

文章编号: 1000-2278(1999)03-0163-03

四方氧化锆相变增韧及其影响因素

靳喜海

董向红 阚艳梅

(中科院上海硅酸盐研究所)

(天津大学)

摘 要

从热力学角度探讨了影响四方氧化锆应力诱导相变及其增韧效果的主要因素,并提出了提高应力诱导相变增韧效果的若干措施。

关键词 氧化锆, 相变增韧

中图法分类号: TH140

文献标识码: A

STRESS-INDUCED TRANSFORMATION TOUGHENING OF TETRAGONAL ZIRCONIA AND ITS INFLUENCING FACTORS

Jin Xihai Dong Xianghong Kan Yanmei

(Tianjin University)

Abstract

From thermal dynamic points of view, factors influencing the occurrence and efficiency of stress-induced transformation toughening of tetragonal zirconia are discussed, while some measures effective in enhancing the toughening mechanism are proposed.

Keywords zirconia, stress-induced transformation toughening

在 PSZ、TZP 及其它一些 ZrO_2 增韧陶瓷 (ZTC) 中, 由于稳定剂 Y_2O_3 、 CeO_2 和 MgO 等的引入, 以及基体对 $t-ZrO_2$ 的束缚作用, 使得瓷体中部分 $t-ZrO_2$ 在烧成冷却过程中以亚稳态保存下来。这些亚稳 $t-ZrO_2$ 在裂纹尖端应力场的作用下发生相变, 产生体积膨胀, 从而对裂纹形成压应力, 阻碍裂纹扩展, 提高裂纹扩展能量消耗, 起到增韧的作用。这就是著名的 $t-ZrO_2$ 应力诱导相变增韧机理。

在无束缚状态下 $t-ZrO_2$ 相变前后的能量变化可用如下式来表达:

$$\Delta U = \Delta U_{CH} - \Delta U_I \quad (1)$$

$$\text{又: } \begin{cases} \Delta U_{CH} = \Delta S^{t \rightarrow m} (M_S^0 - T) \\ \Delta U_I = \sigma_0^T \epsilon^T \end{cases}$$

所以有:

$$\Delta U = \Delta S^{t \rightarrow m} (M_S^0 - T) - \sigma_0^T \epsilon^T \quad (2)$$

令 $\Delta U = 0$, 整理得:

$$\sigma_0^T = \frac{\Delta S^{t \rightarrow m} (M_S^0 - T)}{\epsilon^T} \quad (3)$$

上面各式中 $\Delta S^{t \rightarrow m}$ 、 ΔU 、 ΔU_{CH} 和 ΔU_I 为单位体积 $t-ZrO_2$ 相变前后熵变、自由能变化、化学自由能变化和外来应力做功; M_S^0 为无束缚状态下 $t-ZrO_2$ 自发相变起始温度; T 为有外力存在时相变实际温度; σ_0^T 为无束缚状态下在温度 T 发生相变所必须的外来应力。然

收稿日期: 1999-05-15

作者简介: 靳喜海, 中国科学院上海硅酸盐研究所, 200050

(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

而在实际情况下, 由于基体材料和 $t\text{-ZrO}_2$ 颗粒间的热失配以及 $t\text{-ZrO}_2$ 颗粒本身热膨胀的各向异性, $t\text{-ZrO}_2$ 颗粒不可能处于无束缚状态, 一定受到内应力的作用, 设其为 σ_i , 它为相变过程应变量的函数。此时:

$$\Delta U_I = \int_0^{\Delta\alpha \cdot \Delta T - \epsilon^T} \sigma_i d\epsilon - \int_0^{\Delta\alpha \cdot \Delta T} \sigma_i d\epsilon \quad (4)$$

方程右边第一、二项分别为受束缚状态下 $m\text{-ZrO}_2$ 和 $t\text{-ZrO}_2$ 的应变能, $\Delta\alpha \cdot \Delta T$ 为热失配导致的应变, 其中 $\Delta T = T_g - M_s$, T_g 为应力松弛机制消失热应力开始积累时的温度上限。这样如果 $\Delta T < 0$, $t\text{-ZrO}_2$ 处于受束缚状态; 如果 $\Delta T > 0$, 处于无束缚状态。假设 $m\text{-ZrO}_2$ 和 $t\text{-ZrO}_2$ 的弹性模量 E 相同, 则 (4) 式两项可合并为:

$$\Delta U_I = \int_{\Delta\alpha \cdot \Delta T}^{\Delta\alpha \cdot \Delta T - \epsilon^T} \sigma_i d\epsilon$$

将 $\sigma_i = E\epsilon$ 代入并积分:

$$\Delta U_I = \frac{1}{2} E \epsilon^T (\epsilon^T - 2\Delta\alpha \cdot \Delta T) \quad (5)$$

将 (5) 式代入 (1) 式, 同样令 $\Delta U = 0$ 得:

$$M_s = M_s^0 - \frac{E \epsilon^T}{2\Delta S^{t \rightarrow m}} (\epsilon^T - 2\Delta\alpha \cdot \Delta T) \quad (6)$$

上面讨论中, 均假设基体为理想刚性材料, 实际上基体材料在应力的作用下或多或少均要发生一定的应变, 此时 $\Delta\alpha \cdot \Delta T$ 应改写为 $h \Delta\alpha \cdot \Delta T$, 其中 $0 < h < 1$ 为基体形变导致的应变减小系数, 它与基体的弹性模量有关, 基体弹性模量越大, h 越大。这样 (6) 式改写为:

$$M_s = M_s^0 - \frac{E \epsilon^T}{2\Delta S^{t \rightarrow m}} (\epsilon^T - 2h \Delta\alpha \cdot \Delta T) \quad (7)$$

当 $\alpha_p < \alpha_m$ 时 (6) 式中右边第二项小于零, 所以 M_s 较 M_s^0 低, 此时基体的束缚降低了 $t\text{-ZrO}_2$ 相变温度; 当 $\alpha_p > \alpha_m$ 时, 存在两种情况: ① 如果 $\epsilon^T \geq 2\Delta\alpha \cdot \Delta T$, 则 $t\text{-ZrO}_2$ 相变温度升高; ② 如果 $\epsilon^T \leq 2\Delta\alpha \cdot \Delta T$, 则相变温度降低。另外基体弹性模量对该相变温度也存在着一程度的影响, 基体弹性模量越高, 由于基体束缚而对相变温度的影响越明显。

上面关于影响 $t\text{-ZrO}_2$ 相变温度因素的讨论中, 没有考虑 ZrO_2 颗粒的粒径。实际上由于两种 ZrO_2 相态表面能的差异, 以及应力集中等因素的关系, $t\text{-ZrO}_2$ 粒径对相变温度具有强烈的, 有时甚至是决定性的影响。根据应力集中系数公式^[2]:

$$\begin{cases} S_1 = \ln \left(\frac{d}{r} \right) \\ S_2 = \frac{d}{r} \end{cases} \quad (8)$$

(其中 S_1 和 S_2 分别为晶粒尖角处和棱边处应力集中系数; d 和 r 分别为颗粒直径和应力场中一点距应力

集中点(边棱或尖角)的距离)。 ZrO_2 颗粒越粗, 应力集中程度越高, 越易在应力场中张应力或剪应力分量的作用下发生相变。还有人认为 $t\text{-ZrO}_2$ 相变是一个成核长大过程^[3], $t\text{-ZrO}_2$ 颗粒直径越大, 相变成核几率越高, 同样有利于相变温度的提高。

在 $t\text{-ZrO}_2$ 应力诱导相变增韧中, 相变对韧性的贡献为^[1]:

$$\Delta K_{IC} = A \epsilon^T V^T E^C \sqrt{r^T} \quad (9)$$

其中:

$$\begin{cases} r^T = B \left[\frac{K_{IC}^M}{\sigma_C^T} \right] \\ B = \frac{\sqrt{3}}{12\pi} (1 + \nu)^2 \end{cases} \quad (10)$$

上面各式中 A 为常数, 当相变由正应力 (principal stress) 触发时, $A = 0.22$, 当相变由剪应力 (shear stress) 触发时, $A = 0.5$; V^T 为可相变 $t\text{-ZrO}_2$ 含量; σ_C^T 为应力诱导相变临界应力; ϵ^T 为相变产生的应变; r^T 为垂直裂纹面相变区域高度; ν 为材料泊松比; K_{IC}^M 为基体材料断裂韧性; E^C 为材料弹性模量。

在 (3) 式中分别以 σ_C^T 和 M_s 取代 σ_0^T 和 M_s^0 , 得到受束缚状态, 温度 T 下 $t\text{-ZrO}_2$ 应力诱导相变所需的临界应力^[4]:

$$\sigma_C^T = \frac{\Delta S^{t \rightarrow m} (M_s - T)}{\epsilon^T} \quad (11)$$

将 (10)、(11) 式代入 (9) 式中得:

$$\Delta K_{IC} = \frac{AB^{\frac{1}{2}} (\epsilon^T)^2 V^T E^C K_{IC}^M}{\Delta S^{t \rightarrow m} |M_s - T|}$$

由于泊松比、相变应变变量以及相变过程中的熵变是相对稳定的, 不会随材料组成和结构的改变而出现大的波动, 故令:

$$C = \frac{AB^{\frac{1}{2}} (\epsilon^T)^2}{\Delta S^{t \rightarrow m}}$$

$$\text{则有: } \Delta K_{IC} = \frac{CV^T E^C K_{IC}^M}{|M_s - T|} \quad (12)$$

由此可见, 相变增韧效果不仅与可相变 $t\text{-ZrO}_2$ 含量以及 $t\text{-ZrO}_2$ 相变温度有关, 而且受到材料的弹性模量、基体材料韧性以及材料使用温度的限制。材料弹性模量越大, 基体韧性越高, 相变增韧效果越显著; 材料所处温度与 ZrO_2 自发相变温度越接近, 越有利于相变增韧的发挥。这是因为当 $T \gg M_s$ 时, 由公式 (11) 知, $t\text{-ZrO}_2$ 应力诱导相变所需的应力将非常大, 而根据公式 (2), $t\text{-ZrO}_2$ 相变的区域高度与相变临界应力的平方成反比, 所以在基体不发生断裂的应力范

围内,当相变临界应力增大时,相变区域高度将大大降低,从而影响到增韧机制的发挥。相反当 $T \ll M_s$ 时,由于大多数 $t\text{-ZrO}_2$ 已经自发发生了相变,所以此时瓷体中 $t\text{-ZrO}_2$ 含量很低,同样不利于应力诱导相变的发挥。只有当 M_s 趋近于 T 时,瓷体中大部分 $t\text{-ZrO}_2$ 处于相变临界状态,最有利于应力诱导相变增韧。

上面探讨了与应力诱导相变增韧相关的一些影响因素,而基体材料韧性、可相变 $t\text{-ZrO}_2$ 含量和 $t\text{-ZrO}_2$ 相变温度强烈地依赖于材料的组成结构,因此通过调整材料组成结构,就有可能提高应力诱导相变过程中的能量消耗,改善增韧效果。下面就在材料设计过程中如何有意识地对应力诱导相变进行强化,以达到提高材料韧性的措施进行探讨。

(1) 改变 M_s 温度, 以使其更接近材料使用温度

具体途径包括: ①在配方中引入 ZrO_2 稳定剂。常用的 ZrO_2 稳定剂有 Y_2O_3 、 CeO_2 、 MgO 和 CaO , 它们改变相变温度的机理在于提高 $t\text{-ZrO}_2$ 向单斜相转化的化学势垒, 从而提高 $t\text{-ZrO}_2$ 的稳定性, 使 $t\text{-ZrO}_2$ 保留到较低温度。但所加稳定剂含量必须适当, 过量的引

入将降低 $t\text{-ZrO}_2$ 的相变活性, 反而不利于韧性的提高; ②通过热处理等手段使瓷体中 $t\text{-ZrO}_2$ 颗粒在一定程度上长大, 或者引入 $t\text{-ZrO}_2$ 失稳剂以提高相变温度。现已发现的 $t\text{-ZrO}_2$ 失稳剂有 Nb_2O_3 、 Ta_2O_5 和 HfO_2 等。

(2) 改变基体材料的力学性能

常用的方法有, 通过在基体材料中引入纤维、晶须和硬质颗粒等手段以提高材料弹性模量和韧性, 从而达到强化应力诱导相变的目的。Claussen 等发现在莫来石中 $t\text{-ZrO}_2$ 和 SiC 晶须对材料具有协同增韧效应^[5], 这是通过改变基体材料性质达到强化应力诱导相变的很好例证。

参 考 文 献

- 1 P. F. Becher and T. N. Tiegs. J. Am. Ceram. Soc, 1987. 70(9): 651—54
- 2 P. F. Becher etc. J. Am. Ceram. Soc, 1993. 76(5): 657—663
- 3 Yuan Lijian etc. J. Am. Ceram. Soc, 1992. 75(9): 2576—80
- 4 P. F. Becher etc. J. Am. Ceram. Soc, 1992. 75(3): 493—502
- 5 Claussen N. etc. J. Phys, 1986. 47: 693—702