

文章编号: 1004 - 0609(2003)04 - 0944 - 05

SiC/BN 层状陶瓷的阻力曲线行为^①

李冬云, 乔冠军, 金志浩

(西安交通大学 材料科学与工程学院材料强度国家重点实验室, 西安 710049)

摘要: 利用压痕-强度法测定了 SiC/BN 层状陶瓷的阻力曲线行为, 并与 SiC 单相陶瓷做对比。结果表明: 2 种材料均呈现出上升阻力曲线行为, 其中, SiC/BN 层状陶瓷显示出更为优越的抗裂纹扩展能力, 其阻力曲线上升较陡, 上升幅度较大; SiC 单相陶瓷的阻力曲线上升较缓且上升幅度较小。分析认为, 这与其不同的增韧机制有关。原位增韧是 SiC 单相材料韧性提高的主要原因, 而裂纹遇到弱界面时发生偏转、分叉、脱层等是层状陶瓷材料抗裂纹扩展能力提高的主要原因。

关键词: 层状陶瓷; 阻力曲线; 压痕-弯曲强度法

中图分类号: TG 174

文献标识码: A

碳化硅陶瓷具有抗氧化性强、耐磨性能好、硬度高、热稳定性好、高温强度大、热膨胀系数小、热导率大以及抗热震和耐化学腐蚀等优良特性, 在石油、化工、航空、航天、机械、能源等领域有着广阔的应用前景, 但它的脆性限制了它的广泛应用。因此, 增加陶瓷材料的韧性, 一直是结构陶瓷材料研究的重点, 已采用各种方法对碳化硅陶瓷进行增韧, 如: 添加颗粒、晶须、纤维以及采用自增韧的方法等, 但取得的效果有限^[1]。近年来, 人们采用层状结构来改善陶瓷材料的脆性, 已取得了显著的效果^[2, 3]。伴随对陶瓷增韧机制的研究, 发现仅以 K_{IC} 值来评价材料韧性是不全面的^[4]。通过材料阻力曲线行为的研究, 不仅可以更为确切地表达材料的韧性, 而且还可以提高陶瓷材料在工程结构部件上应用的可靠性, 以及为新型陶瓷材料的开发和研制提供一定的指导作用。

陶瓷材料的阻力曲线行为是指在裂纹的稳态扩展过程中, 随着裂纹尺寸的增加, 裂纹扩展阻力增大的现象。目前测定陶瓷阻力曲线的方法有很多, 如: 表面裂纹直接测量法、切口试样弯曲法以及压痕弯曲加载-卸载法等, 但这些方法都必须直接监视裂纹的扩展过程, 确定裂纹的扩展位置。对于陶瓷材料而言, 测量不同应力状态所对应的裂纹长度、确定裂纹位置并监测其扩展是非常困难的。对于层状陶瓷而言, 更是如此。层状复合陶瓷结构的特殊性, 使其裂纹扩展更加复杂。本研究中采用一

种不需要直接测量裂纹扩展长度的多试样法——压痕-弯曲强度法^[5]来测定层状复合陶瓷的阻力曲线, 并结合裂纹的扩展路径来分析层状陶瓷的韧化机制。

1 阻力曲线的测试理论

根据压痕断裂力学, Vickers 压痕裂纹尖端的应力场强度因子 K 表示为^[6]

$$K = K_o + K_r \quad (1)$$

式中 K_o 和 K_r 分别表示外加载荷引起的机械应力和压痕残余应力对裂纹尖端应力场强度因子的贡献。

又由于

$$K_o = \Psi \sigma_c^{1/2} \quad (2)$$

$$K_r = \alpha F c^{-3/2} \quad (3)$$

于是有

$$K = K_o + K_r = \Psi \sigma_c^{1/2} + \alpha F c^{-3/2} \quad (4)$$

式中 σ 为外加弯曲应力; F 为压痕载荷; c 为压痕对角线裂纹半长; 而 Ψ 为裂纹形状因子, 其数值约为 1.24^[7]; α 为与材料弹塑性及压头形状有关的系数, α 可以表示为

$$\alpha = \xi (E/H)^{1/2} \quad (5)$$

式中 ξ 为与材料无关的常数, 根据 Anstis 等^[8]的研究取 $\xi = 0.016$; E 为材料的弹性模量; H 为材料的硬度。参数 E/H 采用 Marshall 等^[9]提出的简便方法测定。

对于给定的压痕载荷 F , 当 $\sigma = \sigma_r$, $c = c_m$ 时,

① 收稿日期: 2002-08-23; 修订日期: 2002-10-15

作者简介: 李冬云(1972-), 女, 博士研究生。

通讯联系人: 李冬云, 博士研究生; 电话: 029-2667942; E-mail: lidongyuncht@sina.com; 传真: 029-2665443

压痕弯曲梁失效, 且满足

$$K(c_m) = K_R(c_m) \quad (6)$$

$$\frac{dK(c_m)}{dc} = \frac{dK(c_m)}{dc} \quad (7)$$

将数组压痕弯曲梁的 $F - \sigma_f$ 数据代入式(4), 便可以构造若干条 $K(c)$ 曲线, 这些 $K(c)$ 曲线的切点包络线即为 R 曲线。

2 实验

2.1 原料

基体层采用的 SiC 粉体原料为 α -SiC, 平均粒径为 0.5 μm , 纯度为 99.9%。在基体层中加入质量分数为 6% 的 Al_2O_3 和 4% 的 Y_2O_3 作为烧结助剂。夹层所采用的原料为 h-BN, 平均粒径小于 5 μm , 纯度为 98%。

2.2 试样的制备

首先在混合粉(SiC 粉+ 烧结助剂)中加入一定量的溶剂和分散剂, 在球磨机上球磨使其充分混合, 然后再加入一定量的粘结剂和增塑剂进行二次球磨, 最后经真空除气处理制得混合均匀、性能稳定的流延浆料。在自制的流延设备上流延成形 SiC 基片。利用浸涂工艺将含 h-BN 的悬浊液涂覆在 SiC 基片上。经过干燥、裁剪、叠层、排胶, 最后在石墨模具中于 1900 $^{\circ}\text{C}$, 30 MPa 下热压烧结, 制得 SiC/BN 层状复合陶瓷, 其宏观结构如图 1 所示。SiC 主层(亮层)与 BN 弱层(暗层)交替排列, 界限清晰。为了对比, 将没有涂层的 SiC 基片叠加起来, 采用相同的制备工艺和烧结工艺制得 SiC 单相陶瓷。将热压所得块状试样切割成尺寸为 3 mm \times 4

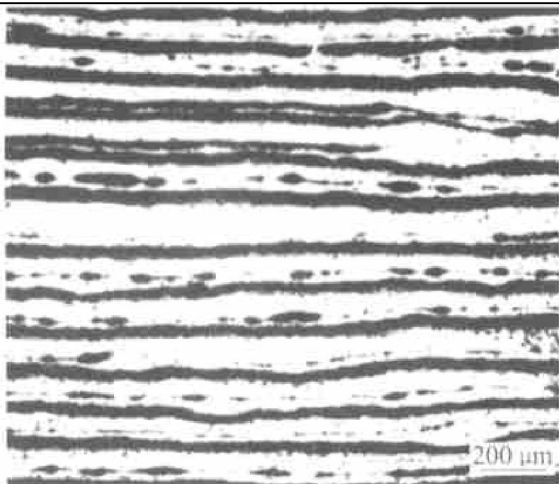


图 1 SiC/BN 层状陶瓷的宏观结构

Fig. 1 Macrograph of cross section of multilayer SiC/BN ceramic

mm \times 30 mm 的长方体试样, 压痕面用金刚石研磨膏抛光至镜面, 其他 3 个面均经精磨处理, 棱边倒角、抛光, 避免边缘裂纹对强度的影响。

2.3 阻力曲线的测定方法

采用压痕-强度法测定材料的阻力曲线。在试样的受拉面中心打制 Vickers 压痕, 压痕载荷为 0~300 N, 保荷时间为 20 s。打制 Vickers 压痕时, 采取一定的措施保证压痕的对角线与试样的棱边垂直。然后对含有压痕的试样进行三点弯曲试验, 跨距为 24 mm, 加载速率为 0.5 mm/min。对于层状陶瓷材料, 加载方向垂直于层片方向, 平行于热压方向。利用光学显微镜观察断口, 断裂发生在压痕处的试样为有效试样, 断裂发生在压痕外的试样不计在内。每个数据点取 4 个试样的平均值。

3 结果与讨论

3.1 材料的阻力曲线

图 2 所示为压痕试样的压痕载荷-强度关系。可以看出, 每条曲线上都存在 1 个折点, 这个折点将曲线分为 2 部分。左半部分为低压痕载荷区, 压痕强度主要受微观结构控制, 2 种材料的压痕强度随压痕载荷的增加变化不大, 但折点位置不同。显然, SiC/BN 层状陶瓷的折点压痕载荷大于 SiC 单相陶瓷的折点压痕载荷。这说明层状陶瓷的损伤容限大于单相陶瓷的损伤容限。右半部分为高压痕载荷区, 压痕强度主要受外部缺陷控制, 2 种材料的压痕强度均随压痕载荷的增加而减小, 但变化趋势不同。SiC 单相陶瓷的压痕强度随压痕载荷的增加衰减较快, 其压痕载荷-强度曲线呈明显的下降趋势; 而层状陶瓷的压痕强度随压痕载荷的增加变化较平缓。这表明层状陶瓷的压痕强度对压痕载荷的变化不敏感, 具有优良的耐接触损伤性能。

根据压痕断裂力学理论可知, 对于没有阻力行为的材料, 压痕载荷 F 与断裂强度 σ_f 的关系可以描述为^[10]

$$\sigma_f \propto F^{-1/3}$$

对于具有阻力行为的材料, F 与 σ_f 的关系可以描述为

$$\sigma_f = \alpha F^{-\beta} \quad (\beta < \frac{1}{3})$$

在高压痕载荷区, 2 种材料的压痕强度与压痕载荷在双对数坐标下均呈线性递减关系。利用最小二乘法对高压痕载荷区的实验数据进行拟合处理,

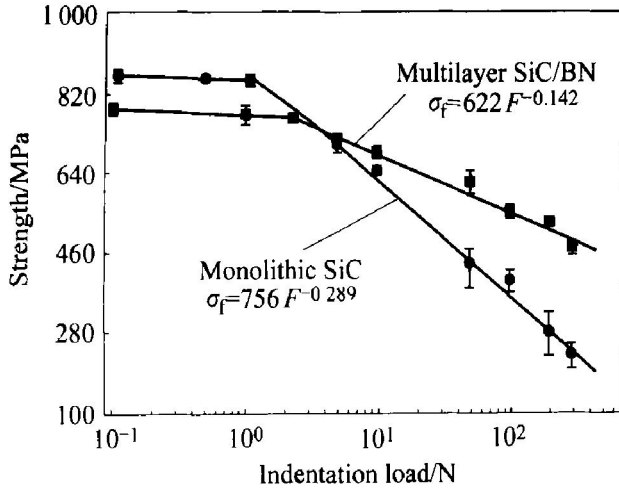


图2 压痕试样的压痕载荷—强度关系

Fig. 2 Strength response to indentation load for monolithic SiC and multilayer SiC/BN ceramic

可算出 2 条直线的斜率分别为 - 0.289 和 - 0.142, 均大于 - 1/3。这表明 2 种材料均具有 R 曲线行为。将 SiC 单相陶瓷的实验值 $E/H = 20$ 及系数 $\xi = 0.016$ 代入式(5), 可以得到 $x = 0.071$ 。由于 SiC 单相陶瓷和 SiC/BN 层状陶瓷的 E/H 相近, 二者的系数 x 取相同值。利用压痕-强度法构造 2 种材料的阻力曲线如图 3 所示(虚线)。从图 3 可以看出 2 种材料的断裂阻力随裂纹尺寸变化的情况。显然, 2 种材料的断裂阻力均随裂纹尺寸的增大而上升, 但上升的趋势有所不同。SiC 单相材料的阻力曲线上升较为平缓, 而 SiC/BN 层状陶瓷的阻力曲线上升较为陡峭, 且 K_r 的上升幅度也较大, 这主要与它们不同的增韧机制有关。在本实验测试的裂纹尺寸范围内, SiC 单相陶瓷的 K_r 值由 $5 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 上升到 $6.8 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, 而 SiC/BN 层状陶瓷则由 $5 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 增加至 $11.8 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 。

3.2 材料的增韧机理

SiC 单相陶瓷和 SiC/BN 层状陶瓷阻力曲线行为上的差异与其各自的增韧机理密切相关。分析认为, SiC 单相陶瓷平缓的阻力曲线行为主要与其液相烧结机制形成的增韧相 YAG ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) (烧结助剂 Al_2O_3 和 Y_2O_3 在高温时形成的低共熔点相, 熔点是 1760°C) 有关。XRD 分析证实了 SiC 单相陶瓷材料中存在着次晶相 YAG ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) (如图 4 所示)。当裂纹遇到 YAG 弱相时, 裂纹将沿着弱相发生偏转, 从而延长裂纹扩展路径, 增加材料的断裂功。SiC 单相陶瓷的这种原位增韧现象在文献[11-13]中已有报道。对于 SiC/BN 层状陶瓷来说, 存在着多级增韧机制, 不仅有 SiC 主层内 YAG 相引

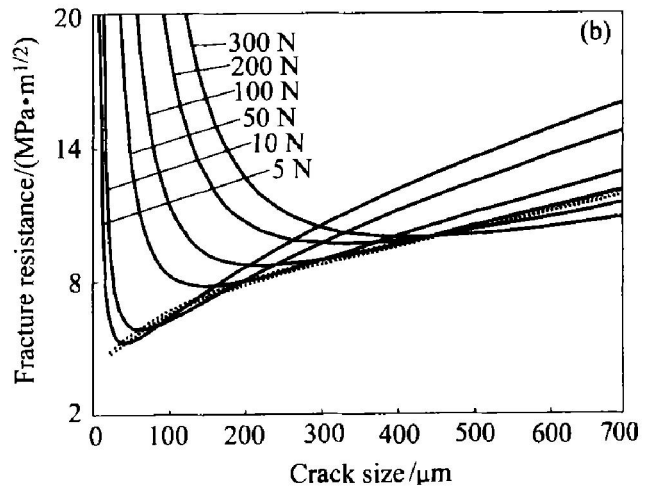
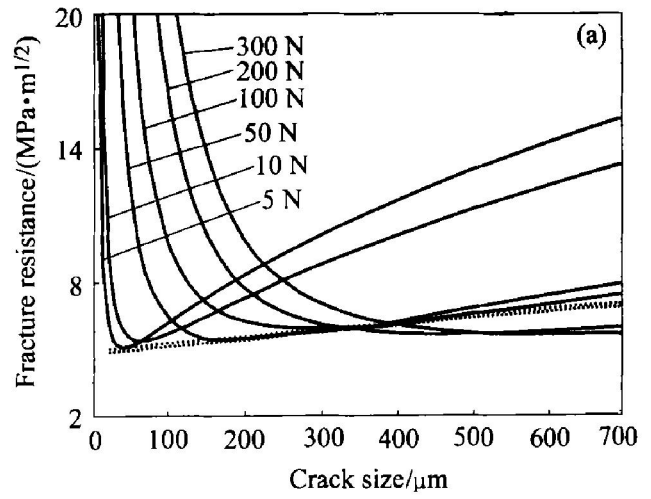


图3 材料的断裂阻力与压痕裂纹深度的关系

Fig. 3 Dependence of fracture resistance on crack size

(a) —SiC ceramic; (b) —SiC/BN ceramic

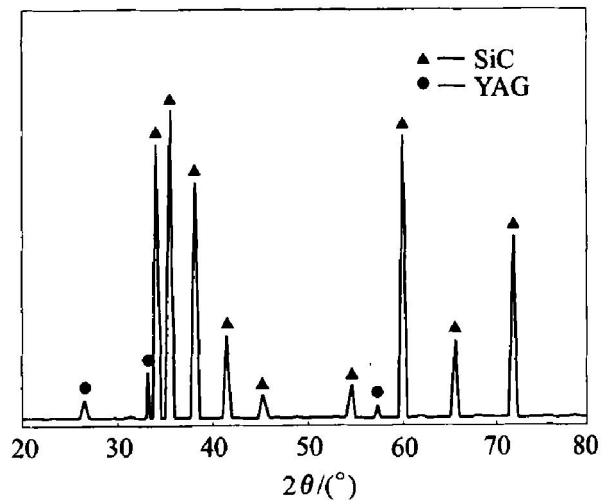


图4 SiC 单相陶瓷的 XRD 谱

Fig. 4 XRD pattern of SiC ceramic

起的原位增韧, 而且还有 h-BN 弱夹层引起的几种增韧机制: 裂纹偏转、分叉和脱层 (crack delamination) 等, 最为重要的是后者比前者具有更显著的增

韧效果。图 5 所示为层状陶瓷的几种增韧机制。由图 5(a) 可见: 在主裂纹沿穿厚方向扩展的过程中, 频繁发生沿弱界面的偏折, 大大延长了裂纹的扩展路径, 增加了材料的断裂功; 在主裂纹扩展过程中还不断发生沿弱界面的脱层现象和裂纹分叉现象(如图 5(b)、5(c) 所示), 这些现象的存在必然要吸收更多的能量, 大大提高了材料的吸收功。所有

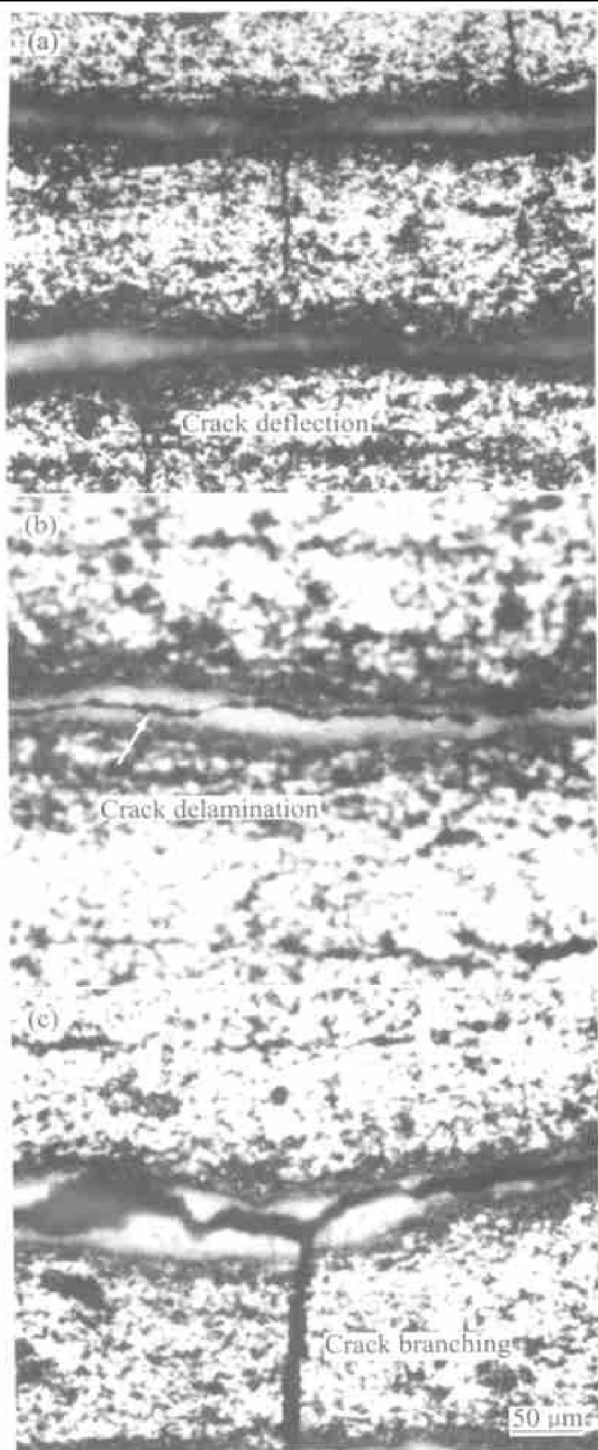


图 5 SiC/BN 层状陶瓷的韧化机制

Fig. 5 Main toughening mechanisms of multilayer SiC/BN ceramic

(a) —Crack deflection; (b) —Crack delamination;
(c) —Crack branching

上述增韧机制协同作用, 导致层状陶瓷的断裂韧性大大提高, 克服了陶瓷材料的灾难性破坏行为, 提高了陶瓷材料使用的安全可靠性能。

4 结论

1) 采用压痕-强度法估测了 SiC 单相陶瓷和 SiC/BN 层状陶瓷 2 种材料的阻力曲线。结果表明, 2 种材料均呈现出上升阻力曲线行为, 但上升的趋势不同。其中 SiC/BN 层状陶瓷的阻力曲线上升较陡, 上升幅度较大, 显示出更为优越的抗裂纹扩展能力; SiC 单相材料的阻力曲线上升较平缓且上升幅度较小。

2) 2 种材料不同的增韧机制是造成上述现象的主要原因。原位增韧是单相陶瓷韧性提高的主要原因; 而裂纹遇到弱界面时发生偏转、分叉、脱层等是层状陶瓷材料韧性提高的主要原因。

REFERENCES

- [1] 金志浩, 高积强, 乔冠军. 工程陶瓷材料[M]. 西安: 西安交通大学出版社, 2000. 202 - 206.
JIN Zhihao, GAO Ji-qiang, QIAO Guan-jun. The Engineering Ceramics[M]. Xi'an: Xi'an Jiaotong University Press, 2000. 202 - 206.
- [2] Liu H, Hsu S M. Fracture behavior of multilayer silicon nitride/boron nitride ceramics[J]. J Am Ceram Soc, 1996, 79 (9): 2452 - 2457.
- [3] Clegg W J. The fabrication and failure of laminar ceramic composites[J]. Acta Metall Mater, 1992, 40(11): 3085 - 3093.
- [4] 席俊, 关振铎. 压痕残余应力对氮化硅基复合材料阻力曲线行为的影响[J]. 硅酸盐学报, 1997, 25(2): 163 - 168.
XI Jun, GUAN Zhen-duo. The influence of indentation residual stress on the R-curve behavior for silicon nitride based ceramic composites[J]. J Chin Ceram Soc, 1997, 25(2): 163 - 168.
- [5] Cook R F, Lawn B R, Fairbanks C J. Microstructure-strength properties in ceramics: effect of crack size on toughness[J]. J Am Ceram Soc, 1985, 68(11): 604 - 615.
- [6] Cook R F, Clarke D R. Fracture stability R-curve and strength variability[J]. Acta Metal, 1988, 36(3): 555 - 562.
- [7] Ramachandran N, Shetty D K. Rising crack-growth-resistance behavior of toughened alumina and nitride[J]. J Am Ceram Soc, 1991, 74(10): 2634 - 2641.

- [8] Antis G T, Chantickul P, Lawn B R. A critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness—direct crack measurements[J]. J Am Ceram Soc, 1981, 64(2): 533.
- [9] Marshall D B, Noma T, Evans A G. A simple method for determining elastic modulus to hardness ratios using knoop indentation measurements[J]. J Am Ceram Soc C, 1982, 65(10): 175 - 176.
- [10] Cook R F, Lawn B R, Fairbanks C J. Microstructure—strength properties in ceramics: effect of crack size on toughness[J]. J Am Ceram Soc, 1985, 68(11): 604 - 615.
- [11] Padture N P. In situ toughened silicon carbide[J]. J Am Ceram Soc, 1985, 77(2): 604 - 615.
- [12] Lee S K, Kim Y C, Kim C H. Microstructural development and mechanical properties of pressureless sintered SiC with plate like grains using Al_2O_3 - Y_2O_3 additives [J]. J Mater Sci, 1994, 29(20): 5321 - 5326.
- [13] Lawn B R, Padture N P, Cai H. Making ceramics ductile [J]. Science, 1994, 263(5150): 1114 - 1116.

R-curve behavior of SiC/BN laminated ceramic

LI Dong-yun, QIAO Guang-jun, JIN Zhi-hao

(State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials,

School of Materials Science and Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: The R-curve of SiC/BN laminated ceramic was evaluated by the indentation strength method and compared with that of monolithic SiC. The results show that the two materials possess up R-curve behaviors: a steep R-curve behavior for SiC/BN laminated ceramic, showing higher crack propagation resistance; a plateau R-curve behavior for monolithic SiC, which is closely related to their different toughening mechanisms. In situ toughening accounts for the fracture toughness increase of monolithic SiC, while, crack deflection, crack branching and crack delamination contribute to the higher fracture resistance of SiC/BN laminated ceramic.

Key words: laminated ceramics; resistance curve; indentation strength in bending method

(编辑 陈爱华)