

文章编号: 1000-324X(2006)02-0508-05

# 结构陶瓷氧化反应裂纹愈合动力学研究

## (II) 模型验证: $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiC}_p$ 结构陶瓷裂纹愈合动力学研究

吕 珺<sup>1</sup>, 郑治祥<sup>1</sup>, 吴玉程<sup>1</sup>, 金志浩<sup>2</sup>

(1. 合肥工业大学材料学院, 合肥 230009; 2. 西安交通大学材料强度国家重点实验室, 西安 710049)

**摘 要:**  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiC}_p$  材料通过高温下发生氧化反应, 生成物对裂纹处的填充迁移, 使裂纹产生愈合现象. 加热温度、保温时间、压痕载荷均对愈合效果产生影响. 对  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiC}_p$  材料裂纹愈合动力学研究表明: 含裂纹材料强度的恢复符合公式:  $\frac{\sigma_t}{\sigma_{t0}} = [1 - \frac{2\Delta P\sqrt{k}}{B_0} \cdot t^{1/2}]^{-1/4}$ , 愈合速度为  $-\frac{\partial C_V}{\partial t} = \frac{C_{V0}^2 \cdot \Delta P}{B_0 C_V} \cdot \frac{1}{2} \sqrt{\frac{k}{t}}$ , 反应速率常数、反应时间、反应所带来的体积增加率, 裂纹初始尺寸是影响裂纹愈合的关键因素. 对  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiC}_p$  材料裂纹愈合前后的强度变化分析证明了裂纹愈合模型的正确性.

**关 键 词:** 裂纹愈合; 强度; 愈合速度; 氧化反应

**中图分类号:** TQ174      **文献标识码:** A

## 1 引言

裂纹愈合是结构陶瓷领域中一个重要的强化材料的手段. 从断裂力学的角度分析, 材料中原始裂纹尺寸的减小对材料的强度是有利的. 但目前的研究仍集中在裂纹愈合现象的观察与裂纹愈合机理的定性探讨<sup>[1~3]</sup>, 裂纹愈合研究的量化一直是广大研究人员的追求目标, 如何建立裂纹愈合影响因素与材料强度提高之间的定量关系仍是一大难点.

本人在前期研究中, 已初步建立了由氧化反应机理所引起的裂纹愈合动力学模型, 对温度、时间、裂纹尺寸等对材料强度恢复的影响进行了分析, 推导出裂纹愈合速度及强度恢复速度的理论计算公式.

现选择  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiC}_p$  材料进行裂纹愈合试验, 并将实验结果与前期所建立的裂纹愈合动力学模型加以分析对比.

## 2 试样的制备及实验方法

实验所用试样为  $\text{Al}_2\text{O}_3$  加 TiC 颗粒复合材料. 试样所用  $\text{Al}_2\text{O}_3$  及 TiC 粉料平均粒径均为  $1\mu\text{m}$ , TiC 的加入量分别为 25wt%. 粉料经球磨均匀后热压烧结成型,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiC}_p$  烧结温度为  $1800^\circ\text{C}$ , 压力为 39.2MPa, 保温 40min. 将烧结所得块状样切割成尺寸为  $3\text{mm} \times 4\text{mm} \times 36\text{mm}$

收稿日期: 2004-12-02, 收到修改稿日期: 2005-02-06

基金项目: 合肥工业大学中青年科技创新群体基金 (130037016)

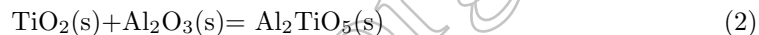
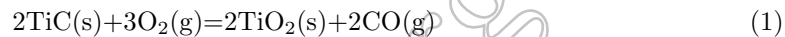
作者简介: 吕 珺 (1970-), 女, 博士, 副教授. E-mail: lvjun@hfut.edu.cn

的长方体试样, 所有试样均经精磨处理, 打压痕面用  $W_1$  金刚石研磨膏抛光至镜面. 通过在试样受拉面中部打上 Vickers 压痕来引入裂纹, 并测定该裂纹所引起材料强度的衰减. 试验中采用的压痕载荷为 0、49、98、196N, 操作应使压痕对角线与试样棱边垂直. 将预制好裂纹的试样放置于氧化铝瓷舟, 在硅钼棒高温炉中进行高温愈合处理, 处理温度分别为 1000、1200、1400°C. 保温时间为 20、40、60、120、300min. 试样愈合处理前后的强度测试在岛津 -25TA 型电子感应拉伸试验机上进行. 采用三点弯曲法, 跨距为 30mm, 加载速度为 0.5mm/min. 每个数据均取 4~6 个试样的平均值. 测试后试样均经过检测, 看断裂是否由压痕处开始. 试样愈合处理前后表面均在日立 X-650 扫描电镜下进行观察. 采用 D/max- $\gamma$  $\beta$  型 X 射线衍射仪对材料高温处理前后的组成相进行了分析.

### 3 实验结果和讨论

#### 3.1 愈合时间的影响

对于  $Al_2O_3$ - $TiC_p$  材料, 其愈合机理主要是强化相  $TiC_p$  氧化, 其产物进一步与  $Al_2O_3$  反应, 生成  $Al_2TiO_5$ , 通过生成物对裂纹进行填充而实现裂纹愈合, 使材料强化; 1200~1400°C 其反应方程式为<sup>[4]</sup>:



对于  $Al_2O_3$ - $TiC_p$  材料, 在 1200°C, 保温 1h, 压痕强度恢复最为显著, 在 1400°C 保温 1h, 强度反而下降. 针对这一结果, 将材料在 1200°C 下, 保温不同的时间, 其压痕强度的变化情况如图 1 所示, 从图中数据可见, 在实验测定范围内, 材料压痕强度恢复最佳工艺参数为: 1200°C, 1h 左右. 对于  $Al_2O_3$ - $TiC_p$  材料, 从材料断口来看, 并无明显的晶粒长大现象, 其强度下降的原因, 估计是材料中增强相  $TiC_p$  的过量氧化造成. 强化相  $TiC_p$  是作为提高材料强韧性的第二相加入的, 它们在高温条件下的氧化损失势必会造成其强韧化效果的部分丧失, 会弱化材料<sup>[5]</sup>. 一些非氧化物陶瓷材料的长时间高温氧化反应常常是导致材料性能衰减的一个重要原因<sup>[6]</sup>.

由此可见, 若要产生较好的裂纹愈合及强度恢复效果, 愈合温度及愈合时间应有一定的限制, 对于由化学反应引起的裂纹愈合, 只有反应到某一特定程度, 即高温处理参数的选择应使材料表面氧化产物的生成量恰好可以使裂纹产生愈合, 而又不使材料中的强韧化的第二相过度损失或晶粒长大, 即实现材料“可控轻微氧化”过程, 这才可能使材料强度有所提高.

#### 3.2 原始压痕裂纹长度的影响

不同压痕载荷下的材料压痕强度经 1400°C 处理前后的数据如图 2 所示. 由图可见: 随压痕载荷的增大, 裂纹尺寸也随之增大, 愈合效果逐渐变差, 当  $P=196N$  时,  $Al_2O_3$ - $TiC_p$

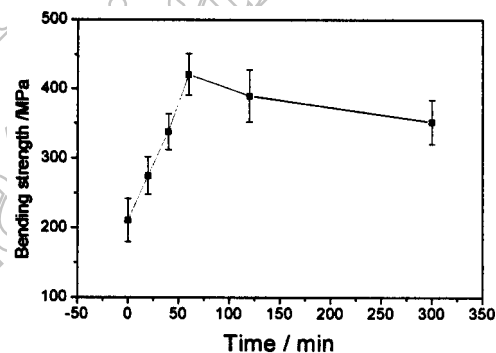


图 1  $Al_2O_3$ - $TiC_p$  材料压痕强度随保温时间的变化情况 (1200°C)

Fig. 1 Indented strength change as a function of time difference of heat treatment of  $Al_2O_3$ - $TiC_p$  composite

材料的压痕强度已无明显提高. 强度检测后也发现: 当  $P=49\text{N}$  及  $P=98\text{N}$  时, 材料中一半以上的试样断裂起源于压痕外, 压痕愈合情况较好, 而当  $P=196\text{N}$  时, 断裂全部起源于压痕位置, 说明压痕仍为一薄弱环节. 压痕载荷的影响实质上也就是裂纹尺寸的影响, 压痕载荷增大, 裂纹尺寸也随之增大. 裂纹尺寸对愈合效果的影响也与愈合机理相关, 在扩散愈合的情况下, 愈合是由局部表面曲度变化所驱动, 与烧结过程相似, 因此裂纹愈合程度对裂纹长度并不敏感. J. D. Powers 等人在纯氧化铝表面通过离子侵蚀引入了不同尺寸的裂

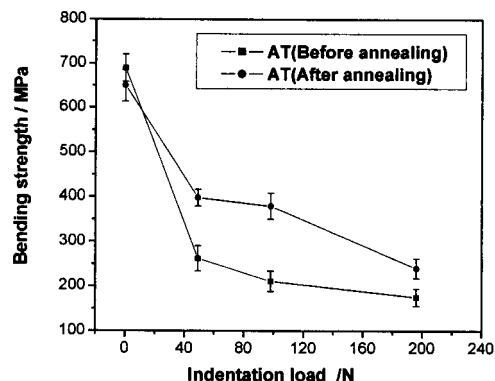


图2 压痕载荷对材料强度恢复的影响 ( $1400^{\circ}\text{C}$ , 1h, 空气)

Fig. 2 Effect of indentation load on strength recovery ( $1400^{\circ}\text{C}$ , 1h, air)

#### 4 裂纹愈合动力学分析

在前期研究中已推导出裂纹愈合速度为:

$$-\frac{\partial C_V}{\partial t} = \frac{C_{V0}^2 \cdot \Delta P}{B_0 C_V} \cdot \frac{1}{2} \sqrt{\frac{k}{t}} \quad (3)$$

其中  $-\frac{\partial C_V}{\partial t}$  即为裂纹愈合速度,  $C_V$  为 Vickers 压痕裂纹长,  $B_0$  为裂纹原始宽度,  $\Delta P$  为裂纹面氧化反应层增厚引起实际体积增加率, 而  $k = A \cdot \exp(-\frac{Q}{RT})$  是反应速率常数, 由此式可以看出: 提高反应速度, 裂纹愈合速度会随之提高, 而裂纹长度的增大会降低裂纹愈合速度, 另外, 裂纹愈合速度与初始裂纹的几何形状也有一定的关系. 对式 (3) 两边整理并积分, 并利用边界条件可得:

$$\therefore \left( \frac{C_V}{C_{V0}} \right)^2 = 1 - \frac{2\Delta P \sqrt{k}}{B_0} \cdot t^{1/2} \quad (4)$$

材料的断裂强度  $\sigma_f$  与裂纹初始尺寸  $C$  之间的关系由如下通式表示<sup>[1]</sup>:

$$\sigma_f = \frac{1}{Y} \sqrt{\frac{2E\gamma_s}{C}} \quad (5)$$

令  $\sigma_f$  为愈合处理后压痕强度,  $\sigma_{f0}$  为原始压痕强度, 由式 (5) 也可知:

$$\frac{\sigma_f}{\sigma_{f0}} = \left[ \frac{C_{V0}}{C_V} \right]^{1/2} \quad (6)$$

纹, 研究了由  $1800 \sim 2000^{\circ}\text{C}$  高温扩散所驱动的裂纹愈合情况<sup>[7]</sup>表明, 愈合程度不受裂纹长度的影响, 但裂纹愈合对裂纹面间张开位移较敏感, 当其大于某一临界值时, 裂纹就难以产生愈合现象. 而在愈合是由化学反应机理的情况下, 通过反应生成物对裂纹处的填充而使得裂纹产生愈合, 在一定的反应条件下, 裂纹尺寸对愈合效果影响较大. 这一点与 Sung R. Choi 等人对含 4% 硅酸盐的氧化铝裂纹愈合研究结果有相似之处<sup>[8]</sup>. 在此材料中, 裂纹愈合是通过材料中预先存在的玻璃相对裂纹处的流动与填充而实现. 在超过某一裂纹尺寸后, 材料强度的恢复明显下降.

$$\frac{\sigma_f}{\sigma_{f0}} = \left( \frac{C_V}{C_{V0}} \right)^{-1/2} = \left[ 1 - \frac{2\Delta P \sqrt{k}}{B_0} \cdot t^{1/2} \right]^{-1/4} \quad (7)$$

$$\therefore \left( \frac{\sigma_f}{\sigma_{f0}} \right)^{-4} = 1 - \frac{2\Delta P \sqrt{k}}{B_0} \cdot t^{1/2} \quad (8)$$

对于同一材料, 在同一温度下,  $k$  应该为一定值, 所以  $(\sigma_f/\sigma_{f0})^{-4}$  与保温时间的平方根之间应呈直线关系, 图 3 为  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiC}_p$  材料由图 1 中数据进一步拟合出的  $(\sigma_f/\sigma_{f0})^{-4}$  与  $\sqrt{t}$  之间的关系. 由图可见, 在 I 区, 随保温时间的增加,  $(\sigma_f/\sigma_{f0})^{-4}$  与  $\sqrt{t}$  开始时近似呈直线关系, 但随着保温时间的进一步增加, 在 II 区, 材料强度开始下降,  $(\sigma_f/\sigma_{f0})^{-4}$  反而上升, 根据前面的分析可知, 这是材料中 TiC 的过量氧化与反应生成物的特性所致. 对 I 区直线部分进行拟合可得: 斜率为  $-1.13 \times 10^{-2}$ .  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiC}_p$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  与  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  的密度分别为 4.20、3.97 与  $2.70 \sim 3.23 \text{ g/cm}^3$ , 经理论计算可知, 在 TiC 完全氧化的情况下, 75 wt%  $\text{Al}_2\text{O}_3 + 25 \text{ wt}\% \text{SiC}$  应转变为  $30 \text{ wt}\% \text{Al}_2\text{O}_3 + 70 \text{ wt}\% \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ,  $\Delta P$  为 33%~52%. 将其与  $C_{V0} = 158 \mu\text{m}$ ,  $B_0 = 1 \mu\text{m}$  带入式 (7), 可估算出  $k(1.54 \sim 2.44) \times 10^{-17} \text{ m}^2/\text{s}$ . 这与资料中的结果较吻合<sup>[9]</sup>.

再来分析一下压痕载荷的变化对强度恢复的影响, 压痕载荷增大, 裂纹尺寸也随之增大 ( $B_0$  与  $C_0$ ), 由式 (8) 可知, 强度恢复随  $B_0$  的增大而降低, 这一推论与图 2 中的结果是一致的. 公式 (8) 这一推论与 J D Powers 等人在研究纯氧化铝表面不同尺寸的裂纹愈合时所得到的愈合程度不受裂纹长度的影响, 但对裂纹面间张开位移较敏感这一结果相吻合<sup>[7]</sup>.

从  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiC}_p$  裂纹愈合后强度变化的数据分析来看, 对于由氧化反应所引起的愈合裂纹而言, 裂纹愈合速度与强度恢复主要取决于化学反应速率常数、反应所带来的体积变化率、裂纹尺寸及反应时间这四大关键因素. 强度数据的分析结果证明了前期所建立模型的正确性.

## 5 结论

1.  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiC}_p$  材料是通过在愈合温度下发生一定的化学反应, 生成物对裂纹处的填充迁移, 使裂纹产生愈合现象. 加热温度、保温时间的变化直接影响到反应的进行, 愈合效果差别十分明显. 压痕载荷对愈合效果影响也较大.

2. 对  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiC}_p$  材料裂纹愈合前后的强度变化分析表明: 含裂纹材料强度的恢复符合下面公式  $\frac{\sigma_f}{\sigma_{f0}} = [1 - \frac{2\Delta P \sqrt{k}}{B_0} \cdot t^{1/2}]^{-1/4}$ , 愈合速度为  $-\frac{\partial C_V}{\partial t} = \frac{C_{V0}^2 \Delta P}{B_0 C_V} \cdot \frac{1}{2} \sqrt{\frac{k}{t}}$ , 化学反应速率常数、反应所带来的体积变化率、裂纹尺寸及反应时间这四大关键因素是影响裂纹愈合的关键因素.

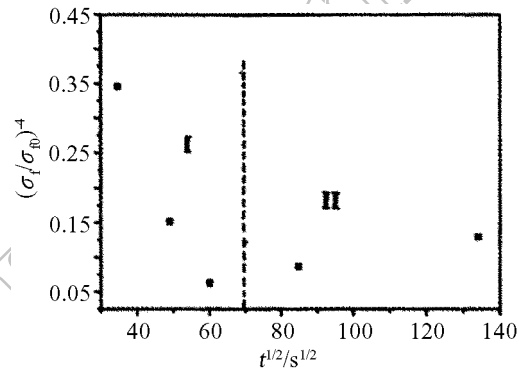


图 3  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiC}_p$  材料的  $(\sigma_f/\sigma_{f0})^{-4}$  与  $\sqrt{t}$  之间的关系 ( $1200^\circ\text{C}$ )

Fig. 3  $(\sigma_f/\sigma_{f0})^{-4}$  versus  $\sqrt{t}$  of  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiC}_p$  composite ( $1200^\circ\text{C}$ )

## 参考文献

- [1] Kim H-W, Koh Y-H, Kim H-E. *J. Mater. Res.*, 2000, **15**(10): 1478–1482.
- [2] Kim Hyoun-Ee. *J. Mater. Sci.*, 1994, **29**: 1656–1661.
- [3] Jacobson N S. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1993, **76**(1): 1–3.
- [4] Jun Lv, Zheng Zh X, Ding H F, *et al.* *Fatigue & Fracture of Engineering Materials & Structures*, 2004, **27**(2): 89–97.
- [5] 穆柏春. 陶瓷材料的强韧化 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2002.139–140.
- [6] 许崇海, 艾 兴. 陶瓷学报, 2001, **21**(4): 190–194.
- [7] Powers J D, Glaser A M. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1993, **75**(9): 2225–2234.
- [8] Choi S R. *Materials Science and Engineering*, 1993. **A171**: 77–83.
- [9] Opsommer A, Gomez E, Castro F. *Journal of Mat. Sci.*, 1998, **33**: 2583–2588.

## Kinetic Research of Oxidation Induced Crack Healing of Engineering Ceramics ( II ) Model Testing: The Kinetic Research of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiC}_p$ Composite

LÜ Jun<sup>1</sup>, ZHENG Zhi-Xiang<sup>1</sup>, WU Yu-Cheng<sup>1</sup>, JIN Zhi-Hao<sup>2</sup>

(1. Hefei University of Technology, Hefei 230009, China; 2. State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

**Abstract:** Oxidation reaction happened when  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiC}_p$  composite heated at high temperature. The reaction producer moved to the crack area which induced crack healing. The heating temperature, time, and indentation affected the crack healing greatly. The kinetic analysis of crack healing of  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiC}_p$  composite shows that: the strength recovery can be expressed by the following formula:  $\frac{\sigma_t}{\sigma_{t0}} = [1 - \frac{2\Delta P\sqrt{k}}{B_0} \cdot t^{1/2}]^{-1/4}$ , and the velocity of crack healing can be showed as:  $-\frac{\partial C_V}{\partial t} = \frac{C_{V0}^2 \cdot \Delta P}{B_0 C_V} \cdot \frac{1}{2} \sqrt{\frac{k}{t}}$ . Reaction velocity constant, reaction time, the rate of volume increases due to reaction, and original crack size are four key factors of crack healing. The analysis of strength before and after crack healing proves the correctness of the crack-healing model.

**Key words** crack healing; strength; velocity of healing; oxidation reaction