

# 活化处理对 W-1.5%TiC 复合粉体烧结行为影响规律研究

丁孝禹<sup>1</sup>, 罗来马<sup>1,3</sup>, 黄丽枚<sup>1</sup>, 罗广南<sup>2</sup>, 管祥<sup>1,3</sup>, 朱晓勇<sup>1,3</sup>, 吴玉程<sup>1,3</sup>

(1. 合肥工业大学, 安徽 合肥 230009)

(2. 中国科学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:** 本工作通过氢氟酸和氟化铵混合液为活化液的常温超声波辅助活化处理, 使其在 W 粉和 TiC 粉表面获得均匀分布的缺陷(吸附质岛或台阶等), 增加了粉体的表面活性。通过粉末冶金方法制备 W-1.5%TiC (质量分数) 复合材料, 采用场发射扫描显微镜 (FE-SEM) 研究分析了原始烧结粉体、活化预处理后烧结粉体和烧结后 W-1.5%TiC 复合材料表面与断口形貌, 对烧结机理进行了探讨。结果发现, 相同烧结工艺条件下, 经过活化处理后烧结粉获得的复合材料比原始粉相对密度提高 7%, 组织更致密。

**关键词:** 化学活化预处理; 活化法超声波; 缺陷; W-1.5%TiC 复合材料; 相对密度

**中图分类号:** TB333

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2015)08-2063-04

利用核聚变反应产生的聚变能是目前认识到的解决人类能源和环境问题的重要途径之一。面对等离子体第一壁材料是制约聚变能发展的最重要问题之一, 因为第一壁材料要承受高的 H/He 等离子体能量 ( $10^{20}\sim 10^{24} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ), 高的热流密度 ( $10\sim 20 \text{ MW m}^{-2}$ )<sup>[1]</sup> 和高能量的中子辐照 (14 MeV)<sup>[2,3]</sup>。经过长期的研究发现, W 及 W 合金因其具有高熔点 (3410 °C)、高导热率、高密度、低的热膨胀系数、低蒸气压、低氦滞留、低溅射产额和高自溅射阈值等优异性能, 被认为是今后核聚变装置最有前途的面对等离子体第一壁材料<sup>[4-13]</sup>。但是, W 在核聚变装置中的应用还存在很多问题, 如韧脆转变温度 (DBTT 约 400 °C) 高 (低温脆性)、再结晶温度 (约 1400 °C) 低 (再结晶脆性) 和辐照硬化和脆化 (辐照脆性) 等<sup>[14-17]</sup>。为了克服纯 W 的上述脆性, 研究人员采用各种途径来强化钨, 碳化物颗粒强化是其中有效手段之一。TiC 具有高熔点 (>3000 °C), 低密度 (4.9 g/cm<sup>3</sup>), 良好的高温强度, 以及与钨具有相似的热膨胀系数等性质, 而且可以和 W 形成 (Ti, W)C 固溶体, 是 W 合金的一种较好的增强体材料。Kitsunai 和 Song 等人研究结果显示 TiC 颗粒对 W 基体有很好的高温增强效果<sup>[18-20]</sup>。本工作尝试通过盐和酸混合液为活化液的常温超声波辅助活化处理, 使其在 W 粉和 TiC 粉表面获得均匀分布的缺陷(吸

附质岛或台阶等), 以达到改善 W/TiC 合金烧结效果的目的。通过粉末冶金方法制备 W-1.5%TiC 复合材料, 对其粉体形貌和烧结复合材料组织结构进行了研究, 并对烧结机理进行了探讨。

## 1 实验

试验所用的原始 W 粉 (厦门金鹭特种合金公司生产) 的平均粒度为 3 μm, 纯度 ≥ 99.95%, TiC 粉的平均粒度为 1 μm, 采用粉末冶金法制备试样。试验所用化学试剂有氢氟酸 (分析纯, AR, 含量 ≥ 40%, 无锡市展望化工试剂有限公司) 和氟化铵 (分析纯, AR, 含量 ≥ 96.0%, 国药集团化学试剂有限公司)。所用的超声波清洗器型号为 JK-100B, 功率为 100 W, 频率为 40 kHz。将 1~2 g 氟化铵溶于 500 mL 去离子水中, 在完全溶解的氟化铵中加入浓度约 40% 的氢氟酸 20~40 mL, 搅拌均匀, 将 5 g W 粉和 TiC 粉加入上述溶液中, 室温下超声处理 30 min, 静置至粉体沉降后, 分离粗化液, 再用去离子水清洗粉体 3 次, 最后放在烘箱里 60 °C 烘干。

将化学预处理过的粉按照成分 W-1.5%TiC 比例精密称量。在 QM-3SPR 行星式球磨机上进行球磨混合, 球磨罐为玛瑙材质, 球磨介质为大小球搭配的玛瑙球, 湿磨, 液体介质为无水乙醇, 球磨转速为 400 r/min, 球磨时间为 3 h。混合粉末在 800~1000 MPa 压

收稿日期: 2014-08-25

基金项目: 国际热核聚变实验堆 (ITER) 计划专项资助项目 (2010GB109004); 国家自然科学基金青年资助项目 (51204064)

作者简介: 丁孝禹, 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: 0551-2904577, E-mail: luolaima@126.com

力下，加少量硬脂酸锌，制成直径为 13 mm 的圆柱。先在管式炉中 400 °C 保温 2 h，升温速度 5 °C/min 通 N<sub>2</sub> 保护，除去硬脂酸锌，然后在真空碳管烧结炉（上海晨华电炉有限公司）中 1900 °C 烧结 2 h，升温速度 10 °C/min，制得 W-1.5%TiC 复合材料。用场发射扫描电子显微镜（FE-SEM）观察化学预处理前后粉末的形貌及烧结体的表面及断口形貌。为了在 SEM 观察中能清晰地分析表面形貌，采用氨水、双氧水浸蚀剂（氨水 50 mL，双氧水 50 mL）对抛光后的样品表面进行了浸蚀。采用阿基米德排水法测定了样品的密度。在 SU8020 型场发射扫描电子显微镜上对显微组织和断口形貌进行观察。

## 2 结果与分析

### 2.1 粉末预处理前后表面形貌

图 1 为 W 粉化学预处理前的表面形貌。由图可以看出，原始 W 粉呈多面形，表面光滑、平整，无明显台阶缺陷，可见因造粒过程产生的机械表面。图 2 为化学预处理前 TiC 粉的表面形貌。可见原始 TiC 粉呈片状或长条状，表面无明显缺陷。图 3 为经过氢氟酸和氟化铵按一定比例混合超声处理后的 W 粉表面形貌。可见，经过预处理后粉末的尺寸没有明显变化。高放大倍数形貌图可以看出经过化学处理后 W 粉表面形成不同形状的表面缺陷，如岛状、片状、凸起和台阶等。图 4 为预处理后 TiC 粉末的表面形貌。可以看出经过化学处理后，TiC 表面同样形成不同形状均匀分布的表面缺陷。对于固体材料，表面活性就意味着单位面积缺陷的数量。和原始 W 和 TiC 粉相比，经过预处理后的 W 和 TiC 粉表面形成均匀分布的缺陷，增大了材料的比表面积，有望提高烧结的驱动力，降低烧结温度和改善烧结效果。

### 2.2 微观组织结构

图 5 为原始 W-1.5%TiC 和预处理后 W-1.5%

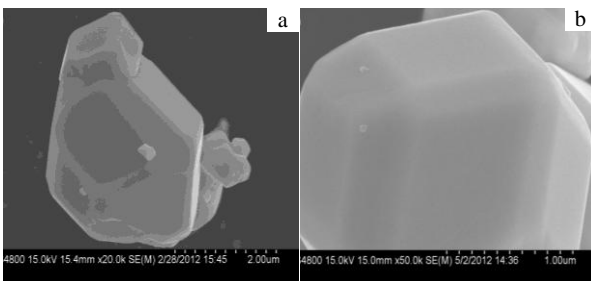


图 1 预处理前纯 W 粉的表面形貌照片

Fig.1 Surface morphologies of pure W powder before pretreatment: (a) low magnification and (b) high magnification

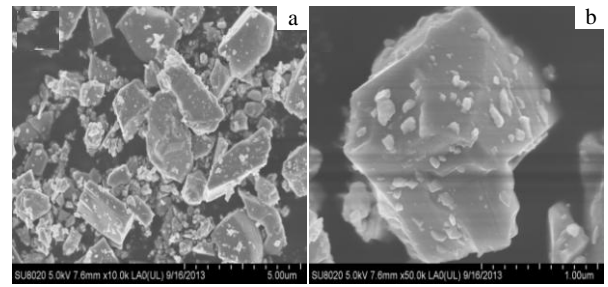


图 2 预处理前 TiC 粉的表面形貌照片

Fig.2 Surface morphologies of TiC powder before pretreatment: (a) low magnification and (b) high magnification

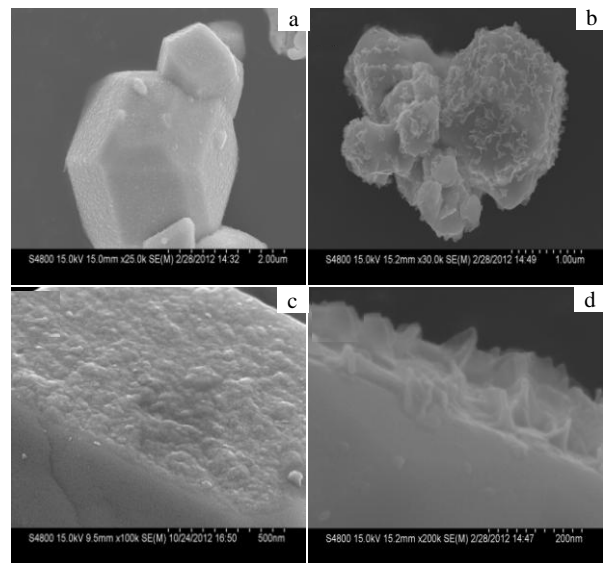


图 3 预处理后 W 粉表面形貌照片

Fig.3 Surface morphologies of W powder after pretreatment

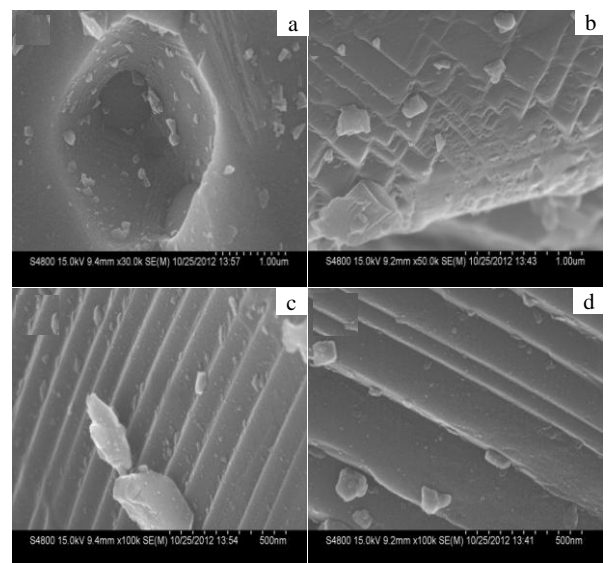


图 4 预处理后 TiC 粉的表面形貌照片

Fig.4 Surface morphologies of TiC powder after pretreatment

TiC 1900 °C 烧结 2 h 后的显微组织图。由图可见, TiC 均匀弥散分布在 W 基体中, 没有明显的团聚发生。通过阿基米德排水法测得原始 W-1.5%TiC 相对密度为 87%, 预处理后 W-1.5%TiC 相对密度为 94%, 提高了 7%。图中浅颜色为 W 基体, 较深为 TiC 颗粒, 黑色为孔隙。可见经过化学预处理后, 在相同温度下烧结, 得到的复合材料相比密度更高, 组织更致密。换句话说, 要使原始 W-1.5%TiC 达到相同的致密度, 必须提高烧结温度。

致密度提高的原因要归结于, 经过氢氟酸和氟化铵的化学预处理后, 增加了 W 粉和 TiC 粉的比表面积和缺陷数量, 使粉末处于高能量状态, 在烧结过程中促进了原子的移动和扩散, 增加了烧结驱动力, 改善了烧结效果。

### 2.3 断口形貌

对于钨等脆性金属, 其晶内强度远大于晶界强度, 晶界先于晶粒断裂, 故断口几乎总是沿晶断裂。图 6 是 W-1.5%TiC 复合材料的断口形貌。由图可以看出, TiC 颗粒主要弥散分布在钨晶粒晶界上, 断裂形式有多种, 有的发生直接断裂, 有的被拔出基体, 大部分残留在基体中。图中看出烧结体 W 晶粒平均尺寸为 3  $\mu\text{m}$ , 此结果说明在烧结过程中 W 没出现明显的长大

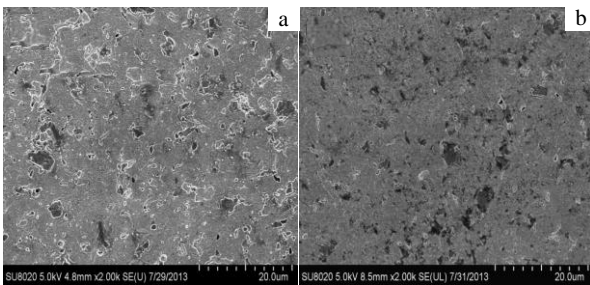


图 5 W-1.5%TiC 复合材料的场发射 SEM 形貌照片

Fig.5 FE-SEM images of primary W-1.5%TiC (a) and W-1.5%TiC after pretreatment (b)

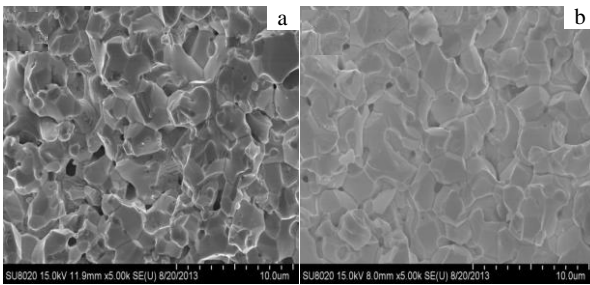


图 6 W-1.5%TiC 复合材料的断口形貌照片

Fig.6 Fracture morphologies of primary W-1.5%TiC (a) and W-1.5%TiC after pretreatment (b)

现象。这主要是由于弥散分布在钨晶界上的 TiC 颗粒降低了钨晶粒的界面能, 使钨晶粒长大的驱动力减小; 同时起到钉扎原始钨晶界、增大晶界迁移阻力、有效地阻碍原始钨晶粒间的聚集长大。图中还可以看出, 经过化学预处理后, W 颗粒间及 TiC 与钨基体结合强度较好, 孔隙较少。

## 3 结 论

1) 通过氟化铵和氢氟酸混合液为活化液的常温超声波辅助活化处理, 使 W 粉和 TiC 粉表面获得不同形状均匀分布的缺陷 (吸附质岛或台阶等), 增大了粉末的比表面积, 使粉末处于高能量状态。

2) 1900 °C 烧结 2 h 后发现, 经过化学预处理后的 W-1.5%TiC 比原始 W-1.5%TiC 相比密度提高, 说明了经过预处理后的粉末比表面增大, 活性增加, 促进了烧结过程中原子迁移和扩散, 提高烧结的驱动力, 降低了烧结温度, 改善了烧结效果。

### 参考文献 References

- [1] Rieth M, Dudarev S L, Gonzalez de Vicente S M *et al.* *J Nucl Mater*[J], 2013, 432(1-3): 483
- [2] Pitts R A, Carpentier S, Escourbiac F *et al.* *J Nucl Mater*[J], 2011, 415(1) : 958
- [3] Raffray A R, Nygren R, Whyte D G *et al.* *Fusion Eng Des*[J], 2010, 85: 94
- [4] Fang 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
- [5] Zhong Fali(种法力), Yu Fuwen(于福文), Chen Junling(陈俊凌). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2010, 39(4): 750
- [6] Kurishita H, Matsuo S, Arakawa H *et al.* *J Nucl Mater*[J], 2009, 386-388: 579
- [7] Genç A, Coskun S, Öveçog̃lu M L. *Int J Refract Met H*[J], 2010, 28(3): 451
- [8] Genç A, Coskun S, Öveçog̃lu M L. *J Alloy Compd*[J], 2010, 497(1-2): 80
- [9] Song G M, Wang Y J, Zhou Y. *Int J Refract Met H*[J], 2003, 21(1-2): 1
- [10] Song G M, Zhou Y, Wang Y J. *J Mater Sci*[J], 2002, 37(16): 3541
- [11] Song G M, Wang Y J, Zhou Y. *Mater Sci Eng A*[J], 2002, 334: 223
- [12] Chen Z C, Zhou M L, Zuo T Y. *Scr Mater*[J], 2000, 43(4): 291

- [13] Matsuo S, Kurishita H, Arakawa H *et al. Mater Sci Eng A*[J], 2008, 492(1-2): 475
- [14] Kurishita H, Matsuo S, Arakawa H *et al. Mater Sci Eng A*[J], 2008, 477(1-2):162
- [15] Kajioka M, Sakamoto T, Nakai K *et al. J Nucl Mater*[J], 2011, 417(1-3): 512
- [16] Kurishita H, Matsuo S, Arakawa H *et al. J Nucl Mater*[J], 2010, 398(1-3): 87
- [17] Kurishita H, Kobayashi S, Nakai K *et al. J Nucl Mater*[J], 2008, 377(1): 34
- [18] Kitsunai Y, Kurishita H, Kayano H *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 1999, 271-272: 423
- [19] Kitsunai Y, Kurishita H, Kuwabara T *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2005, 346(2-3): 233
- [20] Song G M, Wang Y J, Zhou Y. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*[J], 2003, 21(1-2): 1

## Activation Pretreatment of W-1.5wt%TiC Composite Powder and Its Sintering Behavior

Ding Xiaoyu<sup>1</sup>, Luo Laima<sup>1,3</sup>, Huang Limei<sup>1</sup>, Luo Guangnan<sup>2</sup>, Zan Xiang<sup>1,3</sup>, Zhu Xiaoyong<sup>1,3</sup>, Wu Yucheng<sup>1,3</sup>

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

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

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

**Abstract:** Tungsten (W) powder was subjected to chemical activation pretreatment by immersion into an aqueous solution of hydrofluoric acid and ammonium fluoride, and then was reinforced with an ultrasonic wave at room temperature to obtain uniform distribution of defects (adsorbate island or steps, etc.) on the surface of W and TiC powder, increasing the surface activity of powder. W-1.5wt% TiC composites were prepared by a powder metallurgy method. A field emission electron microscope was employed to observe the surface topography of the original and chemically pretreated powder and fracture morphologies of W-1.5wt%TiC composites, and the sintering mechanism was discussed. The results show that under the condition of the same sintering process, the W-1.5wt%TiC composites after activation treatment of sintered powder achieve a relative density 7% higher than that of the original powder and more compact organization.

**Key words:** chemical activation pretreatment; ultrasonic wave; defects; W-1.5wt% TiC composites; relative density

---

Corresponding author: Luo Laima, Ph. D., Associate Professor, College of Material Science and Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, P. R. China, Tel: 0086-551-2904577, E-mail: luolaima@126.com