

Al₂O₃/ZrO₂ 陶瓷复合材料的制备和强韧化机理研究

摘要

本研究以纳米 ZrO₂ 粉末为原料, 采用热压烧结方法制备了 ZrO₂ 基陶瓷复合材料, 运用 XRD、SEM、EDS 等手段对材料的显微结构进行了分析, 研究了 Al₂O₃ 第二相颗粒以及与 SiC 共同添加对纳米 ZrO₂ 陶瓷力学性能和显微组织的影响, 并探讨了其强韧化机理。

首先, 介绍了 ZrO₂ 陶瓷的组织性能、ZrO₂ 基陶瓷的发展、粉体的制备方法和烧结方法, 并在此基础上指出了本文研究的内容和意义。其次, 介绍了纳米 ZrO₂ 基复合陶瓷的制备工艺、力学性能测试方法和显微结构的表征方法。

研究发现, 将 Al₂O₃/ZrO₂ 复合粉体超声分散, 加入分散剂 PMAA-NH₄ 再经过湿法球磨后取得良好的分散效果, 通过 SEM 照片可以观察到第二相 Al₂O₃ 均匀的分散于基体颗粒之间。第二相粒子 Al₂O₃ 对基体颗粒长大有较强的抑制作用, 基体颗粒粒径随着 Al₂O₃ 含量的增加而减小, 而过量的 Al₂O₃ 致使颗粒发生团聚导致密度的下降。Al₂O₃ 含量为 9mol% 时, 复合陶瓷相对密度、显微硬度、抗弯强度都达到最大值; 而断裂韧性在 12mol% 时达到峰值。SiC 和 Al₂O₃ 同时添加到基体 ZrO₂ 中, 更加细化了晶粒, 使断裂方式由沿晶断裂转变为以穿晶断裂为主。

通过对复合陶瓷材料 SEM 照片分析发现, 有多种增韧机制在复合陶瓷中发挥作用。首先位于基体晶界处的第二相颗粒 Al₂O₃ 的钉扎作用, 细化了晶粒粒径; 其次, 第二相粒子对裂纹有明显的偏转和桥联作用, 另外, Al₂O₃ 晶粒的形态对材料的性能有较大的影响; Al₂O₃ 进入到基体颗粒内部形成了“内晶型”结构, 这种结构与 Al₂O₃ 晶粒的大小和烧结温度有直接的关系。由于 Al₂O₃、SiC 与基体 ZrO₂ 热失配的原因, 对基体施加压应力而加强了基体晶界, 也使穿晶断裂成为主要的断裂模式, 提高了复合材料的韧性。

关键词: 氧化锆; 氧化铝; 复合陶瓷; 微观结构; 强韧化机理

Preparation and mechanism of strengthen and toughening of Al₂O₃/ZrO₂ ceramics compounds

Abstract

The ZrO₂ matrix nano-ceramic composites were fabricated by hot press sintering using nano- ZrO₂ powders. The microstructures were analyzed by means of XRD, SEM, EDS and so on. The effect of the second phases Al₂O₃ and SiC particles on the mechanical properties and microstructure of ZrO₂ nano-ceramics were investigated, and the reinforced and toughening mechanism were discussed.

First of all, based on the introduction of microstructure, development of ZrO₂ based ceramics, fabrication methods and sintering methods, the content and significance of this thesis were indicated. Second, fabrication techniques, testing methods of mechanical properties and observing methods of microstructure of nano-ZrO₂ matrix ceramic composites were introduced.

The research results showed that composite powders of Al₂O₃/ZrO₂ can be well dispersed after being ultrasonically dispersed with dispersant agent of PHAA-NH₄ and wet ball milled. The second phase Al₂O₃ dispersed homogeneously in the matrix grains. The second phase Al₂O₃ inhibited matrix grains growth, i.e. the ratio of grains is inverse proportion to the amount of Al₂O₃, but excessive amount of Al₂O₃ causes grains agglomeration decreasing the density. When the amount of doped-Al₂O₃ was 9mol%, the relative density, hardness and flexure strength of composite ceramics reached the maximum; but fracture toughness arrived crest value when doped-Al₂O₃ was 12mol%. The matrix ZrO₂ grains were refined after adding Al₂O₃ and SiC, which induced fracture model to change from intergranular fracture to transgranular fracture.

It was analyzed from SEM photos that many toughening mechanisms played roles in composite ceramics material. Firstly, the second phase Al₂O₃ which located at grain boundary refined matrix grains as a result of pinning effect. Secondly, the second

phases Al_2O_3 induced crack deflection and bridging crack obviously, which Al_2O_3 grains shape played a very important role in performance improvement. Thirdly, transgranular microstructure formed when Al_2O_3 entered matrix grains. The formation of this microstructure has direct relationship with sintering temperature and second phase's grain diameter. Transgranular fracture became the chief fracture model because that difference of thermal expansion coefficient between Al_2O_3 , SiC and matrix ZrO_2 exerted compression stress on matrix and reinforced grain boundary. Those mechanics increased fracture toughness of composite ceramics.

Keyword: Zirconia; Alumina; Composite Ceramics; Microstructure; Reinforcement mechanism

独 创 声 明

本人声明所提交的学位论文是本人在导师指导下进行的研究工作及取得的研究成果。据我所知，除了文中特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含未获得_____或其他教育机构的学位或证书使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确的说明并表示谢意。

学位论文作者签名: 刘志刚 签字日期: 2009年6月9日

学位论文授权使用授权书

本学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定，有权保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和磁盘，允许论文被查阅和借阅。本人授权学校可以将学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存、汇编学位论文。同时授权中国科学技术信息研究所将本学位论文收录到《中国学位论文全文数据库》，并通过网络向社会公众提供信息服务。（保密的学位论文在解密后适用本授权书）

学位论文作者签名: 刘志刚

导师签字: 刘英才

签字日期: 2009年6月9日

签字日期: 2009.6.10

第 1 章 绪论

陶瓷材料较高的弹性模量和较低的密度，耐高温、耐腐蚀、高硬度等优点，世界各国把陶瓷材料作为对人类未来有重大作用的材料而予以重点研究和发 展。但陶瓷结构中原子排列的性质决定其没有像金属材料那样的塑性变形能力，因此在断裂过程中除了产生新的断裂表面所需的表面能以外，几乎没有其他吸收能量的机制，从而造成了陶瓷的本征脆性。围绕增加陶瓷材料的韧性和强度，近年来各国学者研究了各种增韧机制，增韧的思路经历了从“消除缺陷”或“减少缺陷尺寸”、“减少缺陷数量”，发展到制备能“容忍缺陷”^[1]，即对缺陷不敏感的材料。以相变增韧、颗粒弥散增韧、晶须复合增韧以及连续纤维增韧补强等手段制备的各类陶瓷基复合材料，在韧性和强度上较单相陶瓷有了明显改善。

1.1 研究背景

1.1.1 氧化锆陶瓷的基本概况

ZrO₂ 早在七十年代就被用来作熔化玻璃、冶炼钢铁等的耐火材料^[2]，但用作结构材料则是在认识了 $m \rightarrow t$ 相变体积效应后的近二十年的事^[3,4]。如图 1-1 所示，ZrO₂ 共有三种晶型^[5]，在高温段(>2370℃)为立方相；在中温段(1200℃~2370℃)为四方相；在低温段(<950℃)为单斜相。ZrO₂ 的四方晶型相当于萤石结构沿着

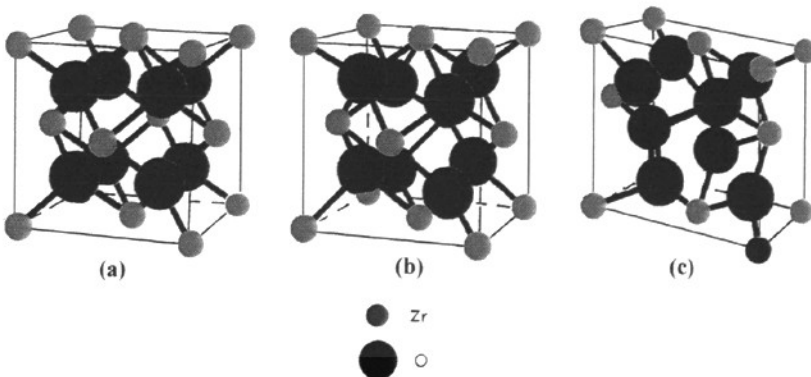


图 1-1 ZrO₂ 的三种晶型及相应的空间群^[5]: (a) 立方晶 ($Fm\bar{3}m$)
(b) 四方晶 ($P4_2/nmc$), (c) 单斜晶 ($P2_1/c$)

Fig.1-1 Schematic representation of the three polymorphs of ZrO₂ and the corresponding space groups: (a) cubic ($Fm\bar{3}m$), (b) tetragonal ($p4_2/nmc$) and (c) monoclinic ($P2_1/c$)

C 轴伸长而变形的晶体结构；而单斜晶则为四方晶沿着 β 角偏转一个角度而成的。

ZTC 陶瓷有三种典型组织^[6]: (1) c-ZrO₂ 相基体上弥散分布着 t-ZrO₂ 的双相组织, 即 PSZ。 (2) 细小的晶粒完全是 t-ZrO₂ 相, 即 TZP。 (3) t-ZrO₂ 相作为增韧相分散到其他陶瓷基体, 如 ZTA。 其中 TZP 是 ZTC 材料中室温力学性能最高的一种材料, TZP 中又以 Y₂O₃ 作为稳定剂的 Y-TZP 应用最为广泛。典型的 TZP 材料微观结构是粒径为 0.5-2μm 的等轴晶组成的均匀组织^[7](如图 1-2 所示)。当原料中含有异类组分(如 SiO₂)时, 在界面上往往存在由异类组分和 Y₂O₃ 组成的玻璃相^[6]。Y-TZP 力学性能与稳定剂 Y₂O₃ 的含量及 t-ZrO₂ 的晶粒尺寸及微观结构密切相关^[8-11], 两者通过影响 t-ZrO₂ 的可相变能力和相变区高度 h, 造成了不同 Y₂O₃ 的含量及 t-ZrO₂ 的晶粒尺寸的 TZP 材料之间的性能差异。通过对晶粒尺寸、稳定剂含量的控制可获得较好的力学性能。稳定剂 Y₂O₃ 含量是影响相变临界尺寸的主要因素, 相变临界尺寸随着 Y₂O₃ 含量的降低而降低, 当 Y₂O₃ 含量的低于 2mol 时, 材料以 m-ZrO₂ 相为主。当 Y₂O₃ 含量在 2-3mol% 之间时, 则以 t-ZrO₂ 相为主, 临界晶粒尺寸在 1.0μm 左右, 材料强度的峰值出现在 2.5%-3mol% 之间, 韧性峰值则在 2mol% Y₂O₃ 左右。

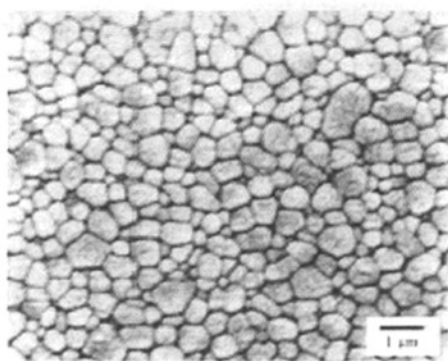


图 1-2 典型 2.5Y-TZP 的微观结构(1400°C 烧结)^[7]

Fig. 1-2. Typical microstructures of 2.5Y-TZP sintering at 1400°C ^[7]

氧化锆有三种不同类型的陶瓷:

1. 氧化锆弥散陶瓷, 氧化锆弥散于其他基体中以相变增韧的方式增加复合材料的强度, 比如 ZrO₂-Al₂O₃ 陶瓷。这种 t→m 的相变已被公认为马氏体相变, 一种有效的方法检测到颗粒粒径对马氏体相变开始温度的作用, 特别是所有 t-ZrO₂ 稳定机制可以看作是马氏体相变的开始温度降低到室温以下。

2. 部分稳定的氧化锆陶瓷。这种陶瓷 t-ZrO₂ 沉淀于稳定的 c-ZrO₂ 中, 添加一定量的稳定剂, 如 CaO, MgO, La₂O₃ 和 Y₂O₃, 但稳定剂的含量要低于完全稳定

c-ZrO₂ 所需的量。已报道 Mg-PSZ 的复杂的腐蚀老化规律和一系列的物理性能，断裂韧性 K_{IC} 在 $3\sim 16\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ，较低值都是没有老化和过老化的陶瓷。由于 Mg-PSZ 陶瓷有较好的抗老化性能，所以商业上经常用做医药的牙齿上。

3. 另一类就是单相的多晶 t-ZrO₂，最早发现 t-ZrO₂ 含量的多少和陶瓷的强度直接相关，t-ZrO₂ 含量多则性能较强，少则情况相反。继而的研究发现陶瓷的强度还与 t-ZrO₂ 颗粒的零界尺寸有关。

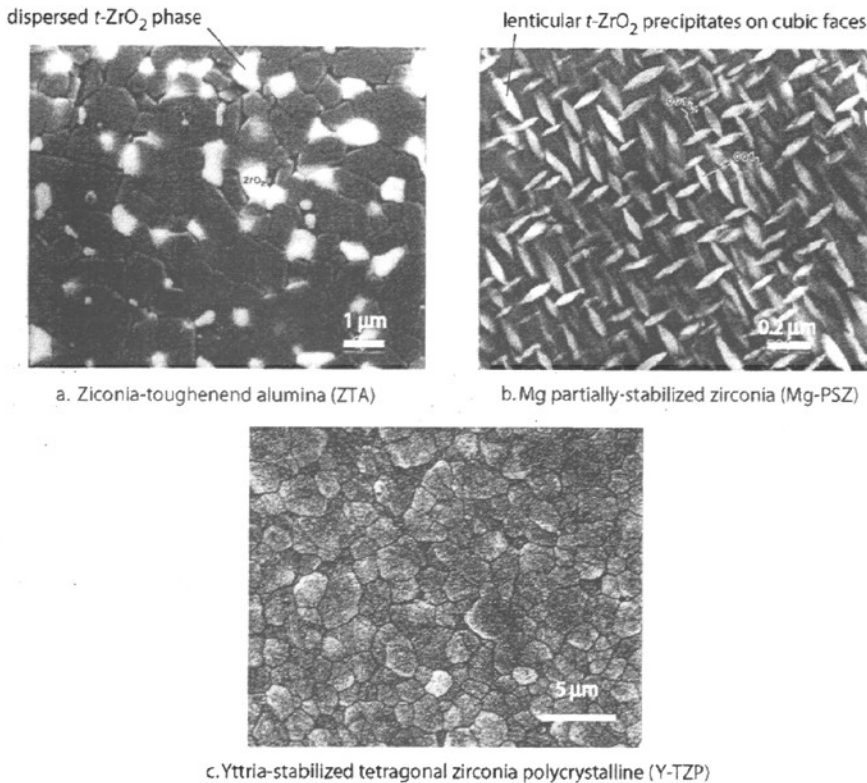


图 1-3 三种主要 ZrO₂ 相变增韧陶瓷的微观结构特征^[9]

Fig.1-3 Microstructure features of the three major categories of transformation-toughened zirconia

当稳定剂含量一定时，决定相变增韧程度大小的可相变的 t-ZrO₂ 的体积分数则取决于晶粒尺寸。随着晶粒尺寸增大，可相变的 t-ZrO₂ 体积分数增大，材料的断裂韧性随之增大^[9]。由此可见，晶粒尺寸较小(尤其是<100nm)的细晶 Y-TZP，由于 t-ZrO₂ 过于稳定，相变增韧效应下降，往往导致较低的断裂韧性。针对此问题，A.B. Leon 适当降低 TZP 中稳定剂 Y₂O₃ 的含量，使相变临界尺寸降低，得到了断裂韧性可达 $17\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 的纳米 TZP 材料^[12]。此外，D.Casellas^[13]通过对 Y-TZP 材

料在 1650℃ 热处理, 得到 Y-TZP/PSZ 双相组织, 稳定至室温的 t-ZrO₂ 的晶粒尺寸最大可达 4μm, 使相变高度和可相变体积分数增大, 从而使力学性能显著提高。

1.1.2 ZrO₂ 陶瓷材料的发展

自从 Gupta 首次报道了四方氧化锆陶瓷(TZP)以来^[14,15], TZP 材料的研究一直是很热门的课题。TZP 陶瓷是陶瓷材料中室温力学性能最高的一种材料^[16], 常被应用于严酷环境和苛刻负载条件, 如用作拉丝模、轴承、密封件和替代人骨, 以及发动机活塞顶、气门机构中的凸轮、玻璃纤维和磁带的切刀等^[17]。但遗憾的是, TZP 仍属于脆性材料, 同时由于应力诱导相变对温度的敏感性, 使高温下 t-ZrO₂ 的稳定性增高, 导致相变增韧失效致使材料的强度和韧性随温度上升而急剧下降^[18]。加之在低温环境下时效导致强度和韧性下降(低温老化)^[19]、及由低导热率和高热膨胀系数引起的较差的抗热震性能^[20]等缺点, 大大削弱了其与金属材料的竞争优势, 限制了该材料的规模开发和应用。由于 TZP 的强度和韧性在很大程度上是通过应力诱导相变增韧来获得的, 而 TZP 的稳定剂含量、晶粒尺寸及微观结构决定了相变增韧存在上限值, 因此仅通过相变增韧来进一步提高 TZP 的强度和韧性是非常困难的。

复合化是解决此问题的有效途径。目前, TZP 基陶瓷复合材料多围绕着改善 TZP 的中高温力学性能; 如利用高模量高强度的晶须、颗粒及片晶与 TZP 复合^[21-23]。晶须能明显的提高 TZP 的强度和韧性, 但晶须和基体很难完全混合均匀, 致使内部应力不均匀而降低性能, 另外晶须一般都有毒, 对人体会有所伤害, 这都限制了其广泛应用。颗粒增强解决了其混合不均的缺陷, 但要求颗粒和基体的热膨胀系数不能相差太大, 因为相差较大的时候内应力过大会产生裂纹况且不利于相变增韧。一般来说, 提高强度和韧性的同时往往伴随着硬度的降低, 但同时发现和颗粒粒径, 以及稳定剂的含量有密切的关系。纳米材料的出现给解决这一矛盾提供了可能, 颗粒的细化对材料的微观结构产生巨大的影响, 相应的力学性能也有较大的改变。

应力诱导相变对温度的敏感性导致 t-ZrO₂ 的稳定性随温度升高而增高, 相变增韧失效, 致使强度和韧性急剧下降, 这一缺陷使 TZP 在中高温环境下的应用受到限制。复合化是解决此问题的有效途径。其中最早尝试的是 SiC_w 晶须, 这类复合材料的强度和断裂韧性取决于 t-ZrO₂ 的稳定程度、晶须含量和性能以及晶须/基

体界面的结合强度^[21,24,25]。适当控制稳定剂 Y₂O₃ 的含量,并选择性能优良的晶须,有效控制残余热应力和界面结合力,能使复合材料中晶须补强与相变增韧产生协同增韧的效果,提高增韧补强效果(如在 SiC_w 晶须表面进行 Al₂O₃、莫来石涂层处理,可使 15vol%SiC_w/TZP 复合材料的室温强度由无涂层的 700MPa 分别提高至 1000MPa 和 1450MPa^[26])。在这类复合材料中,晶须增韧的主要机制为裂纹偏转、晶须桥联、界面解离、晶须拔出等^[27]。晶须在产生以上增韧作用的同时,还将和相变增韧发生协同作用,晶须的桥联增韧和裂纹偏转增韧将有效降低裂纹尖端应力强度因子,使可相变体积分数增大,同时相变增韧产生的体积膨胀加强了晶须/基体界面结合,有利于载荷转移效应的实现^[28]。

利用 SiC 晶须与 TZP 复合虽然取得了较好的效果,但由于 SiC 和 TZP 的热失配在基体中产生较大的应力,使室温强度下降,加之晶须的毒性及在基体中的分散不均匀,使这种方法受到了一定的限制。于是,人们尝试用高强度、高弹性模量的刚性颗粒 SiC 与 TZP 复合。Ding^[29]通过对 20vol%SiC_p/Y-TZP 复合材料的微观结构及力学性能的研究发现,尽管由于 SiC 的较低的热膨胀系数和较高的弹性模量降低了 t-ZrO₂ 的可相变体积分数,削弱了相变效应,但 SiC 颗粒对裂纹的偏转效应使材料的韧性提高。在 1000℃ 时单相 Y-TZP 的强度只有室温强度的 13%,而 SiC_p/Y-TZP 的强度是室温强度的 31%,比 Y-TZP 高出一倍以上^[30]。

S.Tekeli^[31]在 8YSCZ 中添加 0~10wt%Al₂O₃ 微观结构和力学性能的研究发现,添加的 Al₂O₃ 有效的阻止晶界的移动和能量的迁移而减小颗粒的长大,由于 Al₂O₃ 颗粒粒径减小随着 Al₂O₃ 含量的增加材料的硬度随之增大,同时断裂韧性也相应的增大。作者认为断裂韧性的增加得益于较小的粒径、裂纹的偏转和断裂模式由沿晶断裂变为穿晶断裂有关。

近来 Lee D.Y^[32] 将 Al₂O₃ 颗粒掺加到由 Nb₂O₅ 和 Y₂O₃ 共同稳定的 TZP 中,由于 Y-Nb 在 t-ZrO₂ 内做类重石结构的有序排列,使 t-ZrO₂ 晶格内应力得以释放,t-ZrO₂ 表现出较好的低温的稳定性,从而有效抑制了材料的低温老化,同时又由于 Al₂O₃ 的裂纹偏转和桥联效应(见图 1-4)使材料的断裂韧性明显提高,复合材料表现出更明显的裂纹扩展阻力曲线(R-曲线)行为。

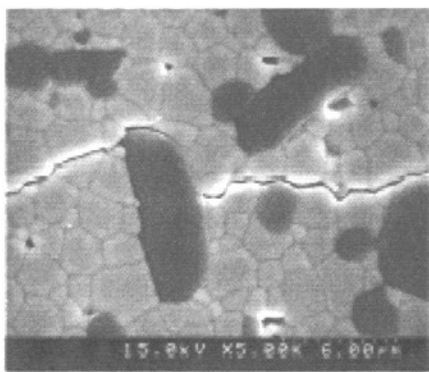


图 1-4 (Y,Nb)-TZP/20vol%Al₂O₃ 复合材料中 Al₂O₃ 对裂纹的桥联作用^[32]

Fig.1-4 Crack bridging of Al₂O₃ particle in (Y,Nb)-TZP/20vol%Al₂O₃composites^[32]

此外，利用 SiC、Al₂O₃ 片晶与 Y-TZP 复合可使材料的韧性得到改善^[22,23]。裂纹偏转是片晶的主要增韧机制。研究表明要使得裂纹偏转机制发挥更大的效应，要求片晶尺寸大于基体颗粒尺寸，界面结合强度小于片晶强度^[33,34]。但遗憾的是由于 Al₂O₃ 与基体之间的热失配在基体中产生径向拉应力，使材料的强度下降，如 5vol%Al₂O₃ 片晶/3Y-TZP 复合材料的强度只有 3Y-TZP 材料的 50%左右^[22]。

1.1.3 复合陶瓷粉体制备方法

粉体的制备技术千差万别，对材料成品后的性能有至关重要的影响，一直是陶瓷材料重点研究的内容，近年来，不断的有新兴的方法出现，而复合陶瓷粉体的制备方法大致有以下几种：

1.1.3.1 机械混合法

用成品的 Al₂O₃ 和 ZrO₂ 粉体经球磨后形成的混合粉体，球磨既有混料的作用又有细化颗粒的效果。分为干法球磨和湿法球磨两种，干法球磨物料纯度较高，但物料容易粘附在球磨罐内壁上；湿法球磨一般以乙醇为溶剂，所得粒度和球的大小和球磨时间有关。单纯机械混合法直接简单，但不能保证多相组成的均匀分散。

Heijiman 和 Kerkwijk 等人^[36,37]采用多相悬浮液混合工艺，以 ZrCl₄、氨水为原料制得 Zr(OH)₄，煅烧得到 ZrO₂，以 HNO₃ 为稳定剂制成 ZrO₂ 悬浮液，再将工业 Al₂O₃ 制备成稳定分散的悬浮液，分别经过球磨处理，按一定比例混合、过滤、干燥制成 85%质量分数 Al₂O₃-15%质量分数 ZrO₂。用该粉体加工的试样在 1450℃ 实现烧结，观察显微结构可知，Al₂O₃ 的平均粒径为 0.7μm，ZrO₂ 的平均粒径为

0.3 μ m, 但是, 该法存在的缺点是: 研究多相固体共同悬浮, 共同絮聚的条件、工作难度较大。

1.1.3.2. 缓冲溶液法(共沉淀)

陈继贵等人^[38]以硝酸锆为前驱体, 加入掺杂的硝酸钆, 加入适量的复合沉淀剂(缓冲溶液), 生成氢氧化锆和氢氧化钆的共沉淀物, 经过醇洗, 煅烧生成Sm₂O₃稳定的ZrO₂粉体, 在200 MPa的压力冷等静压成形后, 在1300~1500 °C温度下烧结5 h, 得到了烧结体试样。其颗粒形状近球形, 粒径细小均匀, 600 °C煅烧共沉淀物所得粉体粒径在10~20nm。

1.1.3.3. 溶胶-凝胶法

王昕等^[39]人研究了采用溶胶-悬浮混合制备了 Al₂O₃ / ZrO₂ 纳米复合陶瓷, 经过处理得到较为理想的复合粉体, 制成的陶瓷材料, 断裂韧性很高; 张大海等人以无机盐硝酸氧锆 ZrO(NO₃)₂·2H₂O, 硝酸铝 Al(NO₃)₃·9H₂O 为主要原料用溶胶-凝胶法制备出 50%质量分数 Al₂O₃-50%质量分数 ZrO₂ 超细复合陶瓷粉体。

1.1.3.4. 沉淀包覆法

景茂祥等人^[40]采用非均相沉淀包覆—热还原—热压烧结的方法制备ZrO₂、Ni复合掺杂Al₂O₃陶瓷, 首先在连续搅拌反应器中相继加入ZrOCl₂、NH₄HCO₃、AlNH₄(SO₄)₂·12H₂O和NH₄HCO₃经过一系列反应制得所需的前驱体粉体, 由于严格控制反应溶液的pH值, 产物的质量分数与理论值基本一致, 故上述各反应中原料加入量均以实验设计Al₂O₃, ZrO₂, Ni的理论质量分数计算。将前驱体粉体在N₂/H₂ (体积比4:1)混合气氛下于600 °C热还原2 h, 即得ZrO₂(3Y)/Al₂O₃/Ni, Al₂O₃/ZrO₂(3Y)/Ni, Al₂O₃/ZrO₂(3Y), Al₂O₃/Ni包覆结构粉体。将制备的复合粉体置于石墨模具中, 以10 °C/min的速率升温至1450 °C, 热压烧结6h, 烧结时的机械压力为30 MPa, 烧结室的真空度为(4~10)×10⁻³ Pa。采用球形包覆结构粉体制备的复合陶瓷相对密度均达到95%以上, 与单相Al₂O₃相比, 抗弯强度最大可提高28%, 断裂韧性最大可提高141%。但未出现断裂韧性叠加效果, 这是因为ZrO₂的部分增韧效应已被邻近大金属Ni粒子所吸收。

1.1.3.5. 快速凝固法^[41]

在铝热剂中引入适量的 ZrO₂ (Y₂O₃)粉末, 并在铝热燃烧生成液态 Al₂O₃ 的同时, 利用铝热反应所产生的高温随即熔化 ZrO₂ (Y₂O₃)粉末, 通过外力下陶瓷/金属液

相分离形成陶瓷高温熔体；接着利用 Al₂O₃ /ZrO₂ (Y₂O₃)系熔体在大过冷条件下的共晶反应，生成高强度、高弹性模量并具有一定长径比的 Al₂O₃ /ZrO₂ (Y₂O₃)共晶复合陶瓷棒晶来构成陶瓷基体，这样不仅可通过高强度、高弹性模量的 Al₂O₃ /ZrO₂ (Y₂O₃)共晶陶瓷棒晶提高陶瓷基体强度，同时又可借助共晶陶瓷棒晶对裂纹的桥接及棒晶拔出等增韧机制，对陶瓷进行增韧，使陶瓷在保持高强度的同时，又具有高韧性。

1.1.4 纳米粉体的分散

纳米组份粒径小，比表面大，含有大量不饱和键，化学活性高，极易形成尺寸较大的团聚体，纳米粉体在制备收集的过程中如果不进行表面处理易团聚在一起，导致所购原材料本身就会存在较多软团聚甚至硬团聚，如果不加以分散直接与基体粉料混合，团聚大颗粒的存在会使制备的材料不具备纳米复相陶瓷的高性能。因此，如何保证将纳米颗粒均匀地分散于基体材料中，是材料制备过程中首先要解决的问题，一般的方法是将作为增强相的纳米粉体分散于含某种分散剂的液体介质中，获得稳定均匀的悬浮液，然后将基体粉末与其混合。近年来，根据胶体化学理论，通过向分散介质中加入分散剂或调整酸碱度，对粉末表面改性以获得高稳定均匀分散的悬浮液。

1.1.4.1 基本理论

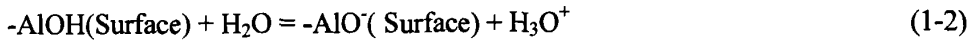
根据胶体与表面化学理论，悬浮液的稳定性可由粒子间总能量的大小来表征。引力分量总是存在，因为粒子总有通过范德华力相互吸引接触的倾向，而排斥力可以由两个不同的机制产生，一个是静电斥力，这是分散在极性液体中粒子形成双电层的结果，产生一个随粒子间距离增大而减小的斥力，由此机理而形成的悬浮体的分散稳定机制称为静电稳定机制；另一个是聚合物稳定，作为稳定剂的高聚物一般有两性官能团，一端与粒子结合使聚合物固定在粒子表面，另一端则进入悬浮介质中阻止粒子相互靠近，由此机理而形成的悬浮体的分散稳定机制称为空间位阻稳定机制；由上述两种机制联合作用的稳定机制称为电空间位阻稳定机制^[42]。

1.1.4.2 影响分散效果的因素

超细氧化铝粉体比表面能大，表面活性高，单个超细颗粒往往处于不稳定状态。颗粒之间因为相互吸引而团聚，易于失去超细粉体特有的性能。因此超细氧

化铝粉体在介质中的分散稳定性控制，是超细氧化铝粉体走向实用化的关键。

α -Al₂O₃ 水系统浆料的稳定性受分散剂的种类、分散剂的用量、PH 值、吸附途径、温度、离子强度多种因素的影响。氧化铝陶瓷粉体浸于水中通过与溶液中离子的作用而获得电荷。在酸性区域和碱性区域表面所带电荷分别如下式(1-1)和(1-2)^[43]所示：



显然在不同的区域，粉体表面所带电荷不同。这和分散剂的类型密切相关，比如聚丙烯酸(PAA)为阴离子型分散剂，在液相中通过静电和分子间的引力作用吸附于粉体颗粒表面，粉体颗粒负电荷密度增加。

温度的升高，粉体粒子对分散剂吸附量增加。所以浆料中游离的分散剂将进一步吸附至粒子表面^[44]。一方面，游离的分散剂量的减少，其本身对体系粘度的贡献降低；另一方面由于游离的分散剂因温度的升高而吸附到粒子表面，从而使吸附平衡时，粒子表面吸附的分散剂分子数量增加，覆盖于粉体粒子表面的分散剂分子的链段密度变大，位阻层厚度和 Zeta 电位增加。当相邻的颗粒相互接近时，将受到更大的阻碍和静电斥力，因此粒子间的团聚将变得更加困难，即粒子的分散稳定性能提高，粘度降低。

吸附过程中，由于机械力和分散剂的作用，团聚粒子不断被打开，释放出新的裸露表面。因此，吸附一段时间后，新释放出的裸露粒子表面难以获得分散剂分子，因而吸附为粉均匀吸附。而经超声波分散作用后，超细粒子由于自稳定所形成的网状结构在吸附之初即被打开。因此，吸附过程中将有更多的粒子获得分散剂分子。至吸附平衡时，离子表面的分散剂分布相对均匀，粒子周围所形成的双电层也更为完整，由非均匀吸附导致的浆料不稳定性也因超声作用而大大削弱^[45]。

在以聚合物为分散剂的胶体系统中，离子强度对浆料的稳定性影响是多方面的，其一，根据 DLVO 理论，胶态系统中加入电解质，扩散层中的反离子将压缩双电层，从而使胶体粒子的带电量较少，双电层厚度变薄，Zeta 电位降低，粒子更易于团聚。离子强度的增加，高聚物长链中功能基团(COO⁻)因电解质的屏蔽效应使负电性降低，功能基团间的斥力作用受到削弱。单位分散剂分子空间占有的

体积减小，粒子表面的覆盖率下降^[46]。在分散剂添加量不足以使粒子表面达到饱和和吸附的情况下，显然离子强度的增加，则进一步提高了粒子表面的吸附的不饱和程度，使浆料的稳定性变得更差。

1.1.5 ZrO₂陶瓷的制备方法

表 1-1 ZrO₂陶瓷的烧结技术^[47]

Table 1-1 Sintering technologies of ZrO₂-based ceramics

| | 烧结方法 | 特点 |
|----------|------------------|---------------------------|
| 无压 烧结 | 液相烧结 (LPS) | 液态便于结构重排，加快扩散速度，发生溶液再结晶。 |
| | 瞬间相烧结 | 与液相烧结相识，但发生反应后，液相消失。 |
| | 热等静压烧结 (HIP) | 能缩小残余孔隙，易制备各种复杂形状。 |
| | 烧结-热等静压 (S-HIP) | 通过多步骤消除开口气孔 |
| 热压 烧结 | 等离子烧结 | 适用于快速烧结 |
| | 烧结-锻压/热-锻压 | 可用于需大颗粒重排，无约束高剪切应力陶瓷的制备。 |
| | 微波烧结 | 减少烧结时间、增加均匀性，适用于烧制复杂部件。 |
| | 动力压塑 | 利用冲击法、快速、低温 |
| | 活性金属渗透法 | 需用具有良好润湿性，需氧预制品。 |
| 反应 烧结 | 金属直接氧化法 | 熔融金属与气体氧化剂直接进行反应。 |
| | 自蔓延高温燃烧合成法 (SHS) | 利用反应热自传导作用维持反应，节能、高纯、高活性。 |
| 其它 | 气氛加压烧结 (GPS) | 利用气氛抑制挥发，通过多步骤消除气孔。 |

这里的制备方法主要指陶瓷的烧结方法。烧结过程，就是通过加热、高温使颗粒粘结，经过物质迁移而使粉体产生强度而导致致密化和再结晶的过程。烧结直接影响陶瓷显微结构(晶体、玻璃体、气孔等)中晶粒尺寸和分布、气孔尺寸和分

布及晶界体积分数等参数。表 1-1 列出了 ZrO₂ 陶瓷的一些常用烧结技术。

1.1.5.1 无压烧结

无压烧结工艺是最为常用的 ZrO₂ 陶瓷烧结方法。其整个过程是在没有外加驱动力的情况下进行的，烧结驱动力主要是自由能的变化，既可以固相扩散来传递物质，也可以通过气体的蒸发凝聚来进行，或加入某些烧结助剂，使其形成液相而传递物资。此类方法的特点是工艺简单、成本低、易于制备复杂形状坯体、大批量生产，缺点是所制备材料的性能稍差。

1.1.5.2 热等静压烧结

采用高温高压等工艺条件制备 ZrO₂ 陶瓷的另一类方法。该类方法不仅可降低烧结温度、缩短烧结时间并且可在无烧结添加剂条件下制备出显微结构均匀且含很少气孔的致密陶瓷材料。所制备的材料强度高、韧性好等优点。缺点是成本高、条件要求苛刻。

1.1.5.3 反应烧结

这是较为复杂的 ZrO₂ 陶瓷制备技术。在一定温度下，先驱体通过固相、液相和气相相互间发生化学反应，同时进行致密化和规定组分的合成，得到所需要的烧结体的过程。特点是坯体烧结前后几乎没有尺寸收缩、反应烧结温度较低、高温性能稳定，易于制备形状复杂的陶瓷。缺点是含有较高的气孔率、力学性能较差。

1.1.5.4 气氛加压烧结

在加压和气氛下，经高温烧结而获得致密，形状复杂的烧结体的方法。高压气氛的目的是为了防止陶瓷材料的氧化和分解，也可能改变烧结过程中的传质机制。目前，该方法主要应用于含氮化硅等非氧化物陶瓷的烧结，在 ZrO₂ 陶瓷的制备中用的较少。

1.2 课题的主要研究内容和意义

氧化铝陶瓷是典型的高温高强度结构陶瓷，是陶瓷发动机、高温结构件、切削刀具、耐磨件的主要候选材料。由于陶瓷材料的脆性弱点，限制了其应用领域。纳米材料的兴起给材料带来了广阔的空间，由于纳米粉体纯度高，具有巨大的表面积和比表面能，因而提高了烧结驱动力和扩散速度，是烧结速度加快，能在较低的烧结温度下制备出高致密性、细晶粒的陶瓷材料。向陶瓷基体中引入第二相

颗粒及纤维等，是陶瓷强韧化常用的方法，能有效的提高陶瓷材料的强度和断裂韧性。目前有关以氧化锆为基体的陶瓷材料添加的二相粒子大多为微米级的原料制备，关于在基体中掺杂纳米级二相颗粒的报道还很少，有关的强韧化机理还尚不明晰。

本实验以商品的纳米氧化铝、纳米碳化硅和纳米氧化锆为原料，用分散剂和超声、球磨工艺对其混合分散，热压制备氧化锆基复合陶瓷，探讨了二相粒子的掺杂量和粒径等对材料力学性能和微观结构的影响，并研究了复合陶瓷材料的强韧化机理。

本课题作为基础性研究，其实验对合理地设计纳米氧化锆基复合材料的提供了理论依据，具有一定的指导意义。用价格便宜的氧化铝替代价格较高的氧化锆，具有一定的经济效益。

第 2 章. Al₂O₃/ZrO₂ 复合陶瓷的制备和性能测试

2.1 制备流程和工艺设计

2.1.1 实验所用药品

实验所用主要原料： m -ZrO₂ 安徽健坤化工生产的纳米氧化锆，粉体的具体参数见表 2-1。

表 2-1 m -ZrO₂ 粉体的性能参数
Table 2-1 Performance parameter of m -ZrO₂ powders

| SiO ₂ (%) | TiO ₂ (%) | Na ₂ O (%) | Fe ₂ O (%) | ZrO ₂ (%) | γ (m ² ·g ⁻¹) | DTEM (nm) | D ₅₀ (μ m) | Al ₂ O ₃ (%) |
|-------------------------|-------------------------|--------------------------|--------------------------|-------------------------|--|--------------|-------------------------------|---------------------------------------|
| ≤0.001 | ≤0.0005 | ≤0.001 | ≤0.0005 | ≥99 | ≥40 | 20~40 | 0.1~3 | ≤0.0005 |

α -Al₂O₃ 粉由德国安迈铝业公司生产，纯度≥99.7%，其化学成分及主要物理性能分别见表 2-2，2-3。

表 2-2 α -Al₂O₃ 的化学组成
Table 2-2. The Chemical composition of α -Al₂O₃ powders (wt %)

| Al ₂ O ₃ | Na ₂ O | CaO | Fe ₂ O ₃ | SiO ₂ |
|--------------------------------|-------------------|------|--------------------------------|------------------|
| 99.7 | 0.08 | 0.05 | 0.02 | 0.15 |

表 2-3 α -Al₂O₃ 的物理性能
Table 2-3. The physical properties of α -Al₂O₃ powders

| | |
|--|----------|
| BET [m ² /g] | 7.0 |
| Primary Crystal Size, d ₅₀ [μ m] | 0.6 |
| Granule Size, d ₅₀ [μ m] | 200 |
| Particle Size / sieve > 63 μ m [%] | 90 |
| Bulk Density [g/l] | 900~1200 |
| L.O.I. [%] | 2 |
| Moisture [%] | 0.3~0.6 |

纳米 SiC 粉由合肥开尔纳米技术发展有限责任公司提供。采用等离子弧气相合成的方法生产，平均粒径 40nm，主要参数见表 2-4。

表 2-4 纳米 SiC 颗粒的性能参数
Table 2-4 The properties of SiC powders

| 性能参数 | 外观 | 松装密度 | 比表面积 | 晶型 | 纯度 | 游离硅含量 | 平均粒度 | 总氧含量 |
|--------------|----|-----------------------|----------------------|----|---------|-------|------|--------|
| β -SiC | 灰色 | 0.08g/cm ³ | >80m ² /g | 立方 | >99.09% | <0.2% | 40nm | <0.61% |

2.1.2 实验步骤

实验的具体过程如下：

按照设定配方将称量好 Al₂O₃ 粉体配置成 10% 的质量百分比浓度的悬浮液，按 Al₂O₃ 质量分数为 0.5% 加入分散剂聚甲基丙烯酸铵 PMAA-NH₄，用氨水调 PH 值使之维持在 9~10 之间，搅拌 20 分钟接着超声分散 20 分钟，之后加入 ZrO₂ 粉体、CeO₂ 和添加剂，按 ZrO₂ 质量分数为 0.5% 加入分散剂聚甲基丙烯酸铵 PMAA-NH₄，继续调 pH 值，继续搅拌 20 分钟、超声分散 20 分钟，将悬浮液在快速球磨机中球磨 2 小时，转速为 200rpm。将浆料干燥后，研磨，过 80 目筛。将粉体在烘箱中烘干 12 小时，彻底干燥。

粉料放入石墨模具中，在日产 Multi-5000 型多功能烧结炉中进行热压烧结，烧结温度 1450℃~1600℃，轴向压力 40kN，达最高温度时保温保压。烧结试样的尺寸为 $\phi 60 \times 5\text{mm}$ 。具体操作流程如图 2-5 所示。

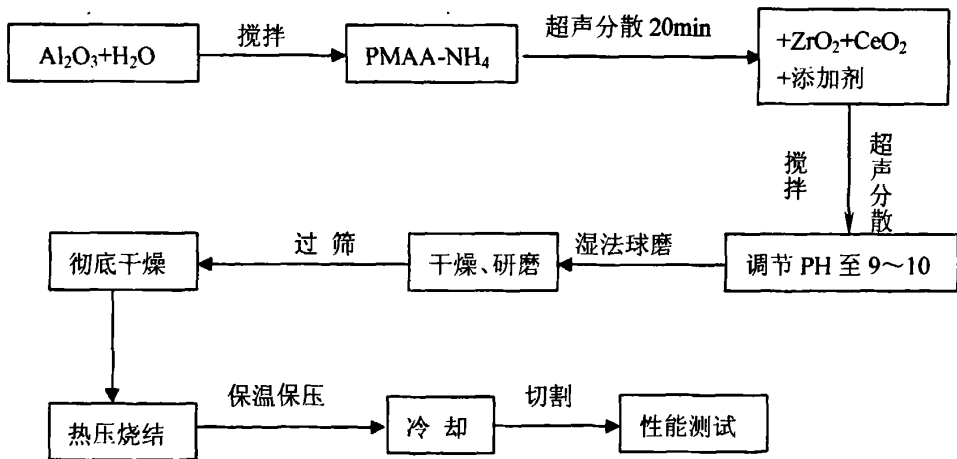


图 2-1. 纳米 Al₂O₃/ZrO₂ 复合陶瓷制备工艺流程图

Fig2-1. The flow chart of the processing of nano- Al₂O₃ / ZrO₂ composites

2.2 Al₂O₃/ZrO₂ 复合陶瓷的工艺设计

工艺流程主要是物料的配比方案和烧结工艺的设计配料方案如表 2-5。

表 2-5 试样物料的配比方案
Table 2-5 The mixture ratio of material

| 物料 (mol%) | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 |
|--------------------------------|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| ZrO ₂ | 97 | 94 | 91 | 88 | 85 | 82 | 91 | 90 | 89 | 87 | 85 |
| Al ₂ O ₃ | 0 | 3 | 6 | 9 | 12 | 15 | 9 | 9 | 9 | 9 | 9 |
| CeO ₂ | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 0 | 1 | 2 | 4 | 6 |

以上第一批试样在 1450℃ 下真空热压烧结, 真空度为 1.0×10^{-3} Pa, 压力为 40KN, 保温 30min, 为了烧结致密, 在 1200℃ 以上降低升温速率 10℃/min, 烧结成 $5 \times \Phi 60$ mm 的圆柱形试样, 在测试完力学性能后确定 Al₂O₃ 和 CeO₂ 最佳添加量。第二批试样以此为依据, 分别在 1500℃、1550℃、1600℃ 温度下真空(真空度同第一批试样)和 N₂ 气氛烧结; 在上述基础上添加 5 wt %SiC, 而后在 1500℃、1550℃、1600℃ 下热压气氛烧结, 压力和保温时间不变, 具体的实验流程如图 2-2。

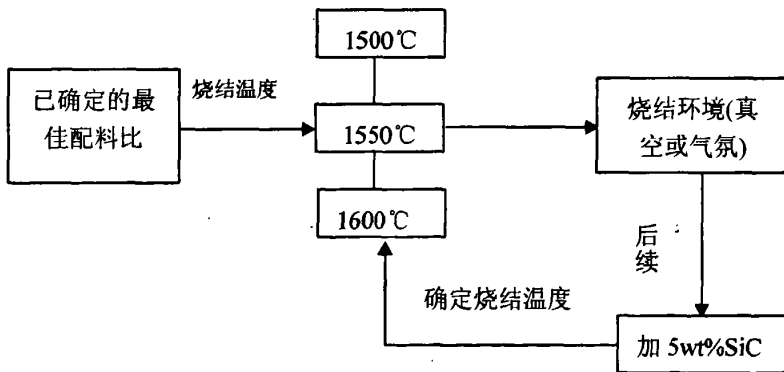


图 2-2 烧结工艺的设计

Fig 2-2 Design of sintering technology

2.3 复合陶瓷的性能测试

2.3.1 复合材料相对密度测试

利用 Archimedes 法测烧结试样的密度 $D(\text{g}/\text{cm}^3)$, 并计算转换成相对密度 $D/D_0(\%)$ 。按下式计算试样的密度:

$$\rho_w = \frac{W_A}{W_A - W_W} \quad (2-1)$$

式中 ρ_w : 样品的密度

W_A : 样品在空气中的重量(g)

W_w : 样品在水中的重量(g)

D_0 为 Al₂O₃/SiC 复合材料的理论密度, 用下述公式计算:

$$D_0 = \left[\frac{A\%}{D_1} + \frac{B\%}{D_2} \right]^{-1} \quad (2-2)$$

式中: $A\%$, $B\%$ —试样中各组分的重量百分比;

D_1 , D_2 —试样中两种相应成分的理论密度, g/cm^3 。

2.3.2 维氏硬度的测试

维氏硬度试验的压头采用一个相对两面夹角为 136°的金刚石正四棱锥压头, 在一定负荷 P 的作用下压入试样表面, 经规定的保荷时间后卸除负荷, 在试样测试面上压出一个正方形的压痕。在读数显微镜下测量其压痕两对角线 d_1 和 d_2 的长度, 算出平均值 $d=1/2(d_1+d_2)$ 。并算出压痕凹面的面积 F , 以 P/F 的数值表示试件的维氏硬度值。单位为 MPa。维氏硬度的符号为 HV, 计算公式如下:

$$H_V = \frac{P}{F} = 1.8544 \frac{P}{d^2} \quad (2-3)$$

式中: P ——负荷力, N;

F ——压痕凹面面积, mm²。

d ——压痕两对角线长度的平均值, mm。

在测试时, 负载 P 的大小可根据试样的大小、厚度和其它条件的不同而定。

试样上下表面需平行。测试表面下得有油污或脏点, 需抛光成镜面。试样的厚度至少大于压痕对角线的两倍。同一样上至少测定不同位置的 5 个点的维氏硬度值, 求出其平均值作为该试样的硬度。试验在常温下进行。负荷的保荷时间为 10s。

2.3.3 抗弯强度的测试

原理:

把条形试样横放在支架上, 用压头由上向下施加负荷(如图 2-3), 根据试样断

裂时的应力值计算强度。此种情况下，材料的抗弯强度 σ_f 为

$$\sigma_f = \frac{M}{Z} \quad (2-4)$$

M—断裂负荷 P 所产生的最大弯距

Z—试样断裂模数

对于矩形截面的试样有：

$$M = \frac{1}{4} PL \quad (2-5)$$

$$Z = \frac{1}{6} bh^2 \quad (2-6)$$

P—试样断裂时读到的负荷值(N)

L—支架两支点间的跨距(m)

b—试样横截面宽(m)

h—试样高度(m)

因此对于矩形截面的试样，抗弯强度为：

$$\sigma_f = \frac{3}{2} \frac{Pl}{bh^2} \times 10^{-6} \quad (\text{MPa}) \quad (2-7)$$

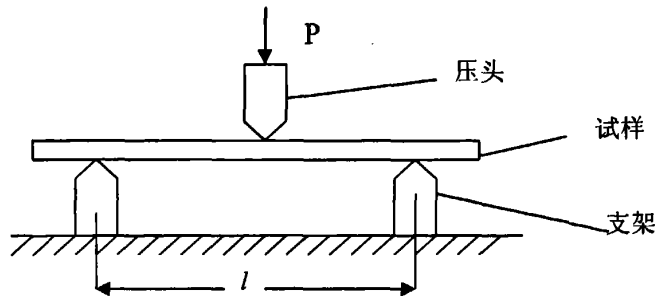


图 2-3 抗弯强度测试示意图

Fig 2-3. The sketch of flexure strength testing

将烧结试样用内圆切割机切成 $3 \times 4 \times 35\text{mm}$ 的规则试条，用三点弯曲法测试样的抗弯强度(σ_f)。

2.3.4 断裂韧性的测试

用单边切口梁法(SENB)测定断裂韧性，试样尺寸为 $2\text{mm} \times 4\text{mm} \times 36\text{mm}$ ，切口宽度为 0.25mm ，测定时跨距为 20mm ，SENB 试样的示意图见图 2-4。测试时加

载速率为 0.5mm/min。断裂韧性 K_{IC} 分别采用下式计算：

$$K_{IC} = Y\left(\frac{a}{W}\right) \frac{3PL}{2bW^2} \sqrt{a} \quad (2-8)$$

式中： a —切口深度， mm；

W —样品厚度， mm；

b —样品宽度， mm；

L —支点跨距， mm；

$Y\left(\frac{a}{W}\right)$ —无量纲系数， 其与 a/W 及加载速率有关。在 $0 \leq a/W \leq 0.6$ 范围内，

$Y\left(\frac{a}{W}\right)$ 可依照图 2-5 取值。

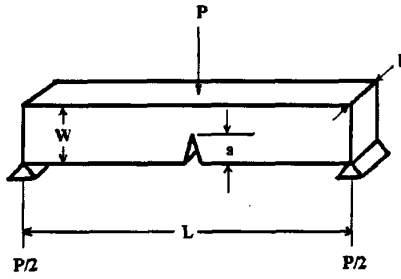


图 2-4 用于 SENB 测试的试样
Fig2-4 Sample for SENB testing

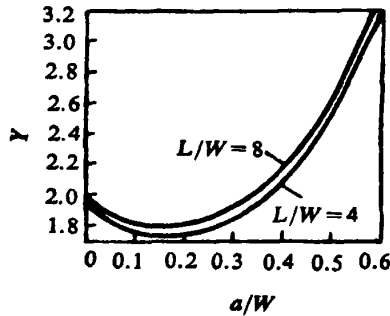


图 2-5 SENB 试样(3点弯曲) Y 与 a/W 的关系
Fig.2-5 Relationship between Y and a/W for SENB sample(three point bending)

2.3.5 复合陶瓷微观结构的观察

用 X 射线衍射(D-M88 型 X-射线衍射仪，德国布鲁克公司生产)确定复合粉末和烧结体的晶相组成。断口的微观结构用扫描电子显微镜观察(SEM, JSM-840, 日本电子公司)。

第 3 章 复合陶瓷材料的力学性能和微观结构

3.1 复合陶瓷的力学性能探讨

3.1.1 掺杂 Al₂O₃ 的量对复合陶瓷力学性能的影响

复合陶瓷的相对密度随 Al₂O₃ 含量的变化趋势如图 3-1 所示。

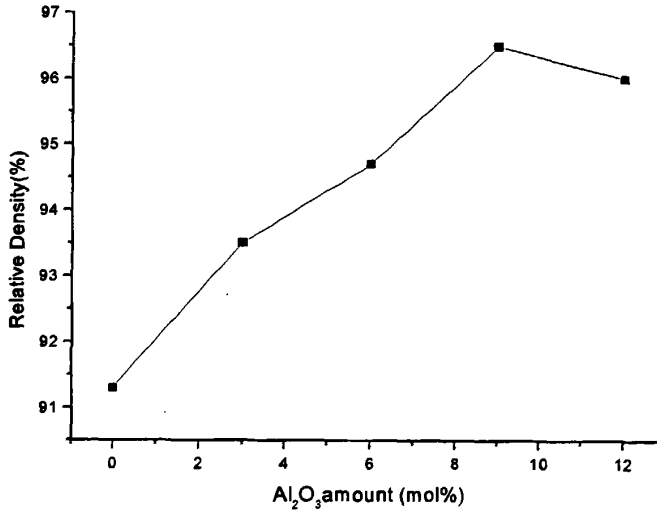


图 3-1 Al₂O₃/ZrO₂ 复合陶瓷相对密度随氧化铝含量变化趋势

Fig 3-1 Relative density of Al₂O₃/ZrO₂ composite ceramics as a function of Al₂O₃ amount

从图 3-1 可以看出, 无掺杂的 Ce-ZrO₂ 的相对密度为 91.4, 相比于其他几个试样是最低的, 材料的相对密度开始随着 Al₂O₃ 含量的增加而增加, 而在 Al₂O₃ 含量在 9 mol% 达到最大值 96.5%, 继续加大 Al₂O₃ 含量密度呈下降趋势。密度增加是由于 Al₂O₃ 填充在基体的晶界处, 提高了材料的致密性; 而添加过量的 Al₂O₃ 使得烧结体密度下降(图 2c), 这和 S. Tekeli^[48] 所得结果一致。究其原因可能是随着 Al₂O₃ 含量的加大, 团聚的 Al₂O₃ 和基体 ZrO₂ 热膨胀系数的差别较大, 产生足够的应力促使晶体发生二次异常长大, 长大的 Al₂O₃ 晶粒在进一步的烧结致密化过程中作为支撑体抵消了外加压力对烧结体的作用力, 阻碍了 ZrO₂ 基体的致密化。

复合陶瓷的硬度随 Al₂O₃ 变化趋势如图 3-2 所示:

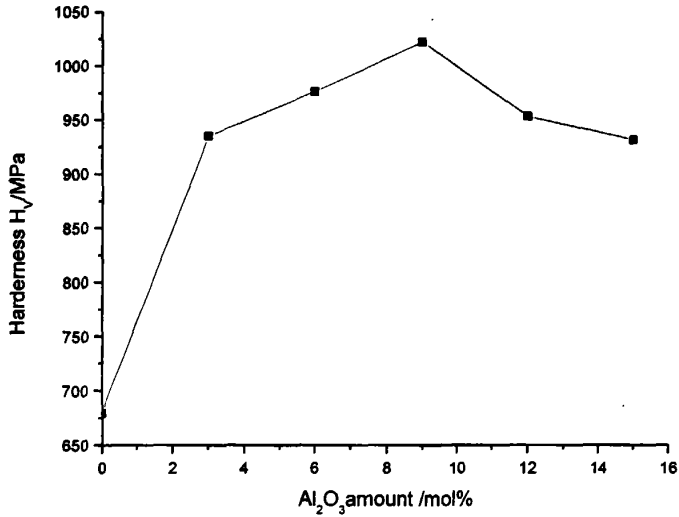


图 3-2 Al₂O₃/ZrO₂ 复合陶瓷的硬度与 Al₂O₃ 含量的关系

Fig 3-2. The hardness of Al₂O₃/ZrO₂ composite ceramics as a function of Al₂O₃ amount

如图 3-2 所示, 无掺杂 Al₂O₃ 试样的硬度为 675MPa, 为同比最低值, 而在添加 3mol%Al₂O₃ 后, 材料的硬度快速升高到 930 MPa, 随着 Al₂O₃ 含量的进一步加大, 硬度逐渐增大, 但没有开始是增加幅度大, 在掺杂 9mol% Al₂O₃ 后达到峰值 1026 MPa; 继而增大 Al₂O₃ 含量, 硬度开始下降的趋势。

首先单相 α-Al₂O₃ 的硬度要比 ZrO₂ 的硬度大, 所以在掺杂后硬度有很明显的增加, 随着 Al₂O₃ 含量的不断增加, 这种效果逐渐削弱, 呈现出增大趋势不明显的效果。其次硬度的变化曲线和材料的相对密度变化趋势大致相同, 可以看出密度的增加引起了材料硬度的变化, 所以虽然 Al₂O₃ 的硬度要大于 ZrO₂, 但因其密度的降低, 在增加过量的 Al₂O₃ 后, 硬度反而有所降低。

复合陶瓷的抗弯强度随 Al₂O₃ 变化趋势如图 3-3 所示。从图 3-3 可以看出, 复合陶瓷的抗弯强度在 Al₂O₃ 含量较少的时候是随着 Al₂O₃ 含量的增加而增加, 在含量为 9mol% 是抗弯强度达到最大值, 而在继续增大 Al₂O₃ 的含量后, 抗弯强度有急剧的下降。其中主要的原因是晶粒尺寸对材料的力学性能起到关键作用, 强度随晶粒尺寸的减小而增大^[49]。第二项粒子 Al₂O₃ 对基体颗粒的控制有明显的作用。

复合材料的断裂韧性随 Al₂O₃ 变化趋势如图 3-4 所示。

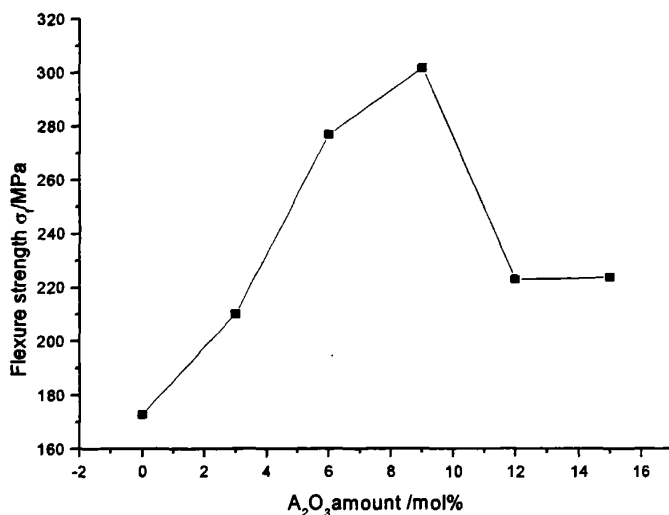


图 3-3 Al₂O₃/ZrO₂ 复合陶瓷的抗弯强度随 Al₂O₃ 的变化趋势

Fig 3-3 Flexure strength of Al₂O₃/ZrO₂ composite ceramics as a function of Al₂O₃ amount

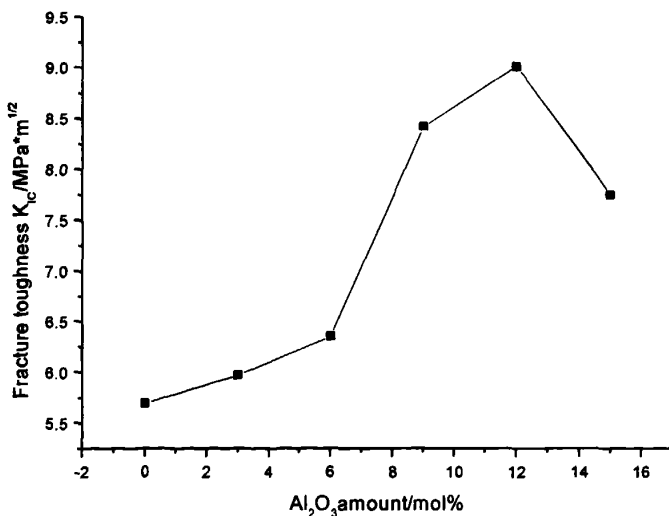


图 3-4 Al₂O₃/ZrO₂ 复合陶瓷的断裂韧性随 Al₂O₃ 变化曲线

Fig 3-4 Fracture toughness of Al₂O₃/ZrO₂ composite ceramics as a function of Al₂O₃ amount

如图 3-4 所示，在掺杂 Al₂O₃ 后，复合陶瓷的断裂韧性先有了较缓慢的增大，在 6mol% 是增长幅度加大，而在 12mol% 是达到峰值，继续增加含量，韧性又开始下降。可见 Al₂O₃ 添加以后，除了基体的相变增韧外，有了新的增韧机制，一

一般情况下，强度和韧性有相同的趋势，但本实验中强度在 9mol% Al₂O₃ 是达到最大值，而断裂韧性在 12mol Al₂O₃ 是达到最大值，究其原因 12mol% Al₂O₃ 试样的密度已经开始有了下降的趋势，但组织中存在的显微缺陷能对断裂是主裂纹扩展起到阻碍作用，当扩展裂纹遇到小于零界尺寸显微裂纹时，裂纹产生偏转，能量被吸收；此外微裂纹的产生耗散了主裂纹的驱动能，起到钝化裂纹尖端的作用，从而提高了材料的断裂韧性。但缺陷过多的时候，微裂纹就会联通而失去吸收能量的作用^[50,51]。

3.1.2 CeO₂ 的含量对复合陶瓷性能的影响

m-ZrO₂在高温烧结阶段温度达到其相转变温度，转变为t-ZrO₂，为了在室温稳定t-ZrO₂，在陶瓷中加入稳定剂CeO₂。一般认为，Ce⁴⁺和Zr⁴⁺具有相同的价态，Ce⁴⁺半径(0.092 nm)与Zr⁴⁺半径(0.077 nm)相差不大，在ZrO₂中的溶解度很大，可以和ZrO₂形成单斜、四方和立方等晶型的置换型固溶体，这种固溶体在冷却过程中不易共析分解，高温时形成的四方相或立方相被保存下来，从而避免或减弱了冷却过程中相变产生的体积效应，可以得到有一定强度的较致密的ZrO₂制品。

从烧结传质的角度来看，ZrO₂在烧结过程中的传质主要是通过离子置换扩散，而置换扩散和陶瓷体中的空位密度密切相关，空位的存在一方面为邻近离子的迁移提供了位置空间；另一方面造成其周围区域的晶格畸变，活化了离子，降低离子扩散激活能，从而加速离子扩散，空位浓度越高，离子的扩散速度就越快。在稳定剂溶入晶格的同时会产生大量氧离子空位，从而加速离子扩散，促进ZrO₂陶瓷的烧结和ZrO₂晶粒的长大。在一定范围内稳定剂加入得越多，产生的氧离子空位就越多，离子的固相扩散就越容易，晶粒就越有长大的倾向。如果稳定剂分布不均匀，在局部区域稳定剂含量过高时，会导致晶粒结构的分布与大小不均匀。表面有网状花纹的较大晶粒中稳定剂较多，这种晶粒既是高温相稳定的产物，也是烧结传质较充分的结果^[52]。

单从力学角度考虑，3Y-ZrO₂的力学性能要优于CeO₂作为稳定剂的ZrO₂陶瓷，但在力学性能相同的情形下，Ce-ZrO₂比Y-ZrO₂所容许基体颗粒粒径范围要广，且在中温的抗老化性能要优于前者。Al₂O₃/ZrO₂复合陶瓷在掺杂同等量Al₂O₃(9mol%)的前提下，改变稳定剂CeO₂的添加量，研究其对复合陶瓷的影响。图3-5为添加不同含量CeO₂对复合陶瓷力学性能的影响。

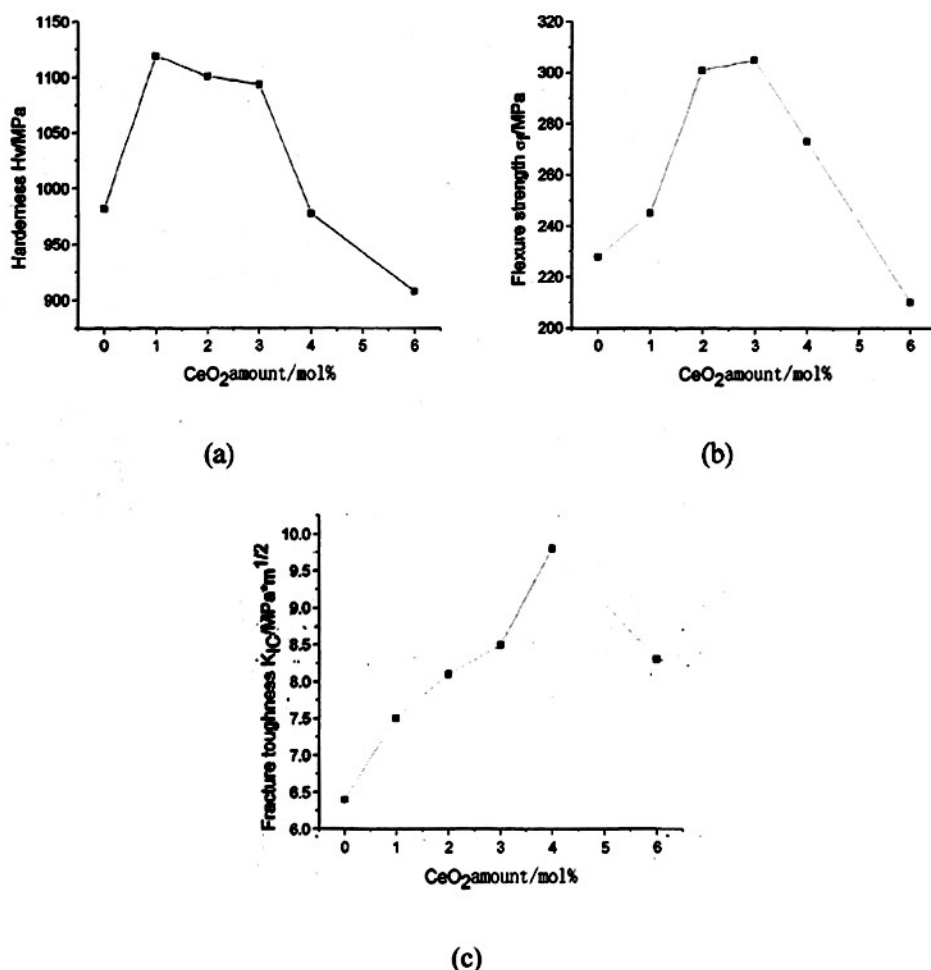


图 3-5 Al₂O₃ (9mol %)/ZrO₂ 复合陶瓷的力学性能随 CeO₂ 含量的关系曲线:

(a) 复合陶瓷的硬度与CeO₂含量的关系曲线; (b) 复合陶瓷断裂韧性与CeO₂含量的关系曲线;

(c) 复合陶瓷抗弯强度与CeO₂含量的关系曲线

Fig 3-5 Mechanical properties of Al₂O₃ (9mol %)/ZrO₂ composite ceramics as a function of

Al₂O₃ amount: (a).Hardness; (b) Flexure strength; (c). Fracture toughness

从图3-5可以看出,复合陶瓷的力学性能和CeO₂的含量有密切关系,可见有效的稳定了室温下的t-ZrO₂,能稳定在粒径小于零界尺寸的陶瓷烧结体中,通常称为“四方氧化锆多晶体”。粒子粒径减小时,Ce⁴⁺很好的取代Zr⁴⁺而消除O空位,致使基体很难发生晶格畸变,达到稳定的效果。图3-6为3mol%CeO₂-9mol Al₂O₃/ZrO₂复合陶瓷的XRD分析。

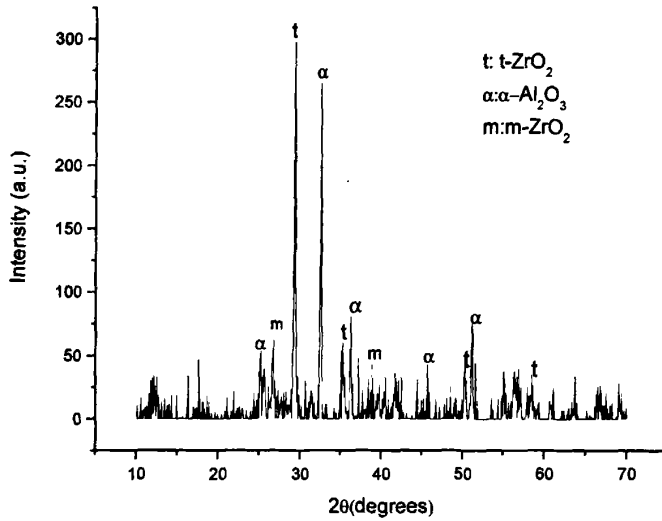


图 3-6. 3mol%CeO₂-9mol Al₂O₃/ ZrO₂ 复合陶瓷的 XRD 谱图

Fig 3-6. XRD pattern of 3mol%CeO₂-9mol Al₂O₃/ ZrO₂ composite ceramics

由 XRD 谱图可以看出, 复合陶瓷以 t-ZrO₂ 为主, 有少量的 m-ZrO₂。达到了预期稳定 t-ZrO₂ 的目的, 是材料的力学性能和高温稳定性都有较为明显的提高。

3.1.3 烧结工艺对材料力学性能的影响

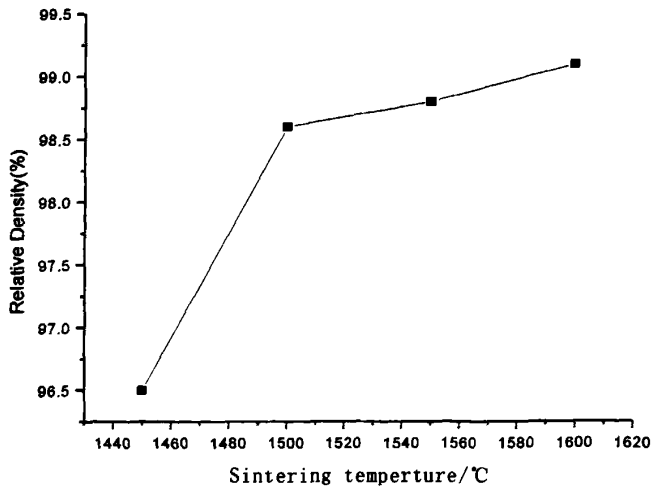


图 3-7 9mol %Al₂O₃/ ZrO₂ 复合陶瓷相对密度与烧结温度的关系

Fig 3-7 Relative density of 9mol %Al₂O₃/ZrO₂ composite ceramics as a function of sintering temperature

烧结温度对陶瓷的性能有着至关重要的作用, 适当烧结温度才能提供足够的

烧结驱动力，既要使烧结体具有较高的致密度，又不至于温度过高而产生颗粒的异常长大，影响陶瓷的力学性能。

图 3-7 为 3mol%CeO₂-9mol Al₂O₃/ ZrO₂ 材料的相对密度和烧结温度的关系，由图可见，相对密度随着温度的提高有不同程度的增大，在 1500℃时，相对密度达到 98.6%，较 1450℃时密度有较大的增加，而在继续提高温度，虽然密度也在增加，但幅度已经很小，在 1600℃时达到最大值 99%。由此可见，最佳烧结温度

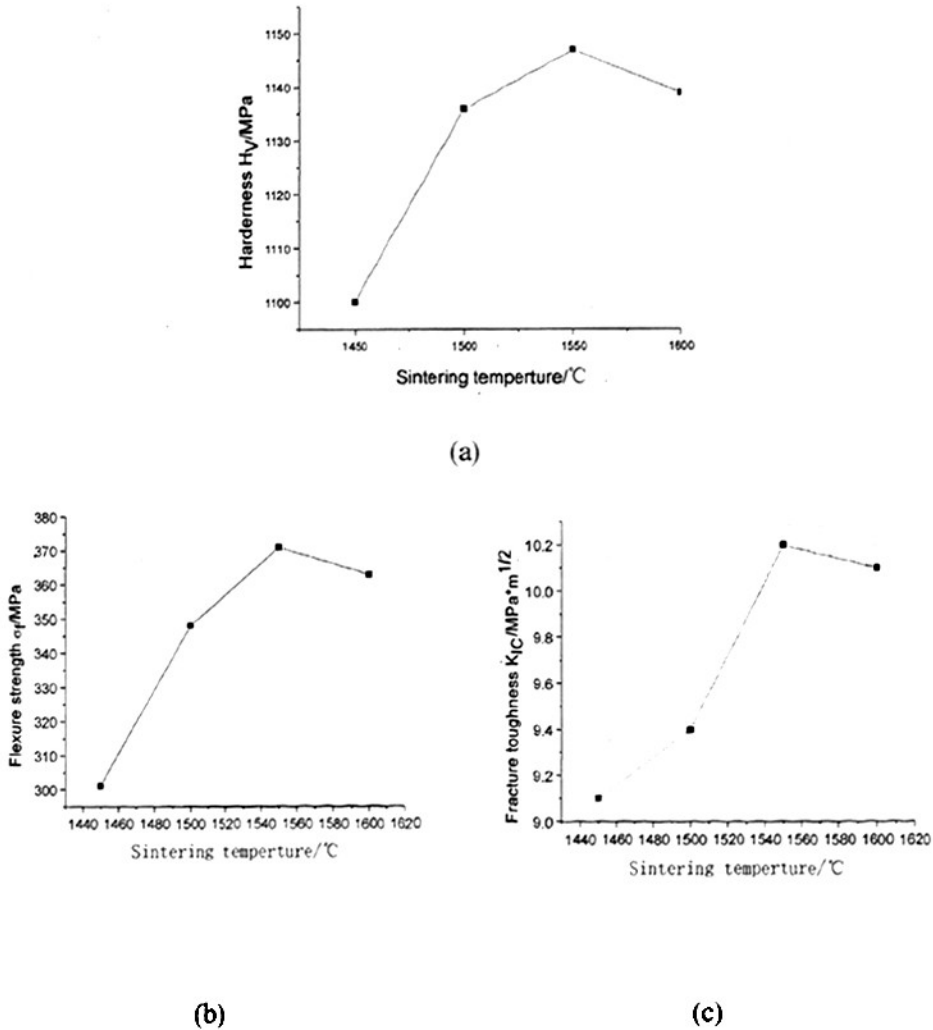


图 3-8. 9mol%Al₂O₃/ZrO₂ 复合陶瓷力学性能与烧结温度的关系: (a)硬度随烧结温度变化曲线; (b)抗弯强度随烧结温度变化曲线; (c)断裂韧性随烧结温度变化曲线

Fig.3-8. Mechanical properties of 9mol%Al₂O₃/ZrO₂ composite ceramics as a function of sintering temperature: (a) Hardness; (b) Flexure strength; (c). Fracture toughness

在 1550℃,就达到了较高的密度,再高的温度对密度贡献不大,浪费资源。从图 3-8 中可以明显的看出,力学性能较为统一的在 1550℃时达到了峰值,这和预想的基本一致,在 1600℃时的相对密度虽然较高,但烧结体中可能已经有了颗粒异常增大的现象。

3.2 Al₂O₃/ZrO₂ 复合陶瓷的力学性能和微观结构

3.2.1 晶粒生长及与相对密度的关系

由烧结过程晶粒生长理论^[53],晶粒生长以晶粒表面自由能差为驱动力,在晶粒生长的同时伴随着总的晶界能的减少和系统能量降低。在烧结的中、后期,晶界在曲率半径不同所引起的自由焓差的驱动下向自身的曲率中心移动,直至晶界平直化,界面两侧自由焓相等为止。此过程伴随着某些小晶粒的消失和大晶粒的长大。根据 Brook 晶粒生长动力学模型^[54],在等温过程中晶粒生长规律可表示为:

$$D^n - D_0^n = Kt \quad (3-1)$$

式中: D_0 、 D 分别为 $t=0$ 和 $t=t$ 时的晶粒尺寸; n 和 K 为常数,其中 n 的取值取决于物质迁移途径:当晶粒异常长大时, $n=1$;当单系统的晶粒正常长大时, $n=2$;当第二相钉扎晶界时 $n=2$ 或 3 ;当晶粒生长通过连续的第二相(即液相烧结中的晶粒长大)扩散进行时, $n=3$;当晶粒生长受杂质阻滞时, $n=3$;当晶粒生长受气孔控制进行表面扩散时, $n=4$ 。式(3-1)中, $K=A\exp(-Q/RT)$,其中, A 为与原子跃迁有关的比例常数, A 正比于晶界扩散系数和界面能; Q 为晶粒生长的表观活化能; R 为气体常数,由式(3-1)可知,晶粒生长速率取决于物质迁移机制和晶粒生长表观活化能的大小。

烧结过程中,可根据 Al₂O₃ 的离子迁移速度,将位于 ZrO₂ 晶界上的 Al₂O₃ 对晶界迁移的影响分为两类:一是当 Al₂O₃ 跟随晶界迁移而且其速度较慢时, Al₂O₃ 粒子将从晶界脱离,留在 ZrO₂ 内形成内晶结构,此种情况对晶粒生长无影响,此时 n 取 2。二是若 Al₂O₃ 的迁移速度快于晶界无第二相时的迁移速度, Al₂O₃ 将停留在晶界,对晶界产生钉扎作用, ZrO₂ 的晶粒生长由此受到阻滞,在此种情况下 n 取 2 或 3。

Hague、Liao 及 Kim^[55-58]等研究认为,对于热压条件下的超细粉末,由于在最初阶段晶粒生长和致密化几乎同时产生,因此粉末的烧结只存在烧结中期和烧结末期两个阶段,烧结初期几乎是可忽略的。在烧结的中期,晶粒尺寸随着相对

密度近似呈线性增加，即两种存在以下关系：

$$G = aD + b \quad (3-2)$$

式中： G 为晶粒尺寸； D 为相对密度； a 和 b 为常数。

Liao^[57] 基于表面扩散是烧结末期气孔排除的主要机制，提出了在热压条件下烧结末期的晶粒生长方程：

$$G = \frac{25D_s \delta_s \gamma_b \Omega}{G^3 kT (1-D)^4} \quad (3-3)$$

式中： D_s 、 δ_s 和 γ_b 分别为表面扩散率、表面扩散的有效和晶界能； k 为 Boltzman 常数； D 为相对密度； T 为绝对温度； Ω 为原子体积。

在烧结中期，在此阶段晶粒生长与致密化以同样的物质迁移机制进行。烧结过程晶粒生长是受颗粒间尺寸的自由焓的差异所驱动，而气孔收缩的驱动力为烧结压应力。一般认为，在烧结中期，晶界扩散是不可能的机制^[59]，体积扩散与晶粒生长无关，而此时气孔已相互连通形成网络，所以表面扩散可能是此阶段晶粒生长与致密化的共同机制。

当相对密度 > 95%，晶粒尺寸与相对密度的线性关系不再成立，此变化表明晶粒生长与致密化以不同的扩散机制进行。一般认为，在烧结末期晶界迁移是导致晶粒生长的主要机制，表面扩散是气孔排除的主要机制。由式(3-3)，在烧结末期，晶粒尺寸取决于表面扩散系数、表面扩散的有效深度、温度及晶界能等因素，因而晶粒尺寸与相对密度往往不再呈线性关系。

3.2.2 Al₂O₃ 添加量对密度和烧结体粒径的影响

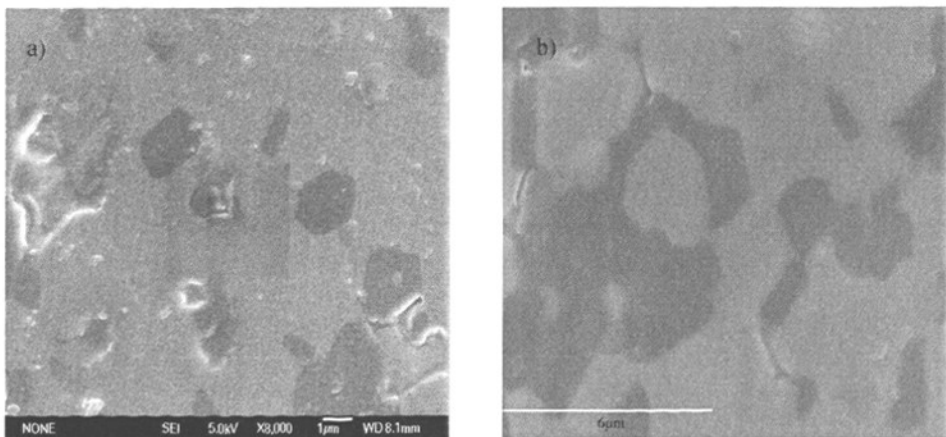


图 3-9. 9mol%Al₂O₃/ZrO₂ 的抛光面 SEM: a)1550°C; b)1600°C

Fig 3-9. SEM of 9mol%Al₂O₃/ZrO₂: a)1550°C; b)1600°C

第二相粒子的在基体中的分散均匀程度和与基体颗粒的结合强度直接影响到

复合材料的性能，图 3-9 为陶瓷抛光面的 SEM 照片，图 3-10 为图 3-9 中 b) 的能谱图。

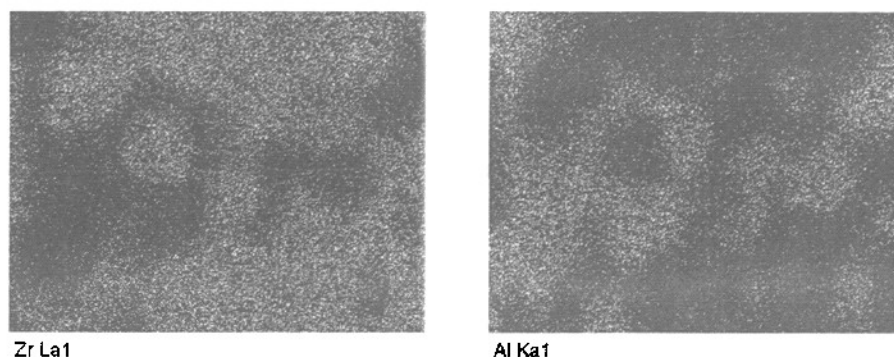


图 3-10 抛光面的 EDS 谱图
Fig 3-10 EDS of polished surface

对照图 3-9 和图 3-10 容易发现颜色较浅的为 ZrO₂，较深的为 Al₂O₃。第二相粒子 Al₂O₃ 均匀地分散于基体中，既有等轴状的，也有棒状的，跟温度有密切关系。而从 3-9 的 b) 隐约可以发现 ZrO₂ 晶粒多为等轴状。

基体中掺杂第二相粒子后，不仅对烧结温度有重要的影响，而且对颗粒粒径也有较强的作用。图 3-11 为不同 Al₂O₃ 含量的复合陶瓷在 1450℃ 烧结体的微观结构：

由图 3-11 可以看出，无 Al₂O₃ 掺杂的试样颗粒粒径相对比较均匀，但颗粒较大，基本以球形为主，颗粒与颗粒之间的颈部才刚刚相连，没有形成完整的晶界，有较多的孔隙，这是密度比较低的主要原因。而在添加 3mol% Al₂O₃ 后的试样，颗粒变为规则的多面体，颗粒间相互接触的面积增大，有利于平直光滑的晶界形成，提高了烧结体的密度。具有较多的三叉晶界，这对陶瓷的致密度和性能有很大帮助。而继续增大 Al₂O₃ 含量后，晶界变得复杂，颗粒也越来越小。这主要是晶界处的 Al₂O₃ 阻碍了晶界迁移，这种钉扎作用使基体 ZrO₂ 的生长受到抑制，从而使粒径变小。另外，随着掺杂 Al₂O₃ 的不断增多，晶界变得更加弯曲和不规则，进一步证实了 Al₂O₃ 颗粒对 ZrO₂ 晶界的钉扎作用。

另一方面，从图 3-1 可以得之，陶瓷的致密度在开始的时候随着 Al₂O₃ 的添加有较明显的提高。究其原因：因为烧结环境为真空烧结，以为 O²⁻ 扩散机制，扩散首先从空位浓度最大的部位(颈部表面)向空位浓度最低的部位(颗粒接触点)进行，

其次是颈部向颗粒内部扩散。所以图 3-11 的 a) 试样烧结才刚刚开始，断裂也都是发生在颗粒间的颈部，排列并不紧密，这是它密度较低的主要原因。第二相 Al₂O₃

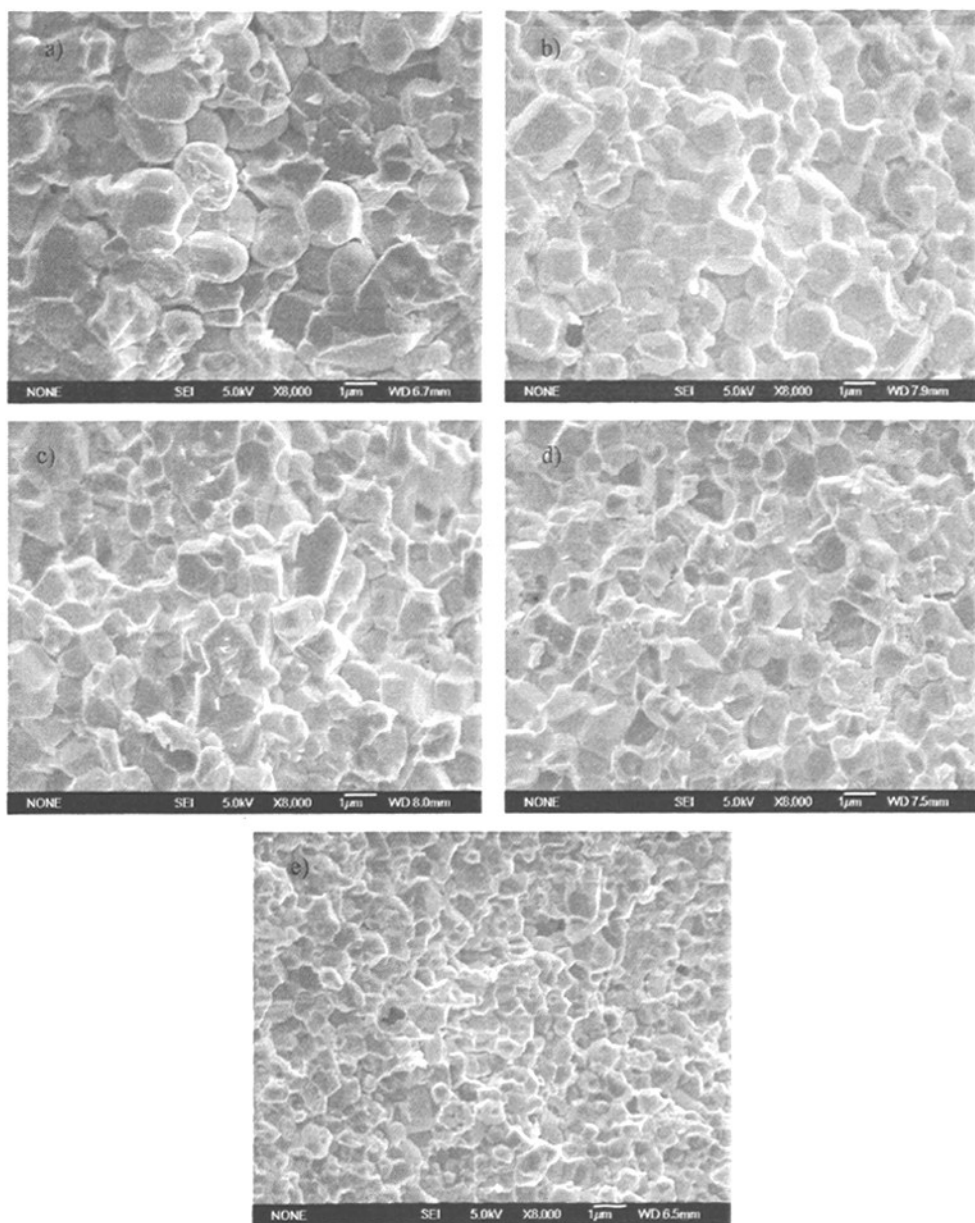


图 3-11. 添加不同含量 Al₂O₃ 的复合陶瓷在 1450℃ 烧结的 SEM:

a) 无 Al₂O₃ 添加; b) 3mol% Al₂O₃; c) 6mol% Al₂O₃; d) 9mol% Al₂O₃; e) 12mol Al₂O₃

Fig 3-11. SEM image of fracture surface of composite ceramics:

a) none Al₂O₃; b) 3mol% Al₂O₃; c) 6mol% Al₂O₃; d) 9mol% Al₂O₃; e) 12mol Al₂O₃

粒子的加入增加了 O²⁻ 空位的扩散，阻止了基体颗粒的长大^[60]，促进了烧结进程。这种作用可以从图 3-10 中所标记颗粒做能谱分析得到证明。从 SEM 观察到 Al₂O₃ 较为均匀的分散到基体的晶界处，且大多处在 ZrO₂ 的三叉晶界。这就有效的填充

了基体烧结过程中所留下的空隙。从能谱强度上可以看出，O/Al 含量 $>3/2$ ，说明颗粒是富氧的，氧储存能力 OST(Oxygen Storage Capacity)较强，在一定程度上减少了基体的 OST，增强了 O²⁻空位扩散机制，空位浓度梯度由颗粒的表面、界面向颗粒的内部扩散，说明 Al₂O₃ 有助于烧结致密化。少量 Al₂O₃ 填充在晶界处，提高了材料的密度。

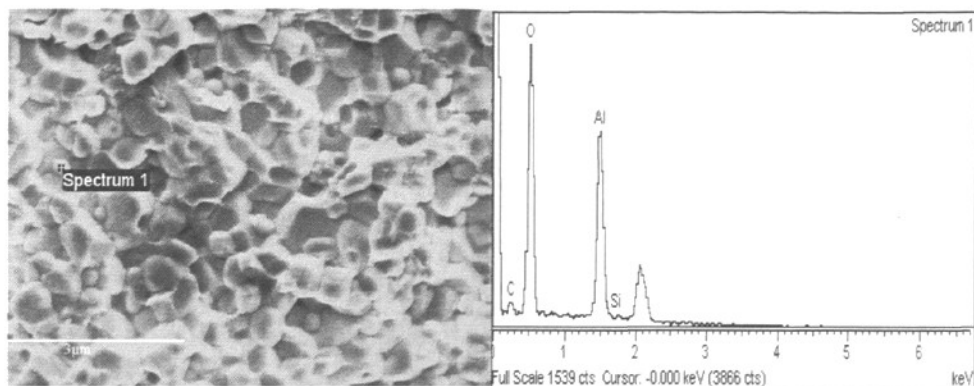


图 3-12 对标定颗粒的能谱分析图谱

Fig 3-12 Energy spectrum of marked particle

而在继续加大 Al₂O₃ 含量后，复合陶瓷的密度有所下降，究其原因可能是随着 Al₂O₃ 含量的加大，团聚的 Al₂O₃ 和基体 ZrO₂ 热膨胀系数的差别较大，产生足够的应力促使晶体发生二次异常长大，长大的 Al₂O₃ 晶粒在进一步的烧结致密化过程中作为支撑体抵消了外加压力对烧结体的作用力，阻碍了 ZrO₂ 基体的致密化。

3.2.3 复合陶瓷的强度和显微结构

强度也是陶瓷材料一个重要特征参数，在实际工程中特别是作为结构材料应用的场合，意义尤其重要。陶瓷材料由其离子键和共价键特征所决定，一般都不能产生滑移或位错运动，因而很难产生塑性变形，在经过极其微小的弹性变形后立即发生脆性断裂，延伸率和断面收缩率都几乎为零。可见，陶瓷材料的强度是其弹性变形达到极限程度而发生断裂时的应力。强度取决于材料的成分和组织结构，同时外界条件如温度、应力状态和加载速率等对强度均有一定影响。

Griffith 提出了微裂纹理论，后来经过不断的发展完善，逐渐成为脆性断裂的主要理论基础^[61]。该理论认为，实际材料内部由于存在微小裂纹，其受力断裂时并非像晶体那样发生原子键的同时断裂破坏，而是裂纹扩展的结果。Griffith 从能量观点分析推导出零界断裂应力，无限大薄板状态，即平面应力状态：

$$\sigma_c = \sqrt{\frac{2E\gamma_s}{\pi c}} \quad (3-4)$$

从式 3-4 可知, 强度决定于弹性模量 E 、断裂变面能 γ_s 和微裂纹尺寸大小 $2c$ 。因此, 所有影响 E 、 γ_s 和 $2c$ 的因素如材料的化学成分、晶体结构类型、晶粒尺寸、气孔的大小形状和气孔率、微裂纹、玻璃相、孪晶界、位错、构件大小、表面粗糙度以及温度等都会影响材料的强度。

(1) 晶粒尺寸对陶瓷强度的影响

对于多晶陶瓷材料, 晶粒越细小, 断裂强度越高, 这与金属的规律类似, 也符合 Hall-Patch 关系:

$$\sigma_f = \sigma_0 + kd^{-1/2} \quad (3-5)$$

式中, σ_0 为无限大晶体的强度; k 为系数; d 为晶粒直径。

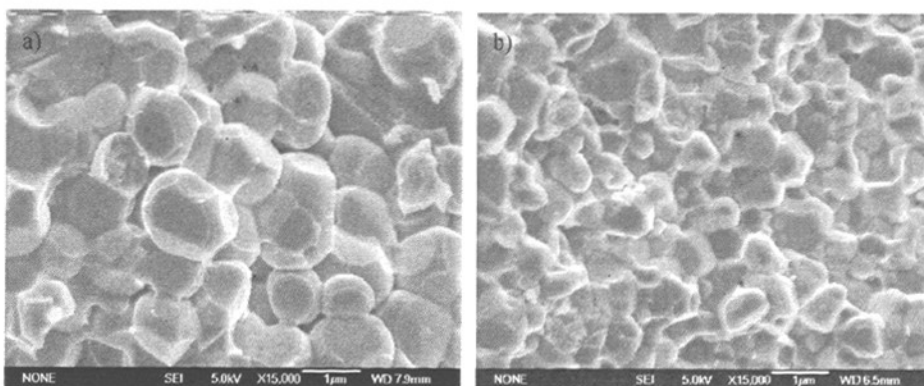


图 3-13 1450°C 烧结试样的断口 SEM: a) 无掺杂 Al₂O₃; b) 掺杂 9mol% Al₂O₃

Fig 3-13 SEM image of fracture surface of sample sintered at 1450°C:

a) None Al₂O₃; b) Doped 9mol% Al₂O₃

比较图 3-13 中的 a) 和 b) 就会发现, b) 的颗粒粒径要明显小于 a) 的, 而根据图 3-3 中强度的曲线可以看出, 掺杂 9mol% Al₂O₃ 试样的强度几乎要高出无掺杂试样强度的一倍。晶粒越小, 材料中晶界比例越大。而事实上, 晶界比晶粒内部结合力要弱, 但是在沿晶断裂时, 裂纹扩展要走的道路迂回曲折, 晶粒越细, 裂纹路径越长; 加之裂纹表面上晶粒的桥接咬合作用还要消耗多余部分能量, 所以晶界的增加使材料的强度增加。

(2) 气孔率和强度的关系

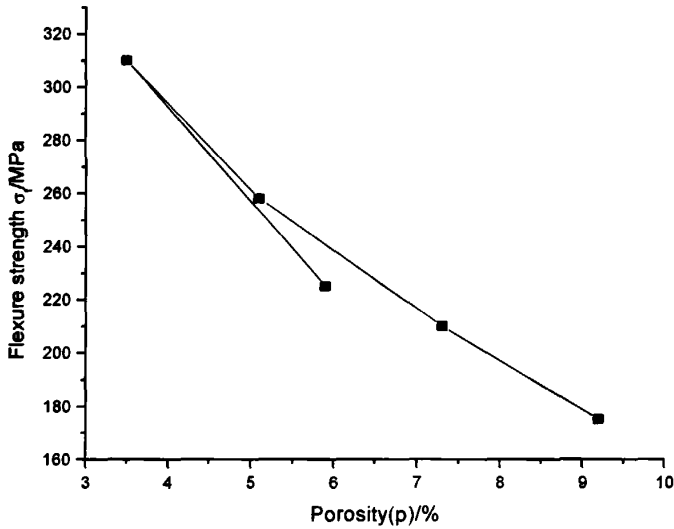


图 3-14 9mol% Al₂O₃/ZrO₂ 的抗弯强度与气孔率之间的关系(25°C)

Fig 3-14 Flexure strength of 9mol% Al₂O₃/ZrO₂ as a function of porosity (25°C)

气孔的存在不仅直接降低承载的有效横截面,还能引起应力集中(如对于孤立的球形气孔,应力增加一倍)。所以随着气孔率的增加,陶瓷材料的断裂强度将呈指数规律降低。根据式 3-6 密度与气孔率的关系,算出材料的气孔率。

$$P_i = \frac{D_i - D_b}{D_i} \times 100\% \quad (3-6)$$

式中: D_i 为试样真密度; D_b 为试样测试的体积密度。

由图可以看出,材料的抗弯强度与气孔率接近于指数关系,随着气孔率的减小,抗弯强度以较大速率增加。下面是最为常用的 Ryskewitsch 经验公式^[62]:

$$\sigma_f = \sigma_0 \exp(-np) \quad (3-7)$$

式中, p 为气孔率; σ_0 为完全致密(即 $p=0$)时代强度; n 为常数,一般在 4~7 之间。由式 3-7 推断,当 $p=10\%$ 时,陶瓷的强度就将下降到无气孔时的一半。

(3)晶界相、温度及其它因素对材料强度的影响

陶瓷材料在烧结时加入烧结助剂,以形成一定量的低熔点相来促进致密化,烧结完毕这些低熔点相便在晶界或角隅处遗留下来形成晶界相。晶界相的成分、性质和数量对强度有很大影响。材料的强度还与试样的体积有关,体积越大,试样越长,含有零界危险裂纹的概率就越大,断裂强度就偏低,此即所谓的尺寸效应。材料的表面粗糙度也会显著影响陶瓷的强度,表面越光滑,缺陷越少,缺陷

尺寸越短，强度越高。陶瓷材料耐热性好、高温强度高，当温度 $T=0.5T_m$ (T_m 为熔点) 时，陶瓷的强度基本不变。

3.2.4 复合陶瓷的断裂韧性与微观结构

作为研究含裂纹物体的强度和裂纹扩展规律的科学，断裂力学认为断裂是既存宏观裂纹扩展的结果，阐明了宏观裂纹降低断裂强度的作用。表征材料断裂力学性能指标中，断裂韧性最为重要。

断裂韧性即为零界应力强度因子 K_{IC} ^[63]：

$$K_{IC} = Y\sigma_f\sqrt{c} \quad (3-8)$$

式中， Y 是由裂纹类型、试样几何形状和尺寸决定的无量纲系数，称为几何形状因子； σ_f 为断裂时的外加应力； c 为裂纹半长度。对于脆性材料的平面应力状态，有：

$$K_{IC} = \sqrt{2E\gamma_s} \quad (3-9)$$

式中， E 为弹性模量； γ_s 为断裂表面能。

从式 3-8 和式 3-9 可以看出，断裂韧性不仅和裂纹尺寸有关，陶瓷断裂韧性的决定因素和强度一样，也决定于弹性模量 E 、断裂表面能 γ_s 的大小。

(1) 显微组织结构因素

同强度类似，晶粒越细小，材料的韧性越高。晶粒的细化必然提高晶界的比例，裂纹沿晶扩展经过路径要曲折，能吸收多余的能量，从而提高断裂韧性。

晶粒的形状同样对韧性有较大的影响，可归结为晶粒长径比的影响。一般来说，晶粒长径比增大，断裂韧性增加。图 3-15 为不同形状晶粒的微观结构。

从中可以观察到：在没有掺杂 Al₂O₃ 的试样在 1450℃ 热压烧结所得的 ZrO₂ 颗粒基本都为球形，颗粒的颈部刚刚连接，颗粒与颗粒之间有较多的孔隙。而添加 Al₂O₃ 后的试样同样在 1450℃ 下热压烧结，但其基体颗粒已经变为多面体，可见其平直的晶界，这种晶粒形状有助于致密化，和 Al₂O₃ 颗粒能有较大的接触面，使其更加稳定。反观 Al₂O₃ 颗粒为球形，有一部分已经溶入到多面体的基体当中。而 c) 图提高烧结温度，基体晶粒趋于规则化，Al₂O₃ 晶粒已经长成为棒状，大多位于晶界处，有少部分穿过了基体颗粒。而三者的断裂韧性分别为 5.7, 8.5, 10.2MPa/m^{1/2}。可以看出晶粒形态对断裂韧性有着重要的影响。

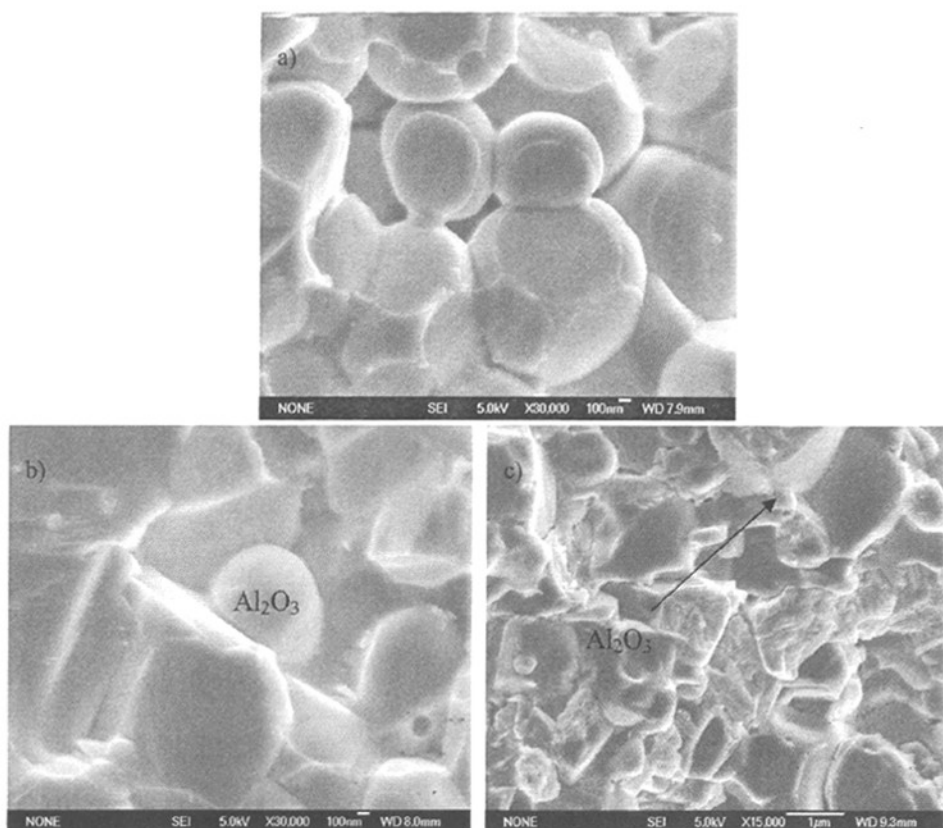


图 3-15 不同晶粒形状的 SEM: a)1450℃ 烧结无 Al₂O₃;

b)1450℃ 烧结掺 9mol% Al₂O₃; c)1550℃ 烧结掺杂 9mol% Al₂O₃;

Fig 3-15 SEM of different grain shape: a) None Al₂O₃ sintered at 1450℃;

b) 9mol% Al₂O₃ sintered at 1450℃; c) 9mol% Al₂O₃ sintered at 1550℃

(2) 第二相 Al₂O₃ 的强韧化

ZrO₂ 陶瓷基体主要以相变增韧为主，材料在承载时应力诱发四方相至单斜相的马氏体相变，产生体积膨胀效应和形状效应吸收大量能量，是断裂韧性得以改善。但 ZrO₂ 相变增韧的不足之处在于受温度限制较大，当温度升至一定程度时，因不能发生马氏体相变，所谓的相变增韧自然失效。而在加入高模量，高强度的 Al₂O₃ 颗粒后，增加了复合材料整体的断裂表面能，从而达到韧化的目的。

从图 3-16 可以观察到，Al₂O₃ 均匀地分散于基体中，多分散于基体的三叉晶界处，与 ZrO₂ 晶粒结合紧密，削弱了晶界出玻璃相对材料性能的不利影响。在断裂面上留下了诸多韧性窝，延长了裂纹扩展的路径，消耗了能量。

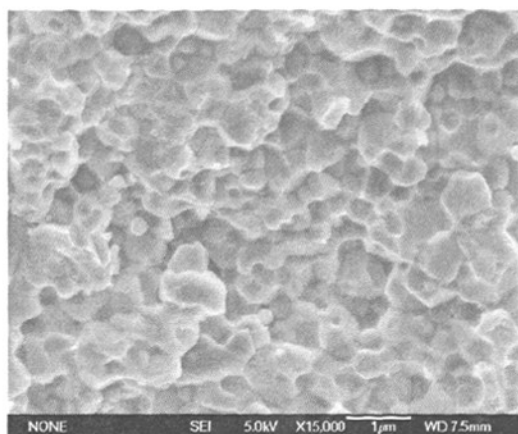


图 3-16 添加 12mol% Al₂O₃ 的试样断口 SEM(图中球形小颗粒为 Al₂O₃)
 Fig 3-16 SEM image of fracture surface of doped 12mol% Al₂O₃
 (The particle of aspheric shape is Al₂O₃)

(3) 表面应力及其他因素

脆性断裂往往是在拉应力作用下，裂纹自材料表面萌生扩展导致的。如果在其表面造成一层残余压应力层，则在材料服役过程中，表面受到拉应力破坏之前，首先需要克服表面上的残余压应力，从而起到强韧化效果。在材料表面层中形成预压应力的方法有热处理、表面化学处理和机械变形等方法^[64]。温度对韧性也有较强的影响，当温度升高到某一零界值后，由于原子活动能力增加，低温下不可动的位错被激活，使陶瓷具有塑性变形的能力，因此材料的断裂受塑性变形控制。当温度继续升高，二维滑移系开动，位错积群中的一部分位错产生的交滑移松弛了应力集中，因而有利于抑制裂纹的萌生。由于位错的交滑移随温度升高而变得活跃，由此产生的对位错塞积群前端应力松弛的作用就越明显。裂纹扩展过程中，塑性变形会消耗大量的能量，因此有利于断裂韧性的提高。

3.3 Al₂O₃/SiC/ZrO₂ 复合陶瓷的力学性能和微观结构

在 9mol Al₂O₃/ZrO₂ 复合陶瓷中添加 5mol% 纳米 SiC，在 1550℃ 和 1600℃ 下热压烧结，从图 3-17 观察到，在无掺杂 SiC 的 a) 和 b) 中，基体晶粒较大，晶界较平直，完整的 ZrO₂ 及晶界清晰可见，试样表面凹凸不平，ZrO₂ 晶粒沿晶断裂时发生的晶粒拔出现象特征明显。1600℃ 热压烧结的颗粒粒径相对 1550℃ 烧结的要明显大，说明在提高烧结温度后，晶粒在继续长大。而在掺杂 SiC 的 c) 和 d) 中，断裂表面非常模糊，几乎不能分辨出单独的 ZrO₂ 晶粒和晶界，整个试样表现出典型

的穿晶断裂特征。

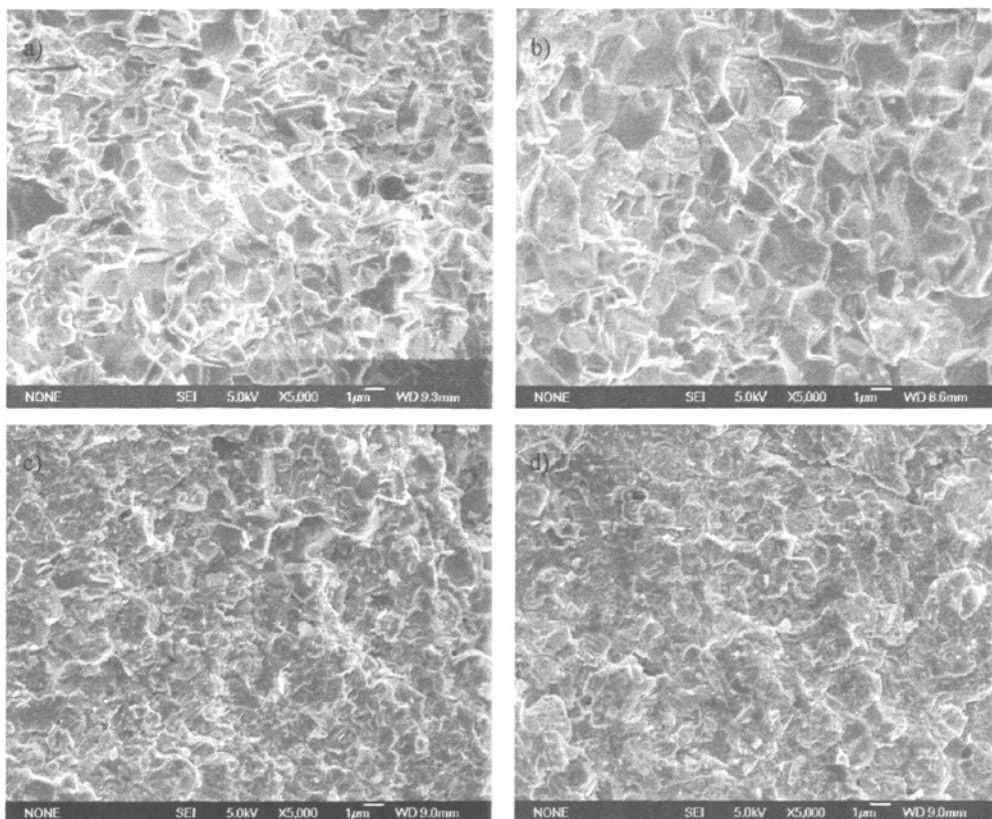


图 3-17 添加 5mol%SiC 和无添加的复相陶瓷断口 SEM: a) 1550℃无 SiC 的 Al₂O₃/ZrO₂; b) 1600℃无 SiC 的 Al₂O₃/ZrO₂; c) 1550℃添加 SiC; d) 1600℃添加 SiC

Fig3-17 SEM image of fracture surface of doped 5mol%SiC and none:

a) none SiC sintered at 1550℃; b) none SiC sintered at 1600℃;

c) doped 5mol%SiC sintered at 1550℃; d) doped 5mol%SiC sintered at 1600℃

纳米 SiC 对 ZrO₂ 晶界的强化作用是复相陶瓷中 ZrO₂ 晶粒发生穿晶断裂的最主要作用。在单相 ZrO₂ 陶瓷中, 由于 ZrO₂ 晶粒热膨胀系数的各向异性, 使得部分 ZrO₂ 晶界上存在着较大的张应力, 由此导致 ZrO₂ 晶界强度减弱, 并有可能诱发晶界裂纹的产生。陶瓷在断裂的过程中, 内部裂纹沿晶界优先扩展, 导致材料发生沿晶断裂。在添加纳米 SiC 后, 由于 SiC 的热膨胀系数远小于 ZrO₂, 使得 ZrO₂ 晶界在烧结冷却后受到来自晶内 SiC 颗粒施加的压应力。上述晶界压应力提高了 ZrO₂ 晶界的结合强度和抗裂纹扩展能力, 使材料断裂方式由沿晶断裂向穿晶断裂转变^[65-67]。

3.4 本章小结

1. 用聚甲基丙烯酸铵作为分散剂较好的将第二相 Al₂O₃ 分散于基体中, 颗粒均

- 匀，和基体 ZrO₂ 晶粒结合紧密。
2. Al₂O₃/ ZrO₂ 复合陶瓷的硬度和抗弯强度的峰值出现在掺杂 9mol% Al₂O₃，在 1450℃ 热压烧结的试样相对密度达到 96.5%，硬度和抗弯强度分别达到 1.026GPa 和 305MPa。
 3. 1450℃ 热压烧结时，添加 12mol% Al₂O₃ 的时候断裂韧性达到最大值 9.0 MPa/m^{-1/2}，可能由于组织中存在的显微缺陷能对断裂是主裂纹扩展起到阻碍作用，使得材料在相对密度略微下降时断裂韧性反而提高。
 4. 综合力学性能的几个指标，烧结温度在 1550℃ 时候，复合陶瓷的力学性能达到最优化，断裂韧性值达到 10.2 MPa/m^{-1/2}。
 5. 材料的力学性能与晶粒粒径有密切关系，晶粒越细，材料中晶界的含量就越高，裂纹扩展路径就越长，强度就越大。而 Al₂O₃ 的加入有效的抑制了基体颗粒的长大，这也是材料性能增强的主要原因之一。
 6. 温度对 Al₂O₃ 晶粒的形态有直接的影响，在 1450℃ Al₂O₃ 晶粒基本都为球形颗粒；在 1550℃ 烧结试样中有大量的棒状晶粒的出现，这样增加了与基体的接触面积，增强了晶界。
 7. SiC 的加入更加细化了晶粒，SiC 与基体热膨胀系数的差异，使材料的断裂模式有沿晶断裂转变为穿晶断裂。

第 4 章 ZrO₂ 复相陶瓷的强韧化机理研究

陶瓷材料由于具有耐高温、耐腐蚀、耐磨损等优良性能，作为工程材料日益受到高度重视，但由于脆性问题使其应用受到相当限制。因此，近年来人们在改善陶瓷材料的强韧化方面进行了大量的研究并取得了一定成果。陶瓷材料强韧化方法主要有纤维增强法、晶须增强法、颗粒增强、热处理和表面改性法等。其中颗粒增韧补强法最为简单，并且具有同时提高强度和韧性等许多优点。

ZrO₂ 陶瓷中，四方氧化锆是高温稳定相，而单斜氧化锆是低温稳定相。在低于相变温度的条件下，由于受到稳定剂和基体形貌的抑制，未转化为四方氧化锆得以保持其亚稳状态，一旦基体的约束力在外力的作用下得到减弱和消失，ZrO₂ 粒子就从高能态的四方相转变为低能态单斜相。ZrO₂ 粒子发生相变的自由能平衡关系为：

$$\Delta G_{M/T} = -\Delta G_{\text{chem}} + \Delta U_T - \Delta U_a + \Delta S \quad (4-1)$$

式中： $\Delta G_{M/T}$ 是单位体积四方 ZrO₂ 相向单斜相转化引起的自由能变化；

ΔG_{chem} 为单斜 ZrO₂ 相和四方 ZrO₂ 相之间的自由能差；

ΔU_T 为相变弹性应变能的变化；

ΔU_a 为激发相变外应力所付出的能量；

ΔS 为单斜相与基体间的界面能和四方相与基体间的界面能之差。

四方 ZrO₂ 向单斜 ZrO₂ 的转化能否发生，取决于转化后系统的自由能是否下降，发生转化的能量条件应为：

$$\Delta G_{M/T} \leq 0$$

即 $\Delta G_{\text{chem}} \geq \Delta U_T - \Delta U_a + \Delta S$

ΔS 远小于其他两项可以略去。单斜相与四方 ZrO₂ 的自由能差 ΔG_{chem} 是相变的基本动力，相变弹性应变能的变化 ΔU_T 是相变的阻力。当 ΔG_{chem} 不足以克服 ΔU_T 的抵制作用时，欲促使 ZrO₂ 相变只能借助于外力。陶瓷体中 ΔU_T 的存在有利于其断裂能的提高。

从能量平衡的观点出发，固体中裂纹扩展的临界条件是弹性应变能释放率等于裂纹扩展单位面积所需要的断裂能。因此，凡是影响这一平衡的因素均可改变材料的强度和韧性。所以非相变第二相颗粒也可以通过改变能量平衡达到强韧化

的目的。第二相颗粒增韧补强作用主要源于颗粒与基体之间存在的线膨胀系数 α 与弹性模量 E 之失配。当在一均匀无限大基体中存在第二相时,颗粒将受到力 P ^[68]。

$$P = \frac{2\Delta\alpha\Delta TE_m}{(1+\nu_m)+2\beta(1-2\nu_p)} \quad (4-2)$$

式中 $\Delta\alpha = \alpha_p - \alpha_m$;

ν : 泊松比(下标 m 、 p 分别表示基体和颗粒);

E : 弹性模量(下标 m 、 p 分别表示基体和颗粒);

ΔT : 当基体的塑性变形可忽略的温度 T_p 冷却到室温 T_R 时代温差;

$\beta = E_m / E_p$

这一内压力将在基体中形成径向正应力 σ_r 及切向正应力 σ_t :

$$\sigma_r = P\left(\frac{r}{R}\right)^3 \quad (4-3)$$

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

式中, R ——距球心的距离;

r ——颗粒的半径。

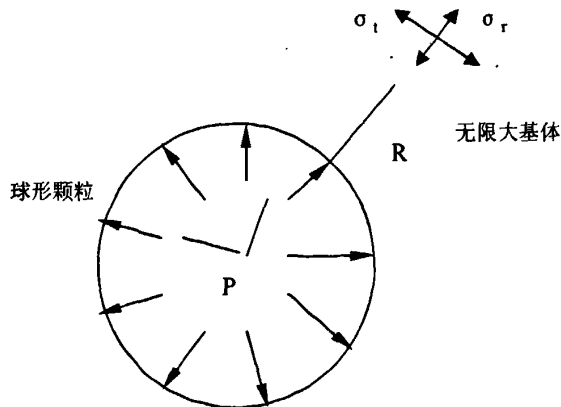


图 4-1 无限大基体中球形粒子引起的残余应力场

Fig 4-1 Residual stress field created by spherical particle in infinite large matrix

从式 4-2、式 4-3 和式 4-4 可以看出, 当 $\Delta\alpha > 0$ 时, $P > 0$, $\sigma_r > 0$, $\sigma_t < 0$, 即第二相颗粒处于拉应力状态, 而基体径向处于拉伸状态, 切向处于压缩状态, 这时裂纹倾向于绕过颗粒继续扩展; 当 $\Delta\alpha < 0$ 时, $P < 0$, $\sigma_r < 0$, $\sigma_t > 0$, 即第二相颗粒处于压应力状态, 而基体径向受压应力, 切向受到拉应力, 这是裂纹倾向于

在颗粒处钉扎或穿过颗粒。同时可以看出，由于 $\Delta\alpha$ 的存在所产生的应力与第二相颗粒的粒径无关，但只有当颗粒的粒径大于某一临界值时，才会产生自发切向微开裂($\Delta\alpha > 0$)或自发径向微开裂($\Delta\alpha < 0$)，此零界粒径取决于 $\Delta\alpha$ 及与微开裂相关的断裂能的大小，因此还需考虑颗粒及其周围基体中储存的弹性应变能的大小，此弹性应变能与颗粒粒径的立方成正比。因产生径向微开裂时易导致微裂纹联通，对材料强度不利，而产生切向微裂纹，相当于产生一个颗粒尺寸大小的空洞，同样对材料强度不利，所以在采用第二相颗粒增韧补强时，一般要求颗粒的粒径小于导致自发微裂纹的临界粒径。

4.1 纳米颗粒对基体晶界的钉扎作用

由图 3-9 可以观察到，复合陶瓷在随着第二相纳米 Al₂O₃ 的添加，基体颗粒粒径在不断的减小，对其微观结构有很大的影响。图 4-2 是第二相颗粒对基体颗粒的钉扎作用的显微结构，从图 4-2 可以看出第二相 Al₂O₃ 颗粒位于基体的晶界处，抑制了晶界的迁移，从而减小了基体颗粒的长大。

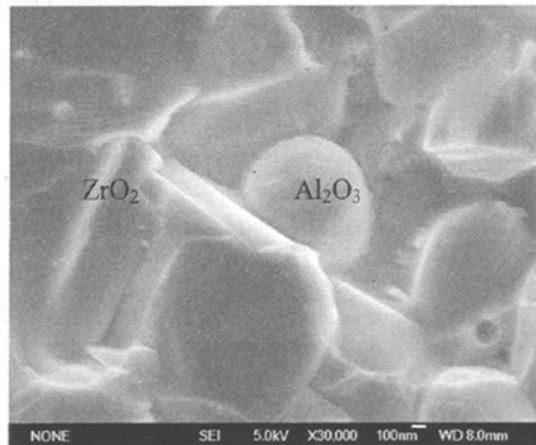


图 4-2 Al₂O₃ 颗粒对基体的钉扎作用

Fig.4-2. Al₂O₃ pinned matrix

根据 Zener 晶界钉扎原理，在复相陶瓷中基体的平均晶粒尺寸(D)与基体中第二相颗粒的半径(r)和体积含量(V_f)有如下关系^[69]：

$$D \propto r/V_f \quad (4-5)$$

即基体晶粒的平均尺寸与第二相的颗粒直径成正比，而与其体积含量成反比。在纳米复相陶瓷中，纳米增强相的颗粒尺寸很小，这有利于提高纳米增强颗粒对基体晶界的钉扎作用，促使基体颗粒尺寸大幅度减小。而根据 Hall-Petch 原理，陶

瓷材料的强度与其晶粒尺寸平方根成反比的关系，因此纳米复相陶瓷基体晶粒尺寸的减小必将导致材料强度的提高。另外，在纳米复相陶瓷中，纳米颗粒对基体晶界的钉扎作用还可以显著降低基体晶粒的异常长大的发生，使得材料显微结构更加均匀，这同样有利于材料中临界尺寸的减小和材料强度的改善。

另外，若多晶材料的破坏是沿着晶界断裂的，对于细晶材料来说，晶界比例大，当沿晶破坏时，裂纹的扩展要走迂回曲折的道路，晶粒愈细，此路程愈长。多晶材料的初始裂纹尺寸与晶粒度相当，故晶粒愈细，初始裂纹尺寸就愈小，于是就提高了材料的强度。

4.2 裂纹偏转

裂纹偏转是指裂纹扩展过程中当裂纹前端遇上某显微结构单元(或称偏转剂, deflection element)时发生的倾斜和扭转,即裂纹在材料中呈锯齿状的扩展现象,它是一种裂纹尖端效应。发生裂纹偏转的主要原因有:第二相与基体弹性模量的差异、界面效应或热失配产生的内应力的影响,特别是内应力的不均匀性和界面等与裂纹的相互作用。如图 4-3 所示,在主裂纹尖端产生微裂纹时,微裂纹会与主应力轴垂直,随后微裂纹间又可能形成连接。这这种场合下,断裂后可以观察到裂纹的偏转,并使强度和断裂韧性发生变化。裂纹偏转使断裂韧性提高的原因主要是由于裂纹以锯齿状扩展时表面积的增加和应力场的变化^[70,71]。

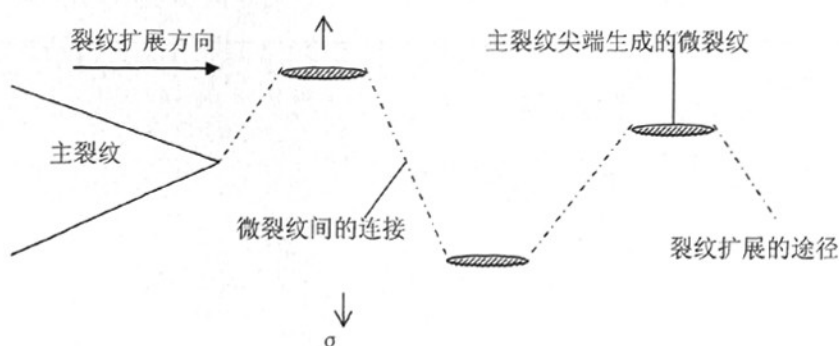


图 4-3 主裂纹与微裂纹的会合而产生偏转

Fig.4-3. Conjunction of main crack and micro crack create deflection

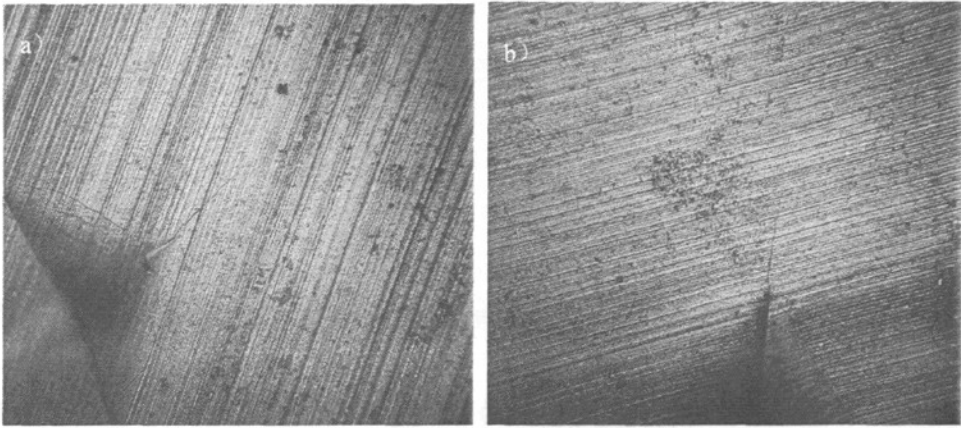


图 4-4 复相陶瓷的裂纹扩展: a) 掺杂 9mol% Al₂O₃, 无 SiC 试样 1550℃ 烧结;
b) 掺杂 9mol% Al₂O₃, 5mol% SiC 试样 1550℃ 烧结

Fig 4-4 Crack propagation of composite ceramics: a) Doped 9mol% Al₂O₃, none SiC;
b) Doped 9mol% Al₂O₃ and 5mol% SiC

图 4-4 为复合陶瓷在硬度计压痕后的裂纹扩展情况, 从 a)、b) 都可以观察到裂纹呈锯齿状扩展的现象, 说明基体中的第二相粒子及第三相粒子对裂纹起到了偏转的作用。a) 在外力的作用下, 压痕周围处有大范围的坍塌破坏, 而 b) 这种现象要明显减少, 可见纳米 SiC 颗粒在材料中起到强化基体的作用。

4.3 裂纹桥联

裂纹桥联是一种裂纹尖端尾部效应, 是发生在裂纹尖端后方由某显微结构单元链接裂纹的两个表面并提供一个使两个裂纹面相互靠近的应力 $T(u)$, 即闭合力, 这样导致应力强度因子 K 随裂纹扩展而增加。当裂纹扩展遇到第二相颗粒时, 第二相颗粒有可能穿晶破坏, 也有可能出现互锁现象, 即裂纹绕过第二相颗粒继续沿晶界发展(裂纹偏转)并形成摩擦桥, 还有可能形成弹性桥。如图 4-5 中, 第二相颗粒和基体就形成了弹性桥。颗粒桥联所产生的闭合力与裂纹长度有很大关系, 这是由于裂纹闭合应力为只作用于裂纹尖端尾流区小范围内的“短程力”, 与裂纹偏转和分叉等长程力相比, 这种力能在相对于更短的裂纹长度范围内, 提供直接的、有效的裂纹扩展阻力, 使材料的断裂韧性提高。

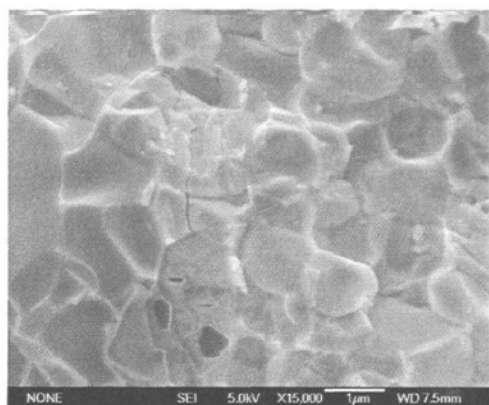


图 4-5 第二相颗粒对裂纹的桥联作用

Fig 4-5 Bridging crack of second phase

第二相颗粒的粒径和形状对裂纹桥联的效果影响较大，颗粒越大，与基体结合的面积越大，相应的与界面结合力就越大，需要更大的能量才能使之破坏；颗粒的形状同样影响与界面的接触面积，形状越复杂，与界面之间的摩擦力各向异性越大，相当于反裂纹扩展方向上的阻力就越大，对材料的韧性越有利。

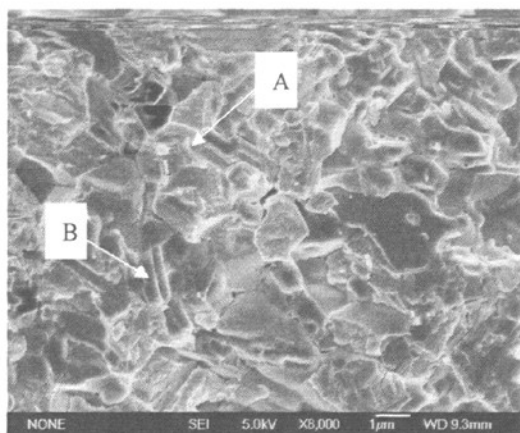


图 4-6 二相颗粒的形态对材料断裂的影响

Fig 4-6 Shape of second phase effect on abruption

从图 4-6 可以观察到在 1550℃ 烧结的试样中有大量棒状的 Al₂O₃ 晶粒，在 A 处断裂面垂直于晶粒的径向，棒状的 Al₂O₃ 晶粒从基体中拔出，在断面形成了突起的部分，这相当于纤维增韧中显微拔出机制，同样能增强材料的断裂韧性；而 B 处断裂面是沿着棒状的 Al₂O₃ 晶粒的径向断裂的，这种情形下就没有在 A 处的 Al₂O₃ 晶粒阻碍裂纹扩展的效果明显，可以看出的是，大部分都是沿着 Al₂O₃ 晶粒的径向方向断裂，可以预见的是，材料在垂直于此断裂面的韧性要高于这个方向

上的断裂韧性值。

在桥联颗粒种类和颗粒粒径一定的情况下，增韧效果的大小取决于桥联颗粒的断裂方式，当基体为弹性介质时，桥联颗粒与基体界面的结合强度是决定基体约束颗粒变形方式的主要因素。若两相界面结合强度太高(往往发生在过度的界面反应情况下)，金属颗粒由于受到较大的约束力，因此在较小的形变情况下颗粒就断裂破坏了^[72,73]；若界面结合强度太低，则基体不能将外力有效地传递到金属颗粒，以至于颗粒未能承受较低的载荷就被拔出，同样不会取得较好的增韧效果。

4.4 内晶型结构强韧化

在晶体结构各向异性的瓷体中，晶粒膨胀系数的各向异性通常导致晶界张应力的出现，使晶界强度下降，甚至出现沿晶裂纹等缺陷。另外，当陶瓷材料晶界上出现玻璃相时，也不利于晶界结合强度的提高。所以，陶瓷材料中晶界通常是材料中的弱结合点，而纳米颗粒的加入使基体晶粒度断裂模式由沿晶断裂向穿晶断裂转变(如 4-7 图)，说明纳米颗粒对基体晶界具有强化作用。这是纳米复相陶瓷材料强度改善的重要原因。基体晶粒内部的纳米颗粒对基体晶界施加的压应力在晶内型纳米复相陶瓷中，当晶内纳米颗粒的热膨胀系数小于基体的热膨胀系数时(本实验中掺杂粒子 Al₂O₃ 和 SiC 的线膨胀系数分别为 $8.8 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ 和 $4.7 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ ，都要小于基体 ZrO₂ 的线膨胀系数 $10.4 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$)，由于两者热膨胀系数的差异，将在基体晶界上施加一个压应力，从而使基体晶界得到强化。此时，在不引起基体晶粒开裂的基础上，纳米颗粒与基体热膨胀系数相差越大，越有利于基体晶界强度的提高。

从图 4-7 可以观察到，较大的第二相粒子一般都位于基体的晶界上，而少部分的小颗粒进入了基体内部，形成了内晶型的结构。从图 4-2 更能清晰的看到较大颗粒很难进入基体晶粒内部，颗粒的大部分还裸露在基体晶粒的外部。可见二相粒子的粒径和内晶型结构的形成与很大关系。从断裂方式上看，在 1450℃ 烧结的试样，虽然有少量的穿晶断裂，但还是以沿晶断裂为主，而提高烧结温度到 1550℃ 后，就存在大量的穿晶断裂现象，逐渐成为主要的断裂模式。从内晶型颗粒的形态上有原来的球形，也有了棒状的晶粒。说明温度的提高给内晶型结构的形成提供了动力。

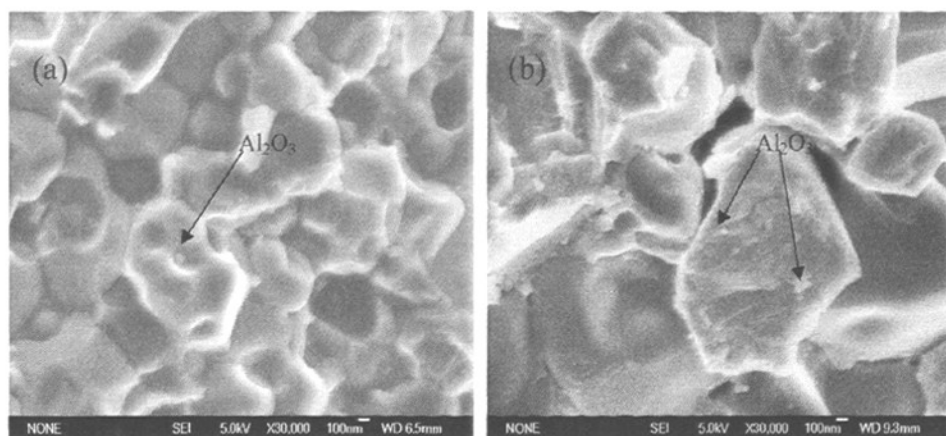


图 4-7 不同温度下烧结试样的断裂面的 SEM: (a) 1450°C; (b) 1550°C

Fig.4-7 SEM of sample's Fracture surface at different temperature: (a) 1450°C; (b) 1550°C

根据烧结理论,在烧结的中、后期,晶界两侧原子在因曲率半径不同引起的自由焓差的驱动下进行迁移,使界面向自身的曲率中心移动,直至晶界平直化,界面两侧自由焓相等为止。此过程伴随着某些小晶粒的消失和大晶粒的长大。由此可见,晶粒生长是晶界迁移的结果。如图 4-8 所示,当晶界在迁移过程中遇到第二相粒子时,由于第二相粒子占去了一部分界面,从而使体系的界面自由能下降。降低的大小正比于第二相颗粒的截面积,其值 ΔG 可表示为:

$$\Delta G = \pi r^2 \gamma \quad (4-6)$$

式中: r 为第二相粒子的半径; γ 为第二相粒子的表面能。为了把界面从第二相上拉开就必须重新增大界面能,结果使界面继续前进能力减弱,晶粒生长受到抑制。在此过程中第二相粒子是随着晶界一起前进,或是晶界跃过第二相粒子,将第二相粒子留在晶内,取决于第二相的最大迁移速率 V_p 及晶界迁移速率 V_m 。 V_p 、 V_m 分别定义为^[74,75]:

$$V_m = B_m F_m \quad (4-7)$$

$$V_p = B_p F_p \quad (4-8)$$

式中: B_m 、 B_p 分别为基体晶界面迁移率和第二相粒子迁移率; F_m 、 F_p 分别为界面迁移驱动力和第二相粒子的迁移驱动力。当 $V_p \geq V_m$, 第二相粒子停留在晶界上被晶界牵着一一起移动,第二相粒子对晶界的迁移起着抑制作用,最终形成第二相粒子分布于晶界的微观结构。当 $V_p < V_m$, 晶界脱离第二相粒子前进,将第二相粒

子留在晶内，形成“晶内型”结构。晶界迁移速率 B_m 有如下关系^[76]：

$$B_m = \frac{bwD_{gb}}{kT} \quad (4-9)$$

式中， w 是晶界的宽度； k 为绝对温度下的玻尔兹曼常数； D_{gb} 是在晶界处的扩散系数， D_{gb} 和温度有如下关系：

$$D_{gb} = D_{gb}^0 \exp\left(-\frac{Q_{gb}}{RT}\right) \quad (4-10)$$

式中， D_{gb}^0 是无量纲的常数； R 是气体常数； Q_{gb} 是晶界迁移的活化能。

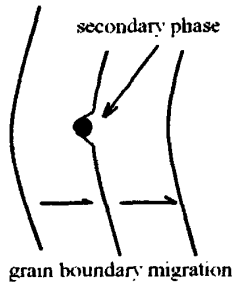


图 4-8 晶界通过第二相粒子时发生形状的改变

Fig.4-8 The grain boundary changed when secondary phase through out

在烧结早期，晶粒的曲率半径很小，界面迁移的驱动力较大，因此具有较高的界面迁移率，而此时由于第二相粒子较小，对界面能降低的作用不明显，晶界以较快的迁移速率跃过第二相粒子而形成晶内型结构。在烧结后期，随着晶粒尺寸的增大，界面迁移驱动力降低，第二相粒子常常被界面牵着一同移动，并逐渐集中在界面交汇处，抑制基体晶粒的生长。从图 4-6(a)中可以看出，弥散第二相 Al₂O₃ 粒径较小的易进入 ZrO₂ 内部形成晶内型结构，而粒径相对较大的第二相 Al₂O₃ 颗粒多位于晶界。这是因为在 ZrO₂ 晶粒生长过程中，当碰到第二相粒子时，界面能降低，且降低的大小正比于第二相粒子的横截面积。对于粒径较大的第二相粒子，界面迁移需重新增大的界面能比小颗粒要大，当粒径达到一定程度后，界面正常曲率所提供的驱动力就不足以使界面越过大颗粒向前迁移形成“内晶型”结构了。

4.5 残余应力场增韧

当第二相颗粒的粒径小于 d_{min} 时，在裂纹尖端不能诱发微开裂，但裂纹尖端将与颗粒周围应力场相互作用，其裂纹扩展的微观过程是裂纹的偏转。这种由于

裂纹与颗粒周围应力场相互作用导致的裂纹偏转与裂纹直接和颗粒相互作用(不考虑颗粒周围的应力场)所导致的裂纹偏转不同。由于颗粒复合材料中周期性残余应力场的存在, 复合材料的 K_{IC} 值为^[77]:

$$K_{IC} = K_{I0} + 2q\sqrt{\frac{2D}{\pi}} \quad (4-11)$$

式中, K_{I0} ——基体的临界断裂强度因子;

q ——局部残余压应力;

D ——压应力区的长度。

对均一粒径的第二相均匀分布在基体中, 若其颗粒间的中心距为 λ , 则 $D=\lambda-d$, 故:

$$\Delta K_{IC} = 2q\sqrt{\frac{2(\lambda-d)}{\pi}} \quad (4-12)$$

所以增韧值得大小同晶粒粒径有直接关系, 经过一些理论化的假设和推导后, 增韧值 ΔK_{IC} 与第二相颗粒的粒径 d 的平方根成正比, 即对于残余应力场增韧, 第二相颗粒越粗越有利(在 $d < d_{min}$ 时)。

其实, 在实际的陶瓷材料断裂过程中, 往往是几种增韧机制共同作用, 而不是哪一种单一的情况, 而在不同的增韧机理之间, 又有协同的作用, 而不是简单的叠加。由于本实验中添加到二相粒子和三相粒子的热膨胀系数都小于基体的热膨胀系数, 在烧结冷却过程中, 必定会给基体颗粒压应力, 在加强晶界的同时, 诱发基体 ZrO₂ 发生相变, 相变的体积膨胀吸收了多余的能量, 反过来对二相颗粒施加一个压应力, 使基体和掺杂物之间有更紧密的界面结合。当然在体积发生变化时, 容易引起裂纹的偏转, 裂纹趋向于晶界结合较弱的环节, 在这个地方有容易有体积相变的增韧发生。

4.6 本章小结

1. Al₂O₃ 大多位于材料的晶界处, 对基体起到了钉扎作用, 抑制了基体颗粒的长大, 从而提高了材料的强度。
2. 由于第二相颗粒 Al₂O₃ 以及 SiC 与基体的热失配和弹性模量的差异, 在主裂纹扩展时, 可以观察到主裂纹与微裂纹的连接, 即构成了裂纹的偏转。
3. 第二相粒子 Al₂O₃ 对裂纹有桥联作用, 在裂纹的扩展过程中, Al₂O₃ 粒子位于

裂纹处，起到弹性桥的作用，抑制了裂纹的继续扩展；棒状 Al₂O₃ 晶粒不仅增大了在桥联过程中与基体的接触面积，增大了强度，在特定的方向上，还可以晶粒拔出而消耗能量。

4. 小粒径的 Al₂O₃ 进入到基体 ZrO₂ 内部构成“内晶型”结构，由于 Al₂O₃ 和 ZrO₂ 热膨胀系数的差异，晶内 Al₂O₃ 在烧结降温过程中给基体一压应力，增强了晶界，还促进材料发生穿晶断裂。

第 5 章 结 论

本文用热压烧结法制备了 Al₂O₃/ZrO₂ 和 Al₂O₃/SiC/ZrO₂ 复合陶瓷材料, 与单相 ZrO₂ 陶瓷相比, 相对密度、硬度、抗弯强度和断裂韧性都有显著的增加, 并在此基础上探讨了强韧化机理, 得到如下结论:

1. 用聚甲基丙烯酸铵作为分散剂较好的将第二相 Al₂O₃ 分散于基体中, 颗粒均匀, 和基体 ZrO₂ 晶粒结合紧密。
2. Al₂O₃/ZrO₂ 复合陶瓷的硬度和抗弯强度的峰值出现在掺杂 9mol% Al₂O₃, 在 1450℃ 热压烧结的试样相对密度达到 96.5%, 硬度和抗弯强度分别达到 1.026GPa 和 305MPa; 而在添加 12mol% Al₂O₃ 的时候断裂韧性达到最大值 9.0 MPa/m^{-1/2}, 可能由于组织中存在的显微缺陷能对断裂是主裂纹扩展起到阻碍作用, 使得材料在相对密度略微下降时断裂韧性反而提高; 综合力学性能的几个指标, 烧结温度在 1550℃ 时候, 复合陶瓷的力学性能达到最优化, 断裂韧性值达到 10.2 MPa/m^{-1/2}。
3. 材料的力学性能与晶粒粒径有密切关系, 晶粒越细, 材料中晶界的含量就越高, 裂纹扩展路径就越长, 强度就越大。Al₂O₃ 大多位于材料的晶界处, 对基体起到了钉扎作用, 抑制了基体颗粒的长大, 这也是材料性能增强的主要原因之一。
4. 温度对 Al₂O₃ 晶粒的形态有直接的影响, 在 1450℃ 时 Al₂O₃ 晶粒基本都为球形颗粒; 在 1550℃ 烧结试样中有大量的棒状晶粒的出现, 棒状 Al₂O₃ 晶粒不仅增大了在桥联过程中与基体的接触面积, 增大了强度, 在特定的方向上, 还可以晶粒拔出而消耗能量。
5. 第二相粒子 Al₂O₃ 对裂纹有桥联作用, 在裂纹的扩展过程中, Al₂O₃ 粒子位于裂纹处, 起到弹性桥的作用, 抑制了裂纹的继续扩展。
6. SiC 的加入更加细化了晶粒, SiC 与基体热膨胀系数的差异, 使材料的断裂模式有沿晶断裂转变为穿晶断裂。
7. 由于第二相颗粒 Al₂O₃ 以及 SiC 与基体的热失配和弹性模量的差异, 在主裂纹扩展时, 可以观察到主裂纹与微裂纹的连接, 即构成了裂纹的偏转。
8. 小粒径的 Al₂O₃ 进入到基体 ZrO₂ 内部构成“内晶型”结构, 由于 Al₂O₃ 和 ZrO₂

热膨胀系数的差异，晶内 Al₂O₃ 在烧结降温过程中对基体的压应力，增强了晶界，使材料在外力的作用下向穿晶断裂方式转变。

参考文献

- [1]. Messing GL, Hirano S, Gauckler L. Ceramic processing science. *J Am Ceram Soc*, 2006, 89 (6):1769~1770
- [2]. E. Ryshkewitch. Oxide ceramics, physical chemistry and technology, New York, Academic Press, 1960, 350~396
- [3]. A.G Evans, R.M. Cannon. Toughening of brittle solid by Martensitic transformations. *Acta Mater*. 1986, 34(5): 761~800
- [4]. A.G Evans. Perspective on the development of high-toughness ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1990, 73(2): 187~206
- [5]. R.H. Hannink, P.M. Kelly, B.C. Muddle. Transformation toughening in zirconia-containing ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2002, 83(3): 461~487
- [6]. N. Claussen, M. Ruhle, A.H. Yanagida (Eds.), *Advances in ceramics, Vol. 12, science and technology of zirconia II*. American Ceramic Society, Columbus, OH, 1985
- [7]. Y. Lee, D.J. Kim, B.Y. Kim. Influence of alumina particle size on fracture toughness of (Y,Nb)-TZP/Al₂O₃ composites. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2002, 22: 2173~2179
- [8]. F.F. Lange. Transformation toughening Part 1. Size effects associated with the thermodynamics of constrained transformations. *J. Mater. Sci.*, 1982, 17: 225~234
- [9]. M.V. Swain. Grain-size dependence of toughness and transformability of 2mol% Y-TZP ceramic. *J. Mater. Sci. Lett.*, 1986, 5: 1159~1162
- [10]. 高濂, 严东升, 郭景坤. Y-TZP 陶瓷中 ZrO₂ 颗粒大小对相变增韧的影响, *中国科学 (A)*, 1988, 1: 95~100
- [11]. 施剑林, 李包顺, 陆正兰. 3Y-TZP 多晶材料密度、断裂相变与力学性能的相互关系. *材料研究学报*, 1996, 10 (1): 51~56
- [12]. A.B. Leon, Y. Morikawa, M. Kawahara, M.J. Mayo. Fracture toughness of nanocrystalline tetragonal zirconia with low yttria content. *Acta. Mater.*, 2002, 50: 4555~4562
- [13]. D.Casellas, F.L. Cumbreira, F. Sánchez, W. Forsling. On the transformation toughening of Y-ZrO₂ ceramics with mixed Y-TZP/PSZ microstructures. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2001, 21: 765~777

- [14]. T.K. Gupta, J.H. Bechtold, R.C. Kuznicki. Stabilization of tetragonal phase in polycrystalline zirconia. *J. Mater. Sci.*, 1977, 12: 2421~2426
- [15]. T. K. Gupta. Sintering of tetragonal zirconia and its Characteristics. *Sci. Sinerig*, 1978, 10(3): 205~216
- [16]. T. Masaki. Mechanical properties toughened ZrO₂-Y₂O₃ ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1986, 69(8): 634~640
- [17]. 郭景坤. 关于先进结构陶瓷的研究. *无机材料学报*, 1999, 14 (2): 193~200
- [18]. M.V. Swain, L.R. F. Rose. Strength limitation of transformation- toughened zirconia alloys. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1986, 69(7): 511~518
- [19]. T. Sato, S. Ohtake, M. Shimada. Transformation of yttria partially stabilized zirconia by low temperature annealing in air. *J. Mater. Sci.*, 1985, 20: 1466~1470
- [20]. I. Masayuki, S. Tsugio, E. Tadashi. Grain-size dependence of thermal-shock resistance of yttria-doped tetragonal zirconia polycrystals. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1990, 73(8): 2523~25
- [21]. S.E Dougherty, G. Nieh, J. Wadsworth. Mechanical properties of a 20 vol% SiC whisker-reinforced, yttria-stabilized, tetragonal zirconia composite at elevated temperature. *J. Mater. Res.*, 1995, 10(1): 113~118
- [22]. J. Hong, L. Gao, B.A. Shaw, D.P. Thompson. SiC platelet and SiC platelet-alumina reinforced TZP matrix composites. *Br. Ceram. Trans.*, 1995, 94(5): 201~204
- [23]. X. Miao, W.M. Rainforth, W.E. Lee. Dense zirconia-SiC platelet composites made by pressureless sintering and hot pressing. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 1997, 17: 913~920
- [24]. N. Claussen, K.L. Weiskopf, M. Rühle. Tetragonal zirconia polycrystals reinforced with SiC whiskers. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1986, 69(3): 288~292
- [25]. 沈志坚, 李廷凯, 丁子上. Y-TZP/SiC_w 复合材料的微观结构与力学性能. *硅酸盐学报*, 1992, 20 (3): 223~229
- [26]. 黄勇, 张宗涛, 江作昭. 晶须补强陶瓷基复合材料界面研究进展. *硅酸盐学报*, 1996, 24 (4): 451~457
- [27]. 林广涌, 雷廷权, 周玉. 晶须增韧和相变增韧复合作用的机制与效果. *兵器材料科学与工程*, 1995, 18 (2): 11~15
- [28]. S.E Dougherty, G. Nieh, J. Wadsworth. Mechanical properties of 20vol% SiC whisker-reinforced, yttria-stabilized, tetragonal zirconia composite at elevated temperature. *J.*

- Mater. Res., 1995, 10(1): 113~118
- [29]. Z. Ding, R. Oberacker, H. Frei, F. Thümmeler. Consolidation of Y-TZP/SiC particulate composites by sintering and containerless post-HIPing. J. Eur. Ceram. Soc., 1992, 10: 255~261
- [30]. 司文捷, 黄勇. SiC 颗粒弥散对相变增韧陶瓷高温蠕变性能的影响. 硅酸盐学报, 1993, 21 (3): 208~213
- [31]. S. Tekeli, M. Erdogan, B. Aktas. Influence of α -Al₂O₃ addition on sintering and grain growth behaviour of 8 mol% Y₂O₃-stabilised cubic zirconia (c-ZrO₂). Ceram. International, 2004, 30:2203~2209
- [32]. D.Y. Lee, D-J. Kim, B-Y. Kim. Influence of alumina particle size on fracture toughness of (Y,Nb)-TZP/Al₂O₃ composites. J. Eur. Ceram. Soc., 2002, 22: 2173~2179
- [33]. J. Hong, L. Gao, B.A. Shaw, D.P. Thompson. SiC platelet and SiC platelet-alumina reinforced TZP matrix composites. Br. Ceram. Trans., 1995, 94(5): 201~204
- [34]. S.J. Glass, D, J. Green. Mechanical properties of infiltrated alumina -Y-TZP composites. J. Am. Ceram. Soc., 1996, 19: 2227~2236
- [35]. Matsui K, Horikoshi H, Ohmichi N, Ohgai M, Yoshida H, Ikuhara Y. Cubic-formation and grain-growth mechanisms in tetragonal zirconia polycrystal. J Am Ceram Soc. 2003; 86(8):1404~1408
- [36]. Heijman M J G W, Benes N E, E Ten, Elshof J, Verweij H. Quantitative Analysis of the Microstructural Homogeneity of Zirconia-toughened Alumina Composites. Materials Research Bulletin, 2002, 37: 1412~1419
- [37]. Kerkwijk B, Winnubst L, Mulder E L, Verweij H. Processing of Homogeneous Zirconia-toughened Alumina Ceramics with High Dry-sliding Wear Resistance[J]. American Ceramic Society, 1999, 82: 2087~2091
- [38]. 陈继贵, 石平等. 缓冲溶液法制备氧化钆稳定氧化锆纳米粉体及其表征. 中国稀土学报. 2007, 25 (1) : 39~44
- [39]. 王昕, 尹衍升. 溶胶-悬浮混合液制备 Al₂O₃/ZrO₂ 纳米复合陶瓷. 化工学报, 1999, 50 (3) : 362~366
- [40]. 景茂祥, 沈湘黔, 李东红, 李旺兴. ZrO₂ 和 Ni 复合掺杂对 Al₂O₃ 陶瓷结构和性能的影响. 硅酸盐学报. 2007, 35 (1) : 35~40
- [41]. 赵忠民, 张龙, 王卫国, 宋义刚. Al₂O₃/ZrO₂ 快速凝固复合陶瓷显微结构与力学行为. 特种

- 铸造及有色合金, 2006, 26 (11): 681~684
- [42]. 刘含莲, 黄传真, 秦惠芳等. 纳米陶瓷粉末的液相分散研究. 工具技术, 2004.6 (38): 8~11
- [43]. 李登好, 郭露村. 超细氧化铝水悬浮液分散稳定性研究. 硅酸盐通报, 2005.1.36~39
- [44]. Guo L C, Zhang Y, Uchida N, et al. Influence of temperature on stability of aqueous alumina slurry containing polyelectrolyte dispersant. *J Euro Ceram Soc*, 1997(17):345~350
- [45]. 李登好, 郭露村. 吸附途径对 α -Al₂O₃-H₂O-PAA 悬浮液流变性影响. 无机材料学报, 2004, 19 (4): 948~952
- [46]. Hlen K V, Lewandowski H, Narres H, et al. Adsorption of polyelectrolytes onto oxides—the influence of ionic strength, molar mass, and Ca²⁺ ions, *Colloids and Surfaces A: Physico-chemical and Engineering Aspects*, 2000,163:45~53
- [47]. 陈岚, 李锐星等. ZrO₂ 陶瓷的制备及应用研究进展. 功能材料. 2002, 33 (2): 129~132
- [48]. S. Tekeli et al. *Ceramics International* 2004, 30: 2203~2209
- [49]. 张立德, 牟季美, 纳米材料和纳米结构. 科学出版社, 2001: 260~274
- [50]. 王零森. 特种陶瓷. 中国工业大学出版社, 2003: 129~132
- [51]. 谭寿洪, 陈忠明, 江东亮. 液相烧结 SiC 陶瓷. 硅酸盐学报, 1998, 26 (2): 191~196
- [52]. 戴斌煜, 陈同彩等. 氧化镁和氧化铈复合部分稳定氧化锆泡沫陶瓷的显微结构. 硅酸盐学报 2007, 35 (2): 193~196
- [53]. F.F. Lange, B.J. Kellte. Thermodynamics of densification—part II grain growth in porous compacts and relation to densification. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1989, 72(5): 735~742
- [54]. R.J. Brook, In: *Treatise on Mater. Sci. and Tech.* Vol19 Wang F F Y ed. Academic Press, New York, 1976,331~364
- [55]. D.C. Hagre, M.J. Mayo. Modeling densification during sinter-forging of yttria-partially-stabilized zirconia. *Mater. Sci. Eng.*, 1995, A204: 83~89
- [56]. D.C. Hagre, M.J. Mayo. Sinter-forging of nanocrystalline zirconia: I, experimental *J. Am. Ceram. Soc.*, 1997, 80,149~156
- [57]. S.C. Liao, W.E. Mayo, K.D. Pae, Theory of high pressure/low temperature sintering of bulk nanocrystalline TiO₂. *Acta mater.*, 1997, 45: 4027~4040
- [58]. H.G. Kim, K.T. Kim. Densification behavior of nanocrystalline titania powder compact under high temperature. *Acta mater.*, 1999, 47(13): 3561~3570

- [59]. 施剑林. 固相烧结 II ——粗化与致密化关系及物质传输途径. 硅酸盐学报, 1997, 25 (6): 657~667
- [60]. Shiju Guo, Theory of Powder and Sintering, Beijing: Metallurgy and Industry Press, 2002:3262
- [61]. 关振铎, 张中太, 焦金生. 无机材料物理性能. 北京: 清华大学出版社, 1992: 183~185
- [62]. 周玉等. 陶瓷材料学. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 1995: 296~298
- [63]. 贾德昌, 宋桂明等. 无机非金属材料性能. 北京: 科学出版社, 2008: 104~112
- [64]. 王零森. 特种陶瓷. 长沙: 中南工业大学出版社, 1996: 78~80
- [65]. Levin I, Kaplan W D, Brandon D G, Layous A A. J. Am. Ceram. Soc., 1995, 78: 254~256
- [66]. Ferroni L P, Pezzptti G. J. Am. Ceram. Soc. , 2002, 85: 2033~2038
- [67]. Pezzptti G, Sergio V , Ota K , Sbaizero O, Muraki N, Nishida T, Sakai M. J. Ceram. Soc. Jpn. , 1996, 104: 497~505
- [68]. Davidge R W. Mechanical behaviour of ceramics. Cambridge: Cambridge University press, 1979:86
- [69]. Sternitzke M. J. Eur. Ceram. Soc..1997, 17:1061~1082.
- [70]. 贾成厂等. 陶瓷基复合材料. 北京: 冶金工业出版社, 1998, 382
- [71]. 张国军, 金宗哲. 颗粒增韧陶瓷的增韧机理. 硅酸盐学报, 1994, 22 (3): 259~264
- [72]. F.B. Jose, D. Maicos. Influence of the metal particle size on the crack growth resistance in mullite-molybdenum composites. J. Am. Ceram. Soc., 2002, 85(11): 2778~2784
- [73]. S.C. Deevi, V.K. Sikka. Nickel and iron aluminides: an overview on properties, processing, and applications. Intermetallics, 1996, 40: 357~375
- [74]. W. D. 金格瑞. 陶瓷导论. 清华大学译, 北京: 中国建筑工业出版社, 1982, 461
- [75]. C. M. Wang. Microstructure development of Si₃N₄-TiN composites prepared by in-situ composting. J. Mater. Sci., 1995, 30: 3222~3230
- [76]. J.W. Foulk, III et al. J. Mech. Phys. Solids 2008, 56: 2381~2400
- [77]. 穆柏春等. 陶瓷材料的强韧化. 北京: 冶金工业出版社, 2002: 73~85

致 谢

本文从题目的确定到框架的构建，直至正文的写作，无不倾注着恩师刘英才教授的大量心血。刘老师博大精深的学识、精益求精的风格、谦虚平易的作风、对年轻人“传、帮、带”的风范给我留下深刻的印象。三年来，刘老师在学业上给我以精心指导，使得我从中学到了许多为人治学的道理，同时刘老师还在思想、生活上给我以无微不至的关怀。在此谨向刘老师致以诚挚的谢意和崇高的敬意。

感谢我的父母对我多年来含辛茹苦的培养和关爱，感谢我的哥哥对我学习、生活上的支持和关心，是他们给了我诚实做人的道理、艰苦朴素的生活作风和坚毅的人生性格，感谢他们对我学业的支持和生活上无微不至的关心，使我能安心的学习，顺利完成学业。

感谢初蕾老师、朱志斌老师、孙峰老师和雷黎老师对实验和测试上的帮助。

三年来，得到尹衍生教授、王昕教授、戴金辉教授，王玮副教授和陈守刚副教授，苏革副教授在学习、生活提供的热心无私的帮助，在此，对他们表示诚挚的感谢。

感谢实验室的雷研师姐、王东师兄、于海青师姐，荣鼎慧、张玉明、丁莉莉、胡校苹、郎巧霖、李厚敏、李丰屹等同学在实验过程中提供的帮助。

感谢姜魁光、孙远光、刘通、杨斌、沈震雷、刘辉、李兰等同学在学习、生活上的帮助，陪我度过难忘、特别的三年研究生生活。

个人简历

1984 年 02 月 15 日出生于山西省大同市。

2002 年 9 月考入中北大学应用化学系应用化学专业，2006 年 7 月本科毕业并获得理学学士学位。

2006 年 9 月考入中国海洋大学材料科学与工程研究院材料物理与化学专业，攻读硕士学位至今。

发表的学术论文

1. 刘志刚, 刘英才, 初蕾, 等. Al₂O₃ 掺杂对 Ce-ZrO₂ 陶瓷微观结构和性能的影响. 材料开发与应用 2008, 23 (6): 12~15
2. 刘志刚, 刘英才, 丁莉莉, 等. Al₂O₃/Ce-ZrO₂ 复相陶瓷的强韧化机理研究. 机械工程材料 (已录)