

文章编号:1671-6833(2012)04-0098-05

ZrB₂ 基层状复合材料力学性能与应力影响分析

张世勋¹, 王海龙², 杨 扬¹, 许觅婷¹, 张 锐^{2,3}

(1. 郑州大学 力学与工程科学学院, 河南 郑州 450001; 2. 郑州大学 材料科学与工程学院, 河南 郑州 450001;
3. 郑州航空工业管理学院, 河南 郑州 450015)

摘 要:通过层压复合技术制备出 Mo/ZrB₂ 层状复合材料, 该复合材料的抗弯强度达到 471 MPa, 同时具有高的断裂韧性 7.64 MPa·m^{1/2}. 研究发现材料内部的残余应力引起裂纹扩展阻力增大, 裂纹发生偏转, 材料因此得到强韧化. 采用非均匀应变模型分析层状复合材料的内部残余应力, 结果表明: 基体层受拉应力, 最大为 64 MPa, 界面层受压应力, 最大为 320 MPa, 同时在层间存在剪切应力, 最大为 1.149 MPa. 基体层和界面层的厚度比对材料内部应力分布影响较大.

关键词:二硼化锆; 层状复合材料; 超高温陶瓷; 内应力

中图分类号: TB332

文献标志码: A

doi:10.3969/j.issn.1671-6833.2012.04.023

0 引言

二硼化锆(ZrB₂)具有高熔点(3 245 ℃)、高强度、高硬度、好的导电导热性、好的抗腐蚀性等优点,将在航空航天等领域内发挥重要作用,例如可以作为载人飞行器和高超音速飞行器的机身、鼻锥及引擎口等承受高温的部件使用.此外,ZrB₂还可以作为热电偶保护套、熔炼金属设备的浇注口、电极等材料使用^[1-3].但是,ZrB₂的应用发展受到了难烧结、高温抗氧化性能差和脆性等三大主要因素的限制^[4-7].其中脆性是限制 ZrB₂陶瓷作为结构材料尤其是高温结构材料应用的最大障碍,解决陶瓷材料增韧的方法有弥散颗粒增韧、晶须纤维增韧、微裂纹增韧和相变增韧,其中微裂纹增韧和相变增韧在高温下失效,因此不适合对于超高温陶瓷的增韧.弥散颗粒增韧和晶须增韧成了近些年来 ZrB₂陶瓷强韧化研究的重点.然而,由于受到 ZrB₂的制备工艺的影响,晶须增韧的优势发挥并不明显,而且,受到弥散增韧机理的限制,颗粒弥散只能有限的提高 ZrB₂的韧性,很难实现对于 ZrB₂高强高韧化.

近年来,人们受到一些具有优异力学性能的

天然材料的启发,尝试模仿生物材料的结构,制备仿生结构陶瓷,大幅度提高了陶瓷的断裂韧性和可靠性.Clegg 等人对 SiC/石墨仿珍珠层复合材料的研究工作最具代表性,与块体材料相比,可以成倍地增加 SiC 的断裂韧性和断裂功^[8].从宏观结构上对陶瓷基复合材料进行强韧化设计引起了人们的重视.人们逐渐认识到从原子尺度到宏观尺度上对陶瓷基复合材料进行结构设计的必要性.有些学者已经提出多层次多级尺度强韧化设计的可能性和有效性^[9-10].

笔者即采用了仿生结构设计思想,以金属钼作为界面层材料,以 ZrB₂作为基体层材料,并在基体层中添加纳米 SiC 晶须和颗粒,采用轧膜和涂层的方法制备 ZrB₂基层状复合材料,着重研究了残余应力对于 ZrB₂基层状复合材料力学性能的影响.

1 层状材料制备工艺

基体层材料:选用 ZrB₂(市售,粒度 5 μm,纯度 95%)为主相、并添加体积浓度 10% 的纳米 SiC 晶须(市售,99.5% 纯度,平均直径 < 100 nm,长径比 > 10)和 SiC 颗粒(市售,纯度 > 99.9%,粒

收稿日期:2000-03-11;修订日期:2000-03-06

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51002142);教育部博士点基金资助项目(201104399)

作者简介:张世勋(1976-),男,河南洛阳人,郑州大学讲师,博士,主要从事材料力学及计算研究,E-mail:zsxzuz@zhu.edu.cn;通信作者:王海龙,郑州大学副教授,博士,主要从事超高温陶瓷制备与性能研究,E-mail:119whl@zhu.edu.cn.

径 < 1 μm) 为增韧相的复合材料体系。界面层材料: 选用钼 (市售, 纯度 > 99%, 粒径 ~ 10 μm) 作为界面层相, 并在钼中分别添加适量的 Si 和 B 形成钼合金界面层相 (MoSi₃、Mo₅SiB₂), 具体制备工艺见参考文献^[11]。

烧结后试样经切、磨、抛光、导角、切口等机械加工后制备出了 4 mm × 3 mm × 36 mm 以及 4 mm × 6 mm × 30 mm 的标准样品。强度和断裂韧性测试采用三点弯曲法在多功能力学试验机上进行 (AG-2000A, 导津, 日本), 加载速率分别为 0.5 mm/min 和 0.05 mm/min。加载方向均垂直于片层方向。采用扫描电子显微镜 JEOL-6401F 观察材料的形貌。

2 层状复合材料性能

经过烧结后 Mo/ZrB₂ 层状复合材料中的 ZrB₂ 基体层厚度约为 100 μm, 基体层的厚度比较均匀。界面层 Mo 层的平均厚度约为 10 μm。具有该结构的复合材料的强度为 471 MPa, 断裂韧性为 7.64 MPa · m^{1/2}。具有高强高韧性的主要原因是由于在 ZrB₂ 内部 SiC 颗粒和晶须的拔出和桥连作用起到了增强增韧效果; 另一方面是由于层状结构造成样品在受力断裂过程中裂纹可以在层间反复偏转, 以及裂纹分叉及片层桥接等作用。此外, 由于层间材料组分的热膨胀系数不同造成的残余应力也会影响复合材料的强韧性。

3 层状复合材料内应力

3.1 层状复合材料内应力分析模型

层状陶瓷材料由于各层膨胀系数的差异, 在材料制备过程中由高温冷却到常温阶段, 必将在材料内部产生残余应力。这种残余应力在强界面结合的层状材料中更为突出, 残余应力对于材料的失效和增强起着关键作用。适当的残余应力可以使裂纹偏转, 提高材料的强度和韧性, 但是, 过大的残余应力又会造成材料的断裂。因此, 掌握材料内部的热残余应力的大小和分布情况对于设计强结合界面的层状复合材料来说至关重要。

通常, 对于层状复合材料的层间残余应力的计算采用公式 (1)^[12-13]:

$$\begin{cases} \sigma_1 = \frac{-N \cdot E_1 \cdot E_2 \cdot h_2 \cdot \Delta\alpha \cdot \Delta T}{(N+1)(1-v_2)E_1h_1 + N(1-v_1)E_2h_2} \\ \sigma_2 = \frac{(N+1) \cdot E_1 \cdot E_2 \cdot h_2 \cdot \Delta\alpha \cdot \Delta T}{(N+1)(1-v_2)E_1h_1 + N(1-v_1)E_2h_2} \end{cases} \quad (1)$$

式中: σ , E , ν , $\Delta\alpha$, ΔT , h 分别为应力、弹性模量、泊

松比、热膨胀系数差、温度范围和厚度, 下脚 1, 2 分别代表 $N+1$ 层和 N 层材料。

该公式是建立在均匀应变模型基础上。适用于材料中的每一层两端约束, 层间界面自由无约束状态。在与界面平行的平面内任一点的应力都相同, 与位置无关。而层合材料大多数情况下恰恰两端无约束, 层间通过剪应力产生相互约束, 显然, 上述公式在很多情况下可能造成很大误差。苏盛彪提出了建立在层与层之间依靠界面剪应力相互约束为基础的非均匀应变模型。其计算出的残余应力更加符合实际状态。其力学表达式为^[14]:

$$\begin{cases} \tau = \frac{(n+2)\Delta\alpha \cdot \Delta T \cdot E_1 E_2 h_1 h_2}{L(2E_1 h_1 + E_2 h_2)} \xi^n \\ \sigma_1 = -\frac{(n+2)\Delta\alpha \cdot \Delta T \cdot E_1 E_2 h_1 h_2}{(n+1)(2E_1 h_1 + E_2 h_2)} (1 - \xi^{(n+1)}), \\ \sigma_2 = -\frac{(n+2)\Delta\alpha \cdot \Delta T \cdot E_1 E_2 h_1 h_2}{(n+1)(2E_1 h_1 + E_2 h_2)} (1 - \xi^{(n+1)}) \end{cases} \quad (2)$$

式中: τ , σ , E , $\Delta\alpha$, ΔT , h 分别为层间剪应力、各层的轴向应力、弹性模量、热膨胀系数差、温度范围和厚度, 下标 1, 2 分别代表 $n+1$ 层和 n 层材料, ξ 是从对称中心到边缘的位移变量, $\xi = x/L$, 在对称中心 $\xi = 0$, L 为材料半径 (25 mm), x 为半径上的任意一点值, n 是与层合材料的层数。

多相复相材料性能与组成相性能之间有如下关系

$$E_c = \frac{1}{2} \left(E_m V_m + E_p V_p + \left(\frac{1}{V_m/E_m + V_p/E_p} \right) \right); \quad (3)$$

$$\alpha_c = \alpha_m V_m + \alpha_p V_p. \quad (4)$$

式中: E , V , α 分别为弹性模量、体积分、热膨胀系数, 下标 c, m, p 分别代表复合材料、基体相和增强相, 由此可计算出各组成复相材料的性能^[15]。考虑到气孔对弹性模量的影响, 有

$$E = E_0 (1 - 1.9P + 0.9P^2). \quad (5)$$

式中: E 为材料的实际弹性模量, E_0 为完全致密材料的弹性模量, P 为气孔率。

表 1 各相热膨胀系数和弹性模量值^[16-19]

Tab. 1 The CTE and elastic modulus of every phases

材料	热膨胀系数 ($\times 10^{-6} \text{K}^{-1}$)	弹性模量/GPa
ZrB ₂	6.88	343
SiC	5.20	450
基体层	6.54	357
Mo	6.00	324
MoSi ₃	7.00	295
Mo ₅ SiB ₂	8.50	-

把表 1 的数据代入式 (2) 得出热压制备

ZrB₂/Mo 层状复合材料的残余应力分布情况,根据 SEM 观察 ZrB₂/Mo 层状复合材料的情况来看,基体层 ZrB₂ 的厚度约 100 μm, Mo 层的厚度约 10 μm. n 取 8.

层间剪应力大小为: $\tau = 1.149\xi^8$ MPa; ZBSS 层受拉应力,其大小为: $\sigma_2 = 64(1 - \xi^9)$ MPa; 钼层受压应力,其大小为: $\sigma_1 = 320(1 - \xi^9)$ MPa.

根据以上计算结果得出:在层间剪应力最大为 1.149 MPa,其分布特征如图 1(a)所示,在对称点 $\xi = 0$ 剪应力绝对值最小 $\tau = 0$,在端点 $\xi = 1$ 处绝对值最大为:1.149 MPa,它的存在使得层与层之间相互约束,从而产生了轴向残余应力;其中由于基体层的热膨胀系数大于钼层的热膨胀系数,因此在基体层内产生轴向拉应力,其分布特征如图 1(b)所示,最大值为 64 MPa;在钼层内产生轴向压应力,其分布特征如图 1(c)所示. 最大为 320 MPa. 由于该型材料结构上对称,故各层总的弯矩 $M = 0$. 因此,轴向残余应力沿界面法向方向无应力梯度变化.

3.2 应力对于层状复合材料力学性能的影响

由以上残余应力的分析可知:界面的剪应力比较小,因此其并不会使得样品失效,反而会对样品的增强起到一定的作用. 基体层中产生了拉应力,这种残余应力状态对基体层有削弱作用,而受压应力状态往往对层有强化作用,但是本层状复合材料中,钼层要受到达到 320 MPa 的压应力,会造成钼层的开裂,从而造成材料的失效. 其主要原因与钼的低温脆性和层间残余应力有关. 同时,在基体层中, ZrB₂ 与 SiC 晶须和颗粒之间也存在热失效,因此也存在残余应力. 由于 ZrB₂ 的热膨胀系数较大,因此在冷却过程中基体收缩大于增强相的收缩,导致 SiC 晶须和颗粒径向受到压应力,而切向受到拉应力. 这种应力状态使得扩展到弥散相周围的裂纹更易沿切向扩展,即形成裂纹的弯曲,从而对阻碍裂纹扩展起到一定的作用. 也引发了一系列的增韧机制,如裂纹偏转,桥接,摩擦滑移等等,因而吸收了更多的能量,提高了材料的韧性.

因此, ZrB₂/Mo 层状复合材料具备了弱界面增韧机制和残余应力增韧机制,二者对裂纹的偏转起作用,达到增韧的效果. 同时,残余应力的存在恰恰弥补了弱界面对强度的降低作用,强化了基体层,使得基体层成为整个层状材料中的强组元,在材料破坏中成为主要的承力部分. 钼层在一定程度上发生塑性变形来消耗、吸收能量,并导致

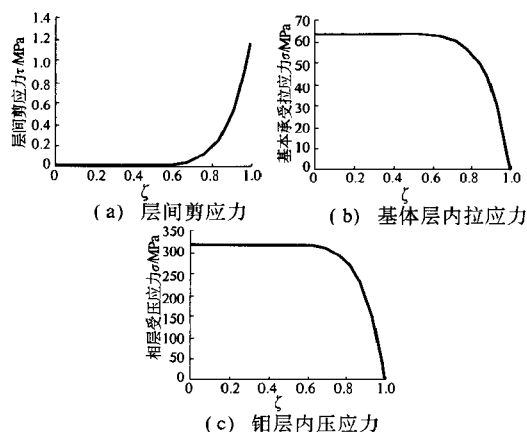


图1 样品内部应力从样品中心到边缘的分布曲线

Fig.1 The curve of stress in the sample VS position from center to edge of sample

裂纹尖端屏蔽,使裂纹钝化,并在裂纹尾部被拉伸和形成桥联,减小裂纹尖端的应力强度因子,减缓裂纹扩展速度,阻止裂纹进一步张开,而且钼层中的压应力状态也会对裂纹产生阻断作用,从而提高了复合材料的断裂韧性. 但是由于金属钼的低温脆化现象会导致弱界面增韧机制和残余应力增韧机制的失效,甚至会直接导致样品的开裂现象,因此,在钼层中添加了适量的 Si 和 B,避免材料在制备过程中的开裂问题,其主要原因是因为在钼层中形成了 Si₃Mo 和 Si₅MoB₂ 等化合物,改善了钼的低温脆性^[19];其次,从表 1 中可以看出, Si₃Mo 和 Si₅MoB₂ 等化合物的形成提高了钼层的热膨胀系数,降低了其弹性模量,因此,其受到的残余应力也相应的减小,从而避免了复合材料受到过大的残余应力而失效的现象.

3.3 层厚比对样品力学性能的影响

根据式(2)可知,基体层与界面层的厚度比对于层状复合材料内部残余应力大小也有一定的影响,为了设计最佳界面层厚度,我们根据式(2)计算理论最佳层厚度比. 设 t = 界面层厚度 h_1 / 基体层厚度 h_2 , 将界面层和基体层的基本参数与 h_2 取代 h_1 一起代入式(2)可得界面层内部最大的压应力与层厚度比关系如图 2 所示:

从图 2 中可以看出,界面层内受到的残余压应力的大小随着界面层/基体层的层厚比的增加而减小,也就是说,当基体层厚度一定时,适当的增加界面层的厚度能够减小界面层内所受到的残余应力. ZrB₂ 发生发应,那么过多的钼会导致界面处形成的新反应层厚度增大,从而改变原有的层状结构,其内部的残余应力分布状态也跟着改变

了,实验证明,当界面层与基层厚度比为1:1时,新的反应层已经非常明显,如图3所示:其力学性能也由于反应层的形成而受到影响,其强度和韧性都有所下降.而且,在界面层中的残余应力是压应力,适当的压应力能够促进样品力学性能的提高,并且基层中受到的拉应力的影响同样受到界面层的厚度的影响,其随着界面层厚度的增加而增加,而拉应力状态对于材料的力学性能是破坏性的影响。

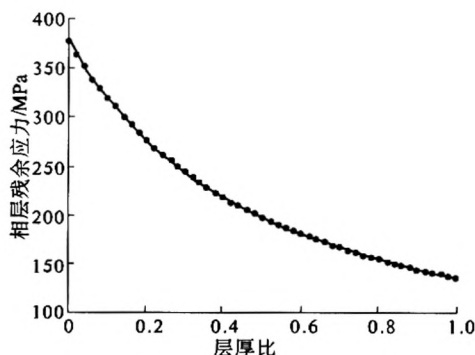


图2 界面层与基层的厚度比与界面层受到的压应力的关系图

Fig. 2 The curve of compression stress in interface layers VS the ratio of thickness interface layers/matrix layers.

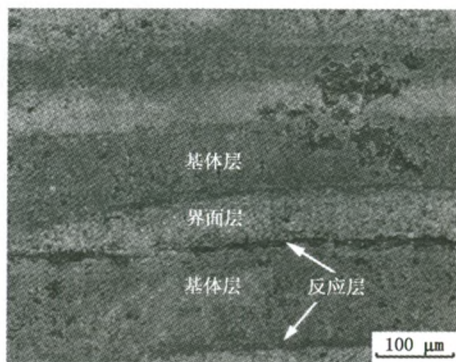


图3 界面层与基层的厚度为1:1样品结构的SEM照片

Fig. 3 SEM images of sample with same thickness of interface layers and matrix layers

4 结论

(1) 经过层压工艺成功制备出 Mo/ZrB₂ 层状复合材料,其基层厚度约为 100 μm,界面层 (Mo) 厚度约为 10 μm. 层状结构设计显著提高了 ZrB₂ 的断裂韧性,最高韧性达到 7.64 MPa · m^{1/2},抗弯强度最高达到 471 MPa.

(2) 材料内部残余应力影响复合材料的力学性能,经过非均匀应变模型分析发现:基层层受拉应力,最大为 64 MPa,界面层受压应力,最大为

320 MPa,同时在层间存在剪切应力,最大为 1.149 MPa. 该应力状态能够引起裂纹扩展阻力增大,裂纹发生偏转,材料因此得到强韧化.

(3) 界面层内受到残余压应力的影响随着界面层/基层的层厚比的增加而减小,当基层厚度一定时,适当的增加界面层的厚度能够减小界面层内所受到的残余应力.

参考文献:

- [1] GUO Shu-gi. Densification of ZrB₂-based composites and their mechanical and physical properties: A review[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2009 29(6): 995 - 1011.
- [2] WU Zhan-jun, WANG Zhi, SHI Guo-dong, et al. Effect of surface oxidation on thermal shock resistance of the ZrB₂-SiC-ZrC ceramic[J]. Composites Science and Technology, 2011, 71(12): 1501 - 1506.
- [3] MONTEVERDE F, BELLOSI A, SCATTEIA L. Processing and properties of ultra-high temperature ceramics for space applications[J]. Materials Science and Engineering A, 2008, 485(1-2): 415 - 421.
- [4] ZOU Ji, SUN Shi-kuan, ZHANG Guo-jun, et al. Chemical reactions, anisotropic grain growth and sintering mechanisms of self-reinforced ZrB₂-SiC doped with WC[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2011, 94(5): 1575 - 1583.
- [5] MEDRI V, CAPIANI C, BELLOSI A. Properties of slip-cast and pressureless-sintered ZrB₂-SiC composites[J]. International Journal of Applied Ceramic Technology, 2011, 8(2): 51 - 359.
- [6] ZHOU Shan-bao, WANG Zhi, HAN Jie-cai. Microstructure, mechanical properties and thermal shock resistance of zirconium diboride containing silicon carbide ceramic toughened by carbon black[J]. Materials Chemistry and Physics, 2010, 122(2-3): 470 - 473.
- [7] JU L, THOMAS J, LENOSKY. Thermochemical and mechanical stabilities of the oxide scale of ZrB₂-SiC and oxygen transport mechanisms[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2008, 91(5): 1475 - 1480.
- [8] CLEGG W J, KENDLAA K, ALFORD N M. A simple way to make tough ceramics[J]. Nature, 1990, 347(6292): 445 - 447.
- [9] ZHOU Peng, HU Ping, ZHANG Xin-hong, et al. Laminated ZrB₂-SiC ceramic with improved strength and toughness[J]. Scripta Mater. 2011, 64(3): 276 - 279.

- [10] ZHANG Xing-hong, ZHOU Peng, HU Ping, et al. Toughening of laminated ZrB_2 - SiC ceramics with residual surface compression[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2011, 31(13): 2415 - 2423.
- [11] WANG Hai-long, WANG Chang-an, ZHANG Rui, et al. Preparation and mechanical properties of ZrB_2 -based laminated composites[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2007, 36(S1): 841 - 843.
- [12] CHARTIER T, MERLE D, BESSEN J L. Laminar ceramic composite[J]. Journal of the European Ceramic Society, 1995, 15(2): 101 - 10.
- [13] HUANG Jow-lay, CHANG Yen-lon, LU Hong-hua. Fabrication of multi-laminated Si_3N_4 -SiC/ Si_3N_4 - Si_3N_4 composites and its anisotropic fracture behavior[J]. Journal of Materials Research, 1997, 12(9): 2337 - 2344.
- [14] 苏盛彪. 预应力陶瓷与层状陶瓷复合材料应力分析与设计[D]. 北京: 中国建筑材料科学研究院, 2002.
- [15] GOGOTSI Y G. Review particulate silicon nitride-based composites[J]. Journal of Materials Science, 1994, 29(10): 2541 - 2556.
- [16] 熊金松, 王玺堂. ZrB_2 在无机非金属材料中的应用现状[J]. 武汉科技大学学报: 自然科学版, 2006, 29(3): 223 - 232.
- [17] 姜传海, 吴建生. 挤压态 SiCw/Al 复合材料弹性模量的超声波研究[J]. 无损检测, 2002, 24(3): 96 - 99.
- [18] 柏振海, 黎文献, 罗兵辉, 等. 一种复合材料弹性模量的计算方法[J]. 中南大学学报: 自然科学版, 2006, 37(3): 438 - 442.
- [19] CHOE H, CHEN D, SCHNEIBEL J H. Ambient to high temperature fracture toughness and fatigue-crack propagation behavior in a Mo-12Si-8.5B (at. %) intermetallic[J]. Intermetallics, 2001, 9(4): 319 - 329.

Mechanical Properties and Residual Stress Analysis of ZrB_2 -based Laminated Composites

ZHANG Shi-xun¹, WANG Hai-long^{2*}, YANG Yang¹, XU Mi-ting¹, ZHANG Rui^{2,3}

(1. School of Mechanics & Engineering Science, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China; 3. Zhengzhou Institute of Aeronautical Industry Management, Zhengzhou 450015, China)

Abstract: Mo/ ZrB_2 laminated composites were prepared by roll-compaction and pressing sintering. That has a high bending strength (471 MPa) and fracture toughness ($7.64 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$). The residual stress can be in favor of increasing the toughness of the laminated composite as the crack was blocked and deflected by stress. An uneven strain model is used to analyze the residual stress in the symmetric laminate composite. The result presented that the maximum tensile stress in the matrix layers is 64 MPa, the maximum compressive stress in the Mo interlayer is 320 MPa. And the shear stress between the matrix layer and interlayer is 1.149 MPa. The residual stress was affected by the thick ratio between matrix layer and interface layer.

Keywords: Zirconium diboride; laminated composites; ultrahigh temperature ceramics; Residual stress.