

WC/Co-B₄C 复合材料的组织结构及力学性能*

李世波^{1,2)} 温广武¹⁾ 张宝生¹⁾

1) 哈尔滨工业大学材料科学与工程学院, 哈尔滨 150006
2) 西北工业大学凝固技术国家重点实验室, 西安 710072

摘要 在 B₄C 基体中掺入不同含量的 WC/Co(其中 WC 的质量分数为 94%, Co 为 6%), 采用热压烧结法得到了高致密度的复合材料。当 WC/Co 的体积分数达到 40% 时, 在 1900 °C、35 min、35 MPa 的条件下, 复合材料的相对密度 >98%, 弯曲强度和断裂韧性分别为 453 MPa 和 8.7 MPa·m^{1/2}。利用 XRD, SEM, TEM 分析了复合材料的物相组成及显微组织。研究了不同含量的 WC/Co 对复合材料力学性能的影响, 并探讨了复合材料的增韧机制。分析认为, 复合材料致密度的提高是强度提高的主要原因, 热膨胀系数失配产生的残余应力场是赋予材料高韧性的主要增韧机制, 同时微裂纹的存在也是材料韧性提高的原因。

关键词 WC/Co-B₄C 复合材料, 组织结构, 力学性能, 增韧机制

中图分类号 TQ174.12

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2001)06-0663-05

MICROSTRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF WC/Co-B₄C COMPOSITE

LI Shibo^{1,2)}, WEN Guangwu¹⁾, ZHANG Baosheng¹⁾

1) School of Material Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150006

2) State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072

Correspondent: LI Shibo, lecturer, Tel: (029)8486068-814, E-mail: shibo-li@263.net

Manuscript received 2000-10-17, in revised form 2001-02-20

ABSTRACT W-B-C composite with higher relative density was fabricated by hot-pressed B₄C matrix with addition of different volume contents of WC/Co, which makes sintering easy and the composite has high toughening properties. The relative density of composites with addition of 40%WC/Co that sintered at 1900 °C for 30 minutes under 35 MPa pressures, is up to 98%; the flexural strength and fracture toughness are 453 MPa and 8.70 MPa·m^{1/2}, respectively. The phases and microstructure of W-B-C composites have been studied by means of XRD, EDS, SEM, TEM. The influence of different contents of WC/Co on mechanical properties of composite was analyzed, and the mechanisms of toughening were also discussed. The high relative density makes the composites have a high strength of 453 MPa and the mismatch between thermal expansion coefficients of matrix and second phases results in a residual stress field which is the main toughening mechanism. In addition, the existing microcrack also plays an important role to improve the toughness of composites.

KEY WORDS WC/Co-B₄C composite, microstructure, mechanical property, toughening mechanism

B₄C 具有高熔点 (2450 °C)、超硬度 (>30 GPa)、低密度 (2.51 g/cm³) 以及良好的物理性能和优越的抗化学侵蚀能力^[1-6]。但 B₄C 低温烧结致密化困难及韧性低等问题, 使其应用受到限制。常压烧结时, 要获得较高的致密度, 要求 B₄C 的粒径小于 3 μm, 烧结温度要在 2250—2300 °C 范围内^[7], 热压烧结也需在 2000 °C 以上

的高温。因此, 烧结合常添加烧结助剂以期降低烧结温度并得到较高的致密度, 从而使性能也得到改善。如常压烧结时, 加入 TiB₂, 在 2100 °C 获得的相对密度为 97%^[8]; 加入树脂前驱体, 在 2170 °C, 材料的相对密度 ≥92%^[9]; 热压烧结时加入 Al, Mg, Si, MgO 或 AlF₃, 在 1900—2000 °C 范围可得到 95% 以上的致密度^[10-12]。在 B₄C 中加入 30%Al₂O₃(体积分数), 在 1850 °C 热压烧结材料的相对密度大于 98%, 同时提高了复合材料的韧性^[13]。

即使获得高致密度的单一 B₄C 材料, 其强度仅在 300 MPa 左右, 韧性也小于 3 MPa·m^{1/2}。因此, B₄C

* 收到初稿日期 2000-10-17, 收到修改稿日期: 2001-02-20

作者简介: 李世波 男, 1970 年生, 博士后

材料的补强增韧成为研究的方向。对 B_4C 基体的增韧一般是添加或反应生成第二相颗粒, 利用细化晶粒, 裂纹钉扎、裂纹偏转等原理来提高韧性。如添加 TiB_2 、 ZrB_2 、 NbB_2 和 W_2B_5 在 2000 °C 以上烧结, 材料的韧性值在 5—7.3 $MPa \cdot m^{1/2}$ 范围 [17], 利用反应生成第二相, 如 $B_4C-TiB_2-W_2B_5$ 复相陶瓷在 2100 °C 烧结成的复合材料, 也有很好的强韧化作用 [14]。

本工作通过添加不同含量的 WC/Co, 在不同烧结温度下制备了 B_4C-WC/Co 陶瓷基复合材料, 在实现低温烧结获得高致密度的复合材料的同时, 材料的韧性也大幅度提高。以下主要分析 WC/Co 对复合材料力学性能的影响及探讨材料的增韧机制。

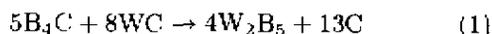
1 实验方法

实验所用的 B_4C 粉末, 粒径为 2—6 μm , 纯度大于 96%, 杂质成分与 C; WC/Co 粉末粒径为 2—8 μm , 成分(质量分数)中含 WC 94%, Co 6%。将两种粉末按配比装入聚乙烯瓶中, 在球磨机中混料 24 h。混好的粉末装入涂有 BN 的石墨模具中, 在 10^{-4} Pa 下热压烧结(烧结炉为 AVS, HT2200), 热压温度 1800—1900 °C, 压力 35 MPa, 升温速度 10 °C/min。材料的体积密度用 Archimedes 法精确测量。试样抗弯强度在 Instron-1186 型万能试验机上用三点弯曲法测定。十字头移动速度为 0.5 mm/min。试样尺寸为 3 mm×4 mm×40 mm, 跨距 30 mm。材料的断裂韧性在 Instron-1186 型万能试验机上通过单边切口梁法测定, 跨距为 16 mm, 十字头的移动速度为 0.05 mm/min。试样尺寸为 2 mm×4 mm×24 mm, 用金刚石内圆切割机加工的切口宽度约 0.3 mm, 深度约 2 mm。利用 XRD($Cu K_{\alpha}$) 检测其物相组成; 试样新鲜断面喷金后, 在 STEREOSCAN-24 型扫描电镜上观察其形貌; 离子减薄后的试样在 JEM-2000EXII 型透射电镜上观察材料的组织结构。

2 实验结果与分析

2.1 复合材料的 XRD 分析及显微结构

图 1 是 B_4C-WC/Co 在 1900 °C 烧结后的 XRD 图谱。分析表明, 复合材料主要物相为 B_4C 、WC 和 W_2B_5 , 以及少量的金属 Co。 W_2B_5 的形成可认为在烧结时发生了下列反应



反应生成的自由 C 以不定形存在, 在 XRD 谱中未观察到相应的衍射峰。类似现象在 $B_4C-TiC-WC$ [14]、 B_4C-TiC [15] 及 B_4C-Si [16] 中也出现过。Co 在 1500 °C 以上的高温转变成液相, 液相形成有利于颗粒重排, 表面活化和烧结, 促进材料的致密化。但在脱模时, 发现试样的周围及模具上有大量金属颗粒存在, 经能谱分析为纯 Co, 说明烧结后期, Co 在较高的压力和高温作用下大部分被

排出坯体外, 但复合材料中仍有少量的 Co 存在, 这已由 XRD 衍射谱证实。

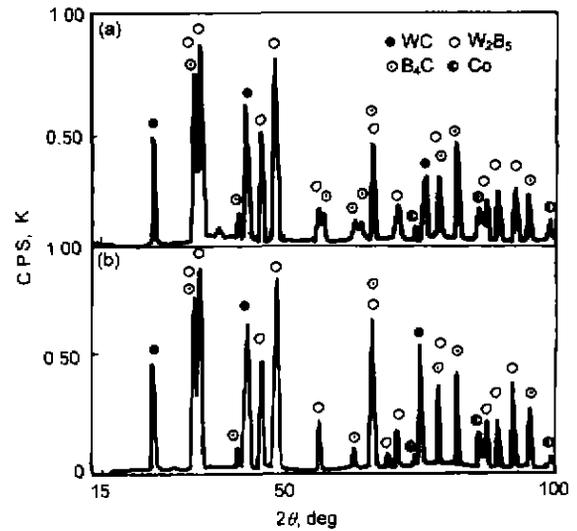


图 1 B_4C-WC/Co 复合材料的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of B_4C-WC/Co composites sintered at 1900 °C

(a) $B_4C-20\%WC/Co$

(b) $B_4C-40\%WC/Co$

图 2 是复合材料断口的背散射照片, 由照片可看出, 颗粒分布均匀, 经能谱分析可知, 白色颗粒是 WC, 黑色颗粒是 B_4C , 灰色相为 W_2B_5 。 B_4C 及 WC 颗粒都改变了原有形貌。 B_4C 颗粒由原来棱角形变为表面圆滑的颗粒, 这是因为 Co 在高温下形成液相, B_4C 棱角部分溶解于液相中, 然后通过液相扩散再沉淀析出; 或与 WC 反应生成 W_2B_5 及 C, 生成的 C 存在于界面处, 见图 3a。图 3b 是 3a 中 A 区的放大图, 可清楚地观察到生成自由 C 的形貌, 图 3c 是碳的衍射斑, 自由 C 的存在, 弱化了界面, 晶界结合强度降低, 对强度的提高不利, 但有利于材料韧性的提高。另外, 从断面照片上还可看出烧结后的 B_4C 颗粒并没有长大, 粒径在 4—7 μm , 这说明加入的 WC 颗粒与反应生成的 W_2B_5 颗粒, 抑制了 B_4C 晶粒的生长。

2.2 力学性能

表 1 是不同烧结温度和添加不同含量的 WC/Co 所制备的复合材料在室温下的力学性能。可见, 随着 WC/Co 含量的增加, 材料的硬度降低。Lin 等 [17] 对 Al_2O_3-WC/Co 复合材料的研究发现, 随着 WC/Co 的增加, 材料的硬度下降, 主要原因是金属 Co 含量增加。而在本实验中, Co 元素大部分被排出坯体外, 复合材料中剩余的 Co 对硬度的影响并不大, 加入的 WC 与 B_4C 反应生成了 C, 降低了材料的硬度。在 1800 °C 烧结的材料硬度较低, 是由于致密度低, 存在许多气孔, 使材料硬度下降。

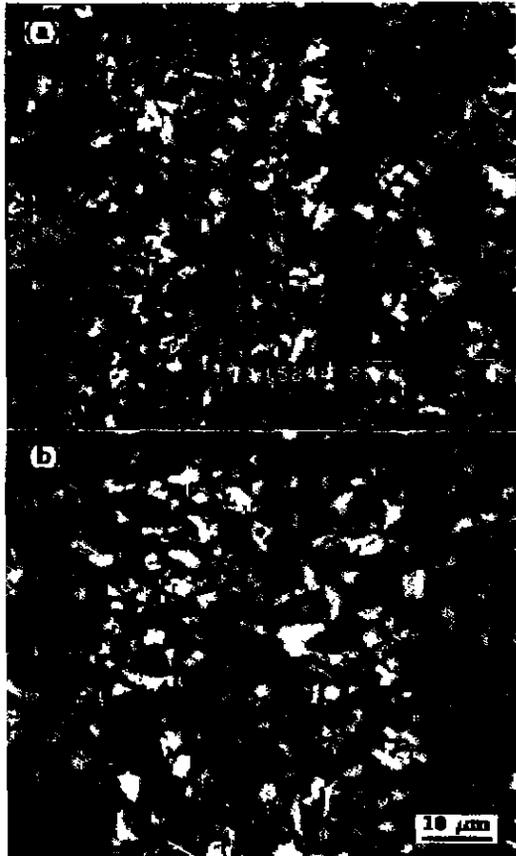


图 2 复合材料断口的背散射照片

Fig.2 Back scattering electron images of B₄C-20%WC/Co (a) and B₄C-40%WC/Co (b) composites sintered at 1900 C white phase being WC, black phase B₄C and grey phase W₂B₅

在 1900 ℃，添加 20%WC/Co 的复合材料的维氏硬度达到最大值 12.69 GPa。而在 1900 ℃，添加 40%WC/Co 的复合材料的相对密度虽然达到 98%，但是由于生成较多的 C，使材料的硬度低于 B₄C-20%WC/Co 复合材料的硬度。

从 B₄C-WC/Co 复合材料的弯曲强度和断裂韧性与 WC/Co 的含量关系表明，添加 WC/Co 的复合材料室温弯曲强度高于纯 B₄C 材料，单一的 B₄C 材料的强度只有 300 MPa 左右。当加入 20%WC/Co 时，使材料的弯曲强度从 300 提高到 345 MPa；加入 40%WC/Co 时，使材料的弯曲强度达到 453 MPa。加入的 WC 及反应生成的 W₂B₅ 对晶界起到钉扎作用，阻碍了 B₄C 粒子的生长。这种细晶强化作用使弯曲强度上升。同时，B₄C-40%WC/Co 在 1900 ℃ 烧结，相对密度达到 98%，致密度的提高，也是强度提高的原因。

含 WC/Co 的复合材料的断裂韧性大幅度提高，当添加 20%WC/Co 时，复合材料的断裂韧性达到

6.98 MPa·m^{1/2}，是 B₄C 单一材料韧性的 3 倍；当 WC/Co 含量为 40% 时，断裂韧性达到 8.70 MPa·m^{1/2}，比 B₄C 单一材料的断裂韧性提高了近 4 倍，取得了较好的增韧效果。

2.3 材料的增韧机制

WC/Co 的添加，提高了复合材料的韧性，分析认为



图 3 复合材料的 TEM 照片

Fig.3 TEM photographs of B₄C-WC/Co composites (a) distribution of carbon at interfaces (b) enlargement of A area in (a) (c) diffraction pattern of free carbon

表 1 B_4C -WC/Co 复合材料的室温力学性能
Table 1 Mechanical properties of B_4C -WC/Co composites at room temperatures

| Material | Temperature C | Bending strength MPa | Fracture toughness $MPa \cdot m^{1/2}$ | Vickers hardness GPa |
|------------------|------------------|----------------------------|---|-------------------------|
| B_4C -20%WC/Co | 1800 | 298.9 ± 22.6 | 5.12 ± 0.61 | 8.94 ± 0.54 |
| | 1900 | 345.6 ± 37.2 | 6.98 ± 0.26 | 12.69 ± 0.34 |
| B_4C -40%WC/Co | 1800 | 399.9 ± 11.3 | 8.11 ± 0.74 | 8.96 ± 0.6 |
| | 1900 | 453.6 ± 26.7 | 8.70 ± 0.4 | 10.68 ± 1.15 |

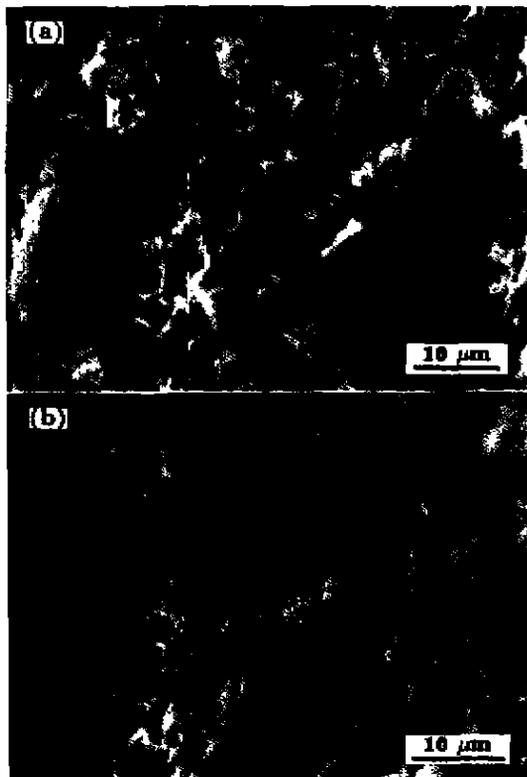


图 4 B_4C -WC/Co 复合材料断口的 SEM 照片

Fig.4 SEM photograph of fracture surface of B_4C -WC/Co composites

- (a) dimples formed after B_4C grains debonded
(b) transgranular fracture of WC particles

韧性大幅度的提高是由几种增韧机制共同作用的结果。

(1) 残余应力场增韧

对于颗粒增强复相陶瓷,多数实验结果已证实,当第二相颗粒的热膨胀系数 α_p 小于基体的热膨胀系数 α_m 时,则主要增韧机制是裂纹偏转和残余应力场增韧。在 B_4C -WC/Co 复合材料中,由于 $\alpha_{WC} < \alpha_{B_4C}$,因此,由热膨胀系数失配而产生的裂纹与残余应力场是陶瓷增韧补强的主要来源。赵宏等^[18]对 $\alpha_p < \alpha_m$ 陶瓷材料做了较系统的分析,认为当扩展裂纹与残余应力场发生作用时,裂

纹倾向于沿拉应力最大的路径扩展,即使不可避免压应力区,也要沿压应力最小的路径扩展。在 $\alpha_p < \alpha_m$ 的情况下,基体内颗粒之间的中点径向压应力最小,裂纹更可能向颗粒之间中点方向发生偏转,使扩展路径增大。

当外应力进一步增大,裂纹扩展存在两种情况,即可能沿两相界面偏转或直接穿过第二相颗粒。这取决于颗粒的表面能、粒径、形状以及两相界面结合状况^[19]。在 B_4C -WC/Co 复合材料中,由于 B_4C 与 WC 界面处存在反应生成的 C,使界面的结合强度降低,因此当裂纹扩展遇到颗粒时,传递给颗粒的应力小于颗粒断裂强度,但产生的剪切应力大于界面结合力时,颗粒便脱粘,拔出时需消耗额外的应变能以阻碍裂纹继续扩展,从而使材料的断裂韧性增加。图 4a 中可见 B_4C 颗粒脱粘后在 WC 颗粒上留下的凹坑,同时,在图 4b 中发现有 WC 颗粒的穿晶断裂,这说明裂纹扩展时,上述两种情况都已发生,裂纹传递途径变得更加复杂,从而达到增韧效果。

Taya 等^[20]用残余应力场机理解释了 SiC/TiB₂(p) 复合材料的增韧结果,认为残余应力场和裂纹偏转同时起作用,以残余应力场增韧为主,约 4 倍于裂纹偏转增韧。

(2) 微裂纹增韧

图 5 的照片表明存在微裂纹(见箭头所指),由于基体与第二相的热膨胀系数不匹配产生残余应力而导致了微裂纹产生,以及反应生成的 C 存在于相界面,弱化了界面,产生了微裂纹,从图 5 可发现微裂纹总是出现在 C 附近。Sigl^[21]和 Sasaki 等^[15]对 B_4C -TiB₂ 复合材料研究皆表明,由于相界面游离 C 的存在,导致微裂纹的形成,而在没有 C 处并无微裂纹出现。微裂纹的出现,提高了复合材料的断裂韧性,在裂纹扩展过程中碰到微裂纹,扩展裂纹与之作用并会合,受微裂纹的方向性和整个残余应力场的作用,扩展途径仍可以发生偏转,同时微裂纹会吸收扩展裂纹的部分能量,减缓裂纹扩展的速度,从而提高材料的韧性。这一点与实验结果相符。由于 B_4C -40%WC/Co 中生成更多的自由 C 而更容易导致微裂纹的产生,因此 B_4C -40%WC/Co 材料的韧性比 B_4C -20%WC/Co 材料的韧性增加了 $2.88 MPa \cdot m^{1/2}$,当然这也是各种增韧机制综合作用的结果。

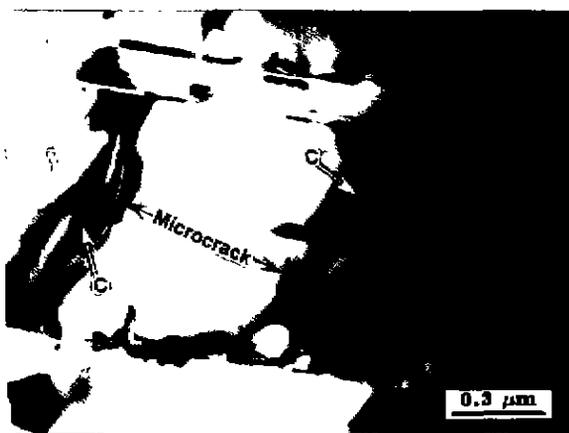


图 5 B₄C-WC/Co 复合材料中的微裂纹

Fig.5 Microcracks nearby carbon in B₄C-WC/Co composites

总之, W-B-C 复合材料韧性的提高是由残余应力、微裂纹以及裂纹偏转等综合作用的结果, 而其中残余应力场的增韧是材料韧性提高的主要原因

3 结论

(1) WC/Co 在 1500 °C 以上以液相出现, 促进了颗粒重排和致密化进程, W-B-C 复合材料的相对密度随 WC/Co 含量的增加及烧结温度的提高而上升, 同时也加速了 B₄C 和 WC 反应, 反应生成物为 W₂B₅ 和 C, Co 元素大部分在烧结中被排出坯体外, 而自由 C 的存在, 弱化了界面, 产生了微裂纹。

(2) B₄C-WC/Co 复合材料的致密度和力学性能随 WC/Co 含量增加和烧结温度的提高而提高, 添加 40%WC/Co, 在 1900 °C 热压烧结所得复合材料的弯曲强度和断裂韧性分别达到 453 MPa 和 8.70 MPa·m^{1/2}。

(3) 复合材料强度提高的原因是相对密度提高及晶粒

细化的结果; 而韧性的提高是由于基体与第二相颗粒的热膨胀系数不匹配产生的残余应力、微裂纹的存在, 以及裂纹偏转等综合作用的结果。残余应力场增韧是材料韧性提高的主要机制。

参考文献

- [1] Danny C H. *J Am Ceram Soc*, 1989; 72: 775
- [2] Weimer A W. *J Am Ceram Soc*, 1992; 75: 2139
- [3] Schwetz K A, Grellner W. *J Less-common Met*, 1981; 82: 37
- [4] Zuppiroli L, Lesueur D. *Phil Mag*, 1989, 60A: 539
- [5] Gogotsi G A, Groushevske Y L, Dashevskaya O B. *J Less-common Met*, 1986; 117: 225
- [6] Spohn T. *Am Ceram Soc Bull*, 1993; 72: 88
- [7] Swain M V. *Structure and Properties of Ceramics*. New York: V C H Publishers Inc 1994: 190
- [8] Skorokhod V V, Vlajic M D. *Mat Sci Forum*, 1998; 282: 219
- [9] Bougoin M, Thevenot F. *J Mater Sci*, 1987; 22: 109
- [10] Liu J, Ownby P D. *J Am Ceram Soc*, 1991; 74: 674
- [11] Jung C H, Kim C H. *J Mater Sci*, 1991; 26: 5037
- [12] Jung C H, Kim C H. *J Mater Sci*, 1992; 27: 6335
- [13] Zhang B S, Li S B, Wen G W. *J Harbin Univer Arch Civil Eng*, 1999; 32: 72
(张宝生, 李世波, 温广武. 哈尔滨建筑大学学报, 1999, 32: 72)
- [14] Hofmann H. *J Less-Common Met*, 1986: 117: 121
- [15] Sasaki G. *J Ceram Soc Jpn*, 1994; 102: 320
- [16] Motoyuki M, Yoshiyuki Y. *J Ceram Soc Jap*, 1994; 102: 93
- [17] In J S, Miyamoto Y, Tanihata L. *J Mater Sci*, 1998; 33: 869
- [18] Zhao H, Jin Z Z. *J Chin Ceram Soc*, 1996; 24: 491
(赵宏, 金宗哲. 硅酸盐学报, 1996; 24: 491)
- [19] Zhang G J, Yue X M, Jin Z Z. *J Chin Ceram Soc*, 1996, 24: 491
(张国军, 岳雪梅, 金宗哲. 硅酸盐学报, 1995; 23: 365)
- [20] Taya M, Hayashi S. *J Am Ceram Soc*, 1990; 73: 138
- [21] Sigh L S. *J Am Ceram Soc*, 1995; 78: 2374