氧化物陶瓷高速超塑性研究进展

祖宇飞^①, 陈国清^{①*}, 付雪松^①, 韩文波^②, 周文龙^①

① 大连理工大学材料科学与工程学院, 大连 116085;

② 哈尔滨工业大学特种环境复合材料技术国防科技重点实验室, 哈尔滨 150080

* E-mail: gqchen@dlut.edu.cn

收稿日期: 2014-06-03; 接受日期: 2014-11-25

国家自然科学基金(批准号: 50875032, 50505005 和 51175059)、中央高校基本科研业务费专项资金(编号: DUT14YQ105)、国防部基础科研项目(编号: A2320132008)和教育部新世纪优秀人才支持计划(编号: NCET-10-0278)资助项目

摘要 氧化物陶瓷具有优异的性能和广阔的应用前景. 由于陶瓷的本征脆性, 超塑性成形是陶瓷塑性加工的首选途径. 但应变速率较低是制约氧化物陶瓷超塑性加工进一步应用的主要因素. 本文综述了氧化物陶瓷高应变速率超塑性的最新研究进展, 围绕影响超塑性变形的因素, 如晶粒尺寸、晶粒长大、晶界扩散、化学键结构、晶界形态及空洞的形核与长大等, 综述了提高超塑性应变速率的方法途径, 并分析其变形行为及影响机制.

关键词

氧化物陶瓷
超塑性
高应变速率
机制
综述

1 引言

氧化物陶瓷作为结构材料具有高硬度、高强度、低密度、耐高温和耐腐蚀等优异性能, 能够广泛应用于发动机涡轮叶片, 中高温紧固件, 航天航空材料等领域. 但由于其自身结构和化学键的特征, 滑移系少, 位错产生和运动困难等本质, 难以使用传统的塑性加工方式成形复杂零构件, 进而在很大程度上制约了陶瓷材料的进一步应用^[1]. 1986 年, 日本名古屋工业技术研究所的 Wakai 等人^[2]首次发现并报道了多晶陶瓷具备像金属一样的拉伸超塑性, 他们制备的平均晶粒尺寸小于 0.3 μm 的 3Y-TZP 多晶陶瓷体现出了超过 120% 的均匀形变. 陶瓷超塑性的发现, 为陶瓷复杂零件的“近净成形”提供了一条简便、有效的途径. 利用陶瓷超塑性, 通过超塑成形技术可以实现陶瓷复杂零件的精密制造, 使陶瓷材料可以像金属一样采用超塑性拉深成形、超塑性挤压成形、超塑性扩散连接和超塑性烧结锻造等加工方式^[3-12], 并现已得

到了商业应用.

虽然一些陶瓷具备超塑成形能力, 但其工程应用依然遇到了瓶颈. 这是因为陶瓷在超塑成形过程中, 其应变速率一般在 $10^{-6} \sim 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, 如此低的应变速率, 对于工业生产来说将带来极低的加工效率和极大的能源消耗. 例如, 比较常见的复相结构陶瓷 $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, 在 1400°C 高温下, 其应变速率仅为 10^{-5} s^{-1} , 也就是说若将其加工至 100% 的应变量, 其加工时间将长达 28 h; 但如果将其应变速率提高至 10^{-2} s^{-1} 时, 其加工时间将大为缩短, 仅为 2 min 左右, 这对于工业生产来说具备极大的吸引力. 现阶段普遍认为在超塑性加工过程中, 其应变速率达到 10^{-2} s^{-1} 时, 可以被称为高速超塑性(high-strain-rate superplasticity)^[13]. 近些年来, 陶瓷高速超塑性的研究已有长足进步, 已发现某些陶瓷材料在特定条件下可以达到 10^{-2} 以上的应变速率. 日本国立材料研究所的 Morita 等人^[14]发现 $\text{ZrO}_2\text{-30\%spinel}$ 在中温区(1550°C), 即使在高应变速率($0.7 \sim 0.02 \text{ s}^{-1}$)时, 依然可以体现出大变

引用格式: 祖宇飞, 陈国清, 付雪松, 等. 氧化物陶瓷高速超塑性研究进展. 中国科学: 技术科学, 2015, 45: 377-388

Zu Y F, Chen G Q, Fu X S, et al. High strain rate superplasticity in oxide ceramics (in Chinese). Sci Sin Tech, 2015, 45: 377-388, doi: 10.1360/N092014-00193

形量(200%~660%). Kim 团队^[15,16]制备的 40%ZrO₂-30%spinel-30%Al₂O₃ 复合材料在 1650°C 时可以得到异常优秀的高速超塑性, 当应变速率在 10⁻²~10⁻¹ s⁻¹, 可以得到高达 2000%的断裂延伸率; 尤其在应变速率为 0.085 s⁻¹时, 更可以体现出超高的有效断裂延伸率: 2510%, 如图 1 所示. Kim 等人认为除了多相可以有效地抑制动态晶粒长大, 还主要归功于 ZrO₂ 中的位错运动释放了晶界滑移中的应力集中. 大连理工大学的 Chen 等人^[17]通过在 ZrO₂-Al₂O₃ 中加入 TiO₂ 产生了“晶界液相”, 进而将 ZrO₂-Al₂O₃ 的应变速率提高了 2 个数量级, 在较低的温度下(1400°C)即可以达到较高的应变速率(0.2×10⁻² s⁻¹). 总而言之, 现阶段氧化物陶瓷的高速超塑性已广受关注, 科研工作者们通过减小晶粒尺寸、增强扩散、抑制动态晶粒长大, 控制微观组织形态, 减少残余缺陷、抑制空洞形核及长大等方式来提高陶瓷在形变过程中的极限应变速率, 并对其促进机制进行了深层次的探讨. 本文综述了氧化物陶瓷高速超塑性最新的研究进展, 围绕影响超塑性应变速率的主要因素, 总结和评价了提高应变速率的方法途径, 并对其变形行为及影响机制进行了深入分析.

2 陶瓷超塑性特征

陶瓷超塑性迄今为止还未形成一个准确的物理定义, 但就其表象可描述为: 在一定的外在和内在条件下可以显示异常高的延展率, 在断裂前并不发生明显颈缩; 就其变形机理可描述为: 超塑性变形过程是以晶界滑移和晶粒转动为主, 辅以位错滑移、扩散蠕变或动态回复等协调机制的复杂过程. 陶瓷材料要实现超塑性一般需具备以下几个条件: 1) 晶粒尺寸细小, 一般小于 1 μm; 2) 晶粒为等轴晶; 3) 变形温度高于熔点的一半($T > 0.5T_m$). 高温下多晶材料的稳态变形可以用半经验公式(1)来描述:

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

式中 $\dot{\varepsilon}$ 为应变速率, A 为无量纲常数, G 为剪切模量, b 为柏氏矢量, k 为波尔兹曼常数, 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 可以表示为

$$D = D_0 \exp \left(-\frac{Q}{RT} \right),$$

图 1 变形前后 ZrO₂-spinel-Al₂O₃ 试样^[15,16]

Q 为变形激活能, R 为气体常数. 于是(1)式可简化为如下形式:

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

一般通常认为当 $n \leq 3$ 时, 由于流动局部化和颈缩得到了有效的抑制, 材料才能产生明显的超塑性特征. 宋玉泉等人^[18-20]从理论上分析了力学参数与变形失稳判据和温度与变形失稳判据的定量关系. 虽然是针对金属材料超塑性研究提出来的, 但是对研究结构陶瓷的超塑性亦有参考价值. 必须指出的是, 上式得出的 n , p , Q 等超塑性变形特征参数只是实验近似值, 并不是真实值. 这是因为在超塑性变形过程中, 并不是单一的变形机制在起作用, 所以得到特征参数也是几种机制共同作用的结果. 虽然材料的特征参数无法直接明确其变形机制, 但依然可以做出比较准确的预测.

对于陶瓷超塑性的变形机制至今没有一个统一的认识. 大多数模型都认为晶界滑动是超塑性的重要变形机制, 不同模型对晶界滑动的协调过程提出了不同的协调或限制机制. Ashby 和 Verrall^[21]早期提出了扩散蠕变协调的晶界滑动模型, 他们认为协调机制可分为均匀流变和非均匀流变. 由于非均匀流变之后晶粒本身不发生变形, 总体的变形由晶粒之间的相互滑移所产生, 所以非均匀流变是扩散蠕变

中被普遍接受的协调机制. Owen 和 Chokshi^[22]针对 3Y-TZP 在超塑性变形过程中体现的 2 个连续变化过程, 认为在高应力区变形主要受晶界滑移控制, 在低应力区则主要受界面反应控制. 但是 Berbon 和 Langdon^[23]结合了 Owen 和 Rodrigues 的超塑性变形数据, 认为并没有充分的证据可以证明超塑性变形过程中晶界滑移起到了决定性作用. 首先他们认为位错是晶界滑移的重要协调机制, 但是在超塑性变形后并非总可以发现大量位错的存在; 其次通过扩散数据可以得知蠕变受 Zr^{4+} 沿晶界的扩散速度控制, 并且按此来计算的应变速率与实验值在同一数量级之内, 所以他们认为变形主要受界面扩散控制. Domínguez-Rodríguez 等人^[24]和 Jimenez-Melendo 等人^[25,26]回顾了关于 Y-TZP 的大量研究工作, 提出了低应力区和高应力区体现出不同的变形特征是由于在变形过程中存在应力阈值. 应力阈值 σ_0 依赖于温度 T 和晶粒尺寸 d

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

其中 B 为常数, Q_0 为能量条件. 他们认为变形并非由实际应力驱动, 而是由有效应力 ($\sigma_{\text{eff}} = \sigma - \sigma_0$) 驱动. 所以当实际应力小于应力阈值时, 由于晶界滑移不能被激活, 变形机制主要由扩散蠕变为主; 只有当实际应力大于应力阈值时, 晶界滑移和晶粒转动才能被激活, Y-TZP 才能体现出良好的超塑性形变. 如果将有效应力 $\sigma - \sigma_0$ 带入半经验公式(1)中, 就可以用单一的变形机制来解释低应力区和高应力区的力学特征. Morita 等人^[14,27]在 ZrO_2 -spinel 复合陶瓷中发现了相同的现象, 如图 2 所示, 并支持 Domínguez-Rodríguez 等人提出的应力阈值计算方式. 但是他们发现在变形后晶粒内部出现了大量的位错, 他们认为在高应力区, 实际上是位错回复运动调节晶界滑移机制, 且回复速度控制变形速率. Xue 和 Chen^[28-31], Hwang 和 Chen^[32]提出了液相辅助超塑性成形, 他认为分别在低于或高于液相共晶温度时, 液相发挥了不同的作用, 分别起到辅助晶界扩散和辅助晶界滑移的作用. Hulbert 等人^[33]使用等离子放电烧结炉作为烧结和超塑性成形设备, 成功地将致密的细晶 ZrO_2 - Al_2O_3 -spinel 复相陶瓷在低温(1100°C)完成了高速超塑性成形. 他们认为虽然晶界滑移是主导超塑性变形的的主要机理, 但将应变速率在低温时提高至 10^{-2} s^{-1} , 这可能主要归功于等离子放电环境中的脉冲电流导致

图 2 ZrO_2 -spinel 超塑性变形行为^[14]

(a) 实际应力-应变速率曲线; (b) 有效应力-应变速率曲线

了离子扩散速率的大幅度提高, 但这一观点还有待进一步验证. 总而言之, 陶瓷超塑性变形机制虽然暂时没有有一个统一的认识, 但究其根本主要是以晶界(或界面)行为作为变形主导机制的, 辅以扩散蠕变、位错蠕变、回复或液相促进等协调机制.

3 氧化物陶瓷的高应变速率超塑性

前已论述, 氧化物陶瓷主要是通过晶界滑移的方式进行超塑性变形的, 如果没有其他与之相适应的物质流动过程(例如扩散蠕变或位错蠕变)来弥合(或复接)晶界滑移或晶粒转动所造成的空隙, 或者这种弥合速度跟不上空隙发展速度, 就必须会在晶粒之间产生空洞^[34]. 也就是说, 晶界滑移与其他相关的变形机理的相互协调与适应, 是材料在变形过程中避免出现大量空洞的根本保证. 当应变速率较高时, 晶界滑移所产生的应力集中如果得不到及时的释放, 就会在晶界处产生空洞. 随着变形增加, 空洞长大, 继而发生空洞的聚合或连接, 最终导致材料的断裂. 所以限制陶瓷超塑性应变速率的关键即能否及时松弛晶界滑移或晶粒转动所产生的应力集中.

那么提高应变速率可以从以下几个角度入手: 1) 减小晶界滑移或晶粒转动所产生的应力集中. 在超塑性变形过程中, 晶粒可以理解为近似于刚度, 那么当晶粒尺寸越大, 所需的松弛距离就越长, 释放应力集中越困难, 即相应的应力集中就越大. 减小初始晶粒尺寸或抑制晶粒的静态和动态长大可以减弱应力集中. 2) 提高晶界处物质迁移能力. 晶界滑移所产生的应力集中可以借助位错蠕变、扩散蠕变的调节来消除. 在陶瓷晶体中加入杂质元素, 可以通过增加外来空位, 改变晶界处化学键结构等方式来增强晶界处的扩散能力. 3) 改变晶界形态特征. 当晶界上富含大量的杂质原子, 并且杂质含量达到一定程度时, 会在晶界处形成几层甚至几十层高度错配的原子层, 可以认为是一种“晶界相”. 该“晶界相”可以认为是位错和空位的无限深势阱, 所以在晶界处原子扩散能力和晶界位错滑移能力均可得到显著的提高. 因此, 本节将从以下几个方面讨论陶瓷超塑性的极限应变速率的影响因素: 晶粒尺寸、晶界扩散能力、晶界形态特征以及抑制空洞形核.

3.1 减小晶粒尺寸

通过超塑性本构方程可以看出, 晶粒尺寸与应变速率成反比关系. 所以通过晶粒细化和抑制晶粒生长可以提高其应变速率. Zapata-Solvas 等人^[35]研究了 4Y-TZP 在亚微米-微米级别内(0.38~1.15 μm)晶粒尺寸对超塑性变形的影响, 结果如图 3(a)所示. 他们认为当晶粒尺寸小于临界值时($d < 0.6 \mu\text{m}$), 其超塑性主要受晶界滑移和晶粒转动机制控制. 当其晶粒尺寸大于临界值时($d > 0.75 \mu\text{m}$), 在超塑性过程中晶界滑移和晶粒转动机制受到了一定的限制, 扩散蠕变起到了协助作用, 晶粒尺寸越大, 晶界滑移受到限制越为明显, 蠕变扩散的协调作用逐渐增强, 所以晶粒尺寸对应变速率的影响就越大. 日本国立材料科学研究所的 Morita 等人^[36]研究了超细晶对陶瓷超塑性的影响. 他们将亚微米级 ZrO_2 -spinel 粉末(约 300 nm)高能球磨(high-energy ballmilling)400 h, 得到颗粒尺寸为 10 nm 以下的无定型态粉末, 再利用放电烧结手段制备出超细晶烧结态坯体, 晶粒尺寸小于 100 nm. 结果显示该超细晶陶瓷的应变速率较未经过球磨处理制备的烧结陶瓷(晶粒尺寸约为 350 nm)提高了一个数量级, 如图 3(b)所示. Morita 认为超细晶陶瓷在超塑性形变过程中, 其形变机制并没有发生改

图3 晶粒度对陶瓷超塑性应力-应变速率曲线的影响
(a) 4Y-TZP, 晶粒尺寸范围: 0.38~1.13 μm ; (b) ZrO_2 -spinel, 晶粒尺寸范围: 0.1~0.36 μm

变, 应变速率的提高完全由晶粒尺寸减小引起的. 总而言之, 陶瓷材料可以采用球磨细化粉体、第二相钉扎晶界、降低烧结温度等方式减小初始晶粒尺寸, 进而提高其应变速率. 当晶粒尺寸小于临界值时, 晶界滑移一直占据主导地位, 应变速率的提高主要由晶粒尺寸效应影响; 当晶粒尺寸大于临界值时, 其应变速率提高不仅是由于晶粒尺寸效应引起的, 更重要的是, 晶界滑移和晶粒转动随着晶粒尺寸减小逐渐占据了完全主导地位, 更有利于提高应变速率.

通过减小晶粒尺寸来达到提高超塑性的目的, 除了需要控制初始晶粒尺寸, 还需要控制在超塑性变形过程中的晶粒长大过程. 在变形过程中的晶粒长大, 可以分为动态晶粒长大和静态晶粒长大(dynamic and static grain growth)两个方面. Hiraga 和 Kim 团队^[13,37]基于晶界扩散机理提出在变形过程中的晶粒长大模型. 该模型指出晶粒长大由动态和静态长大构成, 分别由等式右侧的第 1 项和第 2 项表示, 如

公式(4)表示:

$$dd = \alpha d d\varepsilon + \frac{k}{m} d^{1-m} dt, \quad (4)$$

其中 α 为与晶粒尺寸和晶粒形状相关的常数, m 为晶粒生长指数, k 为动能常数. 对于晶粒静态长大, 晶粒长大只与加热时间和晶粒长大机制相关, 符合晶粒静态长大法则 $d^m - d_0^m = kt$, 其中 t 为加热时间, 通过 m 值可以判定晶粒静态长大机制. 设定初始状态 $d=d_0$, $\varepsilon=0$, 并且超塑性变形过程中的速率保持不变, 公式(4)可以积分得到公式(5)

$$d = \left[d_0^m \exp(\alpha m \varepsilon) + \frac{k \{ \exp(\varepsilon) - \exp(\alpha m \varepsilon) \}}{\dot{\varepsilon}_0 (1 - \alpha m)} \right]^{1/m}. \quad (5)$$

通过上式可以看到, 控制晶粒长大需降低初始晶粒尺寸或增加应变速率. 另外, 对于各种不同的材料来说, α 值与其化学成分并没有相应的关系. 例如, $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{ZrO}_2\text{-spinel-Al}_2\text{O}_3$, $\text{ZrO}_2(3\text{Y})$ 的 α 值均为 0.5~0.6^[37-39]. 晶粒动态长大机制可以通过 k 值和 m 值来判断. 所以为了抑制晶粒长大, 需要通过晶界钉扎和/或拖曳来抑制晶界迁移. Matsui 等人^[40]发现在 Y-TZP(钇稳定四方氧化锆)中 Y 元素易偏聚在晶界处, Y 元素通过固溶拖曳效应(solute-drag)限制了晶界的迁移能力. 在单相超塑性陶瓷中加入弥散的第二相, 同样可以抑制晶粒长大. 第二相可以降低同种相之间的晶界数量, 增加相界数量, 使晶粒生长只能通过少量的晶界迁移和大量的相界面扩散, 进而有效地限制了晶粒生长. 为了得到最佳的抑制晶粒长大效果, 第二相的体积含量应与母相接近, 并且两相相互均匀弥散分布, 也就是说复相陶瓷可以很好的抑制在超塑性变形过程中的晶粒长大. 所以近些年来, 为了获得较大的超塑性形变量和较高的应变速率, 科研工作者将更多的精力集中在复相陶瓷的超塑性研究中, 比较有代表性的有双相或多相超塑性陶瓷有 $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{ZrO}_2\text{-spinel-Al}_2\text{O}_3$ 等.

3.2 掺入杂质元素

众所周知, 在陶瓷中掺杂某些杂质元素可以明显提高其晶界和/或晶内的扩散速度, 进而也可以达到增加应变速率的目的. Sakka 等人^[41]在 3YTZ 中加入了少量的 TiO_2 和 MgO 实现了低温高速超塑性, 在 1350°C 和 $1.2 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ 的条件下其最大延伸率可达到 206%. 虽然掺杂的 Ti 和 Mg 离子会促进离子扩散, 引

起晶粒长大, 并会增大在变形过程中的流变应力. 但是他们发现在高应力区, YTZ 的应变速率受位错回复控制, 也就是说受晶格扩散速率控制. Sakka 计算了掺杂的 YTZ 的变形表观激活能为 411 kJ/mol, 远小于未掺杂的 3YTZ 的变形表观激活能(580 kJ/mol), 但与掺杂后的 YTZ 的晶粒生长激活能(447 kJ/mol)接近. 这说明掺杂 Ti, Mg 离子不但促进了晶粒长大, 并且也促进了在变形过程中的离子扩散和位错回复. 结果证明, 在低温、高应变速率的情况下, 促进离子扩散产生的提高超塑性作用要大于晶粒生长产生的阻碍作用. 同时 Sakka 等人^[42]发现少量的 Al, Mn 共掺 YTZ 也可以通过提高其离子扩散速率来增强其超塑性, 使其在 1350°C 和 $1.2 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ 的条件下达到超过 600% 的延伸率.

在掺杂陶瓷中, 一些因素可以影响原子的扩散速率, 如外来空位(excess vacancy), 化学键变化(chemical bonding state)等. 氧化物陶瓷一般为离子化合物, 所以其晶格内部的内在点缺陷(intrinsic ionic disorder)数量极少, 而掺入异价阳离子后为了满足电中性要求, 会产生大量的外在点缺陷(extrinsic ionic disorder), 也就是外来空位, 而其点缺陷数量大幅度提高会促进阳离子扩散, 进而提高扩散速率^[43]. 提高掺杂异价阳离子的含量, 其产生的空位数量也随之提高, 但其空位数量受异价阳离子在基体晶格中固溶度的限制. 所以 Xue 和 Chen^[28]采用 Mn, Ti 共掺, 由于电荷补偿形成了离子-空位耦合, 如: $(\text{Mn}'_{\text{Al}}\text{Al}_i'')^{-} (2\text{Mn}'_{\text{Al}}\text{Al}_i'')^{-}, (\text{Ti}_{\text{Al}}\text{V}_{\text{Al}}''')^{-}, (2\text{Ti}_{\text{Al}}\text{V}_{\text{Al}}''')^{-}$ 等, 相当于提高了 Mn 和 Ti 离子在 Al_2O_3 晶粒中空位的极限值, 进而可以大幅度提高其扩散速率. EDS 结果显示, Ti 和 Mn 离子并未产生明显的偏聚现象, 也没有任何迹象在晶界处形成了晶界液相, 所以他们认为扩散速率的提高是由于由电荷补偿现象产生的大量空位导致的. 结果显示, 共掺 1 mol% 的 Ti^{4+} 和 1 mol% 的 Mn^{2+} 之后, 使 Al_2O_3 的应变速率提高了 70 倍. 为了避免 Ti 和 Mn 离子促进扩散引起晶粒长大, 陈一炜教授向 Al_2O_3 中加入了 3 mol% 的 ZrO_2 , 在晶界处形成第二相颗粒, 起到钉扎晶界的作用, 抑制晶粒长大. Mn, Ti 共掺的 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-3 mol}\%\text{ZrO}_2$ 晶粒在 1280°C 的低温下即可拉深成形, 其平均应变速率为 $2.3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, 其拉深成形产生的延伸率可达到 100%.

研究表明, 当在陶瓷中掺入某些同价阳离子时,

同样可以促进其超塑性. 在 8Y-CSZ(氧化钇稳定立方氧化锆)中加入 5 mol%或 10 mol%的 TiO_2 后, 其延伸率从 4%提高至 75%或 203%, 其所需的流变应力也从 140 降低为 14 或 8 MPa^[44]. 掺杂的 Ti 离子占据了 Zr 离子的位置, 但是由于他们同属四价离子, Ti 离子的加入并不能像异价阳离子那样产生大量的外来空位, 所以其增强机理需要从其他角度解释. Sakuma 等人^[45]通过透射电子显微镜的能谱分析(STEM-EDS)和 X 射线光电子能谱(XPS)发现大部分的掺杂阳离子易于偏聚在晶界上或者晶界边缘, 并会影响晶界处的化学键状态. 他们推测对于以晶界滑移为主的超塑性细晶陶瓷来说, 晶界处化学键形态的改变会对其超塑性产生巨大的影响. Yoshida 等人^[46-48]详细的研究了 Ti 和/或 Ge 离子对 Y-TZP 扩散的影响, 也认为促进扩散的主要原因是 Ti 和/或 Ge 离子改变了其晶界处的化学键. 通过扫描和透射高分辨观察可知, 掺杂了 2 mol%的 GeO_2 - TiO_2 在晶粒之间并没有形成非晶相或者其他晶间相, Ti 和/或 Ge 离子全部固溶进 Y-TZP 晶格之中, 并于晶界处形成偏聚. Yoshida 通过第一性原理计算得知, Ti 或 Ge 代替了 Zr 的位置, 并与周围的 O 形成了更为牢固的共价键, 进而降低了该 O 离子与其周围 Zr 离子的离子键的强度, 这与 X 射线吸收光谱(XAS)的观测结果一致^[49,50]. Zr-O 键强度的下降必然增强了该 Zr 离子的扩散能力. 由于 Ti 和 Ge 离子更多的偏聚在晶界处, 所以 Ti 和/或 Ge 的加入主要促进了 Zr 离子在晶界处的扩散能力. 基于以上理论, Yoshida 通过在 Y-TZP 中同时加入 2.2 mol% TiO_2 和 2.2 mol% GeO_2 , 在 1400°C 和 $2.3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 的条件下, 延伸率达到了 1000%^[47]. Yoshida 等人^[51]用类似的方法, 计算了不同掺杂元素对 Al_2O_3 的蠕变速率的影响. 他们通过考虑 $[\text{Al}_5\text{O}_{21}]^{-27}$ 团簇的电荷状态, Al-O 键状态及强度变化来判断其最终对 Al_2O_3 的蠕变产生何种影响. Yoshida 的计算得到了实验的很好验证: CuO, TiO_2 , MgO 会增强 Al_2O_3 的蠕变速率, 而 SrO, $\text{LuO}_{1.5}$, SiO_2 , ZrO_2 则会起到相反的作用.

3.3 液相超塑性

上文已提到, 氧化物陶瓷超塑性若想要达到高应变速率, 晶界滑移和晶粒转动必然要占据超塑性变形的主导地位, 那么在晶界或三岔晶间处形成少量的液相会对晶界滑移和晶粒转动产生影响. Hwang 和 Chen^[32]系统地研究了低温液相 (Cu-Zr-Y-O) 对

2Y-TZP 超塑性的影响. 通过 TEM 观察发现, 2Y-TZP 中加入了少量的 CuO(0.3 mol%或 1 mol%)后, 在晶界处出现了厚度大约为 0.3~1.0 nm 的“液相”, 也就是晶界相. 他发现这种“液相”在高于或低于共晶熔点(1130°C)时对 2Y-TZP 超塑性变形行为和变形机理有着截然不同的影响. 这是因为在低于熔点时, 所谓“液相”(晶界相)是以固态非晶相的形式存在, 在超塑性过程中仅仅起到了晶界相促进扩散蠕变的作用, 并没有改变 2Y-TZP 的变形主导机制; 而在高于熔点时, “液相”(晶界相)以液态形式存在, 使变形机制转变为“液相”增强的界面蠕变. 超塑性特征值(应力指数 n , 激活能 Q 等)在熔点温度处均发生突变, 这也证明了在变形过程中晶界相的存在形态对超塑性变形行为及机制起到至关重要的影响. Xue^[29,31]在 Al_2O_3 或 Al_2O_3 - ZrO_2 中掺杂液相($\text{CuO}+\text{TiO}_2+\text{B}_2\text{O}_3+\text{MgO}$)时发现了类似的超塑性行为特征, 并认为以上观点也适用于此类陶瓷. 当变形温度升至液相熔点温度以上时, 激活能由 457(纯 Al_2O_3 时为 460)骤降至 243 kJ/mol, Xue 认为这是因为变形机制由扩散蠕变转化为界面蠕变而导致的. 但是掺杂液相后的 Al_2O_3 晶粒在烧结制备和超塑成形过程中, 当温度高于熔点(大约 1100°C)或保温时间大于 1 h 时, 极易形成长径比为 3~10 的板条晶^[30]. 板条晶的出现加剧由晶界滑移产生应力集中, 进而促进空洞形成, 导致其最大延伸率不超过 15%. 如何在利用液相提高应变速率的同时抑制 Al_2O_3 晶粒的异向长大成为了有效提高 Al_2O_3 系陶瓷超塑性的必要途径.

研究表明, 晶界液相不但可以在高于所有组员的共晶温度时产生, 也可以在略低于共晶温度时产生^[52,53]. 这种液相实质上是在晶界处的高能区域形成了一定厚度的无序排列原子错配层. 该晶界相在高温时(但低于熔点温度)具备一定的粘性流动能力, 并且其离子扩散速率也较“干净”的晶界高出 1 个数量级以上^[52-56]. 本文作者基于此理论采用低于所有组员共晶温度, 利用放电等离子烧结法制备了含有晶界“液相”的复相陶瓷^[57], 如图 4 所示, 研究了由 Ti 掺杂引起的“晶界液相”对 Al_2O_3 - ZrO_2 复相陶瓷超塑性的影响^[17]. 在超塑性变形过程中, 晶界液相不但起到了促进离子扩散, 释放由晶界滑移引起的应力集中和抑制空洞形成等作用, 并改变了陶瓷基体的组织状态, 将 Al_2O_3 由板条晶转变为等轴晶, 进而抑制 Al_2O_3 - ZrO_2 陶瓷超塑性加工过程中的应变硬化现象,

图 4 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 中掺杂 TiO_2 前后晶界形态特征(a) 掺杂 TiO_2 之前的晶界形态; (b) 少量掺杂形成的薄晶界液相; (c) 大量掺杂形成的大块晶界液相^[57]

消除了织构对晶界滑移的限制, 使液相辅助的晶界滑移占据了超塑性变形的主导地位, 大幅度地提高了应变速率, 将应变速率提高了 2 个数量级。

3.4 抑制空洞形核及长大

在超塑性成形过程中, 当应变速率较快时, 材料(物质)来不及沿着应力方向发生流动和填充, 致使材料在晶界处发生物质的不连续, 即形成空洞。空洞形核的易发地点在微观组织或化学成分不均匀的地方。在超塑性变形过程中, 空洞的形核实质上是晶界滑移速度超过了调节速度, 由晶界滑移或晶粒转动所产生的应力集中, 得不到扩散或其他协调机制的及时松弛, 在晶界处造成了几何形状和物质的突变, 进而形成空洞。

对于超塑性陶瓷来说, 尽管现阶段还没有一个完整的模型来准确地表达扩散、应力集中、应力松弛和空洞形核之间的关系, 但是 Hiraga 等人^[58]已于 2005 年提出了一种估算松弛长度 L (relaxation length) 的近似方法

$$\frac{A}{d} = \left(\frac{L}{d} \right)^{1/[1-s(n-1)/3]}, \quad (6)$$

$$L = \left(\frac{\delta D_b \sigma \Omega}{k_B T \dot{\epsilon}} \right)^{1/3}, \quad (7)$$

其中 L 为特征扩散长度, 由公式(7)表示, s 为在三岔晶间缺乏扩散协调的应力畸变的程度, $\delta D_b \propto \exp(-Q/RT)$ 是晶界扩散系数, Ω 是原子体积, k_B 是玻尔兹曼常数。假设晶粒为十四面体形状, 棱边长度为 e , $e=d/3$, 那么松弛距离与晶粒棱长可以有三种关系: 1) $e>d$; 2) $e=d$; 3) $e<d$ 。对于第一种方式来说,

应力松弛充分, 空洞形核得到了有效的抑制。第二种情况为临界状态, 即空洞形核边缘。空洞若能形成, 需要在第三种情况下才能发生, 应力松弛不充分, 空洞形核。更为极端的情况是 $e \ll d$, 晶界或者界面瞬间发生剥离现象。用这种方法可以粗略的估算在不同的应变速率和扩散能力的情况下, 不发生空洞形核的最大晶粒尺寸。拥有平均二面角为 120° ($s=0.45$) 的 Ce 掺杂 TZP 在超塑性变形过程中, 假设 $n=3$, $\sigma=50$ MPa, 在 $1400\sim 1600^\circ\text{C}$, 应变速率在 $10^{-4}\sim 1$ s^{-1} 的范围内, 材料不发生空洞形核的临界晶粒尺寸的计算结果如图 5^[58]所示。关于应力松弛该结果可以得到以下结论: 1) 当变形温度一定时, 临界晶粒尺寸随着应变速率的提高而急剧下降。从估算结果可以看出, 当温度为 1600°C 时, 在正常的超塑性应变速率 10^{-4} s^{-1} 时, 所需晶粒尺寸不大于 0.9 μm ; 而在高速应变速率 10^{-2} s^{-1} 时, 所需晶粒尺寸骤降至 0.2 μm 。2) 当晶粒尺寸不变, 临界变形温度 T_c (应力松弛刚好充分的温度)随应变速率的增加而提高。假设晶粒尺寸为 0.2 μm 时, 当应变速率由 2×10^{-4} 提高至 10^{-2} s^{-1} 时, 所需

图 5 变形温度、晶界扩散速率、临界晶粒尺寸与极限应变速率的关系^[58]

要的最低变形温度也由 1400 升至 1600°C。3) 增强扩散即可提高其应变速率。总之, 减小晶粒尺寸, 抑制晶粒生长, 增强扩散等是在高速变形中达到应力充分松弛和抑制空洞形核的关键。通过该计算方法可以推测材料的扩散、晶粒尺寸、变形温度和临界应变速率之间的关系, 预测材料在不产生空洞的情况下的最高应变速率。

4 氧化物陶瓷高速超塑性的应用

近十年, 氧化物陶瓷的高速超塑性的研究已取得了长足的进步, 因此将其与塑形加工、近净成形、烧结锻造、扩散连接、气胀成形等加工成形工艺相结合是今后超塑性陶瓷的研究方向。

4.1 超塑成形及近净成形

张凯峰和王非^[8]和 Chen 等人^[3~7]制备的纳米 $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{ZrO}_2\text{-spinel-Al}_2\text{O}_3$ 复相陶瓷在压头速度为 0.35~0.6 mm/min 的范围内不但可以进行大变变量的挤压、拉深成形等标准塑性加工, 也可以进行特殊形状的“近净成形”, 如挤压出杯形件或涡轮盘模拟构件, 成形后构件表面质量良好、无裂纹, 且力学性能没有出现下降趋势, 如图 6(a)~(f)所示。美国的 Hulbert 等人^[33]制备的平均晶粒尺寸为 100 nm 的 $\text{ZrO}_2\text{-spinel-Al}_2\text{O}_3$ 复相陶瓷在低温(1150°C)即可完成复杂形状的近净成形, 如图 6(g)~(h)所示, 其等效应变速率大于 10^{-2} s^{-1} 。低温高速超塑性在塑性成形领

域的成功应用使复杂形状陶瓷构件的工程应用变得切实可行。

4.2 超塑性烧结锻造

对于具有超塑性的材料来说, 在超塑性温度范围内将粉末预形体或预烧结体通过加压的方式, 同时完成致密化和超塑成形的技术称为超塑性烧结锻造^[59]。超塑性烧结锻造一般只施加轴向力, 而在径向上不受约束。在烧结锻造的过程中, 材料在径向上将产生剪切应变, 因此能够有效地消除裂纹、气孔等烧结缺陷, 进而得到致密且均匀的烧结体, 同时可改善其力学性能。超塑性烧结锻造一般可应用于对产品构件形状要求不高, 或致密陶瓷难以进行所需的超塑性加工, 或者制备部分构件预制体等情况。

Hague 和 Mayo^[60]建立了预测烧结锻造过程中致密化和显微组织演化的模型。他们认为只要有机地将应力辅助致密化机理(stress-assisted densification)、应变控制气孔消除机理(plastic-strain-controlled pore closure)、烧结中期的气孔控制晶粒长大和烧结末期的静态和动态晶粒长大现象结合起来, 就能够准确地预测烧结锻造过程中的致密化和晶粒生长情况。他们利用模型准确地预测到 3Y-TZP 在烧结锻造过程中(1050~1100°C), 大尺寸和小尺寸气孔将由不同的机制所消除, 分别为: 塑性流变和物质扩散。故欲得到高度致密化且同时保持晶粒细小的陶瓷构件, 必须通过提高变形速率, 使大气孔在小气孔消除前因大变变量而得到完全消除。Panda 等人^[61]采用高应变

图 6 氧化物陶瓷超塑性成形典型实物图

(a), (b) 经典的挤压、拉深成形样品^[3~6]; (c) “杯形件”挤压成形^[7]; (d)~(f) 挤压成形的涡轮盘模拟件^[8]; (g)~(i) 利用 SPS 对复杂形状陶瓷的“近净成形”^[33]

速率(0.6 s^{-1})对 3Y-TZP 进行烧结锻造, 将相对致密度为 37% 的圆饼加工至完全致密, 且晶粒尺寸保持在大概 300 nm 左右. 他们基于致密化程度仅与塑性形变量紧密相关的现象, 得出烧结锻造是由塑性形变主导致密化(plasticity controlled process)的结论; 但 Boutz 发现^[62]3Y-TZP 的致密化同时与塑性形变量和施加的应力相关. Owen 和 Chokshi^[63]仅将 3Y-TZP 加工至 16% 的应变量, 即得到了完全致密化且晶粒尺寸仅为 180 nm 的材料, 他们发现致密化速率与应力的平方成正比, 所以认为该烧结锻造是由应力主导的.

4.3 超塑性扩散连接

超塑性扩散连接是指在超塑性温度和压力作用下通过固态扩散使接触面完全连接的方法^[64], 可广泛应用于梯度材料制备、航空航天复杂形状零件加工的等领域. 所得接头强度高, 表面光滑, 加工时间短, 且扩散连接与超塑性成形同时完成. Muto 等人^[11]研究了 3Y-TZP 的超塑性扩散连接中细晶/细晶, 粗晶/细晶和粗晶/粗晶三种不同界面的接头显微组织和力学性能, 研究结果显示接头强度取决于晶群滑移过程中的界面物质扩散距离. Boniecki 等人^[65]借助超塑性扩散连接制备了 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 梯度材料, 得到接头

无孔洞, 质量良好的接头. 实验结果表明当热膨胀系数差小于 $1\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 时接头处不会产生裂纹. Gutierrez-Mora 等人^[66]研究了 3Y-TZP- Al_2O_3 的超塑性扩散连接微观机理, 他们认为扩散连接是受晶界滑移控制的, 相比较直接扩散连接, 所需的连接温度有所降低(1350°C 即可). 如果在连接陶瓷之间加入致密度为 60%, 0.5 mm 厚中间层时, 致密化和超塑性扩散连接同时完成, 可将连接温度大幅度降低至 1200°C , 并且接头表面质量良好, 无裂纹产生. 他们还通过 Vickers 压痕和有限元模拟来测量或预测残余应力分布, 他们认为合适的热膨胀系数差会带来合适的残余应力分布, 并得到高性能接头.

5 结论

由于氧化物陶瓷变形能力差, 超塑性应变速率低, 所以研究高速超塑性是解决陶瓷成形难的重要途径, 也是国内外竞相研究的热点之一. 本文综述了现有的实验数据和理论模型, 总结了提高超塑性极限应变速率的途径. 将高应变速率超塑性现象运用到塑形加工、烧结锻造、扩散连接、气胀成形等形成氧化物陶瓷构件新的加工工艺, 并保证构件质量, 应是今后的重点研究方向.

参考文献

- 1 张凯锋, 陈国清, 王国峰. 陶瓷材料超塑性研究进展. 无机材料学报, 2003, 18: 705-715
- 2 Wakai F, Sagaguchi S, Matsuno Y. Superplasticity of yttria-stabilized tetragonal ZrO_2 polycrystals. Adv Ceram Mater, 1986, 1: 259-263
- 3 Chen G Q, Zhang K F, Wang G F, et al. The superplastic deep drawing of a fine-grained alumina-zirconia ceramic composite and its cavitation behavior. Ceram Int, 2004, 30: 2157-2162
- 4 Chen G Q, Zhang K F. Superplastic extrusion of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YTZ}$ nanocomposite and its deformation mechanism. Mater sci Forum, 2005, 475-479: 2973-2976
- 5 Chen G Q, Sui S H, Wang X D, et al. Effect of superplastic deformation on the properties of zirconia dispersed alumina nanocomposite. Mater Sci Forum, 2007, 551-552: 527-532
- 6 Chen G Q, Zu Y F, Xie J, et al. Fabrication and superplastic deformation of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YSZ-MgAl}_2\text{O}_4$ composite ceramic. Adv Mater Res, 2010, 105-106: 188-191
- 7 Chen G Q, Zu Y F, Luo J T, et al. Superplastic forming of oxide ceramic composite. Key Eng Mater, 2012, 512-515: 407-410
- 8 张凯锋, 王非. 3Y- $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 细晶复相陶瓷涡轮盘的超塑挤压. 航空材料学报, 2008, 28: 36-40
- 9 Chen N, Gutierrez-Mora F, Koritala R E, et al. Joining particulate and whisker ceramic composites by plastic flow. Compos Struct, 2002, 57: 135-139
- 10 周飞, 陈铮, 李志章. 陶瓷超塑性扩散连接的研究进展. 材料科学与工程, 1996, 14: 39-45
- 11 Muto H, Matsuda A, Sakai M. Superplastic joining of 3Y-TZP. J Eur Ceram Soc, 2006, 26: 379-384
- 12 Goretta K C, Singh D, Chen N, et al. Microstructure and properties of ceramics and composites joined by plastic deformation. Mat Sci Eng A, 2008, 498: 12-18

- 13 Hiraga K, Kim B N, Morita K, et al. High-strain-rate superplasticity in oxide ceramics. *Sci Technol Adv Mat*, 2007, 8: 578–587
- 14 Morita K, Hiraga K, Kim B N. High-strain-rate superplastic flow in tetragonal ZrO_2 polycrystal enhanced by the dispersion of 30 vol.% MgAl_2O_4 spinel particles. *Acta Mater*, 2007, 55: 4517–4526
- 15 Kim B N, Hiraga K, Morita K, et al. Enhanced tensile ductility in ZrO_2 - Al_2O_3 -spinel composite ceramic. *Scripta Mater*, 2002, 47: 775–779
- 16 Kim B N, Hiraga K, Morita K, et al. A high-strain-rate superplastic ceramic. *Nature*, 2001, 413: 288–291
- 17 Chen G Q, Zu Y F, Luo J T, et al. Microstructure and superplastic behavior of TiO_2 -doped Al_2O_3 - ZrO_2 (3Y) composite ceramics. *Mat Sci Eng A*, 2012, 554: 6–11
- 18 宋玉泉, 索忠林, 管志平, 等. 材料参数对拉伸失稳影响的力学解析. *金属学报*, 2006, 42: 337
- 19 宋玉泉, 管志平, 王明辉, 等. 温度对超塑性拉伸稳定变形影响的力学解析. *中国科学 E 辑: 技术科学*, 2007, 37: 80–90
- 20 宋玉泉, 刘颖, 徐进, 等. 结构陶瓷及其超塑性 II. 陶瓷材料的超塑性. *金属学报*, 2009, 45: 6–17
- 21 Ashby M F, Verrall R A. Diffusion-accommodated flow and superplasticity. *Acta Metallurgica*, 1973, 21: 149–163
- 22 Owen D M, Chokshi A H. The high temperature mechanical characteristics of superplastic 3 mol% yttria stabilized zirconia. *Acta Mater*, 1998, 46: 667–679
- 23 Berbon M Z, Langdon T G. An examination of the flow process in superplastic yttria-stabilized tetragonal zirconia. *Acta Mater*, 1999, 47: 2485–2495
- 24 Domínguez-Rodríguez A, Bravo-León A, Ye J D, et al. Grain size and temperature dependence of the threshold stress for superplastic deformation in yttria-stabilized zirconia polycrystals. *Mater Sci Eng A*, 1998, 247: 97–101
- 25 Jimenez-Melendo M, Dominguez-Rodriguez A, Bravo-Leon A. Superplastic flow of fine-grained yttria-stabilized zirconia polycrystals: Constitutive equation and deformation mechanisms. *J Am Ceram Soc*, 1998, 81: 2761–2776
- 26 Jiménez-Melendo M, Domínguez-Rodríguez A, Holgado-Salado M. Superplastic characteristics of high purity yttria-stabilized zirconia polycrystals. *Int J Plasticity*, 2001, 17: 341–352
- 27 Morita K, Hiraga K, Kim B-N, et al. Superplasticity of nanocrystalline ZrO_2 -spinel composite. *Key Eng Mater*, 2007, 345–346: 573–576
- 28 Xue L A, Chen I W. Superplastic alumina at temperatures below 1300°C using charge-compensating dopants. *J Am Ceram Soc*, 1996, 79: 233–238
- 29 Xue L A. Effect of liquid-forming additives on low-temperature superplastic deformation of alumina. *J Mater Sci Lett*, 1992, 11: 1395–1397
- 30 Xue L A, Chen I W. Low-Temperature sintering of alumina with liquid-forming additives. *J Am Ceram Soc*, 1991, 74: 2011–2013
- 31 Xue L. Enhanced superplastic deformation of 2 mol% yttria-stabilized tetragonal zirconia polycrystals-alumina composite by liquid-forming additives. *J Mater Sci Lett*, 1991, 10: 1291–1292
- 32 Hwang C J, Chen I W. Effect of a liquid phase on superplasticity of 2-mol%- Y_2O_3 -stabilized tetragonal zirconia polycrystals. *J Am Ceram Soc*, 1990, 73: 1626–1632
- 33 Hulbert D M, Jiang D T, Kuntz J D, et al. A low-temperature high-strain-rate formable nanocrystalline superplastic ceramic. *Scripta Mater*, 2007, 56: 1103–1106
- 34 吴诗惇. 金属超塑性变形理论. 北京: 国防工业出版社, 1997
- 35 Zapata-Solvas E, Gomez-Garcia D, Garcia-Ganan C, et al. High temperature creep behaviour of 4 mol% yttria tetragonal zirconia polycrystals (4-YTZP) with grain sizes between 0.38 and 1.15 μm . *J Eur Ceram Soc*, 2007, 27: 3325–3329
- 36 Morita K, Hiraga K, Kim B N, et al. Fabrication and microstructural characterization of nano-crystalline ZrO_2 -based composite. *Rev Adv Mater Sci*, 2005, 10: 39–44
- 37 Kim B N, Hiraga K, Sakka Y, et al. A grain-boundary diffusion model of dynamic grain growth during superplastic deformation. *Acta Mater*, 1999, 47: 3433–3439
- 38 Morita K, Hiraga K. Critical assessment of high-temperature deformation and deformed microstructure in high-purity tetragonal zirconia containing 3 mol% yttria. *Acta Mater*, 2002, 50: 1075–1085
- 39 Kim B N, Hiraga K, Morita K, et al. Superplasticity in alumina enhanced by co-dispersion of 10% zirconia and 10% spinel particles. *Acta Mater*, 2001, 49: 887–895
- 40 Matsui K, Yoshida H, Ikuhara Y. Isothermal sintering effects on phase separation and grain growth in yttria-stabilized tetragonal zirconia polycrystal. *J Am Ceram Soc*, 2009, 92: 467–475
- 41 Sakka Y, Suzuki T S, Matsumoto T, et al. Effect of titania and magnesia addition to 3 mol% yttria doped tetragonal zirconia on some diffusion related phenomena. *Solid State Ionics*, 2004, 172: 499–503
- 42 Sakka Y, Ishii T, Suzuki T S, et al. Fabrication of high-strain rate superplastic yttria-doped zirconia polycrystals by adding manganese and

- aluminum oxides. *J Eur Ceram Soc*, 2004, 24: 449–453
- 43 Smyth D M. *The Defect Chemistry of Metal Oxides*. Oxford: Oxford University Press, 2000. 72–73
- 44 Tekeli S, Chen T D, Nagayama H, et al. High-temperature deformation behaviour of TiO_2 -doped 2 mol% Y_2O_3 -stabilized ZrO_2 (8Y-CSZ) under tension and compression. *Ceram Int*, 2007, 33: 869–874
- 45 Sakuma T, Ikuhara Y, Takigawa Y, et al. Importance of grain boundary chemistry on the high-temperature plastic flow in oxide ceramics. *Mat Sci Eng A*, 1997, 234: 226–229
- 46 Yoshida H, Kuwabara A, Yamamoto T, et al. High temperature plastic flow and grain boundary chemistry in oxide ceramics. *J Mater Sci*, 2005, 40: 3129–3135
- 47 Yoshida H, Morita K, Kim B N, et al. Doping amount and temperature dependence of superplastic flow in tetragonal ZrO_2 polycrystal doped with TiO_2 and/or GeO_2 . *Acta Mater*, 2009, 57: 3029–3038
- 48 Yoshida H, Morita K, B-N K, et al. Ionic conductivity of tetragonal ZrO_2 polycrystal doped with TiO_2 and GeO_2 . *J Eur Ceram Soc*, 2009, 29: 411–418
- 49 Li P, Chen I W, Penner-Hahn J E. Effect of dopants on zirconia stabilization—An X-ray absorption study: I, trivalent dopants. *J Am Ceram Soc*, 1994, 77: 118–128
- 50 Durán P, Capel F, Moure C, et al. Mixed conductivity and structural characterization of titania-doped stabilized tetragonal zirconia. *J Electrochem Soc*, 1999, 146: 2425–2434
- 51 Yoshida H, Ikuhara Y, Sakuma T. Grain boundary electronic structure related to the hightemperature creep resistance in polycrystalline Al_2O_3 . *Acta Mater*, 2002, 50: 2955–2966
- 52 Dillon S J, Tang M, Carter W C, et al. Complexion: A new concept for kinetic engineering in materials science. *Acta Mater*, 2007, 55: 6208–6218
- 53 Dillon S J, Harmer M P. Multiple grain boundary transitions in ceramics: A case study of alumina. *Acta Mater*, 2007, 55: 5247–5254
- 54 Dillon S J, Behera S K, Harmer M P. An experimentally quantifiable solute drag factor. *Acta Mater*, 2008, 56: 1374–1379
- 55 Dillon S J, Harmer M P. Demystifying the role of sintering additives with “complexion”. *J Eur Ceram Soc*, 2008, 28: 1485–1493
- 56 Dillon S J, Harmer M P, Rohrer G S. Influence of interface energies on solute partitioning mechanisms in doped aluminas. *Acta Mater*, 2010, 58: 5097–5108
- 57 Zu Y F, Chen G Q, Fu X S, et al. Effects of liquid phases on densification of TiO_2 -doped Al_2O_3 - ZrO_2 composite ceramics. *Ceram Int*, 2014, 40: 3989–3993
- 58 Hiraga K, Kim B-N, Morita K, et al. Microstructural design for high-strain-rate superplastic oxide ceramics. *J Ceram Soc Jpn*, 2005, 113: 191–197
- 59 叶建东, 饶平根, 陈楷, 等. 陶瓷材料超塑性的研究进展与应用前景. *材料导报*, 1998, 12: 33–36
- 60 Hague D C, Mayo M J. Modeling densification during sinter-forging of yttria-partially-stabilized zirconia. *Mater Sci Eng A*, 1995, 204: 83–89
- 61 Panda P C, Wang J, Raj R. Sinter-forging characteristics of fine-grained zirconia. *J Am Ceram Soc*, 1988, 71: 507–509
- 62 Boutz. *Science and Technology of Zirconia*. Lancaster: Technomic publishers, 1993
- 63 Owen D M, Chokshi A H. Final stage free sintering and sinter forging behavior of a yttria-stabilized tetragonal zirconia. *Acta Mater*, 1998, 46: 719–729
- 64 文九巴. *超塑性应用技术*. 北京: 机械工业出版社, 2005. 217
- 65 Boniecki M, Kalinski D, Librant Z, et al. Superplastic joining of alumina and zirconia ceramics. *J Eur Ceram Soc*, 2007, 27: 1351–1355
- 66 Gutierrez-Mora F, Goretti K C, Majumdar S, et al. Influence of internal stresses in superplastic joining of zirconia toughened alumina. *Acta Mater*, 2002, 50: 3475–3486

High strain rate superplasticity in oxide ceramics

ZU YuFei¹, CHEN GuoQing¹, FU XueSong¹, HAN WenBo² & ZHOU WenLong¹

¹ *School of Materials Science and Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116085, China;*

² *National Key Laboratory of Science and Technology on Advanced Composites in Special Environment, Harbin 150080, China*

Oxide ceramic is a structural material with excellent mechanical properties and wide applications. Due to its inbeing brittleness, superplastic forming provides a feasible approach to process the structural oxide ceramics. However, low strain rate is a serious limitation on superplasticity applications of the oxide ceramics in the future. This paper reviewed experimental results and superplastic models in some recent reports, and focused on the major factors limiting the deformation strain rate, such as: Grain size, dynamic grain growth, grain boundary diffusivity, chemical bonding state, grain boundary state, cavity nucleation and growth. Some existing basic and new approaches to achieving high strain rate superplasticity in oxide ceramics were summarized. The superplastic behaviors and enhancement mechanisms were also discussed.

oxide ceramics, superplasticity, high strain rate, deformation mechanism, review

doi: 10.1360/N092014-00193