

氧化鋯混凝土韌性強化之研究 (I)

潘煌鏗¹ 郭文田²

關鍵詞：相變、韌性、氧化鋯、混凝土

摘要

依據位能改變及熱動力平衡原理，推導應力引起相變之陶瓷複合材料韌性理論。 $\mu_1/\mu_0 < 1$ 時，結果顯示扁平形狀之介質能提供較大相變區範圍與韌性增加量。當 $\nu_1 \rightarrow 0.5$ 和 $\nu_0 \rightarrow 0$ 所組成之材料的韌性增加量最好；但若 $\mu_1/\mu_0 \rightarrow \infty$ 時，不管柏松比之比例，韌性改變量 ΔK 會趨近於一漸近值。將氧化鋯分別加入混凝土和氧化鋁陶瓷材料來印證相變陶瓷材料韌性理論，發現氧化鋯混凝土之韌性增加量可能因氧化鋯相變量不足，使得混凝土韌性增加並不明顯。

1、前言

陶瓷材料的破壞韌性和金屬材料比較非常小，約在 $10\text{MPa}\sqrt{m}$ 以下。為了增加它們的韌性，目前已經證實有兩種韌性機理是有效的：相變強化韌性(transformation toughening)和微裂縫強化韌性(micro-crack toughening)機理。本文是針對高性能陶瓷材料的開發，主要以相變強化材料韌性為研究目標，以有效阻止脆性材料因瑕疵(flaws)形成之主裂縫(main crack)的成長，即可增加材料之韌性。所選用陶瓷材料是在混凝土中加入氧化鋯(zirconia)相變材料，並用氧化鋁(alumina)為母材(matrix)做為驗證理論的依據。

現有已知相變強化韌性理論都只考慮複合材料之母材與介質(inclusions)具有相同的材料性質[1-3]，而本文是以推導具不同材料性質與含量之雙相(two-phase)陶瓷材料韌性強化理論為首要任務；其次，將氧化鋯強化氧化鋁(ZTA)試驗結果和所推導之韌性強化理論做比較，以印證韌性強化理論之可靠性。最後，嘗試製作氧化鋯混凝土(zirconia-toughened concrete, ZTC)，且求得氧化鋯含量與ZTC強度和韌性關係，並和韌性強化理論比較，做為日後製造具耐震效果之氧化鋯混凝土的參考。

¹國立高雄應用科技大學土木工程系教授

²國立高雄應用科技大學土木工程系副教授

2、相變產生的位能

在雙相陶瓷材料中，若將橢球形(ellipsoidal)氧化鋯介質視為第 1 相，而陶瓷母材視為第 0 相，則第 r 相之容積模數 κ (bulk modulus)與剪力模數 μ (shear modulus)可用 $L_r = (3\kappa_r, 2\mu_r)$ 表示，且複合材料彈性模數 $L = (3\kappa, 2\mu)$ ，介質體積含量(volume fraction)用 c_1 表示，因此母材含量為 $c_0 = 1 - c_1$ 。

因主裂縫尖端附近有應力集中效應影響，有額外應力 $\bar{\sigma}$ 發生，這個應力 $\bar{\sigma}$ 會使氧化鋯產生相變而有獨立應變 ε^{ph} (phase transformation strain)產生，造成雙相陶瓷材料的彈性位能(elastic potential energy)改變。在主裂縫尖端附近之雙相陶瓷材料所圍成的處理區(process zone)因相變作用的位能 P 為

$$P(\bar{\sigma}, c_1, L_1, L_0, \varepsilon^{ph}) = \frac{1}{2} \int_V \sigma(\varepsilon - \varepsilon^{ph}) dV - \int_S \bar{F} u dS \quad (1)$$

其中， $\bar{F} = \bar{\sigma} \cdot n$ 是作用在處理區表面的力(traction)， n 為單位法線向量， u 是位移， V 和 S 分別為處理區的體積與表面積。而沒有相變作用之雙相陶瓷材料的位能 P 是

$$P(\bar{\sigma}, c_1, L_1, L_0, \varepsilon^{ph} = 0) = \frac{1}{2} \int_V \sigma \varepsilon dV - \int_S \bar{F} u dS \quad (2)$$

因相變使得陶瓷材料產生位能改變 ΔP ，其值為(1)式與(2)式的差異。經利用均值法(mean-field approach) [4-5]推導具不同材料性質之母材與介質的彈性位能變化 ΔP 結果為

$$\Delta P(\bar{\sigma}, c_1, L_1, L_0, \varepsilon^{ph}) = -\frac{c_1(1-c_1)}{2} \langle \sigma^{pt} \varepsilon^{ph} \rangle - \frac{1}{2} c_1 \langle \bar{\sigma} [(\varepsilon^* - \varepsilon^{**}) + 2\varepsilon^{ph}] \rangle \quad (3)$$

其中 σ^{pt} 是起伏應力(perturbed stress)， ε^* 為 Eshelby 應變[4]， ε^{**} 為非均質應變(inhomogeneity strain)是因母材與介質有不同材料性質所造成的，而符號 $\langle \bullet \rangle$ 為內含量 \bullet 之各方向性質的平均(randomly oriented average)，有關如何計算(3)式各項細節，可參考文獻[6]。例如，三度空間分佈之介質相變的應變平均 $\bar{\varepsilon}^{ph}$

$$\bar{\varepsilon}^{ph} = c_1 \langle (\varepsilon_{kk}^* - \varepsilon_{kk}^{**}) + \varepsilon_{kk}^{ph} \rangle = c_1 (p_{11} \varepsilon_{11}^{ph} + p_{22} \varepsilon_{22}^{ph} + p_{33} \varepsilon_{33}^{ph}) \quad (4)$$

其中 p_{11} 、 p_{22} 和 p_{33} 與材料性質及 Eshelby S 張量有關。

3、相變強化韌性

因考慮相變是應力引起(stress-induced)所造成，此時溫度不變，並假設相變前後之氧化鋯顆粒的表面積不變，由熱動力平衡原理得知材料系統受彈性位能控制，即 $\Delta P \leq 0$ 。在模式 I 載重(Mode I loading)及平面應變情況下，且假設介質為橢球形狀，經由(3)式計算求出主裂縫之臨界相變區(處理區) r_c 為

$$\sqrt{r_c} = \left(\frac{K_I}{\sqrt{2\pi}} \frac{1+\nu}{E} \cos \frac{\theta}{2} \right) \frac{R}{2} \quad (5)$$

其中 K_I 為模式 I 載重之應力強度因子(stress intensity factor)， ν 和 E 分別為相變區材料(複合材料)之柏松比與楊氏模數， R 和材料性質、含量與相變應變有關。若主裂縫成長為穩定狀態(steady-state)延伸，則相變區高度的一半 $H = r_c \sin \theta$ 可簡化成

$$H(c_1, L_1, L_0, \varepsilon^{ph}) = \frac{3\sqrt{3}K_I}{256\pi} \left(\frac{R}{\mu} \right)^2 \quad (6)$$

為推導相變區內具不同材料性質 ($L_1 \neq L_0$) 之陶瓷材料相變強化韌性公式，可利用權

函數理論[7]來推導應力強度因子的改變量 ΔK

$$\Delta K = \kappa \bar{\varepsilon}^{ph} \int_A h_{i,i} dA \quad (7)$$

其中 \mathbf{h} 為權函數(weight function)。若裂縫成長在穩定狀態，可將(7)式之 ΔK 分成兩部分來積分，即 $0 \leq \theta \leq \pi/3$ 和 $\pi/3 \leq \theta \leq \pi$ ，計算後得到

$$\Delta K = -0.22 \frac{E \sqrt{H(c_1, L_1, L_0, \varepsilon^{ph})}}{1-\nu} c_1 (p_{11} \varepsilon_{11}^{ph} + p_{22} \varepsilon_{22}^{ph} + p_{33} \varepsilon_{33}^{ph}) \quad (8)$$

ΔK 為負值時，表示材料之應力強度因子 K 降低，此時破壞韌性會增加。當母材和相變介質有相同材料性質時， $p_{11} = p_{22} = p_{33} = 1$ ，應力強度因子的改變量 ΔK 和以前文獻的理論公式[2,3]相同。當裂縫成長為靜止狀態(stationary state)時，公式(7)之積分範圍為 $0 \leq \theta \leq \pi$ ，可求得 $\Delta K = 0$ ，即材料的裂縫靜止不動時，此時介質雖然有相變產生，但並不會增加材料韌性。

4、結果與討論

為確定所推導韌性強化公式可靠性，選用 ZTA 材料[8]做為比較依據，如圖 1 所示，理論結果和試驗接近，表示新理論公式相當可靠。有關介質顆粒形狀對韌性的影響，參見圖 2，呈扁平碟狀(disc)介質對增加材料韌性的效果最好，而其他形狀較差，又以球狀介質對材料韌性之強化效果最差。圖 3 顯示材料組成性質對韌性的影響，當 $\nu_1 \rightarrow 0.5$ 與 $\nu_0 \rightarrow 0$ 時之材料的韌性強化效果最好；但當 $\mu_1 / \mu_0 \rightarrow \infty$ 時，不管材料柏松比之比例，韌性強化趨近於漸近值。另外，經由數值計算結果發現(8)式的 p_{11} 、 p_{22} 及 p_{33} 值永遠為正值，這表示只要介質的相變是膨脹應變，不管陶瓷材料的組成材料性質差異，則一定能增加材料韌性。

當嘗試以 1%、3%、5% 和 10% 之氧化鋁含量加入水泥砂漿與混凝土時，發現混凝土強度增加約 10% 以內；但其韌性增加量卻只有些微量增加，與理論值比較非常少，並不明顯。結果顯示，混凝土內之氧化鋁相變量少，使得相變範圍(高度)非常小，因此韌性強化效果不易顯現。

5、結論

雙相陶瓷材料之母材與介質有不同材料性質的相變強化韌性理論公式已推導出，結果和氧化鋁強化氧化鋁材料的試驗值比較，非常接近。由數值分析結果指出，採用扁平狀氧化鋁顆粒的韌性增加量最好；若陶瓷材料的母材柏松比越小，韌性效果會越好；且只要相變介質具有膨脹的相變應變，就有增加材料韌性的功效。然而，因製造氧化鋁混凝土的技術尚未成熟，或者因混凝土內孔隙的影響，造成裂縫尖端附近的相變區太小，使得所製造氧化鋁混凝土韌性增加量並不明顯，有待做更進一步探討。

誌謝

本文研究經費由國科會計畫編號 NSC 89-2211-E-151-007 贊助，國立高雄應用科技大學機械系陳順隆教授提供部分儀器、土木系學生鄭傳璋及林信旭協助試驗，一併感謝。

參考文獻

- [1] McMeeking, R. M., and Evans, A. G., "Mechanics of Transformation-Toughening in Brittle Materials," *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 65, 1982, pp. 242-246.
- [2] Budiansky, B., Hutchinson, J. W., and Lambropoulos, J. C., "Continuum Theory of Dilatant Transformation Toughening in Ceramics," *International Journal of Solids and Structures*, Vol. 19, 1983, pp. 337-355.
- [3] Evans, A. G., and Cannon, R. M., "Toughening of Brittle Solids by Martensitic Transformations," *Acta Metallurgica*, Vol. 34, 1986, pp. 761-800.
- [4] Eshelby, J. D., "The Determination of the Elastic Field of an Ellipsoidal Inclusion, and Related Problem," *Proceedings of the Royal Society, London, Series A* 241, 1957, pp. 376-396.
- [5] Mori, T., and Tanaka, K., "Average Stress in the Matrix and Average Elastic Energy of Materials with Misfitting Inclusions," *Acta Metallurgica*, Vol. 21, 1973, pp. 571-574.
- [6] Pan, H. H., and Weng, G. J., "Thermal Stress and Volume Change During a Cooling Process Involving Phase Transformation," *Journal of Thermal Stresses*, Vol. 15, 1992, pp. 1-23.
- [7] Rice, J. R., "Three-Dimensional Elastic Crack Tip Interactions with Transformation Strains and Dislocations," *International Journal of Solids and Structures*, Vol. 21, 1985, pp. 781-791.
- [8] Lang, F. F., "Transformation Toughening," *Journal of Materials Science*, Vol. 17, 1982, pp. 225-262.

A Study on Zirconia-Toughened Concrete

Huang Hsing Pan Wen-Ten Kuo

Department of Civil Engineering

National Kaohsiung University of Applied Sciences

ABSTRACT

Based on the change of potential energy and the principle of thermodynamic equilibrium, the transformation toughening of a two-phase ceramic is derived. Disc-like particles always provide the better transformation-height and the toughness increment than the others when $\mu_1 / \mu_0 < 1$. The composite material with $\nu_1 \rightarrow 0.5$ and $\nu_0 \rightarrow 0$ has the best fracture toughness. However, the toughness increments ΔK approach to an asymptotic value regardless of the Poisson ratios if the ratio of the shear modulus $\mu_1 / \mu_0 \rightarrow \infty$. To investigate zirconia-toughened concrete and zirconia-toughened alumina with the developed theory, zirconia-toughened concrete does not show a good toughness increase because the height of transformation near the main crack-tip is probably small.

Keywords: Phase Transformation, Toughness, Zirconia, Concrete

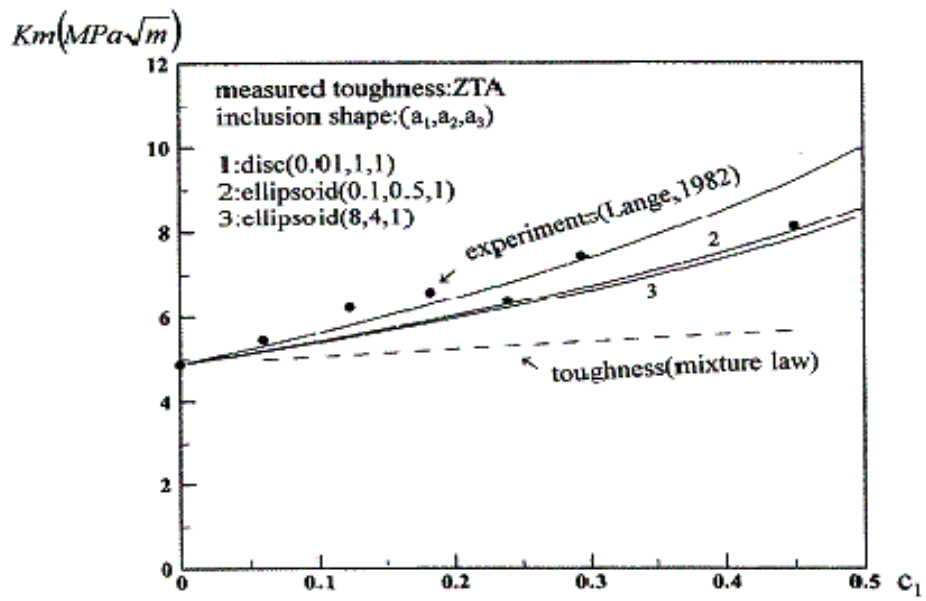


圖 1 韌性強化理論與試驗比較

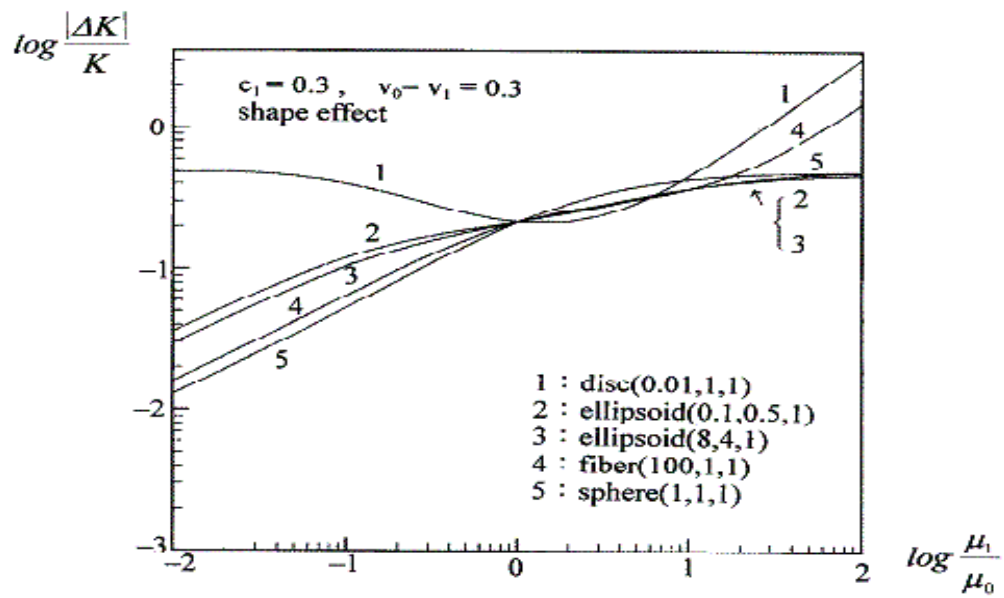


圖 2 介質顆粒形狀對韌性的影響

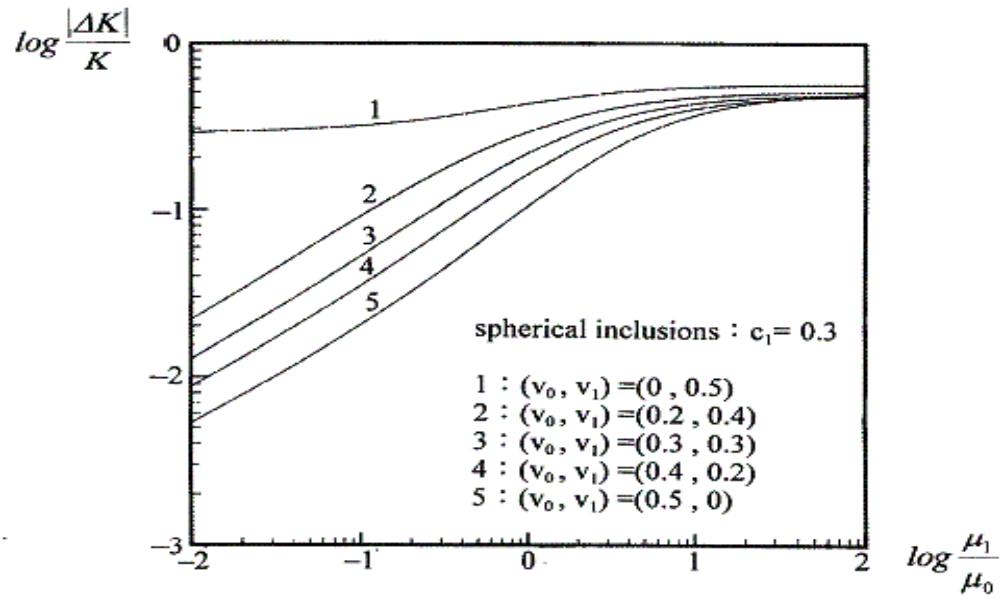


圖 3 球形顆粒之韌性強化與組成材料性質關係