

微量 Y 弥散强化细晶 W 的烧结组织和性能

吕永齐, 范景莲, 韩 勇, 刘 涛, 李鹏飞

(中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 湖南 长沙 410083)

摘 要: 以“溶胶喷雾干燥-纳米原位复合”法合成的超细/纳米 W-0.3%Y 复合粉末为原料, 通过普通模压-预烧和在 1800~1950℃下烧结制备了细晶钨。检测了细晶钨的显微硬度和抗拉强度, 并利用扫描电镜(SEM)和 X 射线能量色散谱(EDX)观察了显微组织及断口形貌, 研究了其烧结行为及断裂行为的变化。结果表明, 微量稀土 Y 以 Y_2O_3 第二相粒子的形式均匀弥散分布于 W 晶粒的晶内和晶界处, 能有效抑制 W 晶粒的长大, 显著细化晶粒, 提高其力学性能。微量稀土 Y 的添加改变了细晶钨的断裂形式, 由纯 W 的沿晶断裂转变为细晶钨的沿晶断裂为主+部分穿晶断裂。

关键词: 稀土钇; 纳米原位复合; 弥散强化; 细晶钨; 组织和性能

中图分类号: TG146.4⁺11; TF125.5

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)06-1704-05

钨具有高熔点、高温下高强度、高溅射阈值、良好的导热性和低的热膨胀系数以及中子辐照下低活性等突出特点, 被国际热核聚变实验堆(international thermonuclear experimental reactor, ITER)计划确定为偏滤器用面对等离子体材料^[1-3]。但由于传统商业 W 合金韧脆转变温度(DBTT)高, 晶粒粗大, 达到 100~200 μm , 导致其脆性高, 室温加工性能差, 抗高热负荷裂纹扩展能力差等, 从而严重阻碍了 W 材料在核聚变领域的应用^[4]。

有研究表明^[5], 细化 W 晶粒可以显著提高材料的抗辐照性能。同时, 钨的 DBTT 在很大程度上取决于材料的化学成分和显微组织^[6]。采用纳米稀土 Y 弥散添加于 W, 可显著细化 W 晶粒, 并有效改善 W 的 DBTT, 增加其韧性。目前, 国内外制备超细晶 W 多采用: (1) 添加弥散第二相抑制 W 晶粒长大; (2) 利用原始粒度细的纳米粉末制备细晶 W。但是大多数研究^[7-11]均是采用弥散相粉末与 W 粉末的元素混合法, 经机械合金化处理, 热等静压(HIP)成形, 放电等离子烧结(spark plasma sintering, SPS)。这样容易造成: (1) 复合粉末混合不均匀, 导致弥散相粒子分布不均; (2) 可能会引入 Ni、Fe、Cr 等夹杂; (3) 采用球磨、放电等离子烧结工艺适宜于小的试验样件, 无法满足 W 作为核聚变材料大尺寸工程部件的需求, 从而影响其工程化、商业化应用。

前期, 中南大学的范景莲^[12,13]发明了“溶胶喷雾干燥-纳米原位复合”法制备超细/纳米 W 复合粉末,

实现了原子层级均匀混合, 比较好地解决了复合粉末无法均匀混合的问题。本实验以此方法制备超细/纳米微量稀土 Y 添加的 W 复合粉末, 通过普通模压成形-预烧和在 1800~1950℃高温烧结, 制备出微量稀土 Y 弥散强化细晶 W, 研究其烧结行为以及断裂行为的变化, 以期 W 作为未来聚变堆材料的工程化应用积累实验依据。

1 实 验

本实验所用的 4 种原料粉末全部为“溶胶喷雾干燥-纳米原位复合”法制备的超细/纳米 W-0.3%Y 复合粉末。其中 F1、F2 是其还原之前在行星式球磨机上分别进行 5、10 h 干磨处理, 然后经氢热多步还原得到。而 F10、F20 则分别是对 F1、F2 进行高能球磨 10 h 处理制得, 球料比 5:1, 球磨介质为乙醇, 在 Ar 保护气氛下进行。粉末粒度 < 0.9 μm , 氧含量低于 0.45%, 具体的粉末特性参数见表 1, 原料粉末的形貌如图 1 所示。4 种粉末 F1、F2、F10、F20 在 25 t 油压机上采用模压成形制备工字型标准拉伸样坯, 压制压力为 250 MPa, 样品标记为 1#、2#、3#、4#, 然后在氢气气氛下进行预烧结, 预烧结温度为 1000℃, 预烧结保温时间为 2 h。最后, 预烧样坯在氢气气氛下钨棒炉中进行高温烧结, 烧结温度为 1800~1950℃, 保温时间 3 h。

利用 Archimedes 排水法原理测定烧结后样品的密度, 并结合其理论密度计算烧结致密度; 利用

收稿日期: 2016-05-06

基金项目: 国家自然科学基金科学基金(51474242); 国家科技部重大专项(2014GB115000); 教育部博士点基金(20130162130002)

作者简介: 吕永齐, 男, 1989 年生, 硕士, 中南大学粉末冶金国家重点实验室, 湖南 长沙 410083, 电话: 0731-88836652, E-mail: yqlv2008@163.com

表 1 4 种粉末的特性参数

| Table 1 Characteristics of four kinds of powder | | | |
|---|------------------|---------------------|------------------------------------|
| Powder | Oxygen content/% | F _{ss} /μm | BET/m ² g ⁻¹ |
| F1 | 0.34 | 0.62 | 2.00 |
| F2 | 0.24 | 0.87 | 1.13 |
| F10 | 0.44 | 0.76 | 2.02 |
| F20 | 0.35 | 0.85 | 1.33 |

LJ-3000A 型机械式拉力试验机检测样品室温拉伸性能; 利用 HXD-1000T 型数字显微硬度测试仪, 在 0.49 N 加载载荷下测试样品的显微硬度; 利用 Nova NanoSEM230 型扫描电镜观察烧结样品的显微组织和断口形貌, 并利用 EDS 能谱仪进行定点成分分析。

2 结果与讨论

2.1 显微组织的变化

图 2 为在 1800、1860 °C 烧结后样品的 SEM 显微组织。可以看出, 第二相粒子数量较少, 可能是由于添加的稀土 Y 数量较少, 且第二相粒子极细所致(大约为 0.1 μm)。同时, 第二相粒子均匀弥散分布于基体钨晶粒的晶界处。可能的原因是“溶胶喷雾干燥-纳米原位复合”制备的 W-Y 复合粉末实现了液-液层次的均匀混合, 且在快速喷雾时达到原位合成的效果(见图 1), 从而在烧结时第二相能在基体间均匀分布。此外, 随温度升高, 第二相粒子有长大趋势(见图 2 中箭头 1、2、3 所示)。可能是由于温度升高, 第二相粒子

发生偏聚所致。另外, 超细/纳米 W-0.3%Y 复合粉末烧结块体材料晶粒非常细小, 较传统钨材料发生显著细化, 其中未高能球磨的合金晶粒仅为 2~3 μm (图 2a、2c 所示), 高能球磨的合金晶粒尺寸约为 10 μm (图 2b、2d 所示)。这可能是由于极细的第二相粒子均匀弥散分布于 W 晶粒表面和晶界处, 极大增加了钨晶界迁移阻力, 显著细化晶粒。此外, 在原始粉末粒度相差不大且烧结工艺相同的条件下, 不同球磨工艺处理的粉末, 其烧结体晶粒尺寸有明显变化, 一方面是由于晶界迁移速率的不同: (1) 高能活化粉末具有较高的晶界体积含量, 晶界储存的高能量为钨晶粒长大提供驱动力; (2) 高能活化过程产生大量非平衡晶界, 这种晶界具有长程应力比和过剩能量, 使原子在晶界上的扩散能力增强^[14]。另一方面, 在一定添加成分下, 稀土钇对钨晶粒的细化作用与其数量和大小有密切关系, 经高能球磨的粉末可能造成第二相的偏聚, 从而导致其细化晶粒作用减弱。

从图 2 中也可看出, 高能球磨的合金的晶粒较未高能球磨的更为规则, 晶界也较清晰, 这表明高能球磨使晶界迁移更容易, 晶粒长大得以充分进行, 有利于组织均匀化。

2.2 烧结温度对微量钇弥散强化细晶 W 的室温力学性能的影响

对烧结后合金进行密度检测, 结果见表 2。合金的相对密度随烧结温度的升高呈现先增大后下降

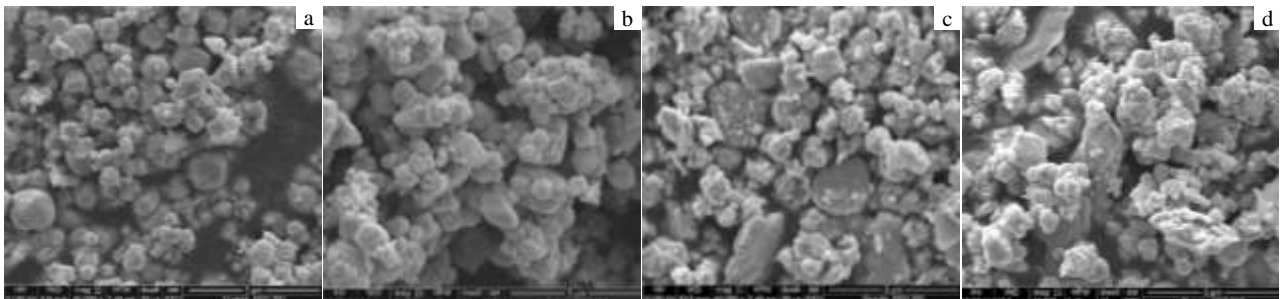


图 1 粉末的 SEM 形貌

Fig.1 SEM morphologies of powders: (a) F1, (b) F2, (c) F10, and (d) F20

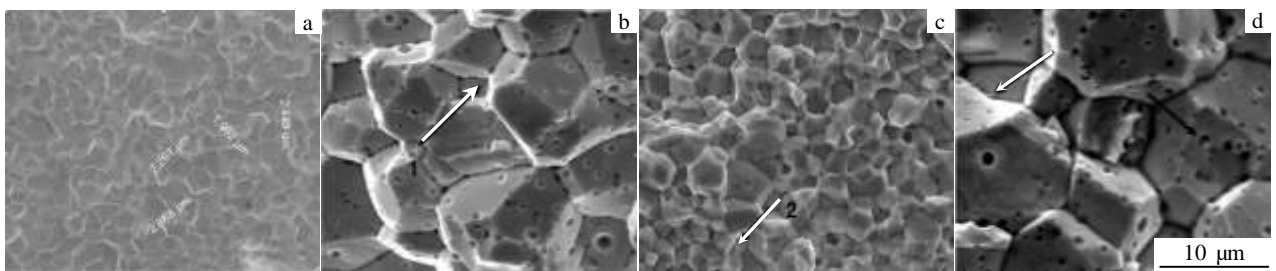


图 2 1800、1860 °C 烧结后合金的 SEM 显微组织

Fig.2 SEM microstructures of the alloys: (a) 1#, 1800 °C; (b) 3#, 1800 °C; (c) 1#, 1860 °C; (d) 3#, 1860 °C

的趋势,且 3#、4#合金的烧结相对密度均高于 1#、2#,说明对粉末进行高能球磨有利于促进其致密化烧结。

图 3a 为不同烧结温度下,合金的显微硬度变化曲线。从中可以看出,随烧结温度的升高,4 种烧结样的显微硬度变化趋势与相对密度相似,即:均呈现出先增大后下降的趋势,在 1860℃时 3#合金的 HV 显微硬度达到 6.05 GPa。这是由烧结相对密度与晶粒尺寸共同作用的结果^[15]。有研究表明^[16],脆性材料室温下的硬度服从 Hall-Petch 关系式:

$$H = \rho_s(H_0 + KG^{-1/2}) \quad (1)$$

式中, H 为材料的硬度, ρ_s 为相对密度, H_0 、 K 为常数, G 表示材料的晶粒尺寸。材料的硬度与相对密度正相关,而与晶粒尺寸负相关,且相对密度的影响较晶粒尺寸大。一方面,超细/纳米 W-0.3%Y 复合粉末的烧结为固相烧结,超细/纳米粉末具有极高的比表面能和高密度悬空键,为烧结提供高的驱动力,同时大大降低颗粒的扩散激活能,即降低了原子扩散能垒,致使 W 颗粒扩散加剧,极大促进致密化过程,使烧结体在 1860℃迅速完成致密化。另一方面,稀土 Y 可显著细化 W 晶粒^[17]。这样,在合金的相对密度较大,且其晶粒尺寸比较小时,其显微硬度就达到较大值,1860℃时烧结体材料近全致密,显微硬度最高。随烧结温度的继续升高,合金致密度变化不明显,甚至有下降趋势。同时温度过高,第二相粒子会部分固溶到 W 晶粒中,导致弥散粒子减少,其对晶粒的细化作用就减弱,合金晶粒尺寸发生明显长大,从而合金显微硬度降低。

从图 3a 中也可看出,高能球磨的合金显微硬度明显高于相同温度下烧结的未高能球磨的合金,可能的原因是烧结密度对显微硬度的影响大于晶粒尺寸,高能球磨处理可显著促进烧结体的致密化进程,相同烧结温度下,材料相对密度高于未高能活化的。

图 3b 为细晶 W 材料的室温抗拉强度随烧结温度的变化曲线。从图中可以看出,合金的室温抗拉强度随烧结温度的升高而增大,当温度高于 1860℃时抗拉强度开始下降,在 1860℃时 1#合金的抗拉强度达到 441 MPa。稀土钇弥散强化细晶钨合金属于脆性材料,对于脆性烧结体材料,强度 σ 是与材料孔隙度 ε 和晶粒尺寸 d 密切相关,可用以下经验公式来描述^[18]:

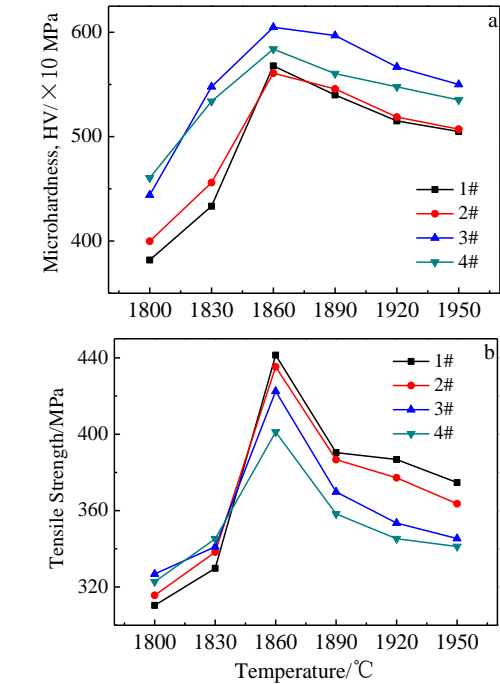


图 3 烧结温度对合金显微硬度和抗拉强度的影响
Fig.3 Effect of sintering temperature on microhardness (a) and tensile strengths (b) of W-Y₂O₃ alloy

$$\sigma = \sigma_0 d^{-\alpha} \exp(-\beta\varepsilon) \quad (2)$$

式中, σ_0 为材料强度常数, α 和 β 为经验常数。由此经验关系式可知,当材料的孔隙度 ε 和晶粒尺寸 d 都较大时,强度 σ 会比较小。有实验和研究表明,在较低相对密度情况下,致密度对材料强度的影响较晶粒尺寸大;而当材料达到较高相对密度时,晶粒尺寸则具有更高的影响力。所以当烧结温度较低时,烧结体还未完成致密化,材料内孔隙度 ε 很大,此时材料强度较小。随温度升高,材料致密化水平显著提高。另外,稀土钇对钨晶粒有着明显的细化作用,细晶强化作用显著,强度随之显著增大。当烧结温度达到 1860℃时,烧结体致密化水平最高,室温抗拉强度也达到较高值。随温度进一步升高,致密化水平变化不明显,并且由于第二相粒子发生偏聚,数目减少,其对钨晶粒长大的抑制作用减弱,晶粒尺寸显著增大,导致其抗拉强度下降。

同时,从图 3b 可以看出,粉末未高能活化的 1#、2#合金抗拉强度大于高能活化的 3#、4#合金,但显微硬度却相反。可能的原因是晶粒细化和第二相粒子弥散所带来的强化效果对材料抗拉强度的影响大于对显微硬度的影响。未高能球磨的烧结钨材料的弥散第二相粒子更细小,数目更多,其弥散强化和细晶强化效果对抗拉强度的增强作用比高能球磨的钨材料更高。

表 2 烧结后合金的相对密度

| Alloy No. | 1800 °C | 1860 °C | 1920 °C | 1950 °C |
|-----------|---------|---------|---------|---------|
| 1# | 95.15 | 97.42 | 96.58 | 96.41 |
| 2# | 95.95 | 97.57 | 96.73 | 96.59 |
| 3# | 97.62 | 99.37 | 98.82 | 98.69 |
| 4# | 97.03 | 99.12 | 98.93 | 98.61 |

2.3 断口分析

图 4 为 3#合金在不同烧结温度下的 SEM 断口形貌。其断口平齐、光亮，与正应力垂直，表现为明显的脆性断裂特征。从图中可以看出，合金的断裂方式大部分为沿晶断裂。这与纯 W 的断裂相似，都是由于 W 晶粒的强度远大于 W-W 晶界强度，同时，W-W 晶界处易形成杂质偏聚成为微裂纹源，在受到应力作用时，晶界处优先形成裂纹源并扩展，从而表现出沿晶断裂。另外，样品部分出现穿晶断裂（见图 4 中白色圆圈标记），可能的原因是：添加的微量第二相粒子稀土 Y 弥散分布于 W 晶界和晶内，一方面 Y 与 O 等杂质的亲和力很高，可以显著净化晶界，提高晶界强度；另一方面，第二相粒子可以弥散强化晶界，因位错攀移绕过颗粒机制，在颗粒周围形成 Orowan 位错环。位错切过第二相颗粒，扩大颗粒/基体界面的面积，增加界面能，从而使合金晶界得到强化，这样就可能

会在裂纹扩展的路径上出现某一部位的 W-W 晶界强度高于 W 晶粒强度，裂纹会穿过 W 晶粒进行扩展，形成穿晶断裂。

此外，对 3#合金分别在 1830 °C 和 1890 °C 下烧结后的断口进行 EDX 点、面分析，结果如图 5 所示。从图 5a 中对弥散分布于 W 晶粒晶界处的第二相粒子 EDX 点分析可知，有 O、Y 元素存在(W 为基体)，推测此第二相粒子即为稀土钇的氧化物 Y₂O₃，这也表明微量稀土 Y 以 Y₂O₃ 形式作为第二相粒子均匀弥散分布于 W 晶粒的晶界处。但在该第二相粒子 EDX 点分析的结果中，Y 与 O 元素的原子比与 Y₂O₃ 中 Y 与 O 的原子比不同，可能的原因是稀土元素 Y 的存在可以降低晶界处的氧含量，起到净化晶界的作用^[19]。在图 5b 中，对穿晶断裂的 W 晶粒断面进行 EDX 面分析，可知 W 晶粒断面上存在有 W、Y、O 元素。这表明可能有部分 Y₂O₃ 第二相粒子分布于 W 晶粒内，在 W 晶

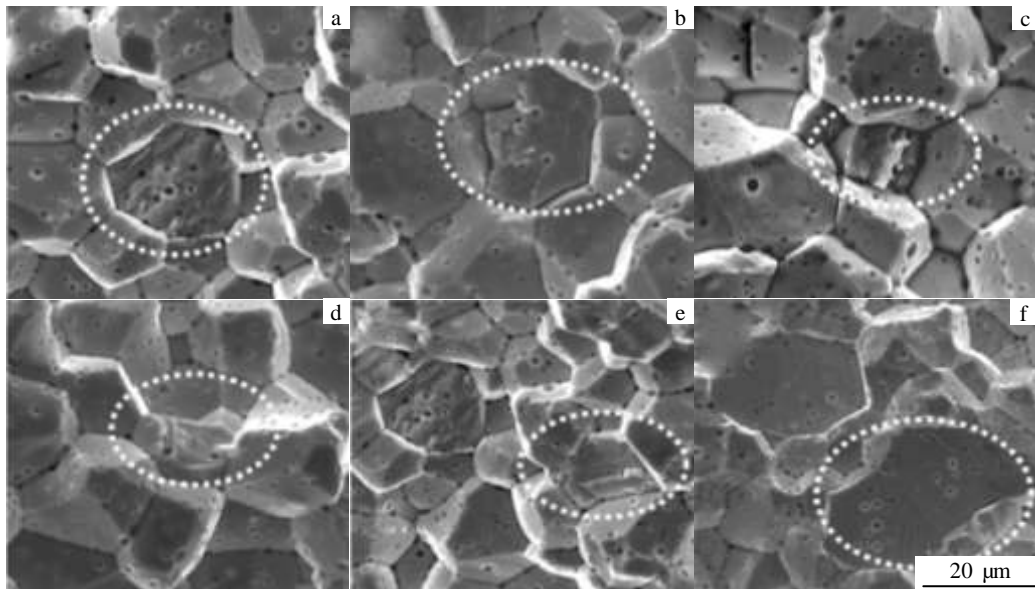


图 4 3#合金在不同烧结温度下的断口形貌

Fig.4 Fracture surfaces of 3# alloy sintered at various temperatures: (a) 1800 °C, (b) 1830 °C, (c) 1860 °C, (d) 1890 °C, (e) 1920 °C, and (f) 1950 °C

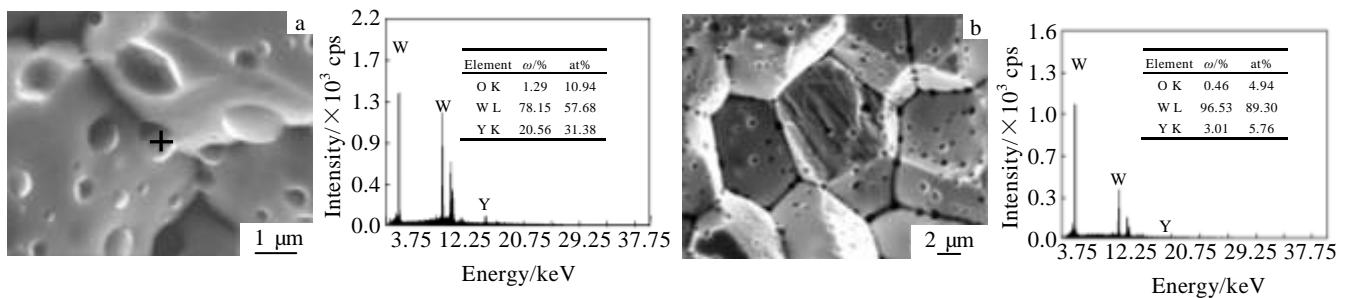


图 5 3#合金在不同烧结温度下的断口及 EDX 分析

Fig.5 Fracture surface and EDX analysis of 3# alloy sintered at different temperatures: (a) 1830 °C and (b) 1890 °C

粒内形成 W-Y-O 低熔点共熔合金, 从而改变 W 合金的断裂形式, 出现穿晶断裂。

3 结 论

1) 添加的微量稀土 Y 以 Y_2O_3 的形式作为第二相粒子均匀弥散分布, 显著阻碍基体 W 晶粒长大, 有效细化晶粒, 合金的平均晶粒尺寸仅有 2~3 μm 。对粉末进行高能球磨有利于促进细晶钨组织均匀性。

2) 随烧结温度的升高, 细晶 W 合金的显微硬度和室温抗拉强度均呈现先增大后减小的趋势。在 1860 $^{\circ}C$ 烧结时, 合金室温抗拉强度和显微硬度分别为 441 MPa、6.05 GPa, 这与合金的烧结致密化程度以及第二相粒子的细晶强化和弥散强化作用有关。

3) 微量稀土钇的添加, 提高了 W 晶粒晶界强度, 改变了 W 合金的断裂方式: 由典型的纯 W 沿晶断裂转变为沿晶断裂为主+部分穿晶断裂。

参考文献 References

- [1] Merola M, Loesser D, Martin A *et al.* *Fusion Engineering and Design*[J], 2010, 85(10): 2312
- [2] Huang Bo(黄波), Yang Jijun(杨吉军), Tang Jun(唐军) *et al.* *Nuclear Power Engineering(核动力工程)*[J], 2012, 33(2): 101
- [3] Zhu Xuling(朱旭玲), Guo Shuangquan(郭双全), Zhang Yu(张宇) *et al.* *Journal of Materials A: a Review Article(材料导报 A: 综述篇)*[J], 2011, 25(8): 42
- [4] Kurishita H, Amano Y, Kobayashi S *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 2007, 367-370(B): 1453
- [5] Phillips V. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2011, 415(S 1): 2
- [6] Veleva L, Schaublin R, Plocinski T *et al.* *Fusion Engineering and Design*[J], 2011, 86(9): 2450
- [7] Battabyal M, Schaublin R, Spatig P *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 2013, 442(1-3): 225
- [8] Zhong Fali(钟法力), Yu Fuwen(于福文), Chen Junling(陈俊凌) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2010, 39(4): 750
- [9] Munoz A, Monge M A, Savoini B *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 2011, 417(1-3): 508
- [10] Veleva L, Oksiuta Z, Vogt U *et al.* *Fusion Engineering and Design*[J], 2009, 84(7-11): 1920
- [11] Yar M A, Wahlberg S, Bergqvist H *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 2011, 412(2): 227
- [12] Fan Jinglian(范景莲), Liu Tao(刘涛), Gong Xing(龚星) *et al.* *China Tungsten Industry(中国钨业)*[J], 2012, 27(1): 34
- [13] Fan Jinglian(范景莲), Liu Tao(刘涛), Peng Shigao(彭石高) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2011, 40(8): 1438
- [14] Gara J E, Glade S C, Asoka-Kumar P *et al.* *Journal of Applied Physics*[J], 2006, 99: 1
- [15] Majumdar S, Raveendra S, Samajdar I *et al.* *Acta Materialia*[J], 2009, 57(14): 4158
- [16] German R M, Olevsky E. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2005, 23(2): 77
- [17] Kim Y, Lee K H, Kim E P *et al.* *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2009, 27(5): 842
- [18] Li C, German R M. *Metall Trans A*[J], 1983, 14(A): 2031
- [19] Fan Jinglian(范景莲), Zeng Yi(曾毅), Gong Xing(龚星) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2012, 41(2): 256

Sintering Microstructure and Properties of Trace Yttrium Dispersion Strengthened Fine-Grained W Alloys

Lv Yongqi, Fan Jinglian, Han Yong, Liu Tao, Li Pengfei

(State Key Laboratory for Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Through the ordinary moulding-presintering and sintering at 1800~1950 $^{\circ}C$, fine-grained tungsten alloys were fabricated with ultrafine/nano composite powders of W-0.3%Y which were prepared by sol-spray drying-nano in situ composite. The microhardness and tensile strength of alloys were detected. Moreover, scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX) were used to examine microstructure and fracture morphology. The evolution of sintering and fracture behavior was investigated. The results show that the added trace yttrium exists in the form of Y_2O_3 as the second phase particles dispersing throughout grain boundary and the inner of W grains, restraining tungsten grain growth and refined the grains significantly, which improves the mechanical properties of the alloys. Besides, the fracture mode of tungsten alloy with adding trace yttrium changes from intergranular fracture of pure tungsten to mainly intergranular fracture and part transgranular fracture.

Key words: rare earth yttrium; nano in-situ composite; dispersion strengthening; fine-grained tungsten; microstructure and properties

Corresponding author: Fan Jinglian, Ph. D., Professor, Powder Metallurgy Research Institute, Central South University, Changsha 410083, P. R. China, Tel: 0086-731-88836652, E-mail: fjl@mail.csu.edu.cn