

文章编号: 1004-0609(2003)04-0963-05

ZrO₂(2Y)/316L 不锈钢复合材料的微观组织^①

郭英奎, 李东波, 周 玉, 段小明

(哈尔滨工业大学 材料科学与工程学院, 哈尔滨 150001)

摘 要: 对真空热压烧结的 ZrO₂(2% Y₂O₃)/316L (摩尔分数) 不锈钢复合材料进行了微观组织研究。结果表明: 细小的 ZrO₂ 颗粒均匀地分布于不锈钢颗粒之间, 不锈钢抑制了其周围的 ZrO₂ 晶粒的生长; 对于 1 250 °C 烧结的复合材料, 不锈钢附近的 ZrO₂ 晶粒细小, 为形状规则的 *t* 相, 远离不锈钢的 ZrO₂ 多数已发生相变, 为“N”字型或者相变孪晶 *m*-ZrO₂ 相。

关键词: 不锈钢复合材料; 微观组织; *t*/*m*-ZrO₂

中图分类号: TF 122

文献标识码: A

颗粒增强黑色金属基复合材料综合了陶瓷的高刚度和金属的高塑性、高韧性的优点, 是很有发展前途的复合材料之一^[1-7]。然而黑色金属熔点高, 难以进行机械搅拌, 熔液密度大, 常用陶瓷颗粒不易分散, 因此黑色金属基复合材料近年来发展缓慢^[8, 9]。不锈钢是用来制备能抗腐蚀的设备、机件等极重要的金属材料, 广泛地应用于石油、化工、宇航以及海洋开发等工业部门^[10, 11], 并取得了良好的效果。ZrO₂ 陶瓷具有优良的韧性和强度。其从四方相(*t*)到单斜相(*m*)的转变能够有效的提高陶瓷韧性^[12], 因而成为陶瓷相变研究的重要课题。本文作者采用真空热压烧结的方法制备了 20% ZrO₂(2% Y₂O₃)/316L 不锈钢复合材料, 研究了其微观组织, 阐明了 ZrO₂ 陶瓷相在复合材料中的形态、分布特点, 并对两组成相之间影响规律进行了讨论分析。

1 实验

采用的 316L 不锈钢粉末的平均粒径为 40 μm, ZrO₂(2% Y₂O₃, 以下用 Y 代替 Y₂O₃, 摩尔分数, %) 的平均粒径为 0.1~0.2 μm。XRD 分析结果表明 ZrO₂(2Y) 粉末约由 22% 四方相和 78% 单斜相组成。将 ZrO₂(2Y) 粉末与不锈钢粉末按照体积比为 2:8 配比混合, 分别于 1 100, 1 150, 1 200 和 1 250 °C, 20 MPa 下真空热压烧结 30 min, 得到 ZrO₂(2Y)/316L

复合材料。采用排水法测定材料的密度, 采用 SEM、TEM 观察材料的微观组织。

2 结果与讨论

2.1 ZrO₂(2Y)/316L 不锈钢复合材料的致密度

图 1 所示为 ZrO₂(2Y)/316L 不锈钢复合材料的致密度与烧结温度之间的关系曲线。由图 1 可见: 随烧结温度的升高, 复合材料的致密度增大, 在 1 200 °C 时达到 97.2%; 温度进一步升高, 致密度基本保持不变。不锈钢的熔点为 1 371~1 398 °C, 纯 ZrO₂ 的熔点为 2 680 °C, 因此该复合材料的烧结为固相烧结。但烧结过程中, 不锈钢晶界发生

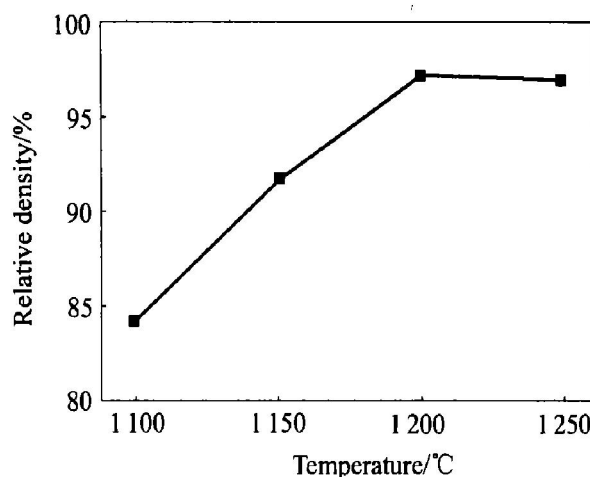


图 1 ZrO₂(2Y)/316L 不锈钢复合材料的致密度与烧结温度的关系

Fig. 1 Relative density of ZrO₂(2Y)/316L stainless steel vs sintering temperature

① 收稿日期: 2002-09-26; 修订日期: 2003-02-08

作者简介: 郭英奎(1963-), 男, 副教授。

通讯联系人: 郭英奎, 副教授; 电话: 0451-86414291; E-mail: ce921@hit.edu.cn

部分熔化,有助于复合材料的致密化。烧结温度越高,不锈钢晶界的熔化量越大。与此同时,温度的升高也有助于 Zr、O 原子的扩散迁移。因此,复合材料的致密度随烧结温度的升高而增大。

2.2 $\text{ZrO}_2(2\text{Y})/316\text{L}$ 不锈钢复合材料的组织结构

图 2 所示为 $1\,250\text{ }^\circ\text{C}$ 烧结的复合材料抛光腐蚀后的 SEM 组织。由图可见,不锈钢粒子呈不规则的球状, ZrO_2 相均匀地分布于不锈钢颗粒之间。由于不锈钢的原始颗粒直径 ($30\sim 40\text{ }\mu\text{m}$) 比 ZrO_2 的直径 (平均 $0.65\text{ }\mu\text{m}$) 大得多,在球磨混合过程中,细小的 ZrO_2 填充到不锈钢颗粒的间隙中或粘附在不锈钢颗粒的表面。因此,烧结后的复合材料中, ZrO_2 分布于不锈钢颗粒形成的角隅处或不锈钢颗粒之间。腐蚀后的不锈钢颗粒中存在较多的晶界,表明原始不锈钢颗粒是由多个晶粒组成。由复合材料的 TEM 像(图 3)可见,不锈钢晶粒内部存在许多不完全位错。原始不锈钢粉末内部不可避免地存在一些位错,但在此复合材料中,不锈钢中的位错主要是热压烧结过程中 ZrO_2 与不锈钢之间的热应力失配而产生的。



图 2 SZ(1250) 复合材料抛光腐蚀组织

Fig. 2 Polished and eroded microstructure of SZ(1250) composite

2.3 复合材料中 ZrO_2 的相变行为

2.3.1 复合材料中 ZrO_2 的分布

图 4 所示为不同温度下烧结的 $\text{ZrO}_2(2\text{Y})/316\text{L}$ 不锈钢复合材料中 ZrO_2 的显微组织。对比发现: $1\,200\text{ }^\circ\text{C}$ 烧结的材料,其 ZrO_2 晶粒尺寸较小,为 $40\sim 100\text{ nm}$,大部分以 t 相形式存在; $1\,250\text{ }^\circ\text{C}$



图 3 SZ(1250) 复合材料的 TEM 像

Fig. 3 TEM image of SZ(1250) composite

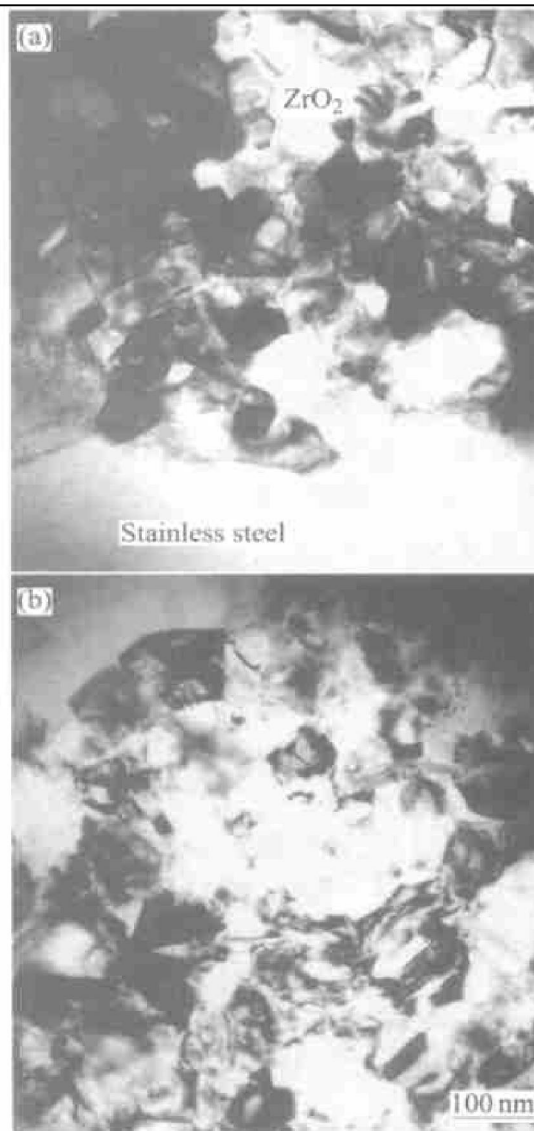


图 4 不同温度下烧结的复合材料的微观组织

Fig. 4 Microstructures of composites sintered at different temperatures

(a) $1\,200\text{ }^\circ\text{C}$; (b) $1\,250\text{ }^\circ\text{C}$

烧结的材料, ZrO_2 晶粒尺寸明显增大, 均在 100~200 nm 之间, 绝大部分以 m 相或者 $t+m$ 相存在。相变后的产物多数呈片层状, 相变进行得完全的 m 相则为相变孪晶。

在同一材料的不同区域, ZrO_2 形态也有所不同。1 250 °C 烧结的材料中, 靠近不锈钢的 ZrO_2 晶粒细小, 约为 100 nm, 多数以 t 相存在, 而远离不锈钢的 ZrO_2 晶粒粗大, 为 150~200 nm, 且相变完全。另有少量 ZrO_2 粒子深入到不锈钢颗粒内部, 其生长因受到不锈钢的限制而尺寸较小, 未能发生相变。显然, 不锈钢在很大程度上限制了 ZrO_2 的长大, 使复合材料内部 ZrO_2 分布不均匀。因此, 在 $\text{ZrO}_2(2\text{Y})/316\text{L}$ 不锈钢复合材料中, 有两种类型的 ZrO_2 , 即靠近不锈钢晶界或深入不锈钢晶粒内部的小颗粒 ZrO_2 和距离不锈钢晶界较远的 ZrO_2 聚集区中较大颗粒的 ZrO_2 。这两类 ZrO_2 所处的位置不同, 颗粒尺寸不同, t - m 相变程度不同, 因而对材料力学性能的贡献也不同。

2.3.2 t - ZrO_2 和 m - ZrO_2 相的形貌与结构特点

图 5(a)、(b) 分别给出了 t - ZrO_2 晶粒的明场像和衍射花样。 t - ZrO_2 为较规则的多边形晶体, 由于各个晶粒间取向差很大, 因此, 明场像中衬度反差很大。衍射花样中除了较强的主斑点外, 还出现了较弱的超点阵斑点。电子衍射谱标定结果如图 5(c) 所示, 表明此为 t - ZrO_2 的 $[011]$ 晶带的衍射。对于四方晶体结构中 (hkl) 晶面系, 晶面指数满足 hkl 为异性数的晶面产生消光。超点阵斑点的位置是相应的无序固溶体无法衍射的位置。超点阵斑点的出现是由于 Y 离子占据了 t - ZrO_2 中六面体顶点的 8 个 Zr 离子的位置形成了有序分布造成的。

图 6 所示为 t - ZrO_2 晶粒内部呈片状析出的 m - ZrO_2 的 TEM 像。 m - ZrO_2 在 t - ZrO_2 晶粒内纵向长大的同时还有侧向长大, 片与片之间构成“N”字型格架, 如图 6(a) 箭头所指。当侧向长大至与相邻片接触时形成平行的片状组织, 如图 6(b) 中箭头所指, 相邻片为孪晶关系。这种孪晶属于形变孪晶或协调孪晶。对于受约束的 t 相晶粒, 形变孪生是最简单的相变机制, 通过改变相变孪晶的数量, 可以松弛整个晶粒的相变应变。在本试验所观察的 1 200 °C 烧结的复合材料中, 多数 m - ZrO_2 未来得及长大, 因此其保留了“N”字型片状组织, 片间为未发生相变的 t 相, 而 1 250 °C 烧结的材料中, 有些马氏体片长大而形成了相互平行的片, 充分长大的马氏体片构成了完整的孪晶结构。

图 7 所示为相变形成的 m - ZrO_2 孪晶的 TEM 明

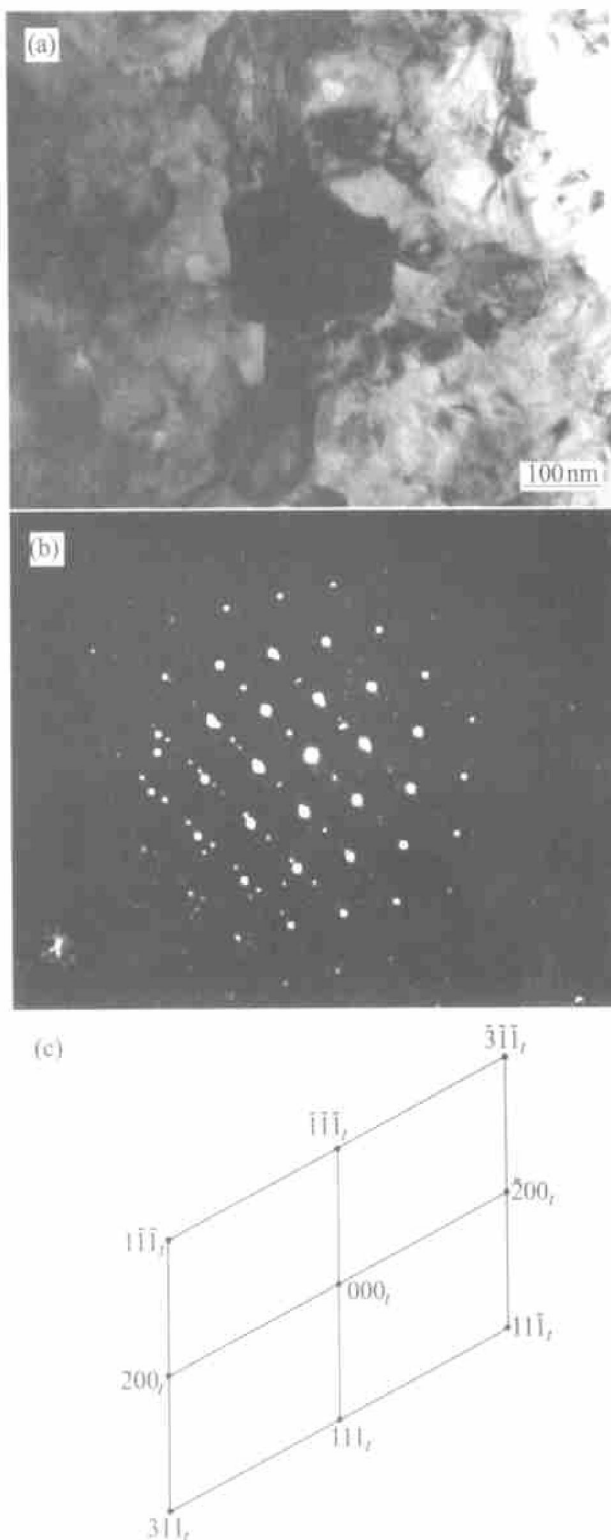


图 5 SZ(1200) 试样中 t 相形貌的 TEM 像(a), 衍射谱(b) 和衍射谱标定结果(c)

Fig. 5 TEM bright-field image(a), diffraction pattern(b) and index of diffraction spots(c) of t - ZrO_2 in SZ(1200) composite

场像和电子衍射谱及相应标定结果。可见, 入射电子束平行于孪晶面, 孪晶面(100)衍射斑点为基体和孪晶所共有, 基体和孪晶的其它同名指数斑点均以 $[100]^*$ 为轴, 呈二次旋转对称, 即孪晶的 $(hkl)_T$ 衍射斑点绕 $[100]^*$ 旋转 180° 可以与基体的 $(hkl)_M$

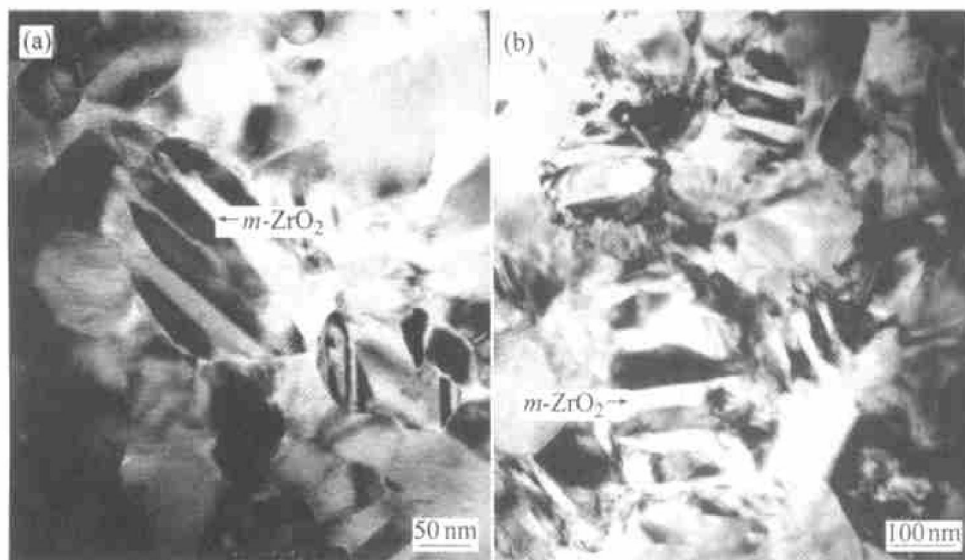


图 6 复合材料中的 $m\text{-ZrO}_2$ 的 TEM 像

Fig. 6 TEM images of $m\text{-ZrO}_2$ in composites

(a) $-1200\text{ }^{\circ}\text{C}$; (b) $-1250\text{ }^{\circ}\text{C}$

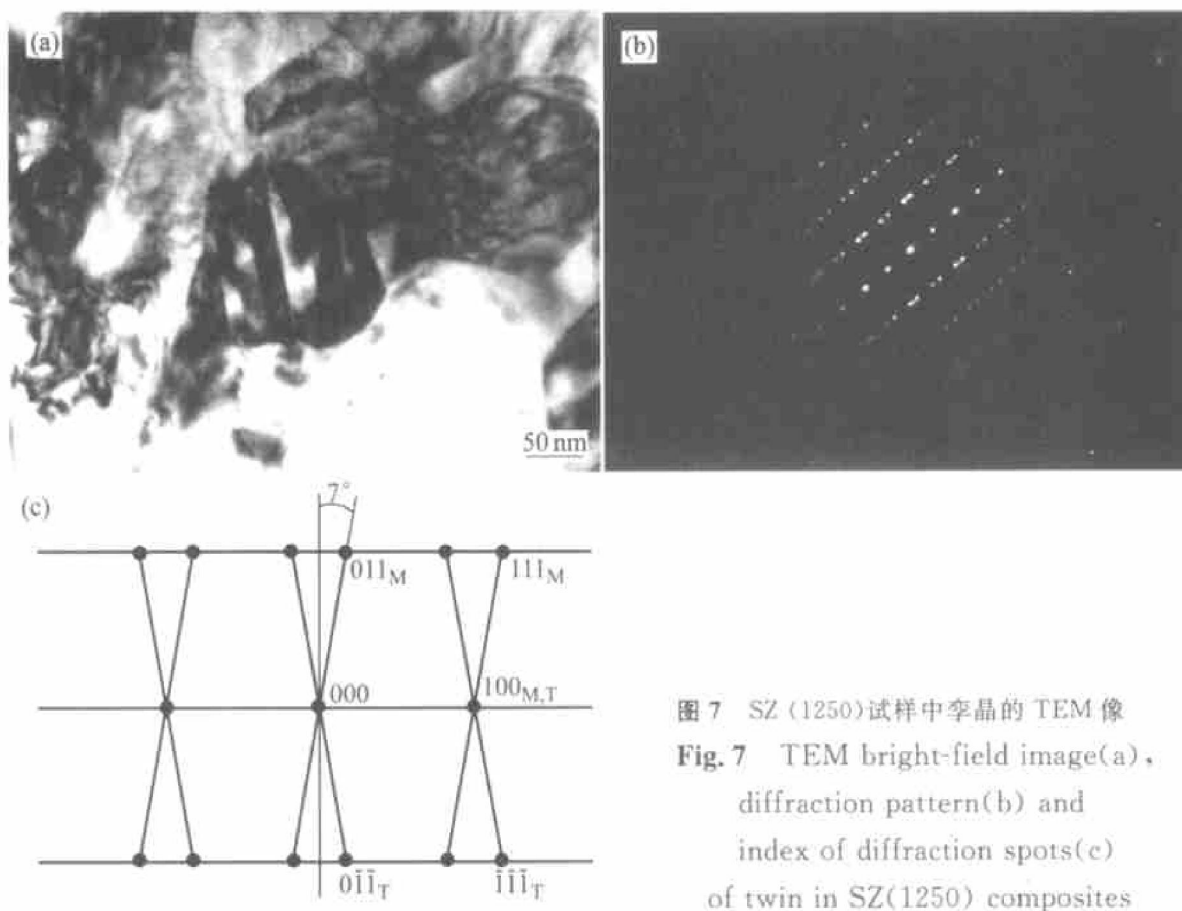


图 7 SZ (1250) 试样中孪晶的 TEM 像
Fig. 7 TEM bright-field image(a),
diffraction pattern(b) and
index of diffraction spots(c)
of twin in SZ(1250) composites

衍射斑点重合。孪晶的两个倒易矢量 g_{011} 左右分开, 夹角约为 14° , 具有 (100) 反映孪晶, 其原子的滑移距离为 $1/6$ 个原子间距。马氏体孪晶存在下列位相关系: $[011]_M \parallel [011]_T$ 。

3 结论

1) 真空热压烧结的 $\text{ZrO}_2(2\text{Y})/316\text{L}$ 不锈钢复合材料中, ZrO_2 均匀地分布于不锈钢颗粒之间的孔隙

处。不锈钢附近为晶粒细小的 $t\text{-ZrO}_2$, 远离不锈钢的 ZrO_2 晶粒粗大, 为 m 相。不锈钢抑制了其周围的 ZrO_2 晶粒的生长和 $t\text{-}m$ 相变的发生。

2) $t\text{-ZrO}_2$ 为较规则的多边形晶体, $m\text{-ZrO}_2$ 在 $t\text{-ZrO}_2$ 晶粒的内部呈片状析出, 未完全长大的 $m\text{-ZrO}_2$ 呈“N”字型, 完全长大的为相变孪晶。马氏体孪晶存在下列位相关系: $[011]_M \parallel [011]_T$ 。

REFERENCES

- [1] 蔡叶, 黄伯云, 苏华钦. 铸造 $\text{SiC}_p/\text{Mg}(\text{AZ81})$ 复合材料界面[J]. 中国有色金属学报, 1997, 7(3): 108 - 111.
CAI Ye, HUANG Baiyun, SU Huaqin. Interface of as-cast $\text{SiC}_p/\text{Mg}(\text{AZ81})$ composite[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 1997, 7(3): 108 - 111.
- [2] 陈培生, 孙扬善, 隗海昌, 等. MB_2/SiC 复合材料的高应变速率超塑性[J]. 中国有色金属学报, 2000, 10(2): 149 - 154.
CHEN Peisheng, SUN Yangshan, JUAN Haichang, et al. High strain rate superplasticity in MB_2/SiC magnesium matrix composites[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2000, 10(2): 149 - 154.
- [3] Kuruvilla A K, Prasad K S. Microstructure-property correlation in Al/TiB_2 composites[J]. Scripta Materialia, 1991, 24(5): 873 - 878.
- [4] Hirth J P. Introduction to the viewpoint set on the mechanical properties of aluminum matrix-particulate composites[J]. Scripta Materialia, 1991, 25(1): 1 - 2.
- [5] Lewandowski J J, Liu D S. Observations on the effects of particulate size and superposed pressure on deformation of metal matrix composites[J]. Scripta Materialia, 1991, 25(1): 21 - 26.
- [6] Aradhya K S S, Surappa M K. Estimation of mechanical properties of 6061 Al-SiC_p composites using finite element method[J]. Scripta Materialia, 1991, 25(4): 817 - 822.
- [7] Nardone V C. Assessment of models used to predict the strength of discontinuous silicon carbide reinforced aluminum alloys[J]. Scripta Materialia, 1987, 21(10): 1313 - 1318.
- [8] Jodinen A. Fabrication and properties of hot isostatic pressed stainless steel matrix composite compounds[A]. Whistler B C. Proceedings of ICCM-10[C]. Canada, August, 1995. 145 - 152.
- [9] 王恩泽, 徐学武, 邢建东. 颗粒增强钢基铸造复合材料研究[J]. 材料科学与工程, 1994, 14(4): 27 - 30.
WANG Enze, XU Xuewu, XING Jiandong. Study on the particle reinforced steel matrix composites[J]. Materials Science and Technology, 1994, 14(4): 27 - 30.
- [10] 约翰 A S. 不锈钢的腐蚀[M]. 吴剑译. 北京: 机械工业出版社, 1986. 5 - 13.
John A S. Corrosion of the Stainless Steel[M]. WU Jian transl. Beijing: China Machine Press, 1986. 5 - 13.
- [11] Atik M, Mesaddeq S H, Aegerter M A. Mechanical properties of zirconia-coated 316L austenitic stainless steel[J]. J Mater Sci Lett, 1996(15): 1868 - 1871.
- [12] Stevens R. An Introduction to Zirconia[M]. Magnesium Electron Ltd, 1983. 4 - 22.

Microstructure of $\text{ZrO}_2(2\text{Y})/316\text{L}$ stainless steel composites

GUO Ying-kui, LI Dong-bo, ZHOU Yu, DUAN Xiao-ming

(School of Materials Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

Abstract: Dense $\text{ZrO}_2(2\text{Y})/316\text{L}$ stainless steel composites were prepared by vacuum hot-pressing sintering and their microstructures were studied. The results show that fine ZrO_2 particles distribute uniformly among stainless steel particles in the composites. The stainless steel particles restrain the growth of the ZrO_2 particles nearby. In the composites sintered at 1250°C , ZrO_2 particle grain near the steel matrix is fine and regular, and remains as $t\text{-ZrO}_2$. On the contrary, ZrO_2 far away from the matrix has mostly transformed to 'N'-shaped or twin $m\text{-ZrO}_2$.

Key words: stainless steel composites; microstructure; $t/m\text{-ZrO}_2$

(编辑 黄劲松)