



W-ZrB₂合金的烧结行为

毛碧波, 成会朝, 范景莲, 田家敏

(中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083)

摘要: 采用粉末冶金方法在无压氢气气氛下烧结制备 W-ZrB₂ 合金, 对其烧结致密化行为、显微组织及 ZrB₂ 的物相变化进行研究。结果表明: W-ZrB₂ 合金具有较高的烧结活性, 在 1680 °C 烧结后相对密度达到 97.5%; 添加的 ZrB₂ 粒子在烧结过程中容易吸附氧形成含 Zr、B、O 等元素的复合物粒子, 主要以球状二次相粒子形式分布于烧结合金的晶内和晶界处, 有效的抑制烧结过程中晶粒的长大, 合金烧结后晶粒尺寸仅为 10 μm 左右。

关键词: W-ZrB₂ 合金; 烧结行为; 显微组织; 物相变化

中图分类号: TG146.4

文献标志码: A

Sintering behavior of W-ZrB₂ alloy

MAO Bi-bo, CHENG Hui-chao, FAN Jing-lian, TIAN Jia-min

(State Key Laboratory of Power Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: W-ZrB₂ alloy was fabricated by powder metallurgy method with pressure-less sintering under hydrogen atmosphere, the sintering densification behavior, microstructure and phase transition of ZrB₂ were studied. The results show that the W-ZrB₂ alloy has high sintering activity, and the relative density of W-ZrB₂ alloy reaches to 97.5% after being sintered at 1680 °C. The additions of ZrB₂ particles are easy to be oxidized to form complex particles which contain elements, such as, Zr, B, O, during sintering. These particles disperse uniformly on the transgranular and grain boundaries of the sintered alloy in the form of spherical second phase which can inhibit the grain growth effectively, and the average grain size of W-ZrB₂ alloy is only 10 μm.

Key words: W-ZrB₂ alloy; sintering behavior; microstructure; phase transition

W 具有高熔点(3410 °C)、高弹性模量、优良的室温和高温强度、良好的抗热震性和耐烧蚀性等优点, 是航空航天、核工业、军事工业等领域应用的重要材料, 特别是作为高温结构材料应用而引起了人们的广泛关注^[1]。但是由于纯 W 再结晶温度低、塑脆转变温度高(200~400 °C), 强度随着温度的升高而急剧降低, 严重制约了它在高温工作领域的应用^[2]。为了提高 W 的强度, 一般在 W 中加入 Re 进行固溶强化^[3]和加入第二相颗粒(TiC^[4]、ZrC^[5]、HfC^[2]、Y₂O₃^[6]等)进行强化, 并已取得了显著地效果。添加 Re 不仅能改善 W 的塑性, 还能提高 W 的强度, 但 Re 非常昂贵, 少量

添加就使成本急剧提高。而第二相颗粒强化 W 合金相对简单经济, 且这些颗粒能有效地细化晶粒、钉扎位错, 从而提高 W 合金的室温和高温强度, 因此受到了越来越多的关注。例如, 谭军等^[7]和丁孝禹等^[8]分别用机械合金化法和湿化学法制备了 W-TiC 复合粉体, 然后用放电等离子烧结法制备出晶粒尺寸小于 1 μm 的超细晶 W-TiC 复合材料; 张顺等^[9-10]用无压烧结法制备了 W-TiC 合金, 发现其具有较高的烧结活性和力学性能; ZHANG 等^[11-12]在真空热压条件下制备了高 ZrC 体积含量的 W-ZrC 合金, 发现 ZrC 的添加显著提高了 W 合金的室温和高温力学性能。过渡族金属硼化物

(ZrB₂、HfB₂等)也具有十分优异的性能,例如 ZrB₂ 不仅具有高熔点(3040 ℃)、高热导率(57.9 W·m⁻¹·K⁻¹)、低的热膨胀系数(5.9×10⁻⁶ ℃⁻¹)以及优良的抗热震性,并且在高温下表现出较好的抗氧化性和较高的强度,使其有望成为弥散强化 W 的理想材料^[13-15]。但是到目前为止,国内外关于硼化物增强 W 合金的研究报道却很少,并且由于 W 和二次相粒子都是难烧结致密的物质,所以研究人员现在大多采用 2000 ℃以上热压烧结法制取高致密度的弥散强化 W 合金材料,这大大限制了产品的尺寸与形状,且增加了实验的成本。本文作者采用粉末冶金方法在常压氢气气氛中烧结制备 W-ZrB₂ 合金,并对其烧结行为和显微组织等进行了初步的探索和研究。

1 实验

实验使用的 W 粉平均粒径为 2.8 μm、纯度为 99.97%, ZrB₂ 粉平均粒径为 2 μm、纯度为 99.9%, 按 W-4%ZrB₂(质量分数)的成分配比在行星球磨机上高能球磨 40 h, 球磨介质为酒精。混合粉末经干燥过筛后压制“工”字型拉伸试样, 压制压力为 350 MPa。然后将压坯试样在氢气中预烧, 预烧温度为 1000 ℃, 保温 2 h。最后将预烧坯试样在氢气中高温烧结, 烧结温度为 1680~1920 ℃, 保温 2 h。

采用阿基米德排水法测量材料的密度; 采用日本理学 D/max 2550 型 X 射线仪对球磨后合金粉末、预烧坯试样和抛光后去掉氧化皮的合金样品表面进行物相分析; 采用德国 Leica DM4500P 型金相显微镜和美国 FEI Quanta FEG250 型扫描电镜观察合金的显微组织, 并采用 EDS 能谱仪对试样进行选区和定点成分分析, 其中金相腐蚀剂为 $V(\text{HNO}_3):V(\text{HCl}):V(\text{HF})=1:2:2$ 的混合溶液。

2 结果与分析

2.1 W-ZrB₂ 合金的烧结致密化行为

图 1 所示为烧结温度对 W-ZrB₂ 合金相对密度的影响。随烧结温度的升高, W-ZrB₂ 合金的相对密度逐渐提高。W-ZrB₂ 合金经 1680 ℃烧结后, 相对密度达到 97.5%; 经 1800 和 1920 ℃烧结后, 相对密度分别为 98%和 98.6%, 较 1680 ℃烧结后的相对密度变化不大, 表明 W-ZrB₂ 合金的致密化过程在 1680 ℃时已经完成。据文献^[16]报道, 平均粒径为 3~4 μm 的纯钨粉

末在 2500 ℃烧结后相对密度才能达到 95%, 表明 W-ZrB₂ 合金具有较高的烧结活性。这主要是因为合金烧结过程中 W 与 ZrB₂ 之间存在相互扩散。一方面 Zr 能向钨基体中扩散, 加快晶界扩散速率, 降低烧结激活能, 有利于促进钨基体的烧结致密化。ELLIOTT^[17]研究发现, 在 1649 ℃时, Zr 在 W 中的固溶度为 1.5%(摩尔分数)^[17], 证明了 Zr 向钨基体中的扩散是存在的。另一方面, W 也能向 ZrB₂ 中发生扩散, 置换取代 Zr 原子, 形成(Zr,W)B₂ 化合物^[18-20]。由于 W 原子半径为 0.138 nm, 小于 Zr 的原子半径 0.157 nm, 这个置换过程会引起晶格畸变, 使晶体内的空位、位错增多, 降低烧结激活能, 从而促进 ZrB₂ 的烧结致密化^[21]。并且随着烧结温度的升高, W、Zr 原子的热激活能增大, 迁移扩散能力也会随之增强。元素的相互扩散能促进晶界的烧结, 提高晶界的结合强度, 有利于提高 W-ZrB₂ 合金的强度。此外, 高能球磨过程能使粉末颗粒强烈变形、断裂细化, 产生大量缺陷, 形成无数扩散/反应偶, 缩短元素扩散的距离, 显著降低元素的扩散激活能, 同样, 能促进合金的烧结致密化^[22]。

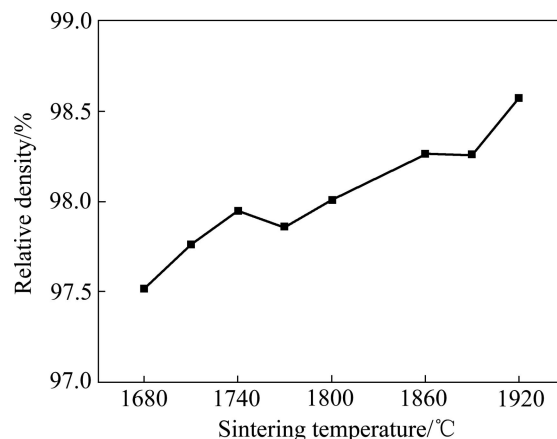


图1 烧结温度对 W-ZrB₂ 合金相对密度的影响

Fig. 1 Effect of sintering temperature on relative density of W-ZrB₂ alloy

图 2 所示为在不同烧结温度下得到的 W-ZrB₂ 合金抛光表面的显微组织。其中颜色较深的区域为 ZrB₂ 粒子, 颜色较浅的区域为钨基体。由图 2 可以发现, 部分 ZrB₂ 粒子在烧结过程中发生了团聚长大, 以无规则形状分布于钨基体中。如图 2(a)所示, W-ZrB₂ 合金经 1680 ℃烧结后, 由于烧结温度较低, ZrB₂ 界面结合强度不高使得部分 ZrB₂ 粒子经抛光后表面剥落而形成较大的凹坑(如白色箭头所示)。并且可以发现, 部分 ZrB₂ 粒子中还存在细小的微孔洞(如红框所示), 且随着烧结温度的升高, 这些微孔洞逐渐减少, 而钨

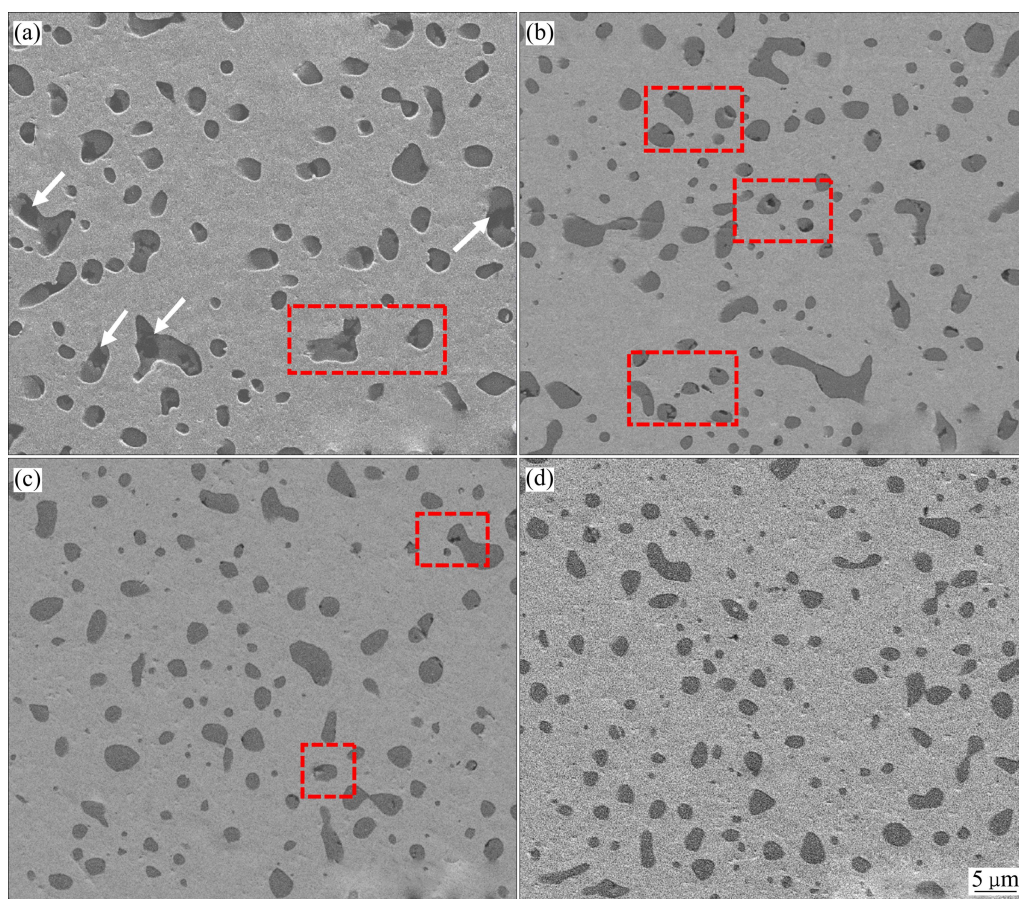


图 2 不同温度烧结后 W-ZrB₂ 合金抛光表面的显微组织

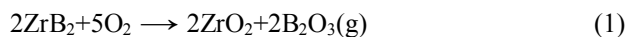
Fig. 2 Microstructures of polishing surface of W-ZrB₂ alloys sintered at different temperatures: (a) 1680 °C; (b) 1770 °C; (c) 1860 °C; (d) 1920 °C

基体则烧结较为致密, 不存在微孔洞。这主要是因为钨的烧结活性较 ZrB₂ 好, ZrB₂ 由于存在强 B—B 共价键且自扩散系数小, 即使在 2200 °C 以上高温, 通过无压烧结实现致密化也十分困难^[14, 23]。而随着烧结温度的升高, 元素迁移扩散的能力增强, 这有利于钨基体、ZrB₂ 粒子、W/ZrB₂ 界面的烧结致密化, 因此, 经 1920 °C 烧结后 W-ZrB₂ 合金的致密度较 1680 °C 烧结后 W-ZrB₂ 合金的致密度提高了 1%。

图 3 所示为在不同烧结温度下得到的 W-ZrB₂ 合金的金相照片。合金经不同温度烧结后, 晶粒尺寸变化不大, 晶粒没有随着烧结温度的升高而长大。据文献[9]报道, 纯钨粉末经 1950 °C 烧结 2 h 后, 其晶粒大小为 100 μm^[9], 与之相比, W-ZrB₂ 晶粒粒径为 10 μm 左右, 远远小于纯钨粒径, 表明 ZrB₂ 的添加有效地阻碍了烧结过程中钨晶界迁移, 抑制了晶粒的长大, 从而细化了晶粒, 这对提升 W-ZrB₂ 合金的力学性能是有益的。

图 4 所示为 W-ZrB₂ 合金的断口形貌, 其断裂模

式主要为沿晶脆性断裂, 晶粒呈“冰糖块状”形貌, 并伴有极少量穿晶断裂(如白框所示)。EDS 元素分析显示钨基体中存在 Zr 元素, 表明高温烧结过程中 Zr 向钨中发生了扩散。同时 ZrB₂ 粒子中存在 W、C、O 元素, 说明 W 也能向 ZrB₂ 中扩散, 且在烧结过程中部分 ZrB₂ 吸附氧发生反应如式(1)所示:



因此, 二次相粒子可能是由 W、Zr、B、O、C 等 5 种元素形成的复合粒子。

2.2 烧结过程中 ZrB₂ 的物相变化

图 5 所示为 W-ZrB₂ 球磨粉、预烧坯和最终烧结合金的 XRD 谱, 图 5 中最强的 3 个衍射峰为钨的三强峰。其中球磨后粉末的 XRD 谱显示, 粉末只有 W 和 ZrB₂ 两相组成, 球磨过程中没有形成新相。而在经 1000 °C 预烧后, W-ZrB₂ 预烧坯中检测到单斜晶系 ZrO₂ 相而没有检测到 ZrB₂ 相, 表明预烧坯表面不存在

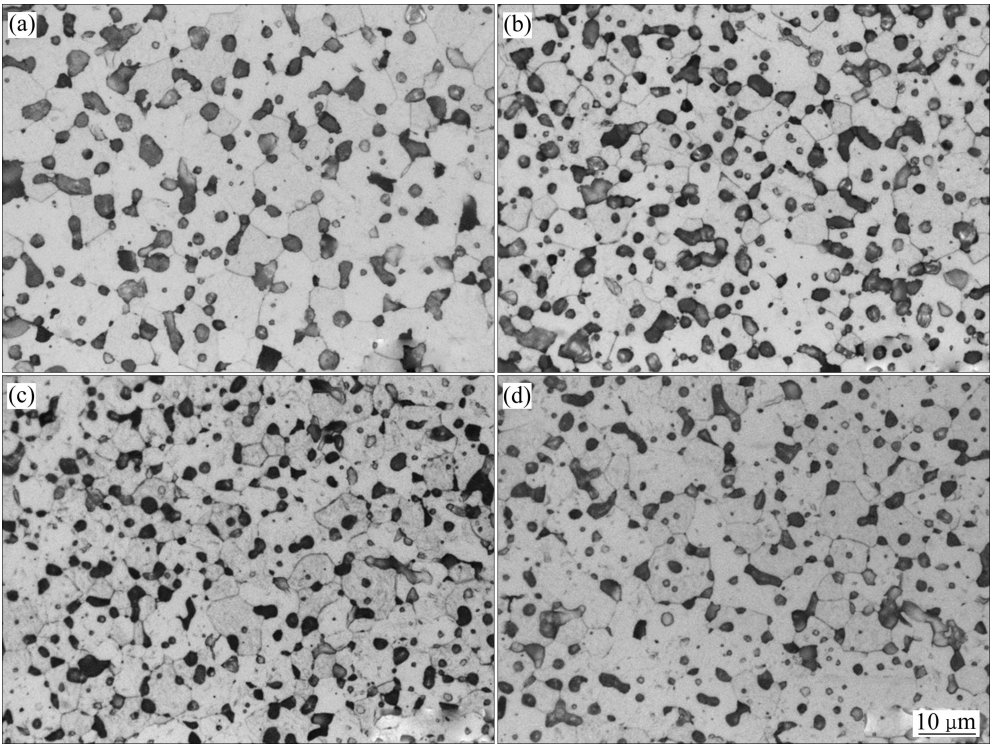


图 3 不同温度烧结后 W-ZrB₂ 合金金相组织

Fig. 3 Optical microstructures of W-ZrB₂ alloys sintered at different temperatures: (a) 1680 °C; (b) 1770 °C; (c) 1860 °C; (d) 1920 °C

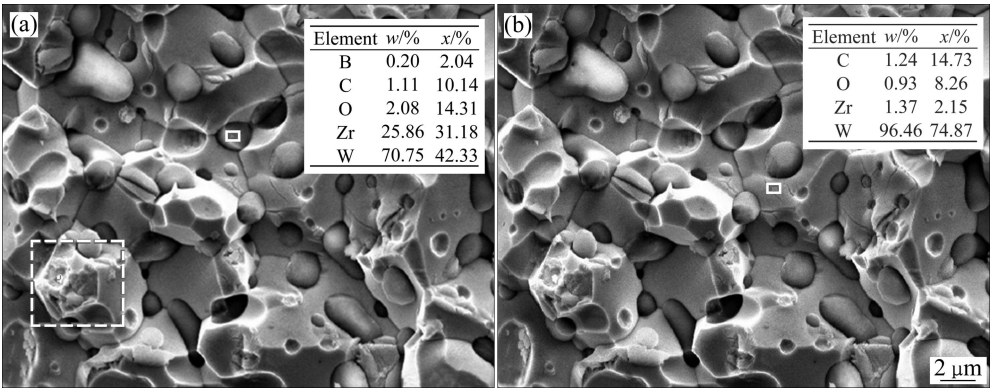
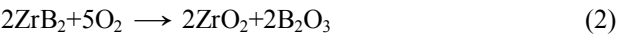


图 4 W-ZrB₂ 合金断口形貌的 SEM 像

Fig. 4 Fracture surface SEM images of W-ZrB₂ alloy: (a) Secondary phase particle; (b) Matrix phase

ZrB₂ 相或者 ZrB₂ 相较少, 而 ZrO₂ 相较多。据文献[19]报道, ZrB₂ 能与空气中的 O₂ 发生化学反应如式(2)所示:



由于预烧时 H₂ 存在露点, 故 ZrB₂ 可能与气氛中的水蒸气反应而被氧化, 并且此时温度小于 1170 °C, ZrO₂ 以单斜晶系结构(*m*-ZrO₂)稳定存在, 因此, 检测到了单斜晶系 ZrO₂ 相的衍射峰^[24-25]。经 1920 °C 烧结后, W-ZrB₂ 合金中也没有检测到 ZrB₂, 但是却检测到

了两种不同晶系的 ZrO₂ 相。衍射角 2θ 为 28.218° 时的 ($\bar{1}$ 11) 衍射峰与 *m*-ZrO₂ 相衍射峰型相同, 其物相为 *m*-ZrO₂; 而衍射角 2θ 为 30.270°、35.255°、50.377° 时, 晶面指数分别为 (011)、(110)、(112) 的 3 个衍射峰则是新生成的四方晶系结构 ZrO₂(*t*-ZrO₂) 相的衍射峰型^[25-27], 表明合金中同时存在 *t*-ZrO₂ 和 *m*-ZrO₂ 的。且由于 *t*-ZrO₂ 的衍射峰强度要高于 *m*-ZrO₂, 故合金中 *t*-ZrO₂ 的含量高于 *m*-ZrO₂ 的含量。这是因为 ZrO₂ 随着温度变化会发生可逆的晶型转变, 温度较低时, ZrO₂ 以单斜晶系结构稳定存在; 而在高温烧结时(1170~

2370 °C), ZrO_2 转变为亚稳的四方晶系结构; 当温度降低至室温后, 小部分 $t\text{-ZrO}_2$ 发生马氏体相变转变为 $m\text{-ZrO}_2$, 因为温度并不是控制 ZrO_2 相转变的唯一条件, 该过程还受到 ZrO_2 颗粒大小和应力状态的影响^[27]。弥散分布于 W 晶粒内的 ZrO_2 颗粒不仅粒径小 (小于某一临界粒径), 且受到基体的压应力, 故其四方晶系结构容易保存到室温。一部分聚集于晶界处稍大的 ZrO_2 颗粒由于和基体结合紧密, 受到基体的压应力较大, 也不容易发生相转变; 而另一部分聚集于晶界处异常长大的 ZrO_2 粒子不仅晶粒大, 而且与基体界面结合较弱, 容易随着温度的降低发生相转变。这种降温过程中的相转变会引起 9% 的体积膨胀^[28], 会使两相界面的结合强度降低, 从而导致材料的失效。而没有发生相转变的 $t\text{-ZrO}_2$ 在材料失效的过程中能起到相变增韧的作用, 对提升材料的强度十分有效。

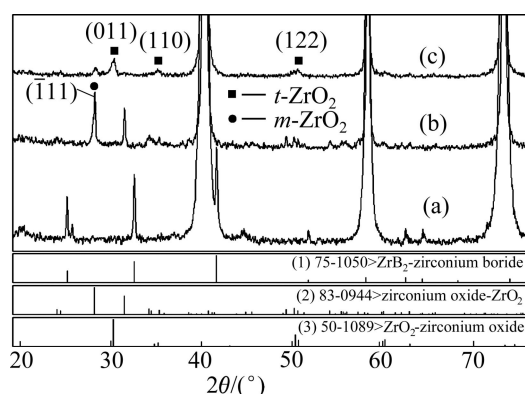


图 5 W-ZrB₂ 合金烧结前后的 XRD 谱

Fig. 5 XRD patterns of W-ZrB₂ alloys before and after sintering: (a) W-ZrB₂ powder; (b) Pre-sintering W-ZrB₂ alloy (1000 °C); (c) W-ZrB₂ alloy (1920 °C) ($m\text{-ZrO}_2$ —Monoclinic zirconia; $t\text{-ZrO}_2$ —Tetragonal zirconia)

3 结论

1) 高能球磨以及烧结过程中元素的相互扩散使得 W-ZrB₂ 合金具有较高的烧结活性, 其相对密度随着烧结温度的升高而逐渐提高, 经 1680 °C 烧结后, W-ZrB₂ 合金的相对密度达到 97.5%; 经 1920 °C 烧结后, W-ZrB₂ 合金的相对密度达到最大值 98.6%。

2) 球状 ZrB₂ 粒子主要分布于晶界与晶粒内, 部分粒子在烧结过程中发生团聚长大, 以无规则形状分布于晶界处。ZrB₂ 粒子的添加有效地抑制了烧结过程中钨晶界的迁移, 显著细化了晶粒, 但其在无压烧结过程中由于烧结时间较长容易发生缓慢氧化生成 ZrO_2 。

REFERENCES

- [1] LASSNER E, SCHUBERT W. Tungsten: Properties, chemistry, technology of the elements, alloys, and chemical compounds[M]. New York: Springer, 1999.
- [2] LEE D, UMER M A, RYU H J, HONG S H. The effect of HfC content on mechanical properties HfC-W composites[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2014, 44: 49–53.
- [3] LUO A, SHIN K S, JACOBSON D L. Effect of thoria particles on the high-temperature tensile properties of a W-26wt.%Re alloy[J]. Material Science and Engineering A, 1992, 150(1): 67–74.
- [4] SONG G M, WANG Y J, ZHOU Y. Thermomechanical properties of TiC particle-reinforced tungsten composites for high temperature applications[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2003, 21(1/2): 1–12.
- [5] 宋桂明, 周玉, 雷廷权, 王玉金, 郭英奎. ZrC_p/W 的组织结构与高温强度[J]. 中国有色金属学报, 1999, 9(1): 49–54.
SONG Gui-ming, ZHOU Yu, LEI Ting-quan, WANG Yu-jin, GUO Ying-kui. Microstructure and elevated temperature strength of ZrC_p/W composites[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 1999, 9(1): 49–54.
- [6] AGUIRRE M V, MARTIN A, PASTOR J Y, LLORCA J, MONGE M A, PAREJA R. Mechanical behavior of W-Y₂O₃ and W-Ti alloys from 25 °C to 1000 °C[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2009, 40(10): 2283–2290.
- [7] 谭军, 周张建, 屈丹丹, 马圭, 李明. 放电等离子烧结制备抄袭晶粒 W-TiC 复合材料[J]. 稀有金属材料与工程, 2011, 40(11): 1990–1993.
TAN Jun, ZHOU Zhang-jian, QU Dan-dan, MA Yao, LI Ming. Fabrication of ultra fine grained W-TiC composites by spark plasma sintering[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2011, 40(11): 1990–1993.
- [8] 丁孝禹, 罗来马, 黄丽枚, 罗广南, 李萍, 朱晓勇, 吴玉程. 湿化学法制备 W-TiC 复合粉体及其 SPS 烧结行为[J]. 中国有色金属学报, 2014, 24(10): 2594–2600.
DING Xiao-yu, LUO Lai-ma, HUANG Li-mei, LUO Guang-nan, LI Ping, ZHU Xiao-yong, WU Yu-cheng. Synthesis of W-TiC composite powders by wet-chemical process and its sintering behavior by SPS[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2014, 24(10): 2594–2600.
- [9] 张顺, 范景莲, 成会朝, 田家敏, 成创功. W-TiC 合金的烧结行为及其显微组织演变[J]. 中南大学学报: 自然科学版, 2012, 43(8): 2938–2942.
ZHANG Shun, FAN Jing-lian, CHENG Hui-chao, TIAN Jia-ming, CHENG Chuang-gong. Sintering behavior and microstructure evolution of W-TiC alloy[J]. Journal of Central South University: Science and Technology, 2012, 43(8): 2938–2942.

- 2938–2942.
- [10] 张 顺, 范景莲, 成会朝, 刘 涛, 田家敏. 常压 H₂ 气氛烧结 W-TiC 合金的致密化行为和性能[J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2012, 16(6): 900–905.
- ZHANG Shun, FAN Jing-lian, CHENG Hui-chao, LIU Tao, TIAN Jia-ming. Densification behavior and mechanical properties of W-TiC alloy prepared by pressure sintering in H₂ protective atmosphere[J]. Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy, 2012, 16(6): 900–905.
- [11] ZHANG T Q, WANG Y J, ZHOU Y, LEI T Q, SONG G M. Elevated temperature compressive failure behavior of a 30vol.%ZrC_p/W composite[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2007, 25(5/6): 445–450.
- [12] ZHANG T Q, WANG Y J, ZHOU Y, SONG G M. Effect of heat treatment on microstructure and mechanical properties of ZrC particles reinforced tungsten-matrix composites[J]. Materials Science and Engineering A, 2009, 512(1/2): 19–25.
- [13] SONBER J K, SURI A K. Synthesis and consolidation of zirconium diboride: Review[J]. Advances in Applied Ceramics, 2011, 110(6): 321–334.
- [14] FAHRENHOLTZ W G, HILMAS G E, TALMY I G, ZAYKOSKI J A. Refractory diborides of zirconium and hafnium[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2007, 90(5): 1347–1364.
- [15] UPADHYA K, YANG J, HOFFMAN W P. Materials for ultrahigh temperature structural applications[J]. American Ceramic Society Bulletin, 1997, 76(12): 51–56.
- [16] HAN Y, FAN J L, LIU T, CHENG H C, TIAN J M. The effects of ball-milling treatment on the densification behavior of ultra-fine tungsten powder[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2011, 29(6): 743–750.
- [17] ELLIOTT R P. Constitution of binary alloy, first supplement[M]. New York: McGraw-Hill, 1965.
- [18] KISLII P S, KUZENKOVA M A, ZAVERUKHA O V. Sintering process of zirconium diboride with tungsten[J]. Physical Sintering, 1971, 3: 29–43.
- [19] DEHDASHTI M K, FAHRENHOLTZ W G, HILMAS G E. Effects of temperature and the incorporation of W on the oxidation of ZrB₂ ceramics[J]. Corrosion Science, 2014, 80: 221–228.
- [20] SILVESTRONI L, SCITI D. TEM analysis, mechanical characterization and oxidation resistance of a highly refractory ZrB₂ composite[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2014, 602: 346–355.
- [21] CHAMBERLAIN A L, FAHRENHOLTZ W G, HILMAS G E. Pressureless sintering of zirconium diboride[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2006, 89(2): 450–456.
- [22] SURYANARAYANA C. Mechanical alloying and milling[J]. Progress in Materials Science, 2001, 46(1): 1–184.
- [23] FAHRENHOLTZ W G, HILMAS G E, ZHANG S C, ZHU S M. Pressureless sintering of zirconium diboride: Particle size and additive effects[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2008, 91(5): 1398–1404.
- [24] CHEVALIER J, GREMILLARD L, VIRKAR A V, CLARKE D R. The tetragonal-monoclinic transformation in zirconia: Lessons learned and future trends[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2009, 92(9): 1901–1920.
- [25] WANG H W, GAO Y, FU E G, YANG T F, XUE J M, YAN S, CHU P K, WANG Y G. Irradiation effects on multilayered W/ZrO₂ film under 4MeV Au ions[J]. Journal of Nuclear Materials, 2014, 455(1/3): 86–90.
- [26] FENG J, WANG X Y, REN X R, HUANG Z C, ZHOU R, PAN W. Structure characterization calculation of tetragonal zirconia[J]. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2011, 18(20): 202008.
- [27] MALEK J, BENES L, MITSUHASHI T. Powder diffraction data and Rietveld refinement of metastable *t*-ZrO₂ at low temperature[J]. Powder Diffraction, 1997, 12(2): 96–98.
- [28] GUPTA T K, BECHTOLD J H, KUZNICKI R C, CADOFF L H, ROSSING B R. Stabilization of tetragonal phase in polycrystalline zirconia[J]. Journal of Materials Science, 1977, 12(12): 2421–2426.

(编辑 王 超)