

Al₂O₃/SiC_p 复合材料中热失配残余应力的测量

凌 中*

(中国科学院 力学研究所, 北京 100080)

摘 要: 采用纳米压痕仪测量了 Al₂O₃/SiC_p 复合材料中的热失配残余应力。根据研究材料的微结构和非均匀热残余应力分布特点, 建立一压痕实验模型。在该模型中, 实验材料被视为由若干含有单一 SiC 颗粒的 Al₂O₃ 胞元构成, 而热失配残余压应力均匀分布于胞元基体中。在考虑到浅压痕时材料表面粗糙和压头针尖曲率半径的影响的基础上测得的 Al₂O₃/SiC_p 复合材料基体中热失配残余压应力与理论计算结果非常接近。

关键词: 纳米压痕仪; Al₂O₃/SiC 复合材料; 热失配残余应力

中图分类号: TB332 **文献标识码:** A

Measurements of thermal residual stress in the Al₂O₃/SiC composite

LING Zhong*

(LNM, Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

Abstract: The instrumented nanoindenter is applied to estimate thermal residual stresses in an Al₂O₃/SiC_p. The composite is assumed to be equivalent isotropic and the radial residual stress is assumed equibiaxial and uniform over the depth beneath the indented surface; A constant load at the initial touching (depth=0) is supposed to be total influence due to the imperfect tip and roughness of contact surface; The radial residual stress estimated by current method is close to theoretical results.

Keywords: nanoindentation; Al₂O₃/SiC; thermal residual stress

Al₂O₃/SiC_{nano} 复合材料的设计是根据两种组分的烧结活性差异和热膨胀系数不同, 通过纳米尺度的微结构以及基体相内热失配残余应力, 有意识的控制微裂纹的发生与扩展形式, 提高材料的强韧性。研究表明, 这种热失配应力是提高 Al₂O₃/SiC_{nano} 复合材料的断裂韧性的重要因素之一, 其增韧的机制表现在: (1) 基体热失配残余应力将阻止微裂纹发展或引起其发生偏转, 从而改变微裂纹扩展路径, 改变断裂模式(沿晶变穿晶)达到增韧^[1]; (2) 热失配残余应力将引起塑性残余变形, 使含有 SiC 颗粒的 Al₂O₃ 晶粒里存在大量的位错墙和小角晶界, 形成主晶相的潜在纳米化效应^[1,2,3]。

人们已经从复合材料力学理论分析认识到 Al₂O₃/SiC_{nano} 复合材料中的热失配残余应力^[1,3], 并通过实验技术手段进行验证。由于材料微结构中, SiC 颗粒为纳米或者亚微米量级, Al₂O₃ 基体晶粒为微米量级, Al₂O₃ 内热失配残余应力分布依

赖于复合材料中微结构分布且与微结构尺度相关, 常规的、传统测量技术或方法可能达不到精度要求。目前多采用 X 光衍射和光干涉分析技术, 但操作程序复杂, 设施环境要求相应较高。

近年来发展的纳微米压痕仪可以通过控制压头上的力并根据压头压入材料表面引起的局域变形来直接计算硬度或根据有关理论获得与该局域变形相关的力学量^[4,5]。一般地, 纳米压痕仪的位移分辨率约 0.2 nm, 载荷分辨率约 0.1 μN, 加之金刚石压头非常尖锐, 使压痕实验研究可以在非常微小的区域(nm-μm)进行。目前该测试手段已成功用于薄膜, 层状材料等, 进行了在纳米-微米尺度范围材料的力学性能测试。最近 Suresh^[6] 提出采用纳米压痕仪测量均匀材料中均匀残余应力, 认为纳米压痕仪有可能是简便、有效的关于残余应力测量手段之一。考虑到实验材料的特点, 在 Suresh 提出的方法基础上, 我们尝试采用纳米压痕仪直接测量

基金项目: 国家自然科学基金委(50172053, 10472120); 中国科学院创新项目(KJCX-SW-L2)资助

通讯作者: 凌 中, 教授, 主要从事复合材料力学研究

Al₂O₃/SiC_p复合材料在微米尺度范围内热失配残余应力。

1 实验材料与实验条件

实验材料为烧结制备的 Al₂O₃/SiC_p，其中 SiC 颗粒体积比为 5%，颗粒粒径约 60–100 nm。根据颗粒的体积比和粒径，最近邻的两颗粒之间的距离可以估计为， $\delta_{SiC} = 150 - 250$ nm。另外采用 Al₂O₃ 作为参考基体材料。表 1 给出实验材料组分相的基本性能参数。实验试件为 5×3×3 块状，测试表面均采用 0.5 μm 金刚石研磨膏抛光至镜面。在纳米压痕实验之前，对实验材料进行表面粗糙度无接触测试实验。图 1 给出两种实验材料的表面粗糙度数据，约 10–15 nm。纳米压痕实验中所采用的压头为三棱锥形式 (Berkovich)。实验加载率为常量 ($\dot{P}/P=2$)，载荷水平分别控制在 3、10、30、50、100 到 250 mN。最大载荷低于 250 mN 选取是根据已有的研究结果^[7]，认为在低于此载荷水平时，Al₂O₃ 材料不会发生微断裂。考虑到实验的误差，同一载荷水平的压痕实验重复 5 次，最终测试结果取其 5 次实验结果的平均值。

表 1 相关实验材料的基本性质 (* 参考文献^[4,10])

material	E /GPa	Density/ g/cm ³ *	ν	G/GPa	$\alpha/10^{-6}/^{\circ}\text{C}$
Al ₂ O ₃	360	4.0g	0.23	163	8.34
SiC	410*	3.2g	0.19	C ₁₂ =140	4.45

2 细观分析结果与实验模型

2.1 热失配残余应力

复合材料细观力学研究表明，Al₂O₃/SiC 复合材料中由于基体相和颗粒相的热失配会产生变化的拉压残余应力场。设球形 SiC 颗粒包围在 Al₂O₃ 基体中，沿颗粒的径向的应力为压，切向应力为拉。其中两相邻颗粒之间基体中任意一点沿颗粒切向的应力由两部分组成，一为均匀的平均应力 σ_{mr} 和由于邻近颗粒引起的局部波动应力 σ_{lr} 。平均应力 σ_{mr} 可写成^[1]：

$$\sigma_{mr} = \frac{2f_p\beta\Delta\alpha\Delta TE_m}{(1-f_p)(\beta+2)(1+\nu_m)+3\beta f_p(1-\nu_m)} \quad (1)$$

其中 $\beta = \frac{(1+\nu_m)E_p}{(1-2\nu_p)E_m}$ 。

局部应力 σ_{lr} 则为：

$$\sigma_{lr} = \frac{\beta\Delta\alpha\Delta TE_m \left[\frac{d}{\lambda-d} - \frac{d^3}{(2\lambda-d)(\lambda-d)^2} \right]}{2(\beta+2)(1+\nu_m)} \quad (2)$$

在上式中，E 为 Young 模量， ν 为 Poisson 比， $\Delta\alpha$ 是基体和颗粒材料的热膨胀系数之差， ΔT 是材料制备烧结温度与室温之差，下标 m 和 p 分别表示基体和颗粒；d 是颗粒粒径， $(\lambda-d) = \delta_{SiC}$ 是两相邻颗粒的边距， f_p 是颗粒的体积分数。在沿基体和颗粒的界面正交方向，存在压缩残余应力分量 σ_{ir} ，

$$\sigma_{ir} = \frac{2\beta\Delta\alpha\Delta TE_m}{(\beta+2)(1+\nu_m)} \quad (3)$$

研究表明沿颗粒的径向热残余应力 σ_{ir} 总是压

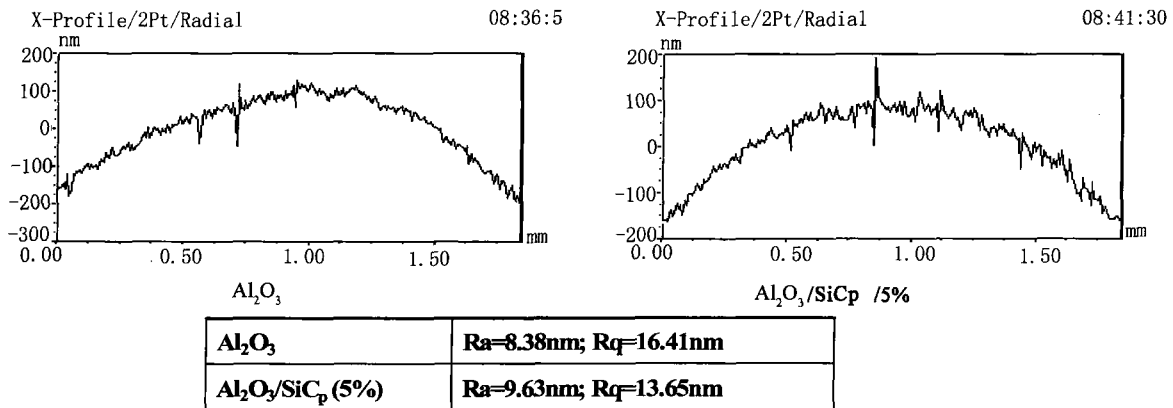


图 1 两种材料表面粗糙度测试结果

Fig. 1 The roughness of the current test materials

应力, 显然 σ_{ir} 的存在有利于提高基体和颗粒的界面强度(图 3)。由上述各式计算的 Al₂O₃/SiC 材料的热残余应力值列在表 2。从表 2 可知, 径向残余压

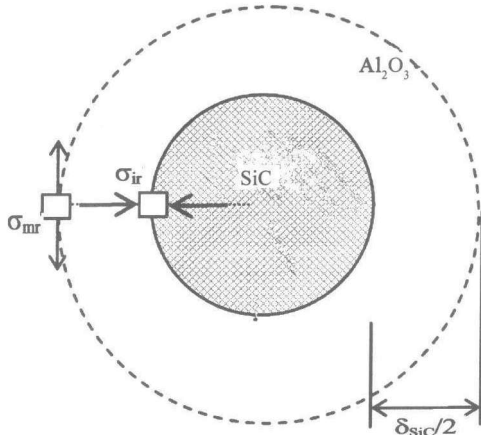


图 2 Al₂O₃/SiC 中热残余应力示意图
Fig. 2 Thermal residual stress in Al₂O₃/SiC_p

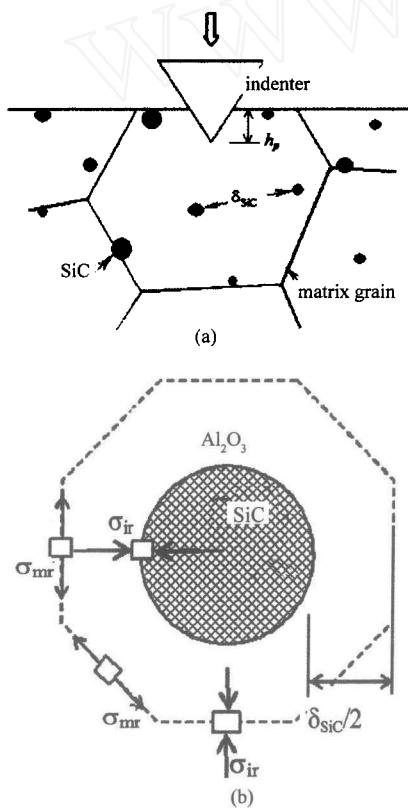


图 3 (a) 压痕仪工作与测试材料示意;
(b) 复合材料胞元模型示意
Fig. 3 (a) Scheme of nanoindentation in Al₂O₃/SiC
(b) The cell model for Al₂O₃/SiC_p

表 2 Al₂O₃/SiC(5%) 的热残余应力(理论计算)
Table 2 Theoretical thermal residual stress in Al₂O₃/SiC

material	σ_{mr} /GPa	β	σ_{ir} /GPa	σ_{tr} /GPa
Al ₂ O ₃				
Al ₂ O ₃ /SiC	0.156	1.742	0.344	-1.5464

应力 σ_{ir} 量值上比切向残余拉应力大, 即 $|\sigma_{ir}| > |\sigma_{mr}|$ 或 $|\sigma_{ir}| > |\sigma_{tr}|$ 。实际上对于含单一颗粒的基体材料, 局部微应力主要依赖热弹性失配, 与体积分数的影响, 于是残余应力可写成^[8,9]:

$$\sigma_r = -2\sigma_\theta = \frac{\Delta\alpha\Delta TE_m}{(1+\nu_m)/2 + (1-2\nu_p)/E_m E_p} \quad (4)$$

下标 r, θ 分别表示颗粒径向和切向。倘若代入表 1 中的复合材料基本参数计算, 当室温与烧结温度之差为 $\Delta T=1500^\circ\text{C}$ 时, 则有 $\sigma_r = -1.95 \text{ GPa}$ 。注意这是仅仅考虑热失配引起的残余应力, 没有计及颗粒体积分数的影响。

2.2 压痕实验模型

2.2.1 基本假设

Suresh 提出的残余应力测试方法是在以下基本假设基础上建立的^[6]: (1) 被测材料是均匀、各向同性的; (2) 被测量的表面残余应力是双向均匀的; (3) 这种均匀残余应力状态至少沿压痕针尖方向分布至一定深度, 即 $d^R = 7a$, 其中 a 是压痕接触半径; (4) 压痕仪针尖为理想尖锐。

考虑到被测材料为颗粒复合材料的特殊性, 我们对所研究的复合材料进行简化:

(a) 基体材料和颗粒材料的基本性质比较接近, 如弹性模量在量级上是相当的, 但热弹性效应明显不同(表 1)。考虑到在 Al₂O₃ 基体内含有分布的 SiC 颗粒的情况(图 3(a)), 存在局部非均匀, 这是短程效应。从体积效应来看(长程效应), 认为复合材料是均匀的、各向同性的;

(b) 根据热残余应力在被测材料中的分布, 将 Al₂O₃/SiC 视为由若干分别含有单个 SiC 颗粒的 Al₂O₃ 胞元组成(图 3(b)), 这样一来, 在沿颗粒的径向及胞元之间径向为压缩应力状态。由于假设颗粒分布为均匀的, 而 SiC 颗粒本身也处于压缩应力状态, 从长程效应来看, 热残余应力的径向应力分量在材料的表面层或沿深度方向是均匀的(图 4(a))。关于基体晶粒内的切向应力分量, 认为是局部的或称为短程效应, 在本文中暂时不予考虑。在这样简化下, 我们可以直接采用文献^[6]分析模型类

似的方法来考虑复合材料中的热残余应力测定(图4(b));

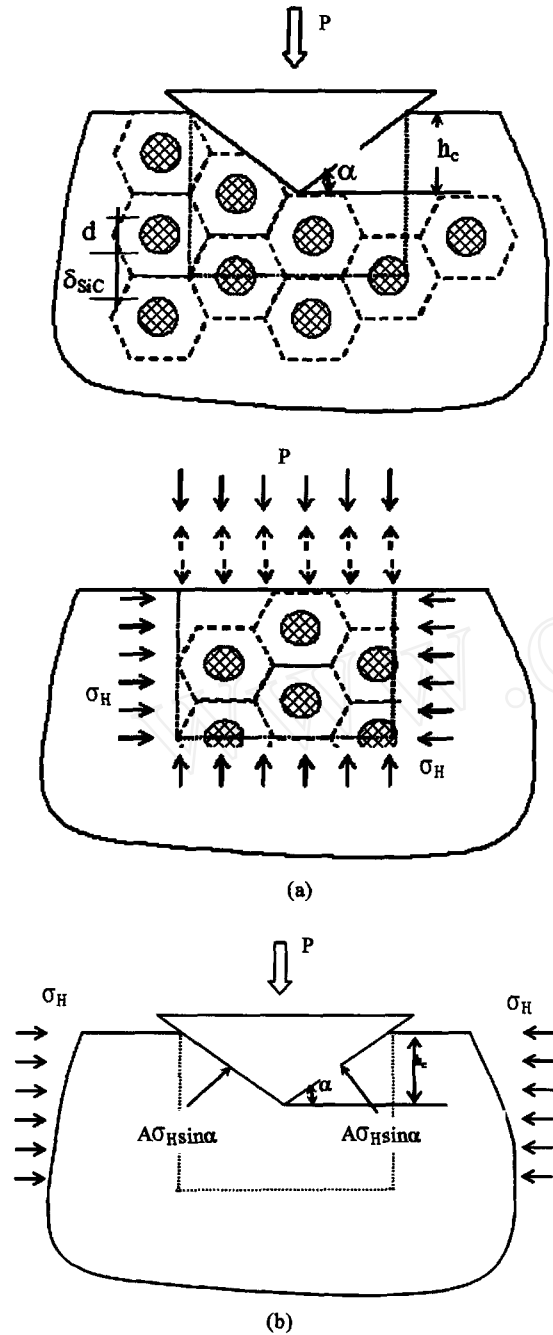


图4 Al₂O₃/SiC中热残余应力与压痕实验示意:

(a)均匀径向压应力 σ_H ; (b)压痕实验示意

Fig. 4 The scheme of the thermal residual stress in Al₂O₃/SiC: (a) radial stress σ_H ; (b) indentation test

(c)在压痕实验中,压痕仪的针尖并非理想尖锐。由于加工和磨损等因素,针尖曲率半径总是存在(该半径一般由仪器给出)。这样在浅压痕实验测量的数据将含有由于非理想尖锐的针尖引起的误

差。另外,如前提到的,实测材料表面粗糙也会影响测量结果。但是随着压痕深度增加,非理想尖锐的针尖和表面粗糙的影响将会减弱。本工作将结合压痕实验测试数据来考虑针尖非理想尖锐和表面粗糙等因素的影响。

2.2.2 压痕实验方法

根据文献^[4]提出的深度敏感法,可以通过压痕实验得到载荷深度曲线和相关的被测材料性质,

$$P = P(h) \quad S_m = \frac{dP}{dh} \Big|_{h=h_m} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} E_r \sqrt{A(h_c)} \quad (5)$$

$$H = \frac{P_{max}}{A(h_c)}, \quad h_c = h_{max} - \epsilon \frac{P_{max}}{S_m} \quad (6)$$

其中 P 为载荷, h_c 为接触深度, S 为接触刚度, E_r 为折减模量。 $A(h_c)$ 为接触面的投影面积,对于非理想尖锐针尖, $A(h_c)$ 是由文献^[4]提出的标定方法确定的面积函数。

如前所述,以纯 Al₂O₃ 为无残余应力的参考材料,分别对纯 Al₂O₃ 材料和 Al₂O₃/SiC 复合材料进行压痕实验。基于压痕试验,我们可以得到: $P_1 = P_1(h_c)$, $P_2 = P_2(h_c)$, 其中, P_1 为纯基体材料的压痕载荷位移曲线, P_2 为复合材料的压痕载荷位移曲线。由文献^[6]的分析方法,直接地,可以得到复合材料中热残余应力 σ_H ,

$$\sigma_H = (P_1 - P_2) / (A \sin \alpha) \quad (7)$$

其中 A 为压头在材料中的接触投影面积函数, α 为针尖与材料原表面夹角(图4b),对于 Berkovich 压头,该夹角为 24.7°。显然残余应力计算的准确性完全由压痕实验中的载荷 P 和接触面积 A 决定。

实际上方程(7)中的接触面积 A 是针对理想针尖,但在压痕实验中,接触面积 A_c 是根据 Oliver-Pharr 标定方法获得的。这样的 A_c 考虑了在浅压痕时针尖非理想尖锐引起的误差。但载荷位移曲线则是实验中施加在压头上的力与对应压头接触深度的记录,其曲线形状将含有非理想尖锐的针尖形状以及接触表面的粗糙度的影响。

3 实验结果与分析

图5给出实验材料的典型载荷位移曲线(最大载荷=250 mN)。的确,纯基体材料和复合材料的 $P(h)$ 有不同。这里 $P(h)$ 是实验记录数据,表示的是载荷与压头名义深度的关系。考虑到实际材料实验中热残余应力与接触面积相关,而接触面积与接

触深度相关,由前方程(6)知道,接触深度的计算又与载荷水平、接触刚度相关,因此真实载荷位移曲线是 $P = P(h_c)$, h_c 是接触深度。为获得 $P = P(h_c)$, 我们进行不同载荷水平的加卸载压痕实验,最大载荷水平为 3—250 mN。分别获得不同载荷水平下的接触刚度 S 、接触面积 $A(h_c)$ 以及弹性卸载方程 $P = a(h - h_0)^m$ 中的相关参数。图 6 给出实验测得的基体材料和复合材料的载荷与接触位移、接触面积之间的关系。图 7 给出接触面积与接触深度的关系。

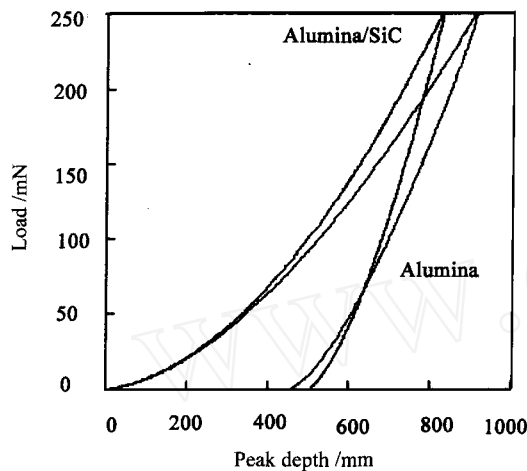


图 5 典型压痕实验载荷-深度曲线 ($P=250$ mN)
Fig. 5 Typical P-h curves in the nanoindentation

3.1 压痕实验数据与载荷深度曲线

对于理想尖锐压头的压痕实验,弹塑性材料的载荷位移曲线为^[6,10]:

$$P = C'h_c^2 \quad (8)$$

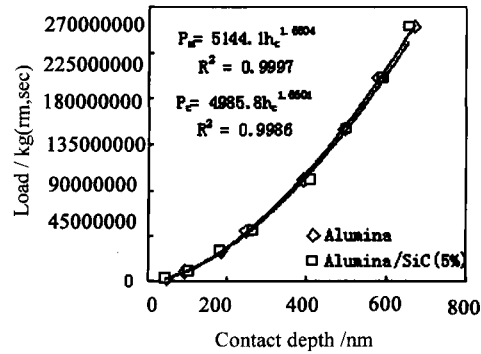
其中 C' 由测试材料性质和压头几何形状确定。一般在压痕深度很大时,实验数据与该方程吻合很好。准确的说,在浅压痕时材料的弹性变形相对较大,实验数据拟合的载荷位移曲线形式为^[10]:

$$P = bh_c^m \quad (1 < m < 2) \quad (9)$$

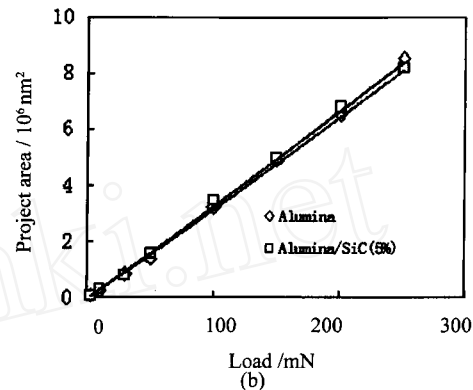
图 6(a) 给出的实验结果拟合曲线正是这种形式。但是如前面提到的,方程(9)的形式中实际含有浅压痕时针尖和接触表面的粗糙度的影响 ($m \sim 1.66$)。根据文献^[7] 展示的研究结果,实验数据的另一非常好的拟合形式为:

$$P = C(h_c - h_0)^2 \quad (10)$$

其中 h_0 即为非理想尖锐针尖和材料表面粗糙度的影响所致。在方程(10)中,当接触深度 $h_c = 0$



(a)



(b)

图 6 Al₂O₃ 和 Al₂O₃/SiC 的纳米压痕实验结果:
(a) 载荷-接触位移曲线; (b) 载荷-接触面积关系

Fig. 6 Test data recorded in the nanoindentation tests for Al₂O₃ 和 Al₂O₃/SiC: (a) load-depth curves; (b) relations between the load and the project area

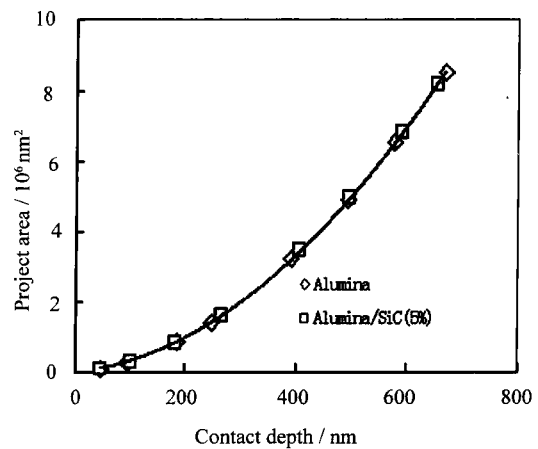


图 7 Al₂O₃ 和 Al₂O₃/SiC 两种材料的
纳米压痕接触面积与接触深度关系

Fig. 7 The relations between the project area and contact depth for current materials

时, $P_0 = Ch_0^2$ 。此即表明, 针尖和表面粗糙度的影响, 可以被认为是在零接触时压头上的附加力。考虑到

浅压痕时,测量结果中的误差影响很大,而在深度增大时该误差影响减小,载荷位移曲线趋于理想形式(方程 8),在当前实验研究中采用拟合曲线形式为:

$$P = P_0 + Ch_c^2 \quad (11)$$

这里 P_0 代表浅压痕时由于非理想尖锐针尖和材料表面粗糙产生的影响。另外注意到所研究的 Al_2O_3/SiC 复合材料中热失配残余应力相对于纯基体材料 Al_2O_3 来说是确定性存在,应与压痕深度无关。因此残余应力的影响将在方程(11)的第二项得到反映。从物理上看,由于 $P = P_0 + Ch_c^2 > Ch_c^2 = P_{true}$, P_0 即视为在初始接触时由于非理想尖锐针尖和表面粗糙度的影响所附加在压头上的力。从数学上看,将方程(11)曲线平移到 $P = P_0$ 即可得到载荷位移曲线:

$$Ch_c^2 = P_{true} \quad (12)$$

此载荷位移曲线中应能反映被测材料的基本性质以及残余应力。图 8 给出两种材料的载荷位移实验数据与按方程(11)和(12)的形式得到的拟合曲线。

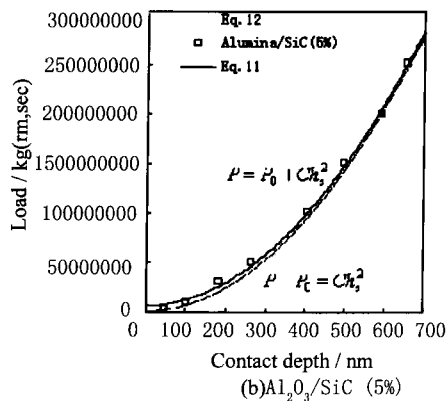
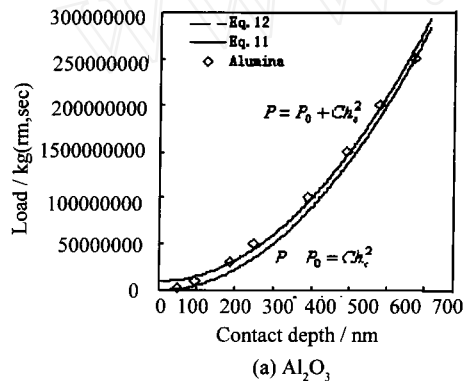


图 8 基体材料和复合材料的载荷位移实验数据以及分别按方程(11)和方程(12)拟合结果
Fig. 8 Fitting curves (Eq. 11 & Eq. 12) and test data in matrix and composite materials

表 3 给出在实验数据基础上进行的不同曲线方程的拟合参数。图 9 给出两种实验材料在压痕实验中的接触面积和接触深度的数据及其拟合曲线的示意。

表 3 不同的载荷-接触位移方程的实验拟合参数
([P]=kg (nm,sec.))

Table 3 Fitting coefficients in test data of the load-depth curves

Fitting	$P = P_0 + a * h_c^2$ (Eq. 11)	$P = a * h_c^2$ (Eq. 8)	$P = a(h_c - h_0)^2$ (Eq. 10)
Al_2O_3	$a = 558.946$ $P_0 = 9840309.754$	$a = 590.662$	$a = 463.389$; $h_0 = -73.854$
Al_2O_3/SiC (5%)	$a = 569.146$; $P_0 = 6577014.942$	$a = 590.655$	$a = 507.215$; $h_0 = -44.912$

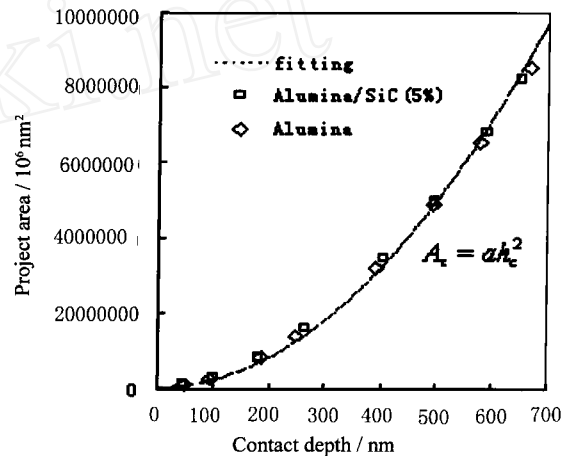


图 9 两种材料在压痕实验中的接触面积-深度数据与实验拟合曲线

Fig. 9 Test data and their fitting curves of depth-area for two test materials

3.2 测量结果

表 4 给出 Al_2O_3/SiC 复合材料中的热失配残余应力,其中 σ_r 是根据细观力学分析得到的基体中的径向残余应力; σ_H 是根据本文的简化模型由纳米压痕实验数据和载荷-接触位移曲线方程(12)以及接触面积-接触深度关系: $A = D * h_c^2$ 得到的。由表可见所得到的实验测定值比理论结果小,这是没有考虑沿颗粒切向方向的拉伸残余应力的影响所致。另外由于实验模型简化时,只考虑了长程效应,所得结果是 Al_2O_3/SiC 复合材料基体中的径向残余应力;而颗粒之间的基体中的局部残余应力应该在局部的简化模型中得到反映,这将在关于残余应力局部效应的研究中给出。

表 4 压痕实验测量的在 Al₂O₃/SiC 中的热失配残余应力

Table 4 Thermal residual stress along radial direction in current tests

material	$\delta_{\text{SiC}}/\mu\text{m}$	$\sigma_{\text{H}}/\text{GPa}$	$\sigma_{\text{ir}}/\text{GPa}$
Al ₂ O ₃ /SiC (5%)	0.15-0.25	-1.245	-1.546

4 结 论

在采用纳米压痕仪测量均匀材料中均匀残余应力的方法基础上, 尝试采用纳米压痕仪直接测量 Al₂O₃/SiC_p 复合材料在微米尺度范围内热失配残余应力。

实验材料设想为由若干含有单一颗粒的基体胞元组成, 基体内的径向残余应力为均匀分布, 其中以纯 Al₂O₃ 材料作为无热残余应力的基体材料;

基于热失配残余应力为客观存在, 将材料表面粗糙和非理想尖锐针尖的影响归结于压头与表面的零接触时的初始载荷, 所获得的修正后载荷深度曲线用于测算复合材料中的热残余应力;

通过压痕实验测得的复合材料中的径向热残余应力值与理论结果比较接近, 该测得结果中没有考虑沿颗粒切向方向的拉伸残余应力的影响。

参考文献:

[1] Ohji T *et al.* Strengthening and toughening mechanisms of ce-

ramic nano-composites [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1998, 81(6): 1453~60.

[2] 侯耀永, 李 理, 张巨先. Al₂O₃/SiC_{nano} 纳米复合材料微结构及强韧化机理研究 [J]. *电子显微学报*, 1998, 17(2): 156~161.

[3] Levin I, *et al.* Residual stresses in alumina-SiC nanocomposites [J]. *Acta Metall. Mater.*, 1993, 42(4): 1147~1154.

[4] Oliver W C and Pharr G M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation [J]. *J. Mater. Res.*, 1992, 7(6): 1564~1583.

[5] Nix W D. Elastic and plastic properties of thin films on substrates: nano-indentation techniques [J]. *Mat. Sci. & Engr.*, 1997, A234-236: 37~44.

[6] Suresh S, Giannakopoulos A E. A new method for estimating residual stress by instrumented sharp indentation [J]. *Acta. Mater.*, 1998, 46(16): 5755~5767.

[7] Krell A, Schadlich S. Nanoindentation hardness of submicrometer alumina ceramics [J]. *Mater. Science & Engineering*, A307, 172-181(2001).

[8] Selsing. Internal stresses in ceramics [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1961, 44(8): 419.

[9] Levin I, *et al.* Effect of SiC submicrometer particle size and content on fracture toughness of alumina-SiC Nanocomposites [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1995, 78(1): 254~56.

[10] Zeng K, Chiu C-h. An analysis of load-penetration curves from instrumented indentation [J]. *Acta. Mater.*, 2001, 49: 3539~3551.