

CNTs 和 Ti 掺杂对 W 基合金微观组织结构及力学性能的影响

张玉翠, 沙建军, 王永昌, 王首豪, 杨晓丽

(大连理工大学 工业装备结构分析国家重点实验室, 辽宁 大连 116024)

摘要: 采用高能球磨与热压烧结工艺, 在 1500 °C、25 MPa 压力下制备了 CNTs 和 Ti 掺杂的 W 基合金。利用三点弯曲法和单边缺口梁法 (SENB) 分别对合金的弯曲强度和断裂韧性进行了测试。使用扫描电镜 (SEM) 和能谱 (EDS) 分析仪对合金的微观组织形貌进行了观察与分析。结果表明: 单独掺杂 CNTs 和 Ti 都可以改善 W 合金的烧结性能, 制备的 W-0.1CNTs 和 W-5Ti 合金的致密度显著提高, 但晶粒尺寸较大。而同时掺杂 CNTs 和 Ti 不仅可以改善 W 合金的烧结性能, 而且可以明显抑制 W 晶粒长大; CNTs 含量对 W 合金力学性能有明显的影响, 对于 W-5Ti-0.1CNTs 合金, 力学性能最好, 其硬度、抗弯曲强度和断裂韧性分别为 7.32 GPa、654.3 MPa、10.13 MPa m^{1/2}; 断口微观组织形貌分析表明, 单纯加入 CNTs 或 Ti, 断裂方式是以沿晶断裂为主, Ti 的加入, 在 W 晶粒的三重晶界处形成 Ti(W) 固溶体; 而同时加入 CNTs 和 Ti 所制备的 W 合金, 晶粒明显被细化, 断裂方式由沿晶断裂转变为沿晶断裂和穿晶解理断裂的混合模式, CNTs 和 Ti 的同时加入对 W 基材料起到了很好的增强增韧效果。

关键词: W; W 基合金; 碳纳米管; 高能球磨; 热压烧结

中图分类号: TG146.4⁺11

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)03-0835-06

钨 (W) 及其合金由于高熔点、高热导率、低溅射率和低氘滞留等优异的热物理性能, 在核聚变堆面向等离子体材料 (Plasma facing materials, PFMs) 应用中是非常有竞争力的候选材料之一^[1-5]。但是, W 合金存在烧结困难 (熔点达 3410 °C, 获得高致密纯 W 材料的烧结温度约为 2000 °C), 韧-脆转变温度 (Ductile to Brittle Transition Temperature, DBTT, 约为 400 °C) 高, 再结晶温度低 (约为 1400 °C) 以及延展性差等问题^[2-5]。因此, 改善 W 基合金的烧结特性及力学性能是十分必要的。

当前, 为了改善 W 基合金的烧结特性及力学性能, 对 W 进行晶粒细化、合金强化是解决上述问题的主要途径。比较有效的方法是采用高能球磨制粉和添加烧结助剂^[6-12]。G. Pintsuk^[8]等人对 W 粉高能球磨后, 发现粉末直径显著减小, 制备的 W 基材料韧-脆转变温度降低, 抗热冲击性能提高。对于 W 合金中添加的烧结助剂, 主要有 Ni, Fe, V 等^[10-12], 采用这些烧结助剂, 能显著降低烧结温度和改善材料力学性能。然而, 由于这些烧结助剂熔点低, 会在一定程度上影响 W 基材料在高温环境下的力学性能和微观结构稳定性。

Ti 由于具有良好的耐高温、抗酸碱腐蚀、高强度、低密度等优异的性能, 其作为烧结助剂改善 W 合金的性能, 已引起了相关研究者的兴趣^[13,14]。在研究工作中, 发现碳纳米管 (CNTs) 也可以作为一种非常有效的烧结助剂^[15]。因此, 为了获得致密度高、晶粒细小和力学性能好的 W 基合金, 本研究采用高能球磨法结合热压烧结工艺, 制备了 CNTs 和 Ti 掺杂的 W 基合金, 并对其致密度和力学性能进行了测试和分析, 采用场发射扫描电子显微镜 (FE-SEM) 与能谱 (EDS) 分析仪对其微观组织结构和断口形貌特征进行了表征分析。而相关的研究, 目前国内外还未见类似报道。

1 实验

W 粉 (平均粒度为 3 μm, 纯度 ≥ 99.9%) 与不同量 (质量分数, %) 的 CNTs (平均外径为 13~16 nm, 长度为 1~10 μm, 纯度 ≥ 97%) 和 Ti 粉 (平均粒度为 2 μm, 纯度 ≥ 99.99%) 混合后, 获得成分为 W、W-0.1CNTs、W-5Ti、W-5Ti-0.1CNTs、W-5Ti-0.3CNTs 混合粉。将混合粉末放入硬质合金罐中, 加入无水乙醇进行湿磨。整个球磨过程中, 采用高纯氩气作为保

收稿日期: 2016-03-20

基金项目: 国家自然科学基金(50871092, 91216201); 中央高校基本科研业务费专项基金(DUT11ZD(G)01)

作者简介: 张玉翠, 女, 1987 年生, 硕士, 大连理工大学运载工程与力学学部, 辽宁 大连 116024, E-mail: yucui_zhang@163.com

护气体,以防止粉末氧化。球磨时,球料质量比为 10:1,转速为 250 r/min,球磨时间为 40~60 h。将高能球磨后的混合粉在 350 MPa 的单轴压力下冷压成片,然后放入石墨模具中,在热压炉中完成高温烧结。热压烧结过程中,升温速率约为 10 °C/min,烧结压力为 25 MPa,升温到 1500 °C 时保温 1 h。烧结过程中的真空度为 10^{-3} Pa,最后获得 30 mm×30 mm×5 mm 的样品。对于力学性能测试的样品,为了消除材料加工过程中产生的残余应力,所有样品在力学性能测试前,均在 1000 °C 的高温氩气环境下,进行保温 1 h 的退火处理。

对成型样品经抛光处理后,使用精度为 0.1 mg 的 FA2104N 分析天平称量其质量。根据阿基米德定律测量试样的体密度,采用混合法计算了理论密度,致密度为实际体密度与理论密度的比值。

使用万能材料力学试验机(Instron3345),采用三点弯曲法和单边缺口梁法(Single Edge-Notched Beam, SENB)分别对试样的弯曲强度和断裂韧性进行了测试。试样尺寸分别为 30 mm×2 mm×2 mm 和 30 mm×2 mm×4 mm,加载速率为 0.5 和 0.05 mm/min,跨距均为 20 mm。在断裂韧性测试中,单边缺口梁法测试断裂韧性的试样缺口深度与厚度比为 0.5。

利用场发射扫描电镜(FE-SEM)和能谱(EDS)分析仪分别对球磨前后的粉末和烧结试样的表面以及断口形貌进行了表征分析。采用线截距法测量了样品的平均晶粒尺寸,利用 MHV-1000 型维氏硬度计对样品的显微硬度进行了测试,测试所加最大载荷为 30 N,保压时间为 10 s,每个样品硬度值的测量次数为 10 次,经统计平均后获得试样的维氏硬度值。

2 结果与讨论

2.1 高能球磨复合粉体的微观形貌

图 1 为复合粉体(W-5Ti-0.3CNTs)经高能球磨前后的 SEM 微观形貌照片。观察发现,未经高能球磨的粉体,其形状规则,呈现为多面体形状,颗粒大小相对均匀,且平均晶粒尺寸约为 3 μm (图 1a);经高能球磨后,W 粉和 Ti 粉以及 CNTs 被均匀的混合在一起,粉体的形貌发生了很大变化,由规则的多面体变为片状或絮状且粉体粒度大大细化(图 1b)。产生这种形貌变化的主要原因是磨球的猛烈撞击以及与粉体之间的相互摩擦作用,使粉体发生反复的变形、叠合、冷焊等所导致的^[15-17]。同时,球磨过程中粉体发生断裂、细化,导致粉体比表面积显著增加,表面能升高。此外,高能球磨会引起晶格畸变,导致粉体晶粒中有大量的缺陷产生,这些缺陷会使 W 原子沿晶界扩散的速率增大,有利于烧结过程中物质的扩散迁移和材料的

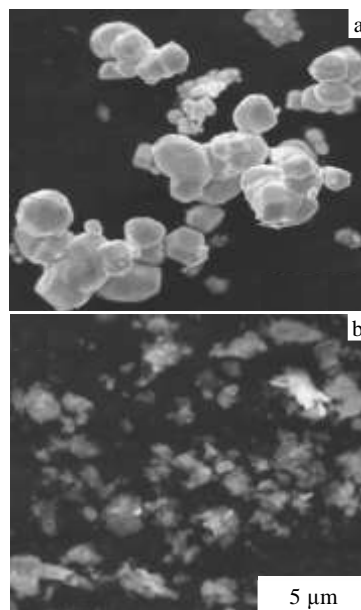


图 1 复合粉体(W-5Ti-0.3CNTs) SEM 微观形貌
Fig.1 SEM morphologies of mixed powders (W-5Ti-0.3CNTs) before (a) and after (b) high-energy ball milling

致密化,从而改善 W 基合金的烧结特性。

2.2 烧结助剂对 W 基合金致密度的影响

表 1 为不同成分的 W 复合粉体经高能机械球磨后,再经真空热压获得试样的密度和相对密度。

从表 1 中可以看到,在同样烧结条件下,纯 W 的体密度为 15.04 g/cm³,致密度为 77.9%;W-0.1CNTs 体密度为 18.23 g/cm³,致密度为 95.89%;W-5Ti 合金的体密度为 16.04 g/cm³,致密度为 96.53%;W-5Ti-0.1CNTs 的体密度为 15.97 g/cm³,致密度为 97.15%;W-5Ti-0.3CNTs 合金的体密度为 16.29 g/cm³,致密度为 99.89%。

通过比较纯 W、W-0.1CNTs 和 W-5Ti 合金的体密度发现,纯 W 的致密度最小,而单独添加 CNTs 和 Ti 均可提高材料的致密度。对于 W 粉中同时添加 CNTs 和 Ti 获得的 W-5Ti-0.1CNTs 和 W-5Ti-0.3CNTs 合金而

表 1 W 基合金的晶粒尺寸、密度、相对密度
Table 1 Grain size, density and relative density of W-based alloys

Alloys	Grain size/ μm	Density/ g cm ⁻³	Relative density/%
W	3.03±0.42	15.04	77.94
W-0.1CNTs	17.28±1.82	18.23	95.89
W-5Ti	7.32±2.39	16.04	96.53
W-5Ti-0.1CNTs	0.89±0.37	15.97	97.15
W-5Ti-0.3CNTs	1.86±0.56	16.29	99.89

言,其致密度进一步提高,几乎达到完全致密的程度。

对于 CNTs 能够改善 W 基合金的致密性,是由于 CNTs 具有很大的比表面能和活性。CNTs 能够在较低温度下把 W 粉在操作过程中产生的氧化物还原,导致 W 颗粒表面层内出现大量的活性原子,从而促进烧结过程中的物质迁移,提高材料的致密度。Ti 掺杂 W 基合金,在烧结过程中,W 晶界处的 Ti 高温塑性变形能促进 W 沿晶界的滑移和填充 W 晶界处的孔隙,有利于 W 晶粒的重排和改善材料致密性,而且 W-Ti 合金在烧结时形成 Ti(W) 固溶体,对材料起到了固溶强化的作用,从而改善了 W 材料的力学性能,这与文献中报道的 Ti 可以改善 W 基合金的烧结特性^[13,14]是一致的。对于同时添加 CNTs 和 Ti 的 W 合金而言,由于 CNTs 和 Ti 对烧结行为的共同作用,进一步提高了材料的致密度。

2.3 表面微观形貌

图 2 为 W-5Ti-0.1CNTs 样品抛光后的表面微观组织形貌及 EDS 能谱分析。从图 2a 中可以观察到 2 种明显不同的微观相组织。为进一步确定其成分,对 W-5Ti-0.1CNTs 样品进行了 EDS 线扫描,扫描路径如图 2a 中线段所示,扫描结果如图 2b 所示。根据 EDS 能谱线扫描分析,发现图 2a 中灰色区域主要成分为 W,黑色区域主要成分为 Ti(W) 固溶体围绕的 Ti, Ti(W) 固溶体主要分布在 W 和 Ti 的交界区。这是由于在高温烧结过程中,W 原子和 Ti 原子相互扩散而形成^[9,14]。由于本实验的粉体经高能球磨后,烧结粉体细化程度高,可以看到 Ti(W) 固溶体均匀的分布在 W 基体中。

将样品抛光并腐蚀出晶界后,测量了 W 基合金中的晶粒尺寸,结合表 1 数据可知,纯 W 的平均晶粒尺寸为 3.03 μm , CNTs 掺杂 W 合金的晶粒尺寸为 17.28 μm , W-5Ti 平均晶粒尺寸为 7.32 μm 。通过比较表 1 的结果可以发现: CNTs 和 Ti 均能促进材料烧结过程中 W 原子的扩散,导致材料密实和晶粒长大。与 W-5Ti 合金相比, W-0.1CNTs 合金的晶粒长大更明显。

对于同时掺杂 CNTs 和 Ti 的合金, W-5Ti-0.1CNTs 的晶粒尺寸为 0.89 μm ,而对于 W-5Ti-0.3CNTs 合金,其晶粒尺寸为 1.86 μm 。结果表明,随着 CNTs 含量增多,材料会更致密,但同时也会促进材料的晶粒长大(见表 1),而晶粒长大不利于材料力学性能的提高。可见,在 W-5Ti 合金中适量掺杂 CNTs,能改善 W 合金的烧结特性和抑制晶粒生长。特别是对于 W-5Ti-0.1CNTs 合金,不仅致密度高(达 97.1%),而且晶粒细小(0.89 μm),具有这样微结构特征的材料,展现了很好的力学性能。

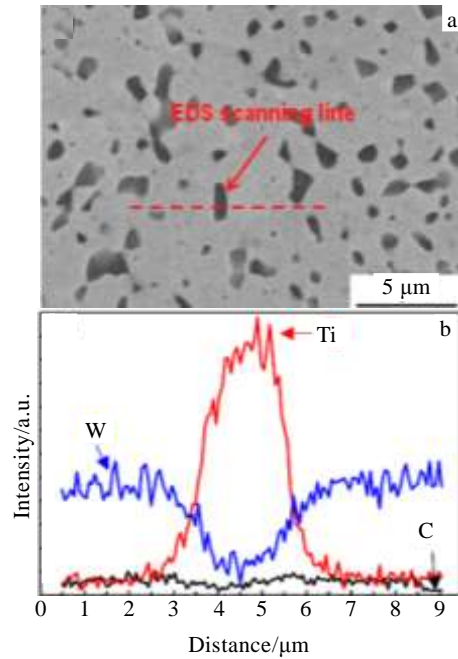


图 2 W-5Ti-0.1CNTs 合金 SEM 表面微观组织形貌及 EDS 能谱分析

Fig.2 Surface morphology (a) and EDS element line scanning (b) of the polished W-5Ti-0.1CNTs alloy

2.4 力学性能

表 2 为不同成分 W 基合金的力学性能。从表中可以看到,纯 W 的维氏硬度为 2.18 GPa,然而在纯 W 中分别掺杂 0.1% CNTs 和 5% Ti 后,其维氏硬度分别增加到 3.55 和 6.12 GPa。对于同时添加 CNTs 和 Ti 的 W-5Ti-0.1CNTs 合金,其维氏硬度值最高,达到 7.32 GPa。一般而言,材料的维氏硬度与材料的组成相、密度和晶粒尺寸相关。将表 1 和表 2 的结果对比分析后可以认为,纯 W 的硬度低是由于其密度较低所导致的,而对于 W-5Ti-0.1CNTs 合金,其高维氏硬度值可归因于高密度和较小的晶粒尺寸。

另外,对于弯曲强度和断裂韧性,从表 2 中可以看到,纯 W 抗弯曲强度和断裂韧性分别为 274.6 MPa

表 2 W 基合金的力学性能

Table 2 Mechanical properties of W-based alloys

Alloys	Vicker's microhardness/ GPa	Bending strength/ MPa	Fracture toughness/ MPa $\text{m}^{1/2}$
W	2.18 \pm 0.04	274.6 \pm 6	3.13 \pm 0.50
W-0.1CNTs	3.55 \pm 0.15	168.4 \pm 7	4.54 \pm 0.45
W-5Ti	6.12 \pm 0.04	579.8 \pm 5	7.12 \pm 0.54
W-5Ti-0.1CNTs	7.32 \pm 0.03	654.3 \pm 2	10.13 \pm 0.38
W-5Ti-0.3CNTs	6.17 \pm 0.02	604.2 \pm 3	7.85 \pm 0.43

和 $3.13 \text{ MPa m}^{1/2}$, 加 0.1% CNTs 后, 其抗弯曲强度为 168.4 MPa , 断裂韧性为 $4.54 \text{ MPa m}^{1/2}$, 与纯 W 相比, 强度有所下降, 但断裂韧性提高。在纯 W 中添加 5% Ti 后, 试样的抗弯曲强度和断裂韧性显著增加, 分别为 579.8 MPa 和 $7.12 \text{ MPa m}^{1/2}$ 。特别是 W-5Ti-0.1CNTs 合金, 其抗弯曲强度和断裂韧性最好, 分别为 654.3 MPa 和 $10.31 \text{ MPa m}^{1/2}$ 。结合试样的晶粒尺寸和致密度 (如表 1 所示) 可知, W-5Ti-0.1CNTs 合金的硬度、强度和韧性的提高主要是由于其晶粒细小, 致密度高。特别地, 细晶组织将是改善力学性能最为关键的因素之一。

晶粒界是位错移动的有效阻碍, 再加上小晶粒材料每单位体积中有更高的晶粒界密度, 材料的屈服强度随晶粒尺寸减小而增大, 这一关系可以用 Hall-Petch 公式表示^[18]:

$$\sigma = \sigma_0 + kd^{1/2} \quad (1)$$

式中, σ 为屈服强度, d 为晶粒尺寸, σ_0 和 k 为常数。Hall-Petch 公式指出, 材料晶粒越细小, 则强度和硬度越高, 同时塑性和韧性也越好。另外, 晶粒越细小, 变形可分散在更多的晶粒内, 内应力集中越小; 而且晶粒越细, 晶界面越多, 晶界越曲折, 晶粒与晶粒之间相互交错的机会就越多, 越不利于裂纹沿晶界的传播和扩展, 有利于材料强度和韧性的提高。

2.5 断口微观组织形貌特征及断裂机理

图 3 为不同 W 基合金的 SEM 断口形貌。从图 3a 中可以看到, 纯 W 烧结体的晶粒较小, 分布均匀, 但其内部有很多孔隙 (如图 3a 所示), 且孔隙尺寸较大, 这也是导致其致密度低、力学性能差的主要原因。W-0.1CNTs 的微观形貌明显不同于其他样品 (如图 3b 所示), 晶粒尺寸大、排列紧密, 晶界清晰。CNTs 的加入, 导致 W-W 晶界上出现纳米尺度的界面层, 该界面层很可能在 W 的活化烧结中起着非常重要的作用。在近期的实验和理论研究中, 提出了一种活化烧结机制——固态活化烧结 (Solid-state activated sintering)^[19-21]。该机制认为, 在 W 晶界处分布纳米级厚度的界面层, 能有效增强 W 原子的扩散并起到活化烧结的作用。另外, 高能球磨使得 CNTs 形成无定形或者开放式结构, 从而覆于 W 颗粒表面, 改善 W 的烧结特性, 导致 W-0.1CNTs 合金的致密度明显升高。同时, CNTs 的加入可能会使得 W 表面的氧化物被还原, 加快了 W 原子的扩散速率, 导致 W 晶粒显著长大。W-0.1CNTs 合金断口晶粒完整, 晶界清晰, 表现为典型的沿晶脆断特征。一般而言, 多晶材料内部的断裂形式取决于晶内强度和晶界强度的竞争。晶内强度高时容易导致沿晶断裂。对于 W-0.1CNTs 合金, 沿晶断裂主要由 2 个原因造成: 一方面是由于 W-

0.1CNTs 合金晶粒尺寸较大 (如表 1 所示), 晶界面少, 在外力作用下, 应力容易在晶界处集中, 导致材料沿晶断裂; 另一方面, W-W 晶界上出现纳米级界面层, 该界面层的出现会影响晶界的连续性, 降低 W-W 的晶界强度, 从而导致材料沿晶断裂。

此外, 尽管 W-0.1CNTs 合金致密度较高, 但晶粒尺寸大会导致试样力学性能差 (如表 2 所示)。另外, 在 W-0.1CNTs 合金中, 有细小的粒子 (如图 3b 中箭头所示) 弥散在 W 晶界或嵌入在 W 晶粒中。通过 EDS 能谱点分析发现, 这些粒子富 C 和少量的 W。因此, 这些粒子很可能是 W 与 CNTs 反应生成的碳化物颗粒, 而 W 的碳化物颗粒比较脆, 也会影响材料的力学性能。

对于 W-5Ti 合金, W 晶粒的尺寸较大 (图 3c 所示), 以沿晶断裂为主, 形成的 Ti (W) 固溶体主要位于 W 晶粒的三重晶界处, 表现为穿晶断裂的特征, 但其尺寸明显小于 W 晶粒, 这种弥散分布于 W-W 晶界的细晶 Ti (W) 固溶体对材料的力学性能起到了晶界弥散强化的作用, 可以抑制裂纹扩展, 改变裂纹传播方向, 使得材料断裂能增加, 从而提高材料的强度和韧性。

对于同时添加 CNTs 和 Ti 的 W-5Ti-0.1CNTs 合金, 其断口形貌特征不同于上述单一掺杂试样的断口形貌, 如图 3d~3f 所示。对于 W-5Ti-0.1CNTs 试样 (如图 3d 所示), 其断口凸凹不平, 出现了阶梯和韧窝状的断口特征, 这种断口表明断裂属第二相引起的晶内断裂与晶界断裂的混合型断裂。在这种断裂模式下, 分布于 W 晶粒三重晶界处的 Ti (W) 固溶体, 不仅可以避免合金中粗大 W 晶粒的过早断裂 (粗大的 W 晶粒易成为应力集中和裂纹萌生之处), 使晶粒变形趋于均匀, 对材料强度和韧性有着显著的改善作用, 而且使得裂纹在传播过程中能发生钝化, 或引起裂纹分支和偏转, 消除应力集中。

另外, 对 W-5Ti-0.1CNTs 的高倍显微形貌进行观察分析 (图 3e) 可知, W 晶粒发生了明显的变形, 使得晶粒轮廓模糊, 呈现不规则状。因此, 在外力作用下, 阶梯和韧窝状的断口以及细化 W 晶粒的变形, 抑制了裂纹的再扩展, 消耗了更多的断裂能, 从而提高了材料的承载能力, 使其强度和断裂韧性均得到明显的提高 (如表 2 所示)。对于 W-5Ti-0.3CNTs 合金 (如图 3f 所示), 其断口形貌特征类似于 W-5Ti-0.1CNTs 合金, 但随着 CNTs 含量增多, W 晶粒进一步长大, 部分粗大 W 晶粒呈现解理断裂特征 (如图 3f 中箭头所示), 导致其力学性能有所降低 (表 2)。

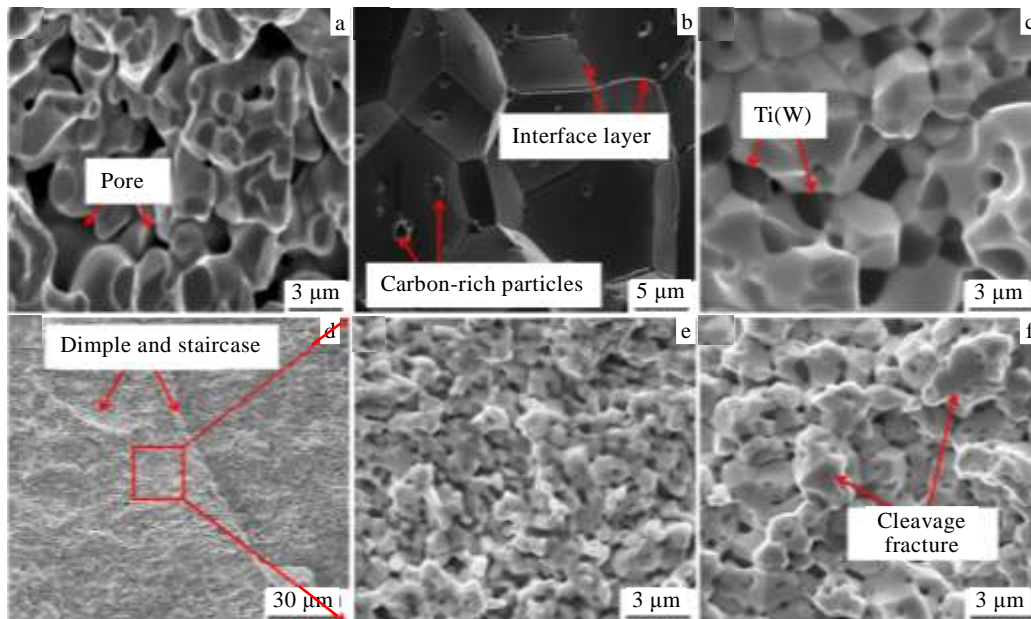


图3 W基合金的SEM断口微观形貌

Fig.3 SEM images of fracture surface: (a) pure W, (b) W-0.1CNTs, (c) W-5Ti, (d) low magnification of W-5Ti-0.1CNTs, (e) high magnification of W-5Ti-0.1CNTs, and (f) W-5Ti-0.3CNTs

综上所述,同时添加适量的CNTs和Ti,不仅改善W基材料的烧结性能,细化晶粒,而且Ti(W)固溶体作为弥散强化相存在于W晶界处,能阻碍裂纹的扩展,起到了增强增韧的效果。

3 结论

1) 单独掺杂CNTs和Ti都可以改善W合金的烧结性能,材料的致密度显著提高,但晶粒尺寸较大;而同时掺杂CNTs和Ti不仅可以改善W合金的烧结性能,而且可以明显抑制W晶粒长大。

2) CNTs含量对W合金力学性能有明显的影响,对于W-5Ti-0.1CNTs合金,力学性能最好,其硬度、断裂韧性和抗弯曲强度分别为7.32 GPa、10.13 MPa m^{1/2}、654.3 MPa。

3) Ti的加入,在W晶粒的三重晶界处形成Ti(W)固溶体,单纯加入CNTs或Ti,断裂方式是以沿晶断裂为主,而同时加入CNTs和Ti所制备的W合金,晶粒被显著细化,断裂方式转变为沿晶断裂和穿晶解理断裂的混合模式,CNTs和Ti的同时加入对W基材料起到了很好的增强增韧效果。

参考文献 References

- [1] Schmidt S, Piazza G, Matthews G F *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2007, 367: 1438
- [2] Smid I, Akiba M, Vieider G *et al. Journal of Nuclear Materials* [J], 1998, 258-263: 160
- [3] Norajitra P, Boccaccini L V, Diegele E *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2004, 329-333: 1594
- [4] Chen Y, Wu Y C, Yu F W *et al. Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2008, 26(6): 525
- [5] Gludovatz B, Wurster S, Hoffmann A *et al. Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2010, 28(6): 674
- [6] Rieth M, Dafferner B. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2005, 342(1): 20
- [7] Wang Xing(王星), Duan Dongping(段东平), Guo Junshu(郭昫抒) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2013, 42(6): 1108
- [8] Pintsuk G, Kühnlein W, Linke J *et al. Fusion Engineering and Design*[J], 2007, 82(15): 1720
- [9] Frary M, Abkowitz S, Abkowitz S M *et al. Mater Sci Eng A*[J], 2003, 344: 103
- [10] Zhou C, Yi J, Luo S *et al. Journal of Alloys and Compounds* [J], 2009, 482: L6
- [11] Luo J, Gupta V K, Yoon D H *et al. Applied Physics Letters*[J], 2005, 87(23): 6
- [12] Genç A, Lütfi Övecoglu M. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2010, 508(1): 16
- [13] Wang Qingxiang, Liang Shuhua *et al. Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2010, 28(5): 576
- [14] Aguirre M V, Martín A, Pastor J Y *et al. Journal of Nuclear*

- Materials*[J], 2010, 404(3): 203
- [15] Hao Xunuan(郝旭暖), Wu Guoqiang(吴国强), Sha Jianjun(沙建军) *et al. Powder Metallurgy Technology*(粉末冶金技术)[J], 2012, 30(1): 34
- [16] Fan Jinglian(范景莲), Huang Boyun(黄伯云), Wang Denglong(汪登龙) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2001, 30(6): 401
- [17] Liu Tao(刘涛), Fan Jinglian(范景莲), Huang Boyun(黄伯云) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2010, 39(2): 314
- [18] El-Atwani O, Quach D V, Efe M *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2011, 528(18): 5670
- [19] Sha J J, Hao X N, Li J *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2014, 587: 290
- [20] Gupta K V, Yoon D H, Meyer H M *et al. Acta Materialia*[J], 2007, 55(9): 3131
- [21] Skorokhod V V, Solonin S M, Chernyshev L I *et al. Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics*[J], 1976, 15(6): 435

Influence of CNTs and Ti on the Microstructure and Mechanical Properties of W-Based Alloys

Zhang Yucui, Sha Jianjun, Wang Yongchang, Wang Shouhao, Yang Xiaoli

(State Key Laboratory of Structural Analyses for Industrial Equipment, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: W-based alloys were fabricated at 1500 °C under a pressure of 25 MPa by high-energy ball milling and hot pressing, using the CNTs and Ti as the dopants. The influence of different dopants on the sintering density, morphologies and mechanical properties of sintered W-based materials was investigated. The microstructure was characterized by scanning electron microscopy (SEM) with energy dispersive spectrometer (EDS). The fracture strength and toughness were measured by three-point bending and single edge-notched beams tests, respectively. Results indicate that both CNTs and Ti can effectively enhance the sintering behavior. The W-0.1CNTs and W-5Ti exhibit a high relative density of 95.8% and 96.5%, respectively, but their grain size is large. In case of W-5Ti-0.1CNTs alloy, the density is high and the addition of CNTs and Ti can retain the grain size. W-5Ti-0.1CNTs alloy shows the excellent mechanical properties. The microhardness, fracture strength and fracture toughness of W-5Ti-0.1CNTs alloy are 7.32 GPa, 654.3 MPa, 10.13 MPa m^{1/2}, respectively. The intergranular fracture is the main mode for the W-0.1CNTs and W-5Ti alloys, but the W-5Ti-0.1CNTs fractures in a mixture mode of intergranular and transgranular fracture. These results demonstrate that co-addition of CNTs and Ti can refine the microstructure and enhance the strength and fracture toughness of W-based alloys.

Key words: W; W-based alloy; CNTs; high-energy ball milling; hot pressing

Corresponding author: Sha Jianjun, Ph. D., Professor, State Key Laboratory of Structural Analyses for Industrial Equipment, Dalian University of Technology, Dalian 116024, P. R. China, E-mail: jjsha@dlut.edu.cn