

文章编号: 1000-3851(2004)04-0104-06

压痕-淬冷技术表征氧化锆/铁铝 复合材料的抗热震性能

李 嘉^{1,2}, 尹衍升^{1,*}, 刘 强¹, 孙康宁¹

(1. 山东大学 材料液态结构及其遗传性教育部重点实验室, 工程陶瓷山东省重点实验室, 济南 250061;

2. 济南大学 材料科学与工程学院, 济南 250022)

摘 要: 采用压痕-淬冷技术研究了单相 $ZrO_2(3Y)$ 及 $ZrO_2(3Y)/Fe_3Al$ 复合材料的抗热震性能。研究表明: 单相 $ZrO_2(3Y)$ 及 $ZrO_2(3Y)/Fe_3Al$ 复合材料的压痕裂纹在热震作用下具有相似的扩展模式: 当 $T < T_U$ 时, 裂纹扩展量较低, 且进行稳态扩展; 当 $T > T_U$ 时, 裂纹发生失稳扩展。复合材料的 T_U 明显高于单相 $ZrO_2(3Y)$ 。 $ZrO_2(3Y)/Fe_3Al$ 复合材料较高的断裂韧性和导热率、较低的弹性模量和泊松比是导致 T_U 升高的主要原因。

关键词: 压痕; 抗热震性; 复合材料

中图分类号: TB332; TQ174 文献标识码: A

THERMAL SHOCK RESISTANCE OF ZIRCONIA / IRON-ALUMINIDE COMPOSITES EVALUATED BY INDENTATION-QUENCH TECHNIQUES

LI Jia^{1,2}, YIN Yansheng^{1,*}, LIU Qiang¹, SUN Kangning¹(1. Key Laboratory for Liquid Structure and Heredity of Materials, Ministry of Education, Engineering
Ceramics Key Laboratory of Shandong Province, Shandong University, Jinan 250061, China;

2. College of Material Science and Engineering, Jinan University, Jinan 250022, China)

Abstract: The thermal shock resistance of $ZrO_2(3Y)$ and $ZrO_2(3Y)/Fe_3Al$ composite was studied using indentation-quench technique. The results show that the pattern of crack growth is similar for the two materials. Low crack growth in a stable manner happened when $\Delta T < \Delta T_U$, and cracks grew unstably when $\Delta T > \Delta T_U$. The ΔT_U of $ZrO_2(3Y)/Fe_3Al$ composite is higher than that of $ZrO_2(3Y)$, indicating the improved thermal shock resistance. The higher fracture toughness and thermal conductivity and lower elastic modulus and Poisson's ratio of $ZrO_2(3Y)/Fe_3Al$ composite compared with monolith ZrO_2 are the main reasons for the elevated ΔT_U value of $ZrO_2(3Y)/Fe_3Al$ composites.

Keywords: indentation; thermal shock resistance; composites

陶瓷材料在高温环境中使用时, 往往承受由急剧的温度改变所带来的热冲击, 在热应力的作用下导致热震破坏和损伤。淬冷-强度法为表征材料抗热震性能的常用方法^[1], 此方法通过做出淬冷后的残余强度与热震温差 ΔT 的关系曲线, 将残余强度急剧下降的热震温差定义为临界温差 ΔT_c , 用 ΔT_c 作为评价材料抗热震性能的主要指标。用基于材料性能的诸抗热震参数 R 、 R' 和 R'' 来表征材料的抗热震断裂和损伤的能力^[2]

$$R = \frac{e_f(1 - \nu)}{ET} \quad (1)$$

$$R' = \frac{ke_f(1 - \nu)}{ET} \quad (2)$$

式中: ν 为泊松比, e_f 为抗弯强度, E 为弹性模量, T 为热膨胀系数。式(1)、式(2)分别为用于急冷急热及缓慢冷却和加热条件下抗热震断裂的判据。

$$R'' = \frac{G_{IC}E}{(1 - \nu)e_f} = \frac{(K_{IC}/e_f)^2}{1 - \nu} \quad (3)$$

式中: G_{IC} 为临界应变能释放率; K_{IC} 、 e_f 分别为材料

的断裂韧性和抗弯强度。式(3)用于评判材料抗热震损伤能力。

材料在热震作用下残余强度的下降是由于缺陷(裂纹)的成核生长引起的,缺陷所造成的热震破坏程度取决于其位置和大小,而这两者均呈统计分布,因此淬冷-强度法需要较多的试样进行淬冷后抗弯强度的测试,以获得具有说服力的数据。而压痕-淬冷法则可克服此缺点,其将预制裂纹和淬冷实验结合起来,通过研究预制的已知位置和尺寸的裂纹在淬冷条件下的扩展情况,来评估材料的抗热震性能^[3,4]。相对于传统的淬冷-强度法,此方法由于可预先确定缺陷的位置和形状,避免了热震实验的许多不确定因素,且所需试样较少^[5]。

在以往的研究中^[6],本文作者利用 Fe₃Al 较 ZrO₂ 高的韧性、强度、与之相近的热膨胀系数、较高的热导率、较低的弹性模量等性能特点,将两者进行复合,采用机械合金化和热压烧结制备了含 3mol% Y₂O₃ 稳定剂的 ZrO₂(简称为 ZrO₂(3Y))与 Fe₃Al 金属间化合物的复合材料。由于相变增韧和 Fe₃Al 的桥联的协同作用, ZrO₂(3Y)/40% Fe₃Al (体积分数,下同)复合材料的抗弯强度和断裂韧性分别高达 1321 MPa、36 MPa·m^{1/2},为了考察该材料的抗热震性能,本文中采用压痕-淬冷法研究热震过程中裂纹的扩展变化过程,以此来表征该材料的抗热震性能。

1 实验过程

纯 ZrO₂(3Y) 粉体及含 30% Fe₃Al 的复合粉体在 1350 、40 MPa 条件下热压烧结 30 min,制得单相 ZrO₂(3Y)和 ZrO₂(3Y)/30 % Fe₃Al(TF30)两种材料。用阿基米德法测烧结试样的相对密度。采用三点弯曲法测试样的抗弯强度,试样尺寸为 3 mm×4 mm×36 mm,加载速率为 0.5 mm/min;用单边切口梁法 (SENB) 测定断裂韧性,试样尺寸为 2 mm×4 mm×36 mm,切口宽度为 0.25 mm,测定时跨距为 20 mm,加载速率为 0.5 mm/min。抛光试样的硬度用 HD-187.5 型布洛维硬度计测定。

单相 ZrO₂(3Y) 的晶粒尺寸为 0.27 μm, TF30 中 ZrO₂ 和 Fe₃Al 的晶粒尺寸分别为 0.25 μm、1.1 μm (见图1,图中浅色的小颗粒为 ZrO₂;深色的大颗粒为 Fe₃Al)。

热震试验所用材料尺寸为直径 30 mm、高 4 mm 的圆盘,试样抛光后在抛光面上打制两个维氏压痕

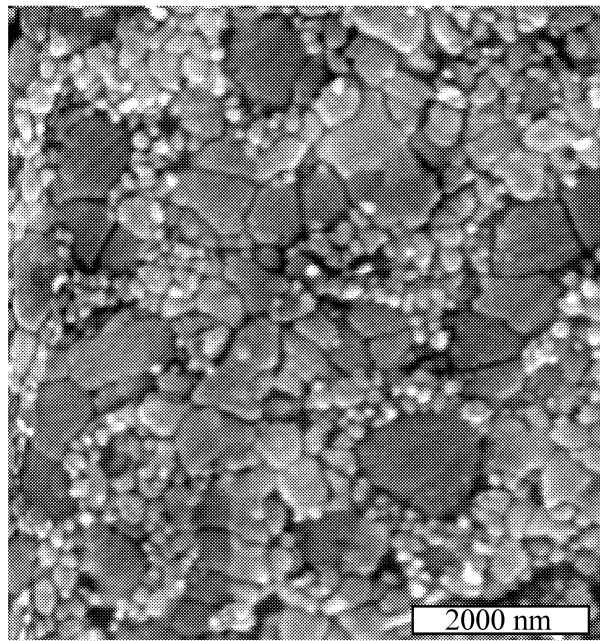


图1 TF30 试样抛光表面的 SEM 照片

Fig.1 SEM micrograph of polishing surface of TF30

(每组采用 4 个试样,每个维氏压痕产生 4 根裂纹,共产生 32 根裂纹),单相 ZrO₂(3Y) 的压痕压制载荷为 300 N (裂纹初始长度 c₀ 分别为 210 μm),试样 TF30 的压痕载荷为 600 N (c₀ 为 150 μm)。将试样在所研究的温度下保温 30 min,然后迅速投入 20 流动水中急冷,在 SEM 下观察裂纹扩展情况。

2 实验结果

分别用如下定义参数 P、E 表征裂纹的扩展情况^[7]

$$P = \frac{\Delta N}{N} \times 100\% \tag{4}$$

式中: N 为压痕裂纹的总数; ΔN 为热震后裂纹发生扩展的数量。

$$E = \frac{c - c_0}{c_0} \times 100\% \tag{5}$$

式中: c₀ 为裂纹初始平均长度; c 为热震后裂纹的平均长度。

根据抗热震性能的不同,压痕裂纹在热震作用下的扩展可分为 3 种类型^[8]: (1) 在所研究的热震温差段内,随着 ΔT 的增加, P、E 缓慢增加; (2) 随着 ΔT 的增加, P、E 快速增加,很快贯穿试样表面; (3) 在较低 ΔT 下裂纹扩展与类型 (1) 相同,当 ΔT 达到某一临界值时,裂纹以类型 (2) 的方式进行扩展。表 1 和图 2 为单相 ZrO₂(3Y)及 ZrO₂(3Y)/Fe₃Al 复合材料在不同温差热震作用下裂纹扩展情况。所研究的两种材料均具有类型 (3) 的裂纹扩展模式,具体表现在裂纹的扩展都存在以下 3 个阶段: (1) 在较低的 ΔT 时裂纹无明显扩展,这一方面是由于热应力低不足以驱动裂纹的扩展。另一方面,试样在

表 1 不同热震温差 (ΔT) 下裂纹扩展数据
Table 1 Crack-growth data under different thermal shock temperature differences (ΔT)

Material	ΔT/	E/ %	P/ %
ZrO ₂ (3Y)	20	0	0
	40	2. 67	13. 0
	80	30. 3	26. 1
	120	52. 5	43. 4
	175	81. 5	52. 2
	225	341. 7	95. 6
TF30	80	8. 3	13. 0
	120	14. 5	17. 4
	175	20. 4	26. 1
	225	25. 8	30. 4
	275	32. 7	39. 1
	325	47. 7	43. 4
	375	60. 1	47. 8
	425	92. 0	60. 9
	475	125. 9	73. 9
	525	384. 2	100

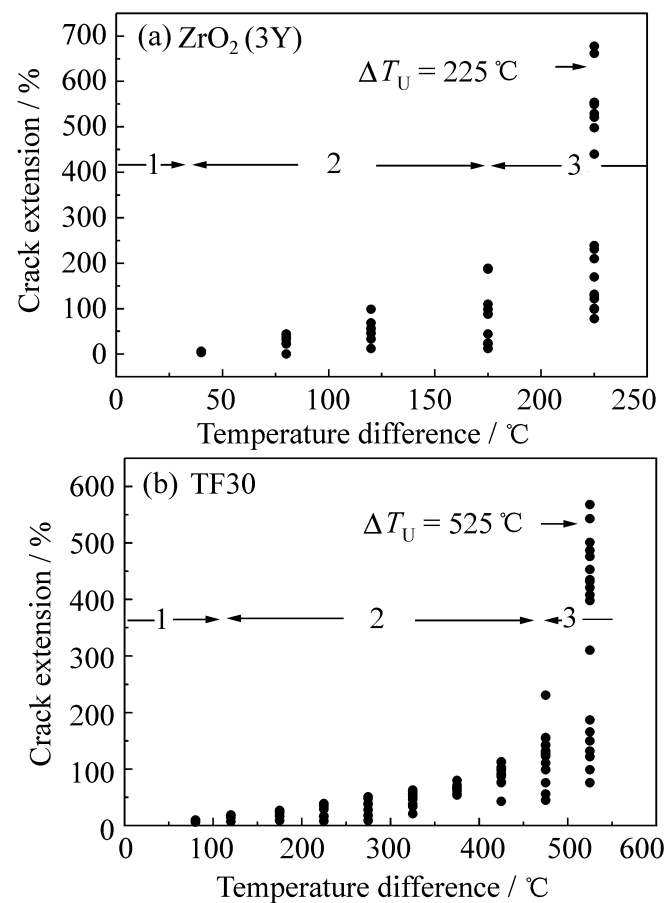


图 2 不同热震温差下压痕裂纹的扩展情况
Fig. 2 Crack growth by indentation under different ΔT

水介质中的表面传热系数强烈依赖于试样表面的温度，当以 20 的水为冷却介质，以 ΔT < 100 进行淬冷试验时，表面传热系数 h 很低^[9]，导致较低的热应力，从而使裂纹无明显扩展。(2) 在 ΔT 的中间温度段，裂纹开始扩展，但扩展量较小，裂纹的扩展是稳态的。单相 ZrO₂ (3Y) 及复合材料 TF30 在此阶段每一根裂纹扩展量不尽相同，TF30 尤其表现得更为明显，表明在相同的 ΔT 下，每一根裂纹的扩展

量并非完全一致，作者认为这主要是由每根裂纹尖端的微观结构的差异造成的。(3) 当 ΔT 到达某值时，部分裂纹迅发生失稳扩展，迅速扩展贯穿整个试样表面，对于单相 ZrO₂ (3Y)，此现象发生在 ΔT > 225 ，TF30 发生在 ΔT > 525 。值得一提的是，在此阶段并非所有的裂纹都发生失稳扩展，仍有部分裂纹发生稳态扩展或不发生扩展，这是由于发生失稳扩展的裂纹长度相当大，必然造成相邻裂纹应力的释放。因此，一旦一个或多个裂纹发生失稳扩展，热应力则降低，导致部分裂纹不发生扩展或仅发生稳态扩展。Collin^[10]认为材料强度的急剧下降是由裂纹的失稳扩展引起的。Collin 将与阶段(3)相对应的热震温差定义为 ΔT_U，用 ΔT_U 作为表征材料抗热震性能的指标。

通过比较 ΔT_U 及相同 ΔT 下的 E、P 值可看出，ZrO₂ (3Y) / Fe₃Al 复合材料的 ΔT_U 高于单相材料，且在相同 ΔT 下，前者的 E、P 低于后者，这表明 ZrO₂ (3Y) / Fe₃Al 复合材料抗热震性能明显高于单相 ZrO₂ (3Y)。

3 讨 论

对热震作用的陶瓷材料，ΔT_U 由下式给出^[10]：

ΔT_U = A [K_{IC}(c_U)] (1 - ν) / (E T) * 1 / f (U) * 1 / a_U (6)

其中

A = 3 / (4 F π) (7)

f (U) = 1 / (a / U + b - c e^{- d / U}) (8)

U = r h / k (9)

式中: K_{IC}(c_U) 为裂纹扩展至 c_U 时的裂纹尖端应力强度因子 (对于无 R-曲线行为的材料, K_{IC}(c_U) = K_{IC}, 对于具有明显 R-曲线行为的材料, 当 c > c_U 时裂纹将发生失稳扩展, 故 K_{IC}(c_U) 应等于或略小于 K_{IC}); ν 为泊松比; E 为弹性模量; T 为热膨胀系数; a_U 为裂纹发生失稳扩展时的深度; U 为 Biot 模数; r 为特征传热长度 (为圆盘高度的一半); k 为热导率; h 为表面传热系数; F 为与裂纹尺寸和形状有关的几何函数; f (U) 为热震破坏参数 (从 0~1 取值), 其为 Biot 模数 U 的函数; 参照文献 [10], a、b、c、d 分别取 3.15、1.33、0.266 和 51.4。

用式(6)评价材料的抗热震性能时, 高 ΔT_U 预示着高抗热震性能。 $K_{IC}(Cu)$ 、 E 及 T 可直接影响 ΔT_U 。 h 、 r 及 k 通过 Biot 模数及 $f(U)$ 影响 ΔT_U 的大小。由(6)式可见, 不论 Biot 模数 U 的大小如何, ΔT_U 随着 $K_{IC}(Cu)$ 呈线性增长。导热率 k 对 ΔT_U 的影响程度则取决于 Biot 模数 U 的大小, 随着 Biot 模数 U 的增大, 导热率 k 对 ΔT_U 的影响减弱。这表明在缓慢冷却条件下 (如在空气中冷却, $U < 1$), 韧性和热导率均对抗热震性能参数有影响。在急冷 (在水中冷却, $U \gg 1$) 条件下, 韧性对 ΔT_U 的影响程度远大于导热率对 ΔT_U 的影响。由表 2 可知, 相对于单相 $ZrO_2(3Y)$, $ZrO_2(3Y) / Fe_3Al$ 复合材料具有较高的断裂韧性、导热率和较低的弹性模量。热导率 k 的增加导致了 U 的减少, 同时复合材料的表面传热系数 h 也将随着 k 而变化, 但表面传热系数 h 的值难以测

算。参照文献 [10], 单相氧化锆的 h 取 $34000 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$; 复合材料的 h 取 $32000 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$ 。利用(9)式计算 U 然后将 U 值代入确定 U 与 $f(U)$ 之间的半定量关系的式(8)中, 即可求得 $f(U)$ 。计算结果表明复合材料的 $f(U)$ 明显低于单相 $ZrO_2(3Y)$ 的 (结果见表3)。由此可见, 复合材料较高的断裂韧性、较低的弹性模量和 $f(U)$ 是导致其抗热震性能提高的主要原因。值得一提的是, 由于复合材料热导率的提高对抗热震性能的影响在缓慢冷却条件下 (如空气中冷却) 更为明显, 因此, $ZrO_2(3Y) / Fe_3Al$ 复合材料此条件下使用时将表现出比急冷条件下更好的抗热震性能。图 3 为两种材料在不同临界热震温差 ΔT 作用下的 SEM 照片, 单相 $ZrO_2(3Y)$ 当 $\Delta T = 225$ 时裂纹已扩展贯穿试样, 且压痕处在热应力作用下脱落损坏, 而复合材料在 $\Delta T = 525$ 时裂纹

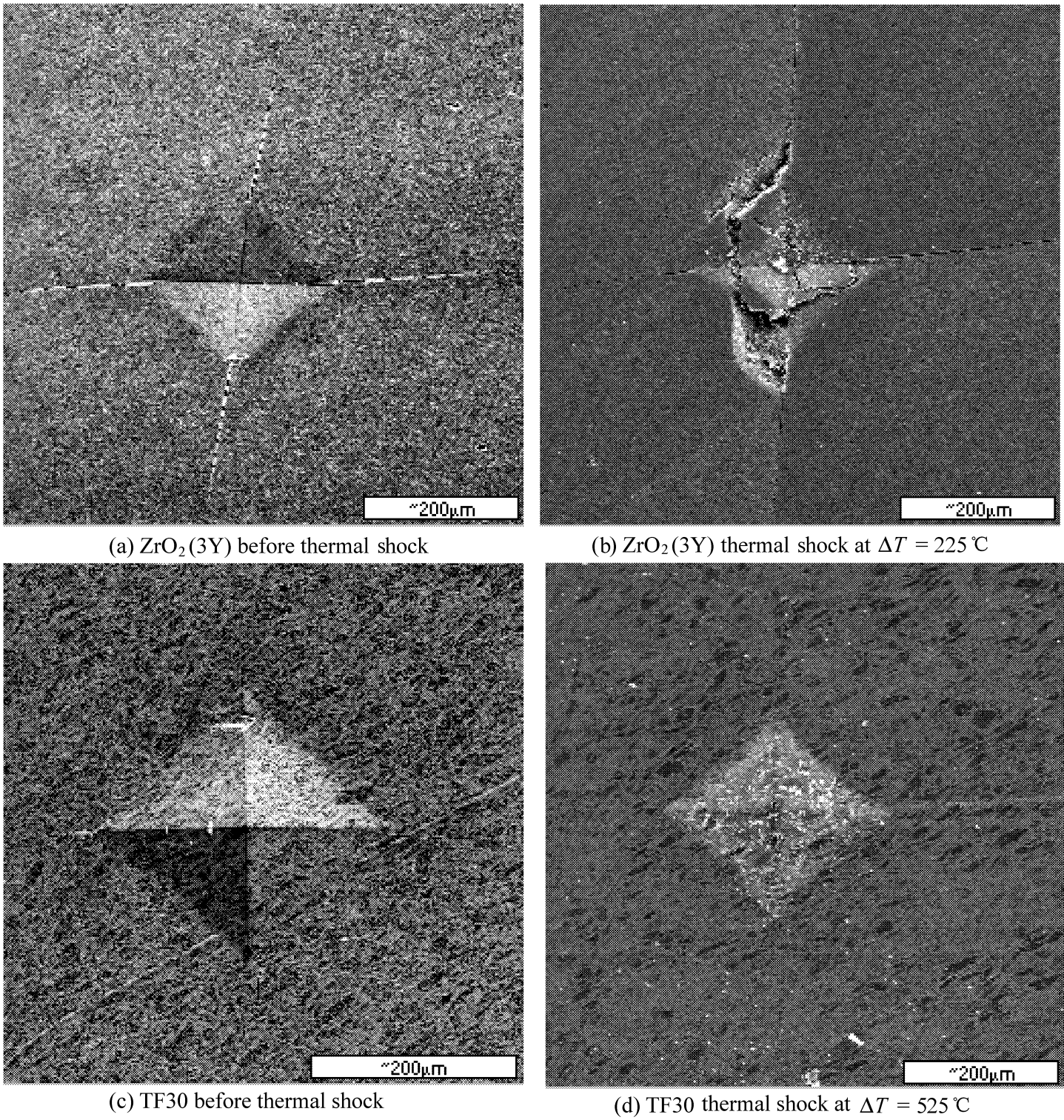


图 3 热震前后压痕裂纹的 SEM 照片

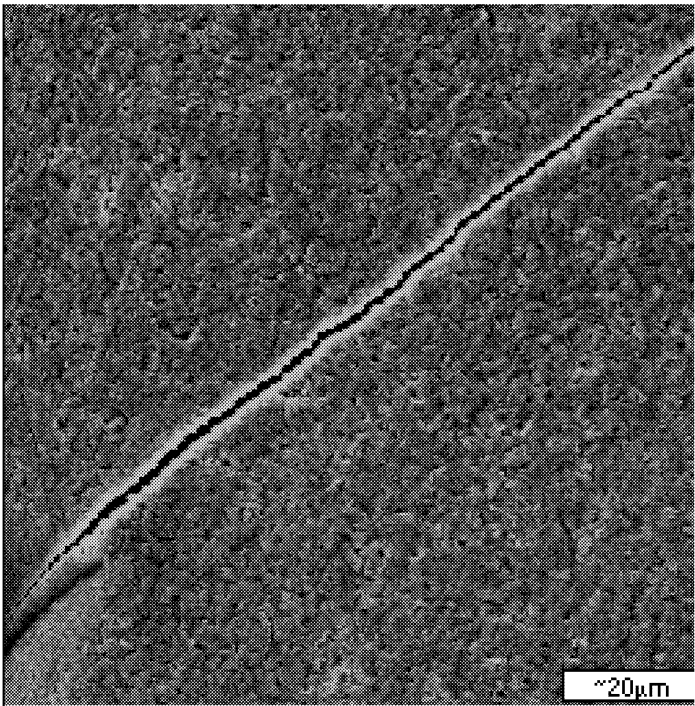
Fig. 3 SEM images of indentation crack before and after different thermal shock temperature difference ΔT

表2 材料的性能
Table 2 Materials properties

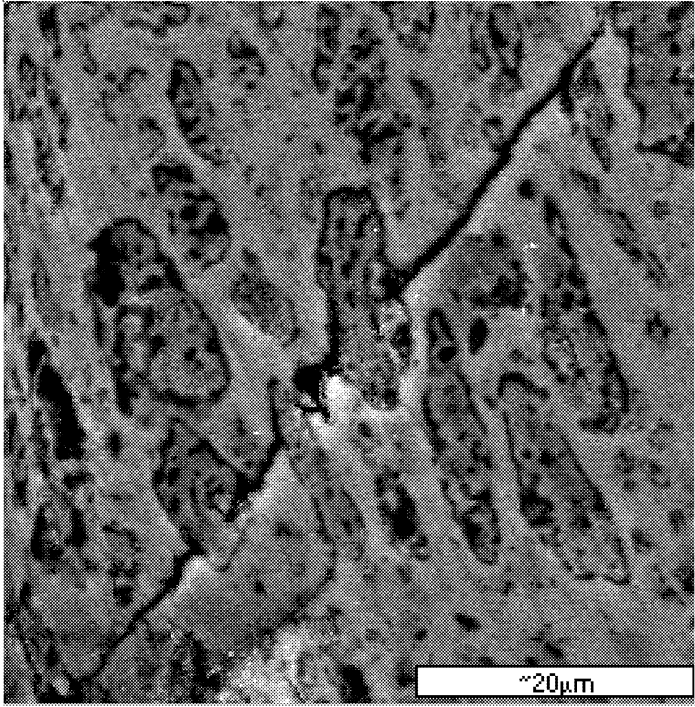
Materials	Relative density/%	$K_{IC}/(MPa \cdot m^{1/2})$	e_f/MPa	Hardness HRA	E/GPa	$T \times 10^{-6}$	ν	$k/(W \cdot (m \cdot K)^{-1})$
ZrO ₂ (3Y)	99.9	10.0	988	91.0	220	10.40	0.300	3.2
TF30	99.2	29.5	1244	87.5	210	10.72	0.303	7.2

表3 材料的 γ , M (焓, 焓及 O
Table 3 Estimated values of γ , M (焓, 焓and O

Materials	Thickness / mm	ΔT_U	$f(U)$	U	$h/(W \cdot (m^2K)^{-1})$
ZrO ₂ (3Y)	4	225	0.69	21.2	34000
TF30	4	525	0.59	8.9	32000



(a) ZrO₂ (3Y)



(b) TF30

图4 压痕裂纹的扩展的 SEM 照片

Fig. 4 SEM images of indentation crack growth

开始失稳扩展，只在一个方向上贯穿试样，压痕则完整如初，表现出明显改善的抗热震性能。

ZrO₂ (3Y) / Fe₃Al 复合材料韧性的提高来自于

相变增韧和桥联增韧两部分的贡献，Fe₃Al 的引入使复合材料中 ZrO₂ 的相变高度 h (发生 $t \rightarrow m$ 相变区域的大小) 和可相变分数 ν_f 增大^[6]，从而增大了相变增韧效应，导致抗热震性能的提高，此与 Masayuki^[11] 及张清纯^[12] 的研究结果相吻合。在他们的研究中，由于相变增韧效应的增加，材料的临界热震温差 ΔT_c 明显提高。此外，Fe₃Al 的桥联效应也将对抗热震性能产生影响，由图4可见，单相 ZrO₂ (3Y) 的压痕裂纹宽且平直，而在复合材料中 Fe₃Al 颗粒起到明显的桥联作用，这种作用于裂纹尖端的附加的能量消耗，可在一定程度上抑制热震作用下裂纹的失稳扩展，增大裂纹作稳态扩展的热震温差范围，使抗热震损伤能力提高。Z. H. Jin^[13] 认为桥联颗粒对抗热震性能的贡献取决于桥联应力 e_{br} 和热应力 e_{th} 之比 P ，仅当 P 大于 0.2 时可明显降低热应力强度因子，提高抗热震性能。

$$P = \frac{e_{br}}{e_{th}} = \frac{e_{br}(1 - \quad)}{ET\gamma T}$$

(10)

当桥联颗粒种类一定时，提高桥联颗粒体积分数及晶粒尺寸可提高 P 。因此对于 ZrO₂ (3Y) / Fe₃Al 复合材料，在综合考虑力学性能的前提下，适当提高 Fe₃Al 的体积分数及晶粒尺寸对改善材料的抗热震性能是有益的。

4 结 论

(1) 单相 ZrO₂ (3Y) 及 ZrO₂ (3Y) / Fe₃Al 复合材料的压痕裂纹在热震作用下具有相似的扩展模式：当 $\Delta T < \Delta T_U$ 时，裂纹扩展量较低，且进行稳态扩展；当 $\Delta T > \Delta T_U$ 时，裂纹发生失稳扩展。

(2) 复合材料的 ΔT_U 明显高于单相 ZrO₂ (3Y)。 ΔT_U 由单相的 225 提高至 TF30 的 525 。复合材料较高的断裂韧性和导热率、较低的弹性模量和泊松比是导致 ΔT_U 提高的主要原因。

参考文献：

[1] Hasselman D P H. Strength behavior of polycrystalline alumina subjected to thermal shock [J]. J Am Ceram Soc

1970, 53: 490- 494.

[2] Hasselman D P H. Unified theory of thermal shock fracture initiation, crack propagation in brittle ceramics [J]. J Am Ceram Soc, 1969, 52(6): 600- 604.

[3] Tancret F, Osterstock F. The Vickers indentation technique used to evaluate thermal shock resistance of brittle materials [J]. Scripta Mater, 1997, 37: 443- 447.

[4] Tancret F, Monot I, Osterstock F. Toughness and thermal shock resistance of $Y_2Ba_2Cu_3O_{7-x}$ composite superconductors containing Y_2BaCuO_5 or Ag particles [J]. Mater Sci Eng A, 2001, 298: 268- 283.

[5] Andersson T, Rowcliffe D J. Indentation thermal shock test for ceramics [J]. J Am Ceram Soc, 1996, 79(6): 1509- 1514.

[6] 李 嘉, 尹衍升, 谭训彦. ZrO_2 (3Y) / Fe_3Al 复合材料的显微结构及性能 [J]. 无机材料学报 (正在排版中).

[7] Santi M, Steve G R. Thermal shock resistance of sintered alumina/silicon carbide nanocomposites evaluated by indentation techniques [J]. J Am Ceram Soc, 2002, 85(8): 1971- 1978.

[8] Pettersson P, Shen Z. Thermal shock resistance of T/ U-sialon ceramic composites [J]. J Euro Ceram Soc, 2001, 21: 999- 1005.

[9] Kim Y, Lee W J, Case E D. The measurement of the surface heat transfer coefficient for ceramics quenched into a water bath [J]. Mater Sci Enging, 1991, A145: L7- L11.

[10] Collin M, Rowcliffe D. Analysis and prediction of thermal shock in brittle materials [J]. Acta Materialia, 2000, 48: 1655- 1665.

[11] Ishitsuka M, Sato T, Endo T. Grain-size dependence of thermal-shock resistance of yttria-doped tetragonal zirconia polycrystals [J]. J Am Ceram Soc, 1990, 73(8): 2523- 2525.

[12] 张清纯, 俞向东. Al-Y-T ZP 陶瓷的抗热震行为与相变的关系. 无机材料学报 [J], 1991, 6(2): 177- 183.

[13] Jin Z H, Batta R C. Influence of molybdenum particles on thermal shock resistance of alumina matrix ceramics [J]. Eng Fract Mech, 1999, 62: 339- 350.