

莫来石涂层对氧化铝基体力学性能的影响

吴昊龙¹, 曹大可^{1,2}, 李俊峰¹, 邱 岩¹, 万德田^{1,2}, 包亦望^{1,2}

(1. 中国建筑材料科学研究总院有限公司, 北京 100024; 2. 中国国检测试控股集团股份有限公司, 北京 100024)

摘 要: 陶瓷材料的预应力增强已经被证明有效, 但是这种表面预应力对其他力学性能的影响如何仍不明确, 本工作将探讨表面残余压应力对复合构件的综合力学性能的影响, 包括弯曲强度、弹性模量、断裂韧性、硬度以及损伤容限。为了实现表层压应力以及相适配的界面剪切应力, 按质量分数比 1:1 将莫来石和氧化铝混合磨成浆料涂覆在预烧后的氧化铝基体上, 经无压烧结后, 涂层与基体紧密结合, 随着温度下降, 2 种材料不同的收缩率和界面约束形成表层残余压应力, 从而实现氧化铝复合陶瓷的预应力强化, 进而测试了该材料的各项力学性能。结果表明: 预应力涂层有效提高了基体材料的弯曲强度, 提高了 38.9%; 断裂韧性提高了 36.5%, 弹性模量稍降、硬度下降代表了涂层材料的性能。通过这些力学参数, 计算得到复合氧化铝陶瓷的损伤容限从 $0.3894\text{ m}^{1/2}$ 提升至 $0.4527\text{ m}^{1/2}$, 提高了 16.26%。

关键词: 损伤容限; 预应力强化; 氧化铝陶瓷; 莫来石涂层

中图分类号: TQ174 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)03-0750-07

网络出版时间: 2023-02-07



Effects of Mullite Coating on Mechanical Properties of Alumina Component

WU Haolong¹, CAO Dake^{1,2}, LI Junfeng¹, QIU Yan¹, WAN Detian^{1,2}, BAO Yiwang^{1,2}

(1. China National Academy of Building Materials Science Co., Ltd., Beijing 100024, China; 2. China National Inspection and Testing Holding Group Co., Ltd., Beijing 100024, China)

Abstract: The prestressing reinforcement has been proved to be effective for ceramics, but how this surface prestressing affects other mechanical properties is still unclear. The influence of surface residual compressive stress on the mechanical properties of composite members, including bending strength, elastic modulus, fracture toughness, hardness and damage tolerance are investigated in this work. In order to achieve suitable surface compressive stress and the appropriate interface shear stress, mullite and aluminum oxide are mixed and ground into a slurry with a mass fraction ratio of 1:1 and coated on the pre-sintered alumina substrate. The coated samples were prepared by pressureless sintering. With the temperature drop, different shrinkage rates and interface constraints of the two materials form the residual compressive stress in the surface layer. Mechanical properties of the coated alumina were tested. The experimental results show that the prestressed design can effectively improve the bending strength of alumina by 38.9%; The fracture toughness is increased by 36.5%, and the elastic modulus and hardness are slightly decreased. The damage tolerance of the prestressed ceramic is increased from $0.3894\text{ m}^{1/2}$ to $0.4527\text{ m}^{1/2}$, which is 16.26% higher.

Keywords: damage tolerance; prestressed reinforcement; alumina ceramics; mullite coating

脆性陶瓷的力学性能受到表面残余应力的影响, 应用表层残余压应力可以提高陶瓷的弯曲强度和表面裂纹阻力^[1], 除此之外, 表面预应力对其他各种力学性能有什么影响和作用对陶瓷构件的可靠

性分析也是有价值的。作为脆性材料, 陶瓷的损伤容限对服役安全非常重要, 是指在规定的使用周期内, 抵抗由缺陷、裂纹或其他损伤而导致破坏的能力, 即脆性陶瓷在遭受疲劳、腐蚀、随机碰撞引起

收稿日期: 2022-11-22。 修订日期: 2022-12-08。

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(52032011)。

第一作者: 吴昊龙(2000—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 包亦望(1957—), 男, 高级工程师。

Received date: 2022-11-22. Revised date: 2022-12-08.

First author: WU Haolong (2000—), male, Master candidate.

E-mail: 1079068629@qq.com

Correspondent author: BAO Yiwang (1957—), male, Professor.

E-mail: ywbao@ctc.ac.cn

的定量损伤后, 在一定的使用期内, 陶瓷结构仍保持其剩余强度的能力。然而, 在相当长的一段时间内都没有一个精确的定义和定量的评价手段, 大多数对损伤容限的评价都局限在定性和现象描述上, 例如非线性应力-应变关系^[2]、微观结构^[3]、*R* 曲线和晶粒尺寸效应^[4-5]等, 对纳米层颗粒陶瓷的损伤容限研究表明^[6]: 损伤容限与材料的本征裂纹尺寸有关, 而裂纹尺寸取决于材料的断裂韧性 with 弯曲强度之比, 而能量耗散能力取决于材料弹性模量与硬度之比。因此, 陶瓷材料的 4 项基本力学性能反映了陶瓷的结构可靠性, 并可以利用以上 4 个基本参数对其损伤容限进行定量计算。

对于涂层/基体复合陶瓷, 基体弹性模量和硬度为已知性能参数, 很难再有大幅度提高。复相材料相对于单一的基体材料, 展现出更优秀的力学性能, 这是由于热膨胀系数的差异, 在共同烧结后的降温过程中, 表面涂层材料由于更小的膨胀系数而形成层内压应力, 这种残余压应力会抵消材料所受外来拉应力, 提高了材料的抗弯曲强度, 如文献[7-9]提出过 1 种预应力陶瓷的简单制备, 即在高热膨胀系数的陶瓷基体表面涂上一层低热膨胀系数的陶瓷涂层材料, 然后在同一个环境下烧结, 通过这种方法, 将氧化锆陶瓷表面涂上一层氧化铝涂层, 弯曲强度提高 45%。这样简单有效的办法给陶瓷工作者们提供了一种有效的增强手段: 通过设计合理的基体-涂层搭配, 实现基体材料的有效增强; 绝大多数陶瓷材料的断裂韧性都较低, 根本原因在于, 裂纹的扩展, 能量耗散几乎全部集中于新表面的形成, 缺乏显著消耗裂纹扩展能量的机制, 因此, 要提高陶瓷材料的断裂韧性, 就需要增加材料的裂纹扩展阻力, 使得裂纹在扩展过程中产生更大的能量耗散, 预应力涂层内的残余压应力, 可以有效阻碍和抑制表面微裂纹的生长与扩展。即陶瓷材料的预应力增强能同时、有效地解决弯曲强度和断裂韧性的增强需求。

基于以上需求和预应力涂层设计的准则^[9], 将烧结莫来石粉与黏结剂、分散剂混合后涂覆在经预烧之后的氧化铝基体上, 无压共烧后得到莫来石-氧化铝预应力复合体, 莫来石是由一系列硅铝酸盐组成的矿物统称, 成分中氧化铝含量在 72%~78% 之间浮动, 便与氧化铝有着相近的烧成温度, 烧结匹配度良好; 且莫来石的热膨胀系数为 $(4.0 \sim 5.5) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 低于氧化铝的热膨胀系数 $8.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, 能在降温过程中由于热膨胀系数差, 在表层产生残余压应

力, 从而达到预应力增强氧化铝基体弯曲强度和断裂韧性的效果。

本研究探索了莫来石涂层的掺入对预应力复合体的弯曲强度、断裂韧性、弹性模量、弯曲强度以及损伤容限的影响, 阐述了莫来石涂层对氧化铝基体的力学性能影响规律和增强机制。

1 实验

1.1 样品制备

涂层浆料制备: 为了使涂层与基体烧结更致密, 选择加入质量分数为 50% 的莫来石($D_{50}=17 \mu\text{m}$, 河南铂润铸造材料有限公司)和质量分数为 50% 的氧化铝($D_{50}=400 \text{ nm}$, 阿泰欧法铝业有限公司), 得到混合粉体, 再加入混合粉体质量 5% 的聚乙烯醇缩丁醛(M.W.90,000-120,000, MACKLIN)作为黏结剂, 以及混合粉体质量 0.5% 的蓖麻油(分析纯, MACKLIN)作为分散剂, 由于选用聚乙烯醇缩丁醛作为黏结剂, 溶剂选用浓度 99.9% 的酒精(京纯试剂), 混合后加入混合粉体质量 10 倍即 300 g 的球磨珠, 最后移至行星球磨机(YXQM-1L, MITR)中球磨分散 5 h, 转速为 300 r/min。

氧化铝坯体制备: 将模压成型的氧化铝方片切割成 $60 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$ 以及 $40 \text{ mm} \times 4.5 \text{ mm}$ 的长条, 然后在高温烧结炉中预烧 $1\ 000\ ^\circ\text{C}$ 得到预烧氧化铝基体。

莫来石单质制备: 这种材料制备与实验材料没有关系, 只是为了解涂层材料作为块体材料的性能。烧结莫来石粉体粒度为 $17 \mu\text{m}$, 难以压至密实, 故先进行造粒处理, 按 10:1 混合莫来石粉体与 PVB(聚乙烯醇缩丁醛酯), 加入适量酒精和玛瑙球磨珠, 使用滚筒球磨机以 250 r/min 转速混合 12 h, 混合结束后, 倒入圆盘内烘干得到造粒烧结莫来石粉, 在 60 MPa 在干压成型, 成型后, 同样切割成 $60 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$ 以及 $40 \text{ mm} \times 4.5 \text{ mm}$ 的长条, 经倒角后放入高温空气炉中 $1\ 550\ ^\circ\text{C}$ 无压烧结。

预应力复合体制备: 将上述制备好的氧化铝基体浸泡在涂层浆料中持续 5 s, 随后取出自然晾干, 待自然晾干后, 再放入涂层浆料中重复上述过程, 如此循环多次以控制复合体上下表面涂层厚度均匀和厚度。完成涂料蘸取后打磨掉样品两侧涂料, 放入高温空气炉中 $1\ 550\ ^\circ\text{C}$ 无压烧结, 经过烧结收缩后, 样品尺寸约在 $2.0 \text{ mm} \times 3.5 \text{ mm} \times 30 \text{ mm}$, 2 面涂层厚度分别约为 5、20、40、60 μm 。预应力复合体截面及应力分布示意图如图 1 所示。

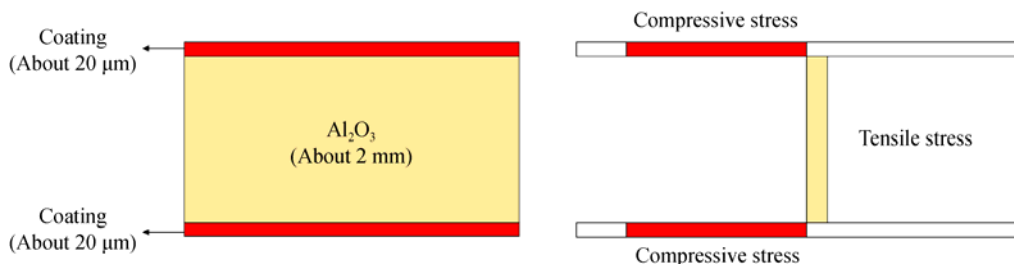


图1 预应力复合体截面示意图及近似应力分布图

Fig. 1 Schematic diagram of prestressed complex interface and approximate stress distribution diagram

1.2 样品表征

使用微机控制电子万能试验机(Model C45, MTS)测试氧化铝坯体和预应力复合体的三点弯曲强度,采集5个有效实验数据取平均值(与平均值存在20%偏差的数据视为无效数据),跨距选用20 mm,加载速率为0.5 mm/min。使用单边切口梁法测试各类样品条的断裂韧性,在长条样品中部位置处切口,切口深度约为样品高度一半,切割方法为线切割,切割线宽0.25 mm,考虑到实际切割过程中切割线的振动,刀口宽度大概为0.25~0.30 mm,跨距选用20 mm,加载速率为0.1 mm/min,试验机数据采集频率为100 Hz,分别采集5个有效实验数据求平均值。采用JC/T2172—2013《脉冲激励法》测试氧化铝坯体、莫来石坯体和预应力复合体的常温弹性模量。采用Vickers硬度仪测试氧化铝基体和复合体的表面硬度,但在测试硬度之前,需将三点弯强度测试后压断的样品塑封,使用抛光机进行3h的粗抛光,再加上金刚石磨砂膏进行3h的精抛光,观察到样品表面反射镜面光泽后进行硬度测试,其中,荷载选用1000 GF,保荷30 s,于样品左上、右上、中心、左下、右下各取2个硬度点,各可得10个硬度数值。使用热膨胀仪(DIL402C,德国林赛斯公司)测得基体、复合体的热膨胀系数,通过电子显微镜观察断裂韧性测试样品的裂纹扩展以及预应力复合体表面莫来石生长情况。

影响断裂韧性和三点弯曲强度的关键都被证明与样品的破坏即裂纹的失控扩展^[6]有关,而预压应力的引入可以起到抵消外加拉应力的作用,使得样品在受张力开裂时,需要发生更大的应变,即是增加了基体的断裂强度,表层的残余应力与固有材料的性质和结构形状有关,在含涂层梁试样中,涂层内的应力可以视为薄膜应力,即厚度方向近似均匀分布。故涂层的残余压应力可由式(1)确定^[1]。

$$\sigma_c = \left(\frac{S_s}{S_c} \right) \cdot \left\{ 1 - \left[\frac{E_s S_s}{E_c S_c} + \frac{\alpha_c}{\alpha_s} \right] / \left[1 + \frac{E_s S_s}{E_c S_c} \right] \right\} E_s \cdot \alpha_s \cdot \Delta T \quad (1)$$

其中: σ_c 为涂层残余应力; S_s 为基体截面积; S_c 为涂层截面积; E_c 为涂层弹性模量; E_s 为基体弹性模量; α_c 为涂层热膨胀系数; α_s 为基体热膨胀系数; ΔT 为脆-延转换温度与室温的差值。涂层内的残余压应力与基体内的残余拉应力形成平衡系统,用 S 代表各自截面积,则有

$$\sigma_c S_c = \sigma_s S_s \quad (2)$$

其中: σ_s 为基体内残余应力。根据断裂力学强度可以通过裂纹尺寸来估计;断裂韧性 K_{IC} 与强度 σ_f 之间的关系取决于主裂纹大小:

$$K_{IC} = \sigma_f \cdot Y \cdot a^{1/2} \quad (3)$$

其中: Y 为几何因子; a 为裂纹长度。断裂韧性与强度的比值反映了材料能够承受裂纹大小的能力;另一方面,弹性模量与硬度的比值反应力材料能量耗散的能力。因此,材料的损伤容限可以表示为这2项的乘积^[6],

$$D_t = \frac{K_{IC}}{\sigma_b} \cdot \frac{E}{H} \quad (4)$$

只要分别得到材料的 K_{IC} 、弯曲强度 σ_b 、硬度 H 、弹性模量 E ,就能定量算出材料的损伤容限。本研究分别对含涂层和不含涂层的样品进行完全相同的烧结和性能试验,分别测试基体样品、复合体样品、以及涂层材料样品的各种力学性能并相对比较,最后算出基体和复合体的损伤容限。

2 结果与讨论

2.1 基体和复合体的微观形貌

图2为氧化铝基体材料和预应力复合体的断面形貌。由图2可见,2种材料的断裂主要都是穿晶

断裂, 断面有较多气孔, 但附着莫来石涂层的复合体所含气孔数量较少, 这说明复合体比氧化铝基体更加密实, 进一步观察涂层与基体的结合界面, 界面结合紧密, 可知莫来石涂层与氧化铝基体的界面相容性良好, 形成了强界面。除此之外, 预应力复合体中裂纹扩展的更加曲折, 而无涂层样品中的裂纹扩展相对平直, 可见是有应力在作用于裂纹尖端, 使之在扩展过程中耗散更多能量, 导致裂纹更小,

并由于不同方向和大小的应力使裂纹扩展发生偏转(涂层界面如图 2a 所示), 涂层材料与基体材料结合紧密, 并无剥落现象发生, 这与表 3 中所算得界面间拉应力大小有关, 界面间存在拉应力说明涂层与基体界面相结合, 但若此拉应力过大即界面结合强度过大易导致界面产生微裂纹, 若界面结合强度过小, 预应力层易剥落, 则无法起到预应力强化的效果。

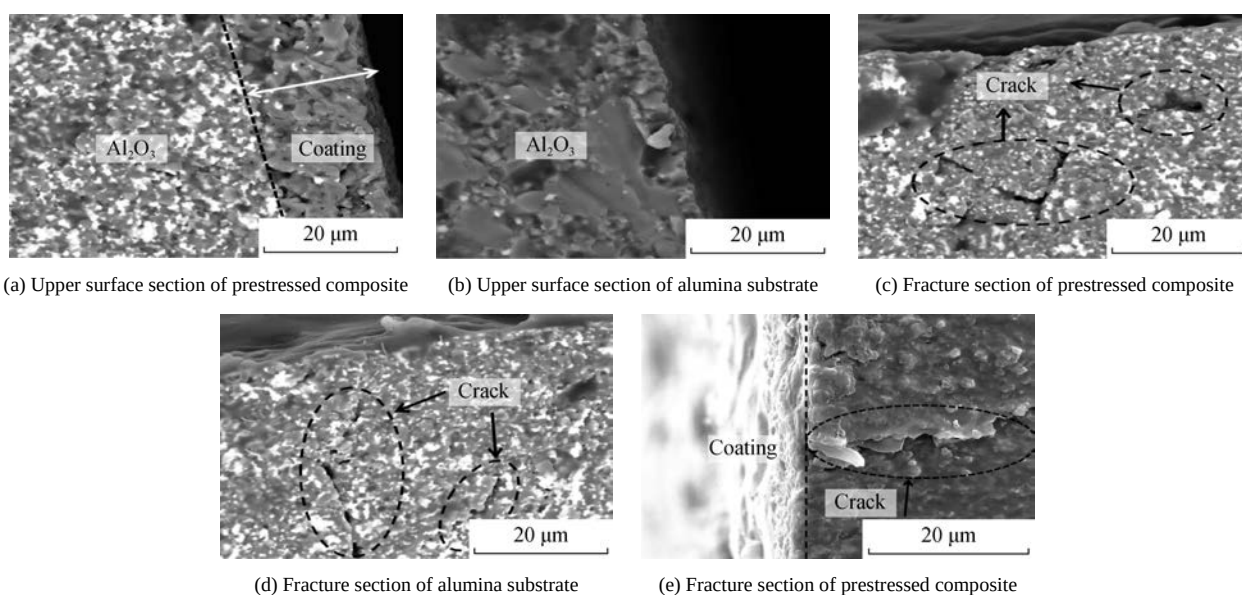


图 2 预应力复合体和基体的 SEM 照片

Fig. 2 SEM images of prestressed composite and substrate

2.2 基体和复合体的弯曲强度

涂覆 5、20、40、60 μm 厚度涂层的预应力复合体, 测得其弯曲强度有效值分别为: 292.38、389.275、382.466、250.395 MPa。根据式(1), 涂层厚度越小, 涂层内残余压应力越大, 但不是涂层越薄复合体强度就越高, 除非断裂总是起源于表面。如果断裂起始于基体或界面, 基体内的预应力(拉应力)反而有助于断裂。所以必然存在着 1 个最佳厚度比, 表明这种复合氧化铝的最优涂层厚度为 20~40 μm 。

图 3 为基体样品和预应力复合体的弯曲强度有效值。由图 3 可见, 氧化铝基体强度平均值为 280.275 MPa, 而预应力复合体的强度达到 389.275 MPa, 提高了 38.9%, 可单一莫来石材料弯曲强度约为 118 MPa^[10]。莫来石本身的弯曲强度远低于氧化铝基体, 可在烧结过程中, 由于热膨胀系数的差异, 经降温收缩后, 莫来石涂层对氧化铝基体产生残余压应力, 这种残余压应力能抵抗内外的拉应力, 起到抑制内部微裂纹和材料表面裂纹的扩

展延伸的作用, 增大了材料的破坏应变, 即本研究使得 2 种弯曲强度较低但存在热膨胀系数差异的材料, 在烧结后得到了远高于 2 种材料强度的预应力复合体。

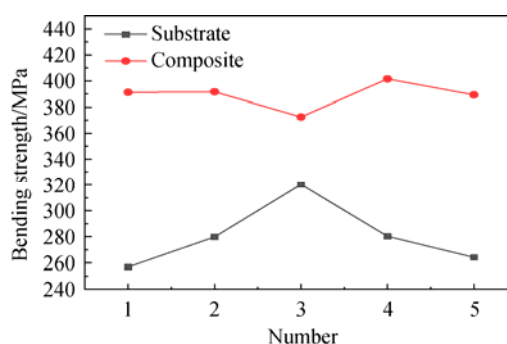


图 3 基体和复合体弯曲强度

Fig. 3 Bending strength of substrate and coating/substrate composite

2.3 基体和复合体的断裂韧性

图 4 为通过 SENB 法(单边切口梁法)测得的基体断裂韧性值和复合体断裂韧性值。由图 4 可见,

基体断裂韧性平均值为 $5.35 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ ，预应力复合体断裂韧性平均值为 $7.32 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ ，复合体相较于基体提高了 36.8%。

断裂韧性是材料抵抗脆性破坏的能力，具体表现为阻止材料中微裂纹扩展、融合，形成宏观裂纹并最终失稳扩展的能力，预应力复合体的断裂韧性增强机制便是通过莫来石涂层与氧化铝基体之间的表层结合力，使得涂层与基体之间形成 2 道层与层间的相互约束，这种相互约束即残余应力，这种残余应力来自于基体与涂层之间由于热膨胀系数的差异在收缩过程中存在体积变化不匹配。表层残余应力所在区域为压缩区，压缩区里的应力对于样品内裂纹的尖端具有抑制裂纹的生长和扩展，所以表层压应力的存在会增大材料断裂阻抗，使得能达到断裂临界长度的裂纹数量减少，这就是预应力增强提高韧性的机制。

由于表层材料受压，基体材料受拉，整个横截面的应力平衡且积分为零。在外载荷作用下，基体和涂层界面发生拉、压应力的交互变换，当材料中的裂纹在生长扩展到这些界面上时，裂纹尖端会在交互变化的应力场中发生偏转，便有可能使得裂纹扩展过程中分叉，更难形成达到断裂临界长度的宏观裂纹，特别是基体内的裂纹扩展到表层时受到压应力的约束难以继续扩展。可见，预应力复合体断裂韧性增强的手段就是利用增大裂纹的能量耗散来提高陶瓷材料的断裂韧性，加入莫来石涂层后，预应力复合体的表面残余应力从 0 变为 -184.46 MPa (见表 3)，使得材料断裂韧性从 $5.35 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 增加到 $7.32 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 。如果采用压痕法测试预应力陶瓷的断裂韧性，受到压应力的表层材料的压痕断裂韧性将会更加提高，但这只是一种表象，不能代表真实性的断裂韧性。

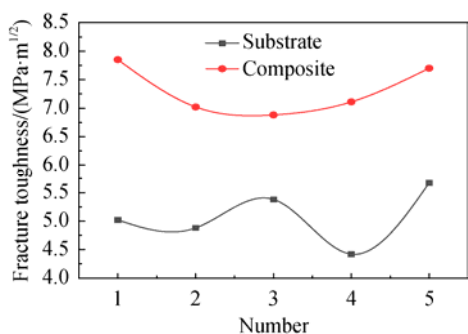


图 4 单边切口梁法测的基体断裂韧性和复合体断裂韧性的实验结果

Fig. 4 Measured fracture toughness of substrate and coating/substrate composite by SENB method

2.4 预应力复合体与基体室温弹性模量

图 5 为使用脉冲激励法^[11]测得基体材料、预应力复合体材料和涂层材料的弹性模量。将图 5 中基体材料的弹性模量和预应力复合体的弹性模量代入到式(6)中，由相对法^[12]得出理论涂层材料弹性模量值为 68.934 GPa ，涂覆 5、20、40、 $60 \mu\text{m}$ 厚的涂层，使用脉冲激励法测得各涂层厚度的预应力复合体的弹性模量，由相对法算出涂层材料的弹性模量分别为 68.934 、 67.747 、 67.123 GPa ，说明了预应力并不会对基体材料和涂层材料的弹性模量产生影响。这是因为脆性材料的弯曲挠度与载荷是线性关系，无论在多大的应力处，其斜率(弹性模量)都相等。但脉冲激励法是由材料整体的震动频率得出其弹性模量，所以本研究中所测预应力复合体的弹性模量略低于氧化铝基体并不矛盾。

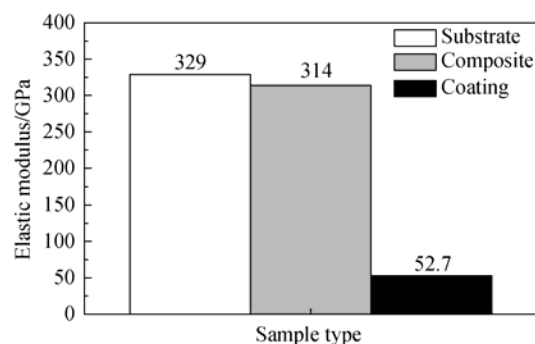


图 5 采用脉冲激励法测得氧化铝基体材料、预应力复合体材料和莫来石涂层材料的弹性模量

Fig. 5 Elastic modulus of alumina substrate material, prestressed composite material and mullite coating material measured by pulse excitation method

2.5 预应力复合体与基体硬度

使用 Vickers 显微硬度计测量预应力复合体与基体的表面硬度，得到压痕左右径分别为 D_1 、 D_2 ，将 D_1 、 D_2 以及 Vickers 硬度值统计如表 1 (基体 Vickers 硬度)和表 2 (预应力复合体 Vickers 硬度)：

表 1 基体 Vickers 硬度

Table 1 Vickers Hardness of Substrate

Sample No.	$D_1/\mu\text{m}$	$D_2/\mu\text{m}$	$H_V/(\text{kg} \cdot \text{mm}^{-2})$
1	48.06	48.06	1 605.9
2	47.56	46.73	1 668.8
3	47.89	46.23	1 647.7
4	46.89	46.89	1 686.6
5	46.89	47.39	1 668.8
6	47.39	46.56	1 680.6
7	47.72	48.56	1 600.4
8	47.72	47.72	1 628.4
9	47.89	46.73	1 657.1
10	48.56	48.22	1 583.9

表 2 预应力复合体 Vickers 硬度
Table 2 Vickers hardness of prestressed composite

Sample No.	$D_1/\mu\text{m}$	$D_2/\mu\text{m}$	H_V/GPa
1	36.58	36.25	13.70
2	36.58	36.92	13.46
3	37.08	37.58	13.04
4	36.58	36.58	13.58
5	37.25	36.92	13.22
6	36.75	36.25	13.64
7	37.58	36.92	13.10
8	36.42	37.08	13.46
9	36.58	37.08	13.40
10	36.58	36.58	13.58

将上述所测得的 2 组 Vickers 硬度值放在点线图中, 结果见图 6。由图 6 可见, 基体表面 Vickers 硬度值平均值为 16.4 GPa, 预应力复合体的表面 Vickers 硬度值为 13.7 GPa, 在基体表面附着莫来石涂层后, 表面硬度下降了 16.7%, 这正是涂层材料性能的体现: 显微硬度测试值代表了表层材料的硬度, 并不代表基体材料的硬度, 也不代表复合体的硬度。

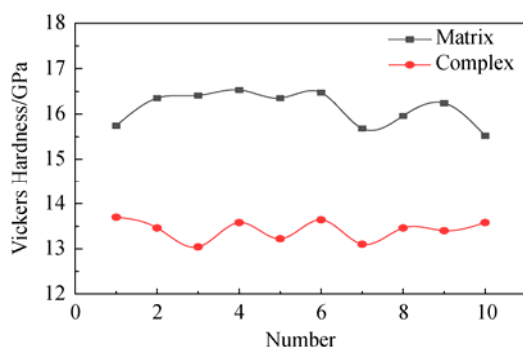


图 6 氧化铝基体与含涂层复合体 Vickers 硬度试验值
Fig. 6 Vickers hardness of alumina substrate and composite with coating

2.6 残余应力计算

为了进一步说明预应力涂层对基体强度和断裂韧性的影响机理, 对复合样品降温过程中因热膨胀系数差异产生的残余应力进行计算。热膨胀系数的测试温度选择在涂层应力失效温度点^[13], 预应力复

合样品的烧结温度为 1 550 °C, 应力失效温度约为烧结温度的 2/3, 即 1 000 °C, 实验表明预应力陶瓷的弯曲强度增强效果随着温度的升高而下降^[13], 当温度升高到该转折温度时, 弯曲强度不再有提高了。即式(1)中温降范围值为 1 000 °C, 使用热膨胀仪分别测得含涂层和不含涂层样品的热膨胀系数, 由相对法^[12]的原理, 根据式(5)算出涂层材料的热膨胀系数; 再使用脉冲激励法^[12]测得含涂层和不含涂层样品的弹性模量, 同样根据相对法, 根据式(6)算出涂层的弹性模量。

$$\alpha_c = \bar{\alpha} - \frac{E_s h_s}{E_c h_c} (\alpha_s - \bar{\alpha}) \quad (5)$$

$$E_c = \frac{(1 + 2R)^3 E_f - E_s}{8R^3 + 12R^2 + 6R} \quad (6)$$

式中: $\bar{\alpha}$ 、 α_c 、 α_s 分别为预应力复合体热膨胀系数、涂层热膨胀系数、基体热膨胀系数; E_f 、 E_c 、 E_s 分别为预应力复合体弹性模量、涂层弹性模量、基体弹性模量; h_c 、 h_s 、 R 则分别为涂层厚度、基体厚度、涂层厚度与基体厚度的比值。

依次代入数据后, 便可计算涂层的热膨胀系数和弹性模量, 再将计算得到的数据代入式(1)、式(2)中, 得出预应力复合体中涂层与基体中的残余应力, 结果见表 3。由表 3 可见, 涂层中存在有 1 个残余压应力, 而截面积较大的基体中对应有 1 个小的残余拉应力, 这说明莫来石预应力涂层由于热膨胀系数差异对氧化铝基体产生了表面残余压应力, 正是这种残余压应力的存在, 使得复合体材料能抵抗更强的外界拉应力、能抑制材料裂纹的生长和扩展, 以提高材料的弯曲强度和断裂韧性; 而很小的残余拉应力值说明, 莫来石涂层和氧化铝基体之间的结合是紧密的, 不易剥落, 进而有效证明本研究中预应力复合体的合成烧结是成功的。

2.7 损伤容限计算及优化设计

损伤容限与固有裂纹尺寸有关, 其值取决于材料断裂韧性与弯曲强度之比, 而能量耗散能力^[6]取决于弹性模量与硬度值比。可以利用材料的基本参数进行定量和方便的评价, 将上述测得的基体材料

表 3 涂层与基体中的残余应力
Table 3 Residual Stress in Coating and Substrate

E_f/GPa	E_g/GPa	E_c/GPa	R	$\bar{\alpha} \times 10^6/\text{K}^{-1}$	$\alpha_c \times 10^6/\text{K}^{-1}$	$\alpha_s \times 10^6/\text{K}^{-1}$	$\Delta T/^\circ\text{C}$	σ_c/MPa	σ_s/MPa
314	329	68.934	0.01	8.35	3.58	8.36	1 000	-184.46	1.85

$\bar{\alpha}$ 、 α_c 、 α_s respectively represent the thermal expansion coefficient of prestressed composite, coating thermal expansion coefficient and substrate coefficient of thermal expansion; E_f 、 E_c 、 E_s represent the elastic modulus of prestressed composite, the elastic modulus of coating and the elastic modulus of substrate respectively; R represents the ratio of coating thickness to substrate thickness; ΔT indicates the difference between brittle ductile transition temperature and room temperature; σ_c indicates the coating residual stress; σ_s represents the residual stress in the substrate.

和预应力复合体材料的断裂韧性、弯曲强度、弹性模量和硬度平均有效值代入式(4), 计算结果见表 4:

表 4 基体与复合体的损伤容限值

Table 4 Damage tolerance values of substrate and composite

Material	$K_{IC}/(\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2})$	σ_b/MPa	E/GPa	H/GPa	$D_t/\text{m}^{1/2}$
Substrate	5.35	280.275	329	16.126	0.389 4
Composite	7.32	389.275	314	13.416	0.452 7

K_{IC} indicates fracture toughness; σ_b indicates bending strength; E represents elastic modulus; H indicates hardness; D_t indicates damage tolerance.

层状陶瓷的损伤容限主要取决于晶粒分层和界面剪切滑动引起的局部能量耗散能力和局部应力松弛能力^[14]。由表 4 可知, 残余预应力的引入能有效抑制界面的剪切滑动, 能更有效地抵抗外界拉应力的破坏, 而残余应力层的存在, 会给裂纹扩展带来更大阻力, 增大裂纹的能量耗散, 从而增强了材料的损伤容限。

基于式(4)可知, 要设计出具有更加优异损伤容限的材料, 其根源在于: 1) 选择能承受更大裂纹的材料; 2) 增大能量耗散、阻碍裂纹扩展, 所以, 需要选用具备更大的断裂韧性/弯曲强度比值, 且弹性模量/硬度比值也大的材料。

3 结论

通过在预烧氧化铝基体上涂覆莫来石涂层, 由于 2 种材料同为氧化物且烧结温度相近, 故有实现复合体紧密烧结的前提条件, 又利用二者热膨胀系数差, 在无压共烧且降温过程中, 基体比涂层收缩更大而在涂层中产生压应力, 实现了预应力强化。通过对比试验得出结论:

- 1) 预应力强化后的复合体相较于氧化铝基体, 提升了弯曲强度 38.9%;
- 2) 提高了断裂韧性 36.8%;
- 3) 预应力不对基体材料的弹性模量和硬度产生影响;
- 4) 氧化铝陶瓷经预应力强化后, 其损伤容限提

高了 16.3%。这些性能的提升对于服役可靠性和耐久性具有现实意义。

参考文献:

- [1] BAO Yiwang, KUANG Fenghua, SUN Yi, et al. A simple way to make pre-stressed ceramics with high strength[J]. J Materiomics, 2019(5): 657–662.
- [2] SUZUKI Akihiko, BABA Hidenari. Assessment of damage tolerance and reliability for ceramics[J]. Mater Sci Res Int, 2003(9): 160–166.
- [3] SHEN Zhijian, ZHAO Zhe, NYGREN Mats, et al. Formation of tough interlocking microstructures in silicon nitride ceramics by dynamic ripening[J]. Nature, 2002, 417: 266–269.
- [4] KIM J Y, AN H G, KIM Y W. Rcurve behaviour and microstructure of liquid-phase sintered α -SiC[J]. J Mater Sci, 2000, 35: 3693–3697.
- [5] KOOI B J, POPPEN R J, CARVALHO N J M. et al. Ti_3SiC_2 : A damage tolerant ceramic studied with nano-indentations and transmission electron microscopy[J]. Acta Mater, 2003, 51: 2859–2872.
- [6] BAO Y W, HU C F, ZHO Y C U. Damage tolerance of nanolayer grained ceramics and quantitative estimation[J]. Mater Sci Technol, 2006, 22(2): 227–230.
- [7] LI Kunming, BAO Yiwang, WAN Detian, et al. Evaluating absolute hardness of ceramic coatings using relative method[J]. Key Eng Mater, 2010, 916(434/435): 530–533.
- [8] LI Haiyan, HAO Hongjian, TIAN Yuan, et al. Effects of residual stresses on strength and crack resistance in ZrO_2 ceramics with alumina coating(in Chinese)[J]. J Inorg Mater, 2022, 37(4): 467–472.
- [9] BAO Yiwang, SUN Yi, KUANG Fenghua, et al. Development and prospects of high strength pre-stressed ceramics[J]. J Inorg Mater, 2020, 35(4): 399–406.
- [10] TIAN Wenyan, WANG Wenxu, LUO Shoujing. Effect of sintering process on bending strength of synthetic mullite(in Chinese)[J]. Refractory, 2000, 34(6): 325–327.
- [11] 中国建材检验认证集团股份有限公司; 中国建筑材料科学研究总院. JC/T 2172—2013, 精细陶瓷弹性模量、剪切模量和泊松比试验方法—脉冲激励法[S]. 北京: 中国建材工业出版社, 2013.
- [12] BAO Yiwang. 陶瓷界面强度测试与陶瓷涂层性能的相对法评价[C]// 第九届无机材料结构、性能及测试表征技术研讨会 (TEIM2018), 恩施, 2018.
- [13] HAO Hongjian, LI Haiyan, WAN Detian. Flexural strength and thermal shock resistance of mullite/alumina prestressed coating reinforced alumina(in Chinese). [J/OL]. J Inorg Mater. [2022–12–19]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/31.1363.TQ.20220818.1129.006.html>.
- [14] JIANG Ru, SUN Xun, LIU Haitao, et al. Microstructure and mechanical properties improvement of the Nextel™ 610 fiber reinforced alumina composite[J]. J Eur Ceram Soc, 2021, 41(10): 5394–5399.