

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研究*

施 鹰 黄校先 严东生

(中国科学院上海硅酸盐研究所 上海 200050)

摘 要

本文采用 X 射线衍射方法测定了颗粒补强锆英石基复相陶瓷基体中的残余应力, 通过力学性能测试, 结合显微结构观察, 讨论了残余应力与补强颗粒增韧行为之间的关系. 结果表明: 在基体热膨胀系数小于补强颗粒的情况下, 适当增大补强颗粒与基体间热膨胀失配, 能够提高复相陶瓷的增韧效果. 其增韧机制主要为: 补强颗粒所引起的裂纹偏转和分支. 利用残余应力场增韧模型计算得到的复相陶瓷断裂韧性增量与实际值能够较好的吻合.

关 键 词 残余应力, 锆英石, 补强增韧, 复相陶瓷

分 类 号 TB 323

1 引言

陶瓷基复合材料中残余应力的分布状态与材料力学性能的提高和增韧机制密切相关. 目前在颗粒补强复相陶瓷的研究中, 对材料内部残余应力的分布一般借用第二相颗粒在无限大基体中的应力分布, 并在此基础上进行了一些理论推导和实验测定. 如 M. Taya 在理论上计算了 $\text{TiB}_2(\text{p})/\text{SiC}^{[1]}$ 复相陶瓷中的残余应力, 并探讨了其大小同断裂韧性增量之间的关系. 蒋薪等人采用 XRD 衍射的方法, 测定了不同组份 $\text{TiC}(\text{p})/\text{AlN}^{[2]}$ 复相陶瓷的残余应力大小. 但补强颗粒热膨胀系数的变化对增韧行为的影响尚有待于进一步研究. 在本工作中, 我们以两种具有不同热膨胀系数的颗粒为补强剂, 制备了两类锆英石基复相陶瓷. 在利用 XRD 手段测定它们的残余应力的基础上, 结合显微结构观察, 讨论了复相陶瓷中残余应力对颗粒增韧行为的影响. 并利用适当的理论模型对复相陶瓷的断裂韧性增量进行了计算.

2 实验

材料制备采用自制高纯锆英石粉体, 其单颗粒尺寸为 $0.2\sim 0.3\mu\text{m}$, 杂质含量低于 $0.2\text{wt}\%$. 表 1 和图 1 分别给出了其化学组成和 TEM 形貌. 所用补强颗粒为 SiC 和 TiC, 平均颗粒尺寸分别为 0.7 、 $1.0\mu\text{m}$. 补强颗粒的添加量固定为 $20\text{vol}\%$. 不同起始粉体之间采用湿法球磨混合均匀, 干燥、过筛后备用. 复相陶瓷的烧结, 采用热压烧结工艺, 条件为 1600°C , 1h , 保温

* 1997-03-14 收到初稿, 1997-04-22 收到修改稿

上海硅酸盐所高性能陶瓷和超微结构国家重点实验室资助

压力为 25~30MPa, 流动氮气气氛保护. 所得试样经切割、研磨后加工成力学性能测试试条. 力学性能测试在 Instron-1195 材料实验机上进行. 抗弯强度采用三点抗弯法, 样品尺寸为 $2.5 \times 5 \times 30$ mm, 跨距为 20mm, 加载速率为 0.5mm/min. 断裂韧性测试采用 SENB 法进行, 样

表 1 锆英石粉体的化学组成

Table 1 The chemical composition of zircon powder

Composition	ZrO ₂	SiO ₂	HfO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO
Content/wt%	67.22	30.85	1.39	0.11	0.029	0.014

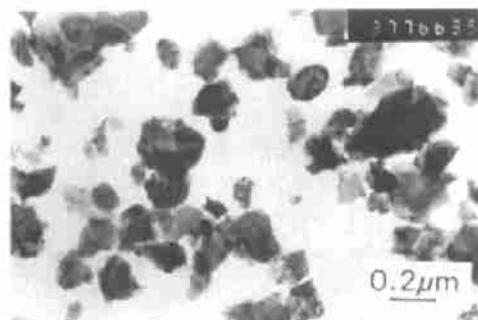


图 1 锆英石粉体的 TEM 形貌

Fig.1 The TEM micrograph of zircon powder

品尺寸为 $5 \times 2.5 \times 30$ mm. 跨距为 20mm, 槽深 2.5mm, 槽宽约 0.2mm, 加载速率为 0.05mm/min.

复相陶瓷中基体的残余应力采用 XRD 衍射方法, 在 D/max-3A 全自动 X 射线应力仪上进行测量^[3], 具体方法为 2θ - $\sin^2\psi$ 法. 衍射工作条件为: Cr 靶, 工作电压和工作电流分别为 30kV 和 35mA. 测量对象为锆英石相的 (525) 晶面衍射峰. 残余应力采用下式计算:

$$\sigma = S \cdot M \quad (1)$$

其中 $S = -[E/2(1+\nu) \cot\theta]$, $M = \Delta 2\theta / (\sin^2\psi_2 - \sin^2\psi_1)$. 其中 E 和 ν 分别为锆英石基体的弹性模量和泊松比, 计算时取 230GPa 和 0.25, ψ_1 和 ψ_2 为测试过程中的倾斜角, 其值为 0° 和 40° , 所得到的应力值为在垂直于样品精磨方向上的应力值. 用透射电镜 (TEM) 观察复相陶瓷的显微结构. 利用扫描电镜 (SEM) 观察复相陶瓷的断口形貌和抛光表面上的裂纹扩展路径.

3 结果和讨论

3.1 材料性能

表 2 列出了单相锆英石陶瓷、20vol%SiC(p)/ZrSiO₄ 和 20vol%TiC(p)/ZrSiO₄ 三者的相对密度、抗弯强度和断裂韧性数据. 从相对密度来看, 补强颗粒的引入使得复相陶瓷的相对密度略有下降, 从单相锆英石的 99.1% 下降为 97.8%, 但基本上能满足复相陶瓷致密化的要求. 从力学性能来看, SiC 和 TiC 颗粒引入后, 复相陶瓷的抗弯强度基本上没有变化, 而断裂韧性得到明显的改善, 在加入 20vol%SiC 和 TiC 颗粒的条件下, 断裂韧性分别较基体提高了 30% 和 50%.

表 2 颗粒补强增韧锆英石复相陶瓷的相对密度和力学性能

Table 2 Relative densities and mechanical properties of zircon matrix composites

	ZrSiO ₄	20vol%SiC(p)/ZrSiO ₄	20vol%TiC(p)/ZrSiO ₄
Relative density/%	99.1	97.8	97.8
Flexural strength/MPa	310	320	310
Fracture toughness/MPa·m ^{1/2}	3.0	3.8	4.5

从图 2 中所示两类锆英石复相陶瓷的断口形貌上来看: 材料表面无明显气孔存在, 补强颗粒较均匀地分布于基体中. 相比较而言, $\text{SiC(p)}/\text{ZrSiO}_4$ 复相陶瓷具有更小的晶粒尺寸, 其原因可能是 SiC 颗粒的平均尺寸小于 TiC 颗粒, 在同样体积分数的条件下, 有更多的 SiC 颗粒分布于锆英石基体中, 从而更有效地起到细化锆英石晶粒的作用.

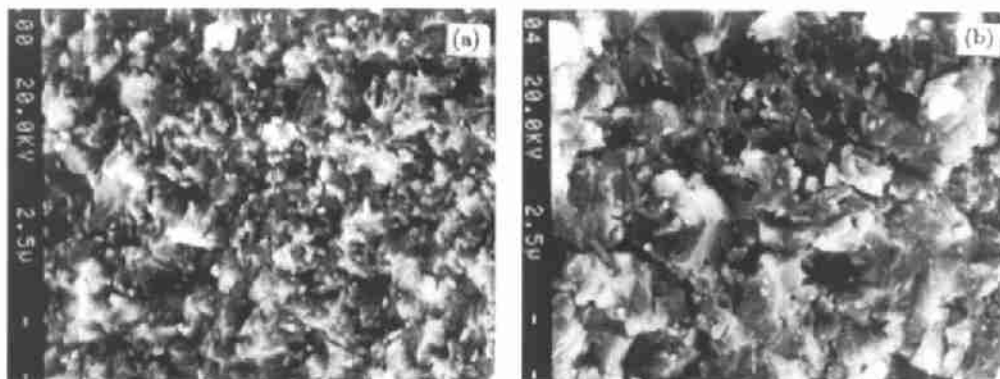


图 2 (a)20vol% $\text{SiC(p)}/\text{ZrSiO}_4$ 和 20vol% $\text{TiC(p)}/\text{ZrSiO}_4$ 复相陶瓷的断口 SEM 形貌

Fig.2 The SEM micrographs of fracture surfaces of (a) 20vol% $\text{SiC(p)}/\text{ZrSiO}_4$ and (b) 20vol% $\text{TiC(p)}/\text{ZrSiO}_4$

3.2 残余应力测定

在复相陶瓷中, 由于不同物相间物理化学性质的差异, 在烧结结束后, 材料内部将产生残余应力. 对于颗粒补强复相陶瓷而言, 在颗粒与基体间不发生化学反应的前提下, 由于第二相颗粒与基体间弹性模量和热膨胀系数失配, 将在基体中任一点引入残余应力. 一般可将其分为径向应力 σ_r 和切向应力 σ_t . 对于无限大基体中的一个补强颗粒而言, 在距离颗粒中心 r 处产生的径向和切向残余应力分别为^[4]:

$$\sigma_r = P \cdot (r/R)^3 \quad (2)$$

$$\sigma_t = -1/2 \cdot P \cdot (r/R)^3 \quad (3)$$

其中 r 为第二相颗粒半径, R 为基体中某一点距颗粒中心的距离. P 由下式计算:

$$P = \frac{2(\alpha_p - \alpha_m) \cdot \Delta T}{(1 + \gamma_m)/2E_m + (1 - 2\gamma_p)/E_p} \quad (4)$$

其中 α 、 E 、 γ 分别代表热膨胀系数、弹性模量和泊松比, 下标 p 和 m 分别代表第二相颗粒和基体, ΔT 为产生应力的温度差. 从上面的公式可以看到, 当 $\alpha_p > \alpha_m$ 时, $\sigma_r > 0$, 而 $\sigma_t < 0$, 说明基体径向处于拉伸状态, 而切向处于压缩状态. 而第二相颗粒处于拉应力状态. 由于 SiC 颗粒和 TiC 颗粒的热膨胀系数均大于锆英石基体, 因此本文所研制的两类复相陶瓷中, 锆英石基体的应力分布状态就属于这一类型, 如图 3 所示^[5].

表 3 XRD 测定锆英石复相陶瓷中的残余应力值*

Table 3 Residual stress in zircon matrix composites measured by XRD method

	20vol%SiC(p)/ZrSiO ₄	20vol%TiC(p)/ZrSiO ₄
$\Delta\alpha = \alpha_p - \alpha_m$	0.7	3.3
$2\theta(\psi_1 = 0^\circ)$	128.38	128.50
$2\theta(\psi_2 = 40^\circ)$	128.50	128.74
$\Delta 2\theta$	0.12	0.24
σ/MPa	-225	-451

*: $\alpha_{\text{SiC}} = 4.8 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$, $\alpha_{\text{TiC}} = 7.4 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$, $\alpha_{\text{ZrSiO}_4} = 4.1 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$

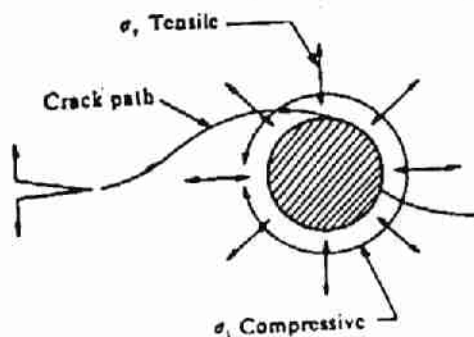
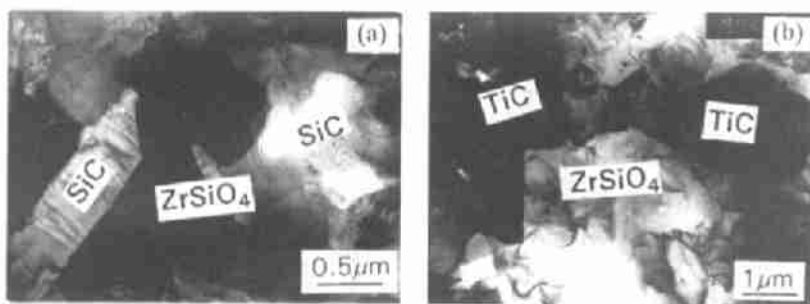


图 3 颗粒补强锆英石复相陶瓷中的应力分布示意图

Fig.3 Schematic of residual stress in particulate reinforced zircon matrix composites

表 3 列出了锆英石复相陶瓷中基体与补强颗粒的热膨胀系数和 XRD 应力测试结果. 测得应力均为负值, 说明该应力值反映了锆英石基体中的平均切向压应力值^[5], 从表 3 可以看到, 补强颗粒与基体的热膨胀系数之差越大, 基体中残余压应力值也越大, 这一规律符合式 (4), 从图 4 所示两类复相陶瓷的 TEM 形貌来看: 在补强颗粒 (TiC) 同基体热膨胀系数相差较大的情况下, 锆英石晶粒上存在有较明显的应力条纹, 而在补强颗粒 (SiC) 同基体热膨胀系数相差较小的情况下, 锆英石晶粒上无明显应力条纹出现. 这一观察结果与表 3 中的测试结果基本相符.

图 4 (a) 20vol%SiC(p)/ZrSiO₄ 和 (b) 20vol%TiC(p)/ZrSiO₄ 复相陶瓷的 TEM 形貌Fig.4 TEM micrographs of (a) 20vol%SiC(p)/ZrSiO₄ and (b) 20vol%TiC(p)/ZrSiO₄

3.3 增韧机制分析

颗粒补强复相陶瓷中, 补强增韧行为的实现与复相陶瓷中的残余应力分布状态密切相关的. 裂纹扩展总是沿着应力场的薄弱环节进行, 即平行于压应力轴、垂直于张应力轴的方向进行, 即使压应力区不可避免, 也要沿压应力最小的路径扩展. 对于抗弯强度而言, 由

于在 SiC 和 TiC 颗粒与锆英石晶粒间均存在径向张应力, 其大小同 $(\alpha_p - \alpha_m)$ 成正比, 因此复相陶瓷发生断裂时, 裂纹很容易沿着界面扩展, 不利于高模量的 SiC 和 TiC 补强颗粒分担外界负载, 复相陶瓷的强度无明显提高. 而裂纹尖端同补强颗粒周围应力场作用的结果导致裂纹发生偏转, 复相陶瓷的断裂韧性得到提高. 残余应力越大, 裂纹偏转越明显. 图 5 给出了两类复相陶瓷抛光表面裂纹扩展路径的 SEM 形貌. 从中可清楚地看到裂纹在补强颗粒附近发生偏转的情况, 在基体中残余应力较高的 20vol%SiC(p)/ZrSiO₄ 中, 裂纹的曲折程度比 20vol%TiC(p)/ZrSiO₄ 要高, 从而在一定程度上证实残余应力在裂纹偏转中的作用.

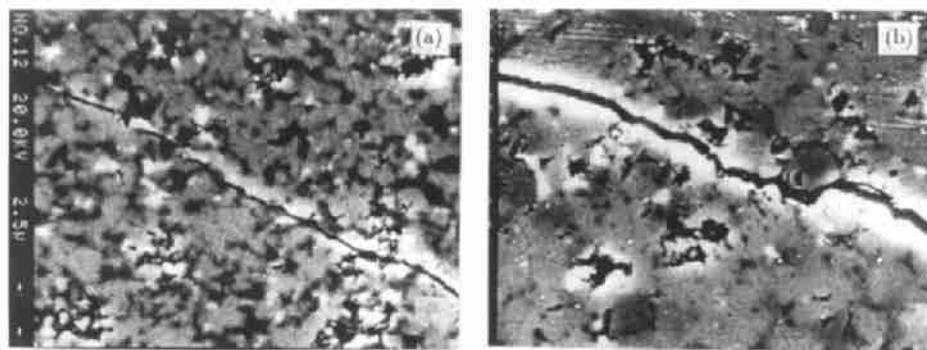


图 5 (a) 20vol%SiC(p)/ZrSiO₄ 和 (b) 20vol%TiC(p)/ZrSiO₄ 抛光表面的裂纹扩展路径
Fig.5 Crack propagating path on the polished surface of (a) 20vol%SiC(p)/ZrSiO₄ and (b) 20vol%TiC(p)/ZrSiO₄

对于复相陶瓷的增韧行为, 采用残余应力场增韧模型来估算复相陶瓷的断裂韧性增量 $\Delta K_{IC}^{(1)}$:

$$\Delta K_{IC} = 2q[2(\lambda - d)/\pi]^{1/2} \quad (4)$$

其中 q 为复相陶瓷基体中的平均残余压应力, λ 和 d 分别为补强颗粒间的平均距离和直径. 在补强颗粒体积含量为 f_p 时有:

$$\lambda = 4d(1 - f_p)/3f_p \quad (5)$$

表 4 锆英石复相陶瓷中断裂韧性增量的理论计算值同实验值之间的比较

Table 4 A comparison of calculated value and experimental value of increment of fracture toughness

	20vol%SiC(p)/ZrSiO ₄	20vol%TiC(p)/ZrSiO ₄
Average particle size/ μm	0.7	1.0
Calculated $\Delta K_{IC}/\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$	0.6	1.1
Measured $\Delta K_{IC}/\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$	0.8	1.5

利用表 3 中所列的残余压应力值, 就可以计算得到表 2 中两类锆英石基复相陶瓷的断裂韧性增量, 其结果列于表 4. 从中看到, 采用残余应力场增韧模型, 得到的计算值同实验得到的断裂韧性增量符合得较好.

4 结论

1. 采用热压工艺制备了 $\text{SiC(p)}/\text{ZrSiO}_4$ 和 $\text{TiC(p)}/\text{ZrSiO}_4$ 两类复相陶瓷, 同单相锆英石陶瓷相比较, 抗弯强度没有明显提高, 断裂韧性分别提高了 30% 和 50%.

2. XRD 衍射残余应力测试表明: 锆英石基体中的切向残余压应力随着补强颗粒同基体之间热膨胀系数的失配的增大而增大. 断裂韧性的提高源于残余应力引起的裂纹在第二相颗粒附近的裂纹偏转. 采用残余应力场增韧模型计算得到的断裂韧性增量值同实验值能较好地符合.

参 考 文 献

- 1 Taya M, Hayashi S, Kobayashi A S, *et al.* *J. Am. Ceram. Soc.*, 1990, **73** (5): 1382-1391
- 2 将 薪, 黄莉萍, 符锡仁. 硅酸盐学报, 1995, **23** (4): 379-384
- 3 杨于兴等编. X 射线衍射分析. 上海: 上海交通大学出版社. 138-139
- 4 Davidge R W. *Mechanical Properties of Ceramics*. Cambridge Univ. Press, 1990. 86
- 5 张国军, 金宗哲. 硅酸盐学报, 1994, **22** (3): 259-268

Mechanical Properties, Residual Stress and Toughening Behavior of Particulate Reinforced Zircon Matrix Composites

SHI Ying HUANG Xiao-Xian YAN Dong-Sheng

(Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences Shanghai 200050 China)

Abstract

The residual stress in the particulate reinforced zircon matrix composites was characterized by X-ray diffraction method. The relationship between the residual stress and toughening behavior was discussed on the basis of mechanical properties determination and microstructural observation. The results indicated that a bigger mismatch in the coefficients of thermal expansion of reinforcing particle and matrix leads to a better toughening effect when the thermal expansion coefficient of particle (α_p) is higher than that of matrix (α_m). It was suggested that the main toughening mechanisms were the crack deflection and branching, which were attributed to the existence of residual stress. The increments of fracture toughness of composites calculated by residual stress field theory were in good agreement with the experiment values.

Key words residual stress, zircon, toughening, composite