

ZrO₂(3Y)增韧增强 WC-20%Co 金属陶瓷复合材料

安林¹⁾ 韩静涛¹⁾ 陈军²⁾

1) 北京科技大学材料科学与工程学院, 北京 100083 2) 首钢东星工业有限责任公司, 烟台 264006

摘要 采用热等静压真空烧结工艺制备了不同含量 ZrO₂(3Y)/WC-20%Co 金属陶瓷复合材料. 对复合材料进行了硬度、抗弯强度和冲击韧性等力学性能测试, 用扫描电子显微镜(SEM)分析了微观组织及冲击断口成分, 用 X 射线衍射定量分析计算了力学性能试验前后 t→m 相变量. 实验表明: ZrO₂(3Y)在 WC-20%Co 基体中呈球形, 均匀分布在 Co 相和 WC 相中, 该复合材料抗弯强度和冲击韧性明显提高, 硬度指标提高不明显.

关键词 金属陶瓷复合材料; ZrO₂(3Y); 力学性能; 热等静压; 真空烧结; 扫描电子显微镜; X 射线衍射分析

分类号 TF 125.3; TH 117.3

目前, 利用非稳态钇氧化锆特有的 t→m 相变增强增韧机理来提高材料的强韧性方面取得很大进展^[1-3]. 对于其增强增韧陶瓷的机理国内外学者已经作了大量研究工作. 哈尔滨工业大学郭英奎等人进行了将 ZrO₂(2Y)添加到 316L 锈钢粉末中的实验, 对金属基复合材料中部分稳定钇氧化锆的组织结构及相变行为进行了有益的探讨^[4]. 陶瓷相-金属基复合材料可以充分发挥两者的优点, 大幅度提高金属基材料的综合性能^[5].

为探索利用非稳态氧化锆 ZrO₂(3Y)相变提高金属陶瓷(WC-20%Co)的可行性, 本文采用热等静压技术对 ZrO₂(3Y)粉与 WC-20%Co 粉真空烧结, 进行提高金属陶瓷复合材料性能的试验研究, 探讨了 ZrO₂(3Y)(3Y 即含有摩尔分数 3%的 Y₂O₃)强韧化 WC-20%Co 金属陶瓷的机制.

1 实验方法

实验原料为 WC、Co 和 ZrO₂(3Y)粉体, 平均粒度 WC 粉为 4.03 μm, Co 粉为 1.63 μm, ZrO₂(3Y)粉 D₅₀为 0.65 μm. 首先将 WC、Co 按质量比 80:20 配料混合, ZrO₂(3Y)粉体是按占 WC-20%Co+ZrO₂(3Y)总质量 1%, 2%, 3%, 4%, 5%, 6%, 8%, 10%的比例分别添加到 WC-20%Co 粉体中(见表 1), 采用湿式球磨 16 h. 采用液相真空烧结(真空度为 300 Pa)工艺制备: 室温开始到

烧结结束约 14 h, 最终烧结温度 1350 °C 并保温时间 40 min. 烧结后采用 3 MPa 热等静压处理, 利用 N₂ 气体保护. 制成的环形试样形状和尺寸见图 1, 在环形试样上截取抗弯强度和冲击韧性试件的尺寸见表 2.

表 1 试样中 ZrO₂(3Y)的质量分数

Table 1 Mass fraction of ZrO₂(3Y) in specimens

试样编号	1	2	3	4	5	6	7	8	9
w(ZrO ₂ (3Y))/%	0	1	2	3	4	5	6	8	10

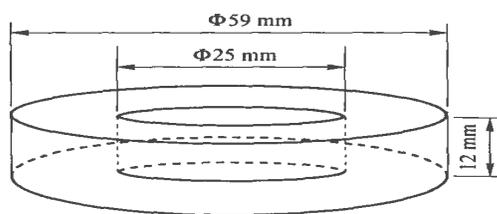


图 1 试样示意图

Fig. 1 Sketch map of a specimen

表 2 试样尺寸

Table 2 Size of specimens for test mm

试验项目	长度	宽度	高度
抗弯强度	20±1	6.5±0.25	5.25±0.25
冲击韧性	50±1	5±0.3	5±0.3

2 实验结果与分析

2.1 ZrO₂(3Y)存在形态及分布

从扫描电镜组织观察看到 2[#]~9[#] 试样中 ZrO₂(3Y)分布和形态基本一致, 以 5[#] 试样的显

收稿日期: 2005-07-16 修回日期: 2005-09-07

基金项目: 国家自然科学基金重点资助项目(No. 50175006)

作者简介: 安林(1970-), 男, 博士研究生; 韩静涛(1957-), 男, 教授, 博士生导师

微组织和断口形貌 SEM 照片为例说明. 图 2(a) 箭头所指的区域进行能谱点分析, 结果显示了 $ZrO_2(3Y)/WC-20\%Co$ 中 $ZrO_2(3Y)$ 相存在形式: 箭头所指处呈深黑色球状颗粒为 $ZrO_2(3Y)$, 对其能谱分析显示 Zr 质量分数分别达到 26.98% 和 17.76%; 在整个视野中明显的可区分出“灰黑区”和“白区”, 箭头所指处能谱点分析显示“灰黑区”中含 Co 为 63.34%, “白区”中含 WC 为 96.15%, 可见白区为 WC 相, 灰黑区为 Co 相. 同时还可看出添加 $ZrO_2(3Y)$ 后 $WC-20\%Co$ 的组织特征, 在烧结过程中随温度升高 $ZrO_2(3Y)$ 颗

粒固溶在 WC 相和 Co 相中, 经过冷却后固溶在 Co 相中的少量 $ZrO_2(3Y)$ 随温度降低在 WC/Co 的边晶界处球化析出. 在 Co 相中的 $ZrO_2(3Y)$ 的颗粒尺寸平均大约 $1.5 \mu m$, 明显比 WC 颗粒中的 $ZrO_2(3Y)$ 颗粒直径大, WC 相中的 $ZrO_2(3Y)$ 的颗粒尺寸平均大约仅为几十~几百个纳米, 这说明 WC 相对其中的 $ZrO_2(3Y)$ 晶粒长大有明显抑制作用. 通过对 2[#]~9[#] 试样 SEM 图片对比观察可以发现, $ZrO_2(3Y)$ 的存在形式基本一致, 大部分固溶在 Co 相中, 只有少量细微的 $ZrO_2(3Y)$ 粒子存在于 WC 相中.

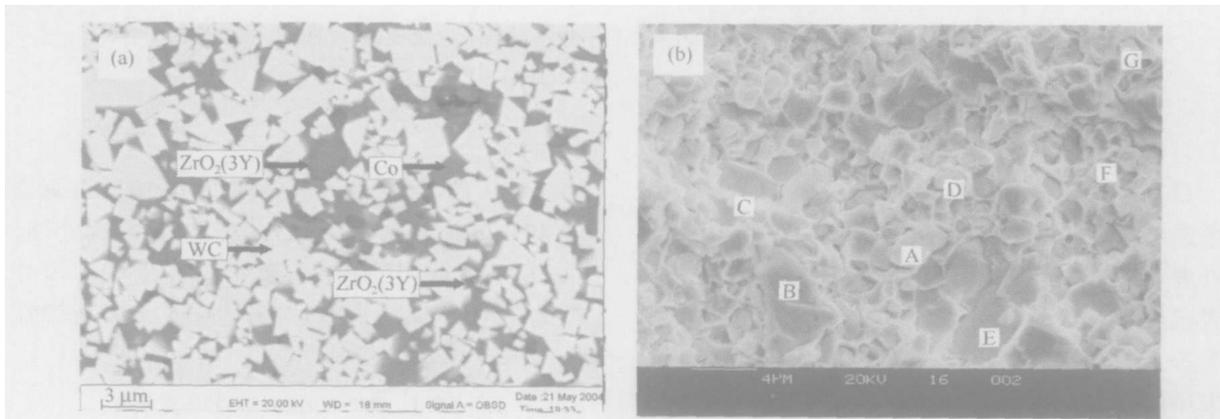


图 2 5[#] 试样显微组织 (a) 及断口形貌 SEM 图片 (b)
Fig.2 Microstructure (a) and SEM (b) of 5[#] specimen

图 2(b) 是 5[#] 试样的断口形貌的 SEM 图像. X 射线分析可知: A 点主要成分为 Zr 元素, 该球形颗粒为增强相 ZrO_2 ; B 点主体成分为 W, 该物质为 WC; C 点 Co 的含量突出, 是作为粘接相的 Co 元素. 此外, 能谱分析知道 D 和 G 点是 ZrO_2 , E 点是 WC 相, F 点是 Co. 通过对各点对应的能谱图观察可发现 WC 相和 Co 相中不同程度都含有 ZrO_2 .

图 2(b) 中, 颜色呈白色形态球形的物质一般为 $ZrO_2(3Y)$ 颗粒, 亮白色不规则形态的物质为 Co 相, 而呈粗大的多边形黑色物质为 WC. 与图 2(a) 相比, 各相形态相同而各相的颜色刚好相反. 另外, 利用电子探针元素面分布对 5[#] 试样中 Zr 元素的面分布进行分析, 如图 3, 可知 $ZrO_2(3Y)$ 在整个复合材料中分布比较均匀, 没有发生“聚集”现象.

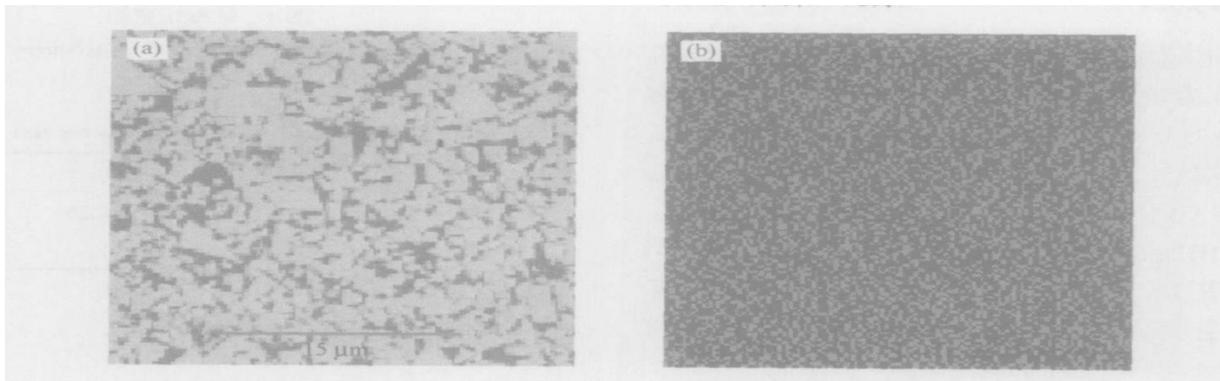


图 3 5[#] 试样中 Zr 元素的面分布图象
Fig.3 Area distribution images of Zr in 5[#] specimen

2.2 $ZrO_2(3Y)$ 含量对宏观硬度(HRA)的影响

图4是根据实测的试样的硬度(HRA)数据绘制的硬度随 $ZrO_2(3Y)$ 含量变化规律的标准偏差图,试样标准偏差(standard deviation)波动范围为0.58, 0.65, 0.61, 0.20, 0.63, 0.61, 0.54, 0.52, 0.37. 考虑到偏差的影响,硬化效果不是很明显. 这是因为WC-Co本身就是高硬度基体材料,陶瓷相的含量在整个复合材料的比例不是很大,对整个基体材料结构没有大的改变. 另外,由图3分析结果可知, $ZrO_2(3Y)$ 在整个复合材料中分布比较均匀,没有发生“聚集”现象. 所以,硬度在整个材料上波动较小^[6].

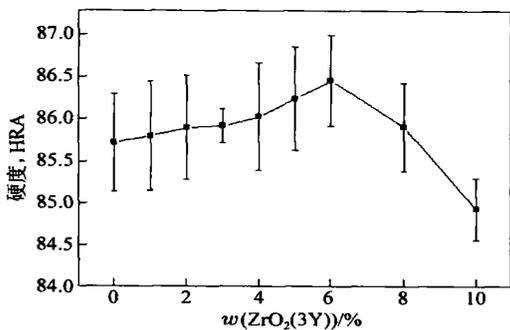


图4 $ZrO_2(3Y)$ 质量分数对硬度影响

Fig. 4 Effect of the mass fraction of $ZrO_2(3Y)$ on hardness

2.3 $ZrO_2(3Y)$ 含量对力学性能的影响与分析

图5说明了 $ZrO_2(3Y)$ 含量对抗弯强度和冲击韧性影响的趋势. 在 $ZrO_2(3Y)$ 质量分数为0~4%时抗弯强度和冲击性能均随之增加,抗弯强度由2310 MPa提高到2598 MPa,增幅达12.5%. $w(ZrO_2(3Y))$ 为4%时达到峰值,随后材料性能急剧下降,当超过5%时明显低于不加 $ZrO_2(3Y)$ 的WC-20%Co材料原始数值. 当 $w(ZrO_2(3Y))$ 为0~4%时,冲击性能由 $4.85 J \cdot cm^{-2}$ 提高到

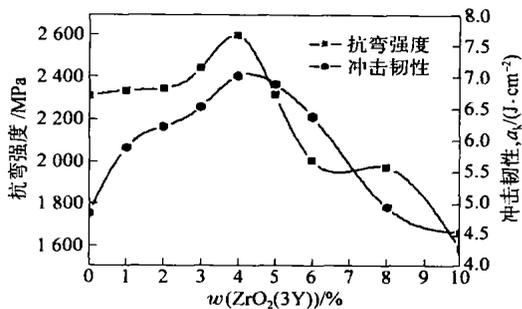


图5 抗弯强度/冲击韧性与 $ZrO_2(3Y)$ 质量分数的关系

Fig. 5 Relationship of the mass fraction of $ZrO_2(3Y)$ and mechanical properties

$7.02 J \cdot cm^{-2}$, 增幅达44.7%. 从图5可以看出 $ZrO_2(3Y)/WC-20\%Co$ 复合材料的抗弯强度与冲击韧性的曲线变化基本相似,符合Griffith公式^[7]:

$$\sigma = \gamma (K / C^{0.5}) \quad (1)$$

式中, γ 与几何形状、破坏形态相关的常数, K 材料韧性, C 破坏源的大小尺寸值. 式(1)表示抗弯强度与材料韧性成正比,与破坏源几何尺寸的平方成反比,所以在性能曲线上有相同的趋势. 当 $w(ZrO_2(3Y))$ 为4%~5%时候冲击韧性也是最大值;随 $ZrO_2(3Y)$ 含量再增加,冲击性能下降趋势比抗弯强度要缓慢.

试样在力学试验前后X射线衍射测定(见图6)表明,抗弯强度和冲击韧性提高的主要原因是在受到外力作用后复合材料内部的 $ZrO_2(3Y)$ 均发生了明显的 $t \rightarrow m$ 相变. 资料中介绍 $t \rightarrow m$ 相变伴随着3%~7%的体积膨胀^[8], $ZrO_2(3Y)$ 颗粒弥散分布于WC-20%Co基体中,体积的膨胀对基体产生压应变,使裂纹停止延伸,以至于需要更大的能量才使主裂纹得以继续扩展. 另外,裂纹在扩展过程中的尖端区域形成的应力还能引发

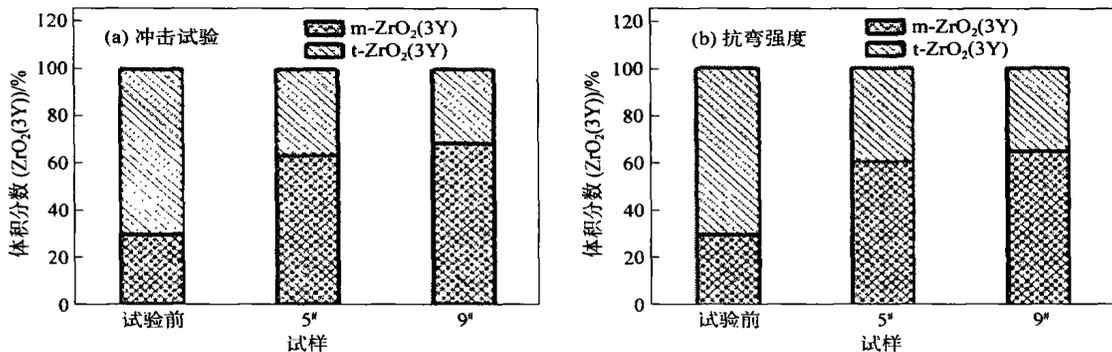


图6 力学试验前后断口 t/m 相变化

Fig. 6 Change of m to t phase before and after mechanical tests

ZrO₂(3Y)发生相变使材料内部形成微裂纹,微裂纹可使裂纹分岔或改变方向,吸收和消耗了裂纹进一步扩展的能量,减缓或阻碍裂纹扩展,使复合后的材料得到强韧化.从微裂纹增韧的角度来看,ZrO₂(3Y)体积分数的增长可提高韧化作用区的能量吸收密度.但从试验结果看,ZrO₂(3Y)的质量分数控制在4%~5%是最佳值,过高的ZrO₂(3Y)含量将导致微裂纹的合并,即发生裂纹连桥现象(图7(c)),降低强韧化效果,甚至恶化材料的性能.

2.4 断口显微组织形貌分析

金属陶瓷材料的碳化物是解理断裂,碳化物晶粒间是边界断裂.图7中硬质相在金属陶瓷断裂时大多数发生沿晶剥离现象,微观特征呈现出冰糖状形貌.图7(a)断口大部分呈解理断裂,并且有粘接相在断裂面上隆起脊状的塑性变形,因此断口为解理+韧性断裂的混合断口.看出通过对断口组织的观察,添加ZrO₂(3Y)后的WC-20%Co沿晶微裂纹偏转(如图7(b)白色箭头所指)

及韧性桥连现象明显(图7(c)白色箭头所指).根据耗散结构理论^[9],ZrO₂(3Y)在受外力作用时,发生了t→m相变^[10],复合材料产生t→m相变出现的体积膨胀难以通过塑性变形来缓解或松弛,必然要在集体上产生微裂纹的方式来实现.微裂纹的形成必然会造成主裂纹的分支,或者使主裂纹在前进方向上发生扭曲.而裂纹分支一般不会单独发生,它总是与裂纹偏转以及微裂纹等其他增韧机制共同作用.另一方面,裂纹桥联也总伴有裂纹偏转发生(图7(c)).从图7(a)中可看到裂纹沿晶扩展,裂纹扩展过程中其尖端区域的应力诱发相变导致的微裂纹,都将起分散主裂纹尖端能量的作用.有微裂纹存在的情况下,主裂纹尖端的应力重新分布,结果导致主裂纹钝化,断裂能提高,抗弯强度和断裂韧性也相应增加.在图7(d)中还可以清晰看到穿晶断裂的形式存在.无论裂纹是沿晶扩展还是穿晶扩展,均有很强烈的偏转或分叉作用,并导致形成较大的加工区,从而导致复合材料强韧性提高.

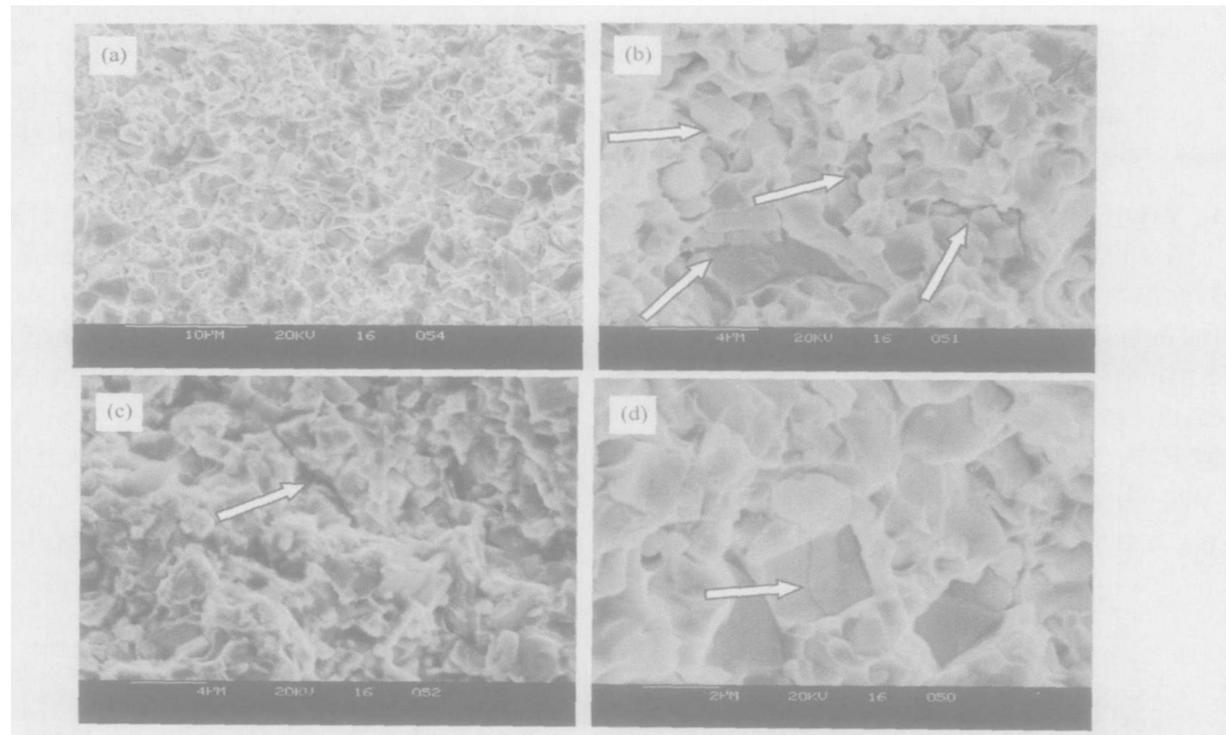


图7 5#断口显微组织形貌

Fig.7 SEM images of fracture surface for 5# specimen

3 结论

(1) 在ZrO₂(3Y)/WC-20%Co复合材料中,ZrO₂(3Y)呈深黑色球状颗粒,ZrO₂(3Y)量不同但存在形态完全一样;大部分固溶在Co相中,少量

细微的ZrO₂(3Y)粒子存在于WC相中,还有一部分存在于两相边界处.

(2) Co相中的ZrO₂(3Y)颗粒尺寸平均约1.5µm,WC相中的ZrO₂(3Y)颗粒尺寸平均仅为几十~几百个纳米,说明WC相对其中的

$ZrO_2(3Y)$ 晶粒长大有明显抑制作用.

(3) $ZrO_2(3Y)$ 与 WC-20%Co 在通过湿式球磨 16 h 后可以均匀混合, 不存在“聚集”现象. $ZrO_2(3Y)$ 存在对整体硬度指标的提高意义不大.

(4) 在相同烧结工艺和延性相 Co 含量相同的条件下, WC-20%Co 基金属陶瓷的抗弯强度和冲击韧性随 $ZrO_2(3Y)$ 含量的增加而提高; 在 $ZrO_2(3Y)$ 质量分数在 4%~5%时综合性能最好.

(5) $ZrO_2(3Y)$ 增强增韧 WC-20%Co 的机制是应力使 $ZrO_2(3Y)$ 发生 $t \rightarrow m$ 相变从而产生应力诱导强化和微裂纹强化.

参 考 文 献

[1] 范景莲, 徐浩翔, 黄伯云, 等. 金属-Al₂O₃陶瓷基复合材料的研究与发展前景. *粉末冶金工业*, 2003 (6): 1

- [2] Frank J, Jonghe D L. Microstructure refinement of sintered alumina by a two-step sintering technique. *J Am Ceram Soc*, 1997, 80(9): 2269
- [3] Mishra R S, Leshner C E, Mukherjee A K. High-pressure sintering of nanocrystalline γ -Al₂O₃. *J Am Ceram Soc*, 1996, 79(11): 2989
- [4] 郭英奎, 李东波, 周玉, 等. $ZrO_2(2Y)/316L$ 不锈钢复合材料的微观组织. *中国有色金属学报*, 2003, 13(4): 963
- [5] Feest E A, Young R M K. Who can profit from the use of metal matrix composites. *Metallurgia*, 1996(3): 113
- [6] 安林, 韩静涛, 陈军. WC-20%Co 添加陶瓷颗粒 $ZrO_2(3Y)$ 的试验研究. *粉末冶金工业*, 2005, 15(3): 20
- [7] 马伟民, 修稚萌, 闻雷, 等. PSZ(3Y)含量对 Al₂O₃ 陶瓷力学性能的影响. *金属学报*, 2003, 39(9): 999
- [8] 尹衍升, 李嘉. 氧化锆陶瓷及其复合材料. 北京: 化学工业出版社, 2004
- [9] 肖纪美. 抗断裂的材料设计. *金属学报*, 1997, 33(2): 113
- [10] 徐祖耀. 马氏体相变与马氏体. 北京: 科学出版社, 1999

WC-20%Co cermet composites added $ZrO_2(3Y)$ for toughening and strengthening

AN Lin¹⁾, HAN Jingtao¹⁾, CHEN Jun²⁾

1) Material Science and Engineering School, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

2) Shougang Dongxing Industry Corporation, Yantai 264006, China

ABSTRACT Cermet Composites $ZrO_2(3Y)/WC-20\%Co$ with different $ZrO_2(3Y)$ contents were prepared by normal vacuum hot isostatic pressing. The mechanical properties of the composites such as hardness, bending strength and impact toughness were tested, and SEM was used to characterize the microstructures and components. The phase transformation contents of $m-ZrO_2(3Y)$ to $t-ZrO_2(3Y)$ before and after mechanical tests were measured by X-ray diffraction quantitative phase analysis. The experimental results show that the $ZrO_2(3Y)$ particles are spherical particles with different sizes in WC-20%Co matrix and distribute uniformly in Co phases and WC phases. The bending strength and impact toughness of the cermet composites are improved remarkably, but little in hardness.

KEY WORDS cermet composites; $ZrO_2(3Y)$; mechanical properties; hot isostatic pressing (HIP); normal vacuum sinter; scanning electron microscope (SEM); X-ray diffraction (XRD)