

CVD Ta/W 复合材料的力学性能及影响因素

祁小红, 胡昌义, 蔡宏中, 郑旭, 魏燕

(昆明贵金属研究所 稀贵金属综合利用新技术国家重点实验室, 云南 昆明 650106)

摘要: 使用拉伸试验机, 扫描电镜, 金相显微镜研究了采用 CVD 法制备的 Ta/W 层状复合材料的力学性能及影响因素。结果表明: W 体积分数, 热处理温度, 热处理时间均对复合材料的力学性能有较大影响。W 体积分数为 13% 的复合材料同时具有良好的抗拉强度和塑性。能够有效提高复合材料抗拉强度和塑性的热处理制度为 1600 °C/2 h, 且热处理主要通过改变复合材料的晶粒大小及界面扩散层厚度来影响材料的力学性能。

关键词: CVD Ta/W 复合材料; 力学性能; W 体积分数; 热处理

中图分类号: TB331

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2016)01-0197-05

化学气相沉积 (chemical vapor deposition, CVD) 是最近几十年发展起来的用于制备无机材料的新技术。其基本原理是利用气态物质在某一固体表面上进行反应, 生成固态沉积物的过程^[1,2]。在沉积过程中, 气态物质能够均匀涂覆在几何形状复杂的零件上, 生成与基体牢固结合、致密、高纯沉积膜。目前, 该工艺不仅仅局限于制备无机材料, 而且在物质提纯, 新晶体研制, 单晶、多晶或玻璃态无机薄膜材料制备等领域也有广泛运用^[3,4]。随着我国航空航天技术的不断发展, 人们对航空航天用发动机材料的高温特性有了更高的要求, 使许多学者开始探索运用 CVD 技术制备高温抗氧化涂层材料, 并取得了一定进展^[5-8]。

钨 (W) 是难熔金属中熔点、强度最高的金属, 具有良好的高温性能, 可用于制造不冷却的固体燃料火箭喷管, 与其他喷管材料相比, 钨具有最好的抗腐蚀能力。由钨制成的不冷却喷管能耐 3127 °C 以上的高温。但是钨的加工成形工艺限制了其使用范围^[9]。钨在喷管喉部往往用做整体衬垫, 在各种制造喷管的工艺方法中, 化学气相沉积法被认为是制造钨衬里的唯一最简单、可靠的有效成型方法; 钽 (Ta) 是难溶金属中熔点仅次于钨的金属。具有强度高、室温塑性好、耐腐蚀性好, 易焊接等优良特性。但是钽及其合金的高温抗氧化性能较差, 需要在其表面制备高温抗氧化涂层进行保护^[10]。若以钨为衬里材料, 钽为外层材料制备喷管, 即可提高喷管的使用温度, 又可解决喷管与钨、

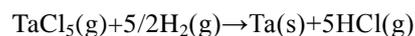
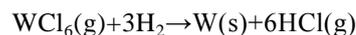
钽及其合金的连接问题, 价格也较其它喷管材料大幅降低。但是 CVD 法制备 Ta/W 层状复合材料的研究国内外鲜有报道, 故本实验运用 CVD 技术制备 Ta/W 层状复合材料, 并研究了复合材料的室温力学性能及影响因素, 为下一步制备新型, 经济且性能满足航天航空发展需要的复合材料提供理论依据及实验基础。

1 实验

采用 CVD 法制备总厚度为 1 mm, W 体积分数分别为 10%、13%、18% 的 Ta/W 层状复合材料。

以长方体钼 (Mo) 为基体, 先沉积 W 层再沉积 Ta 层。沉积所得的复合材料达到所需尺寸后, 用线切割将 Mo 芯 4 个侧面上沉积的 Ta/W 复合材料与基体分离, 将切下的少量 Mo 用化学腐蚀方法腐蚀去除。将 W 体积分数不同的 3 组试样分别进行 1400 °C/2 h、1600 °C/2 h、1600 °C/3 h、1600 °C/4 h 和 1800 °C/2 h 5 种热处理后制备室温拉伸样品。

化学气相沉积钨、钽的基本原理是将源气体 WCl₆ 或 TaCl₅ 运输到沉积室, 源气体在加热到一定温度的基体表面发生化学反应 (WCl₆ 或 TaCl₅ 被氢气还原), 还原后的钨原子或钽沉积在基体上。其主要化学反应式如下:



本实验所用的沉积装置示意图如图 1 所示。此沉积装

收稿日期: 2015-01-12

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金 (51201076); 云南省应用基础研究计划 (2011FZ220, 2012FB194); 云南省技术创新人才项目资助和云南省自然科学基金 (2010zc251)

作者简介: 祁小红, 男, 1987 年生, 硕士, 昆明贵金属研究所稀贵金属综合利用新技术国家重点实验室, 云南 昆明 650106, 电话: 0871-68329170, E-mail: smallred17@163.com

置属开管法立式反应器，采用感应加热的方法加热基体。采用十字架状石英管作为沉积室，沉积室配有 2 个氯化室，沉积复合材料时，通过控制氯气流量保证单金属的沉积。在实验过程中，当一种金属沉积完成后，基体由高温降至室温，更换氯化室，再重新升温沉积另一种金属。实验中 Ta、W 沉积温度，氯气流量，氢气流量，氯化温度，沉积时间等参数根据前期研究的经验值选取，实现一次性沉积。最终 Ta 的沉积速率为 0.15 mm/h，W 的沉积速率为 0.08 mm/h。

另外，用相同的沉积方法制备了相同厚度的纯 CVD Ta 和 CVD W 的拉伸件，进行室温拉伸试验。

采用 S3400N 型扫描电镜进行样品的形貌分析。用 XJP-6A 型金相显微镜观察复合材料 Ta 和 W 的组织形貌，测量晶粒尺寸。在岛津 AG-X 型 100 kN 拉伸试验机上进行样品的室温拉伸试验。加载速率 0.5 mm/min。

2 结果及分析

沉积完成后，3 组样品 W 的体积分数分别为 (10±2)%、(13±2)%和(18±2)%；Ta/W 层状复合材料的平均厚度分别为 0.8、1.1、和 0.8 mm。将 3 组样品分别记为：10%W、13%W 和 18%W。

2.1 W 体积分数对 Ta/W 层状复合材料室温力学性能的影响

W 体积分数不同的各组试样的室温力学性能如图 2 所示。复合材料热处理前，W 体积分数对材料强度影响不大，复合材料强度未随 W 体积分数的增加有明显提高，10%W，13%W 样品的强度略高于 18%W 样品，强度在 200~250 MPa；热处理后，材料抗拉强度均显著提高，1400 °C 处理的复合材料强度为 300~350 MPa，10%W>18%W>13%W；1600 °C 处理后，18%W>10%W>13%W，尤其是 18%W 复合材料强度达到 660 MPa，是未热处理时材料强度的 3 倍；随着热处理温度的继续升高，到 1800 °C，强度降至 400~450 MPa，10%W>18%W>13%W，如图 2a 所示。

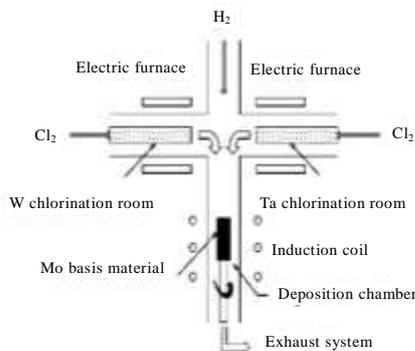


图 1 十字架状沉积室示意图

Fig.1 Schematic diagram of CVD apparatus

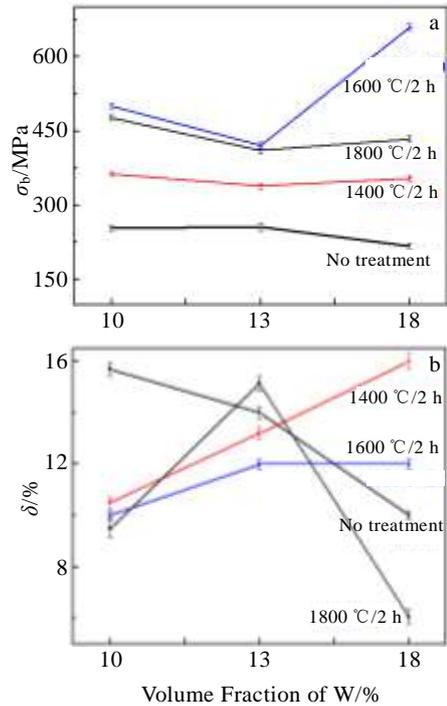


图 2 不同 W 体积分数的复合材料的力学性能

Fig.2 Mechanical properties of the composite with different volume fractions of W: (a) strength and (b) elongation

在相同的热处理条件下，复合材料的抗拉强度随着 W 体积分数的增加先减少后增加。另外，实验所得 CVDTa 和 CVDW 热处理前的抗拉强度分别为 193 和 120 MPa，延伸率分别为 12.7%和 0.6%。可以看出，CVDW 的力学性能不如 CVDTa 的力学性能。随着 W 体积分数的增加，Ta 体积分数相对减少，使得复合材料抗拉强度减小。热处理后，复合材料的晶粒会发生长大，降低材料的力学性能。由于 W 的热稳定性高于 Ta，故 Ta 侧力学性能降低值大于 W 侧。随着 W 体积分数的增加，Ta 侧拉伸性能的降低对复合材料拉伸性能的降低部分由 W 侧弥补。并且在高温下，Ta、W 元素扩散加剧，结合强度提高，使得复合材料强度提高。

材料热处理前，W 体积分数越高，材料延伸率越低。热处理后，复合材料塑性随 W 体积分数升高的变化基本上与拉伸性能随 W 体积分数升高的变化规律相反，即随着 W 体积分数的增加，复合材料的塑性先增加后减小。其原理同抗拉强度变化规律的原理相似。不难看出，W 体积分为 13%的复合材料同时具备良好的拉伸性能和塑性。

2.2 热处理温度对 Ta/W 层状复合材料室温力学性能的影响

在不同温度下保温 2 h 后复合材料的力学性能如图 3 所示。整体看，复合材料在经过 2 h 热处理后的

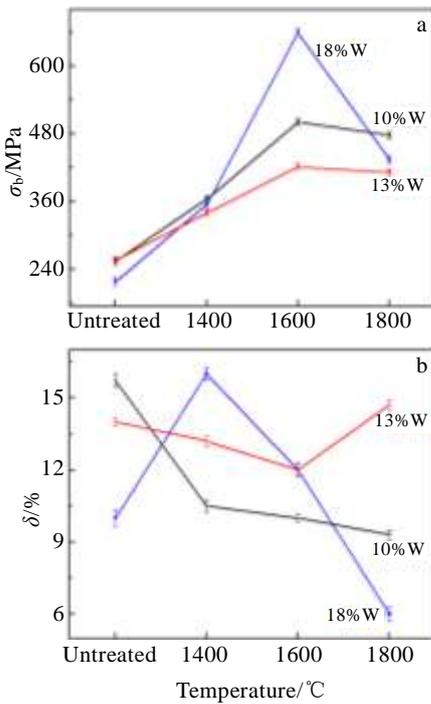


图 3 不同温度热处理后复合材料的力学性能

Fig.3 Mechanical properties of the composite with different heat treatment temperatures: (a) strength and (b) elongation

强度都随着热处理温度的提高有明显提高,如图 3a 所示。1600 °C/2 h 热处理后,材料强度提高最为明显;到了 1800 °C 有所下降,但仍高于未热处理及 1400 °C 时的强度。复合材料强度随热处理温度的升高是先升后降的变化趋势。

对于 W 体积分数不同的复合材料,塑性随热处理温度的变化规律不同,10%W 复合材料延伸率随着热处理温度升高而降低;13%W 复合材料延伸率随着热处理温度升高先降后略升;18%W 复合材料延伸率随着热处理温度升高先升后降,如图 3b 所示。但在不同的热处理温度下出现延伸率的最低值,10%W,13%W 和 18%W 3 组样品延伸率最小值所对应的温度分别为 1800,1600 和 1800 °C。总之,热处理温度的升高会不同程度降低复合材料的塑性。

复合材料强度、塑性与热处理温度间均没有线性变化的规律。10%W,13%W 复合材料强度与塑性呈反向变化规律,随着热处理温度的提高,强度升高,塑性降低;18%W 复合材料强度随热处理温度升高而升高,塑性也有所提升,随后强度继续升高,塑性明显降低,强度及塑性均存在极值。

2.3 热处理时间对 Ta/W 层状复合材料室温力学性能的影响

在 1600 °C 条件下保温不同时间后复合材料的力

学性能如图 4 所示。复合材料经 1600 °C/2 h 热处理后表现出较优异的力学性能。随着热处理时间的延长,复合材料强度先降后升,如图 4a 所示。除 18%W 系列复合材料外,延伸率随热处理时间的延长先升后降,与强度变化规律同样呈反向变化趋势,如图 4b 所示。

2.4 Ta/W 层状复合材料的金相组织

图 5 为不同温度热处理后 10%W 复合材料的 OM 照片。薄层为 W,较厚层为 Ta。沉积态的 W 呈较细小的柱状晶,沉积态的 Ta 为柱状晶交叠堆积,靠近界面处晶粒细小。由于层厚的限制,CVDW 层的沉积时间短,沉积层薄,W 晶粒比 Ta 晶粒更加细小。在 W 基体上沉积 Ta 的过程中,初始形成的细晶晶粒通过不断吸收还原反应生成的 Ta 原子而向各个方向长大,形成沉积显微组织中的杂乱取向生长区。进一步沉积生长,这些向各个方向(尤其横向)长大的晶粒由于相互接触、阻挡而不能自由生长,只有沿垂直于基体表面方向的生长才能够获得长大所需的空间和还原产生 Ta 原子的能量而继续生长。通过这样的竞争生长方式,最终形成了沿垂直于生长表面方向的柱状晶组织,如图 5a。

随着热处理温度的提高,细晶粒区(杂乱生长区)的晶粒不断长大成为柱状晶组织,Ta 侧长大尤其明显,同时由于受沉积层厚度的限制,Ta 的长大主要沿平行于界面的方向进行,使得初始柱状晶粒的宽度不断增加,如图 5b~5d。由于 W 的再结晶温度(1150 °C)

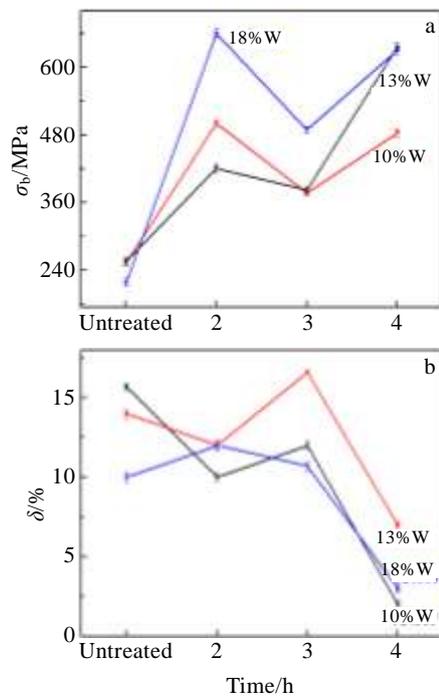


图 4 不同时间热处理后复合材料的力学性能

Fig.4 Mechanical properties of the composite with different heat treatment time: (a) strength and (b) elongation

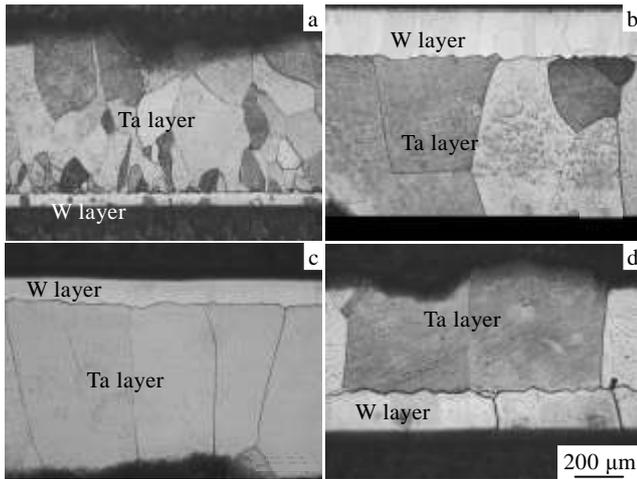


图 5 10%W 试样不同温度热处理后的 OM 照片

Fig.5 Optical micrographs of the composite with 10%W with different heat treatment temperatures: (a) no heat treatment, (b) 1400 °C, (c) 1600 °C, and (d) 1800 °C

远比 Ta 的再结晶温度 (800 °C) 高, 所以在相同温度下退火后, W 侧的柱状晶粒再结晶后长大程度较小, 依然保持着柱状形貌, 沉积层仍为致密的柱状晶组织。热处理过程中, 晶粒的不断长大, 是复合材料的力学性能降低的主要原因之一。

2.5 拉伸样品的断口形貌分析

图 6 为 10%W 试样经过 1600 °C/2、3、4 h 热处理后的断口形貌照片。复合材料中厚度较薄侧为 W 侧, Ta 层较厚。可以发现, 热处理后 W 的断口形貌

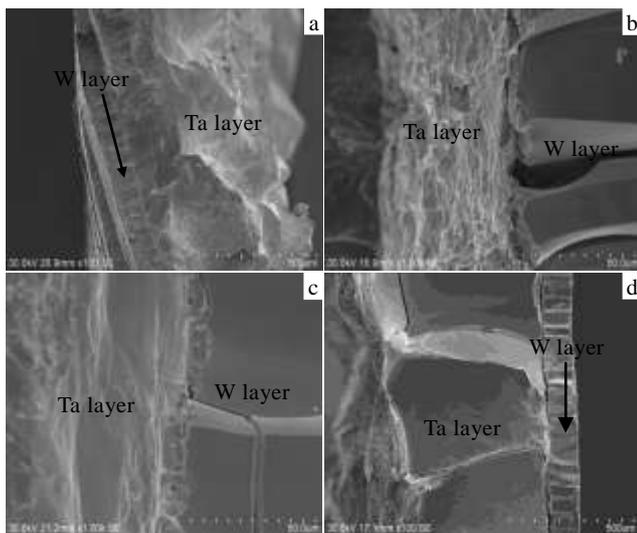


图 6 10%W 试样 1600 °C 热处理不同时间后的断口形貌

Fig.6 Fracture surface morphologies of the composite with 10%W with different heat treatment time: (a) no heat treatment, (b) 2 h, (c) 3 h, and (d) 4 h

并未有明显不同, 断裂面呈波纹状, 均为沿晶断裂。在 1600 °C 热处理后, 晶粒长大, 排列均匀, 说明 CVD W 有良好的层间结合力、强度和塑性。

在热处理前, 样品 Ta 侧断口表面既可以观察到韧窝, 又有河流状花纹解理断裂的特征, 属于准解理断裂, 材料宏观上具有一定的塑性, 对应其力学性能, 延伸率较高; 热处理后样品的断口表面河流状花纹随着热处理时间的延长逐渐增多, 解理断裂特征明显。随着热处理时间的延长, 晶粒长大明显, Ta 侧出现冰糖状断口, 脆性断裂特征明显。

CVD 法制备的复合材料界面呈齿状咬合, 在制备过程中产生冶金结合并发生一定扩散, 复合材料界面结合较强, 拉伸件断裂时界面没有出现裂缝。热处理后的复合材料, 界面扩散层厚度继续增加, 如表 1 所示。在拉伸断裂后, 界面开裂, 且热处理时间越长, 界面处的裂开程度越大。说明扩散层厚度也会对复合材料的力学性能产生影响, 存在一个合适的界面扩散层厚度, 使其对应的复合材料具有良好的力学性能。

表 1 18W% 试样热处理前后 Ta-W 扩散层厚度

Table 1 Thickness of Ta-W diffusion layer of the composite with 18%W (μm)

Heat treatment	No treatment	1400 °C/ 2 h	1600 °C/ 2 h	1800 °C/ 2 h
Thickness	2.93	3.0	3.5	4.5

3 结 论

1) W 体积分数越大, Ta/W 层状复合材料的抗拉强度越大, 塑性越差。13%W 的 Ta/W 复合材料同时具有良好的抗拉强度和延伸率。

2) 热处理制度主要是通过改变 Ta/W 层状复合材料晶粒大小及界面扩散层厚度来影响复合材料的力学性能。1600 °C/2 h 的热处理制度能有效提高复合材料的力学性能。

参考文献 References

[1] Meng Guangyao(孟广耀). *Chemical Vapor Deposition and New Inorganic Material*(化学气相沉积与新材料)[M]. Beijing: Science Press, 1984: 3

[2] Pierson H O. *Handbook of Chemical Vapor Deposition Principles, Technology and Applications, 2nd Edition*[M]. New York: William Andrew Publishing, 1999

[3] Choy K L. *Progress in Materials Science*[J], 2003, 48: 57

[4] Hu Changyi(胡昌义), Li Jinghua(李靖华). *Chinese Journal of Rare Metals*(稀有金属)[J], 2001, 25(5): 364

- [5] Wei Qiaoling(魏巧灵), Cai Hongzhong(蔡宏中), Chen Li(陈力) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2011, 40(5): 844
- [6] Hu Changyi(胡昌义), Li Jinghua(李靖华), Wang Yun(王云) *et al.* *Nonferrous Metals*(有色金属)[J], 2002, 54: 33
- [7] Changguo L, Jie C, Hongyin H. *Acta Astronautica*[J], 2004, 55: 401
- [8] Zhang Xuhu(张绪虎), Jiang Xiang(江翔), Jia Zhonghua(贾中华). *Aerospace Materials and Technology*(航天材料与工艺)[J], 2005, 10: 11
- [9] Zheng Xin(郑欣), Bai Run(白润), Wang Donghui(王东辉) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2011, 40(10): 1871
- [10] He Jilin, Pan Luntao, Zheng Aiguo *et al.* *Rare Metals*[J], 2008, 27(1): 22
- [8] Zhang Xuhu(张绪虎), Jiang Xiang(江翔), Jia Zhonghua(贾中

Mechanical Properties of the Ta/W Composite Prepared by CVD and Their Influencing Factors

Qi Xiaohong, Hu Changyi, Cai Hongzhong, Zheng Xu, Wei Yan

(State Key Laboratory of Advanced Technologies for Comprehensive Utilization of Platinum Metals, Kunming Institute of Precious Metals, Kunming 650106, China)

Abstract: The mechanical properties of the Ta/W composite prepared by CVD and the influencing factors were investigated by tensile test, optical microscopy (OM) and scanning electron microscope (SEM). The results show that the volume fraction of W, the time and the temperature of heat treatment observably affect the mechanical properties of Ta/W composite. The composite with 13%W could afford perfect tensile strength and ductility. The appropriate heat treatment is 1600 °C/2 h which could enhance the mechanical properties of the Ta/W composite. The heat treatment can change the size of the composite grains and the thickness of diffusion layer, thus influencing the mechanical properties of the Ta/W composite.

Key words: CVD Ta/W composite; mechanical properties; volume fraction of W; heat treatment

Corresponding author: Wei Yan, Master, State Key Laboratory of Advanced Technologies for Comprehensive Utilization of Platinum Metals, Kunming Institute of Precious Metals, Kunming 650106, P. R. China, Tel: 0086-871-68329170, E-mail: weiyangirl@163.com