

# W/ZrC 复合材料的反应熔渗法制备

赵彦伟, 王玉金, 张太全, 周 玉, 贾德昌

(哈尔滨工业大学, 黑龙江 哈尔滨 150001)

**摘 要:** 采用 W/WC 多孔预制体中低温熔渗 Zr<sub>2</sub>Cu 合金的方法成功制备了 W/ZrC 复合材料。结果表明: 与传统粉末冶金方法相比, 制备温度降低了 500 °C 左右。复合材料的组织均匀, 致密度较高; 抗弯强度和弹性模量分别可达 600 MPa 和 360 GPa; 断裂韧性达 11.0 MPa·m<sup>1/2</sup>, 比纯 ZrC 的断裂韧性提高了 4 倍。

**关键词:** W/ZrC 复合材料; 熔渗; 组织结构; 力学性能

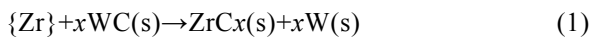
中图分类号: TB.333

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)01-0143-04

W/ZrC 复合材料具有优异的高温强度、抗蠕变性及抗热震和耐烧蚀性能<sup>[1,2]</sup>, 在航天耐热材料领域日益引起人们的关注。但其烧结温度高, 后续加工成本昂贵, 这在一定程度上限制了其在工程上的应用<sup>[3]</sup>, 因此改进制备工艺, 降低复合材料的烧结温度和实现零件的近成形是十分必要的。近年来, 采用反应熔渗法制备高性能复合材料日益引起人们的重视<sup>[4-9]</sup>, 此方法具有反应温度低、制备工艺简单、成本低、且可实现零件的近尺寸成形。本研究采用 Zr<sub>2</sub>Cu 合金液熔渗到多孔 WC 预制体中发生置换反应制备 W/ZrC 复合材料。探索原材料成分对反应熔渗法制备 W/ZrC 复合材料的显微组织与力学性能的影响规律。

熔渗反应的基本反应方程为:



{Zr}代表熔融 Zr<sub>2</sub>Cu 合金液中的 Zr。Zr<sub>2</sub>Cu 合金的熔点仅为 1025 °C (比纯金属 Zr 的熔点低 800 °C 左右), 只要很低的温度就可以将合金熔化, 大大降低了制备温度, 根据热力学计算, 在 Zr<sub>2</sub>Cu 合金熔点以上, (1)式在 1200 °C 下反应吉布斯自由能为负值 ( $\Delta G = -137$  kJ/mol), 反应能自发进行。反应产物 ZrC 和 W 的摩尔体积比 WC 的摩尔体积大 1 倍, 此反应诱导的固体体积增加可以充满孔隙, 达到致密化。由于预制体内部固相体积的增大, 残余的液态富 Cu 相被挤出复合材料。金属 Cu 的作用: (1) 大大降低反应熔渗的温度, 降低成本; (2) Cu 可以降低 Zr 的反应活性, 控制反应速率, 制备出理想的复合材料; (3) 残留在复合材料中的少量 Cu, 能够提高复合材料的热导率 and 高温韧性; (4) 根据 W-Cu 合金的特点, Cu 的存在极

大地改善了钨的机加工性能, 且在高温下能起到“发汗冷却”的作用<sup>[10]</sup>。

## 1 实验

### 1.1 实验材料

试验用 WC 粉和 W 粉购自厦门金鹭特种合金有限公司, 平均粒径分别为 4 和 3.5 μm; Zr<sub>2</sub>Cu 合金是由海绵锆和电解铜板在真空感应熔铸炉中炼制获得。熔炼参数为: 加载电压为 10~15 kV, 保温 5 min, 氩气气氛。

### 1.2 实验方法

将 WC 粉与 W 粉按表 1 设计的成分进行配比称量, 将称好的粉末球磨混合 12 h, 取出烘干, 烘干后的粉料与浓度为 4%(质量分数)的有机粘结剂聚乙烯醇溶液充分混合均匀过筛后置于冷压模具中, 在 20 MPa 的压力下冷压 2 min 制备出 φ50 mm×6 mm 的坯体。将冷压成型的坯体放入管式电阻炉中, 在 400 °C 下进行 4 h 的预烧除粘结剂, 得到多孔预制体。将预制体放入石墨坩锅中, Zr<sub>2</sub>Cu 合金放置在预制体上, 在真空炉中以 10 °C/min 的升温速率加热到 1400 °C, 保温 2 h 后, 再以 10 °C/min 的降温速率降到 1000 °C 后随炉冷却。

表 1 W/ZrC 复合材料的代号及成分设计

Table 1 Symbol and designed compositions of ZrC/W composites

Materials	Composition of preform Anticipative composition,	
	WC:W/mol	φ/%
38WZ	1:0	38W+62ZrC
50WZ	1:0.6	50W+50ZrC

收到初稿日期: 2008-01-13; 收到修改稿日期: 2008-09-04

基金项目: 国家自然科学基金(50502012)和哈工大校基金项目(HIT.2003.07)资助

作者简介: 赵彦伟, 男, 1979 年生, 博士, 哈尔滨工业大学, 黑龙江 哈尔滨 150001, 电话: 0451-89175095, E-mail: zhaoyanweiofiac@gmail.com

利用 X 射线衍射仪及扫描电镜和透射电镜分析材料的物相组成和显微组织。采用三点弯曲法评价材料的抗弯强度和弹性模量，试样尺寸为 3 mm×4 mm×30 mm，跨距为 20 mm；采用单边切口梁法测量材料的断裂韧性，试样尺寸为 2 mm×4 mm×20 mm，跨距为 16 mm，切口深为 2 mm。

## 2 结果及讨论

### 2.1 复合材料的组织结构

图 1 为反应熔渗法制备的 W/ZrC 复合材料的 XRD 图谱。可见，38WZ 复合材料除了反应生成的 W 和 ZrC 相外，有 WC 剩余，且残留少量 Cu；而 50WZ 复合材料中主要是 ZrC 和 W 相，无 WC 和 Cu 的合金相，表明 WC 完全反应。由熔渗反应方程式可知，38WZ 预制体完全反应所需理论气孔率在 50%左右，而 50WZ 预制体所需气孔率较小，熔渗时所需的 Zr<sub>2</sub>Cu 合金较少，有利于反应完全；另外 W 的加入起到“稀释”WC 的作用，提高了反应效率。

图 2 为不同原料组分预制体与 Zr<sub>2</sub>Cu 合金在 1400 °C 熔渗反应后复合材料的显微组织及能谱分析结果。可见，复合材料的组织较为致密和均匀，组织中含有少量孔洞；主要由深灰色连续基体相和均匀分布的浅灰色相组成；对此两相能谱分析可知，浅灰色相(图 2c)主要由 W 相组成，也含有少量 C 元素，XRD 结果表明可能是未反应的 WC 相；深灰色相(图 2d)富含 Zr 和 C 元素，表明其为 ZrC<sub>x</sub> 相，还有少量 Cu 和 W 元素，Cu 和 W 的分布及作用将在 TEM 照片分析中有所描述。

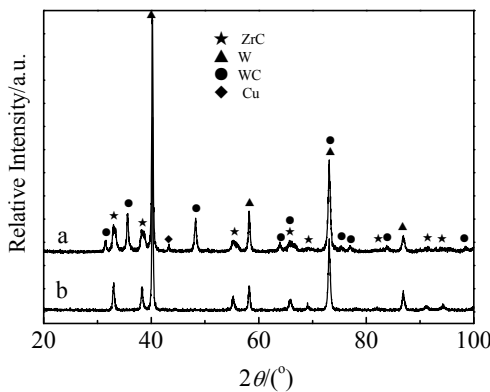


图 1 不同原料组分浸渗反应所得 W/ZrC 复合材料的 XRD 图谱  
Fig.1 XRD spectra from RMP-derived W/ZrC composites prepared by reactive penetration of Zr<sub>2</sub>Cu (l) into: (a) 38 WZ and (b) 50 WZ

对比 2 种复合材料的组织发现，在 38WZ 复合材料的组织中的 W 相的粒度不均匀且形状不规则，这可能是由于以纯 WC 作预制体，WC 颗粒团聚造成的。而 50WZ 复合材料中 W 相的粒度相对均匀且形状较为规则，呈等轴状。图 3 给出了其反应示意图。加入的 W 颗粒对 WC 颗粒起到“稀释”的作用，使两者相间分布，而减少了 WC 颗粒的团聚。熔融 Zr<sub>2</sub>Cu 液在毛细孔力和自身重力下渗入多孔体，由于 C 的扩散速率比 W 大得多<sup>[1]</sup>，C 原子扩散到熔液中与 Zr 结合形成 ZrC，反应放出的热量促使 C 和 W 继续扩散到熔液中，当 ZrC 的浓度达到饱和时就会形核析出，在 ZrC 形核长大的同时 W 原子可能会以预制体中原来的 W 为核心而长大，从而形成少量较大 W 颗粒。另外，外加 W 颗粒的存在提高了合金熔液与 WC 颗粒的浸润，使反应更为完全，获得复合材料的组织更均匀、更致密。

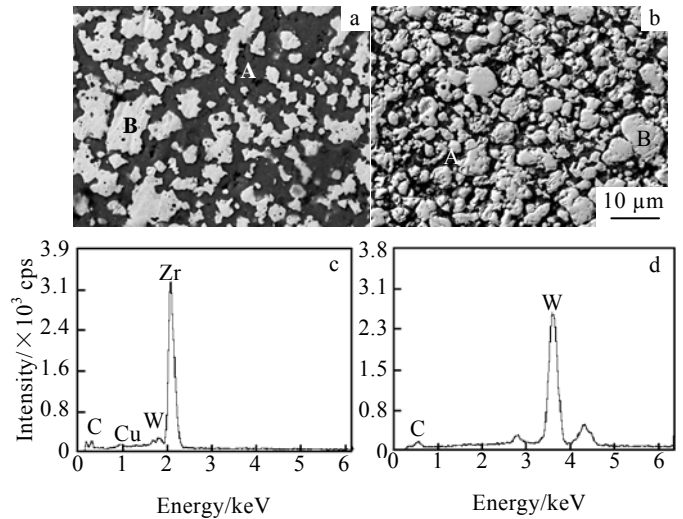


图 2 在 1400 °C 制备的复合材料的显微组织及不同相的能谱分析  
Fig.2 Microstructures of W/ZrC composite with various WC:W ratio: (a) 1:0; (b) 1:0.6 fabricated at 1400 °C; and (c) EDS spectrum of A region in figure (a) and (b); (d) EDS spectrum of B region in figure (a) and (b)

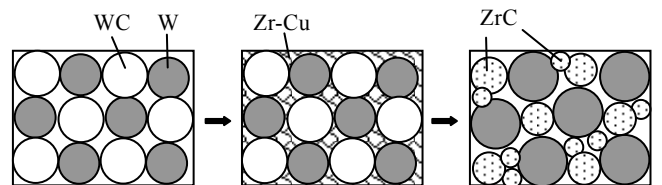


图 3 50WZ 复合材料中 Zr 与 WC 的反应示意图  
Fig.3 Schematic illustration of reacting Zr with WC in 50WZ composite

图 4 为 1400 °C 制备的 50WZ 复合材料的 TEM 照片。可见, 复合材料主要由 ZrC 和 W 两相组成, 也含有少量的 Zr-Cu 合金相。ZrC/W 界面比较平直, 界面结合良好, 易形成(Zr,W)C 固溶体界面<sup>[12]</sup>; 也有少量 W 和 ZrC 界面凹凸配合, 这可能是由于原位生成的 ZrC 在此方向上择优取向所形成的现象。大块 W 相多存在于 ZrC 晶界处, 当复合材料高温应用时, 其可能会阻碍 ZrC 的晶界滑移; 也存在少量的纳米 W 相(图 3b), 位于 ZrC 晶粒内, 其可能会阻碍 ZrC 晶粒中的位错滑移。这些对 ZrC 都起到了强韧化作用。在 ZrC<sub>x</sub> 基体中含有少量的富 Cu 相, 多以各种 Zr-Cu 合金相的形式存在, 且多存在于 ZrC 晶界处, 而在 W 晶界处未发现富 Cu 相。图 3c 中的衍射结果表明, 部分 Zr-Cu 合金以 Cu<sub>5</sub>Zr 相的形式存在。此结果表明浸渗反应时, Zr 原位将 WC 中的 C 原子置换, WC 相成为 W 相, 而 Zr 形成 ZrC 相, Cu 残留于 ZrC 相中。

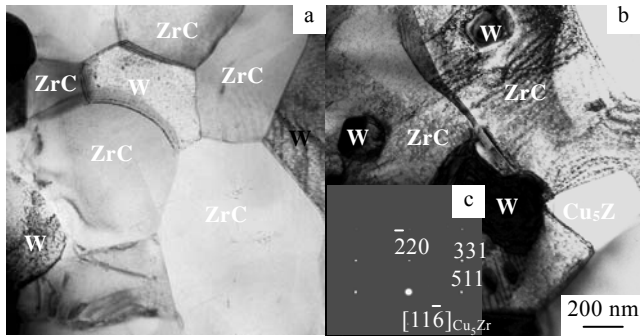


图 4 在 1400 °C 制备的 50WZ 复合材料的 TEM 照片及衍射花样  
Fig.4 TEM images of 50WZ composite fabricated at 1400 °C  
(a) and (b) microstructure and (c) diffraction pattern of Cu-rich phase

### 2.2 复合材料的力学性能

表 2 列出了 38WZ 和 50WZ 2 种复合材料的力学性能。可知, 随复合材料中 W 含量增加, 抗弯强度、弹性模量和断裂韧性都减小。

表 2 不同 W 含量的 W/ZrC 复合材料的力学性能

Table 2 Mechanical properties of W/ZrC composites

Materials	$\sigma_f$ /MPa	$E$ /GPa	$K_{IC}$ /MPa·m <sup>1/2</sup>
38WZ	600±72	369±17	11.0±0.9
50WZ	479±40	317±25	9.5±1.3

图 5 为 W/ZrC 复合材料的断口形貌。可知, 随 W 含量增加, 复合材料的断裂方式由脆性穿晶断裂为主逐渐转变为以沿晶断裂为主。图 5a 中 ZrC 的含量较高,

ZrC 基体易发生穿晶断裂, 而大块的 W 颗粒(其形貌如图 2a 所示)也发生穿晶断裂(图 5a 中 A 区), 从而导致 38WZ 具有较高的强度。图 5b 中 W 含量较高, W 颗粒也较小, 导致以沿晶断裂为主, 从而导致其抗弯强度较低。

由复合材料的显微组织可知, 在 38ZrC 的组织中存在大量的大粒度的 W 颗粒, 裂纹扩展时无论是穿过还是绕过这些较大的 W 颗粒都需要较高的能量; 而在 50ZrC 组织中的 W 颗粒较小, 裂纹扩展时很容易绕过这些 W 颗粒, 从图 5b 中可以观察到大量的韧窝也证明了裂纹很容易绕过 W 颗粒, 且需要的能量相对较低。另外, 38ZrC 中残留有少量的富 Cu 相可能对其韧性也有一定的贡献。因此, 38ZrC 的断裂韧性高于 50ZrC。但与纯 ZrC 的断裂韧性(2~3 MPa·m<sup>1/2</sup>)相比, 由于 W 颗粒的加入大大提高了复合材料的断裂韧性, 38WZ 的断裂韧性比纯 ZrC 提高了 4 倍。

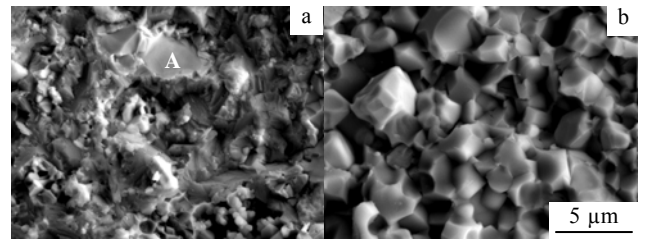


图 5 不同组分预制体浸渗反应获得 W/ZrC 复合材料的断口形貌  
Fig.5 Fractography of W/ZrC composites fabricated at 1400 °C with various WC:W ratio: (a) and (c) 1:0; (b) and (d) 1:0.6

### 3 结 论

1) 采用反应熔渗法成功制备了 W/ZrC 复合材料, 与传统粉末冶金方法相比, 制备温度降低了 500 °C。

2) 反应熔渗法制备的 W/ZrC 复合材料组织均匀, 生成的 W 颗粒均匀地分布在 ZrC 基体中。用纯 WC 作预制体, 未完全反应, 剩余少量 WC, 也有少量 Cu 残留, 大多以 Zr-Cu 合金形式存在, 生成的 W 颗粒粒度较不均匀, 形状也不规则; 而用 WC 和 W 配比的预制体反应更完全, 熔渗反应复合材料中只有 ZrC 和 W 相, 反应生成的 W 粒径较均匀, 且形状较规则, 呈等轴状。

3) 复合材料具有较高的力学性能, 抗弯强度和弹性模量分别可达 600 MPa 和 360 GPa; 断裂韧性达 11.0 MPa·m<sup>1/2</sup>, 其比纯 ZrC 的断裂韧性提高了 4 倍, W 对

ZrC 起到韧化作用。

#### 参考文献 References

- [1] Song Guiming(宋桂明), Zhou Yu(周 玉), Lei Tingquan(雷廷权) *et al. Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 1999, 9(1): 50
- [2] Song Guiming(宋桂明), Wang Yujin(王玉金), Zhou Yu(周玉) *et al. Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2001, 30(2): 101
- [3] Barnier P, Brodhag C, Thevenot F. *Journal of Materials Science*[J], 1986, 21: 2547
- [4] Robert P. *J Am Ceram Soc*[J], 1990, 73(5): 1193
- [5] Dickerson M B, Snyder R, Sandhage K H. *J Am Ceram Soc*[J], 2002, 85(3): 730
- [6] Wang Linshan(王林山), Xiong Xiang(熊 翔), Xiao Peng(肖鹏) *et al. Powder Metallurgy Technology* (粉末冶金技术)[J], 2003, 21(1): 37
- [7] Chakrabarti O, Weisensel L, Sieberw H. *J Am Ceram Soc*[J], 2005, 88(7): 1792
- [8] Wang Jiping(王继平), Jin Zhihao(金志浩), Qiao Guanjun(乔冠军) *et al. Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2006, 35(2): 223
- [9] Zhang Xiaoli(张小立), Jin Zhihao(金志浩), Zhao Wenzhen(赵文轸) *et al. Journal of Inorganic Meterials* (无机材料学报)[J], 2007, 22(4): 691
- [10] Upadhya K. *US Patent*, No. 5705283[P], 1998
- [11] Grzesik Z, Dickerson M B, Sandhage K H. *J Mater Res* [J], 2003, 18(9): 2135
- [12] Song Guiming(宋桂明), Wang Yujin(王玉金), Zhou Yu(周玉) *et al. Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2001, 30(6): 449

## Preparation of W/ZrC Composites by Reactive Melt Penetration

Zhao Yanwei, Wang Yujin, Zhang Taiquan, Zhou Yu, Jia Dechang  
(Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

**Abstract:** In order to solve the problem of high sintering temperature and reduce the machining costs, the W/ZrC composites were successfully fabricated by the reactive melt penetration (RMP) of Zr<sub>2</sub>Cu alloy into the porous W/WC presinters at 1400 °C for 2 h. Comparing with the conventional powder metallurgy (PM), this process can reduce the fabrication temperature for about 500 °C. The W/ZrC composites fabricated by this process have homogeneous microstructure and higher relative density with the maximal flexural strength and elastic modulus of 600 MPa and 360 GPa, respectively, and the maximal fracture toughness of 11 MPa·m<sup>1/2</sup>, four times higher than that of pure ZrC.

**Key words:** W/ZrC composites; reactive melt penetration (RMP); microstructure; mechanical properties

---

Biography: Zhao Yanwei, Ph. D., Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, P. R. China, Tel: 0086-451-89175095, E-mail: zhaoyanweiofiac@gmail.com