

# 莫来石陶瓷的室温应力腐蚀开裂行为\*

杜春生 龚江宏 杨正方 袁启明  
(天津大学材料科学与工程系 天津 300072)

## 摘 要

分别在空气、蒸馏水和碱性溶液中测定了莫来石陶瓷材料在不同外加应力水平下的室温断裂寿命,探讨了应力腐蚀裂纹缓慢扩展机理.研究表明,在高载荷下,吸附效应为裂纹扩展的主导机理,而在低载荷下,裂纹尖端钝化效应为主导机理.此外,在蒸馏水和碱性溶液两种介质中裂纹扩展指数  $N$  值有所不同,反映了介质对水合层的不同溶解能力.

关键词 应力腐蚀, 裂纹扩展, 莫来石陶瓷  
分类号 TB 301

## 1 引言

近年来,莫来石陶瓷以其优良的性能日益引起人们的重视,围绕其化学组成、显微结构及力学性能之间的关系进行了一系列的研究<sup>[1]</sup>,但这些研究却极少涉及到莫来石材料在腐蚀环境下的裂纹扩展行为.这对于进一步拓宽莫来石陶瓷的工业应用领域显然是不利的,因为作为一种链状硅酸盐晶体,莫来石陶瓷的结构与典型的硅酸盐玻璃较为相似;根据 Michaske 等人<sup>[2,3]</sup>的理论分析,在腐蚀性环境中受到外力作用时,莫来石结构中起架桥作用的 Si-O 键和 Al-O 键将处于活化状态,具有与腐蚀性介质发生应力诱导化学反应、从而导致裂纹缓慢扩展的可能性.事实上,作者最近的工作已经发现,即使在室温空气气氛中,莫来石陶瓷在外力作用下,也会表现出较为显著的裂纹缓慢扩展行为<sup>[4]</sup>.

因此,本文将对莫来石陶瓷在三种不同的介质——空气、蒸馏水及碱性溶液中的应力腐蚀开裂行为进行初步的探讨.

## 2 实验过程及实验结果

本研究采用一种常压烧结莫来石陶瓷.试样经磨削加工后名义尺寸约为 5mm 宽、2.5mm 高、36mm 长.试样受拉面用金相砂纸适度抛光,与受拉面相邻的两棱沿长度方向倒角 45°.采用跨距为 30mm、加载速率为 0.05mm/min 的三点弯曲方式,测得试样平均断裂强度为 183.3±12.73MPa.

在自制的疲劳试验机上,采用跨距为 30mm 的三点弯曲加载方式,测定了试样在不同水平的外加应力  $\sigma_a$  作用下发生断裂的时间  $t_0$ (即试样的断裂寿命).测试环境分别为空气、蒸馏水和 NaOH 碱性溶液 (pH=10),测试温度均为室温.

图 1 给出了相应的实验结果.可以看出,在所考虑的三种介质中,莫来石陶瓷均表现出显著的延迟断裂行为,表明在受力过程中材料内部发生了一定程度的裂纹缓慢扩展.与空气中 (a) 的测试结果相比较,蒸馏水 (b) 和碱性溶液 (c) 中的测试结果的一个显著特点是:在某一特定外加应力  $\sigma_0$  附近,断裂寿命  $t_f$  的实测结果出现了一个异常大的波动,从而使得

\* 1997-01-27 收到初稿, 1997-04-14 收到修改稿

中国科学院上海硅酸盐研究所高性能陶瓷和超微结构国家重点实验室资助课题

$\ln \sigma_a \sim \ln t_f$  曲线出现了一个明显的“平台”区域. 这一个在以往研究中较为少见的实验现象, 似乎表明莫来石陶瓷在腐蚀性介质 (水及碱性溶液) 中的裂纹缓慢扩展至少存在着两种不同的主导机理, 而“平台”区所对应的外加应力  $\sigma_0$  则为这两种机理作用区域的过渡应力.

根据由亚临界裂纹扩展 (SCG) 理论<sup>[5]</sup> 导出的断裂寿命基本方程

$$t_f = B \sigma_a^{-N} \quad (1)$$

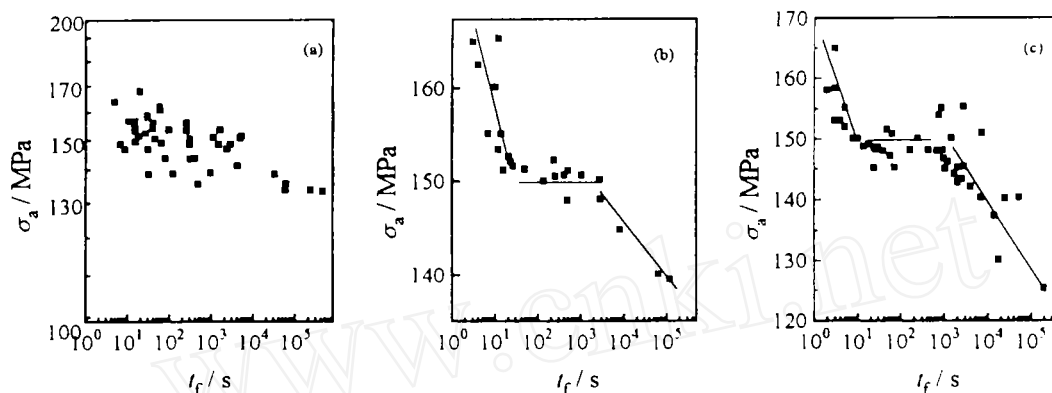


图 1 莫来石陶瓷断裂寿命与外加应力的关系

Fig.1 Time-to-failure vs applied stress for mullite ceramic in (a) air, (b) distilled water and (c) alkaline solution

(式中  $B$  和  $N$  均为材料、环境系统常数) 对图 1 所示实验结果进行分段回归处理, 得到两种介质中材料在不同应力范围内的 SCG 指数  $N$ . 回归分析结果列于表 1. 可以看出, 材料在“平台”区域以上的应力范围内的 SCG 指数  $N_b$  与“平台”区域以下的应力范围内的 SCG 指数  $N_1$  不同, 表明室温下腐蚀性介质中莫来石陶瓷的应力腐蚀开裂行为有不同的机理.

### 3 讨论

#### 3.1 实验数据的离散性

图 1(a) 所示, 空气中的实验结果呈现出较大的离散性, 这是由材料自身的不均匀性决定的. 从 SEM 照片 (图 2) 可以看出, 本研究所采用的原始试样表面 (及内部) 存在有大量非均匀分布的气孔. 由于式 (1) 中的材料、环境系统常数  $B$  与材料本征强度有关, 气孔尺寸的不均匀性造成了材料本征强度的波动, 从而使得不同试样的  $B$  值之间存在较大偏差, 最终导致了材料断裂寿命的离散性.

在蒸馏水及碱性溶液中, 实验结果的离散程度得到明显改善. 这显然与介质水的存在有直接关系. 已经有研究表明: 环境中存在的液态介质会在裂纹表面处产生粘滞流动, 从而影响裂纹尖端处的应力集中程度. 一般来说, 在存在有粘度为  $\eta$  的液态介质的条件下, 裂纹尖端处有效应力场强度  $K_{\text{eff}}$  可由下式决定:

$$K_{\text{eff}} = K_{\text{Ia}} - 13.1\nu\eta\left(\frac{G}{K_{\text{Ia}}}\right)^2\sqrt{\pi c} \quad (2)$$

表 1 不同介质中莫来石的 SCG 指数

Table 1 SCG exponents in different media for mullite

Medium	$N_b$	$N_1$
Air	$\approx 33.8$	
Water	26.6	54.4
Alkaline solution	23.4	39.5

式中,  $K_{Ia}$  为外加应力对裂纹尖端应力场强度的贡献,  $\nu$  为裂纹扩展速率,  $G$  为剪切模量,  $c$  为裂纹尺寸. 由式 (2) 可知, 液态介质的存在, 相当于在裂纹尖端处起到了一个屏蔽作用.

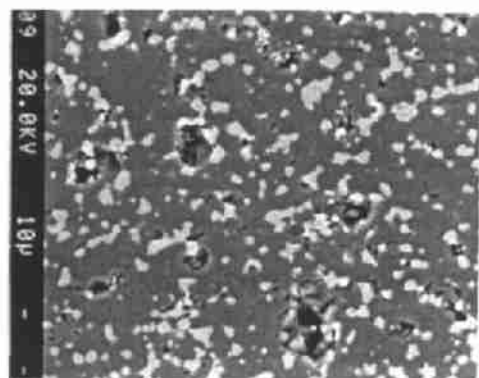


图 2 莫来石原始试样表面 SEM 照片  
Fig.2 SEM micrograph showing the surface of as-received mullite sample

这一屏蔽作用势必导致在同一个加应力水平下, 尺寸相差较大的裂纹, 其尖端处的有效应力场强度间差异减小, 断裂寿命的离散性也就因此而得以改善.

### 3.2 “平台区”

在以往的研究中, 静态疲劳曲线上出现“平台”的现象较为少见. Grathwohl<sup>[6]</sup> 在 1200°C 测定热压氮化硅材料的静态疲劳行为时, 曾发现该材料的静态疲劳曲线上存在一明显的“平台”区. 对此现象, Grathwohl 认为, 在较高外加应力水平下, 材料的延迟断裂行为由固有裂纹的缓慢扩展过程控制, 而在较低应力水平下, 蠕变裂纹的成核、生长、连通及扩展过程主导了材料的延迟破坏. 本研究中的实验在室温下进行, 基

本上不存在莫来石材料发生蠕变的可能, 而且莫来石材料本身就具有较好的抗蠕变性能, 因而实验结果中出现的“平台”更可能是由于所研究的材料在环境介质作用下, 裂纹表现出特殊的应力腐蚀缓慢扩展行为而引起.

根据 Charles-Hilling 应力腐蚀裂纹扩展理论, 在应力腐蚀裂纹扩展过程中, 环境对裂纹的扩展有两类不同的作用机制<sup>[7]</sup>. 一是吸附效应, 在裂纹尖端处于活化状态的化学键吸附环境中的活性物质, 使局部断裂表面能降低, 从而促进裂纹扩展; 二是钝化效应, 在外力作用下, 裂纹尖端处吸附的活性物质与材料进一步发生反应, 使裂纹尖端曲率半径增大, 应力集中程度降低, 从而阻碍了裂纹的扩展. 在本研究中, 当外加应力水平较高时, 由于裂纹扩展速率相对较大, 裂纹尖端处的化学反应不能充分进行, 裂纹尖端钝化效应较弱, 吸附效应对裂纹扩展的影响显著, 裂纹扩展加速. 而在低应力下, 裂纹尖端钝化效应显著, 裂纹扩展减速. 介于上述两种情况之间存在一个特征应力  $\sigma_0$ , 当外加应力  $\sigma_a$  处于这一应力水平时, 吸附效应与钝化效应相当, 裂纹扩展处于平衡状态.

当外加应力处于  $\sigma_0$  这一水平时, 一条处于平衡状态的固有裂纹更多地会受到材料不均匀性的影响, 这种不均匀性是由于多晶陶瓷晶粒取向的不同、不同晶面断裂能的不同以及局部残余应力的存在而引起的. 受这些不均匀性的影响, 裂纹在扩展过程中会突然停下来, 而其它初始应力场强度相对较小的裂纹, 则可能会由于缓慢扩展过程中与邻近裂纹连通而发育成新的危险裂纹. 这种危险裂纹发生更换的情况, 在试样承载的初期可能频繁出现, 直至最终某一条裂纹发育成熟, 成为真正的危险裂纹, 即显微结构不均匀性对其扩展过程的影响不再显著. 这条裂纹便主导材料后续的破坏过程.

上述分析可以从对试样表面形貌的观察中得到证实, 图 3 所示为在水中承受 139MPa 应力、约 33h 后断裂试样断口附近的受拉面形貌. 从图中很难找到一条规则清晰的裂纹, 只能看到类似于晶粒松动的痕迹, 这是许多小裂纹在扩展过程中发生了连通的结果. 上述最危险裂纹的发育过程一般都需要一段时间, 反映在图 1 所示的  $\ln \sigma_a \sim \ln t_f$  曲线上, 便是在  $\sigma_a = \sigma_0$  处, 曲线将沿  $t_f$  正方向平移一段距离而形成“平台”.

需要指出的是, 空气中或多或少总是存在有一定量的水汽, 因而从理论上说, 莫来石陶瓷在空气中的静态疲劳曲线也应该具有与图 1(b) 或图 1(c) 相似的特征. 但是, 空气中少量的水汽毕竟不可能在裂纹表面处产生显著的粘性流动, 以起到如式 (2) 所描述的屏蔽作

用,因此材料自身的不均匀性就在一定程度上掩盖了实验结果的规律性。

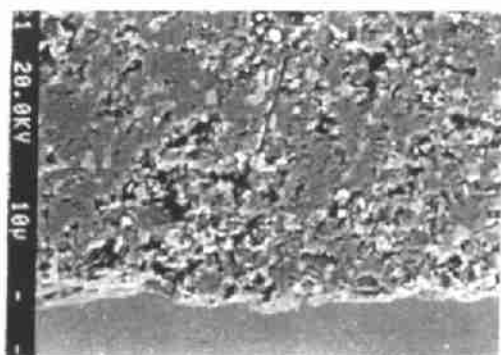


图 3 水中承载后莫来石试样受拉面 SEM 照片

Fig.3 SEM micrograph showing the tensile surface of mullite sample after loading in water

理论上说,碱性溶液对裂纹尖端的侵蚀反应可以分为两个过程<sup>[8]</sup>:第一步,碱性溶液中的水与裂纹发生反应,形成复杂的水合层;第二步,这个水合层在碱性溶液的作用下逐渐溶解。一般说,第二步控制着碱性溶液与材料之间的反应速率,pH 值对侵蚀速率的影响反映了碱性溶液对水合层的溶解能力。

对于本研究,可以认为,在碱性溶液中,当外加应力水平较高时,莫来石的应力腐蚀开裂过程并没有涉及到(或较小程度上涉及)水合层的溶解。因为当裂纹尖端应力集中程度较高时,裂纹的扩展速率较快,新鲜的裂纹表面不断暴露到碱性溶液中,这个过程持续地进行下去,从而,应力腐蚀开裂过程中仍然是水起主要作用。因此,高的差异。碱性溶液在降低表面能方面比水

载荷区域中碱性溶液和水对裂纹扩展的影响并没有较大的影响略强,因而  $N_h$  值与水中情况相比,只有较小幅度的减小。而当外加应力水平较低时,裂纹扩展速率相对较小,扩展时间较长,碱性溶液在裂纹尖端反应的第二个过程便得以较为充分地进行。碱性溶液对水合层的溶解作用同时产生了两种效应:一方面裂纹尖端钝化,降低了裂纹尖端应力集中程度,从而减缓了裂纹的扩展;另一方面,碱性溶液对水合层的溶解同时也推进了裂纹的扩展。与水中情况相比,碱性溶液溶解水合层对裂纹扩展的综合影响,使得低载荷下裂纹扩展速率高于水中低载荷下的裂纹扩展速率,强度衰减更快,因此,碱性溶液中  $N_1$  值明显低于水中的  $N_1$  值。碱性溶液对水合层的这种较强溶解能力可从两种介质中的  $N_h$  与  $N_1$  之差得以反映。在碱液中虽然钝化作用已依然很显著,但  $N_h$  与  $N_1$  之差(16.1),仍大大低于水中的  $N_h$  与  $N_1$  之差(27.8),这从一个侧面说明了碱性溶液溶解水合层而推进裂纹扩展的作用远强

### 3.2 裂纹扩展指数 $N$ 值

从表 1 中可以看出,在蒸馏水和碱性溶液中,裂纹扩展指数  $N$  的变化规律有一共同点,即  $N_1 > N_h$ 。如前所述,在应力诱导化学反应导致的裂纹缓慢扩展过程中,环境对裂纹扩展有两类不同的作用机制:一是吸附效应,二是钝化效应。在高应力作用下,裂纹尖端钝化效应较弱,吸附效应对裂纹扩展的影响更为显著,故裂纹扩展加剧。在低应力作用下,裂纹尖端因应力诱导化学化应而钝化,并且这种钝化效应变得显著起来,使裂纹扩展减速。这应该就是  $N_1 > N_h$  的原因所在。

碱性溶液中测得的  $N_1$  和  $N_h$  值均小于水中的相应值,尤其是  $N_1$  值差别更为明显。这一现象也可以借助于应力腐蚀化学反应理论加以解释。

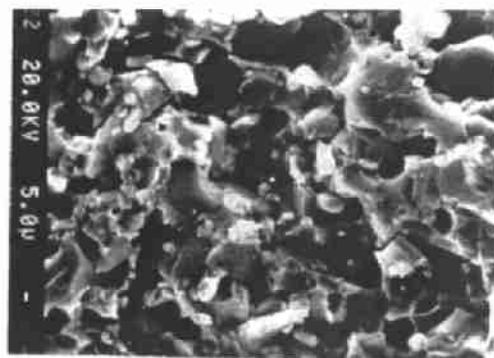


图 4 碱性溶液中承载后莫来石试样受拉面 SEM 照片

Fig.4 SEM micrographs showing the tensile surface of mullite sample after loading in alkaline solution

于水的这种作用. 当然, 在碱性溶液中, 由于水合层的溶解而使裂纹扩展加快的作用, 仍未超过裂纹尖端钝化对裂纹扩展的阻碍作用, 因而  $N_1$  仍高于  $N_h$ .

图 4 为莫来石材料受碱液侵蚀后的 SEM 照片. 从中可以看出, 在应力作用下碱液对材料明显的侵蚀痕迹.

#### 4 结论

1. 莫来石陶瓷在空气、蒸馏水及碱性溶液中均表现出了一定程度的延迟断裂行为. 由于液态介质在裂纹表面的粘滞流动效应降低了裂纹尖端的应力集中程度, 材料在水及碱性溶液中的断裂寿命离散程度比在空气中有所改善.

2. 莫来石陶瓷在水及碱性溶液中的应用力腐蚀开裂有两种不同的机理: 高载荷下, 吸附效应使得材料的局部断裂表面能降低, 促进裂纹的扩展; 低载荷下, 钝化效应降低了裂纹尖端的应力集中程度, 降低了裂纹扩展速率. 反映在裂纹扩展指数  $N$  上,  $N_1 > N_h$ .

3. 当外加应力处于特征应力  $\sigma_0$  水平时, 吸附效应与钝化效应相当, 裂纹扩展受到材料局部不均匀性的显著影响, 出现危险裂纹发生频繁更换的情况, 从而在  $\sigma_a = \sigma_0$  处, 曲线沿  $t_f$  轴正方向平移一段距离而形成一个“平台”.

4. 低载下, 碱性溶液中裂纹扩展指数  $N_1$  值明显小于水中的裂纹扩展指数  $N_1$  值, 这反映了碱性溶液对水合层较强的溶解能力.

#### 参 考 文 献

- 1 Schneider H, Okada K, Pask J. *Mullite and Mullite Ceramics*. Chichester, 1994. 210-219
- 2 Michalske T A, Freiman S W. *Nature*, 1981, **295**: 511-514
- 3 Michalske T A, Bunker B C. *J. Appl. Phys.*, 1984, **56**: 2686-2693
- 4 杜春生, 龚江宏, 刘 嵩. 陶瓷学报, 1996, **17** (4): 16-20
- 5 Evans A G. *J. Mater. Sci.*, 1972, **7**: 1137-1146
- 6 Grathwohl G. In: *Creep and Fracture of Engineering Materials and Structures*. Pineridge, 1984. 565-577
- 7 Chuang T, Fuller E R. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1992, **75**: 940-945
- 8 Mould R E. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1961, **44**: 481-489

### Room-Temperature Stress Corrosion Cracking in Mullite Ceramic

DU Chun-Sheng GONG Jiang-Hong YANG Zheng-Fang YUAN Qi-Ming  
(Department of Materials Science and Engineering, Tianjin University Tianjin 300072 China)

#### Abstract

The time-to-failure of mullite ceramics was measured as a function of applied stress in air, distilled water and alkaline solution at room temperature, respectively, and the mechanism of stress corrosion cracking was discussed. It is shown that absorption effect is the dominant mechanism at high stress level, while blunting effect is dominant at low stress level. In addition, crack growth parameters in the alkaline solution are different from that in water, which implies that the two media have different solvability on the hydrate layer.

**Key words** stress corrosion, crack growth, mullite ceramics