文章编号:1000-324X(2023)11-1265-06

残余拉应力的温度依赖性及其对裂纹扩展行为的影响

李海燕^{1,2}, 旷峰华², 吴昊龙^{1,2}, 刘小根^{1,2}, 包亦望^{1,2}, 万德田^{1,2} (1. 中国国检测试控股集团股份有限公司, 北京 100024; 2. 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)

摘 要:为研究以高膨胀系数的陶瓷为涂层,低膨胀系数的陶瓷为基体的预应力陶瓷的高温力学性能,本工作以氧化锆为涂层,氧化铝为基体,制得表层为拉应力的"三明治"结构 ZrO₂-Al₂O₃(简称 ZcAs)预应力陶瓷。同时选用基体与涂层截面比值相近的 Al₂O₃-ZrO₂(简称 AcZs)预应力陶瓷、纯 ZrO₂ 和纯 Al₂O₃陶瓷为参照样。结合不同温度下的弯曲强度测试结果及维氏压痕结果,阐明预应力的存在形式及其对裂纹扩展行为的影响,并研究预应力的温度依赖性。结果表明: ZcAs 预应力陶瓷的表层受拉应力,基体受压应力;而 AcZs 预应力陶瓷的表层受压应力,基体受 拉应力。由于拉应力能够促进裂纹扩展,而压应力能够抑制裂纹扩展,因此室温下,ZcAs 的强度比纯 Al₂O₃陶瓷降低 13.2%,而 AcZs 的强度比纯 ZrO₂陶瓷提高 25.0%。此外,无论表层是拉应力还是压应力,都随着温度升高而降低,这主要归因于高温导致的预应力松弛。

关 键 词: ZrO₂-Al₂O₃ 预应力陶瓷; 拉应力; 弯曲强度; 温度依赖性

中图分类号: TQ174 文献标志码: A

Temperature Dependence of Residual Tensile Stresses and Its Influences on Crack Propagation Behaviour

LI Haiyan^{1,2}, KUANG Fenghua², WU Haolong^{1,2}, LIU Xiaogen^{1,2}, BAO Yiwang^{1,2}, WAN Detian^{1,2}

(1. China Building Material Test & Certification Group Co., Ltd., Beijing 100024, China; 2. State Key Laboratory of Green Building Materials, China Building Materials Academy, Beijing 100024, China)

Abstract: To study the mechanical properties at high temperature of pre-stressed ceramics which were prepared by using higher expansion coefficient materials as coating and lower expansion coefficient materials as substrate, zirconia and alumina were chosen as the coating and the substrate, respectively, to fabricate ZrO₂-Al₂O₃ (marked as ZcAs) pre-stressed ceramics with sandwich structure. Meanwhile, Al₂O₃-ZrO₂ pre-stressed ceramics (marked as AcZs, which has the similar section ratio between substrate and coating to ZcAs), ZrO₂ ceramics and Al₂O₃ ceramics were set as the reference samples. Combining the results of bending strength at different temperatures with the results of Vickers indentation, the existence form of residual stress and its influence on crack propagation

National Key R&D Program of China (2021YFB3702300); National Natural Science Foundation of China (52032011, 52072356); Young Elite Scientists Sponsorship Program by BAST

作者简介:李海燕(1989-),女,博士.E-mail: lihaiyan@ctc.ac.cn

收稿日期: 2023-05-05; 收到修改稿日期: 2023-06-02; 网络出版日期: 2023-06-15

基金项目:国家重点研发计划(2021YFB3702300);国家自然科学基金(52032011, 52072356);北京市科学技术协会青年人 才托举工程

LI Haiyan(1989–), female, PhD. E-mail: lihaiyan@ctc.ac.cn

通信作者:包亦望,教授. E-mail: ywbao@ctc.ac.cn;万德田,教授. E-mail: dtwan@ctc.ac.cn BAO Yiwang, professor. E-mail: ywbao@ctc.ac.cn; WAN Detian, professor. E-mail: dtwan@ctc.ac.cn

behavior were clarified as well as the temperature dependence of residual stress. Results show that the residual tensile stress exists in the surface layer of ZcAs, while the compressive stress exists in the substrate. On the contrary, the compressive stress exists in the surface layer of AcZs and tensile stress exists in the substrate. Due to tensile stress promoting while compressive stress inhibiting crack growth, flexural strength of ZcAs is 13.2% lower than that of Al_2O_3 , and AcZs possesses strength 25.0% higher than that of ZrO_2 at room temperature. In addition, both tensile stress and compressive stress are decreased with the increase of temperature, which is mainly attributed to the relaxation of pre-stress caused by high temperature.

Key words: ZrO₂-Al₂O₃ pre-stressed ceramics; tensile stress; flexural strength; temperature dependence

陶瓷是典型的脆性材料,具有抗压不抗拉的特性^[1-3]。根据断裂力学理论,陶瓷断裂大多源于表面 主裂纹的扩展^[4-5],且表面裂纹对断裂的影响大于 内部裂纹。因此陶瓷表面的受力状态将直接影响其 力学性能。

近几年,研究人员通过在陶瓷表层引入预应力 来调控陶瓷的力学性能。(1) 在建筑陶瓷领域, Sun 等⁶⁰通过无压烧结法制备了表层为压应力的预应 力陶瓷砖,其强度约为普通陶瓷砖的 2 倍(从 44 MPa 提高至 89 MPa)。(2) 在结构陶瓷领域, Li 等^[7] 利用涂层法在氧化铝陶瓷表层引入压应力制得预应 力氧化铝陶瓷, 其强度比纯氧化铝陶瓷提高了 38%。(3) 在功能陶瓷领域, Qi 等^[8]在固态电解质表 层引入压应力,而压应力能够阻碍裂纹的形成或扩 展,抑制了锂枝晶生长,从而防止枝晶穿透固态电 解质造成的锂电池短路。Yao 等^[9]通过注入氙离子 在固态电解质表层引入压应力,提高固态电解质的 机械性能来抑制枝晶穿刺。(4) 在日用卫生陶瓷领 域,孙熠等^[10]采用三种工艺(离子交换、上釉、预应 力涂层增强)在高温日用陶瓷表面引入压应力。这三 种工艺制备的预应力日用陶瓷的强度比无增强陶瓷 的强度分别提高 81.7%, 10.2%和 90.8%。由此可见, 预应力涂层增强效果最佳,离子交换增强效果次之, 上釉工艺增强效果较差。综上可以看出, 在陶瓷表 面引入压应力可提高陶瓷抵抗裂纹扩展的能力,从 而提高陶瓷材料的强度和损伤容限。

然而,预应力的存在形式除了压应力外,还包括拉应力。通常认为预应力的存在形式取决于基体与涂层热膨胀系数(Coefficient of thermal expansion, CTE)的差异。当基体的热膨胀系数小于涂层材料时,同温共烧降温后,涂层内部产生残余拉应力,这会促使涂层界面缺陷的形成以及内部裂纹的扩展,进而降低涂层力学性能,乃至涂层失效;当基体的热膨胀系数大于涂层材料时,烧结降温后涂层内部产生残余压应力,适当的残余压应力可以提高材料的强度和损伤容限^[11-12]。但以上研究结果只针对常温

环境, 是否适用高温环境还有待研究。当涂层的热 膨胀系数大于基体材料时,所制备的预应力陶瓷在 常温下因表层受拉应力而强度下降;但随着温度升 高,涂层的膨胀量大于基体,此时表层的拉应力是 否会转变为压应力? 高温下的弯曲强度是否也会得 到提高?为了研究上述问题,本工作选取烧结温度 相近的氧化铝和氧化锆陶瓷为研究对象。根据研究 报道^[13],氧化铝和氧化锆经过同温共烧后能够产生 良好的界面结合, 且当氧化锆为基体, 氧化铝为涂 层时,可在氧化锆陶瓷表层引入压应力使其强度和 损伤容限得到显著提升。本工作则采用"逆向思维", 以膨胀系数较高的氧化锆为涂层,膨胀系数较低的 氧化铝为基体,制得表层为拉应力的"三明治"结构 ZrO₂-Al₂O₃(简称 ZcAs)预应力陶瓷。本工作还制备 了基体与涂层截面比值相近的 Al₂O₃-ZrO₂(简称 AcZs)预应力陶瓷、纯 ZrO2和纯 Al2O3 陶瓷作为参 照样,系统地研究两种预应力陶瓷中预应力的存在 形式,探究预应力对裂纹扩展行为和力学性能的影 响规律。结合不同温度下预应力陶瓷的强度变化结 果,阐明预应力的温度依赖性,为预应力陶瓷的设 计及应用提供依据。

1 实验方法

1.1 材料制备

采用商业购买的氧化锆(*D*₅₀=220 nm, 3%Y₂O₃ (摩尔分数), G3Y-020OO,山东国瓷功能材料股份有限公司,中国)和氧化铝(*D*₅₀=400 nm, Alteo, P172SDP-05) 为原料。分别称取 25 g 的氧化锆和氧化铝粉体,采用直径为 50 nm 的不锈钢磨具,设置压力为100 MPa,保压 1 min 模压成型分别获得氧化锆和氧化铝压制块体。随后采用冷等静压(压力 300 MPa,保压 5 min)进一步压制。为使坯体具有一定的强度,冷等静压后的坯体在 1000 ℃下预烧 60 min。最后切割成尺寸为 3.5 mm×4.5 mm×37 mm 的氧化锆样条和氧化

铝样条。

涂层浆料的制备:制备氧化铝浆料时,将 20 g 的氧化铝粉体、100 mL 的酒精、0.1 g 的 PVB(黏结剂)及 3 mL 的蓖麻油(分散剂)放入球磨罐中,按照 球料比为 10:1,球磨速度为 300 r/min 在行星球磨机(YXQM-1L, MITR, China)上球磨 24 h。氧化锆浆料的制备工艺与上相同。

预应力陶瓷的制备:采用涂层法,分别在氧化 锆样条和氧化铝样条上涂覆约 20 µm 厚的氧化铝浆 料和氧化锆浆料。待涂层干燥后进行无压烧结:以 3 ℃/min 的速率升温至 1600 ℃,保温 120 min 后, 以 3 ℃/min 的速率降温至 800 ℃,最后随炉冷却, 取出样品。本实验还按照相同的烧结工艺制备了纯 氧化锆陶瓷和纯氧化铝陶瓷作为参照样。

1.2 性能表征

采用扫描电镜(SEM)(Merlin, Zeiss,德国)观察 样品的微观结构。制备 SEM 样品时,沿着样品的横 截面(即切割方向与样品的长度方向垂直)进行线切 割,随后用树脂镶嵌样品,并进行抛光处理。根据 GB/T6569—2006,用"三点弯曲法"(设置跨距为 30 mm,加载速度为 0.5 mm/min)测试样品在不同温 度下(300、600、800、900、1000、1100、1200 ℃) 的弯曲强度。每个数据点为 7 个样品测试结果的平 均值。为了观察裂纹的扩展行为,采用维氏压测试 仪(Tukon2500B, Wilson, America)在一定载荷(200、 500、1000 g)下加载 15 s 预制裂纹。

2 结果与讨论

图 1 为两种预应力陶瓷截面的 SEM 照片。从图 中可以看出, ZcAs 和 AcZs 两种预应力陶瓷的涂层 与基体结合紧密,无明显的孔洞,说明两种预应力 陶瓷均形成了良好的界面结合。此外,在"三明治" 结构的 ZcAs 预应力陶瓷中(图1(a)),单面 ZrO2涂层 的厚度约为 15.9 µm(ZrO2 涂层总厚度为 31.8 µm, Al₂O3 基体的厚度为 3.0 mm); AcZs 预应力陶瓷中 (图1(b)),单面 Al₂O3 涂层的厚度约为16.1 µm(Al₂O3 涂层总厚度为32.2 µm, ZrO2基体的厚度为3.0 mm)。 因此,这两种预应力陶瓷的基体与涂层截面比值 相近。

本工作以Al₂O₃(CTE~7.5×10⁻⁶/K)和ZrO₂(CTE~ 10.5×10⁻⁶ /K)为原材料,制备了"三明治"结构的预 应力陶瓷(如图 2(a)所示)。当 Al₂O₃和 ZrO₂陶瓷发 生自由膨胀时,其膨胀量分别为 Δ_1 和 Δ_2 ($\Delta_1 < \Delta_2$), 但经同温共烧后(形成了良好的界面结合), 基体和涂 层之间会相互约束,使Al₂O₃和ZrO₂的实际膨胀量达 到相同的值 ΔL_0 , 其中 $\Delta L_0 = \Delta_1 + d_1 = \Delta_2 - d_2$ 。当 Al₂O₃ 陶瓷为基体, ZrO₂ 陶瓷为涂层时(即基体的膨 胀系数小于涂层材料), 所获得的 ZcAs 预应力陶瓷, 由于界面残余应力的约束, ZrO2 涂层中产生了拉应 力, Al₂O₃基体中产生了压应力(如图 2(b)所示)。为 验证此推断、采用维氏压痕法观察裂纹的扩展行 为[14-15], 如图 3 所示。根据文献[16]报道可知, 压应 力抑制裂纹的扩展,而拉应力促进裂纹扩展。图 3(a, b)中裂纹在 ZcAs 预应力陶瓷的 ZrO2 涂层中沿着垂 直于界面的方向扩展, 而在 Al₂O₃ 基体中裂纹沿着 平行于界面的方向扩展,说明 ZcAs 预应力陶瓷中 涂层受拉应力,基体受压应力。与之相反,图3(c,d) 显示 AcZs 预应力陶瓷中,裂纹在 Al₂O₃ 涂层中是沿 着平行于界面的方向扩展, 而在 ZrO2 基体中裂纹则 沿着垂直于界面的方向延伸, 说明 AcZs 预应力陶瓷 中涂层受压应力、基体受拉应力。维氏压痕



图 1 (a)ZcAs 和(b)AcZs 预应力陶瓷的截面 SEM 照片 Fig. 1 Cross-sectional SEM images of (a) ZcAs and (b) AcZs



图 2 (a)ZcAs 预应力陶瓷的结构示意图和(b)受力状态示意图

Fig. 2 Schematic diagrams of (a) structure for ZcAs and (b) stress distribution in ZcAs



图 3 维氏压痕图

Fig. 3 Indentation crack by Vicker's hardness tester

(a, b) Vickers indentation in the coating (a) and the substrate (b) of ZcAs; (c, d) Vickers indentation in the coating (c) and the substrate (d) of AcZs; Direction of the interface between coating and substrate is set as horizontal axis

结果验证了图 2 中残余应力产生原理的正确性, 这 也与文献[11-12]的报导结果一致。

为研究残余应力对材料力学性能的影响,采用 三点弯曲法测试样品在不同温度下的弯曲强度,如 图 4 所示。根据曲线的变化趋势可以看出,4 种样品 的三点弯曲强度均随着温度升高而逐渐降低,这主要是因为温度越高,原子结合力越弱,相对的力学性能就越差^[17]。从室温到 1100 ℃的温度范围内, ZcAs 的三点弯曲强度均低于纯 Al₂O₃ 陶瓷(图 4(a))。 且室温下,两者的强度差值最大,此时的 ZcAs 预应





力陶瓷的强度相对于纯 Al₂O₃ 陶瓷降低了 13.2%。 但随着温度升高, 预应力逐渐松弛, 当温度达到 1100 ℃时, ZcAs 预应力陶瓷与纯 Al₂O₃陶瓷的强度 相同。此结果说明:表层的拉应力会降低 Al₂O₃ 陶 瓷的室温及中高温力学性能; 当温度达到 1100 ℃ 时, 预应力完全消失。值得注意的是, 从室温至 600 ℃ 范围内, 随着温度升高, ZcAs 的弯曲强度逐渐增大, 这主要是由表层高膨胀材料的拉应力随温度升高出 现应力松弛,降低了裂纹扩展的能力而导致。但随 着温度继续升高至 600 ℃以上时, 由于表层拉应力 导致的缺陷并不会随着拉应力的减小而消失, 而温 度升高又会减弱原子的结合力,因此 ZcAs 的弯曲 强度急剧降低。当温度升高到 1100 ℃时, ZcAs 预 应力陶瓷与纯 Al₂O₃ 的强度又达到相同, 这是由此 时高温导致的原子结合力减弱主导所致。图 4(b)显 示当温度低于 1000 ℃时, 在相同测试温度下 AcZs 预应力陶瓷的弯曲强度高于纯 ZrO₂陶瓷, 且两者的 强度差值随着温度升高而减小。室温下, AcZs 预应 力陶瓷的弯曲强度达到最大值,是纯 ZrO2陶瓷强度 的 1.25 倍; 当温度达到并超过 1000 ℃时, 预应力 完全消失,此时 AcZs 预应力陶瓷与纯 ZrO2 陶瓷具 有相同的弯曲强度,约为200 MPa,这与文献[17]的 结果一致。此外, 根据"零应力温度点(Tzero)"的定义 ^[7]可知, ZcAs和AcZs预应力陶瓷的T_{zero}分别为1100 和 1000 ℃。结合图 2~图 4 的结果可知、当表面存 在拉应力时, 它对表面裂纹有促进作用, 降低强度; 反之,当陶瓷表面存在压应力时,它能抑制裂纹扩 展并抵消外加拉应力,进而提高材料强度。因此, ZcAs 预应力陶瓷的弯曲强度低于 Al₂O₃ 陶瓷, 而 AcZs 预应力陶瓷的弯曲强度高于 ZrO2 陶瓷。

图 5 为残余应力的温度依赖性研究结果。当不 考虑弹性模量和膨胀系数随温度的微量变化时,利 用公式(1, 2)^[13]计算得到残余应力随着温度的变化 值。如图5所示,随着温度升高,残余应力逐渐减小, 直至消失;室温下,两种预应力陶瓷中的残余应力 均达到最大值,其中 ZcAs 预应力陶瓷中 ZrO2 涂层 中的拉应力 $|\sigma_c|=632.6$ MPa, Al₂O₃ 基体中的压应力 $\sigma_s = 10.5$ MPa(如图 5(a)所示); AcZs 预应力陶瓷中, Al₂O₃涂层中的压应力 $\sigma_c=997.2$ MPa, ZrO2基体中的 拉应力 $|\sigma_s|=16.6$ MPa(如图 5(b)所示)。当测试温度超 过 T_{zero} 时,预应力完全消失,此时将出现图 4 所示 预应力陶瓷与其参照样品强度相同的结果。

$$\sigma_{\rm c} = \left(\frac{S_{\rm s}}{S_{\rm c}}\right) \cdot \left(1 - \frac{\frac{E_{\rm s}S_{\rm s}}{E_{\rm c}S_{\rm c}} + \frac{\alpha_{\rm c}}{\alpha_{\rm s}}}{1 + \frac{E_{\rm s}S_{\rm s}}{E_{\rm c}S_{\rm c}}}\right) \cdot E_{\rm s} \cdot \alpha_{\rm s} \cdot \Delta T \qquad (1)$$

$$\sigma_{\rm s} = -\frac{\sigma_{\rm c} S_{\rm c}}{S_{\rm s}} \tag{2}$$

其中, S_s 、 E_s 、 a_s 分别为基体的截面积、弹性模量和 热膨胀系数; S_c 、 E_c 、 a_c 分别为涂层的截面积、弹性 模量和热膨胀系数。 Al_2O_3 和 ZrO_2 的弹性模量分别 为 390, 220 GPa; 温度差 $\Delta T = T_{zero} - T_{room}$ (注:根据应 力平衡原理,计算所得的压应力为正值,而拉应力 为负值,此处的正负号代表的是应力方向)。

综上可知,当涂层的热膨胀系数大于基体材料 时,所制备的复合陶瓷的表层受拉应力,而拉应力 促进裂纹扩展,从而降低材料的强度,因此在工程 材料的制备中,应避免材料表层产生拉应力。相反, 为提高陶瓷材料的强度和损伤容限,应该选择比基 体膨胀系数小的材料作涂层,从而引入压应力,而 压应力能够阻碍表面裂纹扩展,抵消部分外加拉应 力,提高断裂能,最终提高材料性能。而在一些艺术 品中,为获得表面裂痕所产生的美感,可在材料表 层引入拉应力,达到促进裂纹扩展的目的。





3 结论

1)利用 ZrO₂与 Al₂O₃ 热膨胀系数的差异,制备 了 ZcAs 和 AcZs 两种预应力陶瓷。残余应力的分析 结果表明, ZcAs 预应力陶瓷的表层受拉应力,基体 受压应力;而 AcZs 预应力陶瓷的表层受压应力,基 体受拉应力。

2)材料的断裂失效主要取决于表层受力状态。 ZcAs 预应力陶瓷表层的拉应力能够促进裂纹扩展, 室温下其强度比纯 Al₂O₃ 陶瓷降低了 13.2%; 而 AcZs 预应力陶瓷表层的压应力能够抑制裂纹扩展, 其强度比纯 ZrO₂陶瓷提高了 25.0%。

3)无论表层预应力是拉应力还是压应力,都随着温度的升高而降低;当温度达到并超过零应力温度(*T*_{zero})时,预应力完全消失。ZcAs 预应力陶瓷在室温~600 ℃范围内强度随温度升高而提高,可能是因为表层拉应力随温度升高而逐渐松弛。当温度超过 600 ℃,缺陷及原子间距增大而导致强度大幅降低。此外,ZcAs 和 AcZs 预应力陶瓷的 *T*_{zero}分别为 1100 和 1000 ℃。

参考文献:

- SHETTY D K. Modern ceramic engineering-properties, processing, and use in design. NEW YORK: Chemical Weer Assoc, 1984, 107.
- [2] HAN Y, LI S, ZHU T B, et al. An oscillatory pressure sintering of zirconia powder: rapid densification with limited grain growth. *Journal of the American Ceramic Society*, 2017, **100(7)**: 2774.
- [3] KARIHALOO B L. Contribution of t→m phase transformation to the toughening of ZTA. *Journal of the American Ceramic Society*,

2010, **74(7):** 1703.

- [4] GRIFFITH A A. The phenomena of rupture and flow in solids. *Philosophical Transactions A*, 1921, **221(2):** 163.
- [5] BAO Y W,SUN Y, KUANG F H, et al. Development and prospects of high strength pre-stressed ceramics. *Journal of Inorganic Materials*, 2020, 35(4): 399.
- [6] SUN Y, WU T Y, BAO Y W, et al. Preparation and strengthening mechanism of prestressed ceramic tile components. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2022, 19(1): 604.
- [7] LI H Y, HAO H J, TIAN Y, et al. Temperature dependence of flexural strength and residual stress of Al₂O₃ reinforced by kyanite coating. *Ceramics International*, 2022, **48**(19): 28745.
- [8] QI Y, BAN C M, HARRIS S J. A new general paradigm for understanding and preventing Li metal penetration through solid electrolytes. *Joule*, 2020, 4(12): 2599.
- [9] YAO X H, OLSSON E, WANG M M, et al. Xenon ion implantation induced surface compressive stress for preventing dendrite penetration in solid-state electrolytes. Small, 2022, 23(18): 2108124.
- [10] 孙熠,包亦望,李月明,等.预应力增强传统陶瓷的研究进展— 从钢化玻璃到钢化陶瓷.陶瓷学报,2020,41(4):477.
- [11] 包亦望, 马德隆. 陶瓷涂层的残余应力评价及其尺寸效应. 硅 酸盐学报, 2019, 47(8): 1033.
- [12] BAO Y W, SU S B, YANG J J, et al. Pre-stressed ceramics and improvement of impact resistance. *Materials Letters*, 2002, 57(2): 518.
- [13] BAO Y W, KUANG F H, SUN Y, et al. A simple way to make pre-stressed ceramics with high strength. *Journal of Materiomics*, 2019, 5(4): 657.
- [14] MIYAZAKI H, YOSHIZAWA Y. A reinvestigation of the validity of the indentation fracture (IF) method as applied to ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 2017, 37(15): 4437.
- [15] ISO 14627-2012 精细陶瓷(高级陶瓷、高级工业陶瓷). 用压痕 断裂(IF)法测定室温下滚动轴承球用氮化硅材料抗断裂性的试 验方法..
- [16] 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. Journal of Inorganic Materials, 2022, 37(4): 467.
- [17] 刘凤娇. 氧化锆陶瓷高温冲蚀磨损性能的研究. 北京:中国地质 大学(北京)硕士学位论文, 2012.