

УДК 620.186.4:666.792.2

©1993

СТРУКТУРНАЯ СВЕРХПЛАСТИЧНОСТЬ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ Bi_2O_3

Н.Г.Зарипов, О.А.Кайбышев, О.М.Колногоров

Исследовано высокотемпературное поведение керамики на основе Bi_2O_3 . Показано, что в однофазной области данная керамика проявляет все признаки структурной сверхпластичности. Доминирующим механизмом сверхпластической деформации является зернограничное проскальзывание.

В последние годы появилось большое количество исследований, посвященных изучению структурной сверхпластичности в керамике [1-5]. Многими исследователями показано, что перевод керамики в состояние сверхпластичности возможен при наличии субмикроструктурной микроструктуры с размером зерен 1 мкм и менее. Однако материалы с таким мелким размером зерен являются весьма неудобными объектами для исследований структурных изменений при деформации и механизмов сверхпластической деформации. Это является одной из причин отсутствия детальных исследований сверхпластического поведения керамических материалов. Другой причиной, сдерживающей проведение таких исследований, является необходимость обеспечения высоких температур для перехода в сверхпластическое состояние традиционных керамик на основе ZrO_2 , Al_2O_3 , MgO и др., имеющих высокую температуру плавления (2000°C и выше). Поэтому особый интерес представляет получение модельных объектов с крупным размером зерен и низкой температурой сверхпластической деформации, что позволило бы провести систематические исследования феноменологии сверхпластического поведения, особенностей структурных изменений и механизмов деформации в керамике.

В качестве такого объекта исследований может быть использована керамика на основе соединения Bi_2O_3 , имеющая низкую температуру плавления и достаточно крупный размер зерен и по своим физико-механическим характеристикам, электронному строению являющаяся типичной оксидной керамикой. Известно, что эта керамика проявляет сверхпластические свойства при термоциклировании под нагрузкой в области фазового перехода $\alpha \rightarrow \delta$ [6]. Однако сведения о структурной сверхпластичности Bi_2O_3 -керамики в литературе отсутствуют. В данной работе изучались механические свойства при высокотемпературной деформации этой керамики, структурные изменения, происходящие при деформации, и механизмы деформации в условиях сверхпластического течения.

1. Материал и методики исследований

Для получения образцов использовали порошок поликристаллического V_2O_3 с размером частиц 10–100 мкм. Образцы диаметром 8 и высотой 10 мкм были получены горячим прессованием при температуре 650°C и давлении 500 МПа. Пористость при этом не превышала 1–2%. Дифференциально-термический анализ образцов в интервале температур $20\text{--}850^\circ\text{C}$ был проведен на установке «DERIVATOGRAPH-C». Фазовый состав определяли методом рентгеноструктурного анализа в температурном интервале $20\text{--}800^\circ\text{C}$ на установке ДРОН-2.0 с высокотемпературным устройством. Кристаллографическая текстура исследовалась на дифрактометре ДРОН-3М с автоматизированной текстурной приставкой на отражение с использованием неполных полюсных фигур. Микроструктуру изучали на растровом электронном микроскопе «JEOL 840A» и оптическом микроскопе «НЕОРНОТ-32». Деформационный рельеф исследовали на образцах с предварительно полированной поверхностью. Для оценки вкладов различных механизмов деформации в общую деформацию на поверхность шлифов наносились риски, однако высокая гомологическая температура деформации не дала возможности точной количественной оценки смещения рисок, поэтому вклады различных механизмов деформации в общую деформацию оценивали, используя методику, предложенную Ручингером [7]. Механические испытания проводились на сжатие при температуре 650°C в диапазоне скоростей деформации $10^{-5}\text{--}10^{-2}\text{ с}^{-1}$.

Результаты экспериментов

Исходные горячепрессованные образцы V_2O_3 -керамики имели однофазную микроструктуру со средним размером зерен 8–10 мкм (рис. 1, а). Результаты дифференциально-термического и высокотемпературного рентгенофазового анализа показали, что в области температур $20\text{--}715^\circ\text{C}$ V_2O_3 -керамика имеет низкотемпературную псевдоорторомбическую α -модификацию, которая при нагреве ($T = 715^\circ\text{C}$) переходит в кубическую δ - V_2O_3 модификацию (рис. 2). δ - V_2O_3 фаза сохраняется до температуры плавления данной керамики. При охлаждении наблюдается гистерезис фазового перехода и обратный переход в α -модификацию происходит через метастабильную β -фазу, температурный интервал существования которой лежит от $620\text{--}640$ до $520\text{--}550^\circ\text{C}$. Необходимо отметить, что если нагревать α -модификацию ниже температуры $\alpha \rightarrow \delta$ перехода, то при охлаждении фазовый состав керамики не меняется.

Рассмотрим механические свойства V_2O_3 -керамики при высокотемпературной деформации в однофазной α -области. На рис. 3 приведены кривые напряжение–деформация V_2O_3 -керамики при $T = 650^\circ\text{C}$ и разных скоростях деформации. Как видно, скорость деформации сильно влияет на характер кривых $\sigma\text{--}\varepsilon$. При скоростях деформации выше $5 \cdot 10^{-3}\text{ с}^{-1}$ после достижения пика напряжения течения наблюдается резкое разупрочнение, образцы разрушаются при относительно небольших степенях деформации. С уменьшением скорости деформации после начального пика напряжения течения наступает установившаяся стадия деформации, напряжение течения практически не зависит от степени деформации, а деформация до разрушения достигает 40–50%. При скоростях деформации

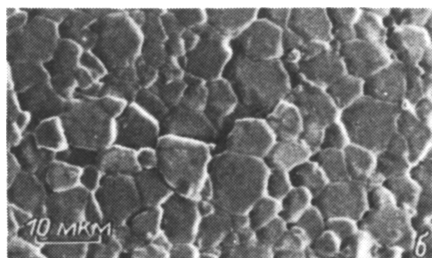
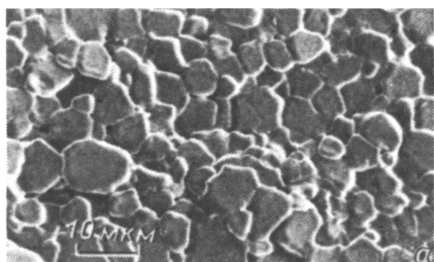


Рис. 1. Микроструктура керамики на основе Bi_2O_3 .

a — после горячего прессования ($T_{\text{пр}} = 650^\circ \text{C}$, $P_{\text{пр}} = 500 \text{ МПа}$),

б — после сверхпластической деформации ($T_{\text{деф}} = 650^\circ \text{C}$, $\dot{\epsilon} = 10^{-4} \text{ с}^{-1}$, $\epsilon = 75\%$).

10^{-4} с^{-1} и менее начальный пик напряжения течения исчезает, кривые σ – ϵ имеют вид, характерный для сверхпластической деформации металлов и интерметаллидов [8,9]. При этих температурно-скоростных условиях образцы не разрушаются даже после достижения степени деформации 75%.

На установившейся стадии деформации напряжение течения нелинейно зависит от скорости деформации (рис. 4). В интервале скоростей де-

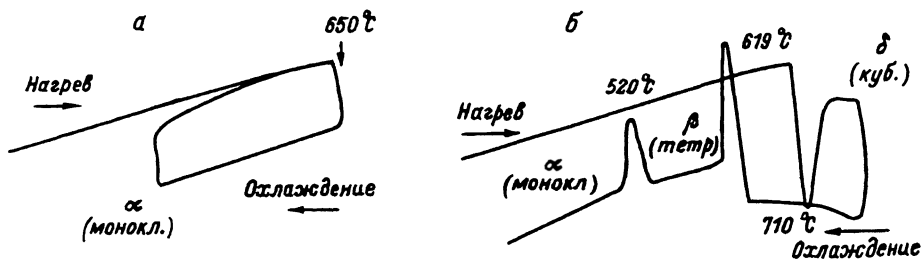


Рис. 2. Кривые ДТА керамики на основе Bi_2O_3 при нагреве и охлаждении до температуры 650°C (*a*) и 810°C (*б*).

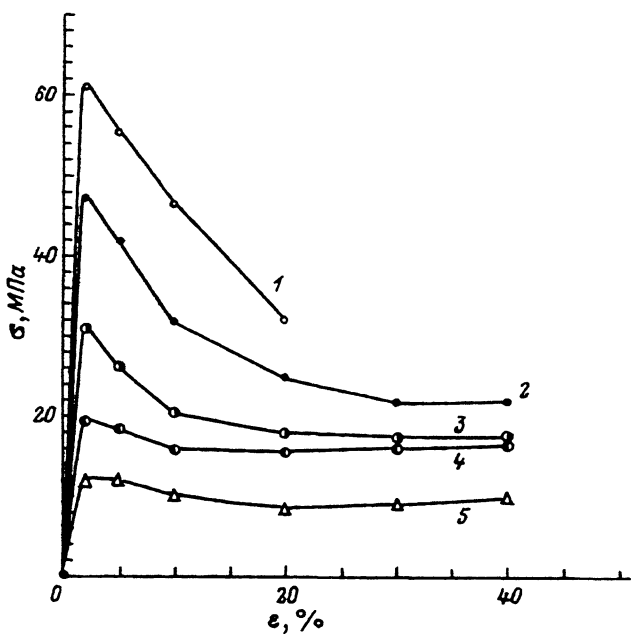


Рис. 3. Кривые напряжение (σ)-деформация (ϵ) керамики на основе Bi_2O_3 при различных скоростях деформации. $T = 650^\circ \text{C}$.

$\dot{\epsilon} (\text{с}^{-1})$: 1 — $5 \cdot 10^{-3}$,
2 — 10^{-3} , 3 — $5 \cdot 10^{-4}$,
4 — $2 \cdot 10^{-4}$, 5 — $5.8 \cdot 10^{-5}$.

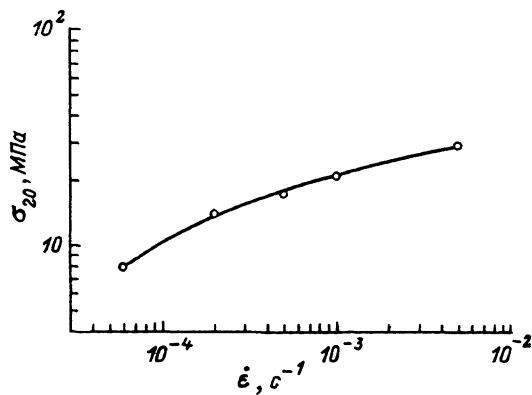


Рис. 4. Зависимость напряжения течения σ_{20} от скорости деформации $\dot{\epsilon}$ керамики на основе Bi_2O_3 . $T = 650^\circ \text{C}$.

формации $\dot{\epsilon} = 5 \cdot 10^{-5} - 2 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ коэффициент скоростной чувствительности напряжения течения m достигает значения 0.4, в то время как в интервале скоростей $\dot{\epsilon} = 10^{-3} - 5 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ его значение не превышает 0.2.

Микроструктура в процессе деформации не претерпевает существенных изменений. В области повышенной скоростной чувствительности напряжения течения и скорости деформации ($\dot{\epsilon} = 10^{-4} \text{ с}^{-1}$) даже после 75% деформации зерна сохраняют свою равноосность, размер зерен практически не меняется (рис. 1,б), однако в микроструктуре появляется заметная скорость в направлении течения материала. При более высоких скоростях деформации появляется разнородность, причем однородные зерна располагаются отдельными колониями.

Более значительные изменения претерпевает кристаллографическая текстура. В исходном состоянии (рис. 5,а) образцы имели довольно острую текстуру, близкую по типу к аксиальной. В процессе нагрева под деформацию интенсивность текстурных максимумов несколько снижает-

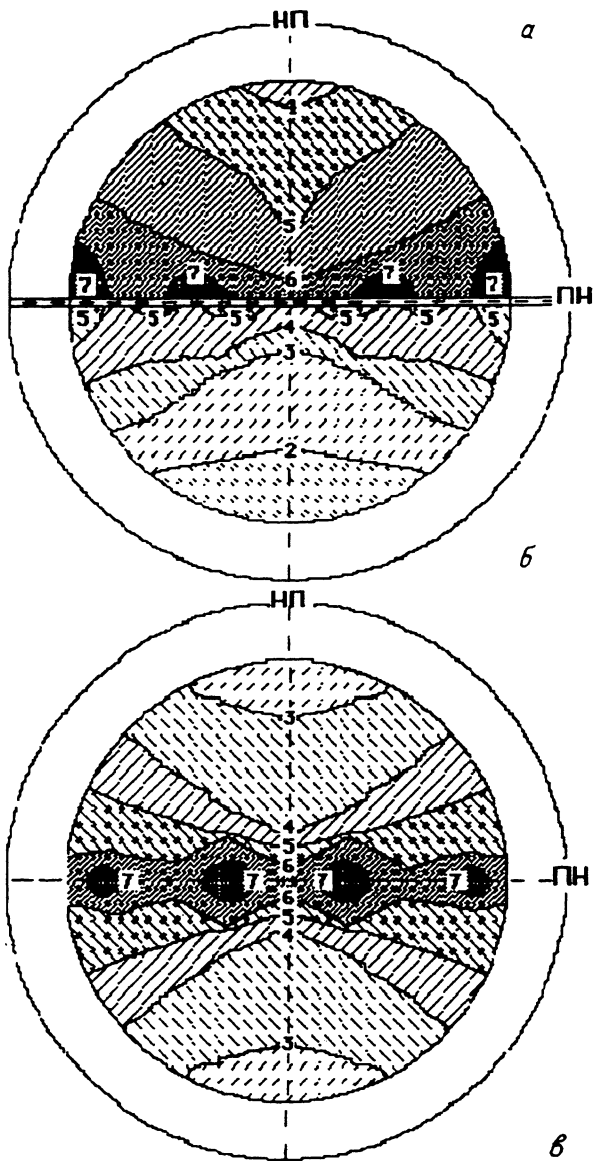


Рис. 5. Прямые полюсные фигуры (100) керамики на основе Bi_2O_3 после различных скоростей деформации ($T = 650^\circ \text{C}$, $\epsilon = 50\%$).

а — исходное состояние; *б* — отжиг при $T = 650^\circ \text{C}$, $\tau = 20$ мин; *в* — $\dot{\epsilon} = 10^{-3}$; $\dot{\epsilon} = 10^{-4}$; $\dot{\epsilon} = 10^{-5} \text{c}^{-1}$.

ся, однако углы разориентировок кристаллографических плоскостей сохраняются (рис. 5,б). Деформация в области низкой скоростной чувствительности напряжения течения ($\dot{\epsilon} = 10^{-3} \text{c}^{-1}$) приводит к усилению текстурных максимумов и к сужению углов размытия текстуры. Текстура становится практически аксиальной (рис. 5,в).

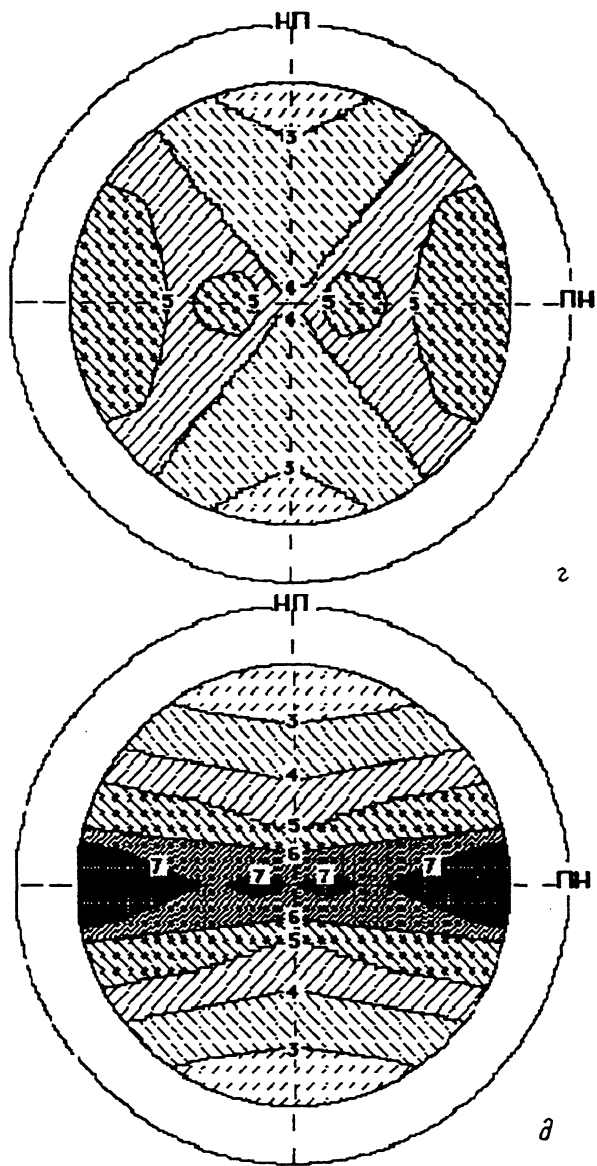


Рис. 5. (продолжение).

Уменьшение скорости деформации всего на один порядок приводит к совершенно другим изменениям кристаллографической текстуры. При $\dot{\epsilon} = 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ наблюдается значительное размытие текстуры, кристаллографические плоскости становятся более хаотически распределенными, а текстурные максимумы ослабевают (рис. 5,2). При дальнейшем уменьшении скорости деформации ($\dot{\epsilon} = 5 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$) текстурные максимумы усиливаются в радиальном направлении, сужаются углы разориентировок кристаллографических плоскостей (рис. 5,д).

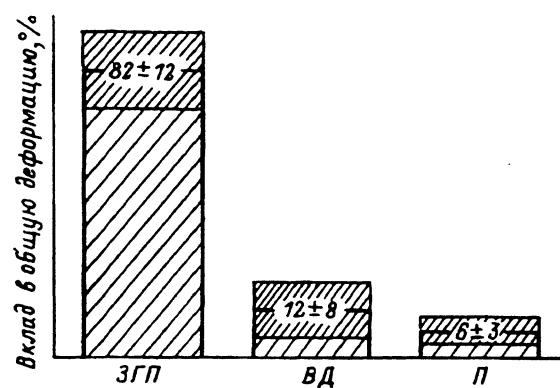


Рис. 6. Количественная оценка вкладов различных механизмов деформации в общую деформацию при сверхпластической деформации керамики на основе Bi_2O_3 .

Количественная оценка вклада внутризеренной деформации (ВД), зернограничного проскальзывания (ЗГП) и деформации за счет появления направленной пористости (П) показала, что в условиях повышенной скоростной чувствительности напряжения течения ЗГП вносит максимальный вклад в общую деформацию и является доминирующим механизмом деформации (рис. 6).

Обсуждение результатов

При изучении структурной сверхпластичности керамики обычно используются два различных подхода. Первый заключается в активном нагружении образцов, где результаты механических испытаний представляются в виде $\dot{\epsilon} \propto B\sigma^m$ ($\dot{\epsilon}$ — скорость деформации; σ — приложенное напряжение; B — коэффициент, учитывающий микроструктуру и температурную зависимость; m — коэффициент скоростной чувствительности напряжения течения): а второй, наиболее часто встречающийся, заключается в пассивном нагружении (ползучесть), где результаты представляются в виде $\sigma \propto A\dot{\epsilon}^n$ (A — соответствующий коэффициент, $n = 1/m$ — показатель напряжения течения). Принято, что переходу в состояние сверхпластичности соответствует значение $m \geq 0.3$ или $n \leq 3$. Характерной особенностью проявления структурной сверхпластичности в керамике с субмикроструктурной микроструктурой ($d_3 \leq 1$ мкм) является линейная зависимость напряжения течения от скорости деформации, т.е. постоянное значение показателя n при испытаниях на ползучесть [10–12]. На основе анализа ряда таких зависимостей для различных материалов созданы теоретические модели, предсказывающие механизмы деформации, контролируемые сверхпластическое течение в керамике исходя из величины показателя n [13].

При активном виде нагружения в ряде материалов также отмечен линейный характер зависимости $\lg \sigma - \lg \dot{\epsilon}$ [14–16]. Однако в некоторых исследованиях, преимущественно на композиционных материалах [17–19], получены и нелинейные зависимости σ от $\dot{\epsilon}$, характерные для сверхпластической деформации металлических и интерметаллидных материалов [8]. Это, по-видимому, связано с тем, что в однородных материалах с субмикроструктурной микроструктурой ($d_3 \leq 1$ мкм) скоростной интервал проявления сверхпластичности более растянут по сравнению с компо-

зионными материалами, где фазы имеют различные деформационные способности.

Между тем увеличение размера зерен также может привести к сужению оптимального скоростного интервала сверхпластичности в керамике и появлению перегиба на кривой $\lg \sigma - \lg \dot{\epsilon}$. Приведенные выше экспериментальные результаты показывают, что в определенных температурно-скоростных условиях деформации Bi_2O_3 -керамика обнаруживает все признаки структурной сверхпластичности: высокое значение коэффициента m , характерный для сверхпластического течения вид кривых $\sigma - \epsilon$, большая пластическая деформация без разрушения, сохранение равноосности зерен и др. Таким образом, сверхпластическое поведение керамики принципиально ничем не отличается от поведения обычных металлических и интерметаллидных материалов [8,9]. Общность феноменологии сверхпластического поведения Bi_2O_3 -керамики позволяет предположить и об общности механизмов сверхпластической деформации керамики и металлов и интерметаллидов. Об этом свидетельствуют результаты анализа микроструктуры и кристаллографической текстуры до и после деформации. Сохранение равноосности зерен при больших деформациях, формирование четкого деформационного рельефа и существенное размытие текстуры свидетельствуют об интенсивном протекании в процессе сверхпластической деформации зернограничного проскальзывания. Реализация значительной деформации указывает на то, что в керамике, как и в металлических материалах, успевают осуществляться аккомодационные процессы, что обеспечивает релаксацию локальных напряжений.

Список литературы

- [1] Panda P.C., Raj R., Morgan P.E.D. // J. Am. Ceram. Soc. 1985. V. 68. N 10. P. 522-529.
- [2] Wakai F., Sakaguchi S., Matsuno Y. // Adv. Ceram. Mater. 1986. V. 1. N 3. P. 259-263.
- [3] Venkatachari K.R., Rak R. // J. Am. Ceram. Soc. 1986. V. 69. N 2. P. 135-138.
- [4] Кайбышев О.А., Имаев Р.М., Имаев М.Ф. // ДАН СССР. 1989. Т. 305. № 5. С. 1120-1123.
- [5] Maehara Y., Langdon T.G. // J. Mater. Sci. 1990. V. 25. P. 2275-2286.
- [6] Johnson C.A., Bradt R.C., Hoke J.H. // J. Am. Ceram. Soc. 1975. V. 58. N 1-2. P. 37-40.
- [7] Розенберг В.М. Ползучесть металлов. М.: Металлургия, 1967. 276 с.
- [8] Kaibyshev O.A. Superplasticity of alloys, intermetallides and ceramics. Springer-Verlag, Berlin, 1992. 254 p.
- [9] Имаев Р.М., Кайбышев О.А., Салищев Г.А. // ФММ. 1990. № 9. С. 180-188.
- [10] Wakai P., Nagano T. // J. Mater. Sci. Lett. 1988. V. 7. N 6. P. 607-609.
- [11] Nieh T.G., McNally C.N., Wadsworth J. // JOM. 1989. N 9. P. 31-35.
- [12] Nieh T.G., Wadsworth J., Wakai F. // Int. Mat. Rev. 1991. V. 36. N 5. P. 146-161.
- [13] Chokshi A.H., Langdon T.G. // Mat. Sci. and Technol. 1991. V. 7. N 7. P. 577-584.
- [14] Wakai F., Kato H. // Adv. Cer. Mat. 1988. V. 3. N 1. P. 71-76.
- [15] Nieh T.G., Wadsworth J. // Acta Met. et Mater. 1990. V. 38. N 6. P. 1121-1133.
- [16] Yun J., Harmer M.P., Chou Ye.T., Arora Om.P. // Superplasticity in Advanced Materials. The Japan Society for Research on Superplasticity, 1991. P. 275-280.
- [17] Yoon C.K., T-Wei Chen // Mullite and Mullite Matrix Composites. Proc. Int. conf. Mullite. Tokyo, Nov. 9-10, 1987. Westerville (Ohio), 1990. P. 567-577.
- [18] Furushiro N., Tanizawa T., Akashiro K., Takeshita S. Superplasticity in Advanced Materials. The Japan Society for Research on Superplasticity, 1991. P. 245-250.
- [19] Kim W.J., Wolfenstine J., Frommeyer G., Ruano O.A., Sherby O.D. // Scr. Met. 1989. V. 23. N 9. P. 1515-1520.

Институт проблем
сверхпластичности металлов РАН
Уфа

Поступило в Редакцию
15 февраля 1993 г.