

文章编号:1672-3961(2008)01-0001-04

Al₂O₃/(W, Ti)C 纳米复合陶瓷材料的力学性能与强韧化机理

周咏辉, 艾兴, 赵军, 袁训亮, 薛强

(山东大学机械工程学院, 山东 济南 250061)

摘要:采用纳米和亚微米级的 α -Al₂O₃, 以及微米级的(W, Ti)C 粉体为原料, 制备了 Al₂O₃/(W, Ti)C 纳米复合陶瓷材料. 在基体 Al₂O₃ 含有体积分数为 11% 的纳米 Al₂O₃ 时复合材料的抗弯强度和断裂韧性达到最优, 其抗弯强度、断裂韧性和硬度分别为 840 MPa, 6.55 MPa·m^{1/2} 和 20.1 GPa. TEM 实验表明, 纳米颗粒的加入明显抑止了基体晶粒的长大, 形成了典型的骨架结构, 材料的断裂方式为沿晶断裂和穿晶断裂的混合. 内晶型和晶间型第二相颗粒产生的残余应力场、断裂模式的改变和晶粒细化强化促进了复合材料抗弯强度和断裂韧性的提高.

关键词: Al₂O₃; (W, Ti)C; 纳米复合陶瓷材料; 强韧化机理

中图分类号: TB332 **文献标志码:** A

Toughening and strengthening mechanisms of the mechanical properties of Al₂O₃/(W, Ti)C nanocomposite

ZHOU Yong-hui, AI Xing, ZHAO Jun, YUAN Xun-liang, XUE Qiang

(School of Mechanical Engineering, Shandong University, Jinan 250061, China)

Abstract: Al₂O₃/(W, Ti)C ceramic nanocomposites were fabricated from nanocrystalline α -Al₂O₃, micro-crystalline α -Al₂O₃ and (W, Ti)C. The flexural strength and fracture toughness can be remarkably increased by adding nano Al₂O₃ (11%) particles into Al₂O₃ matrix. The flexural strength, fracture toughness and hardness are respectively 840 MPa, 6.55 MPa·m^{1/2} and 20.1 GPa. TEM experiments indicate that low contents of nano-particles could refine matrix grains, and the microstructure of the material is a homogenous skeleton structure. The fracture characteristics are mixed by inter-granular fracture and trans-granular fracture. Strengthening and toughening mechanisms are interpreted due to intra-granular and inter-granular grain synergistic residual stress, changes of fracture manner and an increase of the fracture toughening.

Key words: Al₂O₃; (W, Ti)C; ceramic nanocomposite; strengthening and toughening mechanisms

0 引言

Al₂O₃ 陶瓷在高温下具有较好的化学稳定性、耐磨性、耐热性、高硬度等物理和化学性质, 成为广泛应用的陶瓷刀具材料之一, 在金属切削特别是难加

工材料领域得到了日益广泛的应用^[1,2]. 但是, 由于陶瓷刀具材料自身固有脆性, 致使其强度和韧性较低, 这在一定程度上限制了它的进一步扩大应用^[3]. 目前, 众多学者针对其增韧补强问题做了大量的研究, 取得了较大的进展. 常用的增韧方法主要有相变增韧、晶须增韧以及第二相颗粒弥散增韧等^[4]. 随着

收稿日期: 2007-03-01

基金项目: 全国优秀博士学位论文作者专项资金(200231); 高等学校博士学科点专项科研基金(20050422033); 山东省自然科学基金(Y2004F14)

作者简介: 周咏辉(1973-), 男, 山东济宁人, 讲师, 博士生, 主要研究方向为高效加工及刀具材料.

E-mail: zyh2002@sdu.edu.cn

纳米材料技术的发展,在陶瓷材料中加入纳米颗粒可以有效提高复合陶瓷材料的力学性能和高温性能^[5-8],纳米复合陶瓷材料的研究已成为刀具材料研究的热点.本研究通过在亚微米级 Al_2O_3 基体中加入纳米 Al_2O_3 和亚微米(W,Ti)C颗粒,利用热压烧结工艺得到了性能优良的纳米复合陶瓷材料,获得了较好的力学性能,通过对材料显微结构、组织和成分的观察和理论分析,详细阐述了 $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{W}, \text{Ti})\text{C}$ 纳米复合陶瓷材料的强韧化机理.

1 实验

1.1 原料与材料制备

纳米 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 中位粒径为 30 nm;亚微米 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 中位粒径为 0.5 μm ;微米(W, Ti)C经球磨后的粉体粒径分布较广,既有纳米级的也有亚微米和微米级的,粒径多为 1 μm 以下;助烧剂 MgO 和 NiO 均为化学纯,纯度为 99.99%.

$\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{W}, \text{Ti})\text{C}$ 纳米复合陶瓷材料组分如表 1 所示.将纳米 Al_2O_3 粉体溶入液相分散介质(去离子水)后,添加适量分散剂聚甲基丙烯酸铵(PMAA- NH_4),调整混合溶液 pH 值,机械搅拌加超声分散 40 min,制成均匀稳定、分散良好的纳米粉末浆料,然后同其它原料粉末一并装桶球磨混合 48 h 后,真空干燥,120 目筛子过筛,装瓶密封待用.混合粉末装入石墨模具中,高纯 N_2 气氛保护,热压温度 1650~1750 $^\circ\text{C}$,压力 30 MPa,保温时间 10~20 min.使用内圆切割机将试样切割成试条,经机械研磨、抛光后做成 3 mm \times 4 mm \times 30 mm 的试样.

表 1 $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{W}, \text{Ti})\text{C}$ 纳米复合陶瓷刀具材料组分表

Table 1 Compositions of $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{W}, \text{Ti})\text{C}$ nanocomposite %

| Material symbol | $\varphi(0.5 \mu\text{m} \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3)$ | $\varphi(30 \text{ nm} \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3)$ | $\varphi(1 \mu\text{m} (\text{W}, \text{Ti})\text{C})$ | $\varphi(\text{Other additives})$ |
|-----------------|---|---|--|-----------------------------------|
| AWTn | 0 | 54 | 45 | 1 |
| AWT30 | 27 | 27 | 45 | 1 |
| AWT20 | 36 | 18 | 45 | 1 |
| AWT15 | 40 | 14 | 45 | 1 |
| AWT10 | 43 | 11 | 45 | 1 |
| AWT5 | 45 | 9 | 45 | 1 |

1.2 实验方法

采用三点弯曲法测其抗弯强度,跨距为 20 mm,加载速度为 0.5 mm/min.断裂韧性和硬度采用压痕法测量,压痕载荷为 196 N,保持 15 s,用 400 \times 光学显微镜测定压痕裂纹长度.用日本电子光学公司的

TXA-840 型扫描电镜(SEM)和日立 H-800 透射电镜(TEM)观察材料显微组织.

2 实验结果与分析

2.1 复合材料的力学性能

图 1~3 为基体中不同体积分数(φ)纳米 Al_2O_3 与复合材料的抗弯强度(σ_f)、维氏硬度(HV)和断裂韧性(K_{IC})的关系.材料制备工艺参数:烧结温度为 1650~1700 $^\circ\text{C}$ 、压力为 30 MPa、保温 10 min 下得到的力学性能.由图 1 和图 2 可知,基体中纳米 Al_2O_3 的体积分数为 11% 时复合材料的抗弯强度和维氏硬度最优,分别为 850 MPa 和 20.1 GPa.由图 3 可见,纳米 Al_2O_3 的体积分数为 11%, 18%, 27% 时,复合材料的断裂韧性差别不大,在 6.55~6.73 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 之间.综合考虑复合材料的力学性能,纳米 Al_2O_3 的体积分数为 11% 时材料的力学性能最佳.与已开发的 SG4 复合陶瓷刀具材料相比(抗弯强度 850 MPa、硬度 HRA94.7-95.3、断裂韧性 4.94 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$)^[9],抗弯强度、硬度基本相当,但韧性提高较大,由原来的 4.94 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 提高到 6.55 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$.以上分析说明在亚微米 Al_2O_3 基体中添加适量的纳米 Al_2O_3 可以有效地提高复合陶瓷材料的断裂韧性.

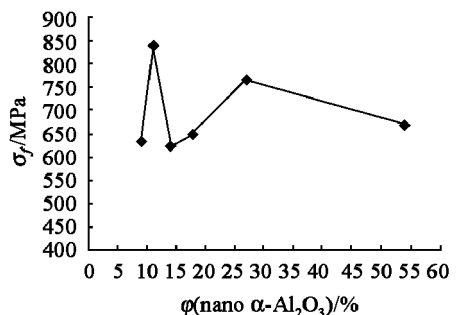


图 1 纳米 Al_2O_3 含量与复合材料的抗弯强度的关系
Fig.1 Relation of the flexural strength and the content of Al_2O_3

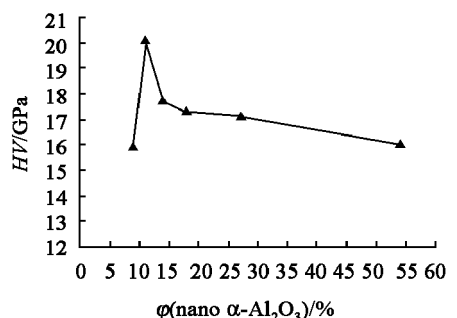


图 2 纳米 Al_2O_3 含量与复合材料的维氏硬度的关系
Fig.2 Relation of the hardness and the content of Al_2O_3

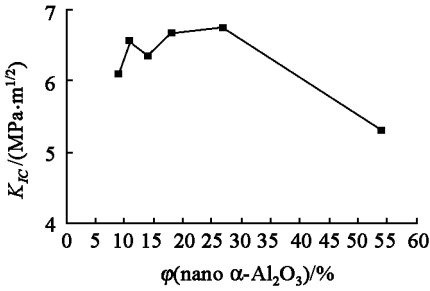


图 3 纳米 Al₂O₃ 含量与复合材料的断裂韧性的关系
Fig.3 Relation of the fracture toughness and the content of Al₂O₃

2.2 复合材料的显微组织

图 4、图 5 和图 6 分别为 AWTn, AWT10 和 AWT20 纳米复合陶瓷材料断口 SEM 图,由图可见, AWTn 和 AWT20 材料晶粒明显大于 AWT10 材料晶粒,而且晶粒中有些大晶粒和球形空洞.纳米 Al₂O₃ 颗粒表面活性较高,易于烧结,但当含量过多时在烧结过程中易团聚生长成为大晶粒,不利于气体的排出且易在大晶粒中形成隔绝的空洞,纳米 Al₂O₃ 颗粒含量较少时,小颗粒无法均匀地分布与大颗粒之间的空隙中,在烧结的过程中无法有效抑止亚微米 Al₂O₃ 晶粒的生长,使得烧结后晶粒大小不均匀,上述微观结构特征的存在不利于改善材料的力学性能.由图 5 可知各相材料在 Al₂O₃ 基体中分布均匀,晶粒细小,虽然材料中含有少量的大晶粒,但多数晶粒尺寸在 0.5 μm 左右.图 7 为 AWT10 纳米复合陶瓷材料 TEM 图,由图 b 可见,(W, Ti)C 颗粒形状不规则,颗粒粒径分布广泛,基体相 Al₂O₃ 与增强相 (W, Ti)C 相互穿插、包裹,两相材料结合良好,形成了典型的骨架结构.此外,AWT10 材料中有部分(W, Ti)C 小颗粒的处于 Al₂O₃ 晶体的内部或处于 Al₂O₃ 晶界处(图 7a),形成了典型的内晶型结构和晶间型结构.图 7b 表明,纳米 Al₂O₃ 颗粒的引入,抑制了基体晶粒长大,细化了晶粒,使组织结构均匀化,从而可改善材料的力学性能.由图 5 可见很多清晰的晶粒解理面和晶粒拔出后形成的孔洞,表明 AWT10 纳米复合材料的断裂方式为穿晶断裂和沿晶断裂的混合.以往开发的微米级陶瓷刀具材料的断裂方式多以沿晶断裂模式为主,而对于 AWT10 材料而言,由于内晶型结构和晶间型结构的存在改变了纳米陶瓷复合材料的断裂方式,从而提高了复合材料的抗弯强度和断裂韧性.图 8 是纳米复合陶瓷材料压痕裂纹 SEM 图,由图可见锯齿形裂纹和裂纹桥联,同时,裂纹在延伸的过程中发生了偏转,使裂纹在扩展的过程中必然需要更多的能量,因此有利于材料韧性的提高.

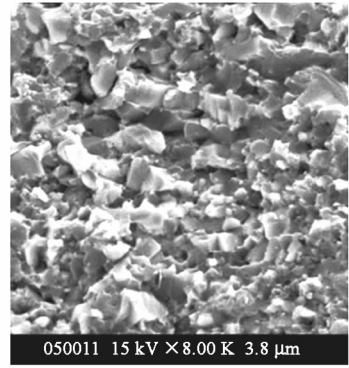


图 4 AWTn 断口 SEM 图

Fig.4 SEM micrograph of the fracture surface of AWTn

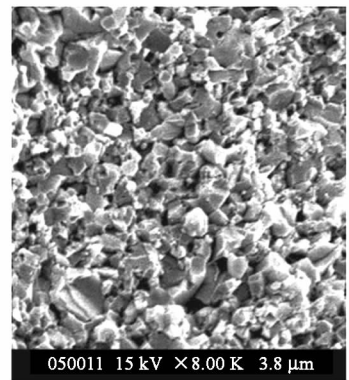


图 5 AWT10 断口 SEM 图

Fig.5 SEM micrograph of the fracture surface of AWT10

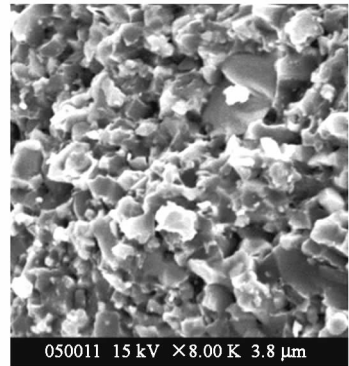
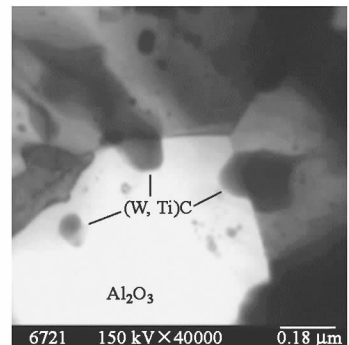


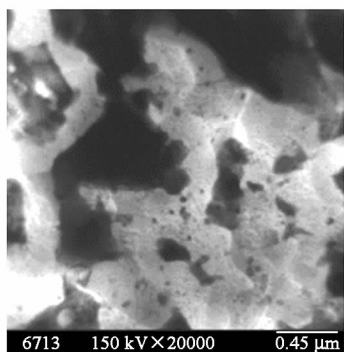
图 6 AWT20 断口 SEM 图

Fig.6 SEM micrograph of the fracture surface of AWT20



(a) 内晶型和晶间型结构

(a) Intra-granular and inter-granular grain

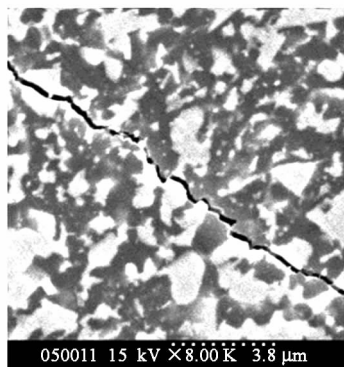


(b) 晶粒细化及两相骨架结构

(b) Grain refining and skeleton structure

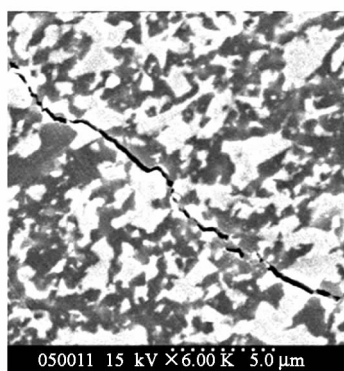
图7 AWT10 纳米复合陶瓷材料 TEM 图

Fig.7 TEM micrograph of AWT10



(a) 锯齿形裂纹和桥联

(a) Zigzag crack and crack bridging



(b) 裂纹偏转

(b) Deflection of crack in sample

图8 AWT10 纳米复合陶瓷材料压痕裂纹 SEM

Fig.8 SEM micrograph of indentation fracture of AWT10

3 复合材料的强韧化机理

在微米-纳米复合材料中,大部分纳米颗粒由于其粒径与基体颗粒存在数量级的差异,其表面活性较大,从而其烧结活性要高于微米级基体颗粒,因此在一定温度下基体颗粒以纳米颗粒为核形成晶粒,将纳米颗粒包裹在基体颗粒内部,形成内晶型结

构^[10]. TEM(图7a)分析表明,基体 Al_2O_3 晶粒内部包裹(W,Ti)C 晶粒形成典型的内晶型结构,同时,也有部分(W,Ti)C 晶粒处于 Al_2O_3 晶界上形成了晶间型结构.在内晶型结构中,基体晶粒间的晶界称为主晶界,而纳米颗粒和基体晶粒之间的晶界称为亚晶界.

在材料的冷却过程中,由于(W,Ti)C 和基体 Al_2O_3 相线膨胀系数及弹性模量的失配而产生残余应力.残余应力将影响裂纹的产生和扩展.纳米复合陶瓷材料的 Al_2O_3 基体颗粒同时受到内晶型(W,Ti)C 颗粒残余应力场和晶间型(W,Ti)C 颗粒残余应力场的影响.由于纳米 Al_2O_3 具有高的表面能,且微米 Al_2O_3 的线膨胀系数高于(W,Ti)C,相比于(W,Ti)C 晶粒, Al_2O_3 晶粒更易于长大.位于内晶型和晶间型第二相颗粒使得基体相的的径向和切向都处于压应力状态,当裂纹刚进入到基体晶粒时,裂纹首先受内晶型和晶间型第二相颗粒共同产生的残余应力场的作用,通常裂纹发展倾向与拉应力较大的方向,由于此时基体晶粒的径向和切向都处于压应力状态,因此能够阻止裂纹的扩展.可见内晶型和晶间型第二相颗粒产生的残余应力场对复合材料抗弯强度和断裂韧性的提高起到了相应的作用.

AWT10 纳米复合陶瓷材料试样断口 SEM 图(图5)表明纳米复合材料的断裂方式为穿晶断裂和沿晶断裂的混合.由于穿晶断裂时的断裂能远高于沿晶断裂能,因此断裂模式的改变是提高纳米复合陶瓷材料断裂韧性和抗弯强度的主要因素之一.由裂纹扩展形态 SEM 图8可以看出,裂纹扩展路径沿晶界弯曲、偏转或穿晶而过,呈现锯齿状,与平直路径相比增加了断裂界面的面积,从而增加了变形能量.在裂纹传播过程中,当裂纹尖端遇到聚集的(W,Ti)C 纳米颗粒则发生偏转和桥联,这是由于纳米颗粒阻碍裂纹扩展使其停止,然后沿结合力较小的其它路径产生新的裂纹.裂纹的弯曲、偏转、桥联都有利于材料强度和韧性的提高.

在微米级陶瓷材料基体中加入纳米基体颗粒可以抑止基体晶粒的长大,获得均匀细化的显微结构,根据 Hall-Petch 方程可知晶粒细化可提高材料的抗弯强度.由于纳米 Al_2O_3 颗粒的加入,使其在烧结过程中抑止了亚微米 Al_2O_3 颗粒和微米(W,Ti)C 颗粒的长大,细化了晶粒,增强了两相材料的结合,形成了典型的骨架结构,从而促进了纳米复合陶瓷材料的断裂韧性和抗弯强度的提高.

4 结论

(1) Al_2O_3 /(W,Ti)C 纳米复合 (下转第27页)

(上接第4页) 陶瓷刀具材料断裂模式是沿晶断裂和穿晶断裂的混合,穿晶断裂时的断裂能远高于沿晶断裂能,而沿晶断裂导致材料在断裂过程中大量的晶粒拔出,从而促进了纳米复合陶瓷刀具材料的断裂韧性和抗弯强度的提高.裂纹的弯曲、偏转和桥联也有利于材料强度和韧性的提高.

(2) 内晶型和晶间型第二相颗粒产生的残余应力场对复合材料抗弯强度和断裂韧性的提高起到了相应的作用.

(3) 在微米级基体中加入适量的纳米基体颗粒细化了晶粒,获得均匀细化的显微结构,促进复合材料断裂韧性和抗弯强度的提高.

参考文献:

- [1] 艾兴,刘战强,赵军,等.高速切削刀具材料的进展和未来[J].制造技术与机床,2001(8):21-25.
AI Xing, LIU Zhan-qiang, ZHAO Jun, et al. The development and future of high-speed cutting tools materials[J]. Manufacturing Technology & Machine Tool, 2001(8):21-25.
- [2] MILLS B. Recent development in cutting tool materials[J]. Journal of Materials Processing Technology, 1996, 56:16-23.
- [3] 艾兴,萧虹.陶瓷刀具切削加工[M].北京:机械工业出版社,1988.
AI Xing, XIAO Hong. Ceramic cutting tools[M]. Beijing: China Machine Press, 1988.
- [4] 黄传真.新型 Al₂O₃ 基陶瓷刀具材料颗粒弥散增韧与晶须增韧的协同作用[J].山东工业大学学报,1998,28(2):112-117
HUANG Chuan-zhen. Synergism of particle dispersion and whisker toughening for advanced ceramic tool material [J]. Journal of Shandong University of Technology, 1998, 28(2): 112-117.
- [5] NIIHARA K. New design concept of structural ceramics; ceramic nanocomposites[J]. J Ceramic Soc Jpn, 1991, 99(10): 974-982.
- [6] STERNITZKE M. Review: structural ceramic nanocomposites [J]. J Eur Ceram Soc, 1997, 17:1061-1082.
- [7] KNAUSS W G, CHASIOTIS I, HUANG Y. Mechanical measurement at the micro and nanometer scales[J]. Mechanics of Materials, 2003, 35:217-223.
- [8] GLEITER H. Nanostructured materials[J]. Acta Metallurgica Sinica, 1997, 33(2):165-174.
- [9] 艾兴,邓建新.陶瓷刀具的发展与应用[J].机械工人:冷加工,2000,9:4-6.
AI Xing, DENG Jian-xin. Development and application of ceramic cutting tools[J]. Machinist Metal Cutting, 2000, 9:4-6.
- [10] BARON B, KUMAR C S, GONIDEC L G, et al. Comparison of different alumina powders for the aqueous processing and pressureless sintering of Al₂O₃-SiC nanocomposites[J]. J Eur Ceram Soc, 2002, 22:1543-1552.

(编辑:陈燕)