

微量元素 Nb、C 强化 W-Lu₂O₃ 复合材料的组织及性能

张俊¹, 罗来马^{1,3}, 朱晓勇^{1,3}, 罗广南², 程继贵^{1,3}, 吴玉程^{1,3}

(1. 合肥工业大学, 安徽 合肥 230009)

(2. 中科院等离子体物理研究所, 安徽 合肥 230031)

(3. 安徽省有色金属材料与加工工程实验室, 安徽 合肥 230009)

摘要: 采用机械球磨和放电等离子体烧结制备了 W-Lu₂O₃ 和 W-Nb-C-Lu₂O₃ 合金, 通过场发射扫描电子显微镜 (FE-SEM)、能谱 (EDS) 和透射电子显微镜 (TEM) 研究分析了合金复合粉末的形貌、合金烧结体表面形貌和断口形貌; 测定了合金的致密度、热导率、硬度和强度。结果表明: 在 W-Lu₂O₃ 的基础上添加微量 Nb 和 C 对钨合金晶粒细化、致密化和强度提高有着明显的效果, W-Nb-C-Lu₂O₃ 合金的相对密度比 W-Lu₂O₃ 提高了 5.75%, 达到了 95.12%, 晶粒尺寸由 8~13 μm 细化到 2~5 μm, W-Nb-C-Lu₂O₃ 合金比 W-Lu₂O₃ 合金的显微硬度和抗拉伸强度得到明显改善。

关键词: W-Nb-C-Lu₂O₃ 合金; 放电等离子体烧结; 微量元素

中图分类号: TG146.4⁺11

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)09-2533-06

钨 (W) 因其具有高的熔点、高的高温强度、高的热导率、低的热膨胀系数、低的溅射腐蚀速率和低的氙滞留率而被选为未来核聚变反应堆中的面向等离子体材料 (PFM) [1-4]。然而, 钨存在低温脆性、较高的韧脆转变温度、再结晶温度低和辐射硬化、脆化等问题而使其不能完全满足 PFM 使用要求 [5,6]。通过添加合金化元素、弥散强化和沉淀强化被认为是解决钨合金脆性问题的有效途径 [7-10]。向钨基体中添加第二相颗粒, 如 TiC、ZrC、La₂O₃、Y₂O₃ 和 Ce₂O₃, 能有效抑制晶粒的长大、控制再结晶晶粒的形态和提高材料高温稳定性 [11-14]。向钨中添加少量的烧结活化元素如 Ni、Fe、Ti 和 Nb 等能够起到降低烧结温度的作用 [15-20], 然而 Ni (1453 °C)、Fe 和 Ti (1660 °C) 等的熔点相对较低, 对钨合金的高温机械性能有一定的影响, Nb 具有相对较高的熔点 (2468 °C) 和较好的低温延展性, 并且 Nb 和 W 能够形成无限固溶体起到固溶强化的作用, 因此, 钨合金中添加 Nb 能够改善其机械性能 [19,20]。

放电等离子体烧结 (SPS) 因其高的升温速率和降温速率、较短的保温时间、烧结过程中可以施加较大的外部压力等特点使其能够在较低的温度下实现烧结材料的致密化并且抑制晶粒的长大 [21]。因此, 采用

SPS 是一种比传统高温烧结方法更好的用来制备高致密度高性能钨合金的方法 [22-24]。虽然采用 SPS 制备的 W-3%Lu₂O₃ (质量分数) 在提高钨合金的致密度和强度方面有较明显的作用, 但是由于第二相粒子添加较多导致钨合金的热导率降低较多 [25]。本研究采用向 W 粉中添加少量 Lu₂O₃ 纳米颗粒制备 W-Lu₂O₃ 复合粉末, 以及在此基础上添加 Nb、C 微量元素来制备 W-Nb-C-Lu₂O₃ 复合粉末, 通过 SPS 的方法制备协同强化的钨基复合材料, 并对材料的微观组织结构和性能进行研究分析。

1 实验

采用机械球磨和 SPS 方法制备 W-1%Lu₂O₃ (质量分数) 和 W-1.3%Nb-0.1%C-1%Lu₂O₃ (其中 Nb 和 C 的摩尔质量比为 1.5:1) 复合材料。原始粉末为平均粒度为 1.22 μm 的 W 粉 (纯度为 99%)、平均粒度为 80 nm 的 Lu₂O₃ 粉末 (纯度为 99.9%)、平均粒度为 40~60 nm 的 Nb 粉 (纯度为 99.9%) 和平均粒度为 30 μm 的石墨粉 (纯度为 99.85%)。将上述粉末按质量比混合后进行机械球磨混粉, 球料比为 10:1, 转速为 400 r/min, 球磨时间为 4 h。球磨后将混合粉末装入直径为 20 mm 的石墨模具中进行放电等离子体烧结, 在氩气 (纯度>99.99%)

收稿日期: 2016-09-07

基金项目: 国际热核聚变实验堆 (ITER) 计划专项 (2014GB121001); 国家自然科学基金面上项目 (51474083)

作者简介: 张俊, 男, 1990 年生, 硕士生, 合肥工业大学材料科学与工程学院, 安徽 合肥 230009, 电话: 0551-6901012, E-mail: luolaima@126.com

保护气氛、1600 °C 和 47.8 MPa 的条件下烧结 3 min。

采用阿基米德排水法测定烧结试样的实际密度，通过每种成分的质量分数与理论密度计算烧结体的理论密度；采用场发射扫描电子显微镜 (FE-SEM) 观察复合粉末的形貌、烧结体形貌和断口形貌；通过能谱 (EDS) 分析烧结体的成分；通过透射电子显微镜 (TEM) 对烧结体微观组织结构进行表征；采用 MH-3L 型显微硬度计测试烧结体的显微硬度；采用 LFA 457 型激光导热仪测量烧结体的热扩散系数，并采用文献[25]中的方法计算烧结体的热导率。高温拉伸实验采用 Instron 5967 型拉伸试验机进行测试，测试试样的尺寸如图 1 所示，试样呈“工”字形，总长 16 mm，标距长度为 5 mm，横截面的有效尺寸为 4 mm × 7 mm。高温拉伸实验测试前对试样施加 5 N 的预拉力来进行校准和固定，然后将试样加热至 500 °C 后以 0.05 mm/min 的拉伸速率进行测试，通过试样的应变来控制测试的进程。

2 结果与分析

2.1 复合粉末的表征

由图 2a 可见原始 W 粉呈球状且表面平滑。图 2b 和图 2c 为球磨后的复合粉末 SEM 形貌，W-Lu₂O₃ 和 W-Nb-C-Lu₂O₃ 复合粉末在球磨过程中经过研磨球的碰撞而反复破裂和重焊使得复合粉末呈多边形且表

面粗糙，可能由于较小粉末颗粒的团聚导致复合粉末的尺寸分布范围增大，为 0.5~1.6 μm。

2.2 烧结体的显微组织结构及性能表征

表 1 为 W-Lu₂O₃ 和 W-Nb-C-Lu₂O₃ 烧结体的致密度、晶粒尺寸、显微硬度和拉伸载荷值。由表 1 中可见，W-Nb-C-Lu₂O₃ 烧结体相对密度与 W-Lu₂O₃ 的相比提高了 5.75%，达到 95.12%。说明 Nb、C 的添加对提高合金的致密度起到了有效的作用。W-Lu₂O₃ 与 W-Nb-C-Lu₂O₃ 合金的显微硬度变化趋势与致密度一样，而且添加了 Nb、C 后复合材料的显微硬度值提高了 20%，从 4127 MPa 提高到 4963 MPa。说明微量元素对钨基复合材料显微硬度起到有益效果。

W-Lu₂O₃ 与 W-Nb-C-Lu₂O₃ 合金试样在 500 °C 保温 5~10 min 后开始进行拉伸试验。实验开始后，两者的拉伸载荷与拉伸位移呈现出一定的线性变化关系，之后表现为突然性断裂，即在断裂前只发生了弹性变形，未发生塑性变形，试样达到弹性极限后，裂纹产生并迅速扩展，使其表现为突然性的脆性断裂。由于受到 SPS 制样大小的限制，测试所用拉伸试样与传统拉伸试样相比较小，导致拉伸强度相对较小，但是与 W-Lu₂O₃ 合金比较，W-Nb-C-Lu₂O₃ 合金抗拉伸强度得到显著提高，从 136.2 MPa 提高到 197.2MPa，提高 44.9%，如表 1 所示。表明微量元素 Nb、C 的添加显著提高了钨合金的抗拉伸强度。

图 3 为 W-Lu₂O₃ 和 W-Nb-C-Lu₂O₃ 合金的显微组织结构形貌，由图可见，W-Lu₂O₃ 和 W-Nb-C-Lu₂O₃ 合金的显微组织主要有两种类型的颗粒组成，一种是晶粒较大的钨晶粒，一种是分布在钨晶粒晶界或者晶内的尺寸较小的第二相晶粒。W-Lu₂O₃ 合金中，钨晶粒的尺寸较大，为 8~13 μm (如表 1 所示)，较小的第二相粒子主要分布在钨晶粒的晶界结合处 (如图 3a 中白色箭头所示)。W-Nb-C-Lu₂O₃ 合金中，钨晶粒的尺寸为 2~5 μm (如表 1 所示)，第二相粒子不仅弥散

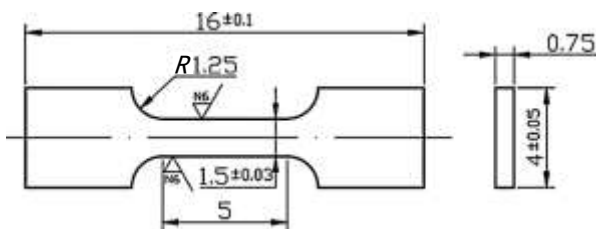


图 1 拉伸试样尺寸规格图

Fig.1 Drawing of the tensile specimen with dimensions

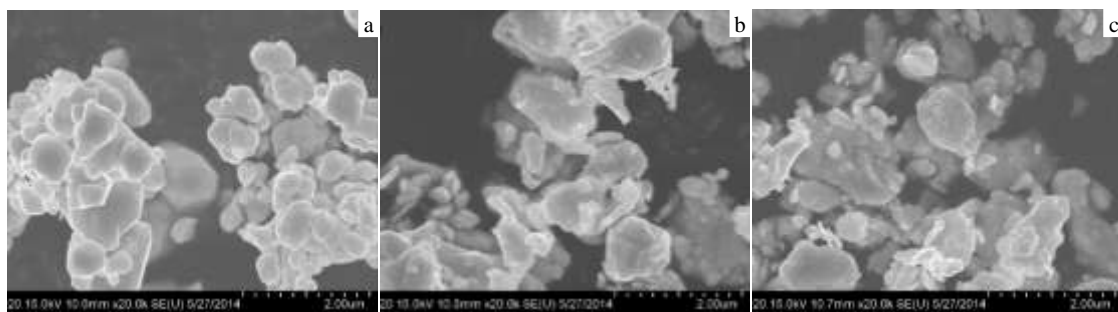


图 2 粉末 FE-SEM 照片

Fig.2 FE-SEM micrographs of pure tungsten powder (a), 4 h ball-milled W-Lu₂O₃ composite powders (b), and 4 h ball-milled W-Nb-C-Lu₂O₃ composite powders (c)

表 1 通过放电等离子体烧结的 W-Lu₂O₃ 和 W-Nb-C-Lu₂O₃ 合金的理论密度(ρ_T)、实测密度(ρ)、相对密度(ρ_R)、晶粒尺寸、显微硬度和拉伸载荷

Table 1 Theoretical density (ρ_T), density (ρ), relative density (ρ_R), grain size, Vickers microhardness and tensile load of the W-Lu₂O₃ and W-Nb-C-Lu₂O₃ samples sintered by spark plasma sintering

Materials	ρ_T/ρ	$\rho_R/\%$	Grain size/ μm	Hardness, HV/MPa	Tensile strength/MPa
W-Lu ₂ O ₃	19.14/17.11	89.37	8~13	4127	136.1
W-Nb-C-Lu ₂ O ₃	18.67/17.76	95.12	2~5	4963	197.2

均匀地分布在晶界处，在晶内处也可见第二相粒子的存在。对图 3a 和 3b 中较小的第二相粒子的能谱分析（图 3c 和 3d 所示）可见，W-Lu₂O₃ 合金中第二相粒子为 W、Lu、O 3 种元素，说明在钨晶界处分布的第二相粒子含有 Lu₂O₃；在 W-Nb-C-Lu₂O₃ 合金中，第二相粒子的能谱中为 W、Lu、Nb、O 4 种元素，说明添加的 Lu₂O₃、Nb 存在于弥散分布的第二相颗粒中。在 W-Lu₂O₃ 合金显微组织结构形貌图中可以发现孔隙的存在（如图 3a 中黑色箭头所指），而在 W-Nb-C-Lu₂O₃ 合金（图 3b）中未见明显的孔隙。因此，在 W-Lu₂O₃ 合金中添加微量的 Nb、C 元素不仅可以抑制钨晶粒在烧结过程中的长大，而且可以提高钨合金的致密度，对钨合金的烧结致密化起到了促进作用。

图 4 为 W-Lu₂O₃ 和 W-Nb-C-Lu₂O₃ 合金室温断口

形貌。由图 4 可见，在 W-Lu₂O₃ 合金中钨晶粒的边界处可以发现较少的第二相小颗粒（如图 4a 中白色箭头所示）。W-Nb-C-Lu₂O₃ 合金断口形貌图中可以发现弥散分布的第二相颗粒不仅分布在钨晶粒晶界处，且分布在钨晶粒内部（如图 4b 中白色箭头所示）。从图 4a 和图 4b 的对比可以发现，W-Lu₂O₃ 合金中钨晶粒的尺寸明显比 W-Nb-C-Lu₂O₃ 合金的大。图 4a 中，W-Lu₂O₃ 合金的断裂方式主要由沿晶断裂和穿晶断裂混合组成，其中沿晶断裂占断裂面的大部分区域，且沿晶断裂部分的钨晶粒表面平整光滑，属于典型的脆性断裂；穿晶断裂的钨晶粒断口面有台阶状的断裂面出现且表面较平整，没有发生塑性变形，也属于脆性断裂。图 4b 中，W-Nb-C-Lu₂O₃ 合金的断裂方式不仅包含了钨基体的沿晶断裂和穿晶断裂，还有一些弥散分布的第二相小颗粒出现撕裂、一些被从基体中拔出，在钨晶粒的表面留下凹坑。一般钨合金的断裂强度主要由各种断裂强度的迭加^[26]，图 4a 中 W-Lu₂O₃ 合金的断裂强度主要由钨晶粒的沿晶断裂强度和穿晶断裂强度组成，图 4b 中 W-Nb-C-Lu₂O₃ 合金的断裂强度组成主要是钨晶粒的沿晶断裂强度和穿晶断裂强度，还包含了第二相粒子与钨晶界面结合强度、第二相粒子延性撕裂强度，使得 W-Nb-C-Lu₂O₃ 合金的抗拉伸强度相比 W-Lu₂O₃ 合金而言有了一定程度的提高。

图 5a 为 W-Nb-C-Lu₂O₃ 合金的 TEM 照片，可以

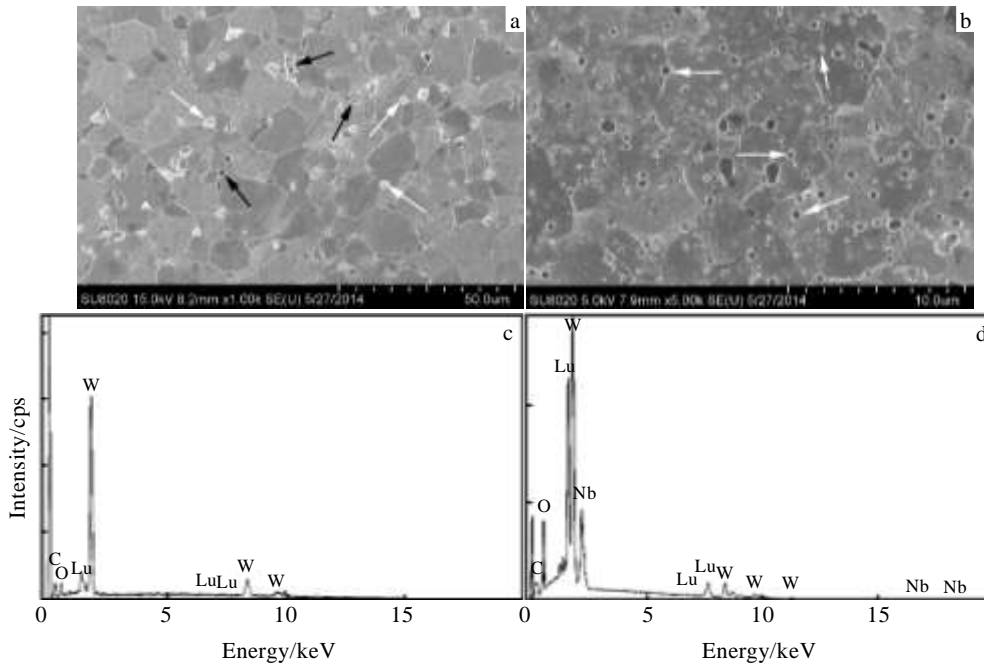


图 3 表面形貌 FE-SEM 照片及 EDS 能谱图

Fig.3 FE-SEM micrographs of W-Lu₂O₃ (a) and W-Nb-C-Lu₂O₃ (b); EDS spectra of the small second phase particle selected from Fig.3a (c) and the small second phase particle selected from Fig.3b (d)

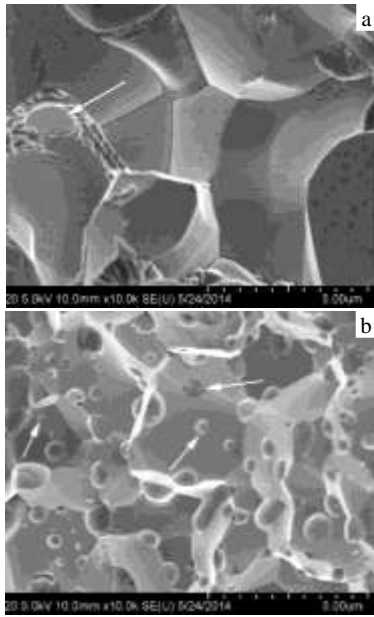


图 4 断面形貌 FE-SEM 照片

Fig.4 FE-SEM micrographs of fracture surfaces of W-Lu₂O₃ (a) and W-Nb-C-Lu₂O₃ (b)

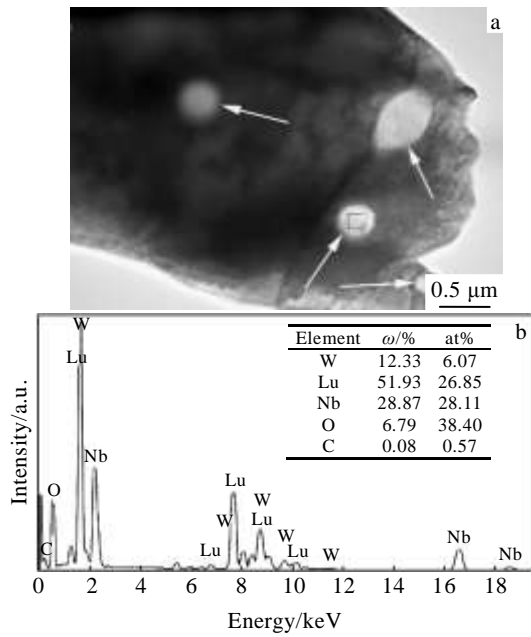


图 5 W-Nb-C-Lu₂O₃ 合金的透射显微组织及第二相颗粒所选区域 (黑色方框内) 能谱

Fig.5 TEM micrograph of W-Nb-C-Lu₂O₃ composite (a) and EDS spectra of the selected responding square region (marked in a black frame) of the second phase particle from Fig.5a (b)

看到在合金中均匀分布第二相小颗粒 (如图 5a 中白色箭头所示), 存在于钨晶粒的内部和晶界处。通过对第

二相颗粒 (图 5a 中黑色方框区域) 的能谱分析发现 (如图 5b 所示), 第二相颗粒主要含有 W、Lu、Nb、O, 其中 Lu、O 的原子比为 26.85:38.4, 比例与 Lu₂O₃ 相近, 这说明第二相颗粒为 Lu₂O₃ 颗粒。第二相颗粒的尺寸为 250~750 nm, 结合能谱和初始第二相粒子的粒径可见, 添加的第二相粒子 Lu₂O₃、Nb 在烧结的过程中发生了聚集长大的过程。但在晶界和晶内均匀分布的第二相颗粒能够起到弥散强化和固溶强化的作用, 对钨合金力学性能的提高起到重要的作用。

2.3 烧结体的热导率

图 6 为不同温度下 W-Lu₂O₃ 与 W-Nb-C-Lu₂O₃ 合金热扩散变化曲线和热导率变化曲线。由图 6a 可见, W-Lu₂O₃ 与 W-Nb-C-Lu₂O₃ 合金的热扩散系数存在相同的变化趋势, 都随着温度的升高而逐渐减小; 2 种合金的热导率却呈现 2 种相反的趋势, W-Lu₂O₃ 的热导率呈现随温度升高而下降的趋势, 由 82.5 W/m·K 减小到 78.4 W/m·K; W-Nb-C-Lu₂O₃ 的热导率却随着温度的升高而逐步升高, 由 72.8 W/m·K 增加到 78.7 W/m·K。W-Nb-C-Lu₂O₃ 的热导率在低温时比 W-Lu₂O₃ 的小, 但是随着温度的升高两者的差距逐步减小, 在

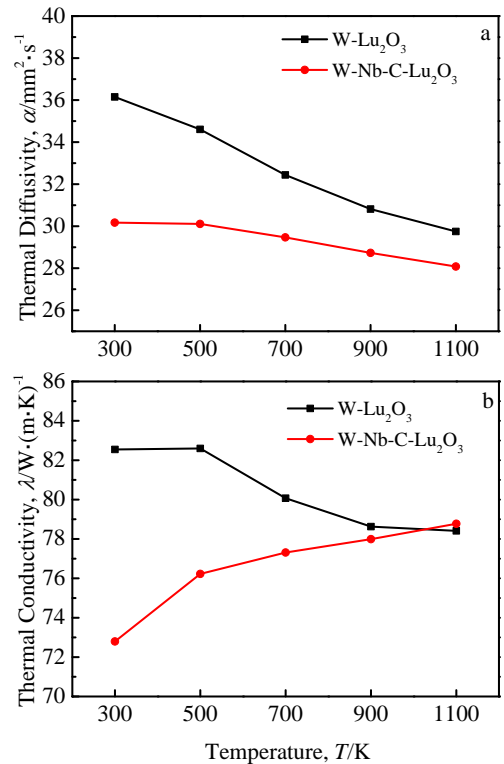


图 6 不同温度下 W-Lu₂O₃ 与 W-Nb-C-Lu₂O₃ 合金的热扩散曲线及热导率曲线

Fig.6 Thermal diffusivities (a) and thermal conductivities (b) versus temperature of W-Lu₂O₃ and W-Nb-C-Lu₂O₃ composites

达到 1100 K 时, 前者超过了后者, 这可能是由于 W-Nb-C-Lu₂O₃ 添加的颗粒多, 在材料的内部形成了更多的晶界, 导致低温时材料的热导率低, 高温时, 由于添加的 Nb、C 热导率较高, 反而提高了材料的热导率。

3 结 论

1) 通过机械球磨和 1600 °C 温度下放电等离子体烧结的方法制备了 W-Lu₂O₃ 与 W-Nb-C-Lu₂O₃ 合金。

2) 在 W-Lu₂O₃ 合金基础上添加微量元素 Nb 和 C 所制备的钨合金在晶粒细化、提高致密度和强度方面具有显著效果。W-Nb-C-Lu₂O₃ 合金的相对密度提高了 5.75%, 达到了 95.12%, 晶粒尺寸由 8~13 μm 细化到 2~5 μm; W-Nb-C-Lu₂O₃ 合金比 W-Lu₂O₃ 合金的显微硬度和抗拉伸强度分别提高了 20% 和 45%, 达到了 4963 MPa 和 197.2 MPa; W-Lu₂O₃ 合金的热导率随温度的上升而逐渐下降, 但 W-Nb-C-Lu₂O₃ 合金却呈现相反的趋势。

参考文献 References

- [1] Guo Shuangquan(郭双全), Ge Changchun(葛昌纯), Feng Yunbiao(冯运彪) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2011, 40(12): 2167
- [2] Norajitra P, Boccaccini L V, Gervash A *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2007, 367-370: 1416
- [3] Zhang Pingping(张苹苹), Shen Weiping(沈卫平), Zhou Yanan(周亚南) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(8): 1431
- [4] Cui Kai(崔凯), Shen Yinzong(沈寅忠), Yu Jie(俞杰) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2014, 43(2): 386
- [5] Kim Youngmoo, Lee Kyong Ho, Kim Eun-Pyo *et al. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2009, 27(5): 842
- [6] Kurishita H, Kobayashi S, Nakai K *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2008, 377(1): 34
- [7] Mutoh Y, Ichikawa K, Nagata K *et al. Journal of Materials Science*[J], 1995, 30: 770
- [8] Mabuchi M, Okamoto K, Saito N *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 1996, 214(1-2): 174
- [9] Mabuchi M, Okamoto K, Saito N *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 1997, 237(2): 241
- [10] Ryu Ho J, Hong Soon H. *Materials Science and Engineering A*[J], 2003, 363(1-2): 179
- [11] Song Guiming, Wang Yujin, Zhou Yu. *Materials Science and Engineering A*[J], 2002, 334(1-2): 223
- [12] Song Guiming, Wang Yujin, Zhou Yu. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2003, 21(1-2): 1
- [13] Liu R, Zhou Y, Hao T *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2012, 424(1-3): 171
- [14] Liu R, Wang X P, Hao T *et al. Journal of Nuclear Materials* [J], 2014, 450(1-3): 69
- [15] Genç Aziz, Öveçoğlu M Lütfi. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2010, 508(1): 162
- [16] Zhou Chengshang, Yi Jianhong, Luo Shudong *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2009, 482(1-2): L6
- [17] Luo J, Gupta V K, Yoon D H *et al. Applied Physics Letters*[J], 2005, 87(23): 6
- [18] Aguirre M V, Mart ín A, Pastor J Y *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2010, 404(3): 203
- [19] Sha J J, Hao X N, Li J *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2014, 587: 290
- [20] Sha J J, Hao X N, Li J *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2014, 455(1-3): 573
- [21] Wahlberg S, Yar M A, Abuelnaga M O *et al. Journal of Materials Chemistry*[J], 2012, 22: 12 622
- [22] Yar M A, Wahlberg Sverker, Bergqvist Hans *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2011, 412(2): 227
- [23] Yar Mazher Ahmed, Wahlberg Sverker, Bergqvist Hans *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2011, 408(2): 129
- [24] Tan Jun(谈军), Zhou Zhangjian(周张健), Qu Dandan(屈丹丹) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2011, 40(11): 1990
- [25] Zhang Jun, Luo Laima, Zhu Xiaoyong *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2015, 456: 316
- [26] Chen Yong(陈勇), Wu Yucheng(吴玉程), Yu Fuwen(于福文) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2007, 36(5): 822

Microstructures and Properties of W-Lu₂O₃ Composites Strengthened with Nb and C Trace Elements

Zhang Jun¹, Luo Laima^{1,3}, Zhu Xiaoyong^{1,3}, Luo Guangnan², Cheng Jigui^{1,3}, Wu Yucheng^{1,3}

(1. Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

(2. Institute of Plasma Physics, Chinese Academic Sciences, Hefei 230031, China)

(3. Laboratory of Nonferrous Metal Material and Processing Engineering of Anhui Province, Hefei 230009, China)

Abstract: W-Lu₂O₃ and W-Nb-C-Lu₂O₃ composites were fabricated by mechanical milling and spark plasma sintering. The morphology of composite powders, surface and fracture surface morphology of the samples were characterized by field-emission scanning electron microscopy (FE-SEM), energy-dispersive spectroscopy (EDS) and transmission electron microscopy (TEM). The relative density, thermal conductivity, hardness and strength of the samples were also measured. Results reveal that the addition of trace Nb and C on the basis of W-Lu₂O₃ composite has an obvious effect on grain refinement, densification and strength increasing. The relative density of W-Nb-C-Lu₂O₃ composite is 5.75% higher than that of W-Lu₂O₃ and reaches 95.12%. The grain size of W-Nb-C-Lu₂O₃ composite is refined from 8~13 μm to 2~5 μm, and its microhardness and strength are significantly improved compared with that of W-Lu₂O₃ composite.

Key words: W-Nb-C-Lu₂O₃ composite; spark plasma sintering; trace elements

Corresponding author: Luo Laima, Ph. D., Associate Professor, School of Material Science and Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, P. R. China, Tel: 0086-551-62901012, E-mail: luolaima@126.com