

[文章编号] 1004-0609(2001)03-0472-05

20W_f/30ZrC_p/W 复合材料的组织结构与力学性能^①

王玉金, 周 玉, 宋桂明, 吕德生, 雷廷权
(哈尔滨工业大学 材料科学与工程学院, 哈尔滨 150001)

[摘 要] 采用真空热压烧结法制备了致密度为 98.5% 的 20W_f/30ZrC_p/W 复合材料, 分析测试了复合材料的相组成、微观组织结构和力学性能。结果表明: W 丝在复合材料中分布较均匀, 且基本平行于热压面; W 与 ZrC 在界面处发生互扩散, 形成了 (Zr, W)C 固溶体; W 丝与基体间的界面结合强度过高, 并发生明显的再结晶现象; 加入 W 丝未能起到强韧化作用。复合材料的抗弯强度和断裂韧性分别为 504 MPa 和 9.48 MPa·m^{1/2}。

[关键词] 钨基复合材料; 钨丝; 组织结构; 力学性能

[中图分类号] TF 841.1

[文献标识码] A

钨丝由于具有优异的高温性能而被广泛地应用于复合材料增强体, 以大大提高高温结构材料的高温力学性能、抗热震性及耐蚀性能, 如钨丝增强 Fe-Cr-Al-Y, Nb, Zr, Ni₃Al 等材料^[1~3], 但钨丝增强钨基材料的研究却很少见到报道。作者前期曾对碳化物颗粒增强钨基复合材料进行了研究, 发现此系列复合材料具有较为优异的室温和高温力学性能^[4~7]。为进一步提高其高温性能, 作者在研制 30% ZrC_p/W (体积分数) 基础上, 用适量钨丝替代钨粉。制备了 20W_f/30ZrC_p/W 复合材料, 并对其组织结构和室温力学性能进行了分析测试。

1 实验方法

将掺杂钨丝 (直径 50 μm、长径比为 50)、ZrC 粉末 (纯度 98%、平均粒径 2~3 μm) 和钨粉 (纯度 99%、平均粒径 3~4 μm) 按 20% W_f+30% ZrC+50% W (体积分数) 的比例配料, 先将 W 粉和 ZrC 粉球磨混合 24h 后, 再加入 W 丝混合 6h, 然后在 AVS 真空/可控气氛热压烧结炉中用真空热压烧结工艺 (1.3 × 10⁻³ Pa, 2100 °C, 20 MPa, 2h) 制备 20W_f/30ZrC_p/W 复合材料。

用 X 射线衍射鉴定复合材料的相组成; 用阿基米德排水法测定复合材料的密度 (ρ); 用 Hv50 型维氏硬度计测量材料的硬度 (Hv), 载荷 10 kg; 复合材料的室温力学性能在 Instron 1185 型万能试验机上进行, 用三点弯曲法测定复合材料的抗弯强度

(σ_f) 和弹性模量 (E), 试样尺寸为 3 mm × 4 mm × 36 mm, 跨距 30 mm, 十字头移动速率为 0.5 mm/min; 用单边切口梁法 (SENB) 测定复合材料的断裂韧性 (K_{IC}), 试样尺寸为 2 mm × 4 mm × 20 mm, 缺口宽 0.2 mm, 深 2 mm, 跨距 16 mm, 十字头移动速率为 0.05 mm/min; 分别用光学显微镜、S-6501 型扫描电子显微镜 (SEM) 和 Philips CM12 型透射电子显微镜 (TEM) 观察复合材料的显微组织、断口形貌和进行微观组织结构分析。

2 结果与讨论

2.1 20W_f/30ZrC_p/W 的相组成

由 XRD 图谱 (图 1) 可见, 烧结后的复合材料仅由 W 和 ZrC 两相组成。高温下 W 原子能够扩散到 ZrC 晶格中, 形成 (Zr, W)C 固溶体, 该固溶体仍然保持 ZrC 的晶体结构, 因而 XRD 并不能检测到其存在, 但会导致 W 衍射峰的降低和 ZrC 峰的升高、宽化。原始 ZrC 粉末是由 ZrO₂ 与 C 反应制得, 由于反应不完全, 残留了少量 ZrO₂ 与游离 C, 本研究用 ZrC 粉末的实际计量化学式为 ZrC_{0.96}, 游离 C 的含量小于 0.3% (质量分数), ZrC 中的 C 未达到饱和值, 所以 C 易溶入 (Zr, W)C 固溶体中, 因此 XRD 图谱中未发现 C 的衍射峰。当然, 局部游离 C 颗粒团聚的地方, C 亦可能与 W 反应生成 WC 或 W₂C, 但即使有, 含量也非常低, XRD 衍射检测不到。

① [基金项目] 航天工业总公司“九五”重点预研资助项目 (18.10.3.1)

[收稿日期] 2000-08-11; [修订日期] 2000-12-07

[作者简介] 王玉金 (1974-), 男, 博士研究生。

2.2 20W_f/30ZrC_p/W 的组织结构

图 2(a) 和图 2(b) 所示分别为 20W_f/30ZrC_p/W 复合材料经氢氟酸腐蚀后在平行于热压面与垂直

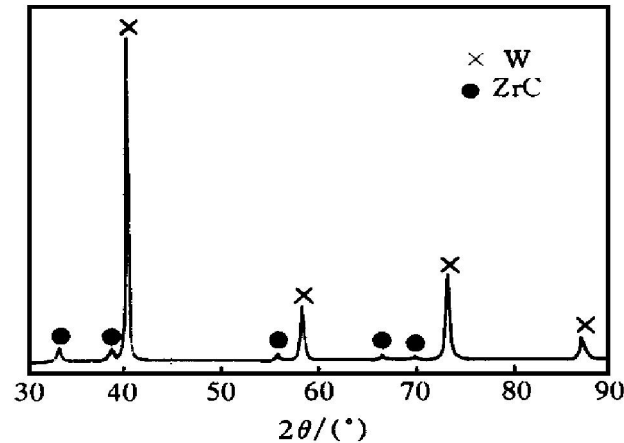


图 1 20W_f/30ZrC_p/W 复合材料的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD spectrum for sintered specimen of 20W_f/30ZrC_p/W composite

于热压面方向的 SEM 形貌。从图 2 可以看出 W 丝在基体中分布比较均匀, 基本平行于热压面, 在平行于热压面的方向上, 钨丝呈无序分布。

图 3 为 W 复合材料抛光表面 ZrC_p/W 组织的二次电子像, 可以看出 ZrC 颗粒比较均匀地分布于 W 基体中(黑色为 ZrC、白色为 W), 基本看不到 ZrC 颗粒的团聚现象。并且发现 ZrC 与 W 之间有很好的冶金结合, 材料中基本未发现孔洞, 说明该复合材料烧结很致密, 与致密度 98.5% 的测试结果一致。

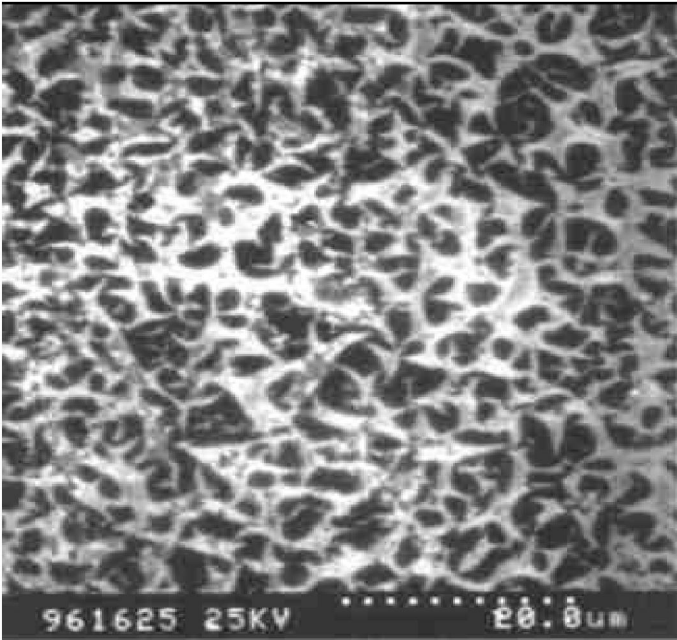


图 3 ZrC_p/W 的抛光表面的二次电子像
Fig. 3 Secondary electron image of polished surface of ZrC_p/W

图 4 为复合材料的透射电镜照片, 可见 ZrC_p/W 界面干净。对 ZrC_p/W 界面附近 Zr 和 W 元素的 EDS 分析和选区衍射分析表明, W 向 ZrC 中扩散, 在 ZrC 中形成了 (Zr, W) C 固溶体, 并仍保持 ZrC 的面心立方点阵, 而 Zr 扩散到 W 中则很少, 这与前期的研究结果是一致的^[8]。ZrC_p/W 界面的这种元素互扩散将促进复合材料的烧结, 有助于提高界面强度。

在 20W_f/30ZrC_p/W 复合材料中发现 ZrO₂ 相(图 5), 它是由 ZrC 原料引入的杂质。此外还发现六方结构 W₂C 相(图 6), 这是在烧结过程中由原料中的游离 C 与 W 反应生成的, 根据 SAD 花样可以确认是 α-W₂C。由于 W₂C 量少, 所以在复合材料中不易观察到。

2.3 20W_f/30ZrC_p/W 的力学性能

20W_f/30ZrC_p/W 复合材料的室温力学性能如表 1 所示。可见, 复合材料的力学性能较好, 但与

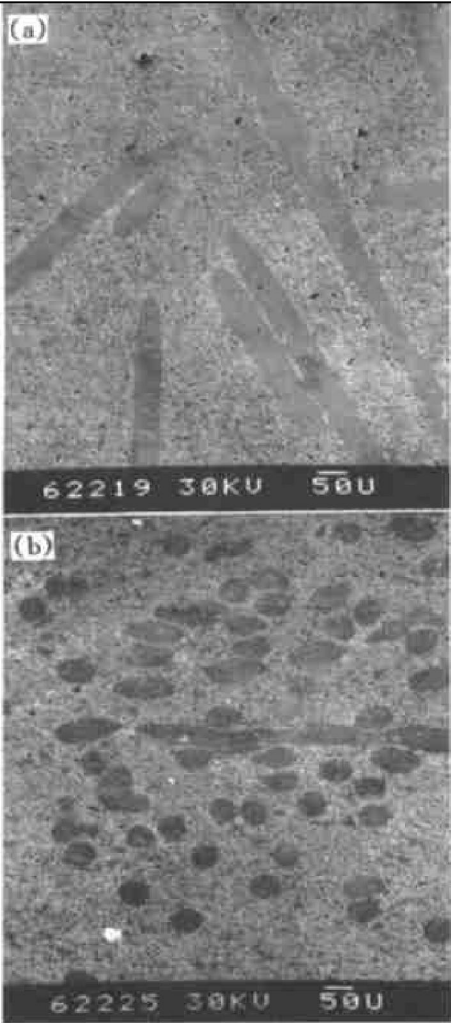


图 2 复合材料腐蚀后的表面形貌
Fig. 2 Microstructures of surface of corroded composite

- (a) —Distribution of tungsten wires within hot-pressed plane
- (b) —Distribution of tungsten wires perpendicular to hot-pressed orientation

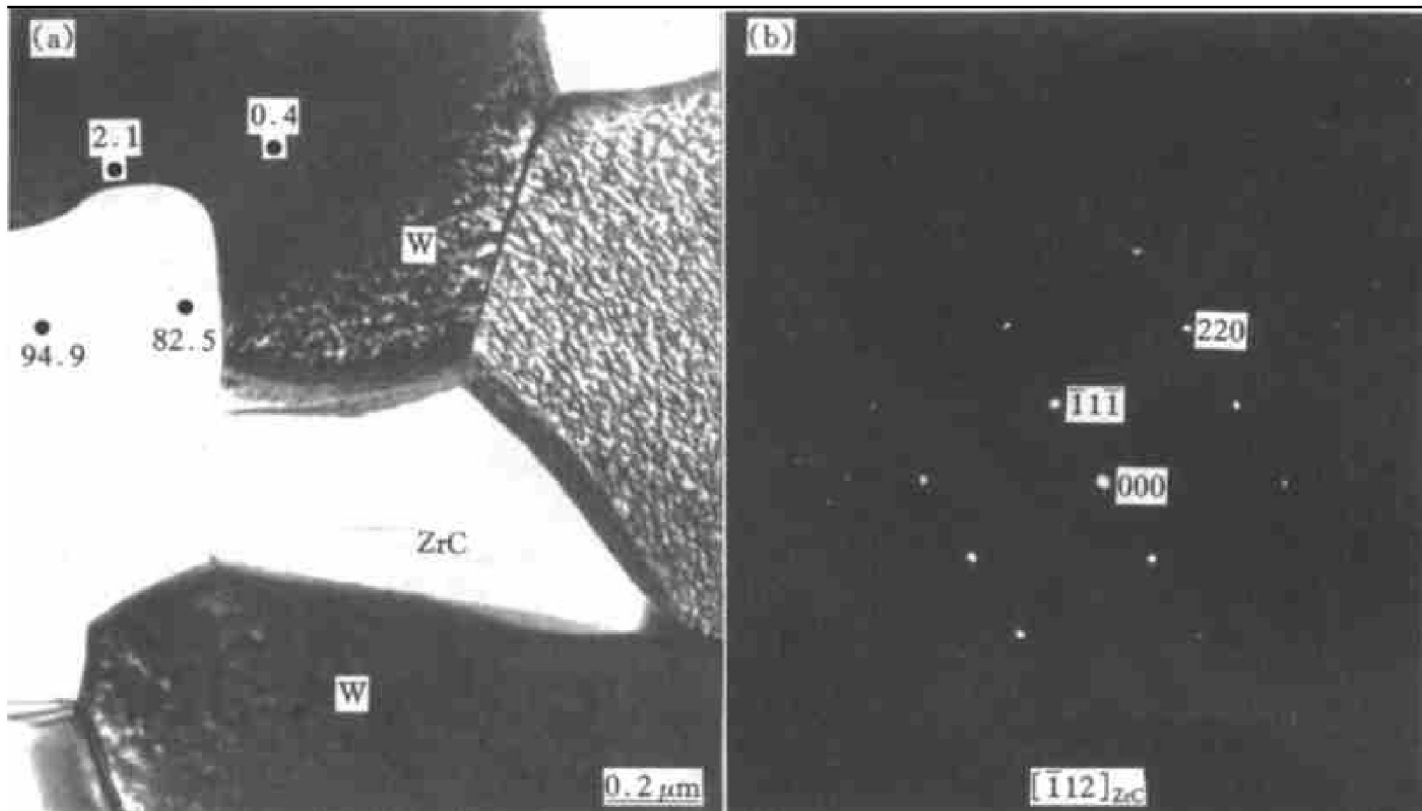


图 4 20W_f/30ZrC_p/W 复合材料的 TEM 形貌

Fig. 4 TEM micrographs of 20W_f/30ZrC_p/W composite

- (a) $-Zr$ content (mole fraction) in different area within W/ZrC interface zone;
(b) $-SAD$ pattern within zone axis $[112]$

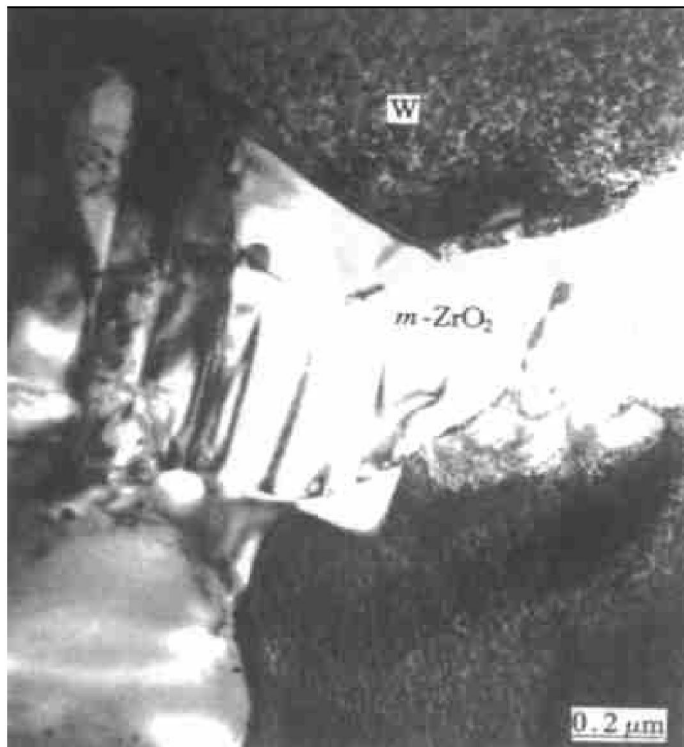


图 5 20W_f/30ZrC_p/W 复合材料中的 $m-ZrO_2$ 组织

Fig. 5 TEM micrograph of $m-ZrO_2$ in 20W_f/30ZrC_p/W composite

未加 W 丝的 30ZrC_p/W 复合材料相比强度约降低 29%，断裂韧性大致相当^[9]，W 丝并未起到增强和增韧作用，而硬度则有了大幅度提高。

表 1 复合材料的力学性能

Table 1 Mechanical properties of 20W_f/30ZrC_p/W composite

Vickers hardness/GPa	E/GPa	σ_f /MPa	$K_{IC}/(MPa \cdot m^{1/2})$
8.60 ± 0.72	335.7 ± 18.5	504.4 ± 34.1	9.48 ± 1.0

由复合材料的 SEM 断口照片(图 7(a))可知，复合材料的断口比较平直，呈明显的脆性断裂。基体断口为沿晶与穿晶的混合脆性断裂(图 7(b))，且以沿晶断裂为主。ZrC 颗粒尺寸为 2~3 μm，W 晶粒为 3~4 μm，都基本与原始晶粒相当，可以认为颗粒没有明显长大，ZrC 颗粒阻碍了 W 晶粒在烧结过程中的长大，起到了细晶强韧化的作用。钨丝发生了明显的再结晶现象(图 7(c))，断口为典型的脆性解理断裂(图 7(d))，有明显的河流花样。裂纹平直穿过钨丝无偏转，亦未发现钨丝的桥连和拔出现象，说明钨丝与基体的界面结合强度过高，这对材料的强韧化是不利的。复合材料中的裂纹由 W 丝处萌生，再向基体扩展，这与加入钨丝的初衷相反。因此，钨丝的加入并未起到预期的纤维的桥连、拔出及裂纹偏转等增韧作用，再结晶钨丝反而成为弱化源，从而降低了复合材料的强度和韧性。这可能与过高的烧结温度和过长的保温时间有关，所以通过改善烧结工艺(如降低烧结温度、缩

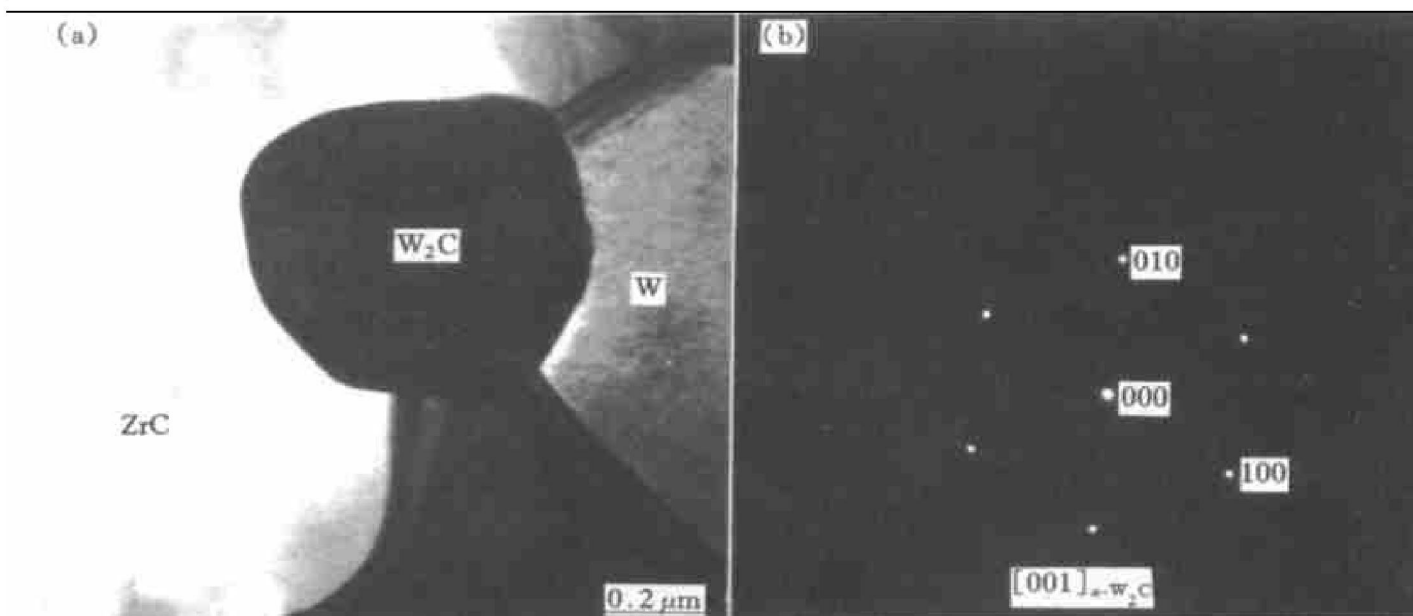


图 6 20W_f/30ZrC_p/W 复合材料中 α-W₂C 的 TEM 形貌

Fig. 6 TEM micrographs of α-W₂C in 20W_f/30ZrC_p/W composite

(a) —Bright field image of α-W₂C; (b) —SAD pattern of α-W₂C within zone axis [001]

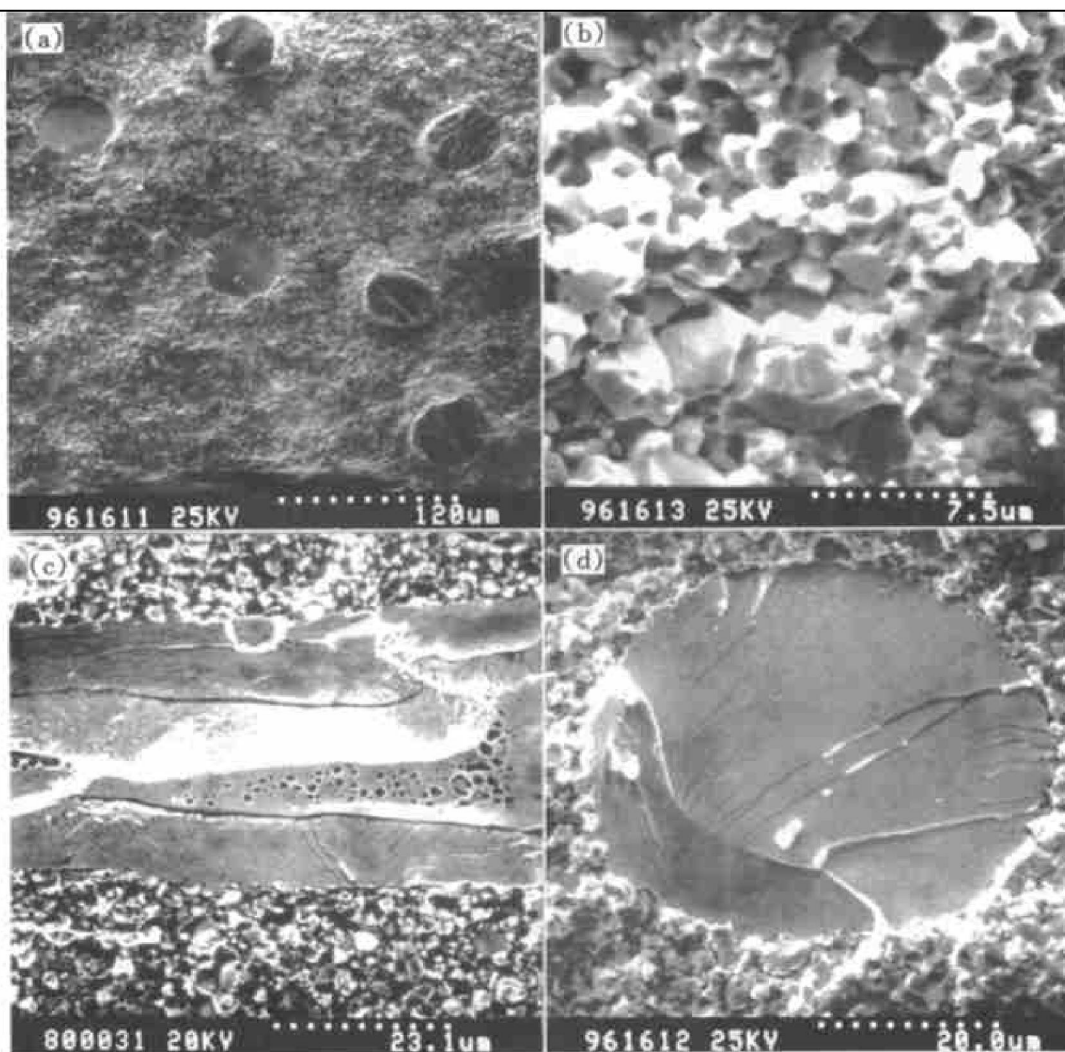


图 7 20W_f/30ZrC_p/W 复合材料的断口形貌

Fig. 7 Fracture morphologies of 20W_f/30ZrC_p/W composite

(a) —Low magnification morphology of 20W_f/30ZrC_p/W composite; (b) —Fracture morphology of ZrC_p/W matrix;
(c) —Fractographies of W wire along the axial orientation; (d) —Fractographies of W wire perpendicular to axial orientation

短保温时间)以避免钨丝再结晶或选择再结晶温度更高的W丝以及适当减弱W丝与ZrC的界面结合将会有助于提高复合材料的性能。

3 结论

1) 在热压烧结的20W_f/30ZrC_p/W复合材料界面处,ZrC与W相互扩散,形成了(Zr,W)C固溶体,其形成促进了复合材料的烧结,增大W与ZrC的界面结合强度。钨丝的分布比较均匀,且基本平行于热压面,ZrC阻碍了W晶粒在烧结过程中的长大。

2) 20W_f/30ZrC_p/W复合材料的抗弯强度和断裂韧性分别为504 MPa和9.48 MPa·m^{1/2},复合材料的断口呈脆性断裂,钨丝与基体的界面结合强度过高并产生明显的再结晶现象。加入W丝未能起到强韧化作用。

[REFERENCES]

- [1] WANG Guo-hong(王国宏). 难熔金属复合材料的开发与应用[J]. Rare Metal and Cemented Carbide (稀有金属与硬质合金), 1998(6): 58- 65.
- [2] Yun H M, Titran R H. Tensile strain-rate sensitivity of tungsten/niobium composites at 1 300 to 1 600 K [J]. Metallurgical Transaction A, 1992, 23A(11): 3121- 3133.

- [3] Jujur N, Hanada S. Tensile properties of W/Ni₃Al composites at elevated temperature [J]. Materials Science and Engineering, 1995, 192/193A: 848- 855.
- [4] SONG Guo-ming, WANG Yu-jin, ZHOU Yu, et al. Elevated temperature mechanical and thermophysical properties titanium carbide particle-reinforced tungsten composites [J]. High Temperatures-High Pressures, 1999, 31(3): 331- 336.
- [5] SONG Guo-ming(宋桂明), BAI Hourshan(白厚善), ZHOU Yu(周 玉), et al. ZrC_p/W复合材料高温断裂行为[J]. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程), 2000, 29(2): 101- 104.
- [6] SONG Guo-ming(宋桂明), WANG Yu-jin(王玉金), ZHOU Yu(周 玉), et al. TiC_p/W复合材料的烧蚀性能研究[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals (中国有色金属学报), 2000, 10(2): 313- 317.
- [7] ZHOU Yu(周 玉), SONG Guo-ming(宋桂明), LEI Ting-quan(雷廷权), et al. TiC_p/W复合材料的断裂行为[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学报), 1999, 9(Suppl. 1): 158- 165.
- [8] SONG Guo-ming(宋桂明), ZHOU Yu(周 玉), LEI Ting-quan(雷廷权), et al. ZrC_p/W复合材料的组织结构与高温力学性能[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学报), 1999, 9(1): 49- 54.
- [9] SONG Guo-ming(宋桂明), ZHOU Yu(周 玉), LEI Ting-quan(雷廷权), et al. ZrC_p/W复合材料的组织结构与力学性能[A]. 98' Material Conference of China [C]. Beijing: Chemistry Industry Press, 1998. 1091- 1094.

Microstructure and mechanical properties of 20W_f/30ZrC_p/W composite

WANG Yu-jin, ZHOU Yu, SONG Guo-ming, LI De-sheng, LEI Ting-quan
(School of Materials Science and Engineering, Harbin Institute of Technology,
Harbin 150001, P. R. China)

[Abstract] The composition, microstructure and mechanical properties of 20W_f/30ZrC_p/W composite produced using hot pressing technique were investigated. Results show that the relative density reaches 98.5%. The tungsten wires are well distributed within the ZrC_p/W matrix with preferred orientation. There is an interdiffusion of Zr and W in ZrC_p/W interface, which results in (Zr, W)C solid solution forming and a strong bond between ZrC particle and tungsten wire or tungsten. The tungsten wires are recrystallized and have no strengthening and toughening effects on ZrC_p/W matrix. The strength and fracture toughness of 20W_f/30ZrC_p/W composite are 504 MPa and 9.48 MPa·m^{1/2}, respectively.

[Key words] tungsten matrix composite; tungsten wire; microstructure; mechanical properties

(编辑 吴家泉)