

# Y-TZP 陶瓷超塑性国内外研究进展

南京航空航天大学 韩秉强

细晶 Y-TZP 陶瓷近年来已经显示出具有超塑性, 这个发现引起了广泛的注意。国内研究发现 Y-TZP 在 1723K 时具有 240% 的延伸率。日本、美国等对 Y-TZP 超塑性进行了广泛的研究。虽然陶瓷超塑性在某些方面与金属超塑性相似, 但也有许多重要的相异点, 如晶粒尺寸、流动应力与应变速率对应关系和应力指数变化。

关键词: Y-TZP, 陶瓷, 超塑性, 拉伸。

## Progress of Research on Superplasticity of Y-TZP Ceramic

Han Bingqiang

(Nanjing University of Aeronautics and Astronautics)

Fined-grain Y-TZP ceramics have been found to exhibit superplasticity in recent years and this discovery has attracted much interest. In China it has been found that Y-TZP can be elongated to failure of more than 240% at 1723K. Superplasticity of Y-TZP has been studied extensively in Japan and U. S. . Although the experimental observations of large deformation of Y-TZP are in some ways similar to those reported in numerous metallic alloys, some important differences are also necessary to consider the grain size, relationship between the steady-state flow stress and the imposed strain rate, and the change of stress exponent.

Keywords: Y-TZP, ceramic, superplasticity, tension

### 1 前言

金属材料在常温条件下拉伸, 通常延伸到很小的变形量即发生断裂。然而, 有些金属在特定的条件下可以拉伸到百分之几百, 甚至达到几千, 这种现象称为金属超塑性。超塑性现象引起了人们广泛的兴趣和重视, 许多国家的研究人员对金属超塑性机理、微观变形特征、力学性能关系和工业应用开展了研究。尽管超塑性研究取得了大量的研究成果, 但 80 年代中期以前的超塑性研究仅局限于各种金属材料, 1986 年以前找不到有关陶瓷超塑性研究的文章。随着高科技的发展, 对材料的性能要求越来越高。象发动机、航天飞机等某些部位若采用陶瓷制作, 就可以满足耐高温等性能要求。而我们知道陶瓷一般是脆性材料, 根本无法进行塑性加工。80 年代中期以来, 世界上一些技术先进的国家开始了陶瓷超塑性的研究。世界上第一个清楚地描述陶瓷超塑性现象的研究是由日本名古屋国家工业技术研究所的 Wakai 及其同事于 1986 年完成的<sup>[1]</sup>, 当时报导在一个 3mol% 氧化钇稳定的四方氧化锆多晶陶瓷 (3mol% yttria-stabilized tetragonal zirconia polycrystal, 简称 Y-TZP) 上在空气气氛中 1723K 时取得大于 120% 的延伸率, 同年另一份报告<sup>[2]</sup>称获得大于 160% 的延伸率, 并且从试样可见, 变形是均匀的, 没有局部颈缩发生。Wakai 及同事进而提出一种新型陶瓷加工法—超塑性加工法。这样陶瓷可望同金属一样, 进行锻造、挤压、拉拔、弯曲等加工, 直接制出净尺寸的精密零件。

我国对陶瓷超塑性研究起步于 1988 年, 当年在“863”课题支持下南航开始承担陶瓷超塑性成形技术研究。仅用 2 年多时间完成了 Y-TZP、 $Al_2O_3$ 、 $ZrO_2-Al_2O_3$  等陶瓷材料的超塑性压缩和拉伸试验, 拉伸延伸率最大达到 240%<sup>[3]</sup>。

本篇文章将对目前国内外研究最多的超塑性陶瓷 Y-TZP 作个总结, 比较国内外基础研究的动态及发展程度, 为陶瓷超塑性的最终应用打下理论基础。

### 2 国内 Y-TZP 陶瓷超塑拉伸变形研究

Y-TZP 超塑性拉伸试样是在 1723K 无压烧结制

得。其中  $Y_2O_3$  含量是 3mol%，主要是稳定在超塑性变形过程中  $ZrO_2$  的晶粒尺寸，抑制晶粒长大。试样晶粒平均尺寸  $0.28\mu m$ ，晶粒尺寸分布均匀，晶粒形状呈等轴状。将无压烧结法的试样经磨削加工，得到试验所需的精度和粗糙度要求。拉伸试样采用肩部夹持拉伸方式，标距长 16mm，标距内横截面为  $4mm \times 4mm$  正方形。拉伸试验在二硅化钼加热的电炉内进行，炉内最高温度可达 2023K，炉内采用空心氧化铝隔热，炉体为不锈钢双壁结构，其中通水冷却，保证炉体外壁温度低于  $50^\circ C$ 。电子拉伸机夹头最小拉伸速度为  $0.019mm/min$ ，可确保应变速率在  $10^{-5} \sim 10^{-3} 1/s$  低速范围内。拉伸试验所用夹具选用重结晶 SiC 陶瓷材料烧结而成，烧结温度为  $2200^\circ C$ 。

在不同的初始应变速率  $\dot{\epsilon}_0$  和温度  $T$  时得到的延伸率列于表 1，可见在  $T=1723K$ ， $\dot{\epsilon}_0=1.91 \times 10^{-5} 1/s$  条件下拉伸，变形量最大，为 240%。超塑性拉伸完成后发现标距段内变形均匀、无颈缩现象发生。

表 1 Y-TZP 延伸率的数据

$\dot{\epsilon}_0(1/s)$ T (K)	$1.91 \times 10^{-5}$	$4.84 \times 10^{-5}$	$1.04 \times 10^{-4}$
1673	157%		
1723	240%	203%	128%
1773	132%		

将实验记录所得的载荷 (P) — 位移 ( $\Delta l$ ) 曲线转换为真实应力 ( $\sigma$ ) — 真实应变 ( $\epsilon$ ) 曲线，见图 1。可见初始应变速率越低，在相同应变下的真实应力越小。为

了计算应变速率敏感性指数  $m$  值，在曲线 1 和 2 上分别取真实应变  $\epsilon=0.693$  (即延伸率  $\delta=100\%$ ) 处的真实应力，认为是超塑性变形的流动应力。曲线 1，瞬时应变速率  $\dot{\epsilon}_1=9.538 \times 10^{-6} 1/s$ ，流动应力  $\sigma_1=4.345MPa$ ；曲线 2，瞬时应变速率  $\dot{\epsilon}_2=2.366 \times 10^{-5} 1/s$ ，流动应力  $\sigma_2=6.2485MPa$ 。

由公式  $m=d\ln\sigma/d\ln\dot{\epsilon} \approx (\ln\sigma_2 - \ln\sigma_1) / (\ln\dot{\epsilon}_2 - \ln\dot{\epsilon}_1)$  计算得  $m=0.40$  即为  $T=1723K$  时的应变速率敏感性指数，应力指数  $n=1/m=2.5$ 。

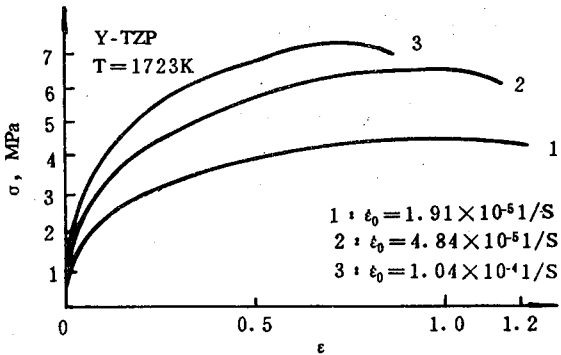


图 1 真实应力—真实应变曲线

### 3 国外 Y-TZP 超塑性研究进展

自从 Wakai 等在 1986 年首次报导陶瓷超塑性以来，已有许多 Y-TZP 超塑性拉伸研究。目前这部分的大多数研究成果出自日本、美国，另外中国，加拿大、俄罗斯等也有少量研究。现将一些实验结果列于表 2，表中超塑性拉伸最大延伸率出现的顺序基本上反映了当今世界对 Y-TZP 陶瓷超塑性研究发展趋势。

表 2 Y-TZP 陶瓷超塑性拉伸性能

材料	d ( $\mu m$ )	T (K)	$\dot{\epsilon}$ (1/s)	m	n	$\delta_{max}$ (%)	出处
3Y-TZP	0.3	1723~1773	$10^{-5} \sim 10^{-2}$	~0.5	1.9	>120	[1]
3Y-TZP	0.3~0.4	1423~1773	$10^{-5} \sim 10^{-2}$	~0.53	~1.9	>160	[2]
3Y-TZP/20% $Al_2O_3$	~0.5	1423~1773	$10^{-5} \sim 10^{-2}$	~0.5	2	>200	[7]
3Y-TZP	0.3	1723~1823	$2 \times 10^{-5} \sim 2 \times 10^{-2}$	0.33	3	~350	[3]
3Y-TZP/20% $Al_2O_3$	0.5	1623~1923	$10^{-5} \sim 2 \times 10^{-3}$	0.5	2	~500	[4]
3Y-TZP	0.3	1623~1923	$10^{-5} \sim 2 \times 10^{-3}$	0.33	3	800	[8]
2.5Y-TZP/5wt% $SiO_2$	0.26	1673	$10^{-5} \sim 10^{-3}$			1038	[6]
3Y-TZP	0.5	1723	$2.8 \times 10^{-5} \sim 2.8 \times 10^{-3}$	—	—	355	[9]

表中 d 是晶粒平均尺寸，T 是试验温度范围， $\dot{\epsilon}$  是应变速率变化范围，m 是应变速率敏感性指数，n 是应力指数 ( $n=1/m$ )， $\delta_{max}$  是最大延伸率 ( $\delta=\Delta l/l_0$  工程应变)。

### 4 陶瓷超塑性必要的条件

金属要实现结构超塑性必须满足两个重要条件，

即, (1) 晶粒尺寸必须细小 (通常 $<10\mu\text{m}$ ), 并且在超塑变形过程中晶粒尺寸稳定; (2) 因为超塑性是扩散控制过程, 试验温度必须高于 $0.5T_m$  ( $T_m$  是材料熔点绝对温度)。具有超塑性陶瓷同样要求晶粒细小, 而且晶粒比金属的晶粒还要细, 一般尺寸是 $1\mu\text{m}$  或更小。图 2 表示单相 Y-TZP 和复合 Y-TZP/20wt%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷的真实应力-真实应变曲线在不同晶粒尺寸时的变化, 由图可见随晶粒尺寸增大, 流动应力增加, 延伸率减小。在各个晶粒尺寸下都可以明显看出存在由晶粒长大引起的应变硬化。当晶粒尺寸大于 $1\mu\text{m}$  时, 陶瓷超塑性能显著下降。

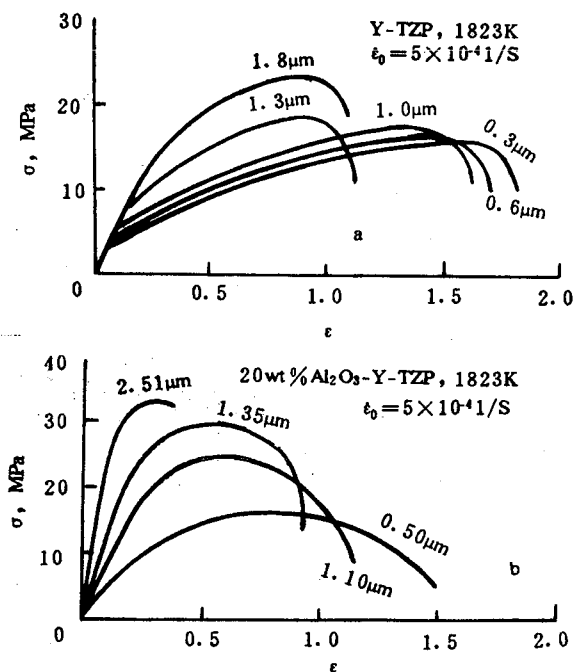


图 2 超塑性陶瓷真实应力-真实应变曲线<sup>[10]</sup>。

(a) Y-TZP 陶瓷;

(b)  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y-TZP}$  陶瓷复合材料

由于多晶陶瓷的生产所采用的加工过程和多晶陶瓷本身低的晶粒边界运动能力, 所以细晶粒比较容易稳定化并保持一个很细晶粒尺寸。陶瓷非常细的晶粒及高温下晶粒长大困难这两点显示出陶瓷具有超塑变形的潜力。但因为实现超塑性还需另一个附加条件即晶间必须存在塑性, 而普通细晶陶瓷晶间常表现为脆性, 所以普通细晶陶瓷难以实现超塑性延伸。超塑性变形机理就是晶间滑移模式。只有晶间是塑性的, 才能实现晶粒间滑移和转动, 产生超塑性。

由于压缩试验不能对晶间塑性的缺乏提供有力证据, 只有拉伸实验才能真正体现晶间滑移时所产生的塑性应变。所以我们讲对陶瓷材料只有当拉伸 $\delta>100\%$  材料工程

才算具有超塑性<sup>[11]</sup>。表 2 中的试验都是在拉伸状态下完成的。

## 5 陶瓷超塑变形力学关系

当超塑性金属在拉伸时, 稳态流动应力 $\sigma$  和所加的应变速率 $\dot{\epsilon}_0$  之间的对数关系曲线通常是“S”形的, 应力与应变速率遵守 $\sigma=K \cdot \dot{\epsilon}^n$  方程。然而研究证明超塑性陶瓷的流动应力和应变速率之间的对数关系图是线性的, 如图 3 所示, 这是与金属的第一点力学区别。

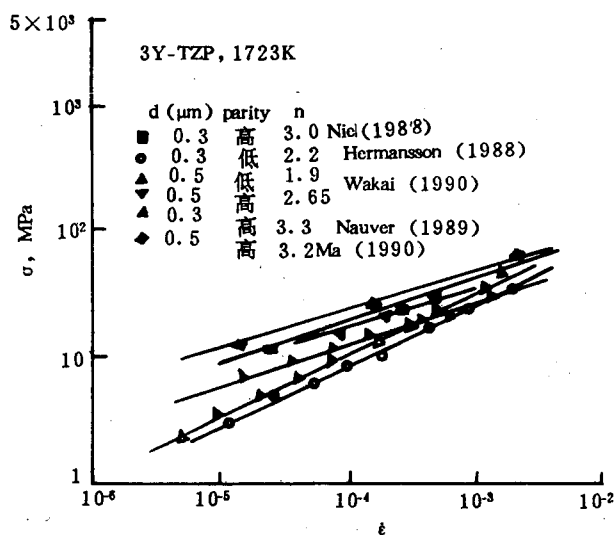


图 3 3Y-TZP 的流动应力和应变速率关系<sup>[12]</sup>。

超塑性陶瓷的第二点力学区别是相似材料经不同的试验所得的应力指数 $n$  是不同的。如 3Y-TZP 材料随纯度的增加,  $n$  值增加。表 3 中 [1] 和 [3] 所用材料是由同一厂家所提供。试验的区别在于前者在空气气氛中完成, 后者在真空气氛中完成, 但试验中的这个差别不会造成应力指数的差别。造成 $n$  值差别的是材料中杂质含量。随着制粉技术的改进, 烧结 Y-TZP 所用的粉末质量会得到改善, 残余杂质会减少<sup>[14]</sup>。[3] 中所用材料比 [1] 中材料晚两年提供, 因而纯度水平得以提高。

表 3 不同的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{SiO}_2$  杂质含量对 3Y-TZP 在 1723K 超塑时  $n$  值的影响

$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$	纯度水平	$n$ 值
0.065	0.002	45	1.9 <sup>[1]</sup>
0.005	0.002	49	3.0 <sup>[3]</sup>
0.005	0.002	50	3.2 <sup>[13]</sup>

超塑性陶瓷的第三点区别是随着晶粒尺寸增加,  $n$

值减少。图4显示出随初始晶粒尺寸增加应变速率与流动应力关系中 $n$ 值减少。所用的2Y-TZP经过不同的热处理得到不同的初始晶粒尺寸,晶粒尺寸从 $0.55\mu\text{m}$ 变化到 $2.6\mu\text{m}$ 。

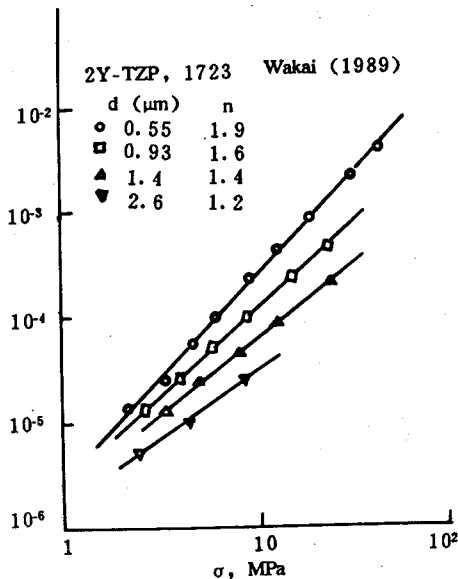


图4 2Y-TZP 在1723K试验时  
随初始晶粒尺寸增加 $n$ 减少<sup>[13]</sup>。

可根据Y-TZP在超塑性温度下晶粒边界存在玻璃相来解释杂质含量对 $n$ 值的影响和随晶粒尺寸增加 $n$ 值减少。单相的Y-TZP晶粒边界在超塑性高温下总是存在少量的玻璃相,其厚度总是 $1\sim 2\text{nm}$ 。实验证明,随晶粒边界玻璃相的增加, $n$ 值减少。在高温下杂质偏聚在晶界成一层玻璃相。因此,在杂质较多的试样中,晶界玻璃相增加,因而 $n$ 值减少。晶粒尺寸大意味着晶粒边界少,因而使得相同纯度的试样中有玻璃相的晶界体积分量增加,因而 $n$ 值也减少。

## 6 结论

- (1) Y-TZP超塑性拉伸在合适的条件下可以实现百分之几百的延伸率,满足塑性加工的需要;
- (2) 超塑性Y-TZP的晶粒比超塑性金属的晶粒更细,尺寸一般小于 $1\mu\text{m}$ ,尺寸分布均匀,形状等轴;
- (3) 超塑性Y-TZP的真实应力与真实应变的对数关系是线性的,有别于超塑性金属的“S”形;
- (4) 随杂质含量增加或晶粒尺寸增大,超塑性Y-TZP的应力指数减少。

## 参考文献

1. F. Wakai, et al, Adv. Ceram. Mater., 1 (1986) 259

2. F. Wakai, et al, "Ceramic Materials and Components for Engines", edited by W. Bunk and H. Hausner, 1986, P. 315
3. T. G. Nieh, et al, Scripta Met., 22 (1988) 1297
4. T. G. Nieh, et al, ibid, 23 (1989) 457
5. 林兆荣等, 南航科技报告 NHJB92-7290, 1992年12月
6. K. Kajihara, et al, Scr. Metall. Mater., 28 (1993) 559
7. F. Wakai, et al, Adv. Ceram. Mater., 3 (1988) 71
8. T. G. Nieh, JOM, 41 (9) (1989) 31
9. Y. Ma, et al, in M. J. Mayo, et al (eds), "Superplasticity in Metals, Ceramics and Intermetallics", MRS, Pittsburgh, PA, 1990, P. 331
10. J. Wadsworth, et al, Materials Science and Engineering, A166 (1993) 97
11. Y. Ma, et al, J. of Materials Science, 25 (1990) 2275
12. T. G. Langdon, Materials Science and Engineering, A137 (1991) 1
13. T. G. Langdon, ibid, A166 (1993) 67
14. A. H. Chokshi, ibid, A166 (1993); 119

\*\*\*\*\*

(上接第32页)

邻点阵平行晶面间的错配能很高<sup>[8]</sup>,如果 $\epsilon$ -碳化物从过饱和铁素体析出,所涉及的体积应变能很高,因而它们从过饱和铁素体析出的可能性不大。 $\alpha/\text{A}$ 间的取向满足“K-S关系”。如果 $\epsilon$ -碳化物通过 $(1\bar{1}\bar{1})_{\epsilon} // (11\bar{1})_{\text{A}}$ 关系形核,对应地错配度可大为降低。因为 $(11\bar{1})_{\text{A}} // (011)_{\alpha}$ ,则 $(1\bar{1}\bar{1})_{\epsilon} // (11\bar{1})_{\text{A}} // (011)_{\alpha}$ 。根据迹线分析, $\epsilon$ -碳化物的长大方向为 $(11\bar{2})_{\epsilon}$ 。在“K-S关系”中 $[11\bar{2}]_{\epsilon}$ 与 $[01\bar{1}]_{\text{A}}$ 十分接近,于是可以认为 $\epsilon$ -碳化物是通过 $(1\bar{1}\bar{1})_{\epsilon} // (11\bar{1})_{\text{A}}$ 形核,沿 $[01\bar{1}]_{\text{A}}$ 长大。

## 4 结论

(1) 40CrMnSiMoVA型钢在快速淬火、低温等温(或回火)状态马氏体或下贝氏体内碳化物析出前存在一个时效过程。其组织特征主要为呢纹花样。过渡型碳化物从此区析出。

(2) 过渡型碳化物与基体间的取向不满足Jack关系,它属一种新的取向关系。

## 参考文献

1. A. M. Sherman, G. T. Eldis and M. Cohen, Met. Trans., Vol. 14A, 995 (1983)
2. G. B. Olson and M. Cohen, Met. Trans., Vol. 14A, 1057 (1983)
3. R. Padmanabhan, Material Science and Engineer, Vol. 65, 289 (1984)