

ZrC_p/W 复合材料的组织结构和高温强度^①

宋桂明 周 玉 雷廷权 王玉金 郭英奎

(哈尔滨工业大学材料科学与工程学院, 哈尔滨 150001)

摘 要 在 2000 ℃, 20 MPa 压力下于 1.3×10^{-3} Pa 真空中热压烧结 1 h 制备了含 20% ZrC 颗粒(体积分数)的钨基复合材料。组织观察表明: ZrC 颗粒比较均匀分布于 W 基体中, ZrC 颗粒阻碍了 W 晶粒的长大, 也妨碍了材料的致密化; 由于 ZrC_p/W 界面处存在 W 及 Zr 元素的互扩散, 得到了强的界面结合; 部分 W 原子扩散到 ZrC 点阵中, 形成了(Zr, W)C 固溶体; 随着温度提高, 复合材料的抗弯强度逐渐提高, 在 800 ℃达到最大值 1074 MPa, 比室温强度 762 MPa 提高 41%, 而后又随温度继续上升而下降。ZrC_p/W 复合材料这种好的高温强度主要是由于 W 基体随温度上升发生了由脆性到塑性的转变, 使 ZrC 颗粒增强效果在高温得以充分发挥; 位错强化、载荷传递和裂纹钉扎是 ZrC_p/W 复合材料的高温强化机理。

关键词 钨基复合材料 ZrC 颗粒 高温强度 塑脆转变

中图法分类号 TF841.1

由于钨有很高的熔点和好的耐腐蚀性, 被广泛用作高温材料。但钨的强度随温度上升而明显下降, 如 1000 ℃的强度下降到室温的 20%~40%^[1]。为了进一步提高钨的强度, 一般在钨中加入 RE 进行合金化强化^[1, 2]和加入少量第二相颗粒(如 HfC^[3], ThO₂^[4], ZrC^[5]等)进行弥散强化, 并已取得明显效果。而加 RE 强化, 即使只加入 3%, 也已使成本急剧增加。如果第二相弥散颗粒加入量过少(一般不超过 2%), 强度随温度上升依然下降显著^[1]; 而增加第二相颗粒含量至构成颗粒增强钨基复合材料时, 随着温度上升, 复合材料强度才会提高。已有人研究过 Al₂O₃ 颗粒和 ZrO₂ 颗粒与 W 构成的钨基复合材料^[6], 但未见到对这类复合材料的高温强度的详细研究。ZrC 的熔点为 3530 ℃, 密度为 6.74 g/cm³^[7], 比钨的密度(19.29 g/cm³)低得多, 有很好的高温强度^[8]。本文用 ZrC 作为增强相, 用粉末冶金法制得了 ZrC 颗粒增强钨基复合材料(ZrC_p/

W), 对其组织结构和高温强度进行了研究。

1 实验过程

将平均粒径 3~4 μm, 纯度 99.9% 的 W 粉和平均粒径 2~3 μm, 纯度 98% 的 ZrC 粉混合球磨 24 h 后; 在室温、200 MPa 下冷压成型。再将生坯放于 AVS 真空可控气氛热压烧结炉中, 在 1.3×10^{-3} Pa 真空中, 于 2000 ℃, 20 MPa 压力下热压烧结 1 h, 制得 20% ZrC_p/W 复合材料。为了对比, 用相同工艺制得纯 W 材料。

将材料加工成尺寸为 30.0 mm × 2.5 mm × 4.0 mm 的三点弯曲抗弯强度试样, 在高纯氩气保护下, 用 Instron 1195 万能电子拉伸机测试材料高温抗弯强度。用阿基米德法测材料的密度和致密度, 用 S650 扫描电镜(SEM)对材料抛光表面和断口进行观察, 用 Philips CM12 透射电镜(TEM)观察材料的微观组织结

① 航天工业总公司“九五”重大预研项目 18.10 收稿日期: 1998-03-05; 修回日期: 1998-05-11
宋桂明, 男, 30 岁, 博士

构,在透射电镜下用能谱仪(EDS)对 ZrC_p/W 界面区域进行 Zr 及 W 元素相对含量测定。

2 实验结果与讨论

2.1 烧结组织

图 1 为 ZrC_p/W 复合材料的抛光表面像,可以看出 ZrC 颗粒基本上均匀地分布于 W 基体中(见低倍像图 1(a)),但也见到一些 ZrC 颗粒在 W 晶粒边界形成聚积(见高倍像图 1(b)),可能是 W 与 ZrC 密度相差太大,在湿混球磨和后续成型过程中易产生混合不均的现象。另外 W, ZrC 两种颗粒粒径大体相当(平均

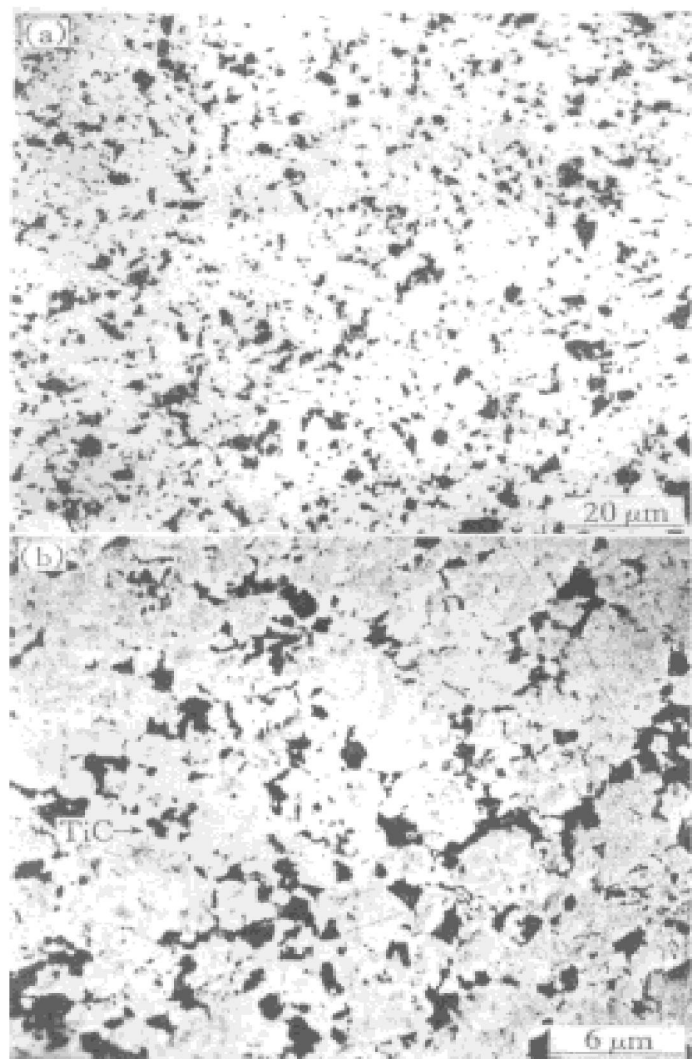


图 1 ZrC_p/W 复合材料的二次电子像

Fig. 1 Second electron images of ZrC_p/W composites

(a) —Lower magnification;
(b) —Higher magnification

粒径: W 颗粒为 $3.5\ \mu\text{m}$, ZrC 颗粒为 $2.5\ \mu\text{m}$) 不易使 ZrC 都均匀分布在 W 晶粒边界。但从目前的实验结果来看, ZrC 颗粒分布在宏观尺度上是比较均匀的。高倍像图 1(b) 显示, ZrC 颗粒尺寸基本上为 $2.0\sim 3.0\ \mu\text{m}$, 也有个别较大的 ZrC 颗粒, 但大多数颗粒与初始颗粒尺寸相当, 可以认为 ZrC 颗粒没有明显长大, ZrC_p/W 界面处也无裂纹之类的缺陷。从室温断口来看(图 2(a)), ZrC_p/W 复合材料中 W 颗粒大致在 $3.0\sim 4.0\ \mu\text{m}$, 与初始 W 粉颗粒大小相当, 说明 W 晶粒虽然烧结在一起, 但在晶粒长大时由于受到周围 ZrC 颗粒的阻碍而难以长成较大的晶粒。而纯 W 材料断口(图 2(b)) 上的 W 晶粒明显比复合材料中的 W 晶粒大。纯 W

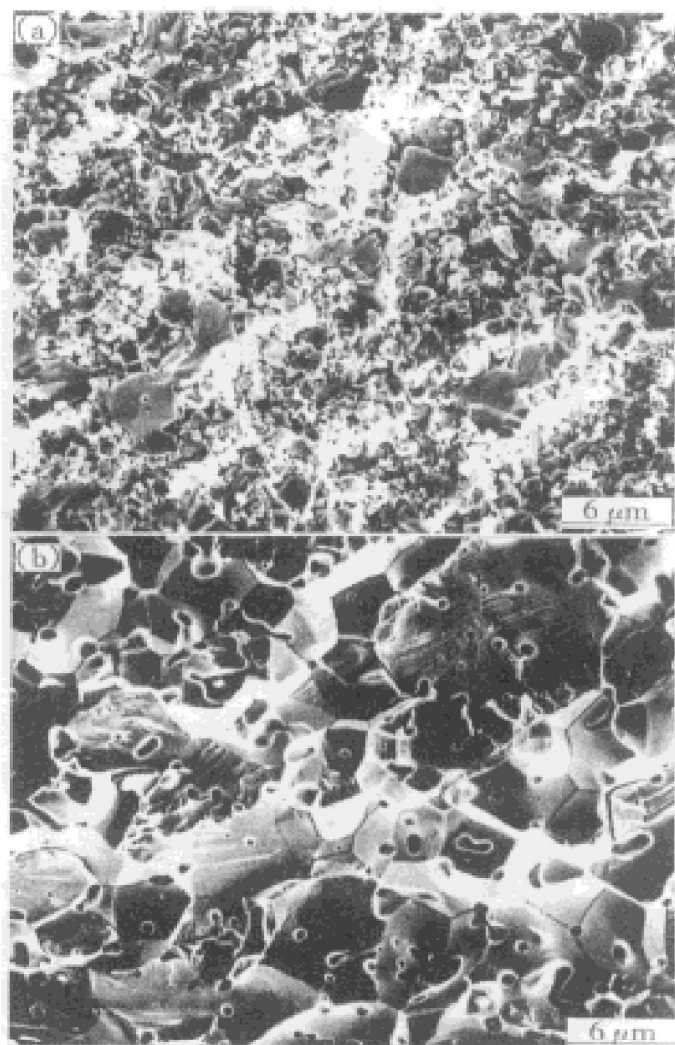


图 2 室温下的断口形貌

Fig. 2 Morphologies of fracture surfaces at room temperature

(a) — ZrC_p/W composites; (b) —Monolithic W

材料的密度为 18.33 g/cm^3 , 致密度为 95%, 而 ZrC_p/W 复合材料的密度为 15.20 g/cm^3 , 致密度为 90.6%, 显然 ZrC_p/W 复合材料的致密度较纯钨材料要低。以上现象说明了在本工艺条件下, ZrC_p/W 复合材料中 ZrC 颗粒阻碍了 W 晶粒的融合长大, 并使复合材料的致密化降低, 复合材料中存在 9.4% (体积分数) 的残留孔洞, 这些孔洞将对材料性能产生明显影响。

2.2 高温强度和断口

ZrC_p/W 复合材料和纯 W 材料的抗弯强度随温度变化的趋势见图 3。随温度提高, 纯 W 材料的抗弯强度 σ_b 逐渐下降。相反, ZrC_p/W 复合材料的抗弯强度 σ_b 逐渐上升, 到 800°C 时, 达到最大值 1072 MPa , 比室温强度 762 MPa 提高了 41%, 而后随温度上升, σ_b 又逐渐下降。室温下 ZrC_p/W 复合材料的强度不如纯 W 材料的强度高, 但当温度上升到 500°C 和 600°C 时, 复合材料的强度比纯 W 材料的高得多。由于纯 W 在 800°C 测试时有很好的塑性, 试样压弯而未断, 因此未能测得此温度下的抗弯强度, 但在此温度下所测得的屈服强度为 572 MPa 。据文献[11]介绍, 纯 W 材料高温拉伸强度在 $600\sim 1200^\circ\text{C}$ 随温度上升而显著下降。

图 4(a) 为纯 W 在 600°C 下的断口形貌,

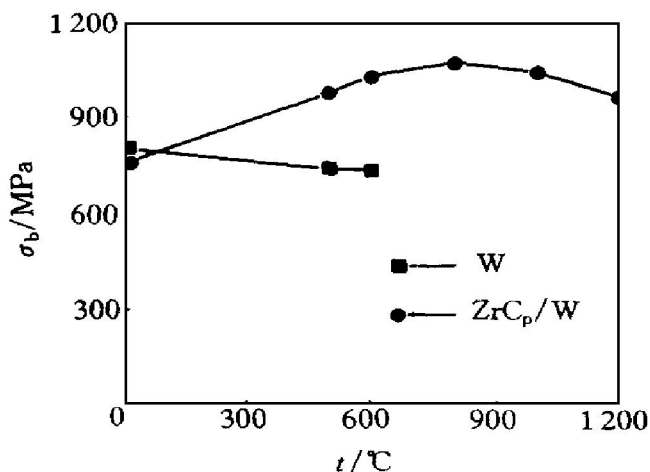


图 3 抗弯强度随温度的变化趋势

Fig. 3 Variations of bending strength of ZrC_p/W composites and monolithic W vs test temperature

主要是沿晶断裂, 断口上未发现有韧窝和剪切唇等塑性流变迹象, 表明纯 W 材料在 600°C 时的晶界强度低于晶内强度。室温下纯 W 是以沿晶断裂和穿晶解理断裂的混合型方式断裂的(见图 2(b))。在 800°C 时, 纯 W 的三点弯曲试样因塑性变形大而未压断, 说明 W 的塑脆转变温度低于 800°C 。纯 W 材料在 800°C 以上已有很好的塑性, 塑性变形通过晶界滑移而进行。高温下, W 晶粒边界的原子键合力变得较弱, 而且比晶内要低, 因此易于发生沿晶断裂。

图 4(b) 为 ZrC_p/W 复合材料在 600°C 的断口形貌, 与其室温下的断口形貌(见图 2(a))基本相似, 但有少部分 W 晶粒呈穿晶解理断裂, W 晶粒沿晶断裂的比例较室温下的有所提高, 仍属于脆性断裂。复合材料在 600°C 有 W 晶粒发生了穿晶断裂说明 ZrC 颗粒存在于 W 晶界, 相对于 600°C 时纯 W 材料的晶界强度而言, 提高了 W 晶界的结合强度。 ZrC_p/W 复合材料在 800°C 的断口形貌与室温下的基本一样, 呈脆性断裂, 但 W 晶粒的断口很不平直(见图 4(c))。图 4(d) 为 ZrC_p/W 在 1200°C 下的断口, 已发现 W 晶粒上有较小的剪切唇和小的韧窝, 也有 ZrC 颗粒留下的拔出坑, 部分 W 晶粒已发生了塑性变形和韧性断裂。

2.3 界面结构

图 5 为 ZrC_p/W 复合材料透射电镜像, 从中可以看出, ZrC 颗粒分布在 W 晶界上, 一些 W 晶粒被 ZrC 颗粒隔开, 另一些 W 晶粒与 W 晶粒直接结合。 ZrC_p/W 界面较为平直、干净, 观察不到界面析出物, 同时也未发现界面裂纹, ZrC 颗粒中很少有位错。对 ZrC_p/W 界面的能谱检测和选区电子衍射结果表明, W 扩散到 ZrC 里, 在 ZrC 中形成了 $(\text{Zr}, \text{W})\text{C}$ 固溶体, 并保持 ZrC 的面心立方点阵, 但 Zr 很少扩散到 W 中(见图 6)。 ZrC 是一种非化学计量物, 即 ZrC_x ($x = 0.66\sim 1$)^[7] 为面心立方点阵, 而 C 在点阵八面体间隙中呈无序分布。本文所用的 ZrC 颗粒从其化学元素成分来看, 为 $\text{ZrC}_{0.98}$, 存在少量的 C 空位。 W^{4+} 离子的半径

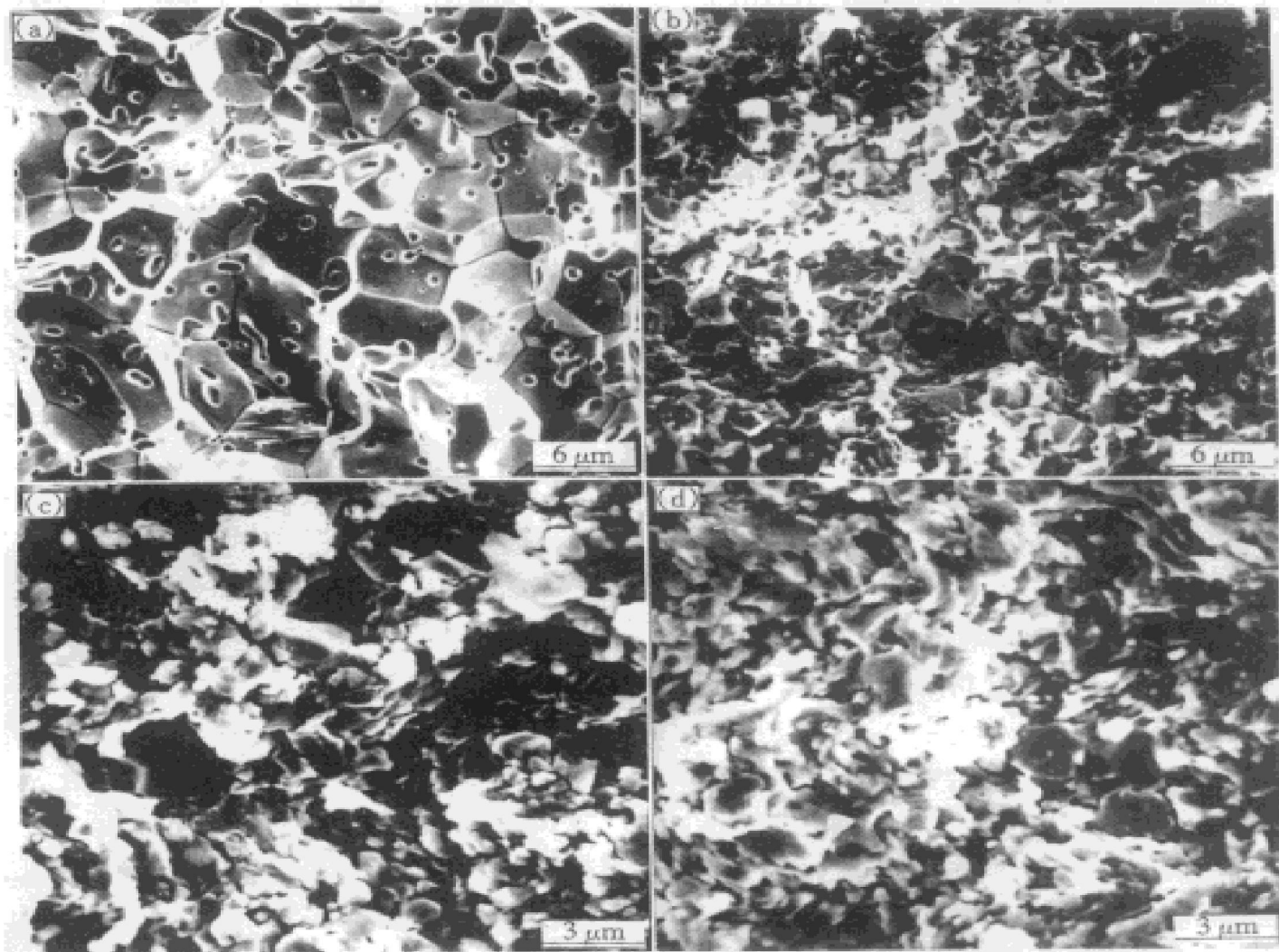


图 4 高温断口形貌

Fig. 4 Fractographs of fracture surfaces at high temperature

(a) —Monolithic W, 600 °C; (b) —ZrC_p/ W, 600 °C; (c) —ZrC_p/ W, 800 °C; (d) —ZrC_p/ W, 1 200 °C

为 0.070 nm, Zr⁴⁺ 离子半径为 0.079 nm^[9], 因此在复合材料烧结时 W 能较好地扩散到 ZrC 点阵中占据 Zr⁴⁺ 的位置, 形成 (Zr, W) C 固溶体, 并仍维持着 ZrC 的空间点阵, 而且该晶体点阵常数在固溶体形成过程中变化很小, 所以想通过 ZrC 与 (Zr, W) C 的衍射斑点来区分两者较困难。由于该透射电镜中能谱仪未能检测到 C 元素, 故无法分析 C 的扩散情况。ZrC_p/ W 界面的这种元素互扩散将有助于界面强度的提高^[10]。ZrC 中溶入少量 W, 会使 ZrC 点阵发生畸变, 起到固溶强化的作用。人们已发现在 TiC 中溶入少量的 W 而形成 (Ti, W) C 固溶体^[11], 因此, 少量 W 溶入 ZrC 中形成的 (Zr, W) C 也会有固溶强化作用, 并促进 ZrC 对 W 基体的增强效果。

2.4 增强机理

纯 W 的塑脆转变温度一般约在 150~170 °C, 并随 W 的纯度和杂质不同而又有所变化^[1]。对室温下的 ZrC_p/ W 复合材料来说, 是硬性 ZrC 颗粒分布于脆性 W 基体中。W 晶粒的变形能力极小, W 基体的变形只能依靠晶界有限的滑动来实现^[12], 当复合材料受载时, W 基体将难以产生滑移变形, 而且这种微小变形还受到 ZrC 颗粒的阻碍, 一旦有裂纹产生, 裂纹就很易在脆性 W 基体和脆性 ZrC 颗粒中扩散, 使材料迅速断裂, 因而 ZrC 颗粒的增强作用难以发挥。脆性材料的强度与孔隙率的关系可用下式表示^[13]

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-\alpha p)$$

式中 p 为气孔率, σ_0 为 $p = 0$ 时的强度; α

为常数, 其值在4~7之间。可见强度随气孔率的提高以指数关系下降。室温下, W 和 ZrC_p/W 都为脆性材料, ZrC_p/W 的气孔率达9.6%, 比纯W 5%的气孔率大得多。由于W 基体的塑脆转变温度在室温以上, 室温时, W 晶界的平均强度高于W 晶内的平均强度, 细化晶粒相当于提高晶界面积, 有利于提高强度。加入ZrC 阻碍了W 晶粒长大, ZrC 能细化复合材料中的W 晶粒, 有利于提高室温强度。但气孔率

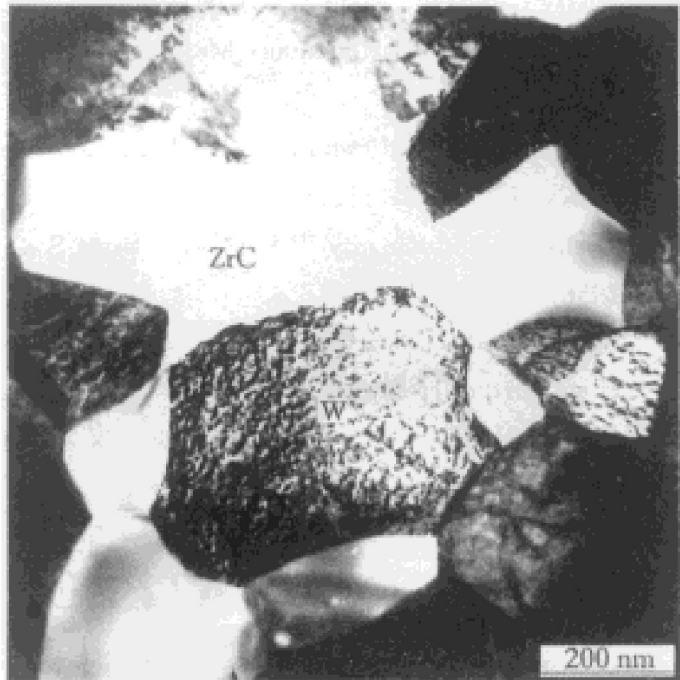


图5 ZrC_p/W 复合材料透射像

Fig. 5 TEM image of ZrC_p/W composites

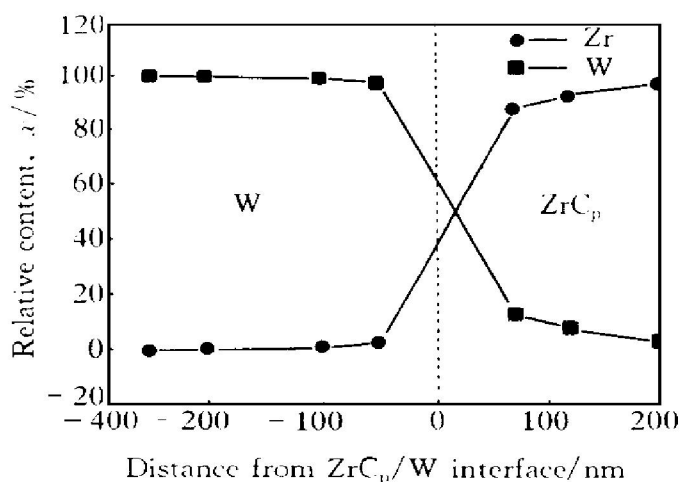


图6 ZrC_p/W 界面的W, Zr元素相对含量

Fig. 6 Relative W, Zr contents in cross section of ZrC_p/W interface

对 ZrC_p/W 材料强度的削弱作用超过了ZrC 颗粒对W 基体的增强作用, 从而使得 ZrC_p/W 在室温时的强度反而比纯W 的低。

研究表明, ZrC 在1200℃的强度和室温强度相当^[9], W 基体高温下有很好的塑性, ZrC_p/W 复合材料在高温下属于ZrC 硬颗粒增强塑性W 基体。在复合材料受力时, W 基体易产生塑性变形, ZrC 颗粒能阻止W 基体中位错滑移和晶界滑移, 从而提高W 基体的抗变形能力, 起位错强化作用。一旦有裂纹产生及裂纹扩展时, 裂纹易被W 基体的塑性变形所钝化, 从而阻止了裂纹的扩展。对金属材料而言, 晶内强度和晶界强度都随温度提高而下降。但由于晶界强度下降幅度更大, 使得高温晶界强度比晶内强度要低, 所以纯W 材料在高温下易发生沿晶断裂。 ZrC_p/W 在800~1200℃的断口上有一些W 晶粒发生晶内断裂(图4(c), (d)), 表明 ZrC_p/W 界面结合强度较高, 并使部分W 晶粒以晶内断裂方式代替晶界断裂, 因此加入ZrC 在一定程度上提高了W 晶界的高温强度。在 ZrC_p/W 界面处, W 和Zr 的互扩散提高了界面结合强度, W 向ZrC 中扩散, 形成(Zr, W)C 固溶体, 而(Zr, W)C 固溶体又促进了ZrC 颗粒的增强作用。 ZrC_p/W 界面强的结合, 能使ZrC 有效地承担载荷和实现载荷传递, 并且对裂纹具有钉扎作用。

高温下由于W 有一定的塑性, 能有效地松弛孔隙和裂纹尖端造成的应力集中, 从而降低孔隙率对材料强度的削弱作用, 并使ZrC 颗粒对W 基体的位错强化、载荷传递和裂纹钉扎等的强化作用在高温下得以充分发挥, 强化作用超过了孔隙率的弱化作用, 导致 ZrC_p/W 复合材料在高温下的强度反而比在室温下的强度要高, 并且比纯W 材料的强度要高。即使是1200℃, 复合材料的强度为971 MPa, 也比室温强度762 MPa高。复合材料在800℃有最高的强度, 随温度继续上升, 则开始下降, 其主要原因是界面强度、W 晶粒的晶内强度和晶界强度都随温度提高而下降, 从而导致复合材料强度下降。因W 的塑脆转变和ZrC 颗粒的强

化,使得 ZrC_p/W 复合材料强度随温度上升而提高。在 Eck^[14] 等对添加了少量 ThO_2 的 W 合金 ($\text{W}-2\text{ThO}_2$) 的研究中也报道过强度随温度上升而提高的现象。

REFERENCES

- 1 Yih S W H and Wang C T. Tungsten Sources, Metallurgy, Properties and Applications. New York: Plenum Press, 1979.
- 2 Raffo P L. J Less Common Metals, 1967, 17: 133.
- 3 Klopp W D and Witzke W R. J Less Common Metals, 1971, 24: 424.
- 4 Luo A, Shin K S and Jacobson D L. Mater Sci Eng A, 1991, 148A: 219.
- 5 Luo A and Jacobson D L. Int Refr Metals and Hard Mater, 1992, 11: 97.
- 6 Li Rongjiu(李荣久). Ceramic-Metal Composites(陶瓷-金属复合材料). Beijing: Metallurgical Industry Press, 1995: 188.
- 7 Wang Lingsen(王零森). Special Ceramics(特种陶瓷). Changsha: Central South University of Technology Press, 1994: 35-40.
- 8 Lanin A G, Turchin V N and Erin D N. Int Refr Metals and Hard Mater, 1990, 9: 154.
- 9 Zhou Yu(周玉). Ceramic Materials(陶瓷材料学). Harbin: Harbin Institute of Technology Press, 1995: 23.
- 10 Levy A V, Locks S R and Leggett H. In: American Rocket Society 15th Annual Meeting, Washington D C, 1960: 1572-1590.
- 11 Edition Committee of Zhuzhou Cemented Carbide Industry Company. Manufacture of Cemented Carbide (硬质合金的生产). Beijing: Metallurgical Industry Press, 1974: 93.
- 12 Subhash G, Lee Y J and Ravichandran. Acta Metall Mater, 1994, 42: 331.
- 13 Coble R L and Kingery W D. J Am Ceram Soc, 1956, 39: 377.
- 14 Eck R, Bildstein H, Simader F *et al.* In: Bildstein H and Ortner H M eds. Proceedings of the 12th International Plansee Seminar, Metallwerk Plansee, Reutte, Austria, 1989: 793-805.

MICROSTRUCTURE AND ELEVATED TEMPERATURE STRENGTH OF ZrC_p/W COMPOSITES

Song Guiming, Zhou Yu, Lei Tingquan, Wang Yujin and Guo Yingkui
*School of Materials Science and Engineering, Harbin Institute of Technology,
 Harbin 150001, P. R. China*

ABSTRACT Tungsten matrix composites containing 20% ZrC particles (volume fraction) was prepared by hot pressing at 2000 °C, 20 MPa in a vacuum of 1.3×10^{-3} Pa for 1 h. The results show that the ZrC particles are well distributed within the W matrix, and the growth of W grains is prevented by the ZrC particles during sintering; there is an interdiffusion of Zr and W in ZrC_p/W interface, which results in a strong bond; a (Zr, W)C solid solution zone is formed in ZrC. As the temperature increased, the bending strength of ZrC_p/W composites increases gradually and reaches its maximum value 1074 MPa at 800 °C, which is 41% higher than 762 MPa at room temperature. The excellent high temperature strength of composites is attributed to tungsten matrix transiting from brittle to ductile with increasing temperature, which makes the strengthening effect of ZrC particle be more significant at high temperature. The strengthening mechanism at high temperature is dislocation strengthening, load transferring and crack pinning.

Key words tungsten matrix composites ZrC particle high temperature strength ductile-brittle transition

(编辑 黄劲松)