DOI:10.13374/j.issn1001-053x.2007.05.012
第29卷 第5期 北京科技大学学报 Vol.29 No.5
2007年 5月 Journal of University of Science and Technology Beijing May 2007

316L不锈钢/Y—PSZ复合材料的制备与性能

谢建新[1)] 郭振文[1)] 张文泉[2)] 刘雪峰[1)]

1) 北京科技大学材料科学与工程学院，北京 100083 2) 北京工业大学材料科学与工程学院，北京 100022

摘 要 采用粉末冶金方法制备了316L不锈钢/Y—PSZ复合材料，研究了316L不锈钢含量与粉末粒度对复合材料的显微组织、烧结收缩率、密度及硬度的影响. 结果表明：随着316L含量的增加，复合材料的密度增高，相对密度和烧结收缩率逐渐降低，试样的HRC硬度值下降；在316L含量一定的情况下，随着316L颗粒尺寸的增大，复合材料的密度略有降低，相对密度和线收缩率逐渐减小，试样的HRC硬度值下降. 在本文的研究条件下，所制备复合材料的相对密度值在92.5%～95.5%之间.

关键词 316L/Y—PSZ复合材料；粉末冶金；显微组织；烧结性能

分类号 TF124.5+3；TG142

金属陶瓷复合材料综合了陶瓷的高强度、高硬度、高耐磨性和金属的高塑性、高韧性的优点，是具有广泛用途的复合材料之一[1—4]. 在常用金属材料中，316L不锈钢($00Cr17Ni14Mo2$)具有较高的强度、良好的塑韧性和耐蚀性[5]，其热膨胀系数在20～300℃内约为$17.5\times10^{-6}\ K^{-1}$，与氧化钇部分稳定化氧化锆(3% Y_2O_3—ZrO_2 简记为Y—PSZ，摩尔分数)粉末制品的热膨胀系数相差较小，具有很好的化学相容性，将它们混合制成复合材料具有成本低、性能优良、用途广泛等特点[6—7]. 郭英奎等[8—9]采用粉末冶金方法制备了ZrO_2(2Y)增强316L不锈钢复合材料，作为一种新型的防弹材料，取得了重要进展.

文献[10]研究发现，当Y—PSZ的体积分数接近或高于316L不锈钢的体积分数时，可以获得一种高性能的耐磨材料，具有强度高、塑韧性好、高耐磨、高耐蚀等特点. 本文介绍了316L不锈钢/Y—PSZ复合材料的制备工艺，重点研究了316L不锈钢含量及粉末粒度对复合材料的显微组织、烧结收缩率、密度、硬度的影响.

1 实验材料及方法

1.1 复合材料的制备

四种316L不锈钢粉末均为球形颗粒，平均粒径分别为10.8，15.9，35.7和51.6 μm(正态分布50%时的粒径大小)，其粒度分布情况如图1所示. 氧化钇部分稳定化的氧化锆粉末Y—PSZ为不规则形颗粒，平均粒径1.16 μm.

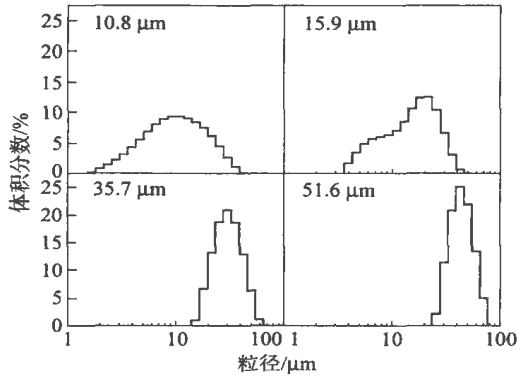

图1 四种不同平均粒径的316L不锈钢粉末粒度分布图

Fig.1 Particle size distribution of four kinds of 316L powders

采用粉末冶金方法制备316L不锈钢/Y—PSZ复合材料. 试样制备工艺如图2所示. 首先配制316L不锈钢与Y—PSZ的混合粉末，其中316L不锈钢粉末体积分数30%～50%，Y—PSZ粉末70%～50%. 粘结剂由粉末状水溶性羟丙基甲基纤维(HPMC)和去离子水(质量比5∶95)组成，316L不锈钢/Y—PSZ混合粉末与粘结剂的质量比为95∶5. 将按所定比例称量的不锈钢、氧化锆与HPMC粉在干态下混合研磨约5 min，然后加入所需量的水混练(研磨)大约15 min. 混练后的粘性粉末密封包扎后在室温下保存约24 h，以使其充分熟成. 然后将粘性粉末压制成形，压制速度$1\ mm\cdot min^{-1}$，压力为300 MPa，保载1 min. 压坯尺寸为$\phi27\ mm\times15\ mm$. 压制成形的试样在室温下自然干燥24 h后进行热脱脂，脱脂工艺如图3所示. 脱脂前期在110℃下保温2 h，以使压坯中的水分充分干燥. 然后在ZGS—150型高真空高温烧结炉内进行真空烧结，烧

收稿日期：2006-02-22 **修回日期**：2006-04-22

基金项目：国家自然科学基金资助项目(No. 59671025)

作者简介：谢建新(1958—)，男，教授，博士生导师

结工艺如图 4 所示.

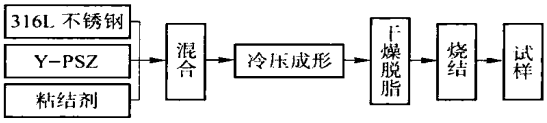

图 2　试样制备工艺图

Fig. 2　Schematic diagram of preparing process

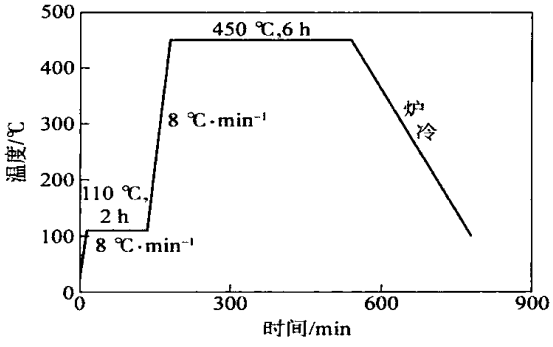

图 3　试样的脱脂工艺

Fig. 3　Schematic diagram of degreasing process

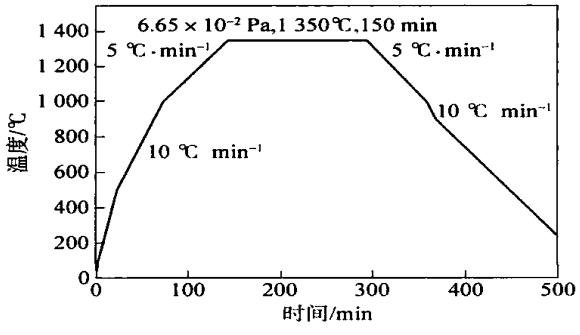

图 4　试样的烧结工艺

Fig. 4　Schematic diagram of sintering process

1.2　评价与表征方法

采用 LMS—30 激光衍射散射式粒度分布测定器对粉末进行粒度测试，分散剂为无水乙醇. 采用光学显微镜对复合材料的组织形貌进行观察；采用日本理学 D_{MAX}—RB 12 kW 旋转阳极 XRD 衍射仪(Cu Kα)分析其物相组成；采用阿基米德排水法测量烧结样品的真实密度，计算其相对密度；通过对压制坯料烧结前后高度的测量计算材料的线收缩率；采用 HR—150A 洛氏硬度计进行 HRC 洛氏硬度测试，测试负荷为 1 471 N，实验所得硬度值均为八点平均值.

2　结果与讨论

2.1　显微组织分析

前期研究表明[11]，经过 1 350 ℃真空烧结后，纯 Y—PSZ 烧结体的相组成未发生变化，与烧结前 Y—PSZ 粉末的组成相同，以四方相 t 为主. 说明经过 1 350 ℃真空烧结后 Y—PSZ 仍保持了具有优越性能的相组成，可使烧结体发挥 Y—PSZ 陶瓷的优越性能.

真空烧结后复合材料的组织特征如图 5 所示，其中白色颗粒为 316L 不锈钢，灰色基底为 Y—PSZ 陶瓷. 由图可知：复合材料中 316L 不锈钢颗粒较为均匀地弥散分布在 Y—PSZ 基体上. 316L 颗粒与 Y—PSZ基体之间结合紧密，未发现裂纹，但存在孔隙，如图 6 所示. 图 5 中的凹坑是试样在抛光时部分 316L 颗粒磨损脱落所致.

如图 5(a，d，g，j)所示，当 316L 不锈钢体积分数为 30%时，烧结试样的不锈钢颗粒较为均匀地弥散分布在 Y—PSZ 形成的基体中. 随着 316L 含量增加，316L 团聚的机率明显增多，图 5(b，e，h，k)为 316L 体积分数为 40%的复合材料，316L 颗粒在基体中存在不同程度的团聚现象. 这是因为一方面 316L 不锈钢颗粒含量越多，混合粉末中两相的均匀分散难度越高；另一方面由于 316L 不锈钢颗粒之间接触的机会增加，烧结过程中产生融合的机会增加. 当 316L 体积分数为 30%和 40%时，复合材料均为典型的陶瓷基复合材料. 316L 不锈钢体积分数为 50%时，单位体积内的 316L 不锈钢颗粒增多，随着 316L 颗粒尺寸的增大，不锈钢颗粒之间更容易粘结融合在一起形成骨架，如图 5(l)所示，形成了金属(316L)/陶瓷(Y—PSZ)两相贯穿的显微结构(见图 6).

2.2　316L 含量及粉末粒度对复合材料密度及烧结收缩率的影响

图 7 为复合材料烧结后密度与 316L 不锈钢体积分数的关系曲线，图 8 为复合材料相对密度与 316L 不锈钢体积分数的关系曲线. 由图可以看出，随着 316L 含量的增加，材料的密度增高，相对密度逐渐降低；在 316L 含量一定的情况下，随着 316L 颗粒尺寸的增大，材料的密度下降，相对密度减小. 在本文的研究条件下，所制备复合材料的相对密度值在 92.5%～95.5%之间.

烧结过程中复合材料的致密化除了与烧结温度有关，还与组分粒子的尺寸和分布有关，组分粒子越细小越容易烧结，烧结后的试样越致密[12]. 由于 Y—PSZ 粉末的粒径远小于 316L 不锈钢粉末的粒径，因而比 316L 不锈钢容易烧结，细小的 Y—PSZ 粉末含量越高，试样越致密. 另外，细小的 316L 颗粒不容易形成骨架作用，有利于 Y—PSZ 粉末烧结过程中

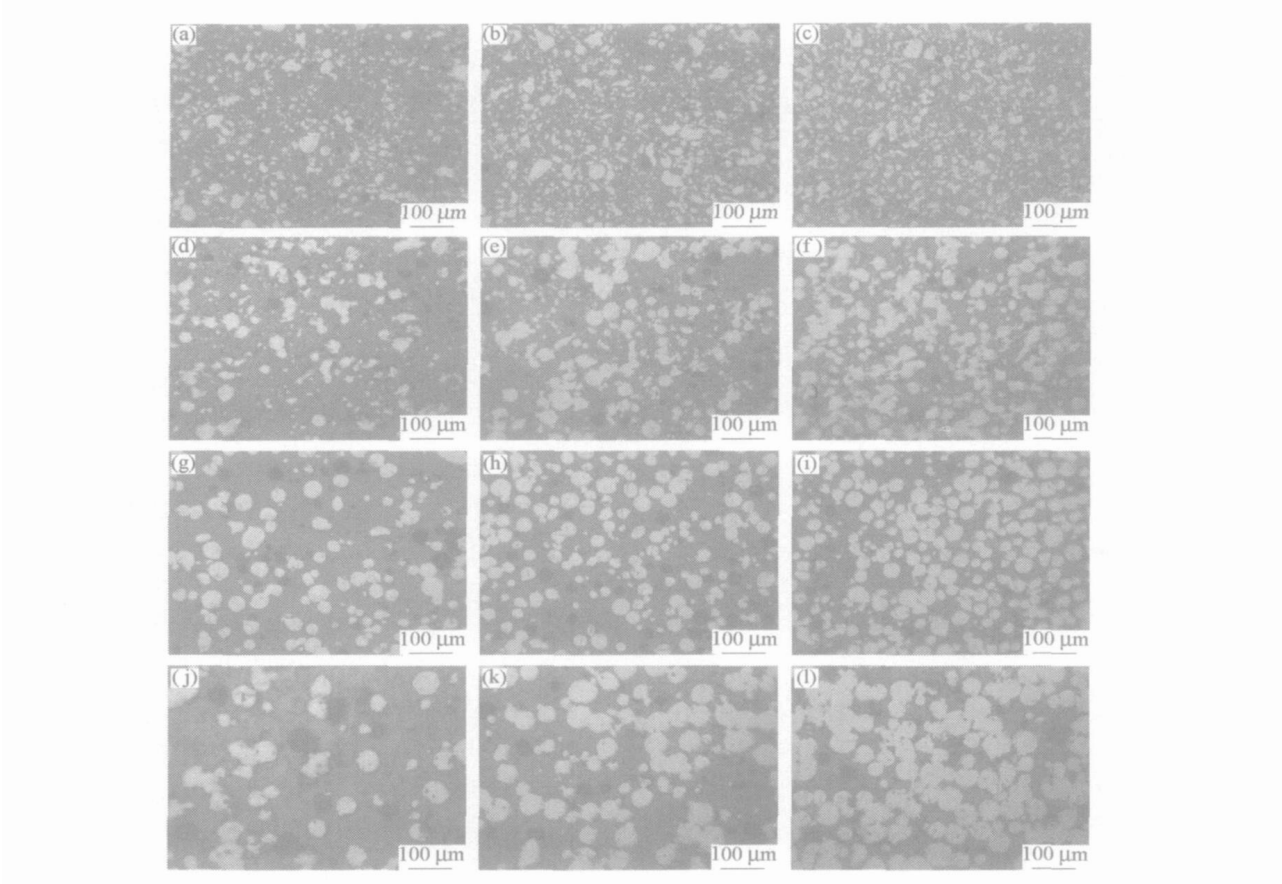

图 5 复合材料抛光后金相组织(未浸蚀)

Fig·5 Optical images of the composites after burnished (without erosion)

(a) 30%316L/Y—PSZ(d_{316L}=10.8 μm);(b) 40%316L/Y—PSZ(d_{316L}=10.8 μm);(c) 50%316L/Y—PSZ(d_{316L}=10.8 μm);(d) 30%316L/Y—PSZ(d_{316L}=15.9 μm);(e) 40%316L/Y—PSZ(d_{316L}=15.9 μm);(f) 50%316L/Y—PSZ(d_{316L}=15.9 μm);(g) 30%316L/Y—PSZ(d_{316L}=35.7 μm);(h) 40%316L/Y—PSZ(d_{316L}=35.7 μm);(i) 50%316L/Y—PSZ(d_{316L}=35.7 μm);(j) 30%316L/Y—PSZ(d_{316L}=51.6 μm);(k) 40%316L/Y—PSZ(d_{316L}=51.6 μm);(l) 50%316L/Y—PSZ(d_{316L}=51.6 μm)

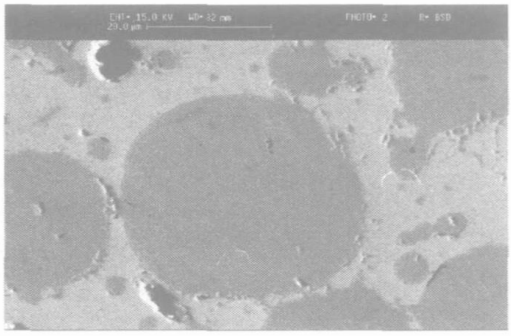

图 6 50%316L 烧结体的背散射电子像(未浸蚀)

Fig·6 Backscattered electron image of sintered 50%316L (without erosion)

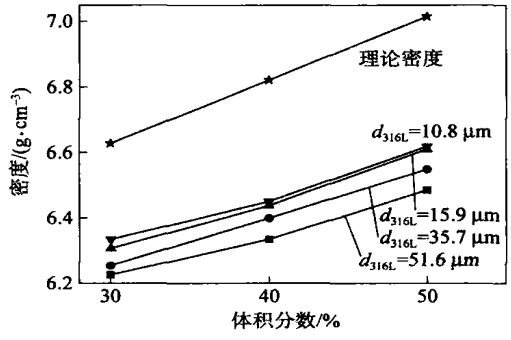

图 7 复合材料烧结密度随 316L 不锈钢体积分数及颗粒尺寸的变化

Fig·7 Relationships of the density of the composite with the volume fraction and particle size of 316L

均匀收缩,从而有利于提高试样的致密度. 试样相对密度的变化反映了这一点:在 316L 含量一定的情况下,随着 316L 颗粒尺寸的减小,复合材料的密度和相对密度逐渐增大.

文献[13]认为,在复合材料烧结时,由于基体相与第二相的烧结致密化速率不同,会在界面处产生应力,从而影响材料的致密化. 316L/Y—PSZ 复合材料中,由于 Y—PSZ 颗粒较细小,Y—PSZ 基体相对 316L 来说烧结致密化速率大,收缩率大,这样在

316L/Y—PSZ 界面处的 Y—PSZ 基体中会产生环状拉应力，即 316L 颗粒会妨碍 Y—PSZ 基体的收缩，从而阻碍复合材料的致密化. 因此，当 316L 颗粒尺寸相同时，随着 316L 含量的增多，复合材料相对密度下降.

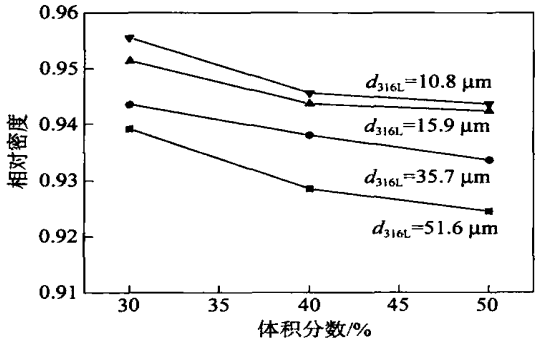

图 8　复合材料相对密度随 316L 不锈钢体积分数及颗粒尺寸的变化

Fig. 8　Relationships of the relative density of the composite with the volume fraction and particle size of 316L

图 9 为 316L 体积分数及颗粒尺寸对复合材料高度方向上烧结收缩率的影响，其变化规律与相对密度的变化规律相一致，即收缩率大时，复合材料的相对密度高，收缩率小时，复合材料的相对密度低.

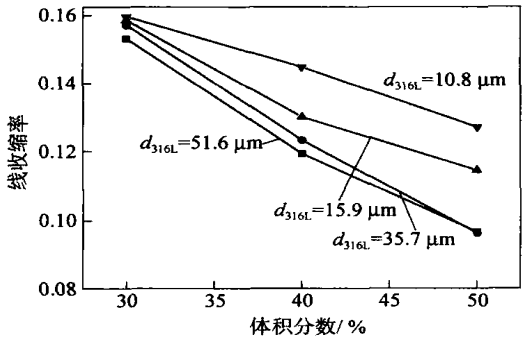

图 9　复合材料烧结线收缩率随 316L 不锈钢体积分数及颗粒尺寸的变化

Fig. 9　Relationships between the shrinkage ratio of the composite with the volume fraction and particle size of 316L

2.3　316L 含量及粉末粒度对复合材料硬度的影响

图 10 为复合材料 HRC 硬度随 316L 不锈钢体积分数及颗粒尺寸变化的关系曲线. 由图可知：316L 不锈钢含量一定时，其颗粒越细小，复合材料的 HRC 硬度值越高. 随着 316L 不锈钢颗粒含量的增加，试样的硬度值下降，且 316L 不锈钢颗粒尺寸越大，下降得越快. HRC 硬度的变化趋势与材料相对密度的变化趋势基本相同.

进行洛氏硬度(HRC)测试时，使用的压头尺寸大、负荷高，这时所测定的硬度值与材料的致密度(孔隙率)大小有关，即材料的硬度随孔隙率的增大而减小. 因此，当 316L 不锈钢颗粒较细小、含量较少时，由于复合材料的致密性较高，所以试样硬度值较高. 此外，316L/Y—PSZ 复合材料硬度特性还受其每一组元的硬度性能的影响，且这种影响符合复合材料的加入法则. 因此，随着软质点 316L 颗粒含量的增多，复合材料的硬度值呈下降趋势.

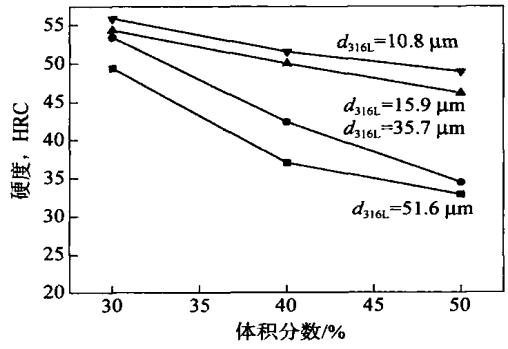

图 10　复合材料 HRC 硬度随 316L 不锈钢体积分数及尺寸的变化

Fig. 10　Relationships of the HRC value of the composite with the volume fraction and particle size of 316L

2.4　圆柱形试样硬度的径向分布规律

以采用平均粒径 51.6 μm 的 316L 不锈钢制备的复合材料为例，测量试样径向等距点的 HRC 硬度，考察硬度与 r/R（r 为各点到圆心距离，R 为试样半径)之间的关系，如图 11 所示. 由于试样靠近边缘处刚性区不够大，不满足 HRC 测试条件，故未进行测试. 图中的曲线是三次多项式函数拟合曲

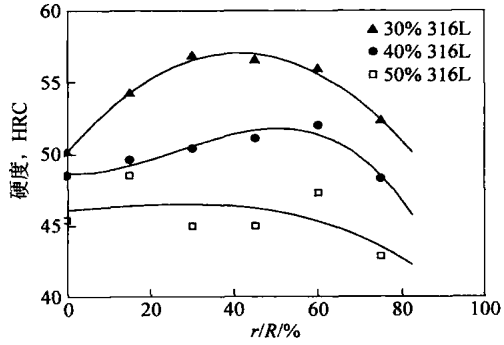

图 11　不同 316L 体积分数时复合材料 HRC 与相对位置 r/R 的关系(316L 平均粒径 51.2 μm)

Fig. 11　Relationships between the HRC value of the composite with different volume fractions of 316L and the relative place (r/R) (d_{316L}=51.6 μm)

线. 由图可见，复合材料中心的 HRC 硬度较低，在距离中心一定位置处达到最大值，然后在靠近试样边缘的地方硬度值有所下降. 三种 316L 含量复合

材料的变化曲线有所不同,随着 316L 体积分数的增大,HRC 硬度值的变化渐趋平缓.

在第二相 316L 颗粒尺寸相等的情况下,复合材料烧结体各点的 HRC 硬度受到两个因素的综合影响:承载区内基体的致密度和第二相的含量. 在 316L 含量较少的情况下,基体的致密度是影响试样的 HRC 硬度的主要因素,因此 316L 体积分数 30% 时的曲线在一定程度上反映出试样径向上致密度的分布规律. 随着 316L 含量的增多,316L 颗粒的含量对硬度的影响增大,HRC 的变化受基体致密度和软质点 316L 含量的共同影响,316L 含量越多,其对硬度的影响越大,基体致密度的影响越不明显,故 HRC 在径向上变化不大,变化趋势平缓.

3 结论

(1) 随着 316L 含量的增多,材料的密度增高,相对密度和线收缩率逐渐降低;在 316L 含量一定的情况下,随着 316L 颗粒尺寸的增大,材料的密度略有降低,相对密度和线收缩率逐渐减小. 在本文研究条件下,复合材料的相对密度值在 92.5%～95.5%之间.

(2) 随着 316L 不锈钢颗粒含量的增加,试样的硬度值下降. 316L 含量一定时,316L 不锈钢颗粒越细小,复合材料的 HRC 硬度值越高.

(3) 复合材料中心的 HRC 硬度较低,在距离中心一定位置处达到最大值,然后在靠近试样边缘的地方硬度值有所下降. 随着 316L 含量的增大,HRC 硬度值在径向上的变化趋势渐趋平缓.

参 考 文 献

[1] 张静,潘复生,陈万志. 铁基复合材料的现状与发展. **材料导报**,1995,1:71

[2] 吴人洁. 金属基复合材料的现状与展望. **金属学报**,1997,33(1):64

[3] Pagounis E, Talvitie M, Lindroos V K. Influence of the metal/ceramic interface on the microstructure and mechanical properties of HIPed iron-based composites. **Compos Sci Technol**, 1996, 56: 1329

[4] Gerald Parent J O, Jayashree L, Hani H. Fundamentals of dry powder blending for metal matrix composites. **Int J Powder Metall**, 1993, 29(4): 353

[5] Atik M, Mesaddeq S H, Aegerter M A. Mechanical properties of zirconia-coated 316L austenitic stainless steel. **J Mater Sci Lett**, 1996, 15: 1868

[6] 周玉. 陶瓷材料学. 哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社,1996

[7] Zhang W Q, Xie J X, Yang Z G, et al. Microstructure and properties of composite of stainless steel and partially stabilized zirconia. **Trans Nonferrous Met Soc China**, 2003, 13(1): 140

[8] 郭英奎,李东波,周玉,等. $ZrO_2(2Y)$/316L 不锈钢复合材料的微观组织. **中国有色金属学报**,2003,13(4):963

[9] 郭英奎,赵晓华,周玉,等. $ZrO_2(2Y)$/316L 不锈钢复合材料的 SEM 分析. **哈尔滨理工大学学报**,2002,7(1):50

[10] 谢建新,张文泉,刘雪峰,等. 一种耐磨耐蚀材料及其制备方法:中国,200510086398.6. 2005-09-12

[11] Zhang W Q, Xie J X, Wang C Z. Properties of 316L/PSZ composites fabricated by means of extrusion forming and gas-pressure sintering. **Mater Sci Eng**, 2004, 382: 387

[12] 李云凯,王勇. 粉末冶金法制备 PSZ/Mo 复合材料的研究. **材料科学与工程**,2002,20(3):399

[13] 宋桂明,王玉金,周玉. ZrC 颗粒含量对钨基复合材料力学性能的影响. **有色金属**,2001,53(1):47

Fabrication and properties of 316L stainless steel/Y-PSZ composites

XIE Jianxin[1)], *GUO Zhenwen*[1)], *ZHANG Wenquan*[2)], *LIU Xuefeng*[1)]

1) Materials Science and Engineering School, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

2) Materials Science and Engineering College, Beijing University of Technology, Beijing 100022, China

ABSTRACT A kind of composite material of 316L stainless steel and Y_2O_3 partly stabilized zirconia (Y-PSZ) was prepared by powder metallurgic process. The effects of the content and size of 316L grains on the microstructure, relative density and hardness of the composite were investigated. The results showed that the relative density, shrinkage ratio and HRC value of the sintered samples decreased with the increase of 316L content. When the content of 316L kept constant, the relative density, shrinkage ratio and HRC value of the sintered samples decreased with the increase of 316L particle size. The relative density value was in the range from 92.5% to 95.5% in the present research conditions.

KEY WORDS 316L/Y-PSZ composites; powder metallurgy; microstructure; sintering character