

氧化物/不锈钢梯度复合材料的制备及其性能

贺 涔^{1,2}, 江 勇^{1,2,3}, 罗思杰^{1,2}

(1. 中南大学深圳研究院, 广东 深圳 518057)

(2. 中南大学, 湖南 长沙 410083)

(3. 教育部有色金属材料重点实验室, 湖南 长沙 410083)

摘 要: 采用粉末层叠和整体热压烧结的方法, 制备了 $Y_2Ti_2O_7/316L$ 不锈钢功能梯度复合材料。经金相显微镜、X 射线衍射仪和电子探针分析确定, 该材料在金属和氧化物界面处实现了成分和微观组织的梯度过渡。对具有不同梯度含量的复合材料的力学性能测试表明, 界面处的力学性能存在相应的梯度变化, 即随各层金属相含量的逐渐增加, 过渡区材料的致密度、抗弯强度不断提升, 而硬度则不断下降。

关键词: 功能梯度材料; $Y_2Ti_2O_7$; 不锈钢; 金属陶瓷

中图分类号: TB333

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)10-3155-06

在很多重要的实际工程应用中, 长时间高温下工作的金属部件需要有效的绝热保护。以低散热内燃机技术为例, 对发动机燃烧室和排气道等热端部件进行特殊绝热处理, 可以减少发动机工作循环的热损失, 从而可以进一步提高燃烧室的工作温度和发动机效率。一般的技术解决方案是, 选择一种热导率低、耐高温的陶瓷材料, 通过等离子喷涂、气相沉积等技术在金属部件表面直接制备一层陶瓷层, 从而为金属部件提供较好的绝热保护。然而, 陶瓷与金属之间的晶格匹配往往差异较大, 直接制备获得的涂层界面结合强度不高。同时, 两者的热膨胀系数相差也较大, 在服役过程中经历不断的高温-冷却的热冷循环, 涂层界面处会形成较大热应力, 促使涂层开裂甚至剥落, 严重影响金属部件的可靠性和服役寿命。针对这一问题, 设计并制备一种成分和功能呈梯度变化的金属陶瓷材料, 考察其作为复合材料或梯度涂层材料应用的技术可行性, 是本研究的主要内容。这种梯度金属陶瓷复合材料, 由金属和陶瓷两种成分相组成, 其中陶瓷相可以实现良好的热障功能, 金属相主要起粘接陶瓷的作用, 确保材料具有一定的力学韧性。自基底的金属单相至最外侧的陶瓷单相之间, 梯度材料在成分和性能上连续变化, 可以大大缓和服役过程中温差变化所引起的热应力。

$Y_2Ti_2O_7$ 是一种焦绿石结构 ($A_2B_2O_7$) 的复杂氧化物陶瓷^[1], 其高温化学稳定性非常高^[2,3]。 $Y_2Ti_2O_7$ 同时

具备较低热导率 ($2.25\sim 2.6\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)^[4]、较高硬度 (12.1 GPa)^[5]、较低红外发射率^[6]、以及与铁基体相近的弹性模量^[7]等物理特性, 近年来在核反应堆体用氧化物弥散强化钢中获得了成功应用^[8-10]。与其他氧化物陶瓷类似, $Y_2Ti_2O_7$ 的热膨胀系数较低 (8.36×10^{-6})^[11], 与钢铁基金属热膨胀系数 ($16\sim 19.6\times 10^{-6}$)^[12-14] 相差较大, 因此, 设计制备一种梯度结构的钢铁基金属陶瓷材料或者涂层, 逐步缓解服役工况中积累的层间界面热应力, 具有重要的实际意义。目前制备梯度材料的方法有粉末冶金法, 薄片叠层法, 激光熔覆法, 和化学气相沉积法等^[15]。其中粉末冶金法易于实现不同成分组元间的任意组合和充分混合, 特别适合制备有成分梯度的复合材料样品, 方便考察材料组分设计的合理性^[16]。本实验采用粉末铺叠法和热压烧结工艺, 制备 $Y_2Ti_2O_7/316L$ 不锈钢梯度复合材料, 并对其微观组织和力学性能进行初步表征和评估。

1 实 验

1.1 实验原料

实验采用的 316L 不锈钢粉由成都华寅粉体科技有限公司生产, 粉末形貌为规则球形, 平均粒径为 $16.5\ \mu\text{m}$, 化学成分如表 1 所示。采用 Y_2O_3 和 TiO_2 粉末为原料制备 $Y_2Ti_2O_7$ 。其中 TiO_2 粉末由汕头市西陇化工厂生产, 纯度为 AR, 粉末形貌为近似球形, 平均粒径为 $1\ \mu\text{m}$ 。 Y_2O_3 粉末由赣州万臻矿产有限公司生

收稿日期: 2017-10-18

基金项目: 深圳市科技计划项目 (JCYJ20140509142357196); 国家自然科学基金面上项目 (51471189)

作者简介: 贺 涔, 男, 1990 年生, 硕士生, 中南大学材料科学与工程学院, 湖南 长沙 410083, 电话: 0731-88836320, E-mail: yjiang@csu.edu.cn

表 1 316L 不锈钢粉末的化学成分

Table 1 Chemical composition of 316L stainless steel powders ($\omega/\%$)

Cr	Ni	Mo	Mn	P	S	Si	C	Fe
16.8	10.6	2.57	1.36	0.022	0.0084	0.62	0.032	Bal.

产, 纯度 99.99%, 粉末形貌为不规则多边形, 平均粒径为 2~5 μm 。

1.2 梯度复合材料制备

梯度复合材料中的陶瓷相 $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 粉末采用 TiO_2 和 Y_2O_3 的固相反应合成制备。将 TiO_2 粉末和 Y_2O_3 粉末按反应比例混合, 经机械球磨 10 h 后在 1200 $^\circ\text{C}$ 下充分反应烧结, 再经球磨分散获得合适粒径的 $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 粉末。粉末层叠设计成 6 个成分层, 分别对应于 $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 粉末含量为 100%、80%、60%、40%、20%和 0% (体积分数, 下同)。将 $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 粉末和 316L 不锈钢粉末按以上不同体积比分别配置, 经球磨 8 h 达到混合均匀, 逐层铺叠在石墨模具内。在真空炉内进行整体热压烧结, 烧结温度为 1200 $^\circ\text{C}$, 压强为 30 MPa, 保温 2 h 后随炉冷却。同时, 采用同样工艺条件制备了 6 个对应成分的单层试样, 以便对各梯度层开展物相、致密度和力学性能等测定分析。

1.3 显微组织与力学性能表征

采用阿基米德排水法测试了各梯度层试样的密度。采用激光衍射粒度分析仪 (Malvern Instruments, Master-sizer Microplus) 分析了 $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 粉末和 316L 不锈钢粉末的粒度。采用 X 射线衍射仪对各梯度层试样进行物相分析。采用金相显微镜和 JEOL JXA-8800R 电子探针显微分析仪 (EPMA) 对梯度材料的截面进行微观组织和元素分析。采用 HVS-1000 维氏显微硬度计对梯度材料的硬度进行表征。采用美国 Instron3369 材料力学试验机和三点弯曲法测定各梯度层试样的抗弯强度, 抗弯样尺寸为 4 mm \times 5 mm \times 20 mm, 测试跨距为 14.5 mm。

2 结果与讨论

2.1 $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 粉末的物相及形貌

图 1 为经 $2\text{TiO}_2+\text{Y}_2\text{O}_3\rightarrow\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 固相反应烧结制备的 $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 粉末的 XRD 图谱。对照标准 PDF 卡可以看到, 全部峰形对应于 $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 的特征峰, 没有过剩反应相 (TiO_2 和 Y_2O_3) 或其他杂相的衍射峰存在, 说明固相反应进行完全, 获得的陶瓷相 $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 粉末较为纯净。图 2a 为 $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 与 316L 不锈钢粉末的粒径分布。其中 $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 粉末以 0.4 μm 左右的超细颗粒为主, 并混杂了部分 1~15 μm 的较大颗粒。而 316L 不锈钢粉末平均粒径为 16.5 μm 。图 2b 为扫描电镜下

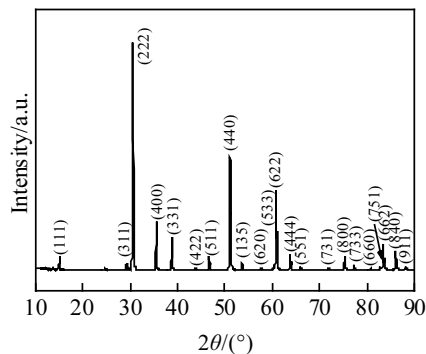


图 1 $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 粉末的 XRD 图谱
Fig.1 XRD pattern of $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ powders

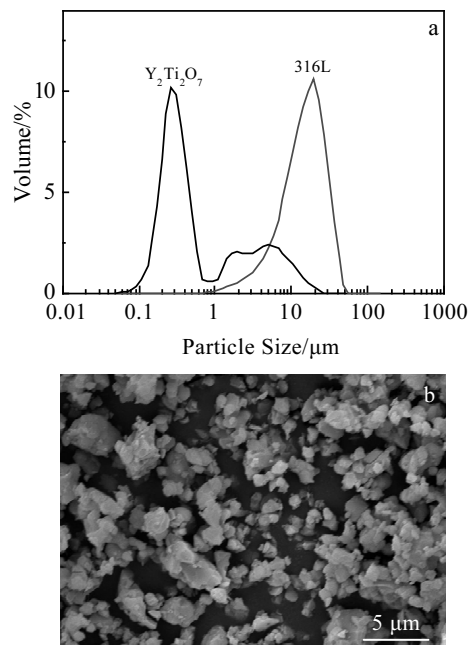


图 2 $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 与 316L 不锈钢粉末的粒径分布和 $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 粉末的显微形貌

Fig.2 Particle size distribution of $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ and 316L stainless steel powders (a) and morphology of $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ powders (b)

观察到的 $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 粉体显微形貌, 颗粒明显呈不规则多边形。

2.2 梯度复合材料的物相及成分

将 $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 和 316L 不锈钢粉末按成分设计比例混合, 依次层叠铺粉, 经一次性整体热压和烧结后获得 $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7/316\text{L}$ 不锈钢梯度材料。图 3 为梯度材料横截面的微观结构观察。显然, 过渡区中组成相的成分比例变化平缓, 不存在明显成分突变的分层界面, 说明粉末冶金层叠法可以获得典型的梯度过渡的微观结构

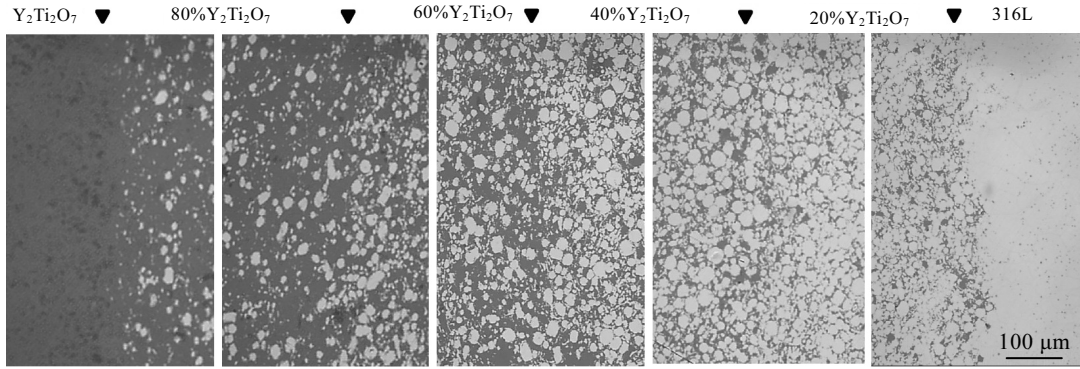


图 3 Y₂Ti₂O₇/316L 不锈钢梯度复合材料横截面的微观组织

Fig.3 Cross-section microstructures of Y₂Ti₂O₇/316L stainless steel graded composites

特征^[17-19]。图中衬度较亮的相为 316L 不锈钢，较暗的相为 Y₂Ti₂O₇。从左至右，复合材料微观结构实现了从陶瓷单相 (Y₂Ti₂O₇) 到金属陶瓷 (316L 不锈钢+Y₂Ti₂O₇) 过渡区，再到金属相 (316L 不锈钢) 的逐渐过渡。在过渡区中，不锈钢相含量低于 40%时，可视为富陶瓷相区，不锈钢相作为第二相较均匀地分布在连续的陶瓷基体里。当不锈钢相含量超过 60%时，转入富金属相区，金属相逐渐形成连续互通的网络基体，而 Y₂Ti₂O₇ 相逐渐变成孤立的第二相。从图 3 中还可以看出，单相 Y₂Ti₂O₇ 层中存在较多的孔洞，孔洞数量随着金属钢相含量的增多明显减少，相应各层的致密度也会增加。

梯度复合材料中代表性元素的 EPMA 线扫描分析结果如图 4 所示。可见，梯度材料中 Fe 和 Y 元素沿截面厚度呈逐渐增加或减少的梯度分布，峰形在强度上完全互补。其中，最外层的绝热陶瓷单相层厚度约为 300 μm，中间的两相过渡区厚度则为 6000 μm 左右。

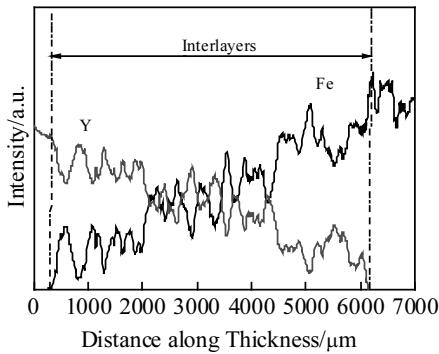


图 4 Y₂Ti₂O₇/316L 不锈钢梯度复合材料截面的元素分布

Fig.4 Elemental distribution in the cross-section of Y₂Ti₂O₇/316L stainless steel graded composites

相对较厚的两相过渡区设计，有利于层间热应力的逐步缓解^[20]。

图 5 所示为梯度复合材料各层的 X 射线衍射图谱。可以看到，陶瓷单相层的 X 射线衍射图谱的所有特征峰与 Y₂Ti₂O₇ 的标准 PDF 卡片 (No.42-0413) 相符合，无杂质峰。过渡区中各层的 X 射线衍射图谱内只存在 Y₂Ti₂O₇ 和 316L 不锈钢的特征峰，这表明 316L 不锈钢和 Y₂Ti₂O₇ 化学性质稳定，在热压烧结过程中没有发生相互反应。各过渡层随 316L 不锈钢含量的逐渐增加，对应的 316L 不锈钢特征衍射峰强度逐渐增强，而 Y₂Ti₂O₇ 的衍射峰强度逐渐减弱，这与图 3 和 4 所观察到的相成分变化趋势一致。

2.3 梯度复合材料的致密度及力学性能

图 6 为实测的 Y₂Ti₂O₇/316L 不锈钢梯度复合材料的致密度随成分的变化关系。可以看出，梯度层中材料的致密度在 85%~99%之间逐渐变化。其中，单相 Y₂Ti₂O₇ 陶瓷层的致密度最低，仅为 85%，梯度材料中

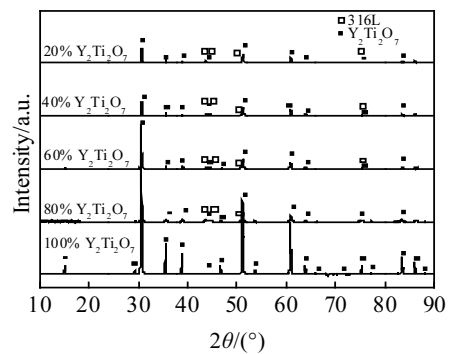


图 5 梯度复合材料各层的 XRD 图谱

Fig.5 XRD patterns of Y₂Ti₂O₇/316L stainless steel graded composite

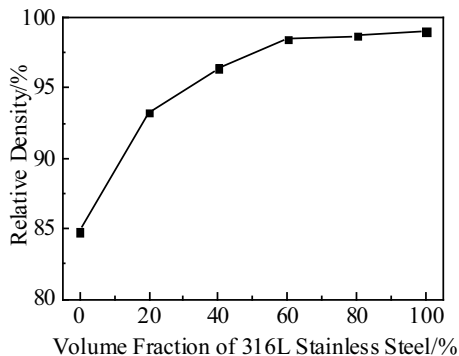


图 6 梯度复合材料致密度随金属相含量的变化关系

Fig.6 Relative density varying with composition in $Y_2Ti_2O_7/316L$ stainless steel graded composites

陶瓷单相层致密度低于 90%的情况在一些文献中也有报道^[21,22]。陶瓷层致密度偏低, 主要原因是陶瓷相熔点远高于金属相, 为了确保金属相在整体热压烧结过程中不发生熔化而不得不选择了较低的烧结温度。陶瓷层的致密度偏低, 会造成其力学性能的下降, 但陶瓷层中存在一定数量的孔隙, 也有利于缓解残余应力和降低热导率^[23]。同样制备条件下, 过渡区中材料致密度随金属相含量的提高而提高, 其中 100%的 316L 不锈钢层致密度达到了 99%, 说明金属相在热压烧结后能够达到几乎完全致密。同样的致密度变化规律, 在热压烧结制备 HA/316L 不锈钢复合材料中也有报道^[24]。作者也注意到, 当在 $Y_2Ti_2O_7$ 陶瓷基体中仅加入 20%的 316L 不锈钢时, 材料致密度能够从 85%迅速提升到 93.3%。显然, 316L 不锈钢与 $Y_2Ti_2O_7$ 的界面润湿性较好, 在烧结过程中金属相在 $Y_2Ti_2O_7$ 陶瓷颗粒间中扩散较快, 能够起到粘结相的作用, 从而有利于提高金属陶瓷复合材料的致密度^[25]。

图 7 为实测的 $Y_2Ti_2O_7/316L$ 不锈钢梯度复合材料的硬度和孔隙率随成分的变化关系。孔隙率是指实际致密度与理论密度 (100%) 之间的差值, 它和材料本征性质共同影响着复合材料的宏观硬度^[25]。本研究制备的单相 $Y_2Ti_2O_7$ 陶瓷层孔隙率较高 (~15%), 相应的维氏硬度值 (3.40 GPa) 远远小于文献报道的 $Y_2Ti_2O_7$ 致密体值 (12.1 GPa^[5]), 下降了 72%。同时注意到, 文献中报道的 Ni-TZP 体系^[22]的单相 TZP 陶瓷层孔隙率同样较高 (~12%), 但其硬度值相比致密体相^[18]仅下降了 33%, 可见 $Y_2Ti_2O_7$ 陶瓷相的宏观硬度值对孔隙率更为敏感。与之相比, 含 20%较软金属相 (不锈钢) 的梯度层, 孔隙率迅速下降到了 6.7%, 但维氏硬度取得最大值 (5.20 GPa), 可见复合材料的宏观硬度

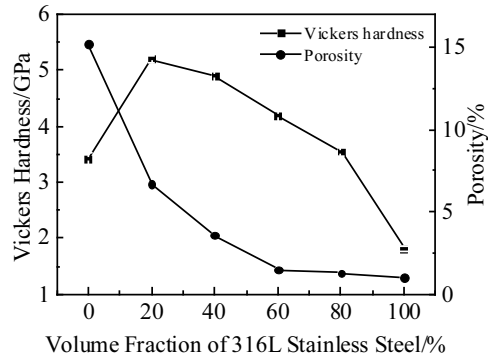


图 7 梯度复合材料维氏硬度及孔隙率随金属相含量的变化关系

Fig.7 Vickers hardness and porosity varying with composition in $Y_2Ti_2O_7/316L$ stainless steel composites

同样受孔隙率的影响较大。随着 316L 不锈钢含量继续增加, 孔隙率进一步降低, 维氏硬度也随之不断下降。显然由于孔隙率的降低, 复合材料不断接近完全致密, 宏观硬度与较软金属相 (不锈钢) 的体积分数表现出持续的负相关性。在 100%不锈钢层中维氏硬度降至最低, 为 1.81 GPa。

图 8 是实测的 $Y_2Ti_2O_7-316L$ 不锈钢梯度复合材料的抗弯强度随成分的变化关系。可以看到, 梯度复合材料中各层抗弯强度随着金属相 (316L 不锈钢) 的体积分数增加而单调提高, 变化趋势与 HA/316L 不锈钢体系^[26]相同。其中 $Y_2Ti_2O_7$ 陶瓷层表现出最低的抗弯强度, 仅为 155.7 MPa, 低于文献中报道的 206 MPa^[5], 显然受到了较低致密度 (85%) 的影响。金属相的抗弯强度明显比陶瓷相高, 比如接近完全致密的 316L 不锈钢层, 其抗弯强度高达 1142 MPa, 与文献中报道

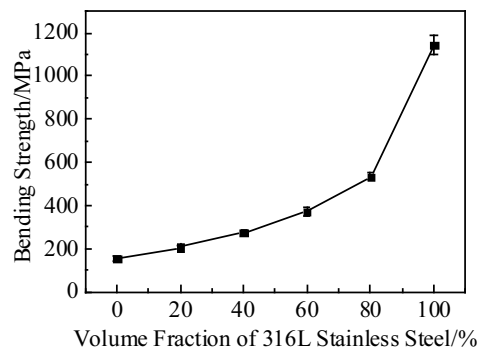


图 8 梯度复合材料抗弯强度随金属相含量的变化关系

Fig.8 Bending strength varying with composition in $Y_2Ti_2O_7/316L$ stainless steel composites

的值相近^[24,26]。过渡区中,当金属相含量为 20%和 40% 时,复合材料以陶瓷为基体,其抗弯强度从 205.3 MPa 提升到 274.1 MPa,这是致密度提升和金属相含量增多共同作用的结果。相对于金属中晶界的结合强度,陶瓷/金属界面的结合强度仍然较弱。当金属相含量为 60%和 80%时,复合材料以金属为基体,其抗弯强度随金属相含量的增加进一步提升,从 360.7 MPa 迅速增加到 514.6 MPa,说明陶瓷颗粒的减少会导致结合强度较弱的界面的面积减少,从而提高抗弯强度^[27]。相反地,当不锈钢基体中添加 20%的陶瓷相时,抗弯强度从 1142 MPa 急剧下降到 514.6 MPa,说明金属基体的连续性一旦被分散的陶瓷相割裂,会严重降低复合材料的抗弯强度。

3 结 论

1) 采用粉末层叠和一次性整体热压烧结方法,可以制备一种 $Y_2Ti_2O_7/316L$ 不锈钢梯度复合材料,从金属到陶瓷的过渡区内不存在突变的宏观界面,实现了相成分和微观结构的梯度过渡。

2) $Y_2Ti_2O_7$ 单相陶瓷层的热压烧结致密度最低,只有 85%,硬度只有 3.40 GPa。添加 20%的 316L 不锈钢后,复合材料致密度提高到 93.3%,硬度提高到 5.20 GPa。随着金属相含量进一步增加,复合材料致密度逐渐提升到几乎完全致密,但硬度逐渐降低。同时,复合材料抗弯强度逐渐上升,主要原因是致密度提升和金属相含量增多的共同作用。

参考文献 References

- [1] Zhang Huiling(张慧玲), Fan Qunbo(范群波), Wang Fuchi(王富耻) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2007, 36(S2): 556
- [2] Nguyen S T, Nakayama T, Suematsu H et al. *Journal of the European Ceramic Society*[J], 2015, 35(9): 2651
- [3] Pavitra E, Raju G, Yu J S. *Physica Status Solidi (RRL)-Rapid Research Letters*[J], 2013, 7(3): 224
- [4] Nguyen S T, Nakayama T, Suematsu H et al. *Ceramics International*[J], 2016, 42(9): 11 314
- [5] He L F, Shirahata J, Nakayama T et al. *Scripta Materialia*[J], 2011, 64(6): 548
- [6] Wäsche R, Steinborn G. *Wear*[J], 2014, 315(1): 11
- [7] Jiang Y, Smith J R, Odette G R. *Acta Materialia*[J], 2010, 58(5): 1536
- [8] Odette G R, Alinger M J, Wirth B D. *Annu Rev Mater Res*[J], 2008, 38: 471
- [9] Yang L, Jiang Y, Wu Y et al. *Acta Materialia*[J], 2016, 103: 474
- [10] Lu Chenyang(卢晨阳), Lv Zheng(吕 铮), Yu Liang(余 亮) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2016, 45(2): 454
- [11] Gill J K, Pandey O P, Singh K. *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2011, 36(22): 14 943
- [12] Vaidya R U, Rangaswamy P, Bourke M A M et al. *Acta Materialia*[J], 1998, 46(6): 2047
- [13] Mishina H, Inumaru Y, Kaitoku K. *Materials Science and Engineering A*[J], 2008, 475(1): 141
- [14] Zou Jianpeng(邹俭鹏). *Dissertation for Doctorate*(博士论文)[D]. Changsha: Central South University, 2005
- [15] Sun L, Sneller A, Kwon P. *Materials Science and Engineering A*[J], 2008, 488(1): 31
- [16] Kieback B, Neubrand A, Riedel H. *Materials Science and Engineering A*[J], 2003, 362: 81
- [17] Jin X, Wu L, Sun Y et al. *Materials Science and Engineering A*[J], 2009, 509(1): 63
- [18] Zhu J, Lai Z, Yin Z et al. *Materials Chemistry and Physics*[J], 2001, 68(1): 130
- [19] Zhu J C, Yin Z D, Lai Z H. *Journal of Materials Science*[J], 1996, 31(21): 5829
- [20] Li J Q, Zeng X R, Tang J N et al. *Journal of the European Ceramic Society*[J], 2003, 23(11): 1847
- [21] He Z, Ma J, Tan G E B. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2009, 486(1): 815
- [22] Jung Y G, Choi S C, Oh C S et al. *Journal of Materials Science*[J], 1997, 32(14): 3841
- [23] Watanabe R, Kawasaki A. *Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy*[J], 1992, 39(4): 279
- [24] Wan Qian(万 千), Ruan Jianming(阮建明), Zou Jianpeng(邹俭鹏) et al. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2005, 15(12): 1888
- [25] Jung Y G, Choi S C. *J Kor Ceram Soc*[J], 1994, 31: 321
- [26] Xu Jinfu(徐金富), Zhang Xuebin(张学彬), Fei Youjing(费有静) et al. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2007, 17(6): 934
- [27] Jin X, Wu L, Sun Y et al. *Materials Science and Engineering A*[J], 2009, 509(1): 63

Fabrication and Properties of Oxide/Stainless Steel Functionally Graded Composites

He Cen^{1,2}, Jiang Yong^{1,2,3}, Luo Sijie^{1,2}

(1. Shenzhen Research Institute of Central South University, Shenzhen 518057, China)

(2. Central South University, Changsha 410083, China)

(3. Key Laboratory of Nonferrous Metal Materials, Ministry of Education, Changsha 410083, China)

Abstract: $Y_2Ti_2O_7/316L$ stainless steel functionally graded composites were fabricated through powder lamination and hot-press sintering process. The microstructure and mechanical properties were investigated. The observations of optical microscopy, X-ray diffractometry, and electron probe microanalysis all confirm the formation of compositional and microstructural gradients in the transition region between the metal and oxide halves. Some mechanical properties of the graded composite were also preliminarily evaluated by the corresponding mechanical testing of homogeneous composite samples with different volume fractions of $Y_2Ti_2O_7$. The results suggest that mechanical properties vary in the same gradient of composition and microstructure, that is, the relative density and bending strength increase gradually, while the Vickers hardness decreases gradually with the increase of the metal content in the transition region.

Key words: functionally graded materials; $Y_2Ti_2O_7$; stainless steel; cermet

Corresponding author: Jiang Yong, Ph. D., Professor, School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, P. R. China, Tel: 0086-731-88836320, E-mail: yjiang@csu.edu.cn