

DCP 法 W/ZrC 金属陶瓷组成结构的高温演变

余艺平, 王松, 李伟

(国防科学技术大学 新型陶瓷纤维及其复合材料重点实验室, 湖南 长沙 410073)

摘要: 采用置换填充工艺制备了 W/ZrC 金属陶瓷, 研究了其在不同超高温环境中的组成结构演变规律。结果表明: 随着热处理温度的升高, 材料的质量损失率先增大后减小, 在 2200 °C 时有最大值 2.05%(质量分数), 而孔隙率则不断增大, 在 2600 °C 时达到 9.29%(体积分数)。在材料表面, 残留 Cu 最先熔化挥发流失, 其次残留 Zr, 在 2600 °C 时部分 ZrC 也分解流失。在材料内部, 1800 °C 时未反应完的 WC 相消失, 2200 °C 时残留 Zr-Cu 合金相和 W₂C 相消失, 2600 °C 时只剩下 W 相和 ZrC 相。且随着热处理温度的升高, W 原子向 ZrC 基体中的扩散增多, 导致 ZrC 点阵常数逐渐减小, 同时 W 相由颗粒状变成无规则的长条状, 其颗粒数量和体积含量明显减少, 并形成了大量闭孔。Zr-Cu 合金的流失和 W 原子的扩散是引起 W/ZrC 金属陶瓷在超高温环境中组织结构变化的重要原因。

关键词: W/ZrC 金属陶瓷; 超高温热处理; 组成结构; 扩散

中图分类号: TG146.4⁺11; TB331

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2016)04-0963-05

W/ZrC 金属陶瓷作为一种新型的超高温材料, 具有熔点高、高温强度高、抗热震及抗氧化烧蚀等优异性能, 在火箭发动机喷管和喉衬、耐高温模具和卡具等超高温工作部件领域具有广阔的应用前景^[1-6]。近年来, 一种制备 W/ZrC 金属陶瓷的新方法——置换填充工艺 (DCP), 由于其具有制备温度低、工艺简单、成本低及可实现复杂构件的近净成型等优点, 受到了越来越多研究者的关注^[5-12]。前期的研究表明, DCP 工艺制备的 W/ZrC 金属陶瓷主要由金属 W 相、陶瓷 ZrC 相及低熔点残留 Zr-Cu 合金相构成, 但目前对于其组成结构在超高温环境中的演变规律研究非常少, 而作为一种超高温候选材料, 其组成结构又直接关系到高温部件的工作稳定性。为此, 本工作首次开展了 DCP 工艺制备的 W/ZrC 金属陶瓷在超高温环境下的演变行为研究, 探索了不同超高温热处理温度对其组成结构的影响。

1 实验

以平均粒径为 10 μm 的 WC 粉为原料, 以 3%(质量分数) PCS 为粘结剂, 以二甲苯为溶剂, 球磨混合 4 h, 干燥后研磨过粒度小于 147 μm 的筛网(100 目), 在 20 MPa 压力下冷压成型预制体生坯, 然后在 1600 °C、真空下烧结 1 h, 得到多孔 WC 刚性预制体, 并测得预制体孔隙率为(51.2±1.3)%, 符合 DCP 工艺要求^[1,5]。

最后将刚性预制体固定在石墨模具上, 浸入至 1200 °C 的 Zr₂Cu 合金溶液中, 反应熔渗 2 h 之后移出, 制备得到 W/ZrC 金属陶瓷。通过线切割加工取样, 试样尺寸为 10 mm×10 mm×5 mm。经打磨抛光后, 在高温碳化炉中进行不同温度超高温热处理。超高温热处理温度分别为 1800、2200、2600 °C, 保温时间 1 h, 以氩气为保护气氛。

采用阿基米德排水法测定材料的开孔率; 采用 Siemens D-500 型 X 射线衍射仪分析试样的物相组成, 测试条件: Cu 靶 K α 射线, 管电压 40 kV, 管电流 40 mA, 扫描速度 6 °/min, 2 θ =20°~80°; 采用 Quant-200 型扫描电子显微镜观察试样的背散射电子照片, 以衬度差异区别不同物相, 并借助其携带的能谱进行元素分析。

2 结果与讨论

2.1 W/ZrC 金属陶瓷质量及开孔率的高温演变行为

表 1 为不同超高温热处理后 W/ZrC 金属陶瓷的质量损失率和开孔率, 需说明的是此处的开孔率是热处理后的试样经线切割切开后所测。由表可知, 经过不同温度超高温热处理后, W/ZrC 金属陶瓷的质量损失率和孔隙率都发生了一定的改变。其中随着热处理温度的升高, W/ZrC 金属陶瓷的质量损失率先增大后减小, 在 2200 °C 时质量损失率有最大值 2.05% (质量分数, 下同), 而 W/ZrC 金属陶瓷的开孔率则随热处理温度的升

收稿日期: 2015-04-15

基金项目: 上海航天科技创新基金项目 (SAST201368); 湖南省高校科技创新团队支持计划资助; 国防科技大学创新群体资助

作者简介: 余艺平, 男, 1990 年生, 硕士生, 国防科学技术大学新型陶瓷纤维及其复合材料重点实验室, 湖南 长沙 410073, 电话: 0731-84576441, E-mail: beijingyuyiping@163.com

高而不断增大, 经 2600 °C/1 h/Ar 超高温热处理后达到 9.29%(体积分数), 比原始材料的开孔率增大了近 6 倍。这是由于 DCP 工艺制备的 W/ZrC 金属陶瓷中含有残留的 Zr-Cu 合金, 其熔点仅为 1100~1300 °C, 在本研究中的超高温热处理温度下会发生熔化挥发流失, 从而造成 W/ZrC 金属陶瓷的质量损失和孔隙率增大。

2.2 W/ZrC 金属陶瓷表面形貌的高温演变行为

图 1 为不同超高温热处理后 W/ZrC 金属陶瓷的表面形貌。由图可知, 经过不同超高温热处理后 W/ZrC 金属陶瓷的表面状态均发生了明显的变化。1800 °C 热处理后的试样表面出现了片状突起及孔隙, 而 2200 °C 热处理后的试样表面为大量小颗粒堆积状, 且孔隙明显增大增多, 当热处理温度达到 2600 °C 时, 试样表面则呈现连续熔融状, 孔隙很少。

经能谱分析, 1800 °C 热处理后试样表面的片状突起主要含 W、Zr 2 种元素, 有可能是由于在热处理过程中, 试样内部的 Zr-Cu 合金熔化流出至表面时, 随着 Cu(熔点为 1085 °C)的挥发流失, Zr(熔点为 1855 °C)逐渐积累, 与 W 反应生成 W-Zr 合金。王玉金等^[12]在用 DCP 工艺制备 W/ZrC 金属陶瓷过程中就发现有 W₂Zr 相的生成。当热处理温度为 2200 °C 时, Zr 也将大量熔化流失, 来不及与 W 反应, 从而形成多孔的小颗粒骨架。而能谱分析 2600 °C 热处理后出现的连续相时, 发现其主要含 W、C 2 种元素, 可能是由于 ZrC 在 2500~2900 °C 会发生分解和挥发生成单质 Zr 和 C^[13], 如式(1), 分解产生的 Zr 将挥发溢出, 而新生成的 C 则与 W 迅速发生反应生成 W₂C (熔点为 2755 °C), 如式(2), 在试样表面形成了连续状物相, 孔隙也因此减少, 而孔隙是 W/ZrC 金属陶瓷内部残留合金流失的通道, 因此 2.1 节中材料的质量损失率出现了先增大后减小的现象。



2.3 W/ZrC 金属陶瓷内部物相组成的超高温演变行为

图 2 为不同超高温热处理后 W/ZrC 金属陶瓷的

XRD 图谱。由图可知, 热处理前的 W/ZrC 金属陶瓷 XRD 谱图中不仅有 W 峰、ZrC 峰, 还包含有未反应完的 WC 峰、W₂C 峰及残留 Zr-Cu 合金峰。经过超高温热处理之后, XRD 谱图中衍射峰明显减少, 其中 WC 峰在 1800 °C、1 h 热处理后消失, Zr-Cu 合金峰在 1800 °C 热处理后变得非常微弱, 在 2200 °C 基本消失, 而 W₂C 峰的强度相对于 W 峰的强度则随着热处理温度的升高先增强后减弱, 在热处理温度达到 2200 °C 时 W₂C 峰则完全消失, 当经过 2600 °C、1 h 热处理后, XRD 谱图中则只剩下尖锐 ZrC 峰和 W 峰。结果表明, 经过热处理后, 材料的物相组成种类减少, 结晶度增大。

从图 2 中还可以看出, 经过不同超高温热处理后, 材料的 XRD 谱图中 ZrC 衍射峰和 W 衍射峰的位置都发生了明显的偏移, 其中 ZrC 衍射峰随着热处理温度的升高, 不断往右偏移, 如(111)晶面衍射峰从原始的 33.038° 偏移到了 34.313°; W 衍射峰则随热处理温度的升高先往右偏移再往左偏移, 如(110)晶面衍射峰, 当热处理温度为 2200 °C 时, 其由原始的 40.244° 往右偏移至 40.587°; 当热处理温度为 2600 °C 时, 又往左偏移至 39.803°。由于峰型的偏移发生了峰型重叠, 尤其在经过 2600 °C、1 h 热处理后, 如图中 ZrC(200)衍射峰和 W(110)衍射峰及 ZrC(220)衍射峰和 W(200)衍射峰。

由 Bragg 衍射公式可知, 衍射角的变化对应着相应晶面间距的变化, 本节中分析了 ZrC(111)晶面间距

表 1 不同超高温热处理后 W/ZrC 金属陶瓷的质量损失率和开孔率

Table 1 Mass loss and open porosity of W/ZrC cermets after heat treatment at different temperatures

Temperature/°C	Mass loss, ω/%	Open porosity, φ/%
Original	-	1.62
1800	1.77	4.21
2200	2.05	5.88
2600	1.12	9.29

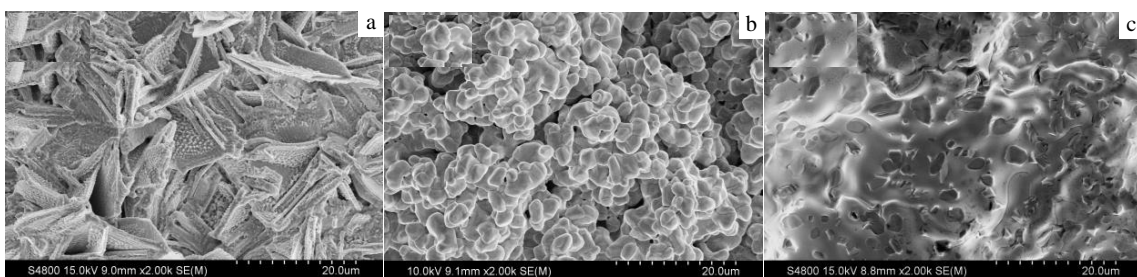


图 1 不同超高温热处理后 W/ZrC 金属陶瓷的表面形貌

Fig.1 Surface morphologies of W/ZrC cermets after heat treatment at different temperatures: (a) 1800 °C, (b) 2200 °C and (c) 2600 °C

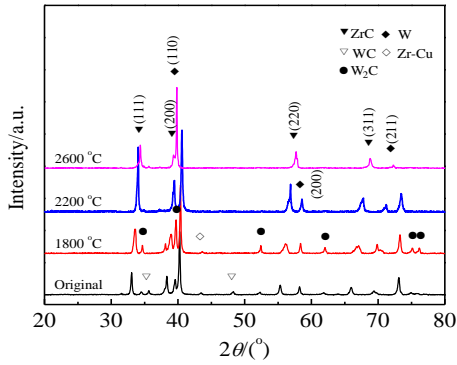


图 2 不同超高温热处理后 W/ZrC 金属陶瓷的 XRD 图谱
Fig.2 XRD patterns of W/ZrC cermets after ultra-high temperature heat treatment

和 W(110)晶面间距随热处理温度升高的变化趋势, 见图 3。由图 3a 可知, ZrC(111)晶面间距随热处理温度的升高呈现线性减小, 由初始的 0.2709 nm 减小为 2600 °C 的 0.2611 nm, 减小了 3.62%。由图 3b 可知, W(110)晶面间距则随热处理温度的升高先减小后增大, 在 2200 °C 时有最小值 0.2221 nm。

其中, ZrC 晶面间距的减小是由超高温热处理过程中 W 原子向 ZrC 晶格扩散引起的。W 原子的共价半径 (0.138 nm) 小于 Zr 原子的共价半径 (0.160 nm), 在高温下, W 原子扩散至 ZrC 晶格内取代 Zr 原子, 形成了置换固溶体($Zr_xW_yC_z$), 这与其他研究者的报道相一致^[1,10], 且此置换固溶体与纯的 ZrC 具有相同的晶体结构——NaCl 型面心立方点阵。当热处理温度升高时, W 原子扩散能力增强, ZrC 固溶度增大, 导致 ZrC 基体内 W 含量不断增加, ZrC 点阵常数不断减小。而 W 晶面间距随热处理温度的升高先减小后增大, 这跟热处理过程中 C 原子与 Zr 原子的扩散有关。DCP 工艺中 W 是由 WC 通过不断“排出”C 原子而逐步生成的, 但反应不完全, W 中依然有部分 C 原子残留, 当进行后续热处理时, C 原子继续向外扩散, 且 C 原子扩散速度远大于 W 原子的扩散速度^[14], 当处于间隙位置的 C 原子越来越少时, W 晶格的晶面间距会逐渐变小, 其衍射峰则逐步右移。当热处理温度达到 2200 °C 以后时, 在 C 原子和 W 原子向外扩散的同时, Zr 原子也向 W 相扩散, 由 W-Zr 二元相图可知, 在 2200 °C 以上时 Zr 在 W 中最大固溶度可达 3.5%, 由于 Zr 原子共价半径大于 W 原子共价半径, 因此造成 W 晶面间距增大。

2.4 W/ZrC 金属陶瓷内部组织结构的超高温演变行为

图 4 为不同超高温热处理后 W/ZrC 金属陶瓷的背散射电子照片。由图可知, 超高温热处理前后, W/ZrC 金属陶瓷的组织结构主要都为分散的白色颗粒 W 相、

连续状的灰色基体 ZrC 相及孔隙组成。通过对比图 4a、4b、4c 及 4d, 发现随着热处理温度的升高, W/ZrC 金属陶瓷内部的孔隙不断增多增大, 而白色颗粒 W 相的数量则不断减少, 同时其粒径也减小。当热处理温度达到 2600 °C 时, W 颗粒数量减少非常明显, 且由近似圆形颗粒状变成不规则长条状。

对比图 4e、4f、4g 及 4h 时, 发现经过 1800 °C 超高温热处理后 W 颗粒的分层现象消失, 在 ZrC 基体中心区域仍然有 Zr-Cu 合金残留 (如图 4f), 当热处理温度达到 2200 °C 时, 残留 Zr-Cu 合金几乎全部消失, 且从图 4c、图 4g 可以看到在 ZrC 基体中心区域出现了大量孔隙, 这可能就是残留 Zr-Cu 合金流失所留下的。大量孔隙的出现可能会导致材料力学性能下降^[15], 同时 Zhang^[1]的研究表明, 一定含量的残留 Zr-Cu 合金有利于提高 W/ZrC 金属陶瓷的工作性能。因此, 从改善 W/ZrC 金属陶瓷的组织结构和性能方面来说, 热处理温度为 1800 °C 更加适宜。从图 4g 中还发现部分白色 W 颗粒周边还出现了灰白色相, 经 EDS 能谱分析发现里面主要含 W、Zr 及 C 3 种元素, 且 W 含量最多, 可能是热处理过程中 W 颗粒中的 W 原子大量扩散至周边 ZrC 基体内所生成的(W, Zr)C 固溶体, 而在 ZrC 基体中心区域也发现有 W 元素存在, 但由于其含量较少, 因此两者在背散射电子照片中显示出了不同的颜色。

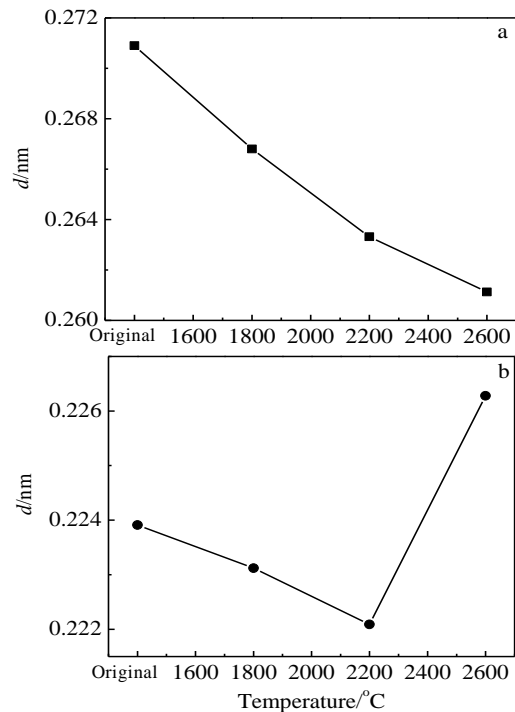


图 3 不同超高温热处理后的 ZrC(111)和 W(110)晶面间距变化趋势
Fig.3 Interplanar crystal spacings change with heat treatment temperature: (a) ZrC(111) and (b) W(110)

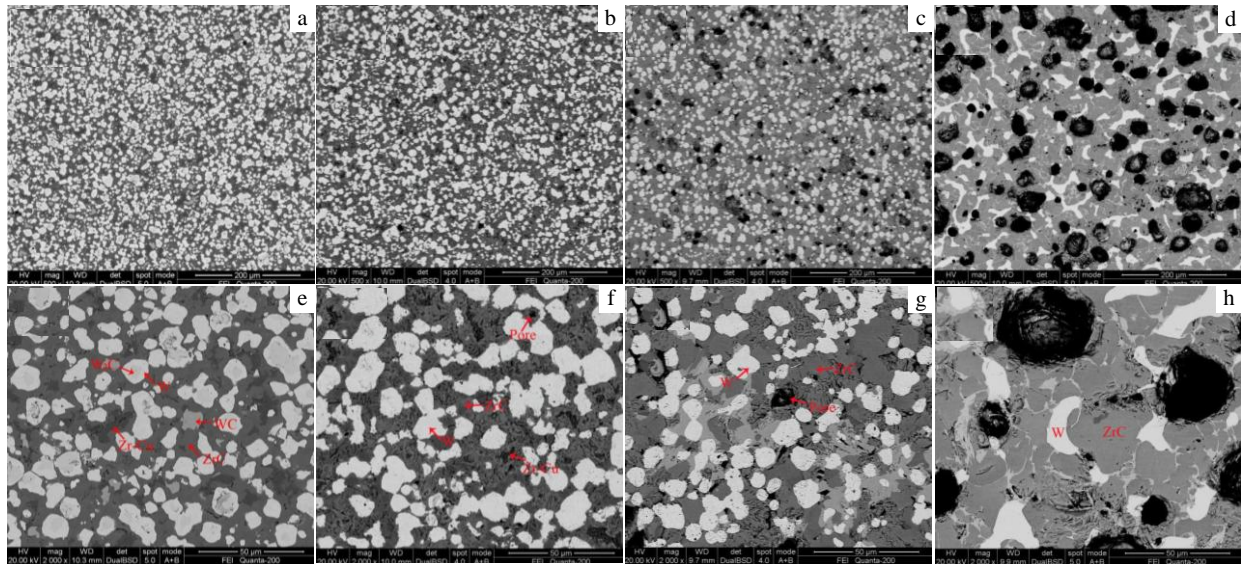


图 4 不同超高温热处理后 W/ZrC 金属陶瓷的背散射电子照片

Fig.4 Backscattered electron images of the original (a, e) and the W/ZrC cermets after heat treatment at 1800 °C (b, f), 2200 °C (c, g), and 2600 °C (d, h)

随着 W 原子向 ZrC 基体中扩散的进行, W 颗粒的形状也发生改变, 如图 4d、4h, 粒径较大的 W 颗粒逐渐变小呈无规则长条状, 而粒径较小的 W 颗粒经 2600 °C 热处理后基本上全部固溶分解, 且生成的 (W, Zr)C 固溶体基本趋于一致, 同时在材料中出现了大孔径的孔隙, 可能是 W 颗粒溶解后所残留的孔隙和 Zr-Cu 合金流失后所残留的孔隙造成的。

最后, 还通过 Image J 软件详细分析了超高温热处理后 W/ZrC 金属陶瓷各相的含量, 其结果见表 2。由表 2 可知, 随着热处理温度的升高, W/ZrC 金属陶瓷中 W 相体积含量逐渐减少, 孔隙体积含量却逐渐增大, 在 2600 °C 时两者含量变化最为明显, 其中 W 相由原始的 42.3% 减为 13.3%, 减少了近 3 倍多, 而孔隙由原始的 0.2% 增大到了 26.4%, 对比排煤油法测定的开孔率 9.29%, 说明材料内部形成了大量闭孔, 可能是 W 颗粒向 ZrC 基体的固溶所造成的。

表 2 超高温热处理后 W/ZrC 金属陶瓷各相含量

Table 2 Content of different phases in W/ZrC cermets after heat treatment ($\phi/\%$)

Temperature/°C	W	ZrC	Pore	Zr-Cu
Original	42.3	53.9	0.2	3.6
1800	39.2	57.6	0.7	2.5
2200	32.4	62.8	4.8	-
2600	13.3	60.3	26.4	-

3 结 论

1) 随着热处理温度的升高, W/ZrC 金属陶瓷的质量损失率先增大后减小, 在 2200 °C 时达到最大值 2.05%, 而开孔率则不断增大, 在 2600 °C 时有最大值 9.29%。

2) 随着热处理温度的升高, W/ZrC 金属陶瓷表面孔隙先增多后减小, 表面物相的变化可分为 3 阶段: 1800 °C 时 Cu 熔化挥发流失, 2200 °C 时 Zr 熔化挥发流失, 2600 °C 时 ZrC 分解流失。

3) 随着热处理温度的升高, W/ZrC 金属陶瓷的物相种类减少, 结晶度增大。当热处理温度超过 1800 °C 时, WC 相消失; 当热处理温度超过 2200 °C 时, Zr-Cu 合金相和 W₂C 相消失。同时在热处理过程中还形成了 (W, Zr)C 固溶相, 导致 ZrC 点阵常数减小。

4) 随着热处理温度的升高, W/ZrC 金属陶瓷中 W 相由颗粒状变为长条状, 且含量明显减少, 由原始的 42.3% 减小为 2600 °C 时的 13.3%; 同时形成了大量闭孔, 导致孔隙含量急剧增大, 由原始的 0.2% 增大到 2600 °C 时的 26.4%。

5) 低熔点 Zr-Cu 合金的流失和 W 原子向 ZrC 基体的扩散固溶, 是引起 DCP 法 W/ZrC 金属陶瓷在超高温环境中的组织结构变化的关键原因。

- [1] Zhang Shouming, Wang Song, Li Wei *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2011, 509: 8327
- [2] Song Guiming(宋桂明), Bai Houshan(白厚善), Zhou Yu(周玉) *et al. Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2000, 29(2): 101
- [3] Wang Yujin, Peng Huaxin, Zhou Yu *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2011, 528: 1805
- [4] Sandhage K H, Unocic R R, Dickerson M B *et al. US Patent*, No.6596698[P], 2003
- [5] Dickerson M B, Snyder R L, Sandhage K H. *Journal of the American Ceramic Society*[J], 2002, 85(3): 730
- [6] Dickerson M B, Wurm P J, Schorr J R *et al. Journal of Materials Science*[J], 2004, 39: 6005
- [7] Zhang Shouming, Wang Song, Zhu Yulin *et al. Materials Science Forum*[J], 2011, 675-677: 819
- [8] Zhang Shouming, Wang Song, Li Wei *et al. Material Letters*[J], 2011, 65: 2910
- [9] Zhao Yanwei(赵彦伟), Wang Yujin(王玉金), Zhang Taiquan (张太全) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2009, 38(1):143
- [10] Zhu Yulin, Wang Song, Li Wei *et al. Scripta Materialia*[J], 2012, 67: 822
- [11] Zhu Yulin, Wang Song, Chen Hongmei *et al. Materials Letters*[J], 2013, 108: 204
- [12] Wang Yujin(王玉金), Jin Xiuyu(金秀宇), Zhao Yanwei(赵彦伟) *et al. Transactions of Materials and Heat Treatment*(材料热处理学报) [J], 2012, 33(2): 11
- [13] Kosolapova Y T. *Handbook of High Temperature Compounds: Properties Productions Applications*[M]. Washington: Hemisphere Publishing Corporation, 1990: 509
- [14] Grzesik Z, Dickerson M B, Sandhage K H. *J Mater Res*[J], 2003, 18(9): 2135
- [15] 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) [J], 1999, 9(1): 49

Microstructure Evolution of DCP-Derived W/ZrC Cermets at Ultra-high Temperature

Yu Yiping, Wang Song, Li Wei

(Science and Technology on Advanced Ceramic Fibers and Composites Laboratory,
National University of Defense Technology, Changsha 410073, China)

Abstract: W/ZrC cermets were fabricated by a DCP method. The evolution laws of composition and microstructure of W/ZrC cermets in different ultrahigh temperature environment were investigated. Results show that the heat-treated microstructure of W/ZrC cermets is still comprised of metal tungsten and ceramic zirconium carbide. With the temperature increasing, the mass loss first increases and then decreases, attaining a maximum 2.05 wt% at 2200 °C, and the open porosity increases constantly, reaching to 9.29 vol% at 2600 °C. On the material surface, the residual Cu melt and volatilize firstly, followed by residual Zr; besides, a few ZrC vaporizes at 2600 °C. While inside the material, the WC phases disappear after heat treatment at 1800 °C, also the residual Zr-Cu alloy phases and W₂C phases at 2200 °C; when heat treated at 2600 °C, only W phases and ZrC phases remain in W/ZrC cermets. Moreover, more W atoms diffuse into the ZrC phases along with the temperature increasing, leading to decrease of lattice constants of ZrC, and the orbicular W phases change to be ruleless long strip, whose quantity and volume fraction decline to form lots of obturators contrarily. The melting loss of remanent Zr-Cu alloy and diffusion of W atoms are important reasons for composition and microstructure changes of W/ZrC cermets at ultra-high temperature.

Key words: W/ZrC cermets; ultra-high temperature heat treatment; microstructure; diffusion

Corresponding author: Yu Yiping, Candidate for Master, Science and Technology on Advanced Ceramic Fibers and Composites Laboratory, National University of Defense Technology, Changsha 410073, P. R. China, Tel: 0086-731-84576441, E-mail: beijingyuyiping@163.com