

# 陶瓷材料的强化与增韧新途径的探索\*

郭景坤

(中国科学院上海硅酸盐研究所高性能陶瓷与超微结构国家重点实验室 上海 200050)

## 摘 要

本文设想利用晶界应力设计,人为地造成在陶瓷材料中的物理上的失配,以使在材料的界相间造成适当的应力状态,从而对外加能量起到吸收,消耗或转移的作用,以达到对陶瓷材料强化与增韧的目的.几个系统的初步实验结果表明,这一设想是合理和可行的,且为低成本制造陶瓷材料提供了新的途径.

关 键 词 陶瓷的强化与增韧,晶界应力

分 类 号 TQ 163

## 1 前言

陶瓷材料的强化与增韧在近年来获得诱人的、众所周知的成就,例如通过纤维或晶须作为补强剂组成陶瓷基复合材料(CMC);通过四方相氧化锆向单斜相转变增韧作用的四方相氧化锆多晶体(TZP),以及利用 $ZrO_2$ 的相变构成的一系列 $ZrO_2$ 增韧陶瓷(ZTC);根据陶瓷相图的指示,选择适当的组成及控制工艺过程以获得类似于晶须作用的、具有一定长径比晶粒分布的所谓自补强陶瓷,如 $\alpha/\beta$  Sialon陶瓷和含有AlN多型体的 $Si_3N_4$ 陶瓷等;利用第二相颗粒弥散的多相复合陶瓷,以及新原皓一提出的纳米复合陶瓷或纳米—微米复合陶瓷<sup>[1]</sup>;利用表面改性构成表面与体内组份梯度变化的多相复合陶瓷,如 $Si_3N_4/SiC$ 复相陶瓷,以及利用控制晶界组份以获得高性能、特别是高温性能的陶瓷材料.以上的这些途径已经广为应用,且为人们所熟知.因此,多相复合陶瓷成为当前先进陶瓷研究的一个趋向.本文企图通过陶瓷的晶界应力设计,使在陶瓷体内存在有转移、消耗和吸收外加能量的能力,以期达到对陶瓷材料的强化与增韧的目的<sup>[2]</sup>.经过初步的探索,利用不同膨胀系数的晶界相的引入,人为地造成陶瓷材料的晶界应力以及用不同膨胀系数的第二相颗粒的弥散,造成界相间的应力分布,都在不同程度上得到了强化与增韧的效果.再者,它也很可能是低成本制造陶瓷材料的一条可取途径.

## 2 理论上的考虑

在陶瓷材料中引入具有不同膨胀系数或不同弹性模量的晶界相或第二相颗粒,在陶瓷烧成过程中,由于热膨胀或弹性模量上的不匹配,必然在界相中存在各种应力.当陶瓷材料在承受外加应力时,在主裂纹扩展的过程中,遭遇到这些晶界应力,就将产生各种不同的相互作用,可能出现如下的一些情况:

\* 1997-09-30收到, 1997-10-07收到修改稿

本工作得到国家自然科学基金(59632100)、上海市科学技术委员会、上海新材料研究中心1996年项目、中国科学院院长基金特别支持项目的资助

(1) 当主裂纹到达具有压应力的晶界应力时, 将部分或全部抵消主裂纹的张应力, 而致使主裂纹的尖端的应力集中减缓, 甚至终止裂纹扩展;

(2) 当主裂纹到达有张应力或剪切应力的晶界应力时, 则可能造成沿晶界而形成的微裂纹, 使主裂纹尖端的应力集中分散, 而造成裂纹的偏转.

因此, 晶界应力与外加应力的作用结果, 将造成能量的吸收、转移或消耗的效果, 因而可以期望达到对陶瓷材料强化与增韧的目的. 在实际情况中, 并没有如设想的那样简单, 影响陶瓷的力学性能的因素是复杂的. 当排除其它的影响因素, 而孤立地考察晶界应力对材料力学性能的影响, 还是可以表现出它的趋向的.

3 几个实例

3.1 玻璃 Y-TZP 系统

选用三种不同膨胀系数的玻璃相作为 Y-TZP 陶瓷基体的晶界相, 它们是: 锂铝硅酸盐玻璃 (LAS), 镁铝硅酸盐玻璃 (MAS) 和钠铝硅酸盐玻璃 (NAS), 它们的热膨胀系数分别为:  $1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 、 $6.3 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$  和  $11.4 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ . 而 Y-TZP 的热膨胀系数是  $11 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ . 加入量 (wt%) 分别为 1、2 和 5, 在  $1250 \sim 1350^{\circ}\text{C}$  保温 2h, 可烧结到理论密度  $>97.5\% \sim 98\%$ , 以压痕法测定断裂韧性, 结果示于表 1. 可以看出, 晶界玻璃相与晶体 Y-TZP 的热膨胀系数差  $\Delta\alpha$  越大, 则增韧的效果越好; 晶界相含量高的, 反而使增韧效果下降, 这也许是这种玻璃相相对来说其力学性能过分差的缘故. 这些结果与上述理论上的考虑是吻合的.

表 1 玻璃 /Y-TZP 系统的断裂韧性  
Table 1 The fracture toughness of glass/Y-TZP systems

Amount of glassy phase in grain boundary /wt%	LAS/Y-TZP ( $\Delta\alpha=1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ )		MAS/Y-TZP ( $\Delta\alpha=4.7 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ )		NAS/Y-TZP ( $\Delta\alpha=0.4 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ )	
	$K_{1c}/\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$	$(\Delta K_{1c}/K_{1c})/\%$	$K_{1c}/\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$	$(\Delta K_{1c}/K_{1c})/\%$	$K_{1c}/\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$	$(\Delta K_{1c}/K_{1c})/\%$
0	5.48	0	5.48	0	5.48	0
1	7.78	42	6.76	22	5.92	8
2	7.22	32	6.51	18	5.60	2
5	6.79	24.1	6.21	13	5.34	-2

表 2 含 Si 玻璃晶界相的 Y-TZP 陶瓷的力学性能<sup>[3]</sup>

Table 2 The mechanical properties of Y-TZP ceramics with grain boundary glassy phase containing higher silica<sup>[3]</sup>

		Sintering temperature/ $^{\circ}\text{C}$		
		1250	1300	1350
Bending strength /MPa	2	690	804	853
	3	763	791	763
	4	625	674	662
Fracture toughness /MPa $\cdot\text{m}^{1/2}$	2	7.8	10.5	13.6
	3	10.8	14.2	13.7
	4	8.4	10.3	10.2

当选用一种含 Si 量比较高的玻璃相作为晶界相, 在  $1300^{\circ}\text{C}$  就可以烧结到理论密度的

99% 以上, 性能大幅度地提高, 结果示於表 2<sup>[3]</sup>. 同样, 晶界相含量适中的, 具有最佳的力学性能. 此外, 含有一定量的晶界相还有抑制主晶相粒长大的作用.

这是低成本制造 Y-TZP 陶瓷的一条可取途径.

### 3.2 第二相颗粒 /ZrSiO<sub>4</sub> 系统

在锆英石 (ZrSiO<sub>4</sub>) 基体中引入 SiC 和 TiC 两种不同热膨胀系数和弹性模量的颗粒, 造成不同的界相应力, 并考察它对断裂韧性的影响<sup>[4]</sup>. 其烧结行为及力学性能示于表 3. 从表中可以看出, 引入第二相颗粒, 并没有使 ZrSiO<sub>4</sub> 陶瓷的强度发生变化, 而断裂韧性则分别提高了 30% 和 50%. 用 X 射线衍射方法测得的残余应力值分别为 -225MPa 和 -451MPa, 它们的热膨胀系数差值  $\Delta\alpha$  分别为  $0.7 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$  和  $3.3 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ , 即  $\alpha_p > \alpha_m$ , 反映出锆英石基体的切向压应力状态.  $\Delta\alpha$  值越大, 则残余压应力也越大. 采用残余应力增韧模型来估算这两种复相陶瓷的断裂韧性增量<sup>[5]</sup>, 分别为 0.6、1.1MPa·m<sup>1/2</sup>, 与表 3 所示的实测值 ( $\Delta K_{IC}$ )0.8、1.5MPa·m<sup>1/2</sup> 比较, 是极其相近的.

表 3 颗粒弥散锆英石复相陶瓷的相对密度和力学性能<sup>[4]</sup>

Table 3 The relative density and mechanical properties of particulate dispersed zircon multiphase ceramics<sup>[4]</sup>

Materials	ZrSiO <sub>4</sub>	20vol%SiC(p)/ZrSiO <sub>4</sub>	20vol%TiC(p)/ZrSiO <sub>4</sub>
Relative density /%	99.1	97.8	97.8
Bending strength /MPa	310	320	310
Fracture toughness /MPa·m <sup>1/2</sup>	3.0	3.8	4.5

### 3.3 SiC(P)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系统

表 4 SiC(p)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复相陶瓷的室温和高温力学性能<sup>[6]</sup>

Table 4 Room temperature and high temperature mechanical properties of SiC(p)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> multiphase ceramics<sup>[6]</sup>

Materials	Bending strength/MPa		Fracture toughness/MPa·m <sup>1/2</sup>			
			Measured		Predicted	
	R.T.	1200°C	R.T.	1200°C	R.T.	1200°C
10vol%SiC(p)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	477(104%)	454(129%)	5.47(106%)	3.67(149%)	6.36(123%)	3.17(129%)
20vol%SiC(p)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	574(126%)	459(130%)	6.31(122%)	4.25(173%)	7.40(143%)	3.74(152%)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	457	352	5.17	2.46		

Remark: The data in the parentheses are the ratios of the strength or fracture toughness of multiphase ceramics to that of monolithic Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

以 SiC 颗粒弥散于 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 基体中, 这一系统中的  $\Delta\alpha = \alpha_p - \alpha_m = -3.63 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ , 所得到的残余应力值应为正值. 在相界处, 基体呈张应力, 而颗粒呈压应力. 它们的力学性能示于表 4<sup>[6]</sup>. 强度随第二相颗粒的体积含量增加而增加, 这里有相界结合强度高的贡献. 断裂韧性亦同时增加. 在室温下, 强度和韧性都有较大程度的增加, 虽然残余应力有所缓和, 但大的相界的结合强度以及两相颗粒对裂纹的钉扎作用和偏转作用将是主要贡献.

## 4 结语

利用具有不同膨胀系数和弹性模量的晶界相和第二相的弥散, 进行晶界应力设计, 人为地在陶瓷材料中构成物理上的失配, 在界相间引入适当的应力, 有助于陶瓷材料的强化

或增韧。几个初步的实验结果表明这种设想是合理的,而且可行。某些例子还为保持陶瓷材料的适当的力学性能而以低成本地制备提供了途径。

### 参 考 文 献

- 1 新原皓一, *J. Japan Ceram. Soc.*, 1991, **99** (10): 974-982
- 2 GUO Jing Kun. *Mater. Chem. & Phys.*, 1996, **43**: 99-102
- 3 张玉峰, 郭景坤, 黄校先, 李包顺. 添加剂对 Y-TZP 烧结及力学性能的影响. 硅酸盐学报, 待发表
- 4 施 鹰, 黄校先, 严东生. 颗粒补强锆英石复相陶瓷的力学性能、残余应力和增韧行为. 无机材料学报, 待发表
- 5 Taya M. *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1990, **73** (5): 1382-1391
- 6 Deng Z Y, Shi J L, Lai T R, Guo J K. Pinning Effect of SiC Particles on Mechanical Properties of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -SiC Ceramic Matrix Composites, *J. Euro. Ceram. Soc.*, to be Published

## The Exploration on New Approach of Strengthening and Toughening of Ceramic Materials

GUO Jing-Kun

(State Key Lab on High Performance Ceramics and Superfine Microstructure, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences Shanghai 200050 China)

### Abstract

It was assumed that the purpose of strengthening and toughening of ceramic materials can be achieved by adopting ceramic grain boundary stress designing to make artificially physical mis-match in ceramic materials, which induces a suitable stress state, as the role of absorption, consumption or transference for applied energy. The experimental results of some systems showed that this assumption is reasonable and feasible, as well as possible to provide a adaptable way for fabricating ceramic materials with lower cost.

**Key words** strengthening and toughening of ceramics, boundary stress