

ZrC 含量对钨材料组织和性能的影响

李鹏飞, 范景莲, 成会朝, 田家敏, 段 涛, 张梓焯

(中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 湖南 长沙 410083)

摘 要: 采用“溶胶-非均相沉淀-喷雾干燥-热还原”制备了 W-ZrC 复合粉末, 经氢气保护气氛高温烧结后制备出 W-ZrC 材料, 研究了 ZrC 含量对 W 的力学性能和显微组织的影响。结果表明, W-ZrC 材料的相对密度较纯 W 材料得到很大提高, 其室温抗拉强度由粉末烧结态纯 W 的 290 MPa 可提高至 543 MPa, 材料的应变由 1.7% 增大至 3.5%; ZrC 第二相粒子作为障碍能有效阻碍钨晶界的移动, 由纯 W 晶粒的 100 μm 左右细化至 10~15 μm ; 纯 W 的断口形貌主要为沿晶解理断裂, 添加 ZrC 第二相粒子后断口组织中出现了穿晶解理断裂, 说明 ZrC 能够有效强化 W 的晶界强度, 并起到良好的细晶强化和弥散强化作用。

关键词: 聚变; 致密度; 细晶强化; 弥散强化

中图分类号: TG146.4⁺11; TF124.5⁺2

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2016)11-2970-05

面向等离子体材料 (PFM) 及其部件 (PFMC) 是核聚变堆中最关键的组成部分, 其服役环境极为苛刻, 要求无气滞留、化学稳定性好、承受长时间抗高热通量和抗中子辐照的能力。钨具有高的熔点与热导, 对氦和氘的吸附量小, 抗溅射能力强, 不与氢反应等特性, 被确定为面向等离子体材料的最佳选择。然而, 由于传统商用钨材料存在组织粗大、脆性大、DBTT 高、再结晶温度相对低等问题, 不能满足核聚变对面向等离子体材料的要求^[1-3]。

为了改善纯钨的性能, 目前国内外围绕晶粒细化和弥散强化, 开展了添加稀土氧化物或碳化物进行强化的一些研究^[4-6]。ZrC 不仅具有高熔点(3420 $^{\circ}\text{C}$)、良好的高温强度以及与 W 相近的热膨胀系数等优点, 而成为一种国内外研究的新方向。目前, 美国、伊朗等采用融渗反应法(DCP)^[7-9], 利用 WC 与 Zr_2Cu 、 ZrO_2 或 ZrSiO_4 等在高温下发生反应而制备 W-ZrC 的复合材料, 但其容易引入低熔点的杂质; 韩国采用放电等离子体烧结制备了 W-ZrC 材料, 发现 ZrC 能与 W 形成利于提高强度的(Zr, W)C 相^[10,11]; 国内采用热压、DCP 等方法研究了较高含量(10%以上) ZrC 对 W 室温性能、高温导电性能、高温抗烧蚀性能的影响^[12,13], 对体积分数小于 10% 的研究较少。为了获得弥散分布且无低熔点杂质的钨材料, 本研究采用“溶胶-非均相沉淀-喷雾干燥-热还原”制备了不同 ZrC

(1%~4%, 质量分数, 下同) 含量的钨材料, 研究了 ZrC 含量对钨材料组织和力学性能的影响, 并分析了 ZrC 对钨材料的作用机理。

1 实 验

采用分析纯偏钨酸铵 $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、ZrC 粉末、少量聚乙二醇 (PEG), 用酸、碱试剂调配成溶胶体, 经“溶胶-非均相沉淀-喷雾干燥-热还原”制备出 ZrC 含量(质量分数)分别为 1%、2%、3%和 4% 的复合粉末。4 种复合粉末在 350 MPa 压力下压制成拉伸样品, 然后在氢气气氛中进行预烧, 预烧温度为 1000 $^{\circ}\text{C}$, 保温 2 h 冷却至室温, 最后将预烧样品在氢气气氛的钨棒炉中进行 1890 $^{\circ}\text{C}$ 高温烧结 3 h。

依次采用 180、240、400、800、1500 目的金刚石砂纸对烧结后样品进行水磨, 抛光后进行乙醇清洗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 型力学试验机上测试样品的室温抗拉强度 (MPa), 其工作参数为: 测量应变速率 0.5 mm/min, 最大动载荷 ± 250 kN, 测量精度 $\pm 0.5\%$; 采用捷克 NOVA TM NanoSEM230 超高分辨率场发射扫描电镜观察样品断口形貌, 并利用 EDX 能谱仪进行选区或定点成分分析。

2 结果与讨论

收稿日期: 2015-11-05

基金项目: 国家科技部重大专项(2014GB115000); 教育部博士点基金(20130162130002)

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 410083, 电话: 0731-88836652, E-mail: lipf166@163.com

2.1 ZrC 添加量对钨材料致密度的影响

图 1 为不同 ZrC 添加量对钨材料相对密度的影响。可见, 随着 ZrC 含量的增加, 材料的相对密度呈现先升高后降低的趋势, 纯钨粉末烧结态致密度达到 98.5%, 而 W-3ZrC 材料达到 99.7%。ZrC 作为第二相在高温烧结过程中, 能够与 W 发生反应形成少量的 (Zr,W) C 相^[7,8], 降低钨晶粒内部气孔数量, 利于 W-ZrC 材料的烧结致密化。结合 W-Zr 的相图, Zr 原子固溶进入 W 能够在 1735 °C 形成液相, 利于烧结过程中原子的扩散迁移, 能够促进 W-ZrC 材料的烧结致密化过程。然而随着 ZrC 含量的增加, 加大了 ZrC 颗粒烧结过程中发生团聚的可能性, 而 ZrC 化学性质稳定, 较 W 在高温下更难发生塑性变形和物质迁移, 所以在 ZrC 团聚区域中容易出现孔洞等缺陷, 这将导致材料的致密度降低。

2.2 ZrC 添加量对钨材料力学性能的影响

图 2、图 3 分别为不同 ZrC 含量的钨材料室温下的抗拉强度变化和应力-应变曲线。钨材料拉伸变形过程中, 基本上没有塑性变形, 但添加 ZrC 第二相后, 由粉末烧结态纯钨材料强度 290 MPa、应变 1.7% 增大至 W-3ZrC 材料强度 543 MPa, 应变 3.5%, 得到较大的提高。钨为体心立方晶体结构, 在变形过程中的滑移系统较面心立方少, 其在室温下一般沿着 (100) 面进行解理, 呈脆性断裂。添加碳化物后, ZrC 作为第二相粒子对钨材料起到了增韧作用: 研究^[14]发现, 当裂纹遇到第二相粒子时, 会避开粒子而偏转, 在弥散粒子间走“之”字; 裂纹的形状和长度发生改变, 新的断裂表面形成都会消耗变形中的能量, 从而提高材料的韧性。随着 ZrC 含量的增加, 材料的强度和密度呈先升高后降低趋势, 其中强度在 W-3ZrC 达到较高的值 543 MPa。

2.3 ZrC 含量对 W 金相组织的影响

图 4 为 W-ZrC 材料的金相组织照片。从图中可以

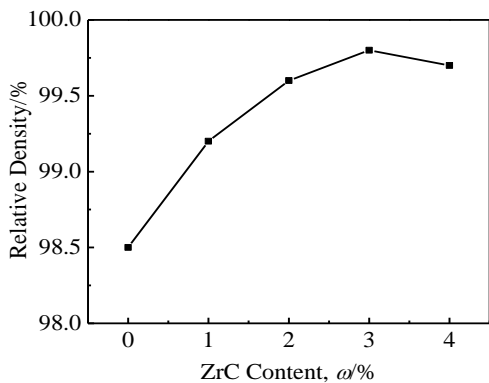


图 1 ZrC 含量对 W 相对密度的影响

Fig.1 Effect of ZrC content on relative density of W

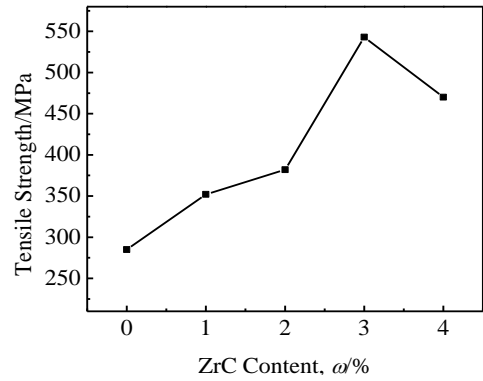


图 2 ZrC 含量对 W 抗拉强度的影响

Fig.2 Effect of ZrC content on tensile strength of W

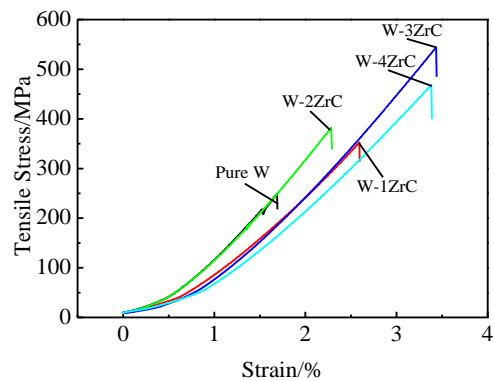


图 3 W-ZrC 材料的应力-应变曲线

Fig.3 Stress-strain curves of W-ZrC materials

看出, 随着碳化物含量的增加, 晶粒显著细化。纯 W 的晶粒在 100 μm 左右, W-3ZrC 材料的晶粒在 10~15 μm 左右, 碳化物呈弥散分布; ZrC 含量继续增加至 4% 时, 晶粒细化作用变得不明显。在高温下烧结时, 不同的钨颗粒发生聚集再结晶, 当晶界遇到第二相质点时, 晶界线将会拉长, 由于第二相的原始界面本身也是晶界, 系统总的相界面和能量维持不变; 而当晶界越过第二相时, 钨基体与 ZrC 第二相的界面得以恢复, 系统又需增加一部分能量。因此, 晶界遇到 ZrC 第二相粒子时不易挣脱质点的障碍向前移动, 使得 ZrC 第二相对钨材料起到了有效的细化晶粒的作用。

当 W-ZrC 材料受到外力时, 晶粒内部能激发一个位错源, 并将一系列位错输送到相邻的晶界, 相邻晶粒对所加外力而言, 其位向比较不利于滑移, 因此位错会在晶界处塞积, 位错塞积引起应力集中; 应力超过某一值能触发晶界另一侧的晶粒发生滑移; ZrC 第二相粒子的添加, 能有效的细化晶粒使晶界面积增加, 裂纹扩展方向易被晶界改变, 需要消耗更多能量; 根据 Hall-Petch 的关系式^[15]:

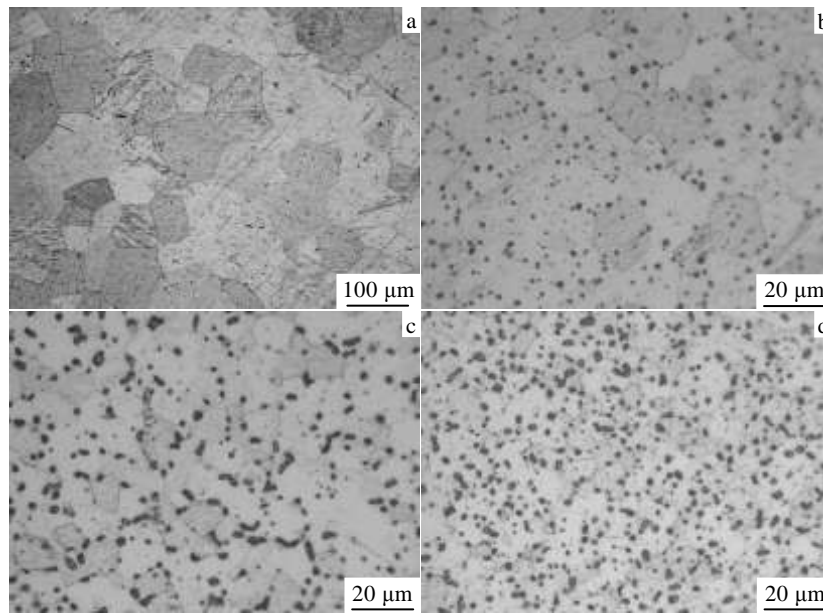


图 4 不同 ZrC 含量 W 的金相组织

Fig.4 Optical microstructures of W with different ZrC contents: (a) pure W, (b) W-1ZrC, (c) W-3ZrC, and (d) W-4ZrC

$$\sigma_y = \sigma_i + K_y d^{-1/2} \quad (1)$$

式中， σ_y 为外加应力， σ_i 和 K_y 为与材料有关的常数， d 为晶粒直径。所以，ZrC 有效的细化了钨晶粒，材料的抗拉强度得到提高，与粉末烧结态 W-3ZrC 材料性能较纯钨提高近 1 倍的结果相吻合；当 ZrC 含量继续增加时，细化晶粒的作用不明显，而此时 ZrC 发生团聚的可能性增加，并且样品的致密度出现一定降低，导致材料性能下降。

2.4 ZrC 含量对 W 的断口形貌的影响

图 5 是 W-ZrC 材料拉伸样品的断口形貌。纯 W 的断口为典型脆性解理断裂，存在很少量的穿晶断裂（图 5a 的方框内），在晶界处存在少量的气孔（图 5a 的箭头处）；添加 ZrC 后，晶界处仍然存在一定的孔隙，但材料中的穿晶解理断裂明显增多。W-3ZrC 材料出现了沿晶与穿晶断裂并存的混合断口形貌（图 5c 的方框中），穿晶断裂的晶粒呈现明显的河流状解理台阶。

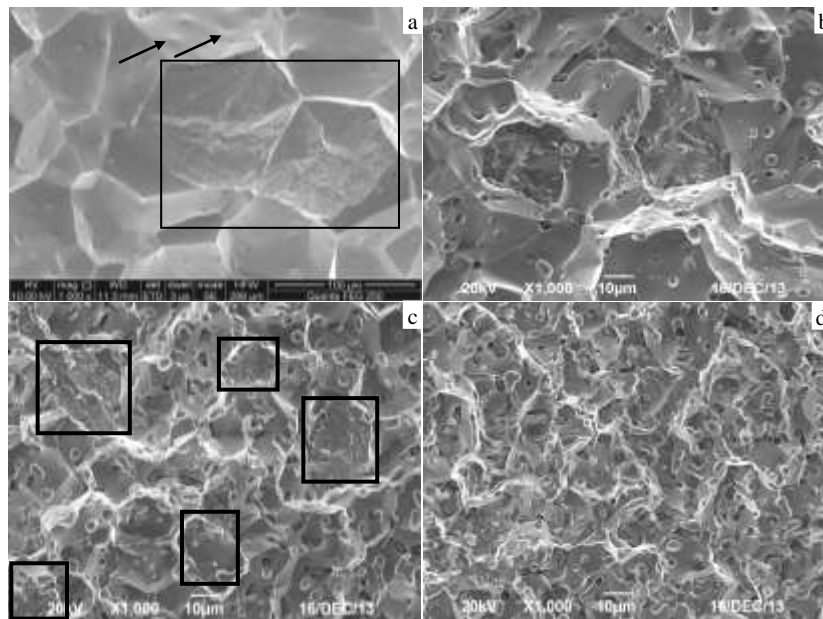


图 5 不同 ZrC 含量 W 的拉伸断口形貌

Fig.5 Tensile fracture of W with different ZrC contents: (a) pure W, (b) W-1ZrC, (c) W-3ZrC, and (d) W-4ZrC

图 6 为 W-3ZrC 材料断口形貌中穿晶区域的进一步放大及第二相粒子的 EDX 分析。通过 EDX 分析发现, 第二相粒子由 W、Zr、C、O 组成, 说明第二相粒子基本以 ZrC 相存在于钨基体内, 其在高温烧结过程中可能与 W 发生一定的固溶, 形成(W, Zr)C 的强化相, 并与烧结时未能及时排除出坯体内部的氧发生反应, 减弱氧对基体材料的不利影响。根据 Fleischer-Friedel 的点-障碍物近似理论^[15], 位错在滑移平面运动遇到第二相粒子时, 不能穿过非共格界面的颗粒, 位错在应力作用下, 发生奥罗万机制绕过颗粒, 提高了材料的强度(如图 6a 中 2 处的颗粒)。ZrC 第二相粒子在钨的晶粒内部(图 6a 中的 1 处)、晶界处(图 6a 中的 2 处)均有分布, 这说明 ZrC 第二相颗粒形成了较好的弥散分布, 对钨材料起到较好的弥散强化作用, 与 W-ZrC 材料粉末烧结态的纯钨材料具有较高的力学性能相一致。

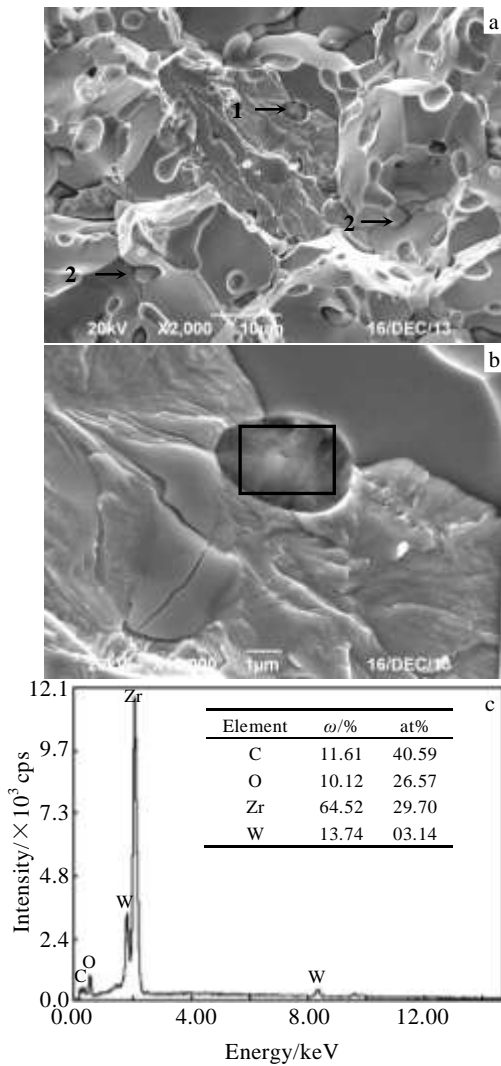


图 6 W-3ZrC 材料的断口形貌及第二相粒子的 EDX 分析
Fig.6 Tensile fracture (a, b) and EDX spectrum (c) of W-3ZrC materials

3 结 论

1) 添加 ZrC 后, 粉末烧结态钨的相对密度由纯钨的 98.5% 提高至 99.7%, 并且其应变和强度由纯钨的 1.7% 和 290 MPa 均提高到 3.5% 和 543 MPa, 说明 ZrC 对材料起到良好的强化作用。

2) ZrC 作为第二相粒子能有效的阻碍晶界的移动, 使得由纯钨晶粒的 100 μm 左右细化至 10~15 μm, 起到很好的细化晶粒作用。

3) ZrC 有效的增加材料晶界的强度, 由纯 W 断口的沿晶断裂向 W-ZrC 材料的沿晶和穿晶混合断裂转变, 起到良好的细晶强化和弥散强化作用。

参考文献 References

[1] Gavila P, Riccardi B, Constans S *et al.* *Fusion Engineering and Design*[J], 2011, 86: 1652

[2] Han Yong(韩 勇), Fan Jinglian(范景莲), Liu Tao(刘 涛) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2007, 36(4): 633

[3] Han Yong(韩 勇), Fan Jinglian(范景莲), Liu Tao(刘 涛) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(7): 1273

[4] Fan Jinglian, Han Yong, Li Pengfei *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 2014, 455: 717

[5] Kurishita H, Amano Y, Kobayashi S *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 2007, 367-370: 1453

[6] Yar M A, Wahlberg S, Bergqvist H *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 2011, 412: 227

[7] Roosta M, Baharvandi H. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2013, 37: 29

[8] Lipke D W, Zhang Yunshu, Liu Yajun *et al.* *Journal of the European Ceramic Society*[J], 2010, 30: 2265

[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] Kim J H, Seo M, Kang S. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2012, 35: 49

[11] Zhang T Q, Wang Y J, Zhou Y. *Materials Science and Engineering A*[J], 2010, 527: 4021

[12] Zhang Taiquan, Wang Yujin, Zhou Yu *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2010, 527: 4021

[13] Zhang Shouming, Wang Song, Li Wei *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2011, 509: 8327

[14] Huang Peiyun(黄培云). *Principle of Powder Metallurgy*(粉末冶金原理)[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2008: 445

- [15] Chen Zhenhua(陈振华), Chen Ding(陈 鼎). *Modern Powder Metallurgy Principle*(现代粉末冶金原理)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2013: 367

Effect of ZrC Content on Microstructure and Properties of Tungsten Materials

Li Pengfei, Fan Jinglian, Cheng Huichao, Tian Jiamin, Duan Tao, Zhang Zizuo

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

Abstract: W-ZrC composite powders were prepared by sol-heterogeneous precipitation-spray drying-thermal reduction technology. Then W-ZrC material was prepared by high temperature sintering under hydrogen atmosphere. Effects of ZrC content on the microstructure and properties were investigated. The results show that the relative density of W-ZrC material is greatly improved compared with that of pure W, and the room temperature tensile strength of W-ZrC material, 543 MPa is almost twofold of 290 MPa of pure W. And the strain of the material is increased from 1.7% to 3.5%. The second phase particles of ZrC can effectively prevent the migration of W grain boundary. The grains are refined from 100 μm to 10~15 μm . The fracture morphology of pure W is mainly intergranular fracture, while the transgranular brittle fracture occurs in W-ZrC materials. ZrC can effectively enhance the strength of the grain boundary of W, and has a good effect in fine grain strengthening and dispersion strengthening.

Key words: fusion; density; grain refinement; dispersion strengthening

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