

文章编号: 0258-7025(2009)12-3318-05

ZrO₂ 陶瓷激光冲击预处理研究

顾永玉¹ 张凌峰² 鲁金忠¹ 张永康^{1,3}

¹ 江苏大学机械工程学院, 江苏 镇江 212013
² 河南科技大学材料科学与工程学院, 河南 洛阳 471003
³ 华东理工大学机械与动力工程学院, 上海 200237

摘要 为研究超氧化锆(ZrO₂)陶瓷的冲击增韧特性,利用能量为35 J的激光脉冲对ZrO₂陶瓷试样进行冲击试验,并对试样进行扫描电镜(SEM)检测。结果表明试样表面产生了约90 μm厚的无裂纹的致密层,后表面出现了层裂破坏,在非致密层内则产生大量微观裂纹,微裂纹密度越靠近试样后表面越大。X射线物相分析结果表明部分材料发生了从四方相到单斜相的冲击相变,而这一相变过程会导致组织体积增加。发生在裂纹尖端的冲击相变因体积增加产生残余压应力,阻碍裂纹的扩展,使裂纹具有非扩展性。大量非扩展性微裂纹的存在可提高ZrO₂陶瓷的冲击韧性,利用10 J能量的激光脉冲对试样进行多点冲击预处理,然后利用42 J的激光脉冲对试样进行冲击,结果表明预处理后的试样后表面仅出现层裂倾向,而没有发生层裂破坏。说明激光冲击预处理达到了增加冲击韧性的目的。

关键词 激光技术;塑性变形;冲击波;陶瓷

中图分类号 TN249 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/CJL20093612.3318

Micro-Plastic Deformation of ZrO₂ in High Strain Rate by Laser Shocking

Gu Yongyu¹ Zhang Lingfeng² Lu Jinzhong¹ Zhang Yongkang^{1,3}

¹ School of Mechanical Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang, Jiangsu 212013, China
² School of Materials Science and Engineering,
Henan University of Science and Technology, Luoyang, Henan 471003, China
³ School of Mechanical and Power Engineering,
East China University of Science and Technology, Shanghai, 200237, China

Abstract The ZrO₂ ceramic sample has been shocked by laser pulse with 35 J energy and determined with scanning electron microscope (SEM) for researching on the impact toughness. The results show that a compact layer with 90 μm thickness that there is no cracks in is formed in the laser irradiated surface of the sample, and a lot of micro-cracks which its density increased as nearing to the back were observed under the compact layer, while the spallation occurred in the back of the sample. The X-ray phase analysis for ZrO₂ ceramic indicate that the impact phase transition from tetragonal phase to monoclinic phase has occurred in some materials, which may lead to the volume of metallographic structure increasing. The residual stress produce by the transition in the tip of cracks will hinder cracks expanding, so the cracks have no expandability. A ceramic sample has been shocked by laser pulse with 10 J energy repeatedly, and then shocked by laser pulse with 42 J energy, the pretreatment results show that the spallation tendency appears in the sample back, but no spallation occurred in there, so it suggests that the laser shocking pretreatment can increase the impact toughness.

Key words laser technique; plastic deformation; shock wave; ceramic

收稿日期: 2009-04-21; 收到修改稿日期: 2009-09-16

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(50735001), 江苏大学高级人才专项基金(1283000361), 2005年度高等学校博士学科点专项科研基金(20050299004)和江苏省自然科学基金青年科技创新人才学术带头项目(BK2007512)资助课题。

作者简介: 顾永玉(1966—), 男, 博士, 讲师, 主要从事激光加工方面的研究。E-mail: guyongyu@ujs.edu.cn

1 引言

二氧化锆(ZrO₂)陶瓷具有极高的强度、硬度、耐磨、耐高温、抗腐蚀及抗辐射能力,但其自身化学键的性能决定其在常温下有很大脆性,抗冲击能力较差,一般作为复合材料或涂层材料使用^[1],其脆性断裂限制了其进一步应用与发展^[2]。国内外学者对 ZrO₂ 涂层技术、激光热效应作用下 ZrO₂ 的相变特性以及 ZrO₂ 涂层的机械与物理性能进行了深入研究^[3~12]。

激光诱导的冲击波强度可达几个甚至几十吉帕^[13],固体物质在其作用下可产生高达 $10^6 \sim 10^7 \text{ s}^{-1}$ 的应变率^[14]。在这样高的应变率下固体材料常表现出特殊的力学、物理学或化学特征。本文对 ZrO₂ 陶瓷激光冲击预处理可行性进行了研究,有助于陶瓷复合材料表面激光冲击强化、激光冲击打标等技术研究的深入与发展。

2 实验与分析

2.1 实验材料与装置

实验材料为 ZrO₂ 陶瓷,以分析纯 ZrOCl₂·Y(NO₃)₃ 为起始原料,采用化学共沉淀法制备 ZrO₂ 粉体,掺 Y₂O₃ 的摩尔分数为 2%,作为稳定剂。颗粒经洗涤、干燥、煅烧得超细微粉。经球磨、研磨、冷等静压成型(240 MPa)、造粒、压制后,在 400 MPa 下冷等静压成型,最后烧结至成品。成品的密度 $\rho=6.02 \text{ g/cm}^3$,弹性模量 $E=365.2 \text{ GPa}$,断裂韧性 $5.85 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$,泊松比 $\nu=0.183$,抗压强度为 1200 MPa 左右。成品经切割后,使用磨床加工成 $45 \text{ mm} \times 45 \text{ mm}$,厚度 4 mm 的试样,试样粒径在 $0.5 \sim 1 \mu\text{m}$ 。

实验装置如图 1 所示,在 ZrO₂ 陶瓷表面喷涂一层黑漆作为吸收层材料,一方面可以增加材料对

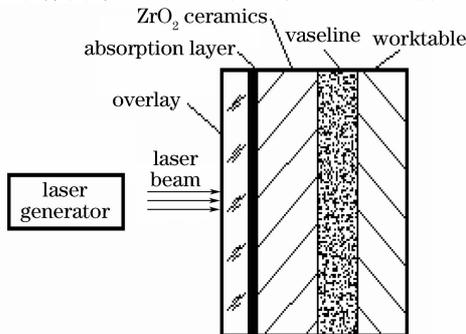


图 1 ZrO₂ 激光冲击实验示意图

Fig. 1 Experimental schematic of laser shocking on ZrO₂ ceramic

激光的吸收率,提高冲击波的强度,更重要的是可以隔绝激光热效应对 ZrO₂ 陶瓷的影响。约束层采用厚度约为 5 mm 的 K9 玻璃,其作用是约束激光辐照产生的气化物的扩散,从而提高激光诱导冲击波的强度和延长冲击波的脉冲宽度。在 ZrO₂ 陶瓷试样与工作台之间涂敷一层约 0.1 mm 厚的凡士林,用以降低试样背面反射波的强度,避免试样背面出现层裂现象。

试验使用的激光发生器为高功率钕玻璃脉冲激光器,激光脉冲参数为:激光波长 $1.054 \mu\text{m}$;脉冲宽度 19 ns;脉冲能量输出不稳定性小于 2.1%;光斑直径 8 mm。

2.2 金相与物相分析

利用 35 J 能量激光脉冲对试样进行单次冲击后,根据激光诱导的冲击波峰值估算公式^[15],冲击波的峰值压力约为 $4.09 \sim 4.91 \text{ GPa}$,已远超出 ZrO₂ 的静态抗压强度,略高于超高应变率下的 Hugoniot 弹性极限。

试样前后表面形貌如图 2 所示,图 2(a)为试样前表面特征,(b)为试样后表面特征(试样后表面进行了喷金处理)。宏观上看,材料没有出现碎裂现象,试样前表面完好,没有发现宏观裂纹,试样后表面出现层片状剥离,层片的厚度大约 0.1 mm。

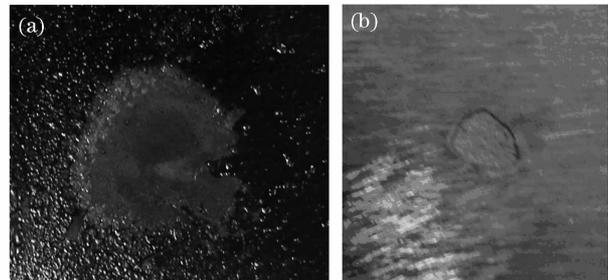


图 2 激光冲击前后试样表面形貌

(a) 前表面;(b) 后表面

Fig. 2 Surface appearance of ZrO₂ sample before and after laser shocking. (a) front surface; (b) back surface

在后表面的层裂剥离面上形成了大量细微的层裂面和一些较大的层裂台阶,这些小的层裂面如图 3(a)所示^[16],整个面跨度大小也只有几到几十微米左右,且厚度很薄,但这种层裂面数量非常多,在整个剥离面上分布也很广。图 3(b)^[16]为剥离面的微观特征,由图可见,陶瓷晶粒非常细小,达到 $1 \mu\text{m}$ 以下,断口以脆性的沿晶断裂为主,同时有一定数量的颗粒拔出后留下的韧窝。这主要是由于 ZrO₂ 颗粒强度很高,穿晶断裂基本不会发生,所以材料的断裂大多数是沿晶断裂,同时由于颗粒间的结合力相对

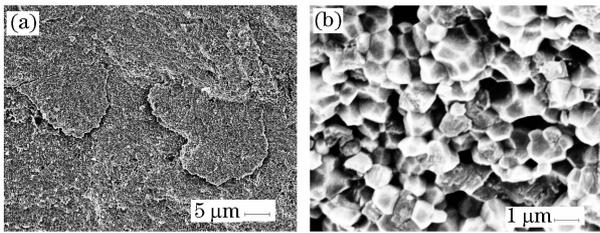


图 3 层裂平面的分层形貌
(a) 层裂面; (b) 层裂面显微结构

Fig. 3 Layered microphotology and substage of delamination face. (a) spalled flat; (b) microstructure of spalled flat

于颗粒本身较弱,当裂纹扩展遇到颗粒时,虽然传递给颗粒的应力小于颗粒的断裂强度,但当产生的剪切应力大于界面结合力时,颗粒便拔出,从而形成韧窝状结构。

将试样沿光斑直径方向剖开,通过扫描电镜观察,垂直断口形貌如图 4 所示。从图 4(a)可以看到材料表面层明显被压缩,在试样表面光斑区形成一个最大深度为 $8\ \mu\text{m}$ 的凹坑和最大厚度为 $90\ \mu\text{m}$ 的致密层。图 4(b)为致密层的微观形貌,受致密化的影响,与图 3(b)相比,其中韧窝结构相对增多,这样在受到更大的外加应力作用时,就很容易形成多极微裂纹,使裂纹扩展的路径更加曲折,有主裂纹产生时,其耗散扩展能量的能力更强,从而起到增加陶瓷强韧性的目的^[17]。

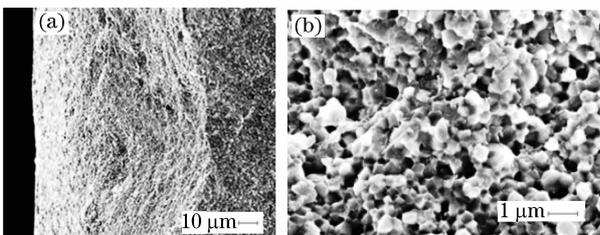


图 4 试样断口微观形貌图
(a) 致密层; (b) 致密层显微组织

Fig. 4 Fracture micro-morphology figure of ZrO_2 sample
(a) compact layer; (b) microstructure of compact layer

如图 4(b)所示,致密层材料在冲击波压应力作用下产生沿晶界断裂,部分晶粒破碎形成细晶,宏观上表现为在试样辐照面产生应变率高达 $10^7\ \text{s}^{-1}$ 的塑性变形,并在表面形成凹坑。致密层因发生塑性变形具有较大的残余压应力,对增加 ZrO_2 陶瓷的耐磨性和疲劳寿命具有重要作用。

对非致密层组织进行金相分析,发现在垂直断口上出现大量的层裂裂纹,如图 5 所示^[16]。图 5(a)为靠近致密层的层裂裂纹图,图 5(b)为靠近后表面的层裂裂纹图。层裂裂纹平行于材料表面,裂纹分

布的总体特征为越靠近后表面,层裂裂纹越密集。层裂的产生是由于冲击波在试样后表面反射产生的拉伸波作用形成的。在试样后表面,反射波的强度最大,靠近后表面的材料受到的拉应力最大,因此层裂裂纹最密集。随着反射波向试样前表面传播,层裂裂纹不断产生、扩展,使反射波的能量逐渐被耗散,反射波的强度逐渐减弱,因此越靠近试样前表面层裂裂纹密度越低。

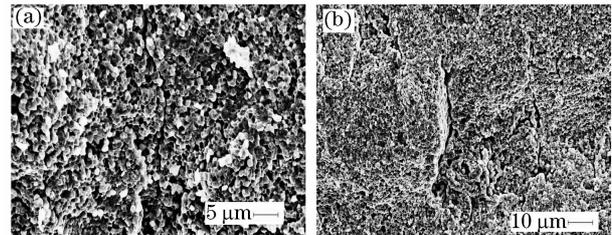


图 5 垂直断口上的层裂裂纹
(a) 靠近致密层; (b) 靠近靶背面

Fig. 5 Delaminating fracture in vertical crack

(a) near to compact layer; (b) near to back of sample

微观裂纹的存在对材料的冲击韧性具有重要的影响,如果微观裂纹具有扩展性,则会导致冲击韧性降低,当材料受到拉应力作用时裂纹扩展、延伸,使材料产生损伤、破坏。而非扩展性裂纹则能阻碍裂纹的扩展与延伸,从而增加冲击韧性。

对激光冲击前后的试样进行 X 射线衍射分析,图 6 为未冲击时材料的 X 射线物相分析结果,对比 PDF 卡,在 $2\theta = 30.270^\circ$ 时得到最强的衍射峰,为四方相(0 1 1)晶面。而整个图中,单斜相衍射峰的最强线出现在 $2\theta = 28.174^\circ$ 处,为(-1 1 1)晶面,但强度与四方相相比极弱,考虑到系统误差以及在材料加工过程中可能引起的表面层相变,可以认为该产品为纯的单相四方多晶 ZrO_2 陶瓷。

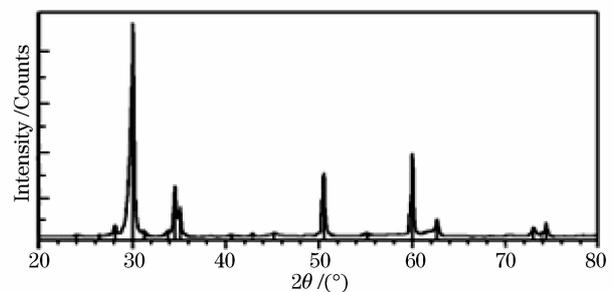


图 6 原始 ZrO_2 陶瓷物相分析结果

Fig. 6 Phase analysis result of initial ZrO_2 sample

图 7 为冲击后致密层处材料的 X 射线物相分析结果,主晶相依然是四方相,但与原始组织不同的是,单斜相有一定程度的上升。这一结果说明在激

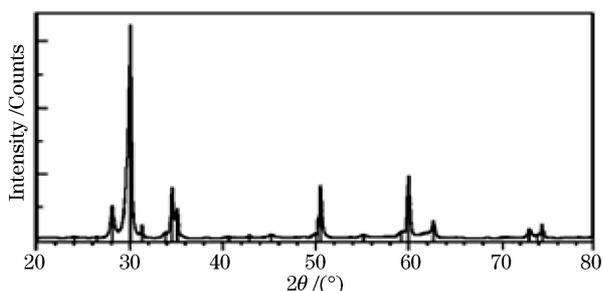


图7 激光冲击后压缩层的物相分析结果

Fig. 7 Phase analysis result of compact layer in ZrO₂ sample induced by laser shocking

光诱导的冲击波作用下,一小部分致密层材料发生了从四方相到单斜相的相变,这一过程必然导致较大的体积变化。从四方相到单斜相的冲击相变是受拉应力控制的,因此在反射波作用下,裂纹尖端会首先发生相变过程,使晶粒体积增加,产生裂纹复合力,形成非扩展性裂纹,达到增韧的目的。

根据以上分析,如果对 ZrO₂ 陶瓷进行改性预处理,即用较小的激光能量对试样进行冲击处理,使试样在强度较低的反射波拉应力作用下产生大量的非扩展性微裂纹,则可增加 ZrO₂ 陶瓷的冲击韧性。

首先使用 10 J 的激光能量在陶瓷表面进行均匀的多点冲击,然后用更大的能量(42 J)进行单次冲击,结果如图 8 所示。



图8 经预处理后激光冲击形成的环状裂纹(42 J)

Fig. 8 Annular fracture formed on the back of pretreated ZrO₂ sample by laser shocking (42 J)

由图 8 可以看出,原本在 35 J 下,材料出现宏观的层裂断裂,而经过预处理后,在 42 J 激光脉冲冲击作用下材料仅出现层裂倾向,在背表面形成层裂裂纹,其破坏程度还没有 35 J 能量下的大。这一过程说明,预处理大幅地增加了材料的断裂韧性,提高材料的抗灾难性断裂能力。

3 结 论

ZrO₂ 陶瓷试样前表面在激光诱导冲击波压应力作用下产生塑性变形,晶粒发生沿晶界断裂和破

碎细化,在试样前表面形成致密层,而试样后表面反射的拉伸波则在试样中形成大量的微裂纹,另外,后表面反射的拉伸波还使部分材料发生从四方相到单斜相的冲击相变。采用低能量激光脉冲对试样进行预处理,试样中的微裂纹增韧机制和相变增韧机制共同作用,可提高 ZrO₂ 陶瓷的冲击韧性和抗破坏能力。

参 考 文 献

- Chen Yunxia, Liu Weimin. Research progress on preparation and tribological investigation of sol-gel-derived ceramic-based ultra-thin films [J]. *Tribology*, 2001, **21**(4): 274~278
陈云霞,刘维民. 溶胶-凝胶法制备的 ZrO₂ 薄膜的摩擦学性能研究[J]. *摩擦学学报*, 2001, **21**(4): 274~278
- W. Z. Ahv, M. Yan. Stability of tetragonal phase in ZrO₂ (2 mol-% Y₂O₃) ceramics sintered in reducing atmosphere [J]. *Journal of Materials Science Letters*, 1997, **16**:1540~1553
- Wang Biyi, Jiang Xiaodong, Yuan Xiaodong *et al.*. Primary study of the infiltrating between two-layer ZrO₂/SiO₂ sol-gel films [J]. *Chinese J. Lasers*, 2008, **35**(3):440~444
王毕艺,蒋晓东,袁晓东等. ZrO₂/SiO₂ 双层膜膜间渗透行为初步研究[J]. *中国激光*, 2008, **35**(3):440~444
- Xiang Jun, Li Gang, Qiu Ling *et al.*. Microstructure and performance of laser clad Ni-based alloy coatings enhanced with ZrO₂ ceramic particles [J]. *Materials for Mechanical Engineering*, 2009, **33**(2):59~62
相 军,李 刚,邱 玲等. ZrO₂ 增强镍基激光熔覆层的组织与性能[J]. *机械工程材料*, 2009, **33**(2):59~62
- Zhao Jianjun, Song Chunrong, Liu Jin. ZrO₂ film peeling caused by irradiating of ns laser [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2007, **36**(Suppl.):123~126
赵建君,宋春荣,刘 进. ns 激光辐照 ZrO₂ 薄膜剥落的理论研究[J]. *光子学报*, 2007, **36**(增刊):123~126
- Guo Yuanjun, Zu Xiaotao, Jiang Xiaodong *et al.*. Comparison of laser-induced damage of monolayer ZrO₂ films prepared by PVD and sol-gel methods [J]. *High Power Laser and Particle Beams*, 2007, **19**(11):1849~1852
郭袁俊,祖小涛,蒋晓东等. 物理法和化学法制备的单层 ZrO₂ 膜的激光损伤行为差异[J]. *强激光与粒子束*, 2007, **19**(11):1849~1852
- Zhang Yugang, Zhao Jiangjun. Theoretical study of ZrO₂ film irradiated by short pulsed laser [J]. *Science Technology and Engineering*, 2007, **7**(16):4013~4018
张玉刚,赵建君. 脉冲激光辐照 ZrO₂ 薄膜剥落的研究[J]. *科学技术与工程*, 2007, **7**(16):4013~4018
- Gao Yang, Tong Baiyun, Liang Yong *et al.*. Microstructural characterization and quality of laser remelting thermal barrier coatings on stainless steel [J]. *Materials Science & Technology*, 2003, **11**(4):347~350
高 阳,佟百运,梁 勇等. 不锈钢上激光熔敷涂层结构特征与质量研究[J]. *材料科学与工艺*, 2003, **11**(4):347~350
- Guy Antou, Ghislain Montavon, Françoise Hlawka *et al.*. Modification of thermal barrier coating architecture by in situ laser remelting [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2006, **26**:3583~3597
- C. Batista, A. Portinha, R. M. Ribeiro *et al.*. Surface laser-glazing of plasma-sprayed thermal barrier coatings [J]. *Applied Surface Science*, 2005, **247**:313~319
- A. H. Wang, W. Y. Wang, C. S. Xie *et al.*. CO₂ laser-induced structure changes on a zircon refractory [J]. *Applied*

- Surface Science*, 2004, **227**:104~113
- 12 A. H. Wang, W. Y. Wang, C. S. Xie *et al.*. Microstructural characteristics of Al₂O₃-based refractory containing ZrO₂ induced by CO₂ laser melting [J]. *Applied Surface Science*, 2004, **221**:293~301
 - 13 Y. K. Zhang, X. R. Zhang, S. Y. Zhang *et al.*. Investigation of the effect of laser treatment on the longitudinal and transverse velocity of an aluminum alloy [J]. *J. Appl. Phys.*, 2002, **91**:5775~5781
 - 14 J. Z. Zhou, J. C. Yang, Y. K. Zhang *et al.*. A study on super-speed forming of metal sheet by laser shock waves [J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2002, **129**:241~244
 - 15 R. Fabbro, J. Fournier, P. Devaux *et al.*. Physical study of laser-produced plasma in confined geometry [J]. *J. Appl. Phys.*, 1990, **68**(2):775~784
 - 16 Zhang Lingfeng. Study of materials phase transformation and toughening mechanism induced by laser shocking wave [D]. Zhenjiang: Jiangsu University, 2006. 53~71
张凌峰. 激光冲击波诱导的材料相变与增韧机制研究[D]. 镇江: 江苏大学, 2006. 53~71
 - 17 Zhang Sanchuan, Yao Jianquan. Study on the forming structure and toughening mechanism of coating intermingled with ZrO₂ by laser cladding [J]. *Laser Journal*, 2007, **28**(2):73~74
张三川, 姚建铨. 氧化锆掺杂激光熔覆涂层成形、结构与增韧机制[J]. 激光杂志, 2007, **28**(2):73~74