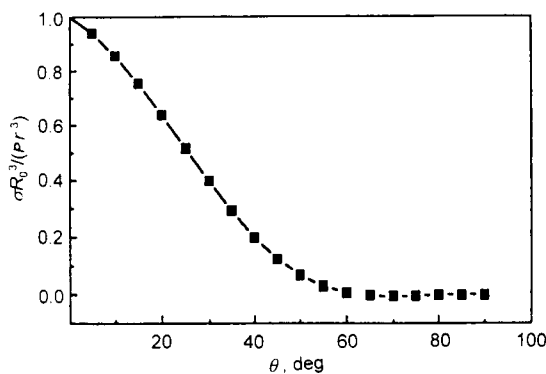


图4 晶界受力示意图

Fig.4 A schematic diagram showing the stress at grain boundary

图5  $\frac{\sigma}{P}(\frac{R_0}{r})^3$  与  $\theta$  之间的关系Fig.5 Relationship between  $\frac{\sigma}{P}(\frac{R_0}{r})^3$  and  $\theta$ 

存在于晶界上的第二相颗粒, 在  $\alpha_p < \alpha_m$  的情况下显然造成晶界法线方向上的拉应力, 其作用与晶内粒子相反. 由于陶瓷材料在高温发生的塑性变形基本是由于晶界的滑动, 因此晶界塑性变形可忽略的最高温度应远远小于晶内塑性变形可忽略的最高温度, 同样, 晶界粒子产生的静水应力也应远小于晶内粒子.

晶内第二相粒子的含量应存在一个最佳值. 小于该值时, 晶界“强化”的程度不够, 材料仍然发生沿晶断裂, 不能获得最大强度. 大于该值时, 晶内被过分地“削弱”, 虽然材料发生穿晶断裂, 但是仍然不能获得最大强度. 等于该最佳值时, 晶界“强化”和晶内“弱化”的程度正好相当, 材料发生沿晶和穿晶混合型断裂.  $\text{Al}_2\text{O}_3/5\text{SiC}$ (体积分数, %) 材料的断裂即为沿晶和穿晶混合型, 且具有最大的强度.

### 3 结论

(1) 采用纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和纳米 SiC 粉体制备出性能较好的  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$  纳米复合材料.

(2) 提出了内晶颗粒残余应力强化模型, 该模型很好地解释了  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$  纳米复合材料的强度和断裂方式随 SiC 颗粒含量的变化规律.

### 参考文献

- [1] Niihara K. *J Jpn Ceram Soc*, 1991; 99(1): 974
- [2] Nakahira A, Niihara K. *J Jpn Ceram Soc*, 1992; 100(4): 448
- [3] Sasaki G, Nakase H, Suganuma K, Fujita T, Niihara K. *J Jpn Ceram Soc*, 1992; 100(4): 536
- [4] Stearns L C, Zhao J H, Harmer M P. *J Euro Ceram Soc*, 1992; 10: 473
- [5] Zhao J H, Stearns L C, Harmer M P. *J Am Ceram Soc*, 1993; 76(2): 503
- [6] Otsuka J, Iio S, Tajima Y, Watanabe M, Tanaka K. *J Jpn Ceram Soc*, 1994; 102(1): 29
- [7] Zhang D H, Yang H, Han H H, Ge M Z, Ding Z S. *Adv Ceram*, 1996; 17(4): 484  
(张大海, 杨辉, 阚红华, 葛蔓珍, 丁子上. 现代技术陶瓷, 1996;17(4): 484)
- [8] Selsing J. *J Am Ceram Soc*, 1961; 44: 419
- [9] Xu Z L. *Elastic Mechanics*. Beijing: Higher Education Publishing House, 1982: 279  
(徐芝纶. 弹性力学. 北京: 高等教育出版社, 1982: 279)