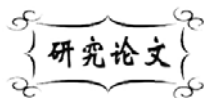


中图分类号: TB301
文献标识码: A

文献编号: 1005-1198 (2017) 06-0433-07
DOI: 10.16253/j.cnki.37-1226/tq.2017.04.003



氧化锆陶瓷超塑性变形行为及机理

陈国清, 朱晓丽, 王 康, 付雪松, 周文龙

大连理工大学 材料科学与工程学院, 辽宁 大连 116085

辽宁省凝固控制与数字化制备技术重点实验室, 辽宁 大连 116085

摘 要: 研究了不同晶粒尺寸的 3Y-TZP 在高温下的变形行为, 探究了压头速度和变形温度对材料超塑性变形的影响。结果表明, 3Y-TZP 陶瓷的超塑性变形抗力随变形温度的提高和压头速度的降低而降低。变形后晶粒尺寸增大, 但仍保持等轴晶。在 1250°C 采用应力突变法对不同晶粒尺寸的材料进行压缩试验, 实验结果与经典的蠕变方程相吻合。在一定的晶粒尺寸范围内, 3Y-TZP 陶瓷的应力指数随着晶粒尺寸的增大而减小。在温度 1250°C 时, 3Y-TZP 的主要变形机制为伴随扩散的晶界滑动。

关键词: 3Y-TZP; 超塑性; 晶粒尺寸; 晶界滑动

陶瓷材料因具有高硬度、耐高温、耐腐蚀等优良性能, 在机械、航空航天以及医疗等领域得到了广泛的应用。利用陶瓷的超塑性变形特性可以使陶瓷如同金属一样直接用塑性加工的方法制成精密尺寸的陶瓷零件^[1-5]。以氧化钇稳定的氧化锆材料 (Y-TZP) 为代表, 超塑性陶瓷表现出了巨大的发展潜力和广阔的应用前景。

1986 年, 陶瓷的超塑性被著名学者 Wakai^[6]首次发现, 一经报道迅速引起国内外众多科研工作者的关注。Wakai 与他的合作者制备的平均晶粒尺寸小于 0.3 μm 的 3Y-TZP 多晶陶瓷呈现出超过 120% 的均匀形变。Xue 等人^[7]研究了掺杂异价阳离子对氧化铝烧结和成形的促进作用, 在 1200°C 实现了氧化铝的低温超塑性。Yoshida 等人^[8]报道了平均晶粒尺寸为 0.35 μm 的 TiO₂-GeO₂ 共掺 TZP 在 1400°C 变形温度下获得了 1053% 的大伸长量, 晶界上 Zr²⁺ 的充分扩散和晶界能的降低使材料的塑性得到了极大提升。Kim 等人^[9]制备的 ZrO₂-Al₂O₃-尖晶石材料分别在 0.14 s⁻¹ 和 0.085 s⁻¹ 的拉伸速率下获得了高达 2150% 和 2510% 的伸长率, ZrO₂ 晶粒内的位错诱导塑性使其实现了高超塑性。Zhang 等人^[10]通过分子动力学模拟发现当晶粒尺寸减小到 2 nm 时, 碳化硅不仅变得更加有韧性, 而

收稿日期: 2017-04-04

收到修改稿日期: 2017-05-12

基金项目: 国家自然科学基金 (51675078; 50875032; 50505005)。

通讯作者: 陈国清 (1977 -), 男, 河南洛阳人, 教授。E-mail: gqchen@dlut.edu.cn。

且可以在室温条件下实现超塑性变形。

自从氧化锆陶瓷的超塑性被发现以来, 学者们不断探究其变形机制和根本原因。Nieh 等人^[11]曾用位错蠕变来解释高纯度 Y-TZP 的变形机理, 然而在细晶 Y-TZP 的变形过程中缺少明显位错运动的证据。Owen 等人^[12,13]认为 3Y-TZP 在高应力区变形主要受晶界滑移控制, 在低应力区主要受界面反应控制。Berbon 等人^[14,15]则认为没有充分证据证明晶界滑移在变形中起到了决定性作用。基于扩散数据可知, 假设蠕变受 Zr^{4+} 沿晶界的扩散速度控制, 计算所得的应变速率与实验值在同一数量级, 因此, 他们认为 3Y-TZP 变形主要受界面扩散控制。Shirooyeh 等人^[16]对立方相氧化锆超塑性变形进行研究, 得出其流变机制也为界面控制的扩散蠕变。Jiménez-Melendo 等人^[17,18]分析了大量实验数据, 总结出 Y-TZP 变形中应力阈值的影响, 即: 当实际应力小于应力阈值时, 晶界滑移不能被激活, 变形机制主要为扩散蠕变; 当实际应力大于应力阈值时, 晶界滑移和晶粒转动被激活, 使得材料呈现较好的超塑性性能。Yoshida 等人^[19]尝试从晶界原子结构角度来解释超塑性变形, 并指出晶界原子分析对发展新的超塑性陶瓷至关重要。

当前对于陶瓷超塑性的变形机制尚没有统一的认识。大多数模型都认为晶界滑动是超塑性的重要变形机制, 但对晶界滑动的协调机制还未能完全阐明。另外, 鉴于晶粒尺寸对氧化锆陶瓷的超塑性变形具有重要的影响^[15,20-22], 本文采用压缩实验对 3Y-TZP 的超塑性变形进行了研究, 并对不同晶粒尺寸下超塑性变形的应力指数进行了探讨。

1 实验材料与方 法

本研究采用日本 TOSOH 公司生产的 TZ-3Y-E 陶瓷粉体, 粉体粒径为 40 nm。采用高强石墨作为模具材料, 将粉体在室温干压成型后进行真空热压烧结, 烧结温度为 1200°C ~ 1500°C, 烧结压力为 30 MPa。通过改变烧结温度和保温时间得到了不同晶粒尺寸的样品。

将陶瓷样品加工为直径 10 mm、高 12 mm 的圆柱体, 对上下表面进行研磨抛光后进行高温压缩试验。

恒压头速度高温压缩实验在乌克兰金属所生产的超高温拉伸试验机上完成。利用碳-碳复合材料高温模具将拉伸力转化为压缩力, 试样随炉升温 (40°C/min) 至目标温度后保温 5 min, 待试样内部温度均匀后开始压缩试验。温度采用自动控温仪控制, 采用铂-铑热电偶测温。

压缩实验中测量并记录试样原始高度 H_0 、端面面积 A_0 、压头移动速度 V 、不同时刻的载荷 P 和压缩量 ΔH 等参数。根据体积不变原则, 并忽略“端面效应”的影响, 试样的真实压应变 ε 、真应力 σ 以及瞬时应变速率 $\dot{\varepsilon}$ 由以下公式计算得出:

$$\varepsilon = -\ln\left(\frac{H_x}{H_0}\right) \quad (1)$$

$$\sigma = \frac{PH_x}{A_0H_0} \quad (2)$$

$$\dot{\varepsilon} = \frac{H_x - H_{x-1}}{H_x} \quad (3)$$

采用德国 Zeiss 公司的 Supra 55 型扫描电子显微镜 (SEM) 观察变形前后试样的微观组织; 采用 NanoMeasure 软件进行晶粒尺寸测量, 采用直线截距法计算粒径。



图 1 试样超塑性压缩变形前后的典型形貌
Figure 1 Typical images of the specimens before and after superplastic compression

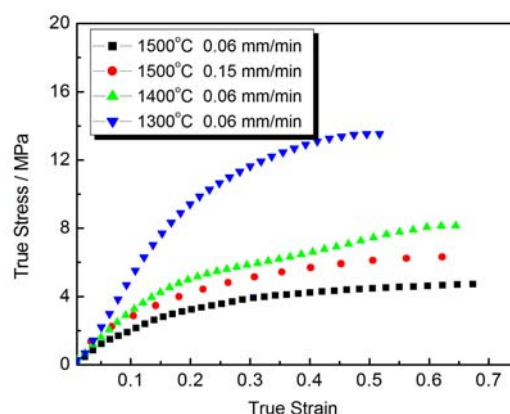


图 2 3Y-TZP 在不同条件下的应力-应变曲线
Figure 2 Stress-strain curves under different conditions for 3Y-TZP ceramic

2 实验结果及分析

2.1 高温压缩试验

对烧结后得到的圆柱形坯体进行超塑性压缩试验，典型试样变形前后的对比如图 1 所示。变形后的试样呈现鼓形，这是由于端面上的摩擦力造成的。由于材料在高温下具有良好的变形能力，变形后的试样表面未发现裂纹。不同温度下的应力应变曲线如图 2 所示，测试所采用的压头速度分别为 $0.06 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ 和 $0.15 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ 。可以看出，在 $1300^\circ\text{C} \sim 1500^\circ\text{C}$ 之间材料的变形抗力较低，且随着变形量的增加，变形抗力缓慢增长，呈现出稳态流动的特性。在变形温度为 1500°C 时尤为明显，应力-应变曲线连续光滑；当变形量为 0.6 时，其变形抗力尚不足 5 MPa。初始条件相同时，温度升高，流动应力相应降低，变形抗力下降。不同温度下的压缩变形均未出现应变硬化现象。材料可以在很低的流变应力下产生大塑性变形，这为成型复杂的陶瓷零件提供了可能。在变形温度一定时，随着变形速度的增加，流动应力增加。3Y-TZP 陶瓷的超塑性变形抗力随着变形温度的提高和压头速度的降低而降低。

2.2 微观组织

3Y-TZP 陶瓷变形前后的组织形貌如图 3 所示。图 3 (a) 为烧结态试样的显微组织，图 3 (b) 为

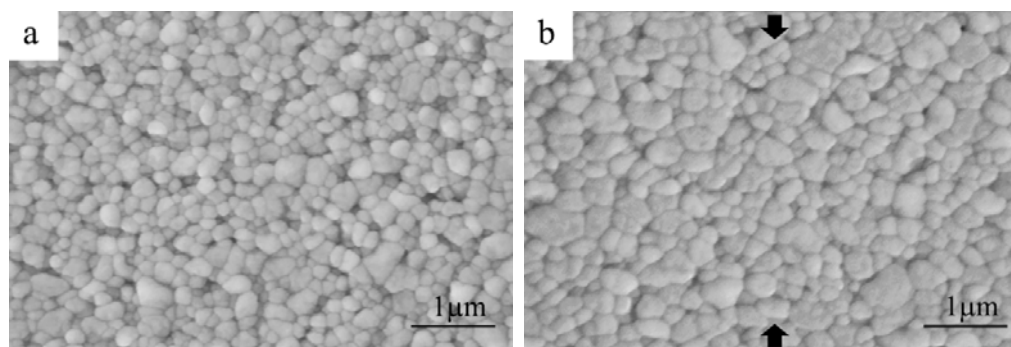


图 3 3Y-TZP 压缩变形前后的组织形貌：(a) 烧结体；(b) 1200°C 压缩变形后
Figure 3 SEM micrographs of 3Y-TZP: (a) As-sintered specimen; (b) After being deformed at 1200°C

1200°C 变形后的显微组织。观察面与应力轴平行, 压缩变形过程中的应力加载方向如图 3 (b) 中黑色箭头所示。对比图 3 (a) 和图 3 (b) 可以看出变形后氧化锆晶粒尺寸明显增大。3Y-TZP 在高温变形中会发生静态和动态的晶粒长大。Sakuma 等人^[23,24]研究发现变形中的晶粒动态长大要比静态长大显著。变形温度越高, 晶粒尺寸的增大越明显, 这也在本实验中得到了验证。

陶瓷材料在压缩变形中为保持晶粒的相容性会发生晶界滑移、晶粒的转动、空位的迁移及扩散等。当塑性变形达到一定程度后, 当这些机制无法保持晶粒之间的相容性时, 便会产生空洞。压缩试验中材料的压应力状态在很大程度上抑制了空洞的长大以及临近空洞间的接合。在本实验中, 变形后材料中仅发现了少许空洞, 变形后的晶粒表现为近似等轴晶。

2.3 变形机理

陶瓷材料在高温下的变形机制可通过稳态变形公式进行描述:

$$\dot{\epsilon} = A \frac{Gb}{kT} \left(\frac{b}{d}\right)^p \left(\frac{\sigma}{G}\right)^n D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (4)$$

式中 A 为无量纲常数, G 是剪切模量, b 为伯氏矢量, k 为 Boltzmann 常数, T 为绝对温度, σ 为应力, d 为晶粒尺寸, $D = D_0 \exp(-Q/RT)$ 为扩散系数, Q 为激活能, R 为气体常数, n 和 p 分别为应力指数和晶粒尺寸指数。

应力指数 n 值能够很好地反映材料在高温变形过程中的主导机制。利用“应力突变法”得出不同晶粒尺寸 3Y-TZP 的应力与应变速率之间的对数关系, 如图 4 所示。图中实线对应数据点和虚线对应数据点分别为本研究所得数据和前人文献 [25,26] 中的对比数据。每种材料的应力指数 n 可以通过曲线的斜率求得。随着应力的改变, 应力指数在 2 附近变化。从图中可以发现, 应力指数和晶粒尺寸存在一定的依赖关系, 随着晶粒尺寸的增大, 应力指数有不断减小的趋势。

在材料变形过程中不同的主导机制造成了应力指数的不同。扩散蠕变的应力指数 $n = 1$; 当变形机制为扩散蠕变与晶界滑移的叠加时, 应力指数值应该在 2 左右, 正如本实验所得。Owen 等人^[12, 27]发现 3Y-TZP 材料应力指数在低应力条件下可达到 3, 施加应力值在临界应力之上的应力指数则在 2 附近。晶界位错滑移和攀移控制着晶界的滑动过程。钇元素在晶界的偏聚导致了对位错的钉扎, 这可能是因为在低应力区的应力指数较大^[17,18]。对于 3Y-TZP 材料, 晶粒尺寸在 400 nm 时的临界应力为 40 MPa, 随着晶粒尺寸的增大, 临界应力不断减小^[12]。压缩试验中, 当晶粒尺寸为 700 nm 时, 应力阈值有所减小。在本实验条件下应力阈值对材料变形的影响不作讨论。

应力指数的差异还和“杂质”在晶界的偏聚有关。随着晶粒尺寸的减小, 由于晶界体积的增加, Y^{3+} 和杂质在晶界偏聚的程度降低。在晶粒细小的材料中, 偏聚的减少使得在应力增加很小的情况下就可以获得应变速率的大幅提高^[12,27], 即应力指数的提高。陶瓷细晶超塑性的研究表明, 晶粒尺寸越小, 晶界相越多, 晶界滑移的产生就越容易。文献 [28] 中一系列测试样品的应

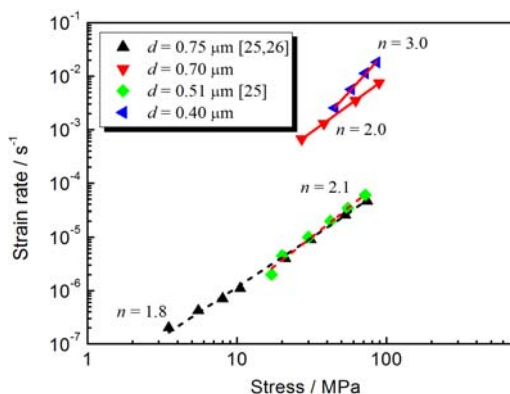


图 4 不同晶粒尺寸 3Y-TZP 的应力-应变速率曲线 (实线为本研究所得数据, 虚线为文献中对比数据)

Figure 4 Stress-strain rate relationships of 3Y-TZP with different grain size in this study and some previous studies

变速率和应力的数据点也证明, 当晶粒尺寸逐渐增大时, 晶界滑移越来越受限制, 需要更大的应力来实现相同的应变速率。在氧化锆材料的高温变形中, 主导机制为晶界滑移, 晶界滑移一般认为是介于扩散蠕变与位错蠕变之间的机制。变形过程晶界滑动必须由扩散蠕变来协调, 否则在晶界上将产生空洞或物质堆积。结合前人的分析结果^[17,18,29,30]和本文实验数据可以得出, 实际上 3Y-TZP 的变形机制是晶界滑移和扩散蠕变的叠加 (伴随扩散的晶界滑动机制)。当晶粒尺寸较小时, 前者占主导地位; 当晶粒尺寸不断长大时, 后者变得越来越重要。

3 结 论

(1) 晶粒尺寸为 260 nm 的 3Y-TZP 材料在 1300°C ~ 1500°C 温度范围内, 流动应力值较低。随变形量的增加, 流动应力增长较为缓慢, 表现出稳态流动的特性。且变形抗力随变形温度的提高和压头速度的降低而降低。变形后晶粒尺寸增大, 但晶粒仍保持等轴状。

(2) 3Y-TZP 材料的应力指数和晶粒尺寸存在一定的依赖关系。在一定范围内, 随着晶粒尺寸的增大, 应力指数不断减小。

(3) 材料变形的主要机制为晶界滑移和扩散蠕变的叠加 (伴随扩散的晶界滑动机制)。当晶粒尺寸较小时, 前者占主导地位; 当晶粒尺寸增大时, 后者变得越来越重要。

参考文献

- [1] MUTO H, MATSUDA A, SAKAI M. Superplastic joining of 3Y-TZP [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2006, 26 (4): 379–384.
- [2] CHEN G, ZHANG K, WANG G, et al. The superplastic deep drawing of a fine-grained alumina-zirconia ceramic composite and its cavitation behavior [J]. Ceramics International, 2004, 30 (8): 2157–2162.
- [3] NIEH TG, WADSWORTH J. Superplasticity and superplastic forming of ceramics [J]. Materials Science Forum, 1994, 170–172: 359–368.
- [4] CHEN GQ, ZU YF, LUO JT, et al. Superplastic forming of oxide ceramic composite [J]. Key Engineering Materials, 2012, 512–515: 407–410.
- [5] CHEN G, ZU Y, LUO J, et al. Microstructure and superplastic behavior of TiO₂-doped Al₂O₃-ZrO₂, (3Y) composite ceramics [J]. Materials Science & Engineering A, 2012, 554 (5): 6–11.
- [6] WAKAI F, SAKAGUCHI S, MATSUNO Y. Superplasticity of yttria-stabilized tetragonal ZrO₂ polycrystals (Y-TZP) [J]. Advanced Ceramic Materials, 1986, 1: 259–263
- [7] XUE LA, CHEN IW. Superplastic alumina at temperatures below 1300°C using charge-compensating dopants [J]. Journal of the American Ceramic Society, 1996, 79 (1): 233–238.
- [8] YOSHIDA H, MORITA K, KIM BN, et al. Doping amount and temperature dependence of superplastic flow in tetragonal ZrO₂ polycrystal doped with TiO₂, and/or GeO₂ [J]. Acta Materialia, 2009, 57 (10): 3029–3038.
- [9] KIM BN, HIRAGA K, MORITA K, et al. Enhanced tensile ductility in ZrO₂-Al₂O₃-spinel composite ceramic [J]. Scripta Materialia, 2002, 47 (11): 775–779.
- [10] ZHANG JY, SHA ZD, BRANICIO PS, et al. Superplastic nanocrystalline ceramics at room temperature and high strain rates [J]. Scripta Materialia, 2013, 69 (7): 525–528.
- [11] NIEH TG, MCNALLY CM, WADSWORTH J. Superplastic behavior of a 20% Al₂O₃/YTZ ceramic composite [J]. Scripta Metallurgica, 1989, 23 (4): 457–460.
- [12] OWEN DM, CHOKSHI AH. The high temperature mechanical characteristics of superplastic 3 mol% yttria stabilized zirconia [J]. Acta Materialia, 1998, 46 (2): 667–679.
- [13] HINES JA, IKUHARA Y, CHOKSHI AH, et al. The influence of trace impurities on the mechanical characteristics of a superplastic 2 mol% yttria stabilized zirconia [J]. Acta Materialia, 1998, 46 (15): 5557–5568.

with the increase of the punch velocity, as well as the deforming temperature. The grain size increased after deformation, while the grains remained equiaxed. The stress-jump deformation was conducted at 1250°C. The experimental results were consistent with the classical flowing law for superplastic ceramics. The stress exponents were measured as a function of the grain size. It was found that the stress exponent increased with the decrease of grain size in a certain range. The deformation mechanism of the 3Y-TZP at 1250°C was grain boundary sliding accompanied by the diffusion.

Keywords: 3Y-TZP; Superplasticity; Grain size; Grain boundary sliding