

复相陶瓷的内在增韧机制及其影响因素

阚艳梅 靳喜海

(天津大学)

摘 要

本文论述了复相陶瓷中可能存在的各种增韧机制,并就影响这些机制发挥作用的各因素作了简要介绍。作者认为各种增韧机制并非单独发挥作用,而是互有联系互有影响的;同种因素对不同机制所起的影响也不尽相同,有时甚至完全相反。材料研究工作必须根据材料的组成特性有选择地强化某些机制,切忌面面俱到,反而得不偿失。

关键词 增韧机制,复相陶瓷

THE INTRINSIC TOUGHENING MECHANISMS IN CERAMIC COMPOSITES AND THEIR EFFECTING FACTORS

Kan Yanmei Jin Xihai

(Tianjin University)

Abstract

The paper postulated various possible toughening mechanisms existing in ceramic composite, while discussed the factors that influenced the toughening effects of these mechanisms. It seemed that these mechanisms did not exist independently and there were interdependent and interacting relations between them; the same factor (for example grain size, Yong's Modulus, etc.) could also give quite different influence to different toughening mechanism, sometimes even the opposite one. In order to get ceramics with desirable properties, material scientist should reinforce some toughening mechanisms selectively, according to the compositional characteristic of the material.

Keywords ceramic composite, toughening mechanism

1 前 言

结构陶瓷作为一种新型材料具有类似于金属的强度和比金属更为优越的耐磨性、耐高温性以及化学稳定性,可用于一般金属材料难以胜任的严酷环境,如高温、强腐蚀环境。另外,由陶瓷制成的机件重量轻,隔热性好,对提高能源利用效率具有重要意义。但由于其内在结构的原因,陶瓷材料脆性大,对内部缺陷敏

感,裂纹一经产生往往就迅速扩展,使材料呈现无预兆灾难性的突然断裂。由此,陶瓷部件与金属部件相比可靠性较差,这已成为影响陶瓷材料推广应用的瓶颈。为了提高陶瓷材料的韧性,科学家们采用多相复合的方法制得多相复合陶瓷,降低材料对体内缺陷的敏感性,从而使材料韧性得到了较大的提高。与此同时,对复相陶瓷的增韧机制研究也取得了长足的进展,大大丰富了陶瓷科学的内容。本文总结了近几十年来复相陶瓷增韧机制的研究成果以供参考。

2 相变增韧

相变增韧是一种得到大家广泛认可和接受,在PSZ、TZP和ZTC陶瓷中普遍存在,并得到广泛应用的增韧机制。氧化锆高温四方相到低温单斜相的相变是一个马氏体相变过程,它伴随有3—5%的体积膨胀和16%的剪切应变^[5]。通过引入适当的添加剂(如MgO、Y₂O₃、CeO₂等)和烧成后续热处理PSZ、TZP和ZTC中的四方氧化锆可以以亚稳态存在下来。由于它的亚稳性,该氧化锆在裂纹尖端应力的作用下易于发生相变,给裂纹以压应力,从而部分抵消裂纹尖端张应力,降低裂纹尖端应力强度因子,提高了瓷体断裂韧性,使材料呈现出R曲线效应。相变增韧对材料韧性的贡献可用下式表示^[1]

$$\Delta K = -CEf\epsilon_{ii}^T \sqrt{h} / (1-\nu) \quad (1)$$

其中, ΔK 为韧性增量; C 为一个与裂纹状态相关的常量,当裂纹处于静态时(Stationary Crack) C 等于 0.22,当裂纹处于稳态扩展时(Steady-state Crack) C 等于 0.36; E 为瓷体有效弹性模量; ϵ_{ii}^T 为无束缚相变时的膨胀应变; h 为相变区高度; ν 为泊松比; f 为可相变四方相含量。

可见相变增韧效果与材料弹性模量成正比。故忽略其他因素被增韧机体弹性模量越大,越有利于增韧机制的发挥。另外增大可相变氧化锆含量以及相变区高度也有利于提高瓷体的韧性。含四方氧化锆陶瓷,由于基体材料力学性质(如弹性模量、硬度等)的差异以及氧化锆稳定剂含量的不同,四方氧化锆相变存在二个临界粒径 D_1 和 D_2 ($D_1 < D_2$),当四方氧化锆粒径 D 小于 D_1 时,四方氧化锆处于稳定状态,当它受到外来应力作用时不发生相变,此时它起不到相变增韧的作用;当 $D_1 < D < D_2$ 时,四方氧化锆粒子处于介稳状态,当受到外力的作用时易于发生相变起到应力诱导相变的作用。当氧化锆粒径 $D > D_2$ 时,四方氧化锆在室温下不稳定自发相变为单斜氧化锆,该氧化锆对相变增韧无贡献,但它可以起到微裂纹增韧或裂纹偏转增韧的作用。在PSZ、TZP和ZTC陶瓷的制备过程中,烧成后的瓷体往往经过一定时间的热处理就是为了使四方氧化锆晶粒在一定程度上长大,借此增加可相变四方氧化锆含量改善瓷体韧性。尤其对于PSZ,热处理条件对其性能起着决定性的作用。以Mg-PSZ为例,经1100℃长时间热处理的Mg-PSZ其主晶相以立方和四方相存在,瓷体具有高强度和较高的韧性属于

高强型Mg-PSZ;经1400℃长时间热处理得到的Mg-PSZ其主晶相以立方和单斜相存在,瓷体具有较高的强度和高的韧性,属于高韧型Mg-PSZ^[5]。最后材料的泊松比对材料的韧性也具有重要的影响,泊松比越大越有利于韧性的提高。

3 微裂纹增韧

在非立方晶系的单相陶瓷和多数复相陶瓷中,由于热膨胀各向异性以及各相间热膨胀系数和弹性模量的差异,瓷体烧成冷却后产生的热应力会使瓷体内部出现微裂纹。这使得瓷体局部弹性模量下降,有利于降低裂纹尖端应力强度因子,提高瓷体韧性;另外,瓷体中扩展主裂纹当其进入微裂纹区时发生分叉现象形成多个次裂纹,产生的新表面大大消耗应变能从而降低了裂纹扩展驱动力,同样有利于韧性的提高。公式(2)表达了微裂纹对主裂纹的屏蔽效应;公式(3)表示在微裂纹存在的情况下裂纹扩展时断裂能的上限:^[1]

$$\frac{\Delta K}{K} = -\frac{A}{1-\nu} \left[\frac{\mu}{\mu-1} \right] + \frac{B}{1-\nu} \left[\frac{\bar{\nu}\mu}{\mu-1} - \nu \right] \quad (2)$$

$$\Delta G_{\max} = \frac{2\pi\alpha\gamma_{mc}V_fL}{d} \quad (3)$$

其中, μ 为剪切模量; $\bar{\mu}$, $\bar{\nu}$ 分别是裂纹平面内发生微开裂材料的剪切模量和泊松比; K 为外来应力强度; L 和 a 分别为椭圆微裂纹 Process Zone 的主、次轴长; γ_{mc} 是微裂纹断裂表面能; V_f 为第二相粒子体积分数; d 为第二相粒子直径; A , B 为取决于裂纹状态的常数。

由(3)式可以看到, ΔG_{mc} 与微裂纹断裂表面能、第二相粒子体积分数以及“过程区”(Process Zone)大小成正比,与第二相粒子直径成反比。由于微裂纹增韧机制较相变增韧更为普遍地存在于复相陶瓷中,所以微裂纹增韧对于提高瓷体韧性更具有普遍意义。通过适当裁剪控制瓷体中各相晶粒大小以及它们之间的热失配水平,就有可能控制残余应力的分布,有效地促进微裂纹增韧机制的发挥,从而得到具有较高韧性的复相陶瓷。

4 裂纹弯曲、钝化和俘获

在金属陶瓷等弥散有高强度高韧性粒子的复相陶瓷中,扩展裂纹与金属粒子相遇时,金属粒子发生塑性变形,大大消耗裂纹尖端应变能使裂纹能量显著降低;另外金属由于其高塑性,在扩展裂纹尾部可产生裂纹

架桥效应,这都可阻碍甚至完全扼制裂纹扩展,有利于韧性的提高。对于这类材料,弥散相与基体之间的良好结合以及弥散相内部不含有促使增韧粒子塑性断裂成核的硬质偏析物是增韧效果发挥好坏的关键。弥散相与基体间结合强度高且弥散相内不含硬质偏析物有利于增韧效果的发挥,否则不利于增韧效果的充分发挥^[1]。另外在含有一定量气孔的瓷体中,当扩展裂纹与气孔相遇时其尖端应力集中消失,裂纹停止扩展,这对于提高瓷体的韧性也具有重要意义。经过 800 ~ 1300 °C 后续热处理的 Al₂O₃-TiO₂ 陶瓷,由于高温合成相 Al₂TiO₅ 的分解,使得瓷体内部出现均匀分散的气孔,此气孔导致瓷体中扩展裂纹钝化,因而得到具有较高韧性的材料。在弥散有高强度粒子的陶瓷中,分散相可钉扎扩展裂纹,使得裂纹前端(Crack front)发生弯曲,此时沿裂纹弯曲部位的应力强度因子下降,钉扎部位的应力强度因子上升。裂纹弯曲增韧机制要求弥散相具有小粒径高韧性的特点。

5 晶须/纤维架桥和拔出增韧

在晶须及纤维补强复相陶瓷和大晶粒陶瓷(如氧化铝陶瓷)中,纤维裂纹架桥对提高瓷体韧性具有重要意义^[1,2]。该类陶瓷在外来应力作用下基体首先开裂而增韧纤维并不断裂,它们在裂纹尾区(Wake region)形成联接裂纹两表面的“桥梁”起到承载的作用并限制裂纹开口继续扩张。另外纤维在载荷的作用下从基体中连续拔出同样消耗能量。公式(4)表达了产生纤维拔出效应时,瓷体的最大断裂功:^[1]

$$W_p = \frac{V_f \sigma_f^2 R}{12\tau} \quad (4)$$

公式(5)为当发生纤维架桥时的瓷体韧性表达式:

$$K_{IC} = \sigma_f \sqrt{Rf} [1.1 \sqrt{(1-f)(1-\sqrt{f})} + \sqrt{\sigma_f G / 3E_f \tau}] \quad (5)$$

其中, σ_f 为纤维强度; R , f 和 E_f 分别为纤维半径、纤维在断裂表面所占的面积分数及其弹性模量; G 为材料剪切模量; τ 为纤维基体界面剪切强度; V_f 为纤维体积分数。裂纹架桥及纤维拔出改善了瓷体的韧性,由(4)、(5)式知纤维含量越多半径越大越有利于提高瓷体韧性;高的纤维基体结合强度不利于韧性的提高。因此在纤维增韧复相陶瓷中,如果纤维基体界面在外力的作用下发生解离且纤维基体间可发生互动摩擦、纤维拔出效应,将有利于改善瓷体的韧性。为此,在选择增韧纤维时除要求其具有高强度外,一定要注意,在高温下纤维与基体间不应发生化学反应,且纤维热膨

胀系数最好与基体值相差不大,以促使纤维架桥和拔出增韧的发挥。这是因为二者发生化学反应往往会降低纤维的强度且会增大纤维基体间的结合强度,不利于韧性的提高。如果纤维膨胀系数稍微小于基体值将使纤维基体结合偶形成轻微过盈配合,有利于提高纤维拔出功;但如果前者远远大于后者时,纤维基体间摩擦会过于增大,不利于纤维拔出,从而降低增韧效果。

6 残余应力与裂纹偏转

上文说过,在多组分复相陶瓷中,由于各相间热膨胀系数弹性模量的差异,瓷体在烧成冷却过程中产生内应力。假设弥散相为均匀分散于基体内部的球形颗粒,则弥散相粒子周围基体内应力大小可用如下式表示:

$$\sigma_r = \frac{(\alpha_m - \alpha_f) \Delta T E_m}{(1 + \nu_m) + (1 + \nu_f) E_m / E_f} \quad (10)$$

$$\sigma_t = -\frac{\sigma_r}{2} \quad (11)$$

其中, σ_t , σ_r 分别表示径向和切向应力; α_m , α_f 为基体和弥散相的热膨胀系数; E_m , E_f 为基体和弥散相的弹性模量; ν_m , ν_f 为基体和弥散相的泊松比; ΔT 为温差。

内应力的存在使得瓷体结构出现微不均匀性,进而影响裂纹扩展形态使裂纹出现扭曲偏转。具体状况除与裂纹扩展方向以及裂纹弥散相相对位置有关外,还与内应力的性质有关。当 $\alpha_m > \alpha_f$ 时,基体受到法向压应力(σ_r)和切向张应力(σ_t)。在这种情况下,扩展裂纹因受到 σ_t 的“吸引”和 σ_r 的“排斥”而发生偏转,沿着 σ_r 方向逼近弥散相。此时,如果弥散相足够强则会发生裂纹架桥、微裂纹增韧、裂纹钉扎等后续效应。如果 $\alpha_m < \alpha_f$, 基体受到法向张应力(σ_r)和切向压应力(σ_t),此时裂纹因受 σ_r 的“吸引”和 σ_t 的“排斥”而沿切向绕过弥散相。此种情况不利于弥散相架桥和钉扎效应发挥作用。但无论上述哪一种情况,裂纹都由于发生偏转而延长了扩展路径,能耗较大,因而具有一定的增韧效果。另外,弥散相粒子形态和体积分数对裂纹偏转增韧也具有重要的影响:在一定的含量范围内,弥散相含量越大越有利于韧性的提高;含量相同的情况下,就增韧效果而言,棒状粒子 > 板状粒子 > 球状粒子。

7 弹性模量转移

在复相陶瓷中当增韧粒子为晶须或纤维时,如果

该增韧粒子的弹性模量大于基体值,则根据虎可定律

$$\sigma_{ij} = E \varepsilon_{ij} \quad (6)$$

在相同应变(ε_{ij})条件下(与复相陶瓷体内实际情况相同),增韧子弹模越大其所承受的载荷越大,从而基体负载越小,这就是载荷的弹模转移。此时整个瓷体的强度由下式表示

$$\sigma_c = \sigma_m \left[(1 - V_f) + V_f \frac{E_f}{E_m} \right] \quad (7)$$

$$\text{又 } K_{IC} = \sigma_c Y \sqrt{a} \quad (8)$$

$$K_{IC} = \sigma_m Y \left[(1 - V_f) + V_f \frac{E_f}{E_m} \right] \sqrt{a} \quad (9)$$

其中, σ_m 分别为陶瓷基体及其自身的强度; K_{IC} 为瓷体的韧性; Y 为几何因子; 其余各项定义同上。由(10)

式, 当 $E_f > E_m$ 时, 增韧粒子含量越大越有利于弹模转移对瓷体韧性的提高。另外, 同塑性粒子增韧相同, 弹模转移也要求增韧相与基体之间具有良好结合, 这与纤维架桥和拔出要求刚好相反。

参 考 文 献

- 1 Evans Ceramic Microstructure, 86 775—794
- 2 David J. Green Proceeding of Ceramic and Metal Matrix Composite, Pergamon Press, 349—366
- 3 Roy W. Rice Ceram. Eng. Sci. Proc, 1990, 11(7—8): 667—694
- 4 靳喜海. 硅酸盐通报. 待发表
- 5 马亚鲁. 天津大学博士论文, 1997