高温结构陶瓷材料高温硬度及其表征方法分析

李连地 黄裕娥
（南京科技职业学院，江苏 南京 210044）

摘要：高温结构陶瓷材料具有抗氧化、抗蠕变、耐腐蚀等特点，被广泛应用到航空航天、军事装备等领域，例如，被应用到高超音速导弹等热防护系统。因为高温结构陶瓷材料应用广泛，而高温硬度是衡量陶瓷材料高温应用的重要指标之一，因此研究不同温度下陶瓷材料的硬度十分重要，研究高温结构陶瓷材料的表征方法也是陶瓷材料领域专家的焦点所在。鉴于此，文章分析了高温结构陶瓷材料设计的原则，以及制约高温结构陶瓷材料强度的因素，并且基于经典力学等理论，建立了与陶瓷材料高温硬度相关的表征模型，结合理论研究和实验研究分析了高温硬度的演变规律，希望对高温结构陶瓷复合材料的设计和评价提供理论性的指导。

关键词：高温结构；陶瓷材料；高温硬度；表征方法

一、高温结构陶瓷材料设计原则

（一）抗氧化和挥发性

高温结构陶瓷材料，例如铝合金熔铸使用的高温结构陶瓷材料，重要的原则之一是抗氧化和挥发性，因为暴露在环境中的表面和晶界很容易受到外在环境的侵蚀，导致材料性能的降低。陶瓷材料在高温下的蒸气压和挥发性是影响材料最高使用温度的关键环节。在高温环境中，陶瓷材料的蒸发或者发生分解，会产生气体，出现失重情况。当高温结构陶瓷材料与环境中的氧发生反应形成氧化膜时，会出现氧化增重的情况。失重量的大小影响因素众多，包括：环境温度、高温结构陶瓷材料的蒸气压或者产生气体的活度，并且遵守 Languir 方程式：$J=\frac{PM}{\sqrt{2\pi PT}}$。氧化过程非常复杂，主要包括四个方面，第一：氧化气体向陶瓷材料表面的传输；第二：二氧化硅膜的形成；第三：氧在氧化膜的传输；第四：二氧化硅与基体间的界面反应。

（二）抗蠕变性

温度较低的情况下，铝合金熔铸使用的高温结构陶瓷材料等等，断裂应变性较小，蠕变情况几乎不会发生。然而，在高温条件下，因为外力作用和热激活的作用，陶瓷材料内部会发生一些形变，出现高温蠕变的情况。蠕变的机理主要包括晶界蠕变和晶格蠕变，因为实际应用情况等因素，两者相比，晶界蠕变更为重要，速度遵守以下公式，$\in=\frac{47\Omega\delta D_b\sigma}{kTd^3}$。对此，晶界必须具有足够的抗空洞和晶界滑移形成的阻力，而空洞的形成受界面的结构和化学性质的影响。在多晶陶瓷中，晶界滑移会出现应力集中效应，由此产生空洞，与此同时，晶界滑移仍未停止。因为出现的空洞具有一定的体积，传质过程影响空洞的形成和成长。高温条件下，空洞的形成和长大会影响陶瓷材料的力学性能，陶瓷材料的力学性能是随着加载速度的增加而增加。实验表明，在较低的温度和较大的载荷作用下，有预制裂纹的氮化硅陶瓷断裂的速度更快；在高温条件下，较小的载荷作用下，有预制裂纹和氮化硅陶瓷和不含预制裂纹的断裂时间相当，因此，在某些条件下，断裂不是因为预制裂纹，而是因为高温结构陶瓷材料的空洞造成的。

（三）断裂韧性

脆性是制约铝合金熔铸使用的高温结构陶瓷材料等材料实用性的关键因素。这一个原则要求陶瓷材料从一般温度到高温都具有良好的断裂韧性。当下，行业已经发展了丰富的增韧途径，但是使用连续纤维增韧被认为是最有效的方式。即使材料发生变化，由连续纤维增强的陶瓷复合材料，也不会出现断裂情况，不会对其他部件造成损坏。而弥散金属增韧、微裂纹增韧等增韧方式局限于温度制约等因素，增韧效果有限，不适合用在高温条件下的部件中。

（四）抗热震性

陶瓷材料在工作过程中，会受到温度的影响，陶瓷材料经受的住温度的影响，没有造成破坏，称之为抗热震性。抗热震性是材料力学性能和热学性能对受热条件的综合表现。当下，评估陶瓷材料坑热震性主要有两种方式，第一，热弹性理论；第二，断裂力学理论。经过抗热震断裂和抗热震损伤理论分析研究，具有较高的弹性模量和适中强度的陶瓷材料是抗热震性功能好的材料，提高陶瓷材料的断裂韧性有助于提高陶瓷材料的抗热震损伤性能。

二、制约陶瓷高温强度的因素

（一）裂纹对强度的影响

陶瓷材料在真实环境中测量强度和理论测量强度相差较大，这是因为陶瓷材料本身具有的缺陷以及产生微裂纹。一般情况下，陶瓷材料裂纹尺寸增大，而断裂强度减小。然而，Nitin P.Padture 通过改变化工原料材料晶粒形状和尺寸，使陶瓷材料在大裂纹的情况下，增强了强度和韧性，主要是由于互锁晶粒裂纹界面的桥接所致。裂纹和气孔被认为是高温结构陶瓷材料的缺点，是导致陶瓷材料断裂的主要来源。相比下，裂纹的尺寸、位置、形状对陶瓷材料的强度产生较大影响，而裂纹的数量对陶瓷材料的强度影响较小。实际上，类似铝合金熔铸或者其他复合材料熔铸的高温结构陶瓷材料是对处于临界尺寸的裂纹比较敏感，而细小裂纹不仅不影响，反而会起到增韧作用。

（二）温度对强度的影响

铝合金熔铸的等先进结构陶瓷材料最大的优势是高温强度较金属材料高得多，因此是发动机等耐热部件理想的候选材料。不同材料的陶瓷，强度随温度的变化而变化，对于含玻璃种的陶瓷，高温强度主要与玻璃有关，对于不含玻璃种的陶瓷，高温强度主要与扩散有关。当下，为提高陶瓷材料的高温强度，大都采用提高非晶相的软化点或者通过热处理促进非晶相的结晶化两个方法。

（三）加载速率对强度的影响

研究表明，铝合金熔铸的等高温结构陶瓷材料的强度随加载速率的增大而增大，用以下公式进行描述，$\sigma_f^{n+1}=B(n+1)\sigma\cdot\sigma_C^{n-2}$。根据实验，断裂应力 σ_f 随着速率的变化存在一个峰值，意味着在较大的加载速率下，断裂应力反而降低。在高温条件下，加载速率对强度的影响与一般温度下是一致的，但是因为高温下晶间玻璃相的粘滞性行为，导致高温强度对速率的敏感性降低。因为加载速率对陶瓷材料的强度有较大的影响，因此各国测试标准都对加载速率做出相关规定。

三、高温结构陶瓷材料温度相关性硬度理论表征模型

高温结构陶瓷材料是指在高温环境中承受机械负荷的陶瓷材料，具有耐腐蚀性、抗氧化性等特征，应用日益广泛，包括：航空航天、核能等领域。鉴于此，对高温结构陶瓷材料的硬度研究就显得十分重要，而表征方法也是研究的热点之一，因为关于高温结构陶瓷材料高温硬度的研究数据相对分散、有待系统化，因

此进行高温结构陶瓷材料高温硬度研究，以及建立相关的表征模型显得十分重要。

（一）模型的建立

在利用压痕法测量陶瓷材料硬度的时候，陶瓷材料的硬度是通过测量材料表面变形的大小进行表征的。对特定材料而言，硬度与屈服应力存在一种关系式，如下：H=c σ_y（公式一）。在公式中，H 表示陶瓷材料的硬度；c 表示和温度没有关系的常数；σ_y表示陶瓷材料的屈服应力。

因为高温结构陶瓷材料温度影响到其硬度和屈服应力，因此，上述公式可以扩展为以下公式：H（T）=c σ_y（T）（公式二），在公式中，相应符号表示为 T 温度下高温陶瓷材料的硬度和屈服应力。

屈服应力和温度的增加会导致材料的屈服，那么金属材料可能存在一个与材料屈服相关的储能极限值。研究者建立了一个关于不同金属材料温度相关性屈服应力的理论表征模型，借助模型，进行对比，进过观察，实验值和预测结果相吻合，模型具有合理性，公式如下： W_T（T）W_{σ_y}（T）（公式三），其中，W_{TOTAL} 为单位体积发生屈服时，和温度无关的储能极限值，T 为当前温度，W_T（T）为 T 温度下对应的热能，W_{σ_y}（T）为 T 温度下材料屈服时的应变能，K 为热能与应变能之间的转换的常数。

那么研究者指出陶瓷材料也存在一个与材料屈服相关的储能极限值，基于上述思想，建立与陶瓷材料相关的高温硬度表征模型也具有合理性。公式如下，

$$W_{\sigma_y}(T)=\frac{(\sigma_y(T))^2}{2E(T)}$$（公式四）

其中将公式二带入公式四可得出以下公式：

$$W_{\sigma_y}(T)=\frac{(\frac{H(T)}{c})^2}{2E(T)}$$（公式五）

陶瓷材料在 T 温度下屈服时对应的热能表示为：

$$W_T(T)=\int_0^T C_P(T)\,dT$$，（公式六）

其中 C_P（T）表示 T 温度下的定压热容。

其中，当温度高达陶瓷材料的熔点时，陶瓷材料的屈服应变能为 0，此时与陶瓷材料屈服相关的储能极限值为

$$W_{TOTAL=K}\,W_T(T_0)+W_{\sigma_y}(T_0)$$（公式七）

最后结合公式三、公式七，以及公式八，可以得出转换系数 K 的公式，最后进一步结合以上公式，可以得到高温结构陶瓷材料高温硬度的表征模型，公式如下所示：

$$H(T)=H(T_0)\cdot\left[\frac{E(T)}{E(T_0)}\left[1-\frac{1}{\int_{T_0}^{T_m}C_P(T)dT}\int_{T_0}^{T}C_P(T)dT\right]\right]^{1/2}$$（公式八）

在公式中，模型不包括任何拟合参数，计算所需的参数都可以通过实验数据或者材料手册得出。

（二）模型的验证

在模型的验证工作中，为了验证公式八的可行性，利用表征模型验证了莫来石、Al_2O_3–SiC 等陶瓷材料的温度相关性硬度，并且通过实验值和模型的预测值的对比来验证模型的有效性。

1. 莫来石

当利用模型预测莫来石的高温硬度时，结果如下，

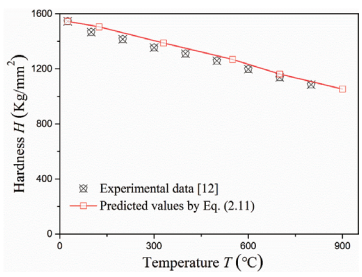

图 1

上图是莫来石的模型预测硬度值和实验测得的硬度值之间的对比图，从图中可以得出，随着温度的升高，陶瓷材料的硬度逐渐降低，计算中所用到的参数都来自于实验以及材料手册，且参数均列在图 2，从图中可以看出，实验值和预测值相吻合，表征模型具有合理性。

材料参数	参数值
$H(T_0)$ (Kg/mm²)	1545.1
T_m (K)	2023
$C_p(T)$ (cal/mol)	233.593+633.876*10⁻³T+55.856*10⁻⁵T⁻²-385.974*10⁻⁶T²
$H(T)$ (Kg/mm²)	1545.1 (25 ℃)；1467 (100 ℃)；1415 (200 ℃)；1354.1 (300 ℃)；1310.7 (400 ℃)；1258.7 (500 ℃)；1198 (600 ℃)；1137.2 (700 ℃)；1085 (800 ℃)
$E(T)$ (GPa)	196.5 (25 ℃)；194.6 (125 ℃)；184.8 (330 ℃)；180 (550 ℃)；171.2 (700 ℃)；172.2 (900 ℃)

图 2

2.Al_2O_3–SiC

当利用模型预测 Al2O3–SiC 的硬度时，结果如下（图 3）：

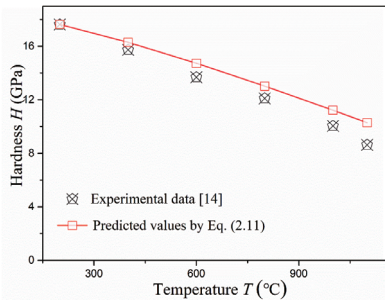

图 3

图 3 是 Al_2O_3–SiC 陶瓷实验测得的硬度值和模型预测的对比图，在进行具体操作时，因为碳化硅颗粒的掺杂量比较少，因此不考虑其对陶瓷材料定压热容的影响。根据图 3 可以看出，Al2O3–SiC 陶瓷温度升高，硬度随之降低，模型预测到这一趋势，进一步证明了模型的有效性，而计算时所有参数如下图所示（图 4）。

材料参数	参数值
$H(T_0)$ (GPa)	17.63
T_m (K)	2327
$C_p(T)$ (cal/mol)	120.516+9.192*10⁻³T+48.367*10⁻⁵T⁻²
$H(T)$ (GPa)	17.63 (200 ℃)；15.74 (400 ℃)；13.68 (600 ℃)；12.11 (800 ℃)；10.05 (1000 ℃)；8.63 (1100 ℃)
$E_{Al2O3}(T)$ (GPa)	422.4 (200 ℃)；396.6 (400 ℃)；362.7 (600 ℃)；323.5 (800 ℃)；280.8 (1000 ℃)；258.5 (1100 ℃)
$E_{SiC}(T)$ (GPa)	407.5 (200 ℃)；403.6 (400 ℃)；398.4 (600 ℃)；392.5 (800 ℃)；389.1 (1000 ℃)；382.7 (1100 ℃)

图 4

四、结束语

总而言之，高温结构陶瓷材料设计原则有抗氧化和挥发性；抗蠕变性；断裂韧性；抗热震性等因素。制约陶瓷高温强度的因素有以下方面，裂纹对强度的影响；温度对强度的影响；加载速率对强度的影响。通过高温结构陶瓷材料温度相关性硬度理论表征模型可以得出结论，随着温度的升高，陶瓷材料的硬度逐渐逐渐降低。希望在后续工作中，可以通过进行更高温度下的硬度实验等方法，进一步验证表征模型，进一步借助理论知识将影响因素引入实验，建立起可以直观反映加载量等因素影响的陶瓷材料高温硬度理论表征模型。

参考文献：

[1] 白世鸿，乔生儒，舒武炳，康沫狂 . 先进结构陶瓷高温力学性能测试与表征 [J]. 材料工程，2000，28（10）：45–48.

基金项目：南京科技职业学院科研项目（NJPI–2021–05）；南京科技职业学院横向科研项目（NKYKY230426018）