

文章编号: 1000-324X(2003)04-0705-11

陶瓷材料超塑性研究进展

张凯锋, 陈国清, 王国锋

(哈尔滨工业大学材料科学与工程学院, 哈尔滨 150001)

摘 要: 超塑性是细晶陶瓷在高温下的固有属性. 本文综述了陶瓷材料超塑性的一般特征和氧化钇稳定四方相氧化锆多晶陶瓷(Y-TZP)的形变机理及最新研究进展. 解释了不同纯度Y-TZP陶瓷在I区存在巨大差异的原因以及杂质特征对应力指数的影响. 从能量的观点进一步分析了陶瓷材料超塑变形过程中的控速机制. 对共价键陶瓷 Si_3N_4 、 SiC 的超塑性特征以及晶间玻璃相在超塑变形中的作用进行了概括. 此外, 还总结了其它陶瓷材料, 包括 Al_2O_3 及其复合陶瓷、纳米陶瓷的研究进展及发展方向.

关 键 词: 陶瓷; 超塑性; 形变机理; 玻璃相

中图分类号: TB301; TQ174 **文献标识码:** A

1 引言

陶瓷材料在常温下是脆性材料, 由于其结构和键性的原因, 滑移系少, 位错产生和运动困难, 而且有沿晶界分离的倾向, 它在本质上是一种脆性材料, 在常温下几乎不产生塑性变形. 但是, 一些细晶陶瓷材料在较高的温度下, 可以具有一定的塑性. 超塑性指的是多晶陶瓷在拉应力下显示异常高的延伸率的能力. 陶瓷材料超塑性研究的起步要比金属晚得多, 1986年日本名古屋工业技术研究所的Fumihino Wakai和他的合作者们首先发现并报道了多晶陶瓷的拉伸超塑性, 他们发现了3Y-TZP(3mol% Y_2O_3 稳定四方相 ZrO_2 多晶体)能产生>120%的均匀拉伸形变, 并提出了陶瓷超塑成型的新概念^[1]. 这篇报道引起了世界范围内关于陶瓷超塑性的广泛研究. 除了Y-TZP材料外, Al_2O_3 、 Al_2O_3 - ZrO_2 复合材料、莫来石、 Si_3N_4 和 SiC 、 Si_3N_4 - SiC 复合材料、 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ 等陶瓷材料也被发现具有不同程度的超塑性^[2]. 利用陶瓷的超塑性可以通过超塑成型来制造陶瓷零件, 如超塑成型扩散连接、超塑性烧结锻造等. 另一方面, 超塑变形在应力辅助烧结过程, 如热等静压、热压烧结中也有着重要的作用.

本文总结和分析了陶瓷材料超塑性研究的最新进展, 综述了有关陶瓷超塑性研究中的超塑性行为、形变机理、特征参数及其它影响因素.

2 陶瓷超塑性的特点及表征

由于至今还没有发现陶瓷材料具有高拉伸延展性的相变超塑性, 所以就技术应用来说, 结构超塑性才是最重要的.

收稿日期: 2002-06-10, 收到修改稿日期: 2002-09-12

作者简介: 张凯锋(1951-), 男, 博士, 教授. E-mail: kfzhang@hope.hit.edu.cn

本文仅讨论陶瓷材料的结构超塑性. 结构超塑性也称细晶超塑性, 这种超塑性行为是在具有等轴形状的均匀细晶材料中产生的, 通常具有非牛顿流型的特征. 能产生结构超塑性的陶瓷材料包括离子键晶体和共价键多晶体、单相陶瓷和多相复合陶瓷. 其中以 Y-TZP 最为典型, 图 1 所示为一种细晶陶瓷的微观组织.

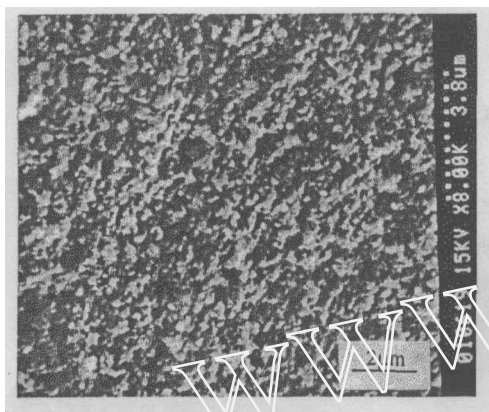


图 1 热压烧结 3Y-TZP 的 SEM 照片

Fig. 1 SEM microphotograph of a sintered specimen

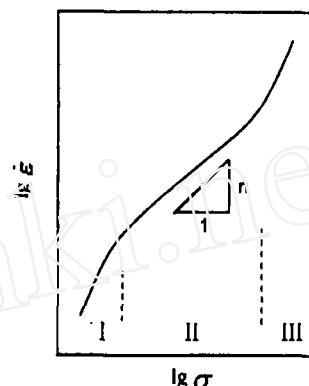


图 2 微晶金属超塑性变形的典型应变速率-应力曲线

Fig. 2 Typical strain rate vs stress curve for a fine-grained metal

产生超塑性形变的两个先决条件是: (I) 拉伸塑性稳定性, 即不产生明显颈缩, (II) 有效压制孔穴和晶界分离. 晶体材料要具有超塑性由以下几项重要的要求: (1) 由于超塑过程受扩散控制, 因此实验温度应足够高, 以便扩散足够快. 实际中, 实验温度通常要达到材料熔化温度的一半以上, 即 $\geq 0.5T_m$; (2) 晶粒尺寸要细小 (对于金属材料, 通常应 $< 10\mu m$; 对于陶瓷材料, 通常应 $< 1\mu m$), 并且要能保持稳定细晶结构, 没有或只有轻微地晶粒生长, 以便使得流动应力低于产生孔穴或晶界分离所需要的临界应力; (3) 晶粒具有等轴粒状, 以便于晶界滑移的发生. 与金属相比, 陶瓷材料更容易获得细晶结构, 在高温下结构更稳定. 然而, 由于陶瓷材料的晶间脆性, 这种超塑性的潜力受到限制. 实际上, 陶瓷材料产生超塑性形变要比金属材料困难得多. 普遍认为高温下的细晶超塑性是由晶界滑动引起的, 正如金属以及合金的超塑变形, 近似刚性的晶粒的滑动不可避免要产生空洞和裂纹. 因此, 晶粒间滑动的协调机制是超塑性所必需的. 高温下多晶材料的稳态变形可以用下面的等式来描述:

$$\dot{\epsilon} = A \frac{Gb}{kT} \left(\frac{\sigma}{G} \right)^n \left(\frac{b}{d} \right)^p D \quad (1)$$

式中 $\dot{\epsilon}$ 为应变速率, A 为无量纲常数, G 为剪切模量, b 为伯氏矢量, k 为玻尔兹曼常数, T 为绝对温度, σ 为应力, d 为晶粒尺寸, D 为扩散系数, n 和 p 分别为应力指数和晶粒尺寸指数. 扩散系数 D 可表示为 $D = D_0 \exp(-\frac{Q}{RT})$, Q 为变形激活能, R 是气体常数. 于是 (1) 式可简化为如下形式:

$$\dot{\epsilon} = A \frac{\sigma^n}{d^p} \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (2)$$

在温度和晶粒尺寸不变的条件下, 方程可进一步简化为:

$$\dot{\epsilon} = A\sigma^n \text{ 或 } \sigma = B\dot{\epsilon}^m$$

式中 B 为常数, $m = 1/n$, 称为应变速率敏感性因子. 通常当 $m > 0.3$ (或者 $n \leq 3$) 时, 由于流动局部化和颈缩受到有效地抑制, 材料才能产生明显的超塑性.

应该说明的是通过实验用以上等式得到的特征参数 n , p 和 Q 的值是近似的, 而不是真实值, 除非在实验条件下能保证单一的变形机制起作用, 而这不容易做到. 事实上文献中报道的形变特征参数值即使在同样的实验条件下, 同类材料也存在较大的差异. 随之而来, 人们提出的用来解释这些材料变形行为的一些主要机理 (界面反应控制的蠕变机制、晶界滑移伴随的晶间滑动、固溶-析出蠕变机制等) 也存在矛盾.

金属材料高温蠕变时, $\dot{\epsilon} - \sigma$ 的典型关系是斜 S 形曲线, 如图 2 所示, 它包括 3 个区, I 区和 III 区 n 值大 (3~6), II 区 n 值小 (~2). 材料只有在 II 区才表现出超塑性. 与之不同的是陶瓷材料的高温塑性变形, 在实验应变速率范围内 $\dot{\epsilon}$ 与 σ 之间大多是线性关系.

3 典型陶瓷材料的超塑性

3.1 Y-TZP 陶瓷的超塑性及其变形机理^[3]

Jimenez-Melendo 等回顾了关于 Y-TZP 陶瓷超塑性的大量研究工作, 因此这里将集中论述最新的进展. 文献中报道的 Y-TZP 陶瓷的蠕变参数值存在较大差异, n 值在 1~1.5 之间, Q 值在 450~700 kJ/mol 之间, P 值从 1 变化到 3. 前期的研究多局限于晶粒尺寸大约 $< 1 \mu\text{m}$ 的 Y-TZP 陶瓷, 其中应力指数 $n \geq 2$. 当晶粒尺寸 $> 1 \mu\text{m}$ 时, 应力指数随之降到 1^[4]. 在细晶材料中应力指数的差别被认为是由于杂质含量的不同. Y-TZP 陶瓷的超塑性受到少量杂质 (SiO_2 和 Al_2O_3 等) 的影响很大, 主要是因为这些杂质在晶界上偏析. 这类材料可以分为高纯度 ($< 0.1\text{wt}\%$) 和低纯度 ($> 0.1\text{wt}\%$) 两类^[3]. 如图 3 和 4 所示, 应力指数 n 的变化范围, 低纯度材料在整个变形应力区应力指数为 2; 对于高纯度材料随着应力的降低从 2 (II 区) 变化到 > 3 (I 区)^[5], 在 II 区, 其本构方程类似于从金属超塑性变形过程中得到的经验公式^[6].

许多研究者对 Y-TZP 陶瓷超塑性中由界面反应控制的扩散蠕变现象进行了研究^[7], Berbon 证实了从 II 区到 I 区的转变过程是与 Arzt 提出的扩散蠕变控制的界面反应模型相一致^[8,9]. 对低纯度 Y-TZP 陶瓷中 SiO_2 和 Al_2O_3 所起作用的详细研究表明, 由于在低应力区应变速率得到了提高, 所以只能观察到 II 区的存在, 这与高纯度材料有着巨大的差异. 这个变化可以用一个假设来解释: 由于极少量杂质的偏聚, 使得杂质成份在晶间形成了一层很薄的玻璃膜^[10,11]. 然而, 最近有研究者用 HRTEM 在合适的温度下并未观察到这层膜的存在^[9]. 遗憾的是目前尚没有合适的理论模型来解释为什么杂质的简单偏聚会引起应力指数的巨大改变.

在 Y-TZP 陶瓷中采用有目的的引入过渡金属元素和一些玻璃相的方法能够提高超塑成形时的应变速率并且降低成形温度. Y-TZP 陶瓷中 SiO_2 相的存在形成了晶间玻璃相, 提高了它的超塑性^[12]. 然而 Ikumura 通过 HRTEM 观察认为事实并非如此, 他认为应变速率的提高是由 Si 元素的偏聚和玻璃泡的形成^[13]. Oka 认为当应变速率高于 10^{-2} 时, CaO 和 TiO_2 共掺是提高超塑性延伸率的最有效途径^[14].

由于在应变达到好几百时晶粒形状能够保持不变, 同时在晶粒内部没有位错活动, 再加上应力指数为 2—金属在超塑状态下的标准值, 这一切都表明晶界滑动是变形的主要方式, 晶界滑动的协调过程是控制变形速率的机制^[5]. 尽管人们提出了很多定量分析模型来

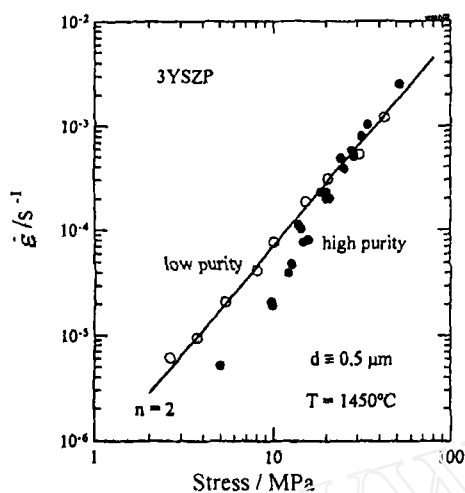


图 3 杂质含量 $>0.1\text{wt}\%$ (空心圆) 和 $<0.1\text{wt}\%$ (实心圆) 的 3Y-TZP 陶瓷的应力和应变速率关系 [5]

Fig. 3 Variation of strain rate $\dot{\epsilon}$ with stress σ for 3Y-TZP ceramics with different impurity content

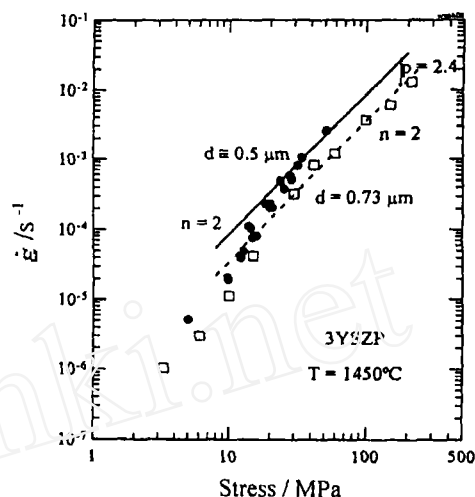


图 4 晶粒尺寸为 $0.5\mu\text{m}$ (实心圆) 和 $0.73\mu\text{m}$ (矩形框) 高纯 3Y-TZP 陶瓷的应力和应变速率关系 [5]

Fig. 4 Strain rate vs stress for high purity 3Y-TZP with different grain sizes

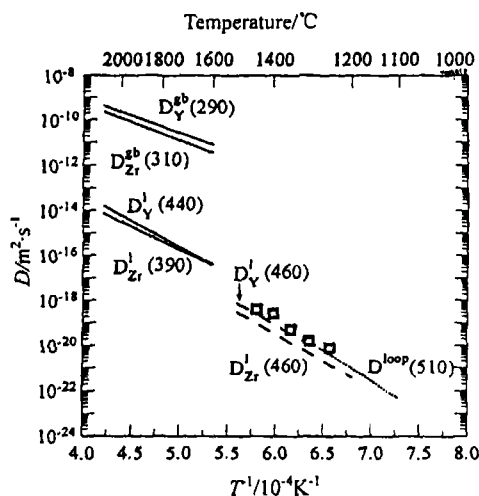


图 5 锆和钇在立方单晶体 (短划线) 和多晶体中 (实线) 的扩散系数与细晶 Y-TZP 超塑性状态下 II 区数据 (矩形框) 对比

Fig. 5 Diffusion coefficient for zirconium and yttrium in cubic zirconia single and polycrystals. Comparison with diffusivities obtained from experiments and from superplastic data in region II in fine-grained Y-TZP assuming lattice diffusion control

解释伴随扩散或是伴随位错滑移的晶界滑动过程, 然而这些模型都不能够独立地预测真实应力、温度和晶粒尺寸之间的关系 [15]. 大量陶瓷材料超塑性的现象学研究结果大体上可以分为两大类: 特征值 $n=2$, $p=2$, $Q = Q^1$ 和 $n=2$, $p=3$, $Q = Q^{gb}$, 其中 Q^1 和 Q^{gb} 分别指点阵激活能和晶界激活能. 虽然没有 Y-TZP 的扩散数据, 但是可以利用立方氧化锆单晶和多晶的数据, 在同样的扩散率和激活能下钇离子和锆离子是移动最缓慢的离子. 在包含 2~25mol% Y_2O_3 的粗晶氧化锆多晶陶瓷中激活能约为 500kJ/mol, 证明其扩散特征与四方和立方相氧化锆差别不大. 除此之外, 人们证实在 2~4mol% Y_2O_3 稳定的氧化锆多晶体中因为钇离子在晶界偏析, 所以静态的晶粒长大由溶质拖拽机制所控制 [16]. 在该情况下空位激活能接近 500kJ/mol, 这与钇的点阵扩散能吻合良好 (如图 5 所示). 细晶 Y-TZP 在 II 区的蠕变参数 ($n=2$, $p \approx 2$, $Q=470\text{kJ/mol} \approx Q^1$) 与从金属中得到的经验值对比, 显示其超塑性流动是由点阵扩散所控制 [5]. 此外, 假设阳离子点阵扩散是控速机制, 从 II 区的变形数据得到的有

效扩散率与从实际测量计算得到的点阵扩散率完全一致。

考虑到 I 区的应力指数值较高, 有些人认为可能是由于独立的变形机制在起作用。尽管伴随的晶粒长大也会影响变形速率, 但是在温度低于 1500°C 的高纯 Y-TZP 中, 晶粒长大进行得极为缓慢。由于在 I 区得不到真实的 n, p, Q 的值, 上述说法并不能证实。另一方面, 人们提出了晶界滑移具有临界应力来解释高纯度材料中 I 区的存在。临界应力法可以很成功地解释金属材料的常规和高应变速率超塑变形^[17]。用于陶瓷时, 其变形并非由实际应力驱动, 而是由有效应力 $\sigma - \sigma_0$ 控制。Muty 等发现临界应力依赖于 T 和 d :

$$\sigma_0 = \frac{B}{d} \exp(Q_0/RT) \quad (3)$$

B 是常数, Q_0 是能量条件。其中 σ_0 的值可以通过绘制 $\varepsilon^{1/2} - \sigma$ 线性关系曲线图解估算, 式中 $B = 5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1} \text{ MPa} \cdot \mu\text{m}$, $Q_0 = 120 \pm 30 \text{ kJ/mol}$ ^[4]。将有效应力 $\sigma - \sigma_0$, $n=2$, $p=2$, $Q = Q^1$ 和 (3) 式代入 (1) 式, 可以看到 p 和 Q 的值从 I 区变化到 II 区。因此, 如果把临界应力 (当应力低于临界应力时, 晶界滑动不能进行) 考虑进去, 就可以用单一的变形机制来解释 I 区和 II 区的力学特征。该方法与下列试验现象完全一致, (1) 在极低应力下有新的变形机制存在, 在变形过程中进一步发展为扩散蠕变, 此时 n 值很低, 正如在足够低的应力下所有的蠕变机制预测的一样。(2) 在极低应力下的变形试样中观察到大量的空穴, 然而在应力进一步增加时却没有发现^[18]。

Muty 和 Koczak 认为 (3) 式中的临界应力 σ_0 是由于在低应力下塑性流动时分散的颗粒阻止了晶界的移动。另一种解释是认为夹杂物在晶界的偏析以及与晶界位错的相互作用导致了临界应力的存在^[19]。这些解释都与实验中观察到的钇离子在高纯度 Y-TZP 晶界区域 (没有任何玻璃相的存在) 的偏析相一致, 这一现象与金属及合金中杂质原子所起的作用相似^[9,13]。在低纯度材料中, 有关晶界玻璃相及多元晶粒联结的现象有太多的报道。其原因是由于在这些材料中, 晶界滑动所产生的应力很容易得到协调和释放。这一结果与低纯度材料中 I 区的不存在, 以及玻璃相和氧化物掺杂的 Y-TZP 中应变速率的提高相一致^[20]。许多人都试图用一个参数来预测 Y-TZP 陶瓷在断裂之前的最大延伸率, 如 Zener-Hollomon 参数、Needleman-Rice 参数^[21]。断裂过程包括 (1) 空洞形核, (2) 空洞长大, (3) 裂纹生长。Hiraga 分析了 Y-TZP 陶瓷中的损伤积累过程, 发现由于杂质含量的不同, 其过程会发生变化^[22]。它的研究结果显示为了预测不同材料的最大延伸率应该考虑诸多因素。

影响超塑性应用的一个重要因素就是极低的应变速率, 因为随着应变速率的提高, 空洞的产生和晶粒的长大变得越来越容易。但是最新研究结果在 ZrO_2 基陶瓷中发现了高应变速率超塑性。B.N. Kim 等通过在 ZrO_2 中掺入镁铝尖晶石 ($\text{MgO} \cdot 1.3\text{Al}_2\text{O}_3$) 和 Al_2O_3 , 获得了能够实现高应变速率变形的复合陶瓷, 在 1650°C 时应变速率可达 10^{-2} s^{-1} ^[23]。 $\text{ZrO}_2(3\text{Y})$ - MgO - TiO_2 陶瓷 6min 内延伸率达到了 404%, 应变速率高达 $1.1 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$, 类似的高应变速率超塑性现象在 $\text{ZrO}_2(3\text{Y})$ - CaO - TiO_2 系陶瓷中也有报道^[24]。诱发这一现象的因素有非均质惰性界面, 液相的存在以及晶界偏析。具体原因有: (1) 加入 CaO 或者 MgO 降低了烧结温度、细化了原始晶粒, (2) 添加物抑制晶粒生长, (3) TiO_2 的存在加速了扩散, (4) 立方晶与四方晶共存。

3.2 Al_2O_3 及其复合陶瓷

Al_2O_3 陶瓷是一种应用最广的结构陶瓷。已经证实, 细晶 Al_2O_3 陶瓷具有超塑性。由于

细晶 Al_2O_3 瓷在高温变形过程中会产生严重的动态再结晶和孔穴产生, 晶粒迅速长大, 导致显著的应变硬化. 通常在 $1300\sim 1500^\circ\text{C}$ 时最大拉伸延伸率 $<20\%$ ^[25].

因此关于 Al_2O_3 陶瓷超塑性的研究多在 Al_2O_3 基体中添加第二相金属氧化物, 如 MgO 、 TiO_2 、 CuO 、 MnO 等, 来抑制晶粒生长, 减小应变硬化, 改善拉伸延展性. Venkatachari 等研究了一种添加 $0.25\text{wt}\%\text{MgO}$ 的 Al_2O_3 瓷的高温压缩塑性变形行为, 在 1420°C 晶粒尺寸为 $1.6\mu\text{m}$ 时可获得 60% 的真应变. 多种氧化物共掺可以显著提高高温变形能力, TiO_2 和 MnO 共掺 Al_2O_3 瓷在双向拉应力下延伸率达 100% ^[26]. 最为显著的是在 MgO 和 CuO 的共同作用下, Al_2O_3 瓷的延伸率达到了 140% ^[27]. 在抑制晶粒长大时, 引入细小分散的第二相颗粒是更为有效的方法. Takigawa 等的研究发现: 分散 $20\text{vol}\%$ 的镁铝尖晶石颗粒的 Al_2O_3 瓷在 1550°C 和 $2.4\times 10^{-4}\text{s}^{-1}$ 的应变速率下拉伸延伸率可达 39% ^[28]. $10\text{vol}\%$ 的 ZrO_2 颗粒可以更有效地提高拉伸塑性, 在 1500°C 和 $1.7\times 10^{-4}\text{s}^{-1}$ 应变速率下延伸率高达 550% ^[29]. 这主要是由于细小分散的第二相颗粒抑制了 Al_2O_3 基体晶粒的长大. 但是当分散的同种颗粒太多时, 同种颗粒容易形成团簇, 发生偏聚, 降低了抑制晶粒生长的效果. B.N.Kim 和 K.Hiraga 等研究了分散有 $10\text{vol}\%$ 的 ZrO_2 和 $20\text{vol}\%$ 镁铝尖晶石 ($\text{MgO}\cdot 1.3\text{Al}_2\text{O}_3$) 颗粒的 Al_2O_3 基复合陶瓷. 结果表明多相颗粒分散大大降低了变形过程中 Al_2O_3 基体晶粒的长大速度, 导致了超塑性的大幅提高^[30]. 该陶瓷在 1500°C 和 $5.0\times 10^{-4}\text{s}^{-1}$ 应变速率下最大拉伸延伸率达 850% (如图 6、7 所示), 并且变形过程中的晶粒长大机制符合晶界扩散机制模型. 伴随晶粒生长的应力指数为 2.2 , 晶粒尺寸指数为 3.2 , 激活能为 751kJ/mol .

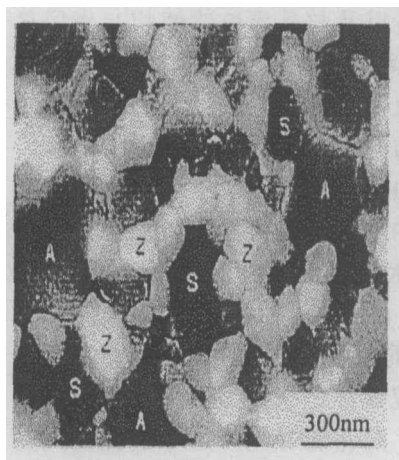


图 6 超塑性陶瓷的微观组织 (A 代表氧化铝, S 代表镁铝尖晶石, Z 代表氧化锆.)

Fig. 6 Microstructure of the superplastic ceramic where "A", "S" and "Z" represent alumina, spinel and zirconia grains, respectively^[30]

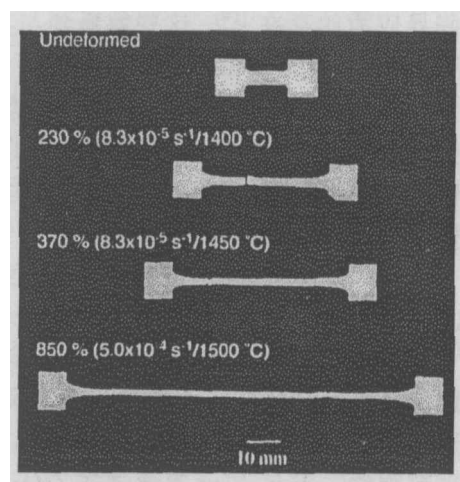


图 7 超塑变形前和变形后的试样对比

Fig. 7 Undeformed and superplastically deformed specimens

$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 系陶瓷材料是陶瓷复合材料的研究重点. Wakai 和 Kato 的研究发现, 在 1450°C 和 $1\times 10^{-4}\text{s}^{-1}$ 的应变速率下可获得 $>200\%$ 的拉伸变形量^[31]. 接着, Nieh 等发现在 1650°C 和 $8.3\times 10^{-4}\text{s}^{-1}$ 的应变速率下两相晶粒均为 $\sim 0.5\mu\text{m}$ 的复合陶瓷 (晶界无玻璃相) 断裂前拉伸变形量 $>500\%$ ^[32], 尽管晶粒长大得到了抑制, 但在高温变形时晶粒仍然发生静态

和动态生长. 虽然 YTZ 保持等轴粒状, 但 Al_2O_3 晶粒沿应力方向拉长. Nieh 认为其形变机理为晶界滑移, 内部空穴的产生和蠕变裂纹的发展是导致材料最终破坏的原因, 并且使形变后材料的力学性能下降^[33]. 最近有研究者用燃烧合成自蔓延技术获得了两相晶粒均在纳米级且均匀分散的 Al_2O_3 - ZrO_2 多晶体, 在 1200°C 微观组织非常稳定, 并且在室温下断裂韧性达到 $8.38\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, 有望在较低的温度下实现超塑变形^[34].

3.3 共价键陶瓷的超塑性

3.3.1 Si_3N_4 基陶瓷材料超塑性及晶间玻璃相

由于共价键陶瓷的共价键具有很强的 Perierls 力, 价键具有方向性, 因此共价键陶瓷难以通过位错运动产生塑性变形. 直到 1990 年, Wakai 等在 1600°C 应变速率为 $4.0\times 10^{-5}\text{s}^{-1}$ 的条件下, 对 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ 复合材料进行了拉伸试验, 延伸率达到 150%, 确证了共价键陶瓷也具有超塑性变形能力^[35]. 关于 Si_3N_4 和 SiC 超塑性的研究是九十年代的一大热点. 这类陶瓷不仅可用作高温发动机的结构件, 还可以用作低于 1000°C 的中温耐磨件.

对 Si_3N_4 陶瓷的拉伸超塑性研究表明, 晶界的结构和特点对晶间滑动协调机制影响很大. 在液相烧结的 Si_3N_4 陶瓷中玻璃相时常在晶界富集, 在高于玻璃态转变温度时玻璃相象粘性液体一样流动. 当玻璃相完全湿润晶粒时一层厚度约为 0.5nm 到几个纳米的玻璃态薄膜出现在两个晶粒的连接处^[36]. 晶界滑动时这些玻璃相起到润滑作用, 并且通过溶解析出过程起到物质传输路径的作用. 这说明在高温下 Si_3N_4 的超塑性变形可以通过溶解-析出蠕变, 以及晶界滑移来实现拉伸变形. 发展 Si_3N_4 陶瓷的战略途径是在相对较低的温度下通过液相烧结制备细晶材料. 许多用于超塑性的材料已经制备, 如 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ 复合材料、赛隆、以及块状 Si_3N_4 等^[37,38]. 这些材料的晶粒尺寸大都 $< 0.5\mu\text{m}$. 当 Al_2O_3 和 Y_2O_3 作为烧结添加剂时在材料的晶界处会出现 Si-Y-Al-O-N 比例成分的相, 在 β -SiAlON 中最高延伸率可达 470%^[38]. 晶间玻璃相的化学成分严重影响超塑过程中的应变速率. 降低玻璃相的粘性可以提高应变速率, 例如玻璃相中含 Li 的 SiAlON 在 $1500\sim 1600^\circ\text{C}$ 温度下压缩变形速率可达 10^{-2}s^{-1} ^[37].

Si_3N_4 基陶瓷材料超塑性的一个特有现象是在拉伸和压缩变形时的不对称行为, 拉伸应变速率往往高于压缩应变速率^[39]. 在一些 Si_3N_4 材料压缩变形的应力应变曲线中可以明显看到分为两个区, 低应力下应力指数为 1(牛顿流变)和高应力下应力指数为 0.5(剪切增厚蠕变). 可以认为当压应力超过一临界值时表面覆盖玻璃相薄膜的晶粒直接相互接触. 通过 HRTEM 观察发现晶间玻璃相的厚度随着压应力的方向和晶界应力夹角的改变而改变^[40]. 在经过大应力作用下变形的 Si_3N_4 中可以观察到应变辉纹, 表明晶间玻璃相被全部挤出, 导致晶粒的直接接触. 然而, 在压缩变形时剪切增厚效应并不常见^[41].

由于液相提高了晶界的滑动所以即便是包含棒状 β 晶粒的材料也可以超塑性变形. 在这些非传统的超塑性行为中各向异性的棒状晶粒会趋向于应变方向, 起到纤维增强的效果. 这些现象在 Si_3N_4 的压缩超塑变形时导致了强度和韧性的同时提高^[42]. 经过超塑性挤压的 Si_3N_4 中棒状晶粒沿着挤压方向取向, 出现了很高的各向异性结构. 由于晶粒的排列对齐而出现的晶粒桥连和晶粒拔出是硬度和断裂韧性提高的主要原因^[43,44].

由于晶间玻璃相的存在而使得超塑性得到提高的特点也适用于液相烧结的 SiC 中^[45,46].

3.3.2 SiC陶瓷固有的超塑性

具有共价键的多晶材料能否在没有玻璃相存在时出现超塑性? 最近在热等静压法制得

的 C、B 共掺的 SiC 中观察到了超塑性^[47,48]。在 TEM 下通过观察没有发现晶间玻璃膜的存在。这个结果证实所有的细晶固体材料中不管它们的原子键和晶界结构如何,都可以出现超塑性。

晶界结构特征和化学成分对于理解烧结、晶粒长大,以及高温下的变形是很重要的。为了得到晶界化学键的特征信息,从晶界处分离电子能量损失信号(EELS)的方法得到了发展^[49]。该方法提供了杂质原子偏析和晶界“化学宽度”的定量信息。例如,C、B 共掺的 SiC 晶界处 B 的偏析量^[50]。B 替代了 Si 的位置并且在该位置上形成了化学键,出现了类似于 B₄C 的结构。晶界处 B-C 和 B-B 键的存在有利于提高自扩散率,因为这种结构和化学键有很多变体,这就是为什么 B 能够提高 SiC 的烧结性能和超塑性的原因。

共价键陶瓷的低温高速超塑性也引起了研究者的关注,在 1450~1650°C 和 $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 应变速率下,对含有 7wt% 堇青石的致密细晶 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 进行了压缩变形实验^[51]。超塑变形特征和微观组织分析表明:(1) 细晶 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 陶瓷在 1550°C 下可以进行高应变速率变形 ($10^{-5} \sim 10^{-2} \text{ s}^{-1}$),而没有应变硬化。(2) 变形过程中发生了显著相变和组织变化,形成了拉长的取向一致的 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 晶粒。(3) 材料中液相的存在促使了 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 的形成,提高了塑性流动能力,并且这些取向良好的 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 晶粒对超塑性没有不良影响。(4) 变形机制是晶界滑动伴随扩散控制的固溶析出蠕变。对含有 5wt% Y_2O_3 和 2wt% MgO 的细晶 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 陶瓷的研究表明,在 1350°C 的低温和 $5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ 的应变速率下实现了超塑性压缩变形。在 1550°C 应力指数 n 和晶粒尺寸指数 p 接近于 1 和 3。当温度 $< 1550^\circ\text{C}$ 时空位激活能为 298 kJ/mol,表明超塑性的控速机制为玻璃相的粘性流动控制的晶界滑动;当温度 $\geq 1550^\circ\text{C}$ 时空位激活能为 547 kJ/mol,表明此时控速机制为固溶析出,这是由液相增强了的扩散所控制^[52]。

4 纳米陶瓷的超塑性

所谓纳米陶瓷,是指显微结构中的物相具有纳米级尺度的陶瓷材料,也就是说晶粒尺寸、晶界宽度、第二相分布、缺陷尺寸等都是在纳米量级的水平上^[53,54]。

陶瓷超塑性的主要问题是常温下形变率太小而不足以进行实际应用,尽管人们发现 Y-TZP、 Al_2O_3 、 Si_3N_4 等陶瓷材料高温时 (1100~1600°C) 具有超塑性,但室温超塑性仍然没有报道。纳米陶瓷具有较小的晶粒及快速的扩散途径 (增强的晶格、晶界扩散能力),因此这个问题有望通过使晶粒尺寸降到纳米级来实现。最近研究发现,随着粒径的减小,纳米 TiO_2 和 ZnO 陶瓷的形变率敏感度明显提高。已经发现纳米 TiO_2 陶瓷在室温下具有优良的韧性,在 180°C 经受弯曲而不产生裂纹^[55]。由于这些试样气孔很少,可以认为这种趋势是细晶陶瓷所固有的。最细晶粒处的形变率敏感度大约为 0.04,几乎是室温下铅的四分之一,表明这些陶瓷具有延展性,尽管没有表现出室温超塑性,但随着晶粒的进一步减小,这一可能是存在的。许多专家认为,如能解决单相纳米陶瓷的烧结过程中抑制晶粒长大的技术问题,从而控制陶瓷晶粒尺寸在 50 nm 以下的纳米陶瓷,则它将具有的高硬度、高韧性、低温超塑性、易加工等传统陶瓷无与伦比的优点^[56]。通过自蔓延燃烧合成的两相晶粒均为纳米级且均匀分散的 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 多晶体,在 1200°C 等静压后,室温下硬度为 4.45 GPa,断裂韧性达到 $8.38 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$,有望实现低温超塑性^[34]。上海硅酸盐研究所郑冶沙通过原子力显微镜 (AFM) 发现纳米 3Y-TZP 陶瓷 (100 nm 左右) 在经室温循环拉伸试验后,其样品的断口

区域发生了局部超塑性形变, 形变量高达 380%, 并从断口侧面观察到了大量通常出现在金属断口的滑移线^[57]. 王宏志等人对制得的 Al_2O_3 -SiC 纳米复相陶瓷进行拉伸蠕变实验, 结果发现伴随晶界的滑移, Al_2O_3 晶界处的纳米 SiC 粒子发生旋转并嵌入 Al_2O_3 晶粒之中, 从而增强了超塑性, 即提高了 Al_2O_3 -SiC 纳米复相陶瓷的蠕变能力^[58]. 研究表明: 纳米级氧化锆陶瓷在不太高的温度 ($0.47T_m$, T_m : 熔点) 即 1250°C 下, 施以不太大的力就有约为 400% 的形变^[59]. 陶瓷的这种类似于金属的超塑性变形能力是令人振奋的. 假如纳米陶瓷的超塑性行为普遍存在, 那末陶瓷的脆性问题有可能借助于纳米的途径解决, 这是值得深入研究的必由之路.

5 结论

利用陶瓷材料的超塑性可以实现复杂形状零件的“近净成型”. Y-TZP 及其复合陶瓷有着广泛的研究基础和优异的超塑性性能, 仍将是科学研究和应用推广的重要领域. 共价键陶瓷的优良性能使得它非常适合高温结构件, 晶间玻璃相的存在使得液相烧结的 Si_3N_4 陶瓷的超塑性成形有着广阔的应用前景, 因为制品的强度和韧性可以同时得到提高. 纳米陶瓷材料由于其结构特点最有可能实现低温下的高应变速率超塑性加工, 已经成为研究热点. 抑制晶粒的过度长大和空穴的大量出现是提高陶瓷材料超塑变形性能, 保证构件质量的重要课题. 把超塑成形和烧结过程结合起来, 利用超塑性现象进行塑性加工、固相结合、烧结锻造、气压成型等新的加工工艺, 是今后应该努力的方向.

参考文献

- [1] Wakai F, Sakaguchi S, Matsuno Y. *Adv. Ceram. Mater.*, 1986, **1** (3): 259-263.
- [2] 叶建东, 陈 楷 (YE Jian-Dong, et al). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 1998, **13** (3): 257-266.
- [3] Wakai F, Kondo N, Shinoda Y. *J. Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 1999, **4**: 461-465.
- [4] Jimenez-Melendo M, Dominguez-Rodriguez A, Bravo-Leon A. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1998, **81**: 2761-2776.
- [5] Jimenez-Melendo M, Dominguez-Rodriguez A, Holgado-Salado M. *International Journal of Plasticity*, 2000, **17**: 341-352.
- [6] Jimenez-Melendo M, Dominguez-Rodriguez A. *Phil. Mag. A*, 1999, **79**: 1591-1608.
- [7] Lakki A, Schaller R, Nauer M, et al. *Acta Mater.*, 1993, **41**: 2845-2853.
- [8] Berbon M Z, Langdon T G. *Acta Mater.*, 1999, **47**: 2485-2495.
- [9] Hines J A, Ikuhara Y, Chokshi A H, et al. *Acta Mater.*, 1998, **46**: 5557-5568.
- [10] Hiraga K, Yasuda H, Sakka Y. *Mater. Sci. Eng. A*, 1997, **A234-236**: 1026-1029.
- [11] Sato E, Morioka H, Kuribayashi K, et al. *Mater. Sci. Forum*, 1999, **304-306**: 459-464.
- [12] Yoshizawa Y, Sakuma T. *J. Am. Cera. Soc.*, 1990, **73**: 3069-3073.
- [13] Ikuhara Y, Thavorniti P, Sakuma T. *Acta Mater.*, 1997, **45**: 5275-5284.
- [14] Oka M, Tabuchi N, Takashi T. *Mater. Sci. Forum*, 1999, **304-306**: 451-458.
- [15] Nieh T G, Wadsworth J, Sherby O D. *Superplasticity in Metals and Ceramics*, Cambridge: Cambridge University Press, 1997. 586-591.

- [16] Boutz M M R, Winnubst A J A, Burggraaf A J. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 1994, **13**: 89-102.
- [17] Langdon T G. *Materials Science Forum*, 1997, **233-234**: 47-62.
- [18] Bravo-Leon A, Jimenez-Melendo M, Dominguez-Rodriguez A. *Scripta Mater.*, 1996, **35**: 551-555.
- [19] Mohamed F A. *J. Mater. Sci.*, 1983, **18**: 582-592.
- [20] Seidensticker J R, Mayo M J. The Minerals, Metals and Materials Society, Warrendale, PA: Metall.Soc. AIME, 1997. 643-652.
- [21] Kondo T, Takigawa Y, Ikuma T, et al. *Mater. Trans. JIM*, 1998, **39**: 1108-1114.
- [22] Hirage K, Nakano K. *Mater. Sci. Forum*, 1997, **243-245**: 387-391.
- [23] Kim B N, Hiraga K, Morita K, et al. *Nature*, 2001, **413**: 288-291.
- [24] Oka M, Tabuchi N. *J. Netsu. Shori.*, 2000, **40**: 49-54.
- [25] Yoshizawa Y, Sakuma T. *Acta Metal. Mater.*, 1992, **40**: 2943.
- [26] Xue L A, Chen I W. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1996, **79**: 233.
- [27] Davies T J, Ogwu A A, Ridley N, et al. *Acta Mater.*, 1996, **44**: 2373.
- [28] Kottada R S, Chokshi A H. *Acta Mater.*, 2000, **48**: 3905-3915.
- [29] Nakano K, Suzuki T S, Hiraga K, et al. *Scripta Mater.*, 1998, **38**: 33.
- [30] Kim B N, Hiraga K, Morita K, et al. *Acta Mater.*, 2001, **49**: 887-895.
- [31] Rounxel T, Wakai F, Izaki K. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1992, **75** (9): 2363-2372.
- [32] Nieh T G, Wadsworth J. *Acta Metall. Mater.*, 1993, **38**: 1121-1133.
- [33] Tohrus S, Yoshio S, Koji M. *Scripta Mater.*, 1997, **43**: 705-710.
- [34] Bhaduri S, Bhaduri S B. *Nanostructured Materials*, 1997, **8** (60): 755-763.
- [35] Wakai F, Kodama Y, Sakaguchi S, et al. *Nature*, 1990, **344** (3): 421-423.
- [36] Kleebe H J. *J. Ceram. Soc. Japan*, 1997, **105**: 453-475.
- [37] Rosenflanz A, Chen I W. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1997, **80**: 1341-1352.
- [38] Kondo N, Ohji T, Wakai F. *J. Ceram. Soc. Japan*, 1998, **106**: 1040-1042.
- [39] Rouxel T, Rossignol F, Besson J L, et al. *J. Mater. Res.*, 1997, **12**: 480-492.
- [40] wang C M, Mitomo M, Nishimura T, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1997, **80**: 1213-1221.
- [41] Schneider J A, Mukherjee A K. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1999, **82**: 761-764.
- [42] Kondo N, Ohji T, Wakai F. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1998, **81**: 713-716.
- [43] Kondo Y, Suzuki Y, Ohji T, et al. *Mater. Sci. Eng.*, 1999, **A268**: 141-146.
- [44] Wakai F. *Acta Metall Mater.*, 1994, **42**: 1163-1172.
- [45] Mitomo M, Kim Y W, Hirotsuru H. *J. Mater. Res.*, 1996, **11**: 1601-1604.
- [46] Nagano T, Gu H, Shinoda Y, et al. *Mater. Sci. Forum*, 1999, **304-306**: 507-512.
- [47] Shinoda Y, Nagano T, Wakai F. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1999, **82**: 771-773.
- [48] Shinoda Y, Nagano T, Wakai F. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1999, **82**: 2916-2918.
- [49] Gu H. *Ultramicroscopy*, 1999, **76**: 159-185.
- [50] Gu H, Shinoda Y, Wakai F. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1999, **82**: 469-472.
- [51] Xie R J, Mitomo M, Zhan G D. *J. Acta Materialia*, 2000, **48**: 2049-2058.
- [52] Zhan G D, Mitimo M, Xie R J, et al. *J. Acta Materialia*, 2000, **48**: 2373-2382.
- [53] Gleiter H. *Prog. Mater. Sci.*, 1989, **33**: 223-231.
- [54] Komarneni S, Parker J C, Thomas G J, et al. Pittsburgh: Materials Research Society, 1992. 405-412.
- [55] Zhang F, Zhang Z T, Lin Y H, et al. Annual meeting of the ceramic society of Japan, 1999. 259-260.
- [56] Vaben R, Stover D. *J. Mater. Proc. Tech.*, 1999, **92-93**: 77-84.

- [57] 郑冶沙, 严东生, 高 濂 (ZHENG Ye-Sha, *et al*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 1995, 10 (4): 411-415.
- [58] 王宏志, 高 濂, 郭景坤 (WANG Hong-Zhi, *et al*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 1999, 14 (4): 168-175.
- [59] Balmer M L, Lange F F, Jayaram V, *et al*. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1995, 78 (6): 1489-1494.

Superplasticity in Ceramics

ZHANG Kai-Feng, CHEN Guo-Qing, WANG Guo-Feng

(School of Materials Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

Abstract: It is clearly demonstrated that the superplasticity is one of the common properties of fine-grained ceramics at elevated temperatures. The paper reviewed the major features of superplasticity in ceramics, the deformation characteristics and mechanism of yttria-stabilized tetragonal zirconia polycrystals (Y-TZP), a typical superplastic ceramic. The reason for the difference in region I between high-purity and low-purity Y-TZP was explained, then the effects of impurities on the apparent stress exponent were found out. The rate controlling mechanism in superplasticity was also analyzed from the point of activation energy. The superplastic characteristics of Si_3N_4 covalent ceramics enhanced by intergranular glass phase was studied, hence the role of the intergranular glass phase in superplasticity was defined. The superplastic behavior of other ceramic materials, including Al_2O_3 , aluminium based composites, covalent ceramic materials and nano-structured ceramics were also summarized.

Key words ceramics; superplasticity; deformation mechanism; glassy phase