

预应力增强陶瓷的设计制备方法 with 影响机制研究进展

包亦望^{1,2}, 李月明³, 万德田^{1,2}, 李海燕^{1,2}, 张小娜³, 付 帅^{1,2}, 孙 熠³, 李 恺³

(1. 绿色建材国家重点实验室, 中国建筑材料科学研究总院, 北京 100024; 2. 中国国检测控股集团股份有限公司, 北京 100024; 3. 景德镇陶瓷大学, 江西 景德镇 333000)

摘 要: 表层压应力可以大幅度提高脆性材料的弯曲强度和抗冲击性能, 如预应力混凝土和钢化玻璃。但如何实现陶瓷表面的预设压应力是预应力陶瓷研究的核心和关键。本文介绍最新发展的陶瓷表层压应力形成的 2 种方式, 即表面涂层法和表面挤压法。对于先进陶瓷和传统陶瓷, 均可采用预应力增强来大幅度提高陶瓷构件的强度和耐久性。对于氧化物先进陶瓷, 预应力增强可使弯曲强度提高 40%~50%, 而对于传统陶瓷, 强度可以提高 1 倍左右。涂层法影响表层预应力的主要因素是涂层与基体材料的膨胀系数比值、弹性模量比值以及截面积比值。表层挤压法的主要影响因素是离子交换的温度和时间。另外, 通过混合涂层法试验实现了氧化铝陶瓷基板的强度和导热性同步提升的结构功能一体化, 显示了预应力陶瓷的巨大潜力。

关键词: 预应力陶瓷; 表面涂层法; 表面挤压法; 高强度; 高耐久性

中图分类号: TQ174.6 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2025)02-0437-14

网络出版时间: 2024-11-22



三大传统硅酸盐材料(水泥、玻璃、陶瓷)是现代工业建设中不可或缺的脆性材料, 其共同特性是抗压强抗拉弱, 对缺陷敏感, 极限变形小、裂纹扩展快。自 19 世纪末西方研究者发明了预应力玻璃和预应力混凝土而大幅度提高弯曲强度并广泛应用^[1-3], 陶瓷材料的预应力增强研究就成为陶瓷研究者的一个难以割舍的情结。

进入 20 世纪以来, 国内外不断有人模拟预应力混凝土^[1]和钢化玻璃^[2-3]的方式来制备预应力陶瓷。但是因为陶瓷材料特殊的微观结构和制备工艺, 大多数预应力陶瓷的制备没有成功。例如采用类似风钢化玻璃的快速冷却制备预应力陶瓷, 使得陶瓷在高温熔融状态快速降温, 虽然提高一点强度^[4-5], 但是烧结后的陶瓷再次高温达到熔融态, 耗能费时且昂贵, 还容易引起热震损伤。采用离子交换钢化玻璃的方法, 对于富含玻璃相的陶瓷有一些增强效果^[6-7], 但在先进陶瓷中难以实现。这些研究共同的弱点是缺乏系统的理论研究和数学表达以及定性定量的物理参数调配。

结构陶瓷力学性能优异, 但本征脆性大、表面

缺陷敏感和抗冲击性能差是其致命弱点^[8-10], 限制了先进陶瓷材料在航空航天、机械化工等领域的快速发展^[11-12]。因此, 利用经济而简易的方法来提高陶瓷强度和抗冲击性是国内外陶瓷产业发展的重要追逐目标。陶瓷的破坏大都因为表面主裂纹的扩展^[13], 提高陶瓷强度和服役耐久性的关键是要提高陶瓷抵抗裂纹扩展的能力, 特别是表面微裂纹。

传统的陶瓷增强增韧的方法通常包括颗粒增强、晶粒细化^[14]、陶瓷的致密化和均匀化^[15-18]。此外, 更多的是引入增强相^[19-21]提高材料强度和韧性, 如引入刚玉、碳化硅、莫来石、氧化锆等颗粒/晶须/纤维, 或相变增韧^[22-23]等方式。这些方法强化途径与机理不同, 故效果不尽相同^[24], 同时比较费时费钱, 形状和尺寸受限, 难以量大面广地普及应用。

在 3 种典型的硅酸盐材料中, 非晶态的玻璃是脆性最大的, 即应力集中和裂纹扩展速度最大, 对表面微裂纹非常敏感。19 世纪法国和英国学者成功地在玻璃表面形成一层压应力, 大幅度提高其强度和安全性^[25-26]。显而易见, 预应力增强技术对于脆

收稿日期: 2024-09-20。 修订日期: 2024-10-14。

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(52032011); 中国建筑材料科学研究总院绿色建筑材料国家重点实验室自立项目(ZA119)。

第一作者: 包亦望(1957—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2024-09-20. Revised date: 2024-10-14.

First author: BAO Yiwang (1957—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: ywbao@ctc.ac.cn

性材料的可靠性提升具有重大的可行性和十分诱人的应用前景。钢化玻璃的成功证明了一种设想：只要陶瓷表层能够形成压应力，其强韧性一定可以大幅度提高^[27]。应用的关键是如何实现在陶瓷表层预置残余压应力。

本文总结归纳氧化物结构陶瓷和传统的建筑陶瓷与日用陶瓷的预应力增强方法和各种影响因素。归纳提出 2 种可制备陶瓷表层预应力的方式。陶瓷的弯曲强度与表面缺陷相关，而表面压应力可制约裂纹扩展而提高强度；反之降低强度。由于没有外部载荷影响，表层压应力与基体的拉应力需达到自平衡，即横截面的应力积分为零。本研究的目的是要提供一种简单而经济的预应力陶瓷构件增强增韧的设计方法和思路，给出研究中的各种影响因素和经验，为新型陶瓷的研发和节能降耗提供理论基础。

1 预应力陶瓷增强原理和 2 种方式

由于陶瓷不像玻璃那样在高温下成为流变体，采用表面快速冷却的风钢化技术难以形成表面压应力，反而导致陶瓷的热震促使表面微裂纹的产生而降低强度。为了使得陶瓷构件表层产生压应力，2 种基本方式可以考虑：即非均匀收缩法和表层膨胀(钉扎效应)法。这 2 种方式都可以在陶瓷构件表层产生压应力而提高强度和裂纹扩展阻力，但最好使用对称型的表面应力，否则容易产生翘曲变形或不平整。下面分别简单介绍这 2 种预应力的方式。

1.1 非均匀收缩法形成表面预应力

这种方法的基本思路就是在陶瓷坯体的表面镀上一层膨胀系数更低、弹性模量相当或更高的陶瓷浆体，浆体和坯体之间的结合应具有可行性和完整性，即烧结之后能保障表层与基体材料之间结合紧密、无滑移、无空隙，并具有相似的烧结条件和温度。带有这种涂层的坯体在烧结后共同降温到常温环境，基体膨胀系数大，所以收缩率大于表层材料因而使得表层材料内部产生压应力。若简单地把表层陶瓷称为涂层，则希望这种陶瓷涂层内部的残余压应力足够大的同时又不引起剥落。在无载荷条件下任何一个横截面上的残余应力都处于自平衡状态，因此整个截面的应力积分值为零。也就是说在任意截面上，涂层内的残余压应力总和等于基体内的残余拉应力总和。所以表层压应力的大小依赖于涂层截面面积的大小。在应力平衡的条件下，如果基体材料的截面面积固定，则涂层截面面积越小，涂层内应力越大，才能平衡基体内的拉应力。可由式(1)

进行模拟得到应力随着厚度比的变化以及关系曲线。

这种制备预应力陶瓷的方法称为涂层法，涂层内的残余压应力是增强的关键因素。它可以通过涂层与基体 2 种材料的膨胀系数和弹性模量等参数唯一确定^[28]，如式(1)所示。

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

式中， σ_c 为涂层中的残余应力(GPa)； S_s 为基体的横截面积(mm²)； S_c 为涂层的横截面积(mm²)； E_s 为基体的弹性模量(GPa)； E_c 为涂层的弹性模量(GPa)； α_c 为涂层的热膨胀系数(K⁻¹)； α_s 为基体的热膨胀系数(K⁻¹)； ΔT 为制备涂层试样时的等效温度(K)。若设 $\sigma_{th} = E_s \cdot \alpha_s \cdot \Delta T$ 代表基体的理论热应力； $R_s = S_c/S_s$ 代表涂层与基体的横截面积比值； $R_E = E_c/E_s$ 代表涂层与基体的弹性模量比； $R_\alpha = \alpha_c/\alpha_s$ 代表涂层与基体的膨胀系数比。则式(1)可简化为：

$$\sigma_c = R_s^{-1} \cdot \left\{ 1 - \left[R_s^{-1} \cdot R_E^{-1} + R_\alpha \right] / \left[1 + R_s^{-1} \cdot R_E^{-1} \right] \right\} \cdot \sigma_{th} \quad (2)$$

式(2)表明涂层残余应力与多项材料性能参数有关，包括弹性模量、热膨胀系数、横截面积比以及脆延转化温度。当这些材料参数已知，就很容易设计出所需要的陶瓷表面应力。令影响系数 k 为：

$$k = R_s^{-1} \cdot \left\{ 1 - \left[R_s^{-1} \cdot R_E^{-1} + R_\alpha \right] / \left[1 + R_s^{-1} \cdot R_E^{-1} \right] \right\} \quad (3)$$

前面式(2)可简化为：

$$\sigma_c = k \cdot \sigma_{th} \quad (4)$$

显然，对于给定的基体材料，参数 k 的值越大，涂层中的应力就越大。预应力增强设计的涂层厚度不能太厚，否则无法保障足够的表层压应力。通常试验样品的涂层厚度为 50~100 μm，当然这与基体的厚度有关。式(1)成为了预应力陶瓷设计的关键理论基础，将该公式中带入不同的材料参数进行模拟计算，可确定最优材料选项。

相比于其他增强方法这种预应力增强的方法具有经济和节能的特色，不受形状和尺寸的限制，也不用添加贵重材料和特殊工艺条件。但是烧结后的加工和研磨会导致预应力的退化，所以需要精密加工的器件不太适用于此方法。为此，采用电弧离子镀或离子交换在器件表面处理，对于有些陶瓷器件表面形成挤压效应，也能提高弯曲强度。这种离子镀方式需要选择膜材料的靶材尽可能具有低于基体

材料的膨胀系数, 因为镀膜有一定的温度, 降温时可以产生综合的表面压应力。这种方式对于加工完毕的精密部件的增强有价值, 方法只针对烧结好的陶瓷器件, 避免了烧结过程中的收缩变形。

1.2 表面膨胀挤压形成面向压应力

第 2 种使得陶瓷表面形成压应力的方式是设法在表面产生钉扎效应或者表层膨胀效应。首先可参考钢化玻璃的化学离子交换方式, 采用硝酸钾高温处理陶瓷样品, 使得大体积的钾离子置换出陶瓷表面小体积的钠离子, 形成表层平面挤压。但这种情况只对含有钠离子成分和玻璃相较多的建筑卫生陶瓷和日用陶瓷有效, 对高纯度的先进陶瓷似乎难以见效。对于孔隙率偏高的陶瓷, 由于高温下硝酸钾是液态, 可以渗透进入陶瓷表层空隙, 而降温后这些液态的硝酸钾又变成固态保存在这些表层孔隙中, 使得陶瓷表面致密化, 不仅提高强度, 还能提高刚度(弹性模量)和密度^[29]。这种表层挤压方法可推广到无钢筋混凝土的预应力制备, 在混凝土构件表面干燥之前涂上一层膨胀水泥与高强水泥的混合浆体, 干燥后由于膨胀水泥的存在形成的表层挤压应力可使得整体强度提高一个台阶^[30-32]。实际上在表层水泥浆料还没有干的时候用光滑的抹板不断抹压表面, 使得表面致密化, 也可产生一定的表面压应力。

2 预应力先进陶瓷的进展

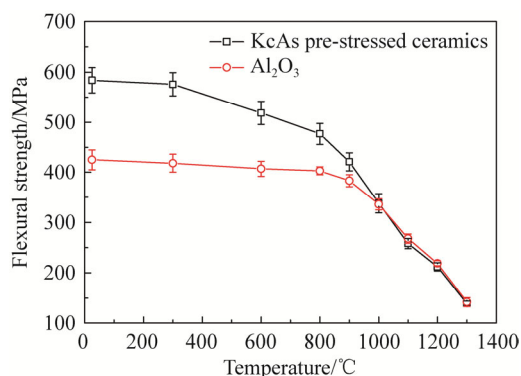
通过预应力增强的先进陶瓷材料目前主要集中在氧化物陶瓷领域, 包括以氧化铝和氧化锆陶瓷材料为基体。采用不同的表层材料进行强化, 获得了良好的效果。陶瓷涂层材料的优化和选取基本也集中在氧化物陶瓷, 这是为了保障界面结合的相容性和烧结条件的一致性。对于少数非氧化物陶瓷的涂层, 烧结条件可能更加复杂, 需要真空或者惰性气氛。

2.1 氧化铝陶瓷的预应力增强

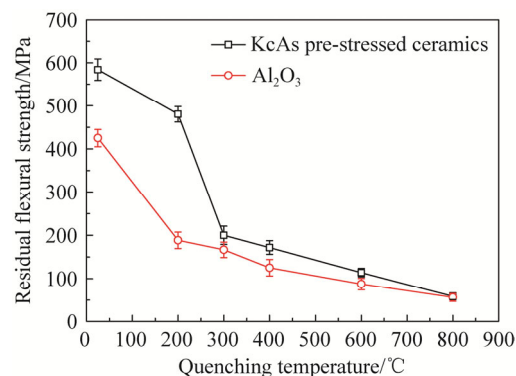
氧化铝是最为常见和广泛应用的先进陶瓷, 其理论强度约为 38 GPa^[33], 但通常测到的强度只有 0.3~0.5 GPa。采用预应力增强的方法, 制备表层为压应力的预应力氧化铝陶瓷, 同步提升 Al_2O_3 陶瓷的强度和损伤容限, 具有重要的现实意义。

预应力 Al_2O_3 陶瓷常采用的制备方法为涂层法, 即选择膨胀系数小于 Al_2O_3 陶瓷的材料为涂层, 通过同温共烧, 涂层和基体形成良好的界面结合。由于涂层材料的膨胀系数小于基体材料, 因此烧结

后涂层中存在压应力, 而基体中存在拉应力。目前, 烧成的预应力 Al_2O_3 陶瓷的涂层主要为莫来石, Li 等^[34]以蓝晶石为涂层原料, 郝鸿渐等^[35]以氧化铝和石英粉为涂层原料, 吴昊龙等^[36]以莫来石与氧化铝的混合粉体为涂层原料, 通过涂层厚度、组成及结构的优化, 制备的以莫来石为涂层的预应力 Al_2O_3 陶瓷的强度比纯 Al_2O_3 陶瓷提高了约 40%, 断裂韧性也有显著提升。此外, Li 等^[34]和郝鸿渐等^[35]对莫来石-氧化铝预应力陶瓷强度的温度依赖性进行了研究, 如图 1 所示。结果发现: 室温下, 预应力 Al_2O_3 陶瓷表层的压应力达到最大; 但随着温度升高, 预应力逐渐降小; 当温度超过 1000 °C 时, 预应力完全消失, 强度提升基本为 0。这说明这个温度代表了零应力温度, 也可称为脆-延转换温度。在采用式(1)计算残余应力时的温差, 可用这个温度差。大量数据表明, 这个温度差大约等于烧结温度的 2/3。



(a) Flexural strength at different temperatures



(b) Residual flexural strength measured after quenching

图 1 Al_2O_3 陶瓷及 KcAs 预应力陶瓷的弯曲强度和热震残余强度与温度的关系^[34]

Fig. 1 Relationships of flexural strength, residual flexural strength and temperature^[34]

2.2 氧化锆陶瓷的预应力增强

氧化锆陶瓷作为结构陶瓷及功能陶瓷的典型材

料, 其本征脆性限制了 ZrO_2 陶瓷在一定领域的应用。为提高其强度和损伤容限, Bao 等^[28]采用涂层法制备了氧化铝为涂层, 氧化锆为基体的预应力氧化锆陶瓷。结果如图 2 所示, 预应力氧化锆陶瓷的

弯曲强度达到 (1330 ± 52) MPa, 相比原始氧化锆的强度提高了 45%。且预应力增强的氧化锆陶瓷具有较好的损伤容限, 其经过 325 °C 热震后的残余弯曲强度约为 1200 MPa (见图 3)。Li 等^[37]研究发现, 厚度

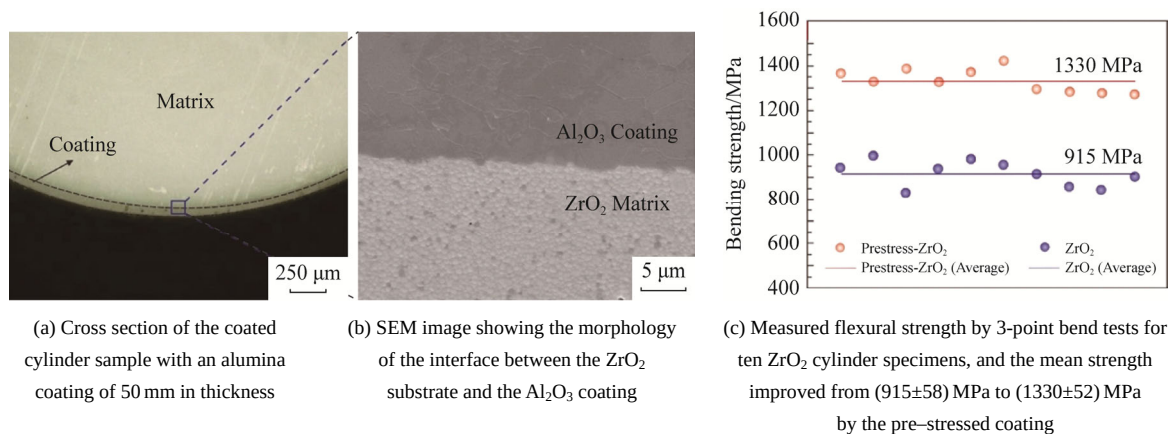


图 2 涂层样品的 SEM 照片及弯曲强度测试结果^[28]

Fig. 2 SEM images and the measured flexural strength of coated samples^[28]

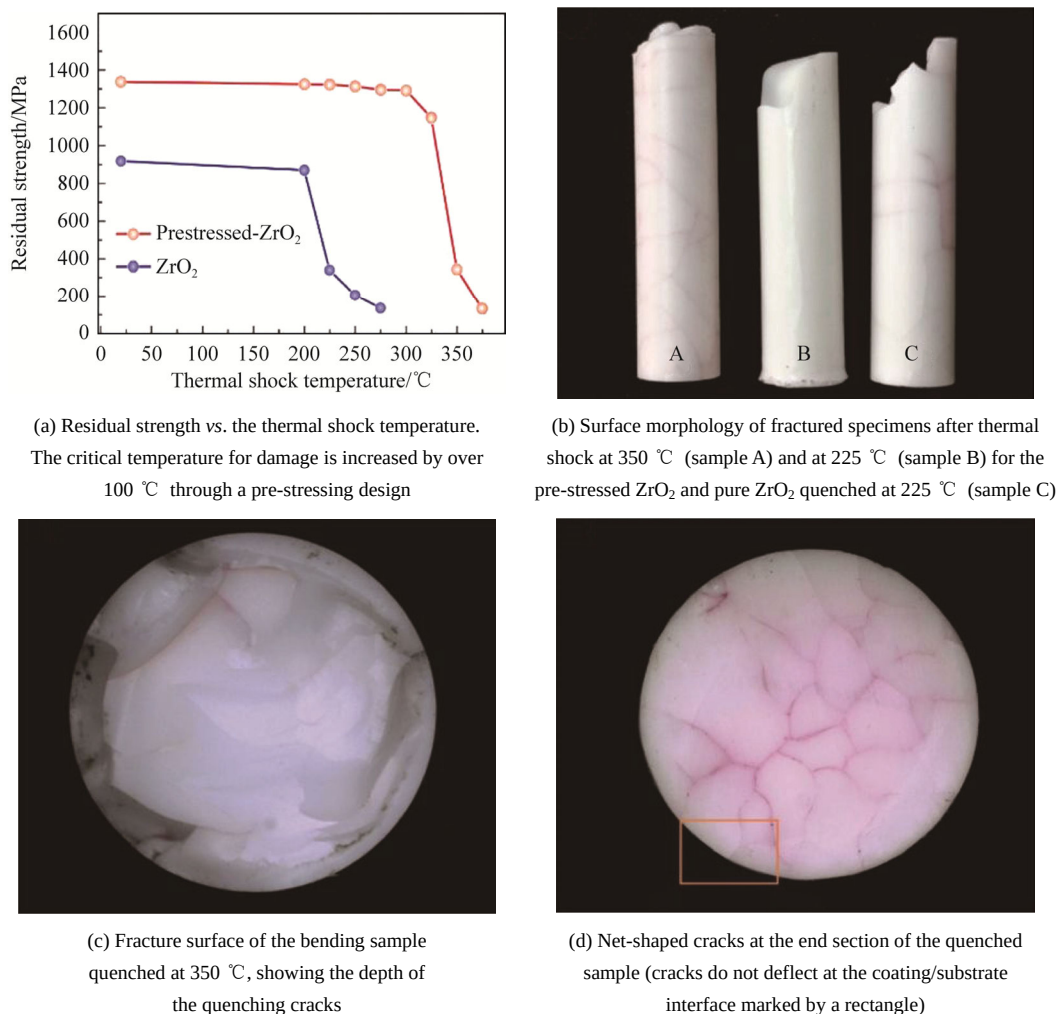


图 3 样品在热震后的残余强度和表面形貌^[28]

Fig. 3 Experimental results of the residual strength and the surface morphology after thermal shock for specimens^[28]

为 $40\text{ }\mu\text{m}$ 的 Al_2O_3 涂层镀在 ZrO_2 基体样品上, 其弯曲强度从 820 MPa 提高到 1207 MPa , 也是涂层材料 Al_2O_3 强度的 3 倍。同时 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ 预应力陶瓷也具有很好的抗热震性能。Jia 等^[38]制备了以莫来石和氧化锆的混合粉体为涂层的预应力 ZrO_2 陶瓷。力学性能结果显示, 相比于相同工艺下制备的纯 ZrO_2 陶瓷, 所制备的预应力 ZrO_2 陶瓷的强度和断裂韧性分别提高了 39.15% 和 26.8%。

2.3 结构功能一体化设计

如果通过表面涂层的加入使得陶瓷材料在机械强度和电、光、热等性能方面同时都有提升, 则称为结构功能一体化提升。陶瓷结构功能一体化设计越来越受到各个行业的重视, 尤其是在要求强度高又要求导热性能好的陶瓷基板领域^[39-41]。目前, 常见的陶瓷基板类型包括氧化铝、氮化硅和氮化铝基板。这些基板凭借其出色的介电特性和良好的导热性能, 在电子元件中的应用得到了广泛认可^[42-43]。然而, 不同类型的陶瓷基板在实际使用中均面临各自的挑战。例如, 氧化铝基板因具备较高的性价比而受到欢迎, 但其较差的热传导能力限制了在大功率器件应用中的有效利用。相比之下, 氮化硅基板虽然具有优良的导热性和强度, 但价格较贵且加工过程中易发生裂纹, 从而给质量控制带来困难。而氮化铝基板虽然导热性能优异, 但是强度和耐久性

不足, 且其高昂的成本也限制其普及应用。因此, 同时提升陶瓷基板的导热性能和力学性能、探索合理的成本控制方法将显得尤为重要, 这将显著推动陶瓷基板技术在电子封装行业的发展, 进一步扩大其应用范围。

付帅等^[44]针对氧化铝陶瓷基板热传导能力差的问题, 通过涂层优选和预应力增强技术对氧化铝陶瓷进行结构功能一体化设计, 制备出了一种由 25%AlN 和 75% Al_2O_3 (质量分数) 组成的涂层增强的高强度氧化铝陶瓷 (命名为 ACRA-CoA)。由于氮化铝和氧化铝的热膨胀系数差异^[45]使得镀膜氧化铝陶瓷表层形成显著的残余压应力, 该压应力阻碍裂纹扩展, 从而使得 ACRA-CoA 的抗弯强度达到了 $(586.4 \pm 70.5)\text{ MPa}$, 与传统氧化铝相比提高了 65.7%。此外, ACRA-CoA 的热传导性能也达到大幅改善, 如图 4 所示, 室温下, ACRA-CoA 的热导率为 $28.93\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 热扩散系数为 $0.089\text{ mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$, 相比于氧化铝的热导率 ($19.79\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) 和热扩散系数 ($0.062\text{ mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$), 其提升率分别达到了 46.2% 和 43.5%, 展现出了非常优异的导热性。这种增强可归因于 ACRA-CoA 涂层中 25% 的氮化铝对其热导率的贡献, 氮化铝在 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 时的热导率高达 $320\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 大大超过了氧化铝。这是结构功能一体化的预应力设计的一个案例。

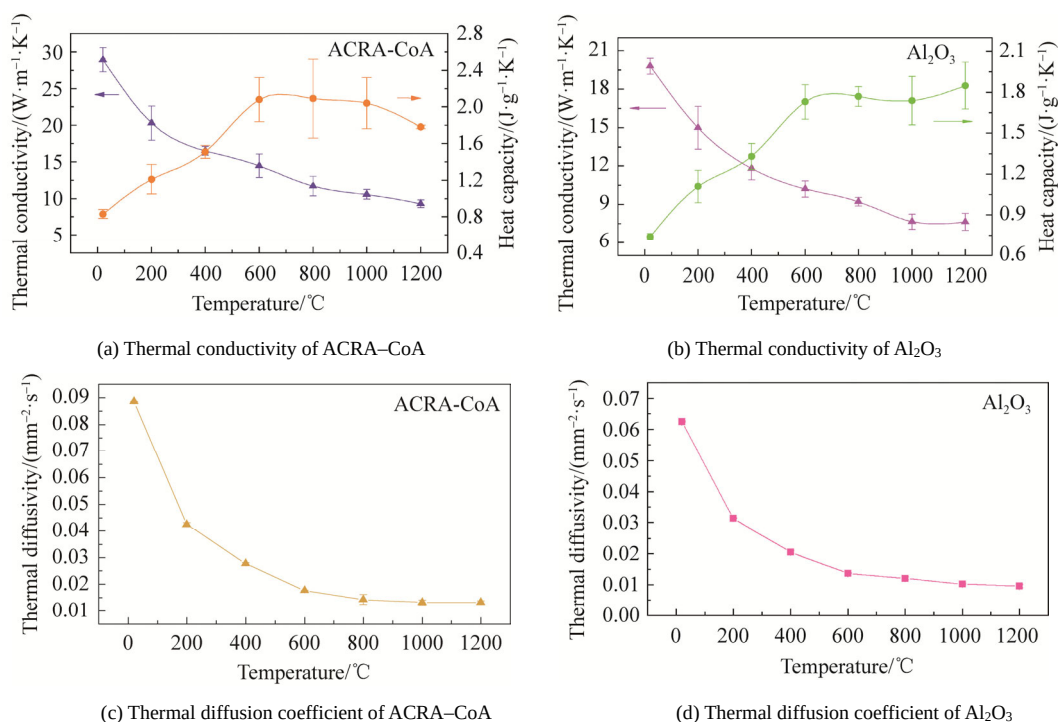


图 4 25~1200 °C 温度范围内材料的热传导性能^[44]

Fig. 4 Thermal conduction property of materials in the temperature range 25–1200 °C^[44]

3 传统陶瓷的预应力增强

预应力传统陶瓷的研究主要针对建筑陶瓷和日用陶瓷,采用非均匀收缩法和表层膨胀(钉扎效应)法强化传统陶瓷,均具有良好的增强效果。非均匀收缩法需要制备与基体材料结合良好但是成分不完全相同的表面涂层,并且热膨胀系数要小于坯体,形成表面压应力。表面膨胀挤压主要是通过陶瓷基体与熔盐中的碱离子浓度差引起的互扩散,熔盐中半径较大的 K^+ 或 Cs^+ 进入材料内部后占据 Na^+ 位置产生了“挤塞效应”,形成了压缩应力层,离子表面应力大小与表面离子浓度、离子扩散深度有关。

3.1 建筑陶瓷的增强

传统建筑陶瓷材料具有耐磨、防水及耐污染的特性,在铺设地面、装饰建筑物墙面等应用广泛,对其进行增强研究是促进建筑陶瓷行业薄型化发展的关键。近几年,陶瓷岩板成为新型建筑陶瓷研究的热点材料,常应用于厨卫空间墙面装饰、家具面板等,其厚度更薄、尺寸更大,对强度有更高的要求。通过表面膨胀挤压的方式形成表面压应力强化的建筑陶瓷强度可提升 30%~50%,通过非均匀收缩法形成的预应力建筑陶瓷强度可提高 60%~102%。

谈翔^[46]和 Xu 等^[47–48]针对建筑瓷质砖和陶瓷岩板,以 KNO_3 为熔盐,利用低温型离子交换法强化对陶瓷材料的表层进行 K^+-Na^+ 、 Cs^+-K^+/Na^+ 交换,研究交换温度、时间及 KOH 添加剂的含量对强度变化的影响。通过对样品截面垂直方向进行 EDS 线扫描得到 K^+ 浓度、 Na^+ 浓度变化曲线及其 Boltzmann 拟合曲线定义了离子交换的深度。Raman 光谱研究发现, OH^- 添加可以破坏样品表面的硅氧网络结构, 466 cm^{-1} 处 $Si-O-Si$ 对称伸缩振动吸收峰强度逐渐减弱,扩大 K^+-Na^+ 扩散通道,从而促进 K^+-Na^+ 交换过程。

岩板成分中的 Na^+ 含量比瓷质砖更高, K^+ 含量相对较低,增大了熔盐中侵入离子与岩板表面宿主碱离子浓度差,更利于离子交换。在工业纯 KNO_3 熔盐中岩板在 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 交换 5 h 时,强度值从 52.33 MPa 提升至 86.35 MPa ,提升幅度为 65.35%,瓷质砖在 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 交换 5 h 时,其强度达到 79.44 MPa ,提升了 38%。如图 5 所示,瓷质砖和岩板强度达到最大时,表面 K^+ 浓度相较于初始浓度(2.40%、2.27%,摩尔分数)分别高 3.54% 和 3.59%,扩散深度分别为 $34.87\text{ }\mu\text{m}$ 和 $50.90\text{ }\mu\text{m}$,其 K^+ 扩散量(面积)分别为

176.27 和 194.51。

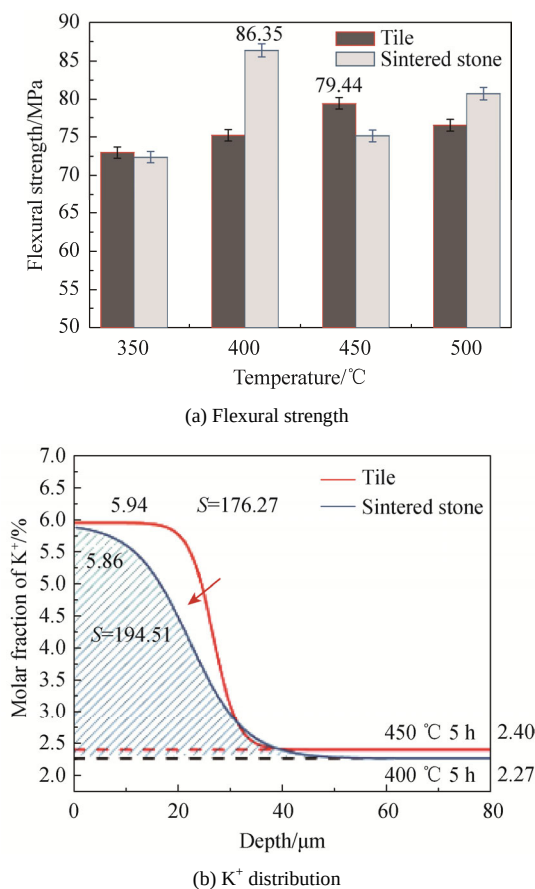


图 5 瓷质砖及陶瓷岩板经不同温度离子交换后弯曲强度及其 K^+ 分布^[47]

Fig. 5 Flexural strength and K^+ distribution of ceramic tiles and sintered stone after ion exchange at different temperatures^[47]

Sun 等^[49]采用景德镇某建筑瓷砖厂生产的玻化砖造粒原料制备坯体,石英、氧化铝、白云石和 α -锂辉石粉为涂层原料,在 $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 快烧的条件下制备了“涂层”增强预应力瓷砖,当锂辉石含量为 6% (质量分数) 时,涂层的热膨胀系数最低为 $5.69\times 10^{-6}\text{ }^\circ\text{C}^{-1}$,此时样品的弯曲强度达到 $(82\pm 5)\text{ MPa}$,比建筑陶瓷基体的弯曲强度 $(44\pm 3)\text{ MPa}$ 提升了约 86%。进一步对涂层厚度进行优化,当涂层厚度为 $67\text{ }\mu\text{m}$ 时,样品的弯曲强度最高为 $(89\pm 3)\text{ MPa}$,比基体的弯曲强度 $(44\pm 3)\text{ MPa}$ 提升了约 102%。

3.2 日用陶瓷的预应力增强

高档日用陶瓷需要保证其在诸如酒店机械化的洗涤、高温消毒及微波炉、冰柜等极端使用环境下表现出良好的可循环使用和耐久性。通过预应力增强的方式能够简单并有效提升日用陶瓷强度。

由于日用陶瓷样品含有较多的玻璃相,可以简

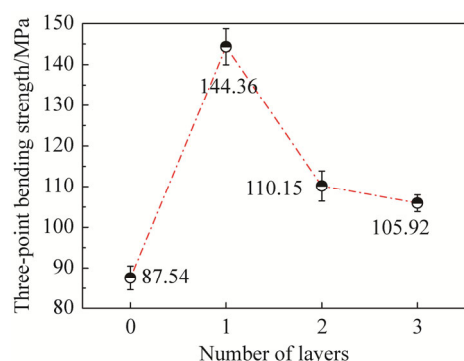
单地考虑离子交换增强。潘国祥等^[50]研究了日用陶瓷的弯曲强度与离子交换的温度和时间关系,发现在一定的温度和时间两者之间呈现线性关系。一方面,在一定范围内离子交换温度的提升加速了化学扩散,但温度过高,由于玻璃软化,反而会引起应力松弛而降低了压应力的作用。另一方面,由于应力松弛过程是随时间变化的,在某一温度下停留的时间越短,材料内部的应力松弛就越慢,因此为了使材料的弯曲强度达到最大的效果,就必须找到离子交换过程中的化学扩散和应力松弛之间的平衡点。对长石质日用陶瓷瓷胎,发现最佳的离子交换反应温度为 550 °C,保温时间为 5 h,其最高弯曲强度可达(122.5±2.9) MPa,较未离子交换样品的弯曲强度(67.4±2.1) MPa 提升幅度可达 81.7%。

离子交换法制备预应力日用陶瓷的生产周期长、原料成本高,通过非均匀收缩法在日用陶瓷表面制备涂层从而形成压应力可以实现与陶瓷坯体共温烧结,从时间和原料上节约生产成本。

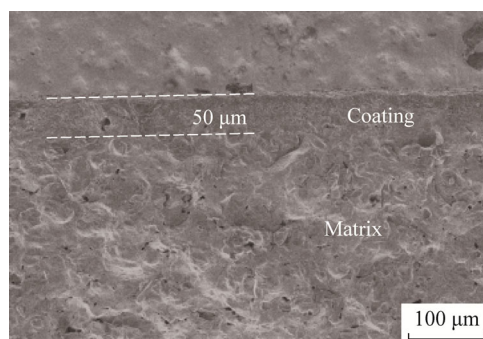
潘国翔等^[50]以传统日用陶瓷瓷胎为基体,按照形成堇青石的理论组成,添加适当的助熔剂、低膨胀原料制备出主晶相为 α -堇青石、顽火辉石和 α -石英的陶瓷涂层,研究了烧结温度、热膨胀系数比、

横截面积比、涂层粒度分布对日用陶瓷强度的影响。通过这种涂层强化的方式获得陶瓷样品弯曲强度达(124.8±3.2) MPa,相对无涂层样品(67.4±2.1) MPa 提高 85%;同时发现样品表层的显微硬度也有提升,最大可达 692.4 kg·mm⁻²,较内部(595.8 kg·mm⁻²)提升 16.2%;经过涂层强化后的陶瓷具有较好的抗热震性,经过 20~220 °C 水中热震 5 次不开裂。进一步研究发现,涂层原料中的工业 Al₂O₃ 被 40% 纳米 Al₂O₃(质量分数)替代后,且涂层原料的平均粒径为 2.228 μ m 时,瓷胎的弯曲强度由无涂层样品的(67.4±2.1) MPa 提升至(128.6±2.4) MPa,提升了 91%。

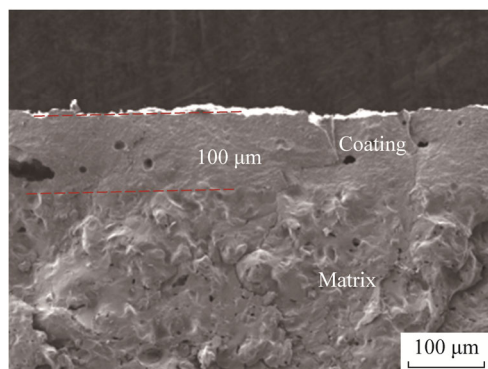
Zhang 等^[51]根据 CaO-Al₂O₃-SiO₂ 相图,以石英、方解石、氧化铝为涂层原料,研究了涂层配方对物相组成和热膨胀系数的影响,比较了不同配方、不同层数和厚度的涂层的增强效果。几种涂层配方在 1280 °C 均生成了钙长石晶相,强度可以达到(144±6) MPa,比无涂层时提高了 64.5%,图 6 为不同厚度涂层强化的预应力陶瓷强度和截面形貌图。在该涂层表面施以热膨胀系数差别不大的高温透明釉,预应力陶瓷强度进一步提升至 150 MPa,施釉后陶瓷表面光泽度增加、釉面平整且无气孔等明显



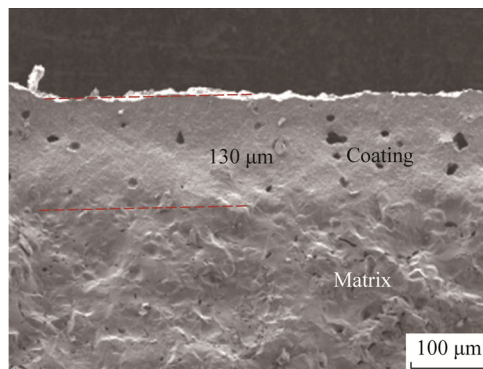
(a) Bending strength



(b) Pre-stressed porcelains with different thicknesses coating



(c) Pre-stressed porcelains with different thicknesses coating

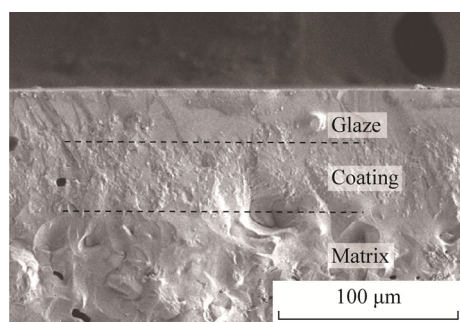


(d) Pre-stressed porcelains with different thicknesses coating

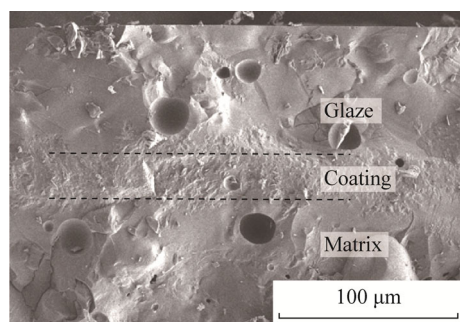
图 6 不同厚度涂层增强的预应力陶瓷强度和截面形貌图^[51]

Fig. 6 Bending strength and the SEM images of pre-stressed porcelains with different thicknesses coating^[51]

缺陷。图 7 为涂层表面施不同厚度透明釉样品截面形貌图和预应力陶瓷样品照片。从图 7 可以清楚地看到釉层、涂层和基体的 3 层结构，涂层的厚度约为 $30\ \mu\text{m}$ ，薄釉层的厚度约为 $50\ \mu\text{m}$ ，厚釉层的厚度约为 $100\ \mu\text{m}$ ，釉层厚度增加后，釉中大气孔的数量增加，预应力陶瓷的强度约 $140\ \text{MPa}$ 。薄釉层可以使制品表面更加光滑，减少表面的缺陷，可以进一步提高样品的整体强度。釉层厚度增加后，会影响涂层在烧结过程中气体的释放，气孔的增加导致了材料强度下降。



(a) Cross-section topography



(b) Cross-section topography



(c) Prestressed ceramic samples

图 7 涂层表面施不同厚度透明釉样品截面形貌图和预应力陶瓷样品图^[51]

Fig. 7 Cross-section topography of ceramic samples with different thickness of transparent glaze on the coating surface and prestressed ceramic samples^[51]

4 预应力分配形式对强韧性的影响

预应力陶瓷涂层中的残余应力不是一个材料常

数，而是一个取决于基体和涂层材料的组成、厚度、弹性模量、膨胀系数以及温度的变化参数^[52–53]，因此在进行预应力陶瓷的设计时，需要综合考虑这些影响因素。

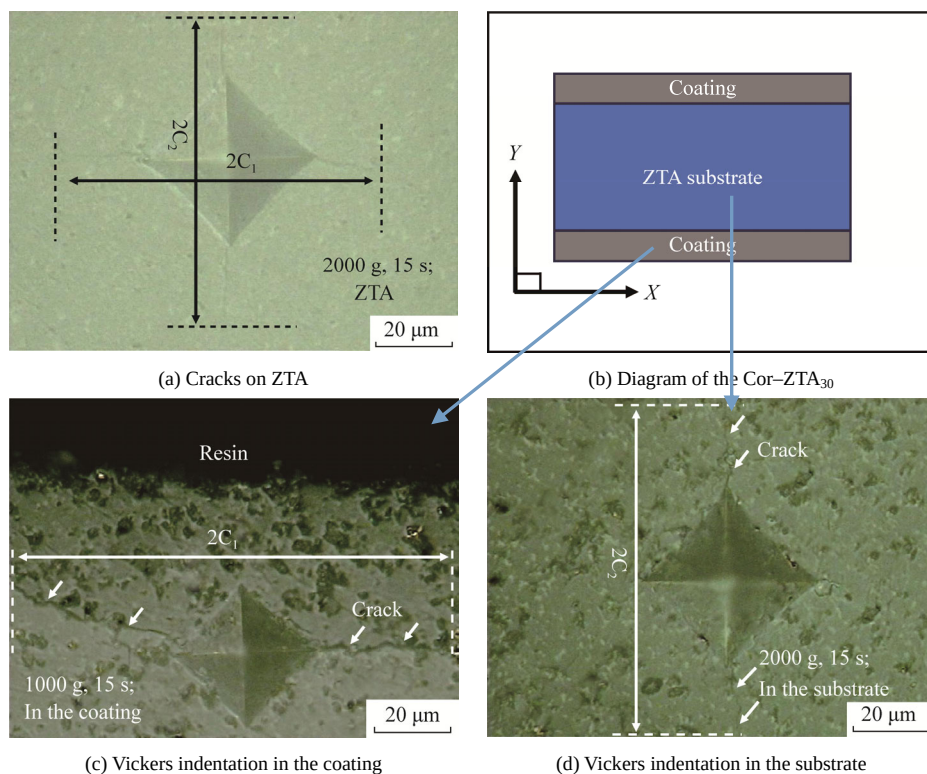
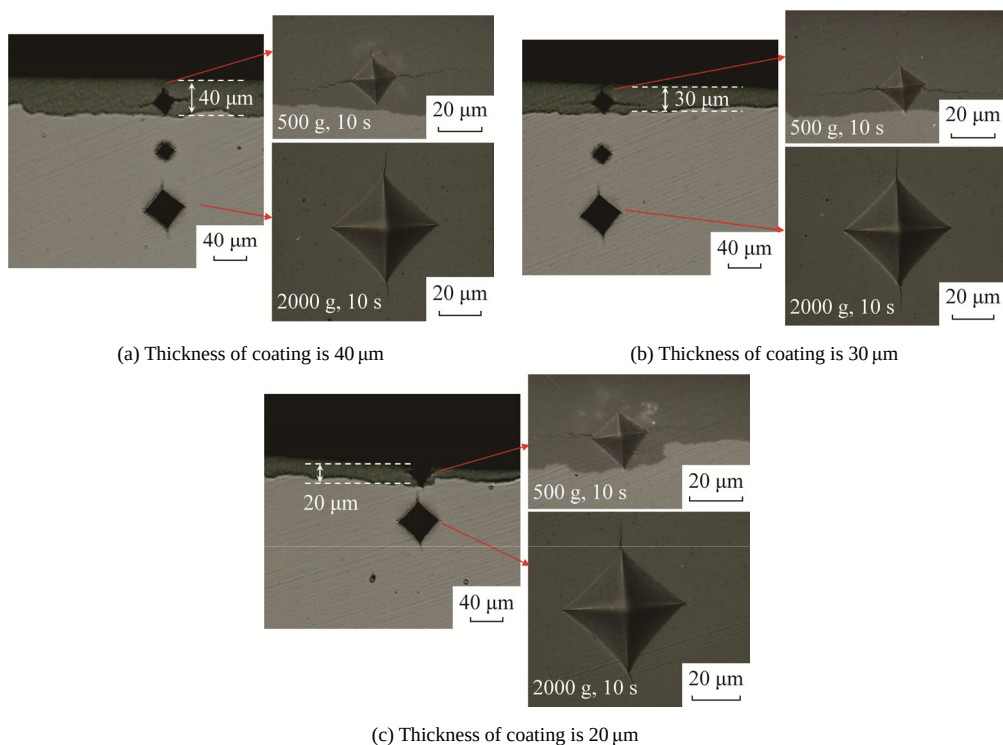
4.1 应力对裂纹扩展行为的影响

压痕法是表征预应力陶瓷受力状态的一种简单的方法。该方法通过维氏压痕对角裂纹的长度和扩展方向的测量与比较，获得材料局部的残余应力状态(拉应力或压应力)和断裂韧性，再根据断裂韧性与残余应力的线性相关式算得残余应力的大小^[54]。如：Li 等^[55]和 Wu 等^[56]采用维氏压痕法，分别研究了堇青石-ZTA 应力陶瓷(简称：Cor-ZTA₃₀)和蓝晶石-ZTA 应力陶瓷的涂层和基体的受力状态。微观形貌如图 8 所示，裂纹在涂层中是沿着平行于界面的方向扩展，在基体中裂纹则沿着垂直于界面的方向扩展。这说明预应力陶瓷的涂层中存在压应力，压应力能够抑制裂纹扩展，故垂直于界面方面无裂纹；基体则受拉应力，拉应力能够促进裂纹扩展。此外，Li 等^[37]利用压痕法研究了氧化铝为涂层，氧化锆为基体的预应力陶瓷(简称：AcZs)中涂层厚度对预应力大小的影响，结果如图 9 所示，当基体厚度一定时，随着涂层厚度的减小，涂层中的残余压应力逐渐增大，裂纹在垂直于界面方向的扩展受到抑制，且在平行于界面方向长度也逐渐减小。由此可见，压痕法是根据压痕中裂纹的扩展方向和裂纹长短，快速、直观地反映材料受力状况的一种简单的测试方法。

4.2 非均匀应力对变形影响和形状设计

对于单面涂层的样品，由于基体与涂层材料烧结收缩的差异，势必导致单面涂层样品在烧结过程中发生形变^[57–58]。所以通常要求预应力陶瓷构件需进行对称或轴对称设计才不发生弯曲或翘曲变形。但是对于一些弯曲形状的陶瓷器件，利用非对称应力的这一特点，可通过组分的调控及涂覆区域设计，实现陶瓷器件的变形控制，从而无需加工制备出特殊形状的预应力陶瓷。

根据涂层残余应力计算的 Stoney 公式可知，涂层中残余应力的大小取决于样品的曲率半径。当基体材料已知时，可采用单面涂层法快速筛选出残余应力的大小符合目标值的涂层材料。如：包等^[59]在氧化铝样条一面涂覆厚度一定的待选涂层材料，高温烧结后，根据样条翘曲的方向及曲率半径的大小，达到高通量、快速筛选出预应力涂层材料的目的，同时实现了预应力陶瓷涂层中残余应力的定性分

图 8 样品的维氏压痕照片^[55]Fig. 8 Photographs of Vickers indentation for samples^[55]图 9 不同涂层厚度的 A_CZ_S 预应力陶瓷的压痕照片^[37]Fig. 9 Photographs of the indentation morphology of A_CZ_S with different thickness of coating^[37]

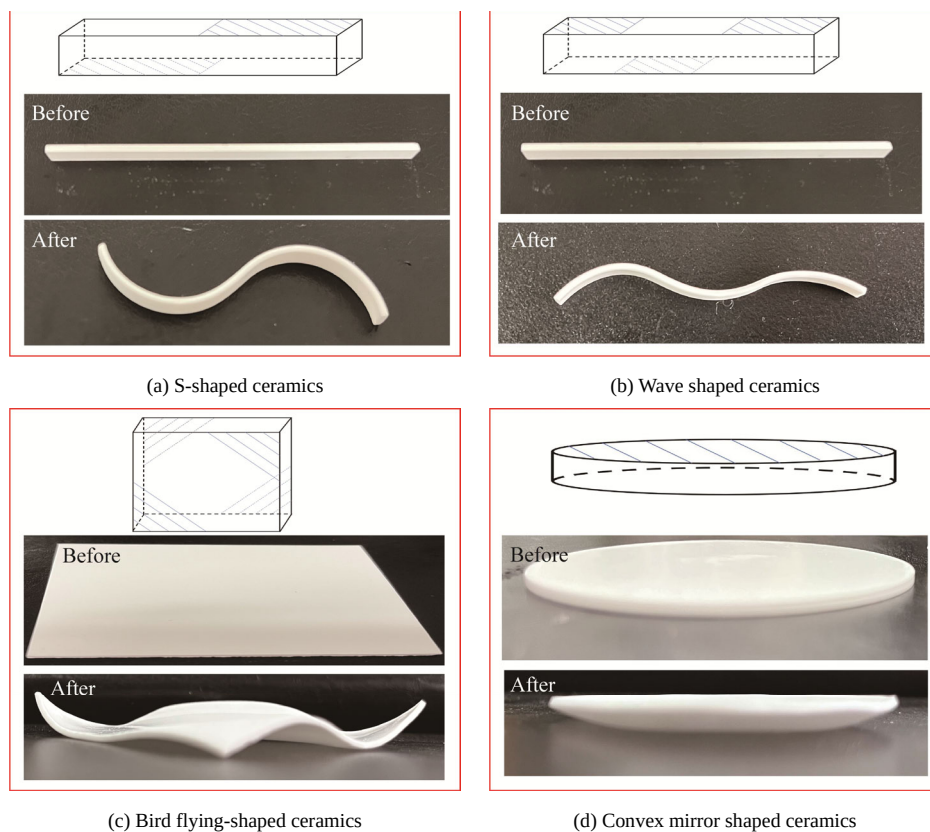
析。Li 等^[60]通过单面涂层法, 在 Al_2O_3 坯体表层涂覆一定厚度的 SiO_2 与 Al_2O_3 混合粉体为涂层, 通过调节涂层中 SiO_2 的含量及涂覆区域的设计, 制得不

同形状的 Al_2O_3 为基体陶瓷(见图 10)。同时基于“图像相对法”, 研究了单面涂层样品随温度的变形过程, 结果表明单面涂层的 Al_2O_3 样品在 1300 $^{\circ}\text{C}$ 后产

生翘曲变形(见图 11), 且翘曲的半径与涂层和基体的收缩率、截面积比值及中心轴的位置有关。

所以, 若要预应力陶瓷构件在烧结之后不变形, 应采用对称或轴对称的预应力设计。需要强调的是, 对于长条样品单面镀涂层烧结后形成的弯曲, 其弯曲变形贡献来源于 2 个因素, 一个是

材料的烧结收缩引起, 另一个是残余应力引起。因此如果要通过曲率半径分析涂层的残余应力, 最好是将对称涂层的样品研磨掉其他面涂层只剩单面涂层, 或者是三明治样品从中间切开变成 2 个单面涂层样品, 切开后样品弯曲变形才是残余应力引起的变形。



▨ The coated regions

图 10 利用单面涂层法的残余应力和烧结收缩差异制备的不同形状的陶瓷^[60]

Fig. 10 Ceramics with special shapes fabricated through the difference in by single-face coating method^[60]

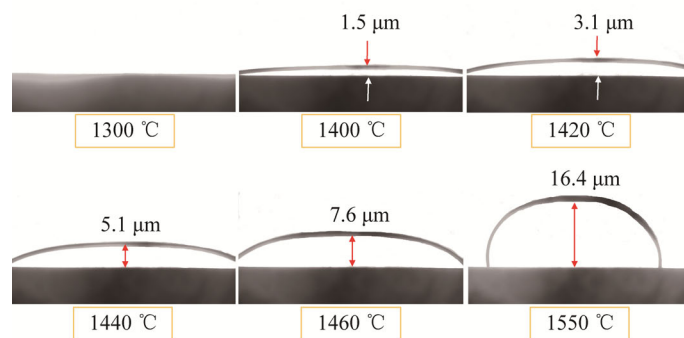


图 11 单面涂层氧化铝样条在 1300 °C 到 1550 °C 加热过程中的原位弯曲变化图^[60]

Fig. 11 In-situ recorded images of bending deformation of a single-sided coated alumina strip sample during heating process from 1300 °C to 1550 °C^[60]

4.3 高温预应力设计

在预应力陶瓷制备过程中, 当基体与涂层材料

具有良好的界面结合时, 由于两者膨胀系数的差异, 使得材料在降温过程中形成了残余应力。残余应力

存在压应力和拉应力 2 种形式, 当涂层材料的热膨胀系数小于基体材料时, 涂层中会产生残余压应力, 合适的残余压应力有助于提高材料的强度和损伤容限; 当涂层材料的热膨胀系数大于基体材料时, 涂层中会产生残余拉应力, 拉应力会引发界面缺陷的产生以及内部裂纹的扩展, 从而导致涂层力学性能降低, 乃至涂层失效^[61]。虽然后的设计思路无法提高材料在室温下的力学性能, 但能否提高材料在高温下的性能呢? 李等^[62]选用 ZrO_2 和 Al_2O_3 陶瓷为原料, 先后以其中一种材料为基体, 另一种材料为涂层, 分别制备了 $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (简称 ZcAs) 预应力陶瓷以及 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ (简称 AcZs) 预应力陶瓷, 重点研究了 2 种预应力陶瓷的涂层中预应力的存在形式, 阐明了不同形式的预应力对裂纹扩展行为以及力学性能的影响规律。结果如图 12 所示: ZcAs 预应力陶瓷的涂层中存在拉应力, 基体则受压应力; 而 AcZs 预应力陶瓷的涂层受压应力, 基体则受拉应力。拉应力能够促进裂纹扩展, 而压应力能够阻碍裂纹扩展, 因此室温下, ZcAs 的强度相比于纯 Al_2O_3 陶瓷降低了 13.2%, 而 AcZs 的强度相比于纯 ZrO_2

陶瓷提高了 25.0%。高温下, 随着测试温度的升高, AcZs 的强度逐渐减小, ZcAs 的强度则先增大后减小, 这主要归因于预应力松弛以及高温所导致的原子间距增大。2 种情况下的强度衰减速度完全不一样。

表层材料膨胀系数大于基体时在升温过程中表层会发生膨胀而引起压缩应力, 使得原有的拉伸内应力减少, 故强度衰减很慢。从经验上来看, 预应力陶瓷在高温下的强度还是难以令人满意, 这是因为高温下的应力松弛和蠕变使得预应力作用消失, 所以不建议高温服役的陶瓷增强采用预应力方式。

虽然在高温下预应力发生松弛从而失去增强效果, 但回到常温后预应力重新存在并仍提高强度, 这是因为 2 种材料的膨胀系数不会改变。相比钢化玻璃的高温退火, 回到常温下玻璃的增强效果就完全消失, 因为高温下玻璃的流变使得应力松弛无法恢复残余应力。

5 结论

1) 包括陶瓷在内的脆性材料, 若表层存在压应力, 则可有效抑制表面裂纹的扩展并大幅度提高弯曲强度和抗震性能。但如何在陶瓷表层引入压应力是预应力陶瓷制备的关键。根据陶瓷基体的性能和成分, 可从 2 种不同的方式中选用合适的一种, 即非均匀收缩(表面涂层)法或表层挤压(钉扎)法。

2) 表面涂层法制备高强预应力陶瓷的原理是陶瓷坯体表面均匀涂上一层合适厚度的具有比基体材料更低膨胀系数的细粒陶瓷浆料, 干燥后进行同温烧结, 降温过程中由于基体自由收缩率大于表层材料, 使得陶瓷构件表层产生面向压应力而大幅度提高弯曲强度和抗震性能。也可以通过特定的涂层设计达到结构功能一体化的效果。

3) 表层挤压法制备预应力陶瓷主要是采用类似化学钢化玻璃的离子交换工艺, 针对一些玻璃相含量大或含有钠离子的建筑和日用陶瓷或微晶玻璃, 可以简便地提高强度和表面裂纹扩展阻力。另外, 这种方式的增强不改变器件的尺寸和形状, 可以对加工之后的陶瓷精密构件进行增强。

4) 预应力陶瓷的应用方向以常温下的应用为宜, 在高温下预应力发生松弛从而失去增强效果, 降到常温后预应力重新存在并仍提高强度。相比钢化玻璃的高温退火, 回到常温下玻璃的增强效果就完全消失, 因为高温下玻璃的流变使得应力无法恢复。对于非对称涂层构件, 预应力引起的

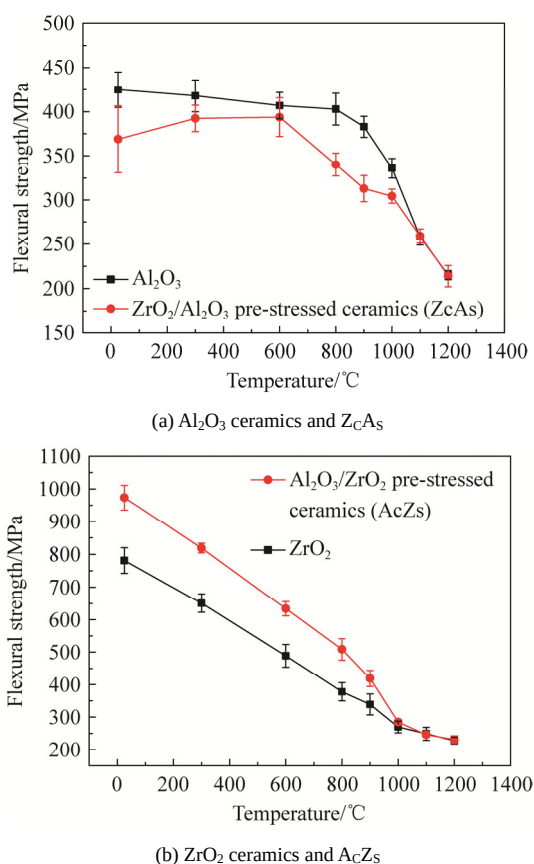


图 12 不同样品的三点弯曲强度随温度的变化曲线图^[62]
Fig. 12 Flexural strength of different samples measured at different temperatures^[62]

变形可以导致形状的不规整甚至报废, 含涂层的预应力陶瓷不宜加工, 这对于精密尺寸的陶瓷部件是一个挑战。

参考文献:

- [1] JOHNSTON R D, CHIPMAN R D, KNAPP W J. Prestressed ceramics as a structural material[J]. *J Am Ceram Soc*, 1953, 36(4): 121–126.
- [2] GREEN D J, TANDON R, SGLAVO V M. Crack arrest and multiple cracking in glass through the use of designed residual stress profiles[J]. *Science*, 1999, 283(5406): 1295–1297.
- [3] WONDRACZEK L, MAURO J C, ECKERT J, et al. Towards ultrastrong glasses[J]. *Adv Mater*, 2011, 23(39): 4578–4586.
- [4] INSLEY R H, BARCZAK V J. Thermal conditioning of polycrystalline alumina ceramics[J]. *J Am Ceram Soc*, 1964, 47(1): 1–4.
- [5] CHEN L M, WANG A Z, SUO X B, et al. Effect of surface heat transfer coefficient gradient on thermal shock failure of ceramic materials under rapid cooling condition[J]. *Ceram Int*, 2018, 44(8): 8992–8999.
- [6] BARBI S, MUGONI C, MONTORSI M, et al. Chemical hardening of glazed porcelain tiles[J]. *J Am Ceram Soc*, 2019, 102(5): 2853–2862.
- [7] SHAN Z J, LIU J X, SHI F, et al. A new strengthening theory for improving the fracture strength of lithium disilicate glass-ceramics by introducing Rb or Cs ions[J]. *J Non Cryst Solids*, 2018, 481: 479–485.
- [8] KRSTIC Z, KRSTIC V D. Silicon nitride: The engineering material of the future[J]. *J Mater Sci*, 2012, 47(2): 535–552.
- [9] LAUNEY M E, RITCHIE R O. On the fracture toughness of advanced materials[J]. *Adv Mater*, 2009, 21(20): 2103–2110.
- [10] 谢志鹏. 结构陶瓷[M]. 北京: 清华大学出版社, 2011.
- [11] GOHARDANI A S, GOHARDANI O. Ceramic engine considerations for future aerospace propulsion[J]. *Aircr Eng Aerosp Technol*, 2012, 84(2): 75–86.
- [12] GARVIE R C, HANNINK R H, PASCOE R T. Ceramic steel?[J]. *Nature*, 1975, 258: 703–704.
- [13] GRIFFITH A A. VI. The phenomena of rupture and flow in solids[J]. *Phil Trans R Soc Lond A*, 1921, 221(582–593): 163–198.
- [14] NIIHARA K. New design concept of structural ceramics[J]. *J Ceram Soc Jpn*, 1991, 99(1154): 974–982.
- [15] MESSING G L, STEVENSON A J. Materials science. Toward pore-free ceramics[J]. *Science*, 2008, 322(5900): 383–384.
- [16] ALFORD N M, BIRCHALL J D, KENDALL K. High-strength ceramics through colloidal control to remove defects[J]. *Nature*, 1987, 330: 51–53.
- [17] HAN Y, LI S, ZHU T B, et al. An oscillatory pressure sintering of zirconia powder: Densification trajectories and mechanical properties[J]. *J Am Ceram Soc*, 2018, 101(5): 1824–1829.
- [18] HUANG Y H, JIANG D L, ZHANG X F, et al. Enhancing toughness and strength of SiC ceramics with reduced graphene oxide by HP sintering[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2018, 38(13): 4329–4337.
- [19] ZHAN G D, KUNTZ J D, WAN J L, et al. Single-wall carbon nanotubes as attractive toughening agents in alumina-based nanocomposites[J]. *Nat Mater*, 2003, 2(1): 38–42.
- [20] PADTURE N P. Multifunctional composites of ceramics and single-walled carbon nanotubes[J]. *Adv Mater*, 2009, 21(17): 1767–1770.
- [21] YANG W, ARAKI H, TANG C, et al. Single-crystal SiC nanowires with a thin carbon coating for stronger and tougher ceramic composites[J]. *Adv Mater*, 2005, 17(12): 1519–1523.
- [22] KARIHALOO B L. Contribution of t→m phase transformation to the toughening of ZTA[J]. *J Am Ceram Soc*, 1991, 74(7): 1703–1706.
- [23] WANG X Z, MA Z L, SUN X, et al. Effects of ZrO₂ and Y₂O₃ on physical and mechanical properties of ceramic bond and ceramic CBN composites[J]. *Int J Refract Met Hard Mater*, 2018, 75: 18–24.
- [24] 张立同. 纤维增韧碳化硅陶瓷复合材料: 模拟、表征与设计[M]. 北京: 化学工业出版社, 2009.
- [25] NARAYANASWAMY O S. Stress and structural relaxation in tempering glass[J]. *J Am Ceram Soc*, 1978, 61(3/4): 146–152.
- [26] CHAUDHRI M M, CHEN L Y. The catastrophic failure of thermally tempered glass caused by small-particle impact[J]. *Nature*, 1986, 320: 48–50.
- [27] BUESSEM W R, GRUVER R M. Computation of residual stresses in quenched Al₂O₃[J]. *J Am Ceram Soc*, 1972, 55(2): 101–104.
- [28] BAO Y W, KUANG F H, SUN Y, et al. A simple way to make pre-stressed ceramics with high strength[J]. *J Materiomics*, 2019, 5(4): 657–662.
- [29] 李俊峰, 包亦望. 离子交换法对建筑陶瓷力学性能的影响及强化机理研究[J]. *中国建材科技*, 2024, 33(2): 24–29.
LI Junfeng, BAO Yiwang. *China Build Mater Sci Technol*, 2024, 33(2): 24–29.
- [30] 李维红, 向忆寒, 包亦望. 表层压应力设计提升水泥砂浆的抗折强度[J]. *实验力学*, 2022, 37(3): 315–322.
LI Weihong, XIANG Yihan, BAO Yiwang. *J Exp Mech*, 2022, 37(3): 315–322.
- [31] PEI Q, XIANG Y H, HU S C, et al. Design analysis and test verification of double-layer gradient coating reinforced concrete flexural strength[J]. *J Nanomater*, 2022, 2022(1): 6814947.
- [32] 向忆寒, 陈旭浩, 邓永杰, 等. 涂层对速凝3D打印水泥砂浆力学性能的影响[J]. *硅酸盐通报*, 2022, 41(5): 1547–1553.
XIANG Yihan, CHEN Xuhao, DENG Yongjie, et al. *Bull Chin Ceram Soc*, 2022, 41(5): 1547–1553.
- [33] RICHESON D W, LEE W E. Modern Ceramic Engineering: Properties, Processing, and Use in Design[M]. Boca Raton: CRC Press, 2018.
- [34] LI H Y, HAO H J, TIAN Y, et al. Temperature dependence of flexural strength and residual stress of Al₂O₃ reinforced by kyanite coating[J]. *Ceram Int*, 2022, 48(19): 28745–28750.
- [35] 郝鸿渐, 李海燕, 万德田, 等. 莫来石/氧化铝预应力涂层增强氧化铝的弯曲强度和抗热震性能[J]. *无机材料学报*, 2022, 37(12): 1295–1301.
HAO Hongjian, LI Haiyan, WAN Detian, et al. *J Inorg Mater*, 2022, 37(12): 1295–1301.
- [36] 吴昊龙, 曹大可, 李俊峰, 等. 莫来石涂层对氧化铝基体力学性能的影响[J]. *硅酸盐学报*, 2023, 51(3): 750–756.
WU Haolong, CAO Dake, LI Junfeng, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2023, 51(3): 750–756.
- [37] LI H Y, HAO H J, TIAN Y, et al. Effects of residual stresses on strength and crack resistance in ZrO₂ ceramics with alumina coating[J]. *J Inorg Mater*, 2022, 37(4): 467.
- [38] JIA Z J, FU S, LI H Y, et al. Enhanced fracture strength and

- toughness of zirconia by coating the pre-stressed mullite zirconia[J]. *J Ceram Sci Technol*, 2024, 15(1): 21–28.
- [39] BELMONTE M. Advanced ceramic materials for high temperature applications[J]. *Adv Eng Mater*, 2006, 8(8): 693–703.
- [40] BALZER B, HAGEMESTER M, KOCHER P, et al. Mechanical strength and microstructure of zinc oxide varistor ceramics[J]. *J Am Ceram Soc*, 2004, 87(10): 1932–1938.
- [41] SCHOLZ H, VETTER J, HERBORN R, et al. Oxide ceramic fibers via dry spinning process—From lab to fab[J]. *Int J Appl Ceram Technol*, 2020, 17(4): 1636–1645.
- [42] DENG Z Y, LIU Y F, TANAKA Y, et al. Modification of Al particle surfaces by γ - Al_2O_3 and its effect on the corrosion behavior of Al[J]. *J Am Ceram Soc*, 2005, 88(4): 977–979.
- [43] PETROVA E V, DRESVYANNIKOV A F, AHMADI DARYAKENARI M, et al. Physicochemical properties of precursors of Al_2O_3 - ZrO_2 oxide ceramics prepared by electrochemical method[J]. *Russ J Phys Chem A*, 2016, 90(5): 1021–1026.
- [44] FU S, JIA Z J, DING W, et al. Synthesis and characterization of a high-strength alumina ceramic reinforced by AlN - Al_2O_3 coating[J]. *J Mater Sci*, 2024, 59(31): 14235–14244.
- [45] YIM W M, PAFF R J. Thermal expansion of AlN , sapphire, and silicon[J]. *J Appl Phys*, 1974, 45(3): 1456–1457.
- [46] 谈翔. 离子交换增强建筑陶瓷的研究[D]. 景德镇: 景德镇陶瓷大学, 2020.
- TAN Xiang. Study on ion exchange reinforced building ceramics [D]. Jiangxi: Jingdezhen Ceramic University, 2020.
- [47] 许维, 李月明, 李恺, 等. 离子交换增强陶瓷岩板的研究[J]. *中国陶瓷*, 2023, 59(4): 41–46.
- XU Wei, LI Yueming, LI Kai, et al. China Ceram, 2023, 59(4): 41–46.
- [48] XU W, LI K, LI Y M, et al. Surface strengthening of building tiles by ion exchange with adding molten salt of KOH [J]. *Int J Appl Ceram Technol*, 2022, 19(3): 1490–1497.
- [49] SUN Y, WU T Y, BAO Y W, et al. Preparation and strengthening mechanism of prestressed ceramic tile components[J]. *Int J Appl Ceram Technol*, 2022, 19(1): 604–611.
- [50] 潘国翔. 表面处理增强日用陶瓷瓷胎研究[D]. 景德镇: 景德镇陶瓷大学, 2020.
- PAN Guoxiang. Study on surface treatment to strengthen daily-use ceramic tile[D]. Jiangxi: Jingdezhen Ceramic University, 2020.
- [51] ZHANG X N, LI Y M, SUN Y, et al. Improving the flexural strength of porcelain by residual stress in anorthite coating[J]. *Int J Appl Ceram Technol*, 2022, 19(5): 2566–2573.
- [52] 包亦望, 马德隆. 陶瓷涂层的残余应力评价及其尺寸效应[J]. *硅酸盐学报*, 2019, 47(8): 1033–1038.
- BAO Yiwang, MA Delong. *J Chin Ceram Soc*, 2019, 47(8): 1033–1038.
- [53] BAO Y W, SU S B, HUANG J L. An uneven strain model for analysis of residual stress and interface stress in laminate composites[J]. *J Compos Mater*, 2002, 36(14): 1769–1778.
- [54] LAWN B R. Indentation of ceramics with spheres: A century after hertz[J]. *J Am Ceram Soc*, 1998, 81(8): 1977–1994.
- [55] LI H Y, WU H L, HAN Y, et al. Enhanced high temperature properties of ZTA prestressed ceramics reinforced by cordierite coating[J]. *Int J Appl Ceram Technol*, 2024, 21(2): 855–860.
- [56] WU H L, LI H Y, CAO D K, et al. The effects of compressive residual stress on properties of kyanite-coated zirconia toughened alumina ceramics[J]. *Materials*, 2023, 16(17): 6071.
- [57] GREIL P. Near net shape manufacturing of ceramics[J]. *Mater Chem Phys*, 1999, 61(1): 64–68.
- [58] LV L, LU Y J, ZHANG X Y, et al. Preparation of low-shrinkage and high-performance alumina ceramics via incorporation of pre-sintered alumina powder based on Isobam gelcasting[J]. *Ceram Int*, 2019, 45(9): 11654–11659.
- [59] 包亦望. 预应力陶瓷表面涂层优选方法 [P]. CN Patent, 202111544773.2. 2022–03–29.
- [60] LI H Y, ZHANG X Y, LIU X G, et al. A way to control sintering deformation of Al_2O_3 components by gradient shrinkage[J]. *Ceram Int*, 2024, 50(21): 44716–44721.
- [61] 包亦望, 孙熠, 旷峰华, 等. 高强度预应力陶瓷的发展与探索[J]. *无机材料学报*, 2020, 35(4): 399–406.
- BAO Yiwang, SUN Yi, KUANG Fenghua, et al. *J Inorg Mater*, 2020, 35(4): 399–406.
- [62] 李海燕, 旷峰华, 吴昊龙, 等. 残余拉应力的温度依赖性及其对裂纹扩展行为的影响[J]. *无机材料学报*, 2023, 38(11): 1265–1270.
- LI Haiyan, KUANG Fenghua, WU Haolong, et al. *J Inorg Mater*, 2023, 38(11): 1265–1270.

Research Progress on Design, Preparation and Influential Mechanism of Prestressed Ceramics

BAO Yiwang^{1,2}, LI Yueming³, WAN Detian^{1,2}, LI Haiyan^{1,2}, ZHANG Xiaona³, FU Shuai^{1,2}, SUN Yi³, LI Kai³

(1. State Key Laboratory of Green Building Materials, China Building Materials Academy, Beijing 100024, China; 2. China Testing & Certification International Group Co., Ltd., Beijing 100024, China; 3. Jingdezhen Ceramic University, Jingdezhen 333403, Jiangxi, China)

Extended Abstract

It is well known that the compressive stress in surface layer can significantly improve the flexural strength and impact resistance of brittle materials, such as prestressed concrete and tempered glass. For the past century, many prestressed concrete and tempered glass have been manufactured successfully and widely used in various fields. However, little progress has been made for ceramic materials because of the high melting temperature and the intrinsic brittleness of ceramics. How to achieve the preset compressive stress on the ceramic surface is the key issue for prestressed ceramic research. This work introduces two ways for the formation of compressive stress on ceramic surface, namely surface coating method and surface extrusion method. Both advanced ceramics and

traditional ceramics can use prestressing reinforcement to significantly improve the strength and durability of ceramic components. For advanced oxide ceramics, prestressing can increase the flexural strength by 40%–50%, while for traditional ceramics, the strength can be doubled. In addition, the structural-functional integration of the alumina ceramic substrate was achieved, *i.e.* both the strength and thermal conductivity of alumina sample were improved through the mixed coating. Besides, prestress strengthening method was applied to prepare the high-performance and mechanically stable solid electrolyte. Due to the sufficiently high compressive stress in the surface layer of solid electrolyte, cracks and dendrite penetration were restrained. Therefore, a controllable and long-life solid electrolyte was obtained. In general, by introducing compressive stress in the surface layer of ceramics, the fracture energy and impact resistance of ceramics were improved effectively.

The main factors affecting surface prestressing by coating method are the ratio of expansion coefficient and the ratio of elastic modulus between the coating and the substrate material, as well as the ratio of cross-sectional area. It was found that, to generate the compressive stress on ceramic surface by coating method, it is required that the coating material has a lower coefficient of thermal expansion (CTE) and similar sintering temperature relative to the substrate. The optimal CTE condition for a pre-stressed ceramic component was described as $\alpha_c/\alpha_s < 0.83$. Besides, both theoretical analysis and experimental results show that the compressive stress and crack resistance in the surface layer increase with the increasing ratio of the cross-sectional area of substrate to coating. While the main influencing factors of surface extrusion method are the temperature and time of ion exchange. As the temperature and the time of ion exchange increasing, the effect of prestress reinforcement improved firstly and then remained unchanged.

Furthermore, inspired by the design of pre-stressed ceramics, the sintering deformation of Al_2O_3 components would be controlled by taking advantage of the difference in shrinkage between substrate and coating. By adjusting the composition and the position of coating, the Al_2O_3 ceramics with different shapes can be fabricated successfully. Besides, according to the deformation level, this method can be used to select the suitable coating raw materials. Generally, the way to fabricate the shape controlled ceramic components by the gradient shrinkage is a novel and effective method, which can be used for the plate and shell products with complex shapes.

It is well known that the residual stress is not a constant. It is related to the position, the ratio of CTE of substrate to coating, interface bonding, and so on. The form and the magnitude of residual stress affect the mechanical properties of specimens. Hence, the evaluation of residual stress in prestressed ceramics is very important for their engineering applications. To evaluate the residual stress in prestressed ceramics, indentation deformation was used to illuminate the effect of residual stress on crack propagation. By comparing the length and the expanded direction of crack in ceramics with and without coating, the form of residual stress was cleared. Results show that the compressive stress could hinder the crack extension, while the tensile stress could promote the crack extension. Besides, the residual stress could be calculated via relative method. The formula derivation and experimental results show that the residual stress is determined by the elasticity modulus, the coefficient of thermal expansion, the cross-sectional ratio of the coating to the substrate and the temperature and the temperature. And it decreases with increasing temperature because of the stress relaxation.

Summary and prospects By introducing preset compressive stress on the ceramic surface through the surface coating method or the surface extrusion method, the flexural strength and impact resistance of pre-stressed ceramics could be improved significantly. The relative research shows that the flexural strength of structural ceramics, architectural ceramics and domestic ceramics prepared by this new method could increase by 50%, 70% and 100%, respectively. The simple and economical pre-stressing design has shown great application prospects in the architectural ceramics, domestic ceramics, structural ceramics and structural-functional integration ceramics. Moreover, there is no limitation of size and shape in the fabrication of pre-stressed ceramic components, which is suitable for production of industrialization.

Keywords prestressed ceramic; surface coating method; surface extrusion method; high strength; high durability