

烧结温度对 W-40vol%ZrC 性能与组织的影响

李鹏飞, 范景莲, 章曼, 冯康杰, 韩勇, 田家敏

(中南大学粉末冶金国家重点实验室, 湖南长沙 410083)

摘要: 采用放电等离子烧结 (spark plasma sintering, SPS) 和常压氢气烧结制备了 W-40vol%ZrC 的复合材料, 研究了烧结温度对其密度、力学性能和微观组织的影响。结果表明, 采用 SPS 烧结能在低于常压氢气烧结 200 °C 下, 实现 W-40vol%ZrC 的高相对密度、高强度和细晶组织。采用 SPS 烧结在 1600 °C 时的相对密度、硬度和抗弯强度分别达到 98.56%、HRA 78.1 和 501 MPa, W 和 ZrC 的平均晶粒度分别为 3 和 1.5 μm; 而采用常压氢气烧结在 1860 °C 烧结时达到最优值, 其相对密度、硬度和抗弯强度达到 98.95%、HRA 77.3 和 726 MPa, W 和 ZrC 的平均晶粒度分别为 10 和 4.5 μm。微观组织分析显示 SPS 烧结较常压氢气烧结制备 W-40vol%ZrC 的 ZrC 相分布更加均匀细小, 其能减少材料变形中由于 ZrC 团聚造成应力集中而引发的脆性断裂。

关键词: SPS; 硬度; 晶粒度; 相对密度; 抗弯强度

中图分类号: TB333

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2019)01-0335-06

钨具有高熔点, 高的高温强度, 良好的导热性和耐腐蚀性等特性, 广泛应用于航空航天、兵器和原子核能等领域。随着尖端技术的发展, 国防军工对钨材料提出了更苛刻的性能要求: 具有优异的高温强度同时具有良好的抗氧化特性。然而, 现有的商业钨存在晶粒粗、脆性大、再结晶温度低、抗高温氧化性差等问题, 限制了其在尖端领域的应用^[1,2]。为了提高钨的性能, 国内外学者开展了添加稀土氧化物或碳化物作为强化相的研究, 结果表明其一定程度上提高了材料的再结晶温度、高温强度和抗烧蚀能力^[3-6]。ZrC 较其它碳化物具有更高的熔点(3445 °C)和硬度 (28.4 GPa), 较低密度 (6.63 g/cm³)和优异耐腐蚀性, 并与钨具有相近的热膨胀系数、热导率, 因此 W-ZrC 材料被认为是一种很具潜力的材料, 在国内外得到一定的研究^[7-14]; 已开展的制备方法包括融渗反应 (displacive compensation of porosity, DCP)、放电等离子烧结 (SPS)、热压 (hot pressing, HP)、反应烧结和常压氢气烧结等。Zhang 等^[11]采用 DCP 法制备了 W-ZrC 材料, 其抗弯强度为 356 MPa 左右, 具有较好的抗烧蚀性能; Roosta、Kang 等^[12-14]采用热压制备了 W-40vol%ZrC 的复合材料, 在同一烧蚀条件下的失重率仅为 W-20vol%Cu 材料的一半。Kang 等^[14]采用 SPS 制备了 W-ZrC 材料, 发现 ZrC 能与 W 形成利于提高强度的 (Zr,W)C 相, 能够实现材料快速烧结和晶粒细化。

然而, 目前采用 SPS 研究的还不充分, 并且其原料一般采用微米级 ZrC 或 ZrO₂ 粉末, 不利于 ZrC 相在 W 基体中均匀分布。为此, 本研究设计采用纳米级 ZrC 粉作为原料制备 W-40vol%ZrC 材料, 利用放电等离子烧结以减少烧结过程由于晶粒长大引起的第二相长大团聚, 同时通过对比常压氢气烧结的微观组织, 研究不同烧结方式和温度对材料组织和力学性能的影响机理。

1 实验

采用纳米 ZrC (纯度 > 83%, 粒度约 50 nm)、W 粉 (粒度 2~3 μm, 纯度 > 99%) 为原材料, 经高能球磨制备出 W-40vol%ZrC 复合粉末为细小球状和部分扁平状大颗粒混合粉末, 如图 1a 所示; 对粉末进行进一步放大如图 1b 所示, W 粉末颗粒表面均匀分布着纳米 ZrC 颗粒, 说明 ZrC 粉末均匀分布在 W 粉末。然后将复合粉末分别经放电等离子烧结和常压氢气烧结制备出 W-40vol%ZrC 材料 (研究中均简称为 W-40ZrC, 其中采用 SPS 制备用 S-W40ZrC 标识, 采用常压氢气烧结制备用 O-W40ZrC 标识)。依次采用 180、240、400、800、1500 号的金刚石砂纸对烧结后样品进行水磨, 并置于干燥箱中干燥。采用阿基米德排水法测量材料的密度; 在 Instron-3369 型力学试验机上检测样品的抗弯强度; 采用捷克 NOVA TM

收稿日期: 2018-01-09

基金项目: 国家自然科学基金 (51474242, 51404308); 国家科技部重大专项 (2014GB115000)

作者简介: 李鹏飞, 男, 1986 年生, 博士, 中南大学粉末冶金国家重点实验室, 湖南长沙 410086, 电话: 0731-87654301, E-mail: lipf166@163.com

NanoSEM230 超高分辨率场发射扫描电镜观察样品断面形貌，并利用 EDX 能谱仪进行选区或定点成分分析。放电等离子烧结与常压氢气烧结的具体工艺如下：
 (1) 放电等离子烧结：采用直径为 40 mm 的石墨模具，取高纯石墨纸贴于模具内表面，然后称将 W-40ZrC 复合粉末倒入模具内，将装有粉末的模具置于 FCT D25/3 放电等离子烧结炉进行烧结，烧结工艺为经 80 °C/min 升温速率加热至 800 °C，保温 30 min，然后以 60 °C/min 升温速率加热至烧结温度（1600，1700 和 1800 °C），保温 20 min，然后样品随炉冷却，详见图 2 中放电等离子烧结工艺路线。同时，材料压力控制工艺为：在室温到 400 °C 不加压，400 到 800 °C 逐渐加压至 30 MPa，烧结完成后逐渐卸压。将样品表面石墨纸磨掉后，切割成 5 mm×5 mm×20 mm 的抗弯试样进行相关组织和性能的检测。
 (2) 常压氢气烧结：将 W-40ZrC 复合粉末在 25 t 油压机上压制成“工”字型试样模压成形，压制压力为 350 MPa。将压坯置于氢气气氛的高温炉中进行烧结，烧结温度分别为 1800，1830，1860 和 1890 °C，保温 3 h，制备出 O-W40ZrC 样品。

2 结果与讨论

2.1 烧结温度对 W-40ZrC 相对密度和力学性能的影响

表 1 为 W-40ZrC 材料在 SPS 和常压氢气烧结时的密度和硬度。S-W40ZrC 材料随烧结温度的升高密度

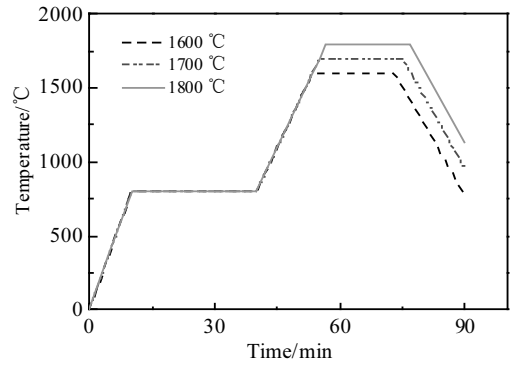


图 2 W-40ZrC 材料放电等离子烧结升温工艺

Fig.2 Heating history during the fabrication of S-W40ZrC composites

表 1 SPS 烧结和常压氢气烧结 W-40ZrC 样品的密度与硬度

Table 1 Relative density and hardness of W-40ZrC composites

Sample	Sintering temperature/°C	Density /g·cm ⁻³	Relative density/%	HRA
S-W40ZrC	1600	14.66	98.56	78.1
	1700	14.64	98.43	78.2
	1800	14.55	97.80	77.3
O-W40ZrC	1800	14.64	98.44	76.8
	1830	14.67	98.65	77.1
	1860	14.71	98.95	77.3
	1890	14.72	98.96	77.2

和硬度呈现下降趋势，其在 1600 °C 时致密度即可达到 98.56%，硬度值 HRA 78.1；O-W40ZrC 材料随烧结温度升高相对密度和硬度呈现逐渐升高，在 1860 °C 时致密度 98.95%，硬度值 HRA 77.3。

图 3 为放电等离子烧结和常压氢气气氛烧结样品的抗弯强度与烧结温度的对应曲线。S-W40ZrC 和 O-W40ZrC 材料的抗弯强度与硬度和致密度的变化趋势基本类似。采用 SPS 与常压氢气烧结相比，在 30 MPa 压力 1600 °C 烧结 20 min 其致密度即可达到 98.56%，说明在压力烧结下促进材料内原子和孔隙的迁移，提高了材料致密化。采用常压氢气烧结的样品，抗弯强度呈现先升高后降低的趋势，致密度随温度升高基本不变，说明常压烧结的最佳温度为 1860 °C，其抗弯强度达到 726 MPa；材料的抗弯强度和硬度变化趋势相一致，其原因是随温度升高，材料中钨晶粒和 ZrC 将逐渐长大，从而导致硬度和强度的降低。

2.2 烧结温度对 W-40ZrC 材料金相组织的影响

图 4 是采用 SPS 和常压氢气烧结在不同烧结温度下 W-40ZrC 材料的金相照片，同时根据金相图测得复

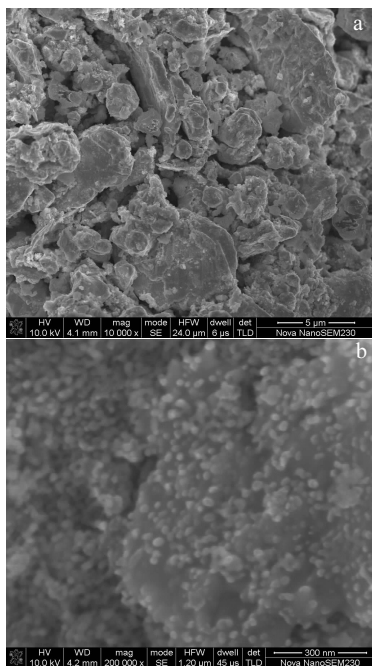


图 1 W-40ZrC 复合粉末 SEM 照片

Fig.1 SEM images of the W-40ZrC composite powders

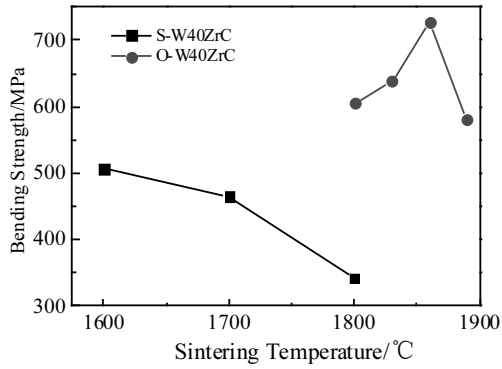


图 3 不同烧结温度下 W-40ZrC 的抗弯强度

Fig.3 Bending strength of W-40ZrC composites at different sintering temperatures

合材料中 W 和 ZrC 的晶粒尺寸如表 2 所示。随烧结温度升高，材料晶粒明显长大，ZrC 也呈现聚集长大趋势。在 1600 °C 烧结时，ZrC 粒子能较均匀地分布在 W 基体之中，此时 ZrC 平均晶粒直径约为 1.5 μm，W 晶粒的直径约为 3.5 μm。根据 Hall-Petch 的关系式^[15]：

$$\sigma_y = \sigma_0 + K_y d^{-1/2}$$

式中， σ_y 为材料屈服强度， σ_0 和 K_y 为与材料有关的常数， d 为晶粒直径。1600 °C 烧结 W-40ZrC 样品的高抗弯强度和硬度可归因于它的细晶组织和高密度。

2.3 W-40ZrC 材料断口形貌组织与断裂机理分析

图 5 为 W-40ZrC 材料分别在 1600，1700，1800 °C 放电等离子烧结后抗弯试验样品的断口形貌。W-40ZrC 经放电等离子烧结后晶粒细小均匀，结合断口的背散射

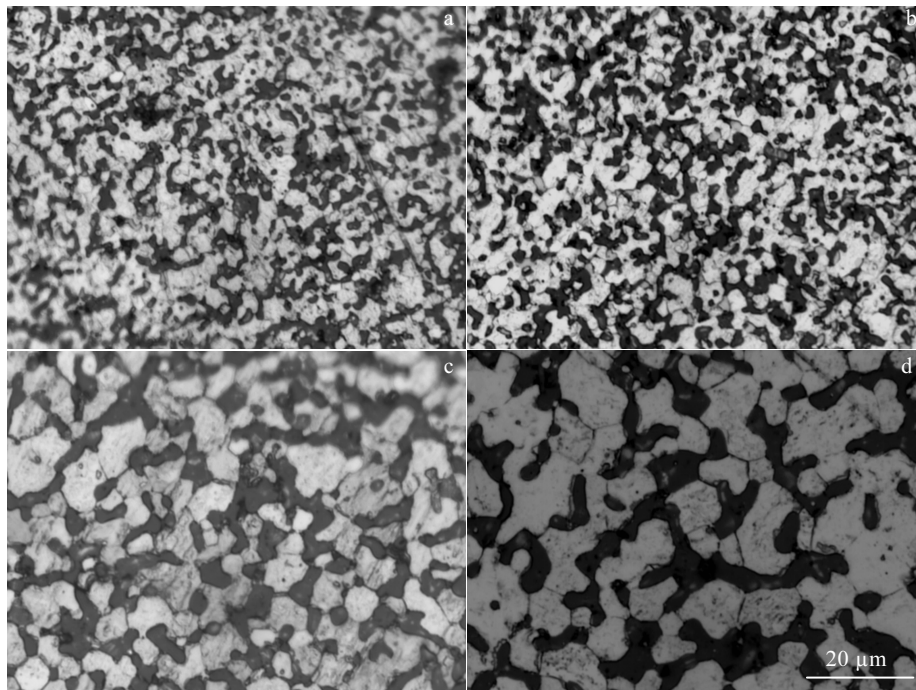


图 4 不同烧结温度下 W-40ZrC 材料的金相组织形貌

Fig.4 Optical metallographs of S-W40ZrC sintered at the temperature of 1600 °C (a), 1700 °C (b), 1800 °C (c), and O-W40ZrC 1800 °C (d)

表 2 不同制备工艺下 W-40ZrC 样品的平均粒径

Table 2 Average grain sizes of W-40ZrC composites

Sample	Sintering temperature/°C	Average grain size/μm	
		ZrC	W
S-W40ZrC	1600	1.5	3.5
	1700	1.7	4
	1800	3.5	6
O-W40ZrC	1800	4.5	10

电子图片和能谱分析(图 6 所示)，W 相和 ZrC 相分布均匀(灰白色晶粒为 W 相，灰黑色的小颗粒相为 ZrC 相)。样品断口中，基本以沿晶断裂为主，存在少量钨晶粒的穿晶解离断裂(如图 6a, 6c 中的①和②)和 ZrC(如图 6c 中的③)的部分穿晶解离断裂。1800 °C 烧结时晶粒尺寸明显较大，有较多的贯穿整个晶粒的裂纹，所以在 1800 °C 烧结时材料的强度和硬度下降幅度较大。

图 7 为 S-W40ZrC 在 1600，1700 和 1800 °C 烧结样品的 XRD 分析。1600 至 1800 °C 烧结后基本组成为 W

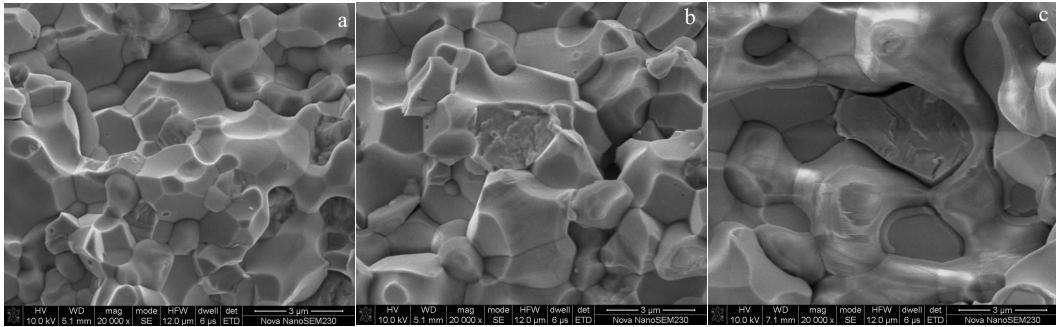


图 5 S-W40ZrC 样品在不同烧结温度的断口形貌

Fig.5 SEM fractographs of S-W40ZrC composites sintered at different temperatures: (a) 1600 °C, (b) 1700 °C, and (c) 1800 °C

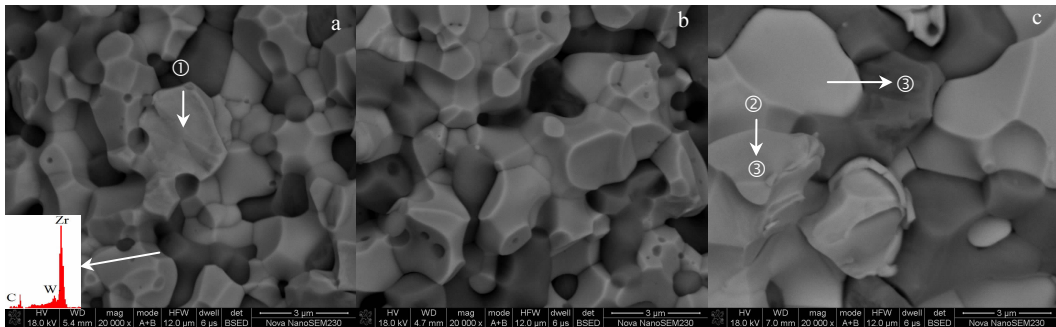


图 6 S-W40ZrC 样品在不同烧结温度断口的背散射电子形貌

Fig.6 Backscattered electron images of S-W40ZrC sintered at different temperatures: (a) 1600°C, (b) 1700°C, and (c) 1800 °C

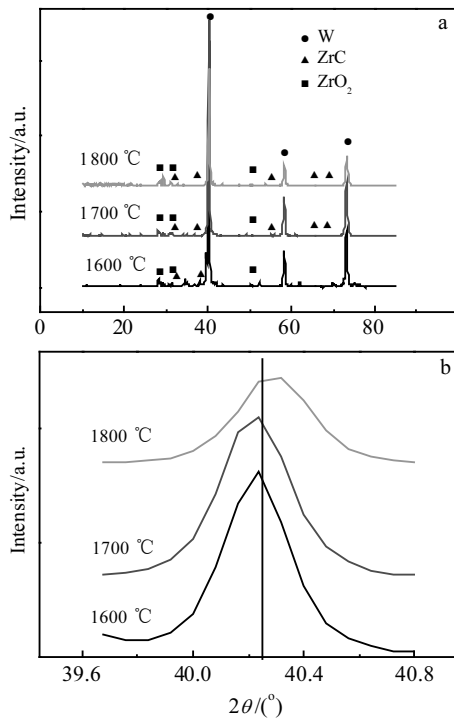


图 7 S-W40ZrC 在不同烧结温度的 XRD 图谱

Fig.7 XRD patterns of S-W40ZrC composites sintered at different temperatures (a) and peak shift observed from the (100) diffraction plane of W phase (b)

相， ZrC 相的峰相对较弱，并有少量的 ZrO₂ 生成。进一步放大钨 (100) 晶面附近的衍射峰，发现其由 1600 °C 的 $2\theta=40.22^\circ$ 增大至 1800 °C 的 $2\theta=40.32^\circ$ ，与 JCPDS 标准卡片 (04-0806) 中 (100) 晶面衍射峰的位置 $2\theta=40.26^\circ$ 有较好的一致性。值得注意的是钨 (100) 晶面衍射峰位置向更高角度发生偏移，其原因一方面是由于随温度升高 ZrC 和 W 原子的扩散能力增加，ZrC 的原子扩散进入 W 点阵中导致了钨晶格畸变^[7]；另一方面 W 的热膨胀系数小于 ZrC，当烧结温度升高 W 和 ZrC 晶粒发生长大，晶粒长大后材料在冷却过程 W 晶粒受到压应力。

图 8 为常压氢气气氛烧结的 W-40ZrC 材料经抗弯试验样品的断口形貌。随着烧结温度升高 ZrC 和 W 相晶粒长大现象不明显，其中钨晶粒呈现穿晶和沿晶混合断裂模式 (如图 8e, 8f 中①②③④各点)，而 ZrC 基本上是以穿晶解离断裂形式存在 (如图 8e, 8f 中⑤⑥⑦⑧⑨⑩各点)。ZrC 和钨相比，其具有更高的弹性模量，(W 的弹性模量 304 GPa^[14]，ZrC 的弹性模量 549 GPa^[16])。基于材料在变形过程中的等应变原理，在相同应变下时 ZrC 晶粒较 W 晶粒将要承受更大的应力，这是 ZrC 发生穿晶解离断裂的主要原因。

通过对比放电等离子烧结和常压氢气烧结样品微观组织和断裂形式，结合颗粒增强材料失效机理，在微

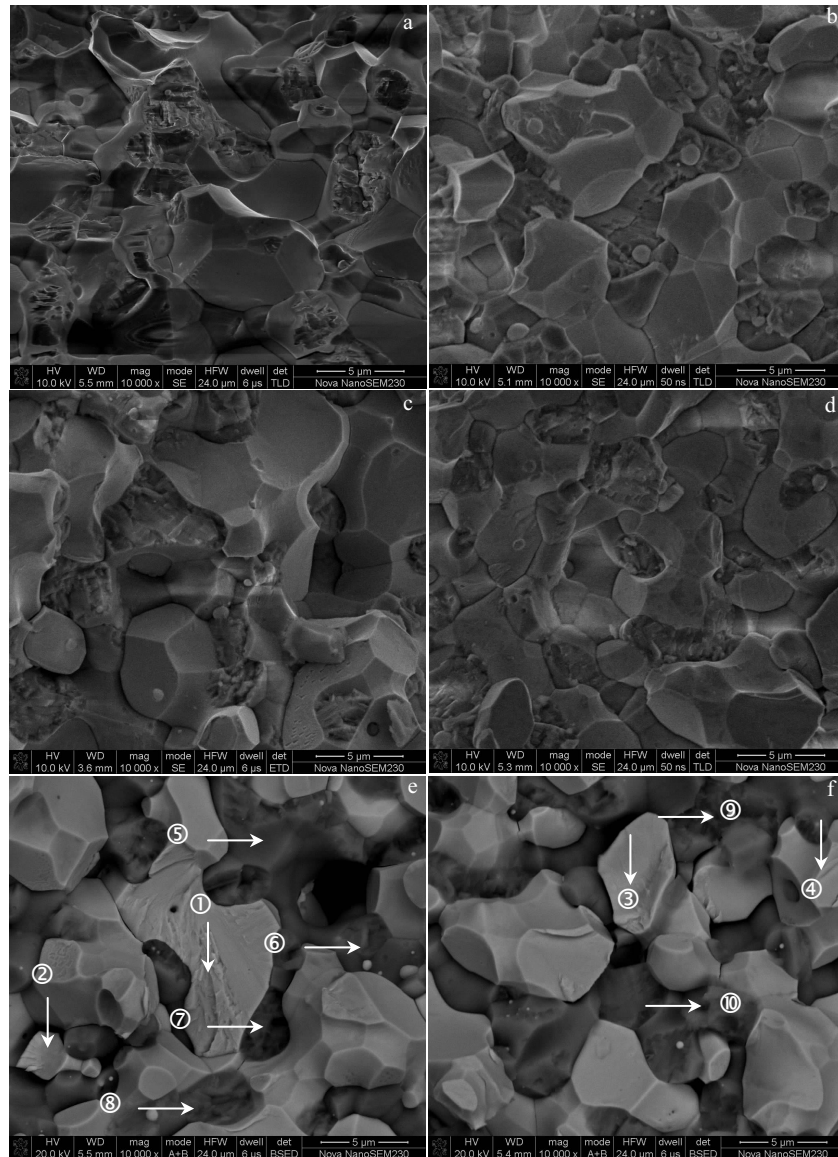


图 8 O-W40ZrC 样品在不同温度烧结制备的断口形貌

Fig.8 SEM fractographs of O-W40ZrC composites sintered at different temperatures: (a) 1800 °C, (b) 1830 °C, (c) 1860 °C, (d) 1890 °C; (e) backscattered electron image of 1860 °C and (f) backscattered electron image of 1890 °C

观上受以下几种断裂因素综合影响^[17]：W-W 沿晶断裂强度(δ_{w-w})、W 晶粒脆性穿晶准解理断裂(δ_w)、ZrC 第二相粒子断裂 δ_{zrc} 、W 与 ZrC 之间的沿晶断裂强度(δ_{w-zrc})，此外材料本身特性（晶粒度、致密度等）和不同相热膨胀系数差异的内应力组成的本征强度(δ_0)，可将材料的强度 (δ_f) 表示为：

$$\sigma_f = f_c \delta_w + f_{w-w} \delta_{w-w} + f_{w-zrc} \delta_{w-zrc} + f_{zrc} \delta_{zrc} + \sigma_0$$

式中， f_c 为 W 穿晶断裂分数， f_{w-w} 为 W 沿晶断裂分数， f_{w-zrc} 为 W 与 ZrC 界面失效分数， f_{zrc} 为 ZrC 相的断裂分数。

随着钨晶粒和 ZrC 晶粒的长大，首先 W 与 ZrC 之间的界面结合减少，W 晶粒穿晶解理断裂变少（图 8e

和 8f 进行对比），出现了更多的沿晶脆性断裂，导致材料强度降低；其次，ZrC 晶粒长大后，在材料承受载荷变形过程中由于等应变时承受更多外力载荷，导致 ZrC 颗粒发生断裂形成裂纹源，从而导致材料失效破坏（图 6a 和 6c 对比）；最后，晶粒长大后 W 和 ZrC 的热膨胀不同产生的内部内应力增加，并且对于放电等离子烧结其致密度逐渐降低，材料内部缺陷增加，使得本征强度降低。所以，随着烧结温度升高，S-W40ZrC 的晶粒长大明显，致密度降低，其抗弯强度呈现降低趋势；而 O-W40ZrC 其晶粒长大不明显，致密度逐渐增加，其抗弯强度和硬度呈现增加趋势。

3 结 论

1) 随着 SPS 温度的升高, 材料的致密度、硬度均逐渐下降, 同时 W 和 ZrC 的晶粒逐渐长大, ZrC 晶粒出现脆性断裂, 在 1600 °C 时材料相对密度、硬度和抗弯强度分别达到 98.56%、HRA 78.1、501 MPa。

2) 采用常压氢气烧结, 随着温度由 1800 °C 升高至 1890 °C, 材料的致密度逐渐增加, 硬度和强度呈现先增加后降低趋势, 材料在 1860 °C 烧结时致密度、硬度和抗弯强度分别达到 98.95%、HRA 77.3 和 726 MPa。

3) 放电等离子烧结与常压氢气烧结制备的样品相比, 能在低于 200 °C 以上的烧结温度下, 实现 W-40ZrC 具有更细晶、较高相对密和较高强度, 其 ZrC 的平均粒径为 1.5 μm, 钨晶粒的平均粒径为 3.5 μm, 减少了材料变形中由于 ZrC 团聚造成的应力集中而引发的脆性断裂。

参考文献 References

- [1] Rieth M, Dudarev S L, Vicente S M *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2013, 432: 482
- [2] Lv Yongqi(吕永齐), Fan Jinglian(范景莲), Han Yong(韩 勇) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2017, 46(6): 1704
- [3] Kurishita H, Matsuo S, Arakawa H *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2008, 477(1-2): 162
- [4] Kurishita H, Matsuo S, Arakawa H *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2009, 386-388: 579
- [5] Fan Jinglian, Han Yong, Li Pengfei *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2014, 455: 717
- [6] Battabyal M, Schäublin R, Spätig P *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2012, 538: 53
- [7] Zhang T Q, Wang Y J, Zhou Y *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2009, 512: 19
- [8] Zhang T Q, Wang Y J, Zhou Y *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2010, 527: 4021
- [9] Li Pengfei(李鹏飞), Fan Jinglian(范景莲), Zhang Man(章 曼) *et al. The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2016, 26(9): 1952
- [10] Li Pengfei(李鹏飞), Fan Jinglian(范景莲), Cheng Huichao(成会朝) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2016, 45(11): 2970
- [11] Zhang Shouming, Wang Song, Li Wei *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2011, 509: 8327
- [12] Roosta M, Baharvandi H. *Int J Refract Met Hard Mater*[J], 2010, 28: 587
- [13] Kim J H, Park C, Lim J *et al. Journal of Alloys and Compounds* [J], 2015, 623: 282
- [14] Kim J H, Seo M, Kang S. *Int J Refract Met Hard Mater*[J], 2012, 35: 49
- [15] Huang Peiyun(黄培云). *The Principle of Powder Metallurgy, 2nd Edn* (粉末冶金原理, 第 2 版)[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2008: 442
- [16] Zhang T Q, Wang Y J, Zhou Y *et al. Int J Refract Met Hard Mater*[J], 2019, 27: 14
- [17] German R M, Bourguignon L L, Rabin B H. *The Journal of the Minerals, Metals & Materials Society*[J], 1985, 10(8): 36

Effect of Sintering Temperature on Properties and Microstructure of W-40vol%ZrC

Li Pengfei, Fan Jinglian, Zhang Man, Feng Kangjie, Han Yong, Tian Jiamin

(State Key Laboratory for Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: W-40vol%ZrC composites were prepared by spark plasma sintering (SPS) and ordinary consolidation sintering separately. The relative density, mechanical properties and microstructure were studied. The results show that W-40vol%ZrC composites by SPS can achieve high relative density, high strength and fine grains structure even at the temperature 200 °C lower than the ordinary consolidation sintering temperature. The relative density, hardness and bending strength of W-40vol%ZrC composites sintered at 1600 °C are 98.56%, HRA78.1 and 501 MPa, respectively. The average grain sizes of W and ZrC are 3 and 1.5 μm, respectively. O-W40ZrC has the optimum values when sintered at 1860 °C, including the relative density 98.95%, hardness HRA77.3 and bending strength 726 MPa. The average grain sizes of W and ZrC are 10 and 4.5 μm, respectively. Compared with ordinary consolidation sintering, the tungsten grains are finer and ZrC particles are distributed more homogeneously prepared by spark plasma sintering, and the fine grains have a beneficial effect on fracture process.

Key words: SPS; hardness; grain sizes; relative density; bending strength

Corresponding author: Fan Jinglian, Ph. D., Professor, State Key Laboratory for Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, P. R. China, Tel: 0086-731-88836652, E-mail: fjl@csu.edu.cn