

弱界面结合陶瓷材料的研究现状及增韧机制

刘志锋 邱世鹏 刘家臣

(天津大学材料科学与工程学院 天津 300072)

摘 要 介绍了弱界面结合陶瓷材料的研究体系和现状,并对弱界面的增韧机制进行了分析,弱界面设计思想的完善将对新型材料设计提供一定的理论指导。

关键词 弱界面,陶瓷材料,增韧机制

Development of Weak-bonding Interface Ceramics and Toughening Mechanism

Liu Zhifeng Qiu Shipeng Liu Jiachen

(College of Materials Science and Engineering, Tianjin University Tianjin 300072)

Abstract Development of weak-bonding interface ceramics and its toughening mechanism is reviewed. Improvement of weak-interface theory will provide guide for new-type ceramic design.

Key words Weak interface, Ceramics, Toughening mechanism

引言

陶瓷材料的本征脆性问题是关系到其能否得到广泛应用的关键。为了改善其脆硬的本质特征,陶瓷工作者们提出了许多增韧补强措施,并取得了很大的进展^[1~3]。然而在强化晶界构思下进行的传统结构陶瓷设计,即使实现了一定程度的强化,但在荷载下其破坏方式仍是单一主裂纹的扩展,仍难以改变陶瓷灾难性突然脆断的本质特征。

弱界面结合通常被认为易导致微观断裂、增加内部缺陷、降低测试强度。1994年,Lawn等^[4]在《Science》上首先对传统观念提出质疑,并通过对含云母的玻璃陶瓷和含钇铝石榴石(YAG)的碳化硅陶瓷的分析发现,弱界面(云母/玻璃、YAG/SiC)具有产生和捕获微缺陷,甚至促使微裂纹延伸的作用,不但可耗散主裂纹扩展能量,而且能导致局部的剪切变形,其本质虽与金属的位错不同,但能起到与之相似的作用,使微观颗粒产生“剪切位错”,赋予陶瓷“塑性”。本文就弱界面结合陶瓷材料国内外研究现

状及增韧机理作一综合评述。

1 研究现状

1.1 层状体系

这种弱结合层状体系主要是基于仿生学设计的,人们受自然界中贝壳等的微观组织结构的启发,在脆性陶瓷材料中加入耐高温的软质材料,设计和制作层状复合物以提高陶瓷的韧性。这种复合材料主要以石墨、BN为弱夹层的SiC、Si₃N₄体系研究比较广泛,这里就以有代表性的材料做一介绍。

最初Clegg等^[5,6]将SiC粉末、硼粉(烧结助剂)与PVA的水溶液混合成面团状,滚压成厚度为200 μm的薄片,在薄片上涂上一层石墨,然后把多层材料叠压在一起,烧结后达到理论密度的98%,抗弯强度为633 MPa,断裂韧性为15 MPa·m^{1/2}的SiC层状复合材料。Zhang L等^[7]通过流延成型、无压烧结制得的SiC/C层状材料,可使该材料的断裂韧性由4 MPa·m^{1/2}提高到14 MPa·m^{1/2}。Schwartz等人^[8]也对该体系进行了研究,并且取得了很大的成绩。Suresh

收稿日期:2002-01-25;修回日期:2002-07-17

刘志锋,1977年出生,硕士研究生,主要从事先进结构陶瓷的研究工作

等^[9]制备的 SiC/石墨体系无突发性脆断、抗断裂性好,该材料沿石墨晶界的剪切强度为 15 MPa,室温弯曲强度可达 300 MPa ~ 350 MPa。

Haiyan L 等^[10]将含有 2.5% (质量分数,下同) MgO、1% Al₂O₃ 的 Si₃N₄ 粉料球磨后流延成型,再成型的薄片上涂上 BN (含 12% Al₂O₃) 制成多层坯体,烧结后得抗弯强度为 430 MPa,断裂功为 6.5 kJ/m² 的 Si₃N₄/BN 层状材料。Haiyan L 等^[11]也对不同厚的 BN 层进行了研究,发现这些材料的应力-应变曲线呈非线性。Ekkenhard H L 等^[12]制得的 Si₃N₄/BN 材料具有高的韧性值及良好的抗热震性。关振铎等^[13]将 Si₃N₄ 粉料与一定比例的 TiN 粉料与 8% Y₂O₃、1.5% MgO、2.5% Al₂O₃ 均匀混合轧制成约 100 μm 的薄片生坯,薄片再用 BN 加 12% Al₂O₃ 的混合料浆涂层,热压烧结后制得层状 Si₃N₄-TiN/BN 材料的断裂韧性为 10.83 MPa·m^{1/2},比热压 Si₃N₄ (HPSN) 提高约 2 倍。

对于 AlN/BN 体系的研究也比较广泛,虽然该材料力学性能略有不足,但强度和韧性却有很大改善,已经成为商品化材料^[14]。

在一些氧化物体系中,通过加入复合相,制成含有弱结合的层状复合材料,也在很大程度上改善材料的脆性。Peter 等^[15,16]利用独居石型 LaPO₄ 与 Al₂O₃ 制成了多层 Al₂O₃/LaPO₄ 复合材料,改善了 Al₂O₃ 陶瓷材料的韧性,并可用传统金属刀具进行加工。Jennifer 等^[17]将 LaPO₄ 通过聚合物粘结剂和 Al₂O₃ 制成多层复合材料,使该材料的平均界面断裂功达 14 J/m²。曾宇平等^[18,19]制得的含石墨的 Al₂O₃-25% TiC 的强度和断裂韧性分别为 605 MPa 和 5.78 MPa·m^{1/2},而利用相同原料和工艺制得的不含石墨的 Al₂O₃-25% TiC 材料强度和断裂韧性分别为 762 MPa 和 5.65 MPa·m^{1/2}。对于 ZrO₂ 基多层复合材料,David 等^[20]对含有 LaPO₄ 的多种氧化锆基材料 (Y-ZrO₂、Y-ZrO₂/Al₂O₃、Ce-ZrO₂ 和 Ce-ZrO₂/Al₂O₃) 进行研究,指出在上述各种氧化锆基材料中界面为弱结合,该材料的脆性得到了改善。

1.2 颗粒体系

对于含有弱界面颗粒体系的研究相对层状体系要晚一些,不过也取得了一定的研究成果,在很大程度上改善了陶瓷材料的脆性,使陶瓷材料的断裂呈

现象金属那样具有预报失效的特征 (即非瞬间脆断)。

在 SiC 体系中添加 Al₂O₃ 和 Y₂O₃ 不仅可以降低 SiC 的烧结温度^[21],而且当 Al₂O₃ 和 Y₂O₃ 的摩尔比为 3 5 时,第二相可完全生成 YAG,在两相之间形成弱结合,耗散主裂纹扩展能量,使材料的韧性提高。此后很多人对该体系进行了研究,如 She J H、Ueno K、Hockin H K X、Padture N P 等都取得了很大的成就^[21,22]。

Niihara 采用氢气还原法在 Si₃N₄ 粉末表面生成一层纳米 BN 颗粒,利用热压烧结得到了 h-Si₃N₄/BN 复相陶瓷,当 BN 含量为 5% (体积分数) 时其断裂强度超过 1 500 MPa,而且由于均匀分散的 h-BN 晶粒与基质晶粒之间形成的弱界面,改善了其韧性和可加工性^[23]。

1998 年美国 Rockwell 科学中心利用稀土磷酸盐与氧化物形成弱结合的特性,开展了稀土磷酸盐与氧化物 (Al₂O₃、ZrO₂、莫来石) 复合陶瓷的研究,相关材料均呈现不同程度的“塑性”特征和可加工性^[24]。莫来石/LaPO₄ 陶瓷采用压滤成型、热压烧结,当莫来石和半水磷酸镧体积比为 4 1 时,其韧性为 1.8 MPa·m^{1/2}。Ce-ZrO₂/CePO₄ 陶瓷采用胶体调浆、压滤成型、常压烧结,当 Ce-ZrO₂ 与 CePO₄ 的体积比为 3 1 时,其断裂韧性为 1.6 MPa·m^{1/2},而其体积比为 1 3 时断裂韧性为 4.8 MPa·m^{1/2}。Al₂O₃/LaPO₄ 陶瓷采用活性热压烧结,Al₂O₃ 和 LaPO₄ 体积比为 3 7 时,该材料断裂韧性可达 23 MPa·m^{1/2}。

许崇海等在一些陶瓷刀具的研究中也利用了弱界面理论来改善材料脆性^[25,26]。如他们采用高纯超细 Al₂O₃ 和 TiCN 为初始原料并以少量的 Mo、Ni 为粘结金属相,并添加不同量的 Y 稀土添加剂,使材料内部形成不同程度的强弱界面,当 Y 的含量为 0.75% 时,断裂韧性高达 6.16 MPa·m^{1/2},比相应不含稀土添加剂的陶瓷刀具材料断裂韧性提高约 15%。

2 增韧机理

2.1 层状体系

含有弱界面的层状复合材料受荷载作用时,当裂纹达到与单相材料中的临界裂纹相同的应力强度时,裂纹开始扩展;当裂纹到达一个弱结合界面时,在荷载作用下弱结合界面上就会形成微裂纹,并且

微裂纹将沿着弱界面发生偏转,耗散了裂纹扩展的能量,使得裂纹向下一层中的扩展就终止了;当荷载继续上升时,在下层的弱结合界面处将再产生的新临界裂纹再扩展(图1),故含有弱界面的层状材料不再象单相材料那样是单一主裂纹的扩展,而是由垂直于叠层方向的横贯裂纹转变成沿平行于叠层方向的水平裂纹,裂纹的扩展状态为扩展速率较大的稳态扩展过程,直至明显应力场卸载的部位或缺陷阻碍时,裂纹又将偏析竖直方向,沿下一层弱结合层扩展,如此重复,使裂纹成跳跃性阶梯状扩展,并且在荷载达到最大值时不再突然断裂,具有了象金属那样的预报失效作用。

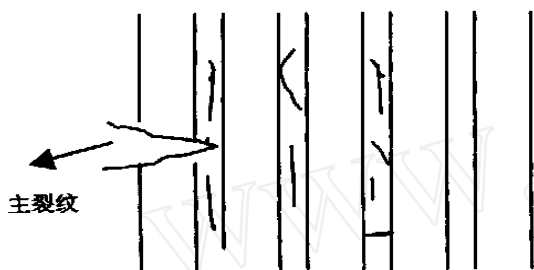


图1 含弱界面层状复合材料中裂纹扩展模式
Fig. 1 Crack propagation mode in layered structure material with weak-bonding interface

2.2 颗粒体系

对于含有弱界面的颗粒体系,为防止材料的强度等力学性能的大幅度下降,应通过复合相掺杂、工艺控制等因素来调节弱界面在基体中的数量、大小、几何分布等,即使弱界面相互独立并处于强界面的连续网络之中,形成具有界面强度双峰分布的微观结构,同时由强弱界面来控制作用区(微裂纹区)的尺寸和完整性^[27],否则一旦微裂纹形成连续的网络结构,不但不能改善材料的性能,反而会使材料的性能大幅下降甚至恶化。残余应力的空间分布(强界面)与扩展裂纹应力场(弱界面)的共同影响,使得弱界面易于断裂,并由此形成微裂纹作用区,发挥微裂纹增韧效果,而强界面可以阻止主裂纹与微裂纹的连接合并(图2),以保证其结构的完整性和高的基体韧性,强度下降并不特别明显。

通过以上分析也证明了许崇海等提出的材料断裂韧性提高的原因:(1)弱界面的存在,不但能以类似裂纹的能量耗散机制阻碍裂纹扩展,而且由于弱界面的存在,致使在热残余应力作用下更易形成自

发微裂纹,从而以微裂纹增韧机制提高材料的断裂韧性;(2)由于不同程度强弱界面的共同存在,使得裂纹扩展过程中基体与弥散相颗粒“桥联”、裂纹分支、裂纹偏转等增韧机制及其协同作用共同提高了材料的断裂韧性^[25]。而材料的强度等力学性能变化的原因:(1)弱界面以一定数量、一定分布方式于基体中,即处于强界面的连续网络结构中,强界面可保证其结构的完整性,从而保证材料的力学性能;(2)材料中出现明显的“桥联”机制,可以弥补因弱界面的引入而造成的材料强度等力学性能的下降。

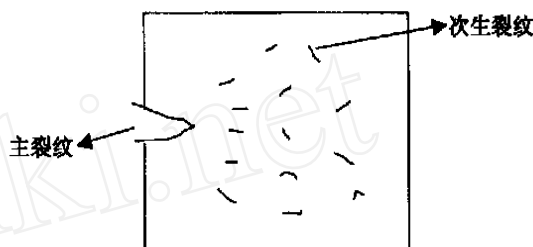


图2 含弱界面颗粒体系中裂纹扩展模式
Fig. 2 Crack propagation mode in granular system with weak-bonding interface

3 结语

晶界弱结合设计突破了传统观念的束缚,为陶瓷材料脆性的改善提供了一条新的途径。特别是弱结合层状陶瓷材料研究比较广泛,弱结合颗粒体系的研究也取得了一定的进展,但是对利用弱界面设计思想设计的综合规律仍缺乏系统的研究,特别是弱界面特性在微观、宏观层次的相互关系模糊不清,这也就给材料设计带来了盲目性,今后对弱界面设计思想应在工艺和理论等方面进行进一步的研究,从而在理论上完善弱界面设计思想,指导新型材料的设计。

参考文献

- 1 隋万美. 陶瓷基复合材料的非相变增韧机制. 中国陶瓷, 2000; 36(1): 4~8
- 2 闫洪, 窦明民, 李和平. 二氧化锆陶瓷的相变增韧机理和应用. 陶瓷学报, 2000; 21(1): 46~50
- 3 Becher P F. Microstructural design of toughened ceramics. J. Am. Ceram. Soc., 1991; 74(2): 255~269
- 4 Lawn B, Padture N P, Cai H et al. Making ceramics "ductile". Science, 1994; 263: 1114~1116
- 5 Clegg W J, Kendall K, Alford N M et al. A simple way to make tough ceramics. Nature (London), 1990; 347(4): 455~457

- 6 Clegg W J. The fabrication and failure of laminar ceramic composites. *Acta. Metall. Mater.* ,1992;40(11) :3 085 ~ 3 093
- 7 Zhang L ,Kvstic V D. High toughness silicon carbide/graphite laminar composite by slip casting. *Theoretical and Applied Fracture Mechanics* ,1995;24(1) :13 ~ 19
- 8 Schwart Z C, Lee S C, Mosher P V. Properties of silicon carbide fiber reinforced carbon composites. *American Society of Mechanical Engineers* ,1991;25(1) :23 ~ 33
- 9 Suresh Baskaran ,John W H. Fibrous monolithic ceramic : flexural strength and fracture behavior of silicon carbide/graphite system. *J. Am. Ceram. Soc.* ,1993;76(9) :2 217 ~ 2 224
- 10 Haiyan L ,Stephen M H. Fracture behavior of multilayer silicon nitride/boron nitride ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* ,1996;79(9) :2 452 ~ 2 457
- 11 Haiyan L ,Lawn B R ,Stephen M H. Hertzian contact response of tailored silicon nitride multilayers. *J. Am. Ceram. Soc.* ,1996;79(4) :1 009 ~ 1 014
- 12 Ekkenhard H L ,Michael V S. Fracture toughness and thermal shock behavior of silicon nitride-boron nitride ceramic. *J. Am. Ceram. Soc.* ,1992;75(1) :67 ~ 70
- 13 关振铎,李淑琴,杨征. Si_3N_4 - TiN /BN 层状陶瓷材料阻力曲线及其在增韧机制的研究. *硅酸盐学报* ,2001;29(1) :8 ~ 12
- 14 Taira M. Ranking machinability of nine machinable ceramics by dental high-speed cutting tests. *J. Mater. Sci. Lett.* ,1994;13(7) :480 ~ 482
- 15 Peter E D M, David B M. Ceramic composites of monazite and alumina. *J. Am. Ceram. Soc.* ,1995;78(6) :1 553 ~ 1 556
- 16 David B M, Peter E D M, Robert M H et al. High-temperature stability of the Al_2O_3 - LaPO_4 system. *J. Am. Ceram. Soc.* ,1998;81(4) :956 ~ 958
- 17 Jennifer R M, Desiderio K, John W H. Fracture behavior of alumina/monazite multilayer laminates. *J. Am. Ceram. Soc.* ,2000;83(4) :802 ~ 808
- 18 曾宇平,江东亮,谭寿洪等. 层状 Al_2O_3 - TiC 复相陶瓷的制备与性能. *无机材料学报* ,1997;12(6) :802 ~ 808
- 19 Zeng Yuping ,Jiang Dongliang. Fabrication and properties of laminated Al_2O_3 / TiC composite. *Cera. Inter.* ,2001;27(5) :597 ~ 602
- 20 Davide B M, Peter E D M, Robert M H. Debonding in multilayered composites of zirconia and LaPO_4 . *J. Am. Ceram. Soc.* ,1997;80(7) :1 677 ~ 1 683
- 21 She J H, Ueno K. Densification behavior and mechanical properties of pressureless-sintered silicon carbide ceramics with alumina and yttria additions. *Materials Chemistry and Physics* ,1999;59(1) :139 ~ 142
- 22 Hockin H K X, Padture N P, Jahanmirs S. Effect of microstructure on material-removal mechanisms and damage tolerance in abrasive machining of silicon carbide. *J. Am. Ceram. Soc.* ,1995;78(9) :2 443 ~ 2 448
- 23 李永利,乔冠军,金志浩. 可切削加工陶瓷材料研究进展. *无机材料学报* ,2001;16(2) :207 ~ 211
- 24 Janet B D, David B M, Robert M H et al. Machinable ceramics containing rare-earth phosphates. *J. Am. Ceram. Soc.* ,1998;81(8) :2 169 ~ 2 175
- 25 许崇海,艾兴,黄传真等. 稀土添加剂陶瓷刀具增韧机制的微观结构观察. *电子显微学报* ,1999;18(4) :443 ~ 449
- 26 许崇海,李兆前,黄传真等. 稀土增韧补强 Al_2O_3 /(W, Ti)C 复相陶瓷刀具材料的研究. *机械工程学报* ,2000;36(11) :50 ~ 58
- 27 许崇海,黄传真,李兆前等. 含碳添加剂 Al_2O_3 基陶瓷复合材料的增韧机理. *无机材料学报* ,2001;16(2) :256 ~ 261

(编辑 马晓艳)

碟片分离技术

本成果研制的碟片式分离机是一种高速沉降式离心机,它利用被处理的混合液和悬浮液中的不同密度,在分离筒中高速旋转时产生不同的离心力,达到澄清分离和浓缩的目的,可用于液态物料的液—固分离或液—液—固分离。

本成果将船用分离机转为陆用,并开发多种型号,数十种工艺流程。为石油、化工、粮油、机械、轻工、电力、铁路、医药等部门,提供设备。产品出口世界许多地区和国家,曾被评为江苏省优质产品。该成果在民用工业部门广泛应用,取得良好的经济效益。节省资金、人力、能源,减少工业污染,提高产品质量,其社会效益也是巨大的。

·李连清·

— 9 —