

TiC_p/W 复合材料的断裂行为^①

周 玉 宋桂明 王玉金 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 利用扫描电镜观察了含 30% TiC 颗粒(体积分数)的钨基复合材料在室温和高温的微观断裂过程, 讨论了裂纹萌生、扩展条件及其影响因素。室温下的断裂过程受控于裂纹萌生阶段, 相应的应力-挠度曲线表现为线性, TiC 颗粒和 W 基体在微观上都呈现脆性断裂。高温下的断裂则存在一个亚稳态的初始裂纹长大和合并过程, 使应力-挠度曲线呈现出非线性, 在微观上 TiC 颗粒呈现脆性断裂, W 基体呈现韧性撕裂。同时也指出了复合材料在室温和高温下的强化机制。

关键词 钨基复合材料 TiC 颗粒 断裂行为 强化机制

中图法分类号 TB323.03 TF125.241

钨的强度随温度上升会明显下降, 如在 1000 °C 时的强度约为室温强度的 20% ~ 40%^[1]。在钨中加入难熔的氧化物或碳化物(如 ThO₂^[2], HfC^[3], ZrC^[4]等)等弥散相, 可以显著提高钨的室温和高温强度。但由于第二相弥散颗粒加入量过少(一般不超过 2% ~ 3%), 强度随温度上升依然下降显著^[1]。为了进一步提高钨的高温强度, 我们尝试加入高体积分数(20% ~ 30%)的 TiC^[5]和 ZrC^[6]颗粒, 得到了高温性能较为理想的颗粒增强钨基复合材料。由于钨的塑脆转变温度约 150~ 170 °C, 钨在室温下为脆性, 高温下为塑性, 因此复合材料在室温和高温的断裂行为、强化机制将会有所不同。为了研究含高体积分数陶瓷颗粒的钨复合材料的断裂机制, 进一步优化材料的组织结构, 本文研究了 TiC_p/W 复合材料在室温和高温下的断裂行为, 探讨了断裂机制和强化机制。

1 实验过程

用粉末冶金法制备含 30% TiC 颗粒的钨

基复合材料(TiC_p/W), 制备工艺为: 混合粉末在 2000 °C, 1.3×10^{-3} Pa 真空中于 20 MPa 压力下热压烧结 1 h(详见文献[5])。将材料加工成尺寸为 30 mm × 3 mm × 4 mm 的三点弯曲抗弯强度试样, 试样的侧面和受拉伸面用金刚石研磨膏抛光。在高纯氩气保护下, 用万能电子拉伸机测试材料室温和高温抗弯强度。为了观察材料的动态裂纹扩展行为, 我们精心控制十字压头的位移速率, 并且经常中断加载过程, 用扫描电镜(SEM)对试样的受拉伸面和侧面的裂纹以及断口进行观察。

2 实验结果

2.1 弯曲行为和抗弯强度

复合材料在不同测试温度下的应力-挠度曲线见图 1, 这些曲线反映了材料在承载时的应力-应变关系。由此看出, 20 °C(室温)时, 复合材料在断裂前只发生了弹性形变(应力-挠度曲线为线性), 属脆性断裂。800 °C时, 复合材料在断裂前发生了少量的塑性形变(应力-挠度曲线已呈现出弱的非线性行为)。材料

① 国家杰出青年基金项目(19725206)和黑龙江省杰出青年基金项目(E9606)联合资助

收稿日期: 1998-06-03; 修回日期: 1998-09-18 宋桂明, 男, 30岁, 博士生

在 1000 °C 和 1200 °C 时, 应力- 挠度曲线的非线性行为更明显。在 1200 °C 时测得的挠度最大值约为 20 °C 时挠度值的 3 倍。从曲线的斜率(反映了弹性模量)来看, 随温度升高, 材料的弹性模量在下降。温度越高, 材料的非线性行为越明显, 在失效前产生的应变量也越大。这种非线性行为对于复合材料来说, 既可能是由基体发生了塑性变形而引起, 也可能是由基体产生裂纹和界面发生损伤而引起, 或二者兼有。为了确认是哪种原因引起, 可以在材料断裂之前通过中途卸载来观察材料是否发生损伤来判别。

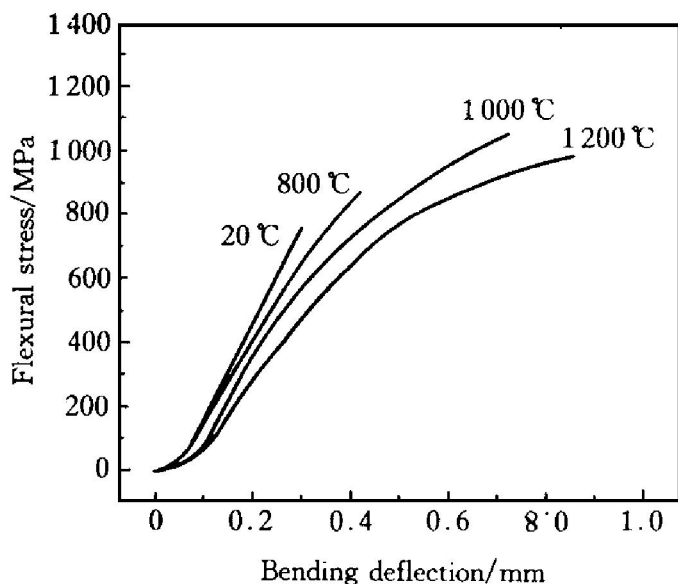


图1 TiC_p/W 在不同温度下的应力- 挠度曲线

Fig. 1 Stress-deflection curves of TiC_p/W composite at various temperatures

图2示出了 TiC_p/W 复合材料强度随温度的变化趋势。复合材料的抗弯强度在低于 1000 °C 是随温度升高而逐渐上升的, 而后随温度由 1000 °C 升高到 1200 °C 时又出现一个下降趋势。在 1000 °C 时的抗弯强度为 1155 MPa, 是室温强度的 1.5 倍, 表明高体积分数 TiC 颗粒加入钨基体中, 明显提高了钨的强度, 并使材料的高温强度(800~ 1200 °C)较室温强度有显著提高。相反, 纯钨和少量难熔陶瓷相弥散增强的钨的强度都随温度升高而逐渐下降^[1]。

2.2 断裂行为

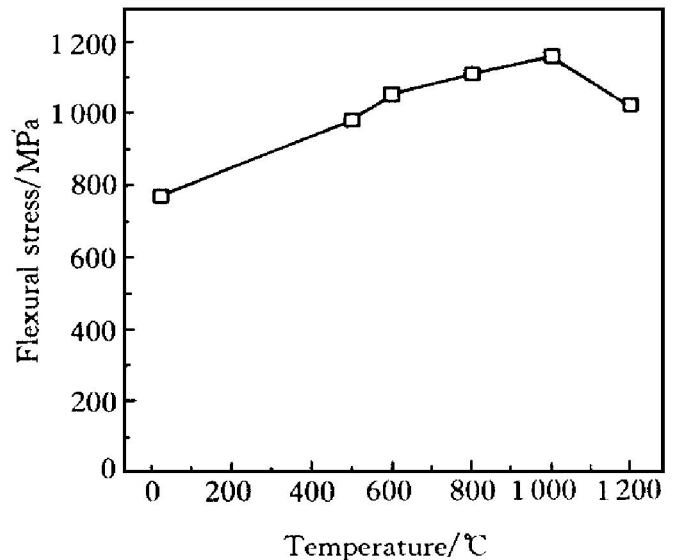


图2 TiC_p/W 的抗弯强度随温度的变化趋势

Fig. 2 Flexural strength of TiC_p/W composite versus test temperatures

在室温时, 较难观察到 TiC_p/W 的裂纹稳态扩展过程。图3为室温裂纹路径, 图3(a)为试样断裂后重新合在一起所体现出来的贯穿试样的裂纹, 可见裂纹在毫米尺度(宏观)上仍较为平直。裂纹在微米尺度(微观)上是较为平直的(图3(b)), 局部也有裂纹偏转现象(图3(c))。裂纹遇到 TiC 颗粒时, 以直接穿过为主, 裂纹绕过 TiC 颗粒的现象较少。裂纹分叉、 TiC 颗粒的拔出和桥联裂纹等现象则较少观察到。从宏观和微观两个层次上都较难发现复合材料在断裂前有塑性变形的迹象, 这与图1中的 20 °C 的应力- 挠度曲线相一致, 即室温下材料在断裂前未发生塑性屈服, 一旦有裂纹产生, 裂纹立即迅速扩展, 使材料呈脆性断裂。 TiC 颗粒原料初始粒径约 2.5 μm , 与初始 W 颗粒粒径 3.5 μm 相差不大, 由于 TiC 颗粒含量高(体积分数为 30%), TiC 颗粒易于在 W 晶间发生偏聚, 形成大的 TiC 聚集体(见图3)。这些 TiC 聚集体的尺寸一般在 5~ 10 μm , 扩展裂纹很容易穿过这些聚集体, 表明聚集体的强度较低。

图4为材料在 1000 °C 测试时的裂纹路径照片。在载荷加到一定程度后, 裂纹首先在试样拉伸面的钨基体中或大的 TiC 颗粒和 TiC

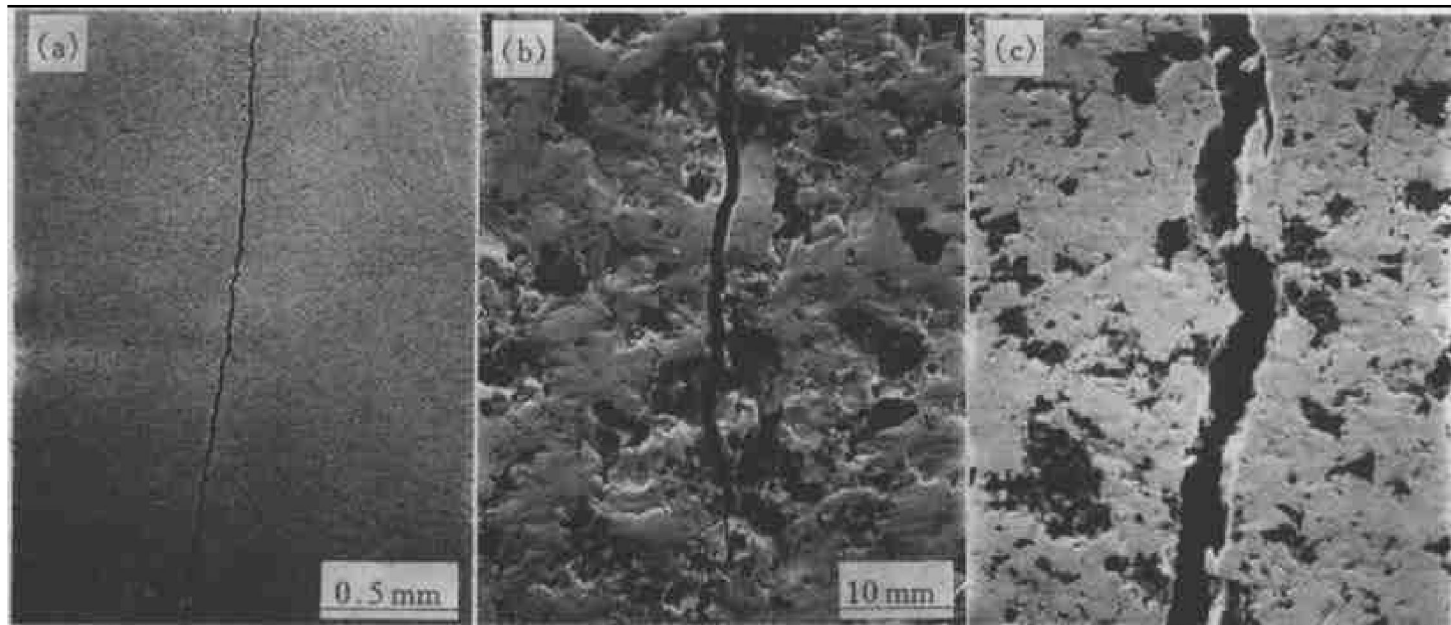


图3 TiC_p/W 在室温试验时的裂纹路径, (a) 材料开裂, (b) 裂纹偏转, (c) 横穿试样的裂纹

Fig. 3 Crack path in TiC_p/W composite tested at room temperature

(a) —Cracking just before failure; (b) —Crack deflection; (c) —The crack in the broken sample

The dark phase is TiC and the light is W matrix

聚集体中形核和长大(图4(a))。在主裂纹尖端附近存在着一些微裂纹(图4(b)), 这些微裂纹构成了一个损伤区。损伤区的形成吸收了裂纹尖端附近的应变能, 从而减少了主裂纹尖端的应力集中。随载荷增大, 裂纹向前扩展, 一些微裂纹开始聚集长大成小的裂纹(图4(c))。图4(d)为材料断裂后合并为一体时所观察到的裂纹, 与图4(c)相对应, 可见短裂纹合并成宏观贯穿裂纹时, 是通过W基体的韧性撕裂完成的。由于小裂纹的裂纹取向不一样, 在其聚集成大的裂纹时, 其连接处的基体会产生韧性撕裂(图4(e))。扩展裂纹遇到TiC颗粒时, 若颗粒强度较低, 裂纹则穿过TiC颗粒, 若颗粒强度较高(高于基体强度), 裂纹则绕过颗粒, 在靠近界面的基体中扩展(近界面区)(图4(f)), 而沿TiC_p/W界面扩展的现象较少见到, 表明TiC_p/W界面结合强度高, 且高于基体强度。在材料断裂之前观察到了裂纹的萌生和长大, 说明图1中1000℃的应力-挠度曲线的非线性行为主要是由材料的损伤(裂纹萌生、裂纹的聚集长大)引起的。W基体的塑性变形(也是非线性的)因受到TiC颗粒的限制而变得有限, 但基体有限的塑性变形却有效地松弛裂纹

尖端应力集中, 进而阻碍了裂纹扩展, 极大地提高了材料的损伤承受能力。

复合材料在不同温度下的断口形貌见图5。从室温断口上(图5(a))可以看出, TiC颗粒和基体W都呈现出典型的穿晶和沿晶混合模式的脆性断裂, 这与图1中20℃的应力-挠度曲线反映出来的脆性断裂和图3的裂纹路径观察的结果都是一致的。800℃时的断口与室温断口基本相似, 仍是一种脆性断口, 但基体W呈现穿晶撕裂的比例增大, 见图5(b)。1000℃时的断口(图5(c))比室温断口更显得凹凸不平, 在W基体断口上可见到一些剪切唇和撕裂棱, 这与图4的裂纹观察的结果一致。在1200℃下的断口(图5(d))上, 见到W基体有更明显的剪切唇和小的韧窝, 表明W基体在1200℃有更好的塑性, 同时也可以见到TiC聚集体脆断留下的拔出坑。表明高温下W晶粒内的强度较晶界低, 使大部分W晶粒呈穿晶断裂。

3 讨论

3.1 室温断裂机制

体心立方的 W 在室温下位错滑移系较少, 而且受外载作用时开启阻力很大^[7, 8], 对于粉末冶金的多晶 W 来说, 其变形只能依靠非常有限的晶界滑移来进行, 在室温下呈现脆性断

裂^[9]。W 的塑脆转变温度在 150~ 170 °C 之间, 对室温的 TiC_p/W 复合材料来说, 是脆性 TiC 颗粒分布在脆性 W 基体中。从图 1 的 20 °C 的应力- 挠度曲线可以看出, 复合材料断裂受控

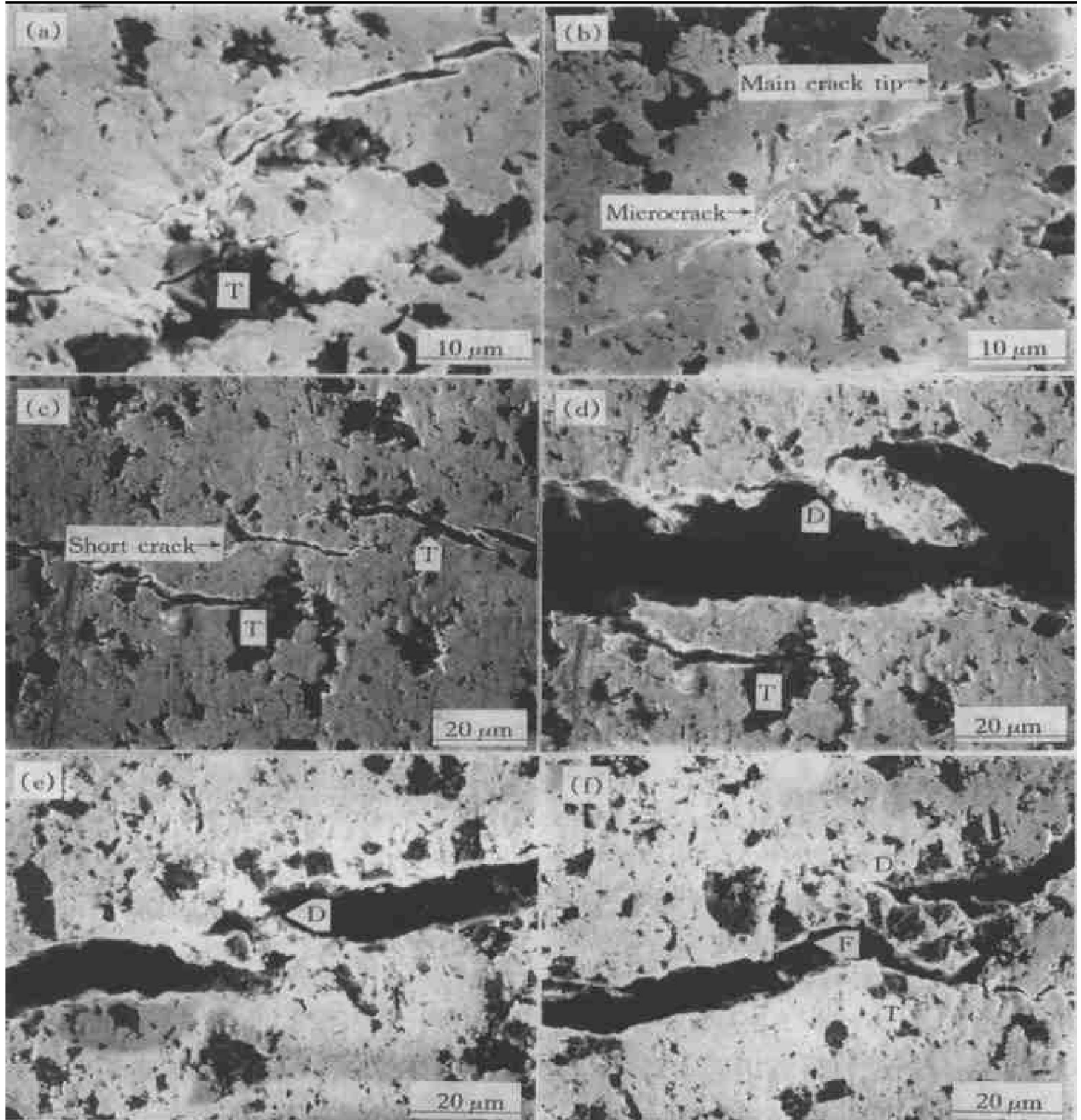


图 4 TiC_p/W 在 1000 °C 试验时的裂纹

Fig. 4 Crack path in TiC_p/W composite tested at 1000 °C

- (a) —Crack initiating on the tension surface; (b) —Microcracks in the vicinity of a main crack tip;
 (c) —Cracks growth and coalescence; (d) —The crack in the broken sample; (e) —Cracks coalescence;
 (f) —Crack propagating near the interface, showing various fracture modes, such as cleavage of TiC particle or TiC cluster (T), ductile tearing of matrix (D) and cracking near the TiC_p/W interface (F)

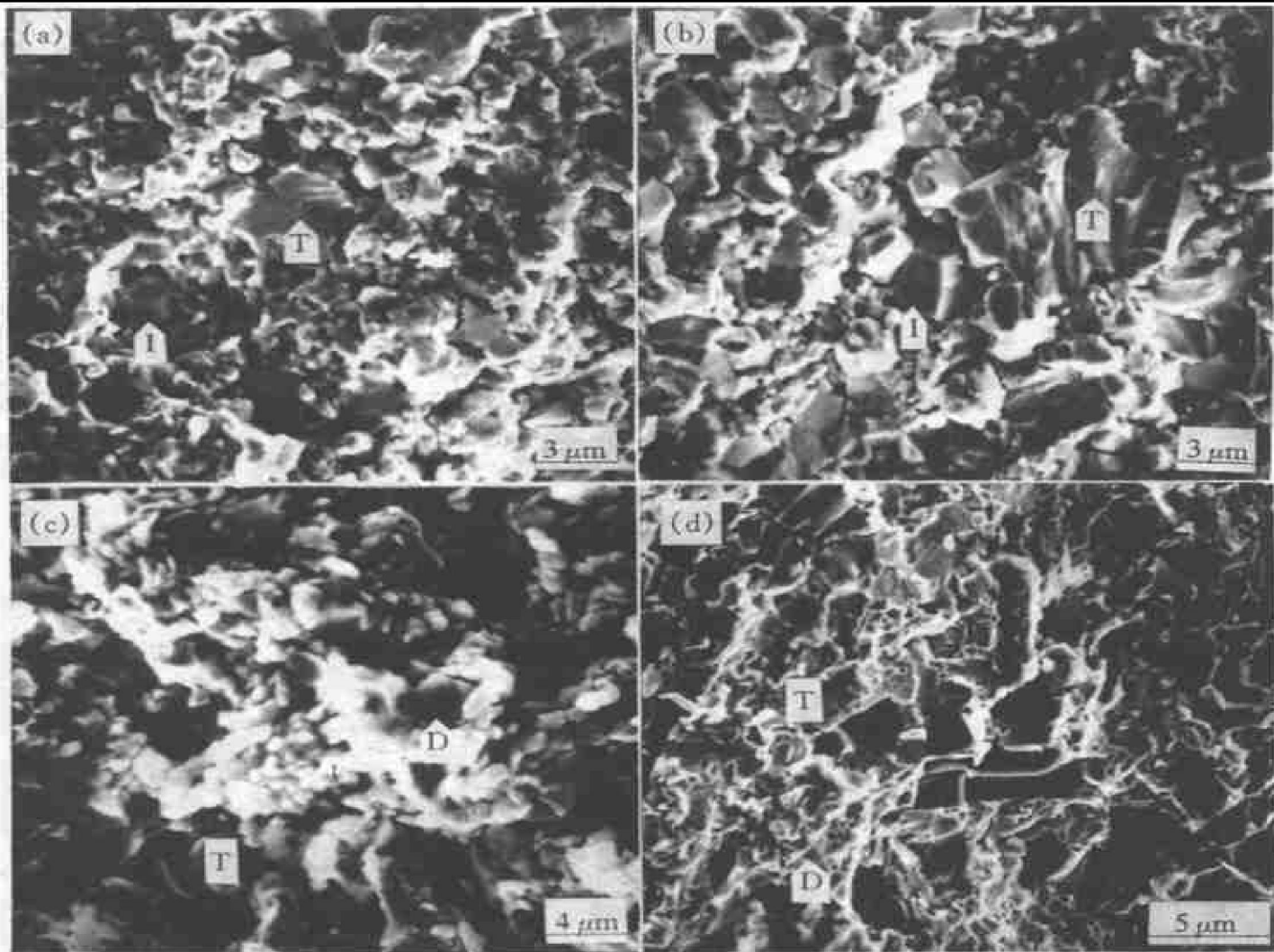


图5 TiC_p/W 在不同温度下的断口形貌, (a) 室温, (b) 800 °C, (c) 1000 °C, (d) 1200 °C

Fig. 5 Micrographs of fracture surfaces of TiC_p/W composite
at various temperautre

(a) —Room temperature; (b) —800 °C; (c) —1 000 °C; (d) —1 200 °C

T —Transgranular fracture; I —Intergranular fracture; D —Fine dimples of W matrix

于裂纹萌生阶段, 裂纹一旦萌生, 由于基体和 TiC 颗粒缺乏韧性, 并且 W 基体的变形因受到硬性 TiC 颗粒限制将变得更加有限, 使裂纹尖端的应力集中得不到有效松弛。当应力集中超过裂纹前方的基体或颗粒的极限强度值时, 基体或颗粒将开裂, 从而使裂纹向前扩展, 而且遇到 TiC 颗粒时一般以直接穿过为主(见图 3)。在微观(微粉级)层次上基体和颗粒都以脆性方式断裂, 使复合材料在宏观上表现为低应力脆断。

3.2 高温断裂机制

高温下, W 的滑移系增多, 位错滑移开启

阻力下降, 位错滑移使 W 的塑性明显提高^[9]。对复合材料来说是硬性 TiC 颗粒分布在塑性 W 基体上。在 1000 °C 和 1200 °C 所测的应力-挠度曲线以及 1000 °C 的裂纹路径观察表明, 复合材料在失效之前主要通过裂纹萌生和微裂纹的聚集长大等局部损伤的方式表现出少量的塑性变形(也即由损伤构成的伪塑性), 裂纹一旦长成宏观的大裂纹, 立即迅速扩展, 导致材料呈现宏观脆断, 但其断裂在微观(微米级)层次上是由基体的塑性撕裂和颗粒的脆断构成。在载荷作用下, 对于颗粒增强的金属复合材料而言, 裂纹萌生一般有三种方式^[10]: 第一种是颗粒开裂, 由于 TiC 的弹性模量比 W 基体的

要高,受外载作用时,在二者保持相同应变量的状态下,由 $\sigma = E\varepsilon$ (σ 为应力, E 为弹性模量, ε 为应变) 可知, TiC 承受的应力要比 W 大。对于那些大的 TiC 颗粒和 TiC 聚集体,往往因缺陷较多而使强度较低,如果 TiC 颗粒强度与基体的强度相等或要低时,大的 TiC 颗粒会先于基体开裂(如图 4(a) 中 T 所示。第二种是,当复合材料变形时,在 TiC 和 W 基体保持等应变时,虽然 TiC 承受的应力比基体大,如果 TiC 的强度比基体的高得多(小 TiC 颗粒的强度往往较高),TiC 不会先于基体开裂。相反,在基体中由于各个 W 晶粒的取向不同,W 晶粒之间的变形不会均匀,这就会造成晶界应力集中,当 W 晶粒的变形还受到硬性 TiC 颗粒的限制时,这种变形的不均匀性会加剧,晶界上的应力集中程度也更大,致使微裂纹在晶界产生;另外若 W 晶粒强度不高,也会开裂(如图 4(a) 中微裂纹主要在 W 基体中形成),从本文的实验观察结果来看,裂纹主要在基体中产生。第三种是 TiC_p/W 界面开裂,若某些界面强度低,界面开裂也是可能发生的,但界面开裂现象在本实验中较少见到,这主要是由于 TiC_p/W 界面的强度在高温下比基体强度高(如图 4(f) 所示,裂纹主要在近界面的基体中扩展)。因此高温下裂纹萌生部位主要是基体内部和少量大的 TiC 聚集体,而 TiC_p/W 界面处开裂的可能性不大。随温度升高,单一材料的强度一般都呈下降趋势,但陶瓷材料的强度下降幅度一般要比金属小。高温下,多晶 W 基体的强度有可能比 TiC 的要低。在外载作用下,基体和颗粒都发生应变,虽然基体晶粒可以通过位错滑移的灵活性来协调基体晶粒之间的变形,但终会因晶粒强度较低而产生裂纹(如图 4(b) 所示)。在 TiC 颗粒附近的 W 晶粒内,位错滑移的灵活性受到 TiC 颗粒的阻碍,跟不上变形速度,因此基体中的位错会在 TiC_p/W 界面处产生塞积。位错塞积的结果,一是使基体得以强化,一是在 TiC_p/W 界面处产生应力集中而使强度较低的 TiC 大颗粒(或聚集体)开裂。裂纹萌生后,它在基体中并不

能立即长大。在裂纹尖端处,由于基体有塑性,能通过塑性变形来吸收裂纹尖端的应变能,从而降低裂纹尖端的应力集中,进而延缓了裂纹的长大,提高了材料的损伤承受能力。在微裂纹的聚集长大过程中基体存在大量的韧性撕裂,这种韧性撕裂通过消耗大量的断裂能来降低裂纹聚集长大速率。即裂纹萌生后,基体的塑性形变对裂纹的初始扩展和微裂纹的聚集长大有明显的阻碍作用,出现了一个稳态的裂纹成长阶段,使应力-挠度曲线表现出非线性行为,但此阶段较短,一旦裂纹演化成宏观大裂纹,将迅速扩展,使材料在宏观上仍表现为脆性断裂。

3.3 强化机制

对于颗粒增强金属基复合材料一般认为主要存在两种强化机制^[11],一种是位错强化机制^[12, 13],另一种是基体通过界面把应力传递给颗粒而使颗粒承载的载荷传递机制^[14, 15]。W 和 TiC 热膨胀系数分别为 $5.0 \times 10^{-6}/\text{K}$ 和 $7.74 \times 10^{-6}/\text{K}$,复合材料从高温下冷却下来,会在 TiC_p/W 界面处产生热失配,进而在基体中引起晶格畸变和位错,产生位错强化。室温下,W 基体的位错滑移比较困难,颗粒阻碍位错滑移引起的强化效果会较弱。TiC_p/W 材料的断裂观察表明颗粒/基体界面结合较强,界面能有效地把载荷传递给颗粒,使颗粒承载。在材料弹性变形时,从等应变定律来看,颗粒承担更大的应力,说明存在载荷传递机制。因此载荷传递是室温的主要强化机制。由于颗粒能使扩展裂纹发生偏转,使裂纹路径曲折,消耗了较多的断裂能,从而使材料强度提高,因此裂纹偏转是一种重要的强化机制。

高温下,基体的塑性使位错强化效果明显提高。W 基体通过位错滑移获得塑性,而 TiC 颗粒能阻碍位错滑移使位错在颗粒前产生塞积和应力集中,使基体得以产生加工硬化并得以强化。如果 TiC 颗粒细小,位错能绕过颗粒并增值,从而产生 Orowan 强化,并且颗粒越小,粒间距越小,强化效果越显著。但本文 TiC 颗粒平均粒径为 $2.5 \mu\text{m}$,加上存在 TiC 颗粒的偏

聚, 因此 Orowan 强化效果将会很弱。颗粒通过钉扎界来阻碍晶界的迁移, 进而提高了基体组织结构在高温下的稳定性。W 基体的弹性模量和热膨胀系数与 TiC 颗粒的都有差异, 因此在复合材料中会存在热失配应力场, 加上材料在受载时还会因 TiC 和 W 应变不匹配而产生的应力场, 这两种应力场都能阻碍位错滑移, 进而产生位错强化。一般而言, 随着温度升高晶界强度较晶内强度下降要快, 使得高温下晶界强度要低于晶内强度。在本文实验中, 由于 TiC 颗粒的加入, 提高了 W 基体的晶界强度, 并且随温度提高晶界强度下降速度可能比晶内强度的下降速度要慢。在 1 200 °C 的高温下, 晶界平均强度高于晶内强度, 使得大部分 W 都呈韧断, 如图 5(d), 高温下 W 穿晶断裂体积分数反而较室温下有所升高。先期的研究^[5]表明, TiC_p/W 界面存在 W 向 TiC 扩散, 在 TiC 中形成 (Ti, W) C 固溶过渡区, 这种界面扩散导致了很高的界面结合强度, 而 TiC 中含有一定量的 W 能提高 TiC 的力学性能, 有利于 TiC 产生更大的载荷传递作用。高温下因钨基体的强度下降明显, 而 TiC 在 1 000 °C 时的强度较室温的下降微小^[16], 因此界面载荷传递机制的作用效果会更显著。

不论是在室温还是在高温, 大的 TiC 颗粒和 TiC 聚集体在外加应力作用下都容易开裂, 因为 TiC_p/W 界面结合强度高, 能有效地传递载荷, 而且颗粒(或聚集体)本身存在的缺陷使得材料强度降低。对于脆性陶瓷颗粒来说, 颗粒中有缺陷的几率随颗粒尺寸增大而增大, 从而使断裂强度降低。因此, 减少颗粒在基体中的团聚来提高颗粒分布的均匀性和采用小尺寸的 TiC 颗粒将有利于提高 TiC 颗粒的增强效果。在 TiC 颗粒体积含量相同的情况下, TiC 颗粒尺寸越小, 粒子间距将越小, 位错强化机制增强, 从位错强化来说, 采用小颗粒对提高材料强度也是十分有利的。

4 结论

(1) 含 30% TiC 颗粒的钨基复合材料的应

力- 挠度曲线在室温下呈现出线性, 在高温下表现为非线性。材料在室温时是脆性断裂, 断裂过程受控于裂纹萌生阶段, TiC 颗粒与 W 基体在微观上都呈现脆性断裂; 高温下的断裂则存在一个亚稳态的初始裂纹长大、合并过程, 微观上 TiC 颗粒呈现脆性断裂, W 基体呈现韧性撕裂。

(2) 材料在室温下的强化机制主要是以载荷传递和颗粒诱发裂纹偏转为主。高温下, 材料的强化机制主要是位错强化、载荷传递强化。W 基体随温度上升发生了由脆性到塑性的转变, 使 TiC 颗粒的增强作用在高温得以充分发挥。

REFERENCES

- 1 Yih S W H and Wang C T. Tungsten Sources, Metallurgy, Properties and Applications. New York: Plenum Press, 1979.
- 2 Luo A, Shin K S and Jacobson D L. Mater Sci Eng A, 1991, 148A: 129.
- 3 Klopp W D and Witzke W R. J Less Common Metals, 1971, 24: 424.
- 4 Luo A and Jacobson D L. Int Refr Metals & Hard Mater, 1992, 11: 97.
- 5 Song Guiming(宋桂明), Zhou Yu(周玉), Wang Yujin(王玉金) *et al.* Rare Metals Materials and Engineering(稀有金属材料与工程), in press.
- 6 Song Guiming(宋桂明), Zhou Yu(周玉), Lei Tingquan(雷廷权) *et al.* The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学报), in Press.
- 7 Christian J W. Metall Trans A, 1983, 14A: 1237.
- 8 Subhash G, Lee Y J and Ravichandran G. Acta Metall Mater, 1994, 42(1): 319.
- 9 Subhash G, Lee Y J and Ravichandran G. Acta Metall Mater, 1994, 42(1): 331.
- 10 Manoharan M, Lewandowski J J. Acta Metall Mater, 1990, 38(2): 489.
- 11 Clyne T W and Withers P J. An Introduction to Metal Matrix Composites. New York: Cambridge University Press, 1995: 5- 10.
- 12 Christman T, Needleman A and Suresh S. Acta

- Metal, 1989, 37(1): 3029.
- 13 Arsenault R J, Wang L and Feng C R. Acta Metall, 1991, 39(1): 47.
- 14 Nardone V C and Prewo K M. Scripta Metall, 1986, 20(1): 43.
- 15 Taya M and Arenault R J. Scripta Metall, 1987, 21(3): 349.
- 16 Das G, Mazdiasni K S and Lipsitt H A. J Am Ceram Soc, 1982, 65(2): 104.

FRACTURE BEHAVIOR OF TiC_p/W COMPOSITES

Zhou Yu, Song Guiming, Wang Yujin and Lei Tingquan

School of Materials Science and Engineering,

Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, P. R. China

ABSTRACT A scanning electron microscope(SEM) was employed to investigate the microprocess of fracture at both room temperature and high temperature in tungsten matrix composites containing 30% (in volume) TiC particles. The condition of crack initiating, propagating and the effecting factors have been discussed. The fracture of the composites at room temperature, which was determined by the crack initiating, was brittle, and the corresponding stress-deflection curve was linear. SEM observation on the crack path and fracture surface revealed the brittle fracture of both TiC and W matrix. There was a growth and coalescence of the initial substable cracks in the fracture at high temperature, and the stress-deflection curves displayed nonlinear characteristics. The rupture of TiC was brittle and the failure of W matrix was a ductile bearing. The strengthening mechanisms at both room temperature and high temperautre were proposed.

Key words tungsten matrix composites TiC particle fracture behavior strengthening mechanism

(编辑 何学锋)