

SPS 烧结 W-TaC 的耐瞬态热冲击性能

封 范¹, 练友运¹, 刘 翔¹, 王建豹¹, 王 金¹, 王英敏²

(1. 核工业西南物理研究院, 四川 成都 610041)

(2. 大连理工大学, 辽宁 大连 116024)

摘 要: 通过高能球磨方法制备了系列 W-TaC 混合粉末, 采用放电等离子体烧结 (SPS) 制备出弥散强化 W-TaC 样品, 并对 W-TaC 样品的密度、硬度和微观组织进行了分析。利用 60 kW 电子束材料测试平台 (EMS-60) 对烧结 W-TaC 的耐瞬态热冲击性能进行测试, 分别模拟了等离子体破裂和边缘局域模 2 种热负荷。实验后通过扫描电镜观察了样品加载区域的裂纹及熔化情况, 通过透射电镜观察分析了材料的微结构特征。结果表明: W-TaC 样品在热负荷作用下可以经受功率密度为 740 MW/m²、5 ms 的热冲击而不产生裂纹, 但在功率密度为 550 MW/m²、100 次 1 ms 的热疲劳下会产生疲劳微裂纹。SEM 和 TEM 分析表明, TaC 颗粒在钨晶粒内和晶粒间都有存在, 而且 TaC 会与 W 形成共格相界和半共格晶界从而增强钨合金的强度。

关键词: W-TaC 合金; 高能球磨; SPS 烧结; 热负荷实验

中图分类号: TG146.4⁺11

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)11-3544-06

在聚变堆中, 偏滤器主要承担 2 个重要作用: 一是排除等离子体与第 1 壁相互作用产生的杂质和聚变反应产物——氦; 二是承受来自等离子体的高热负荷, 并将来自等离子体的能量排出托卡马克装置。在此过程中, 偏滤器将承受巨大的热负荷, 如 ITER 偏滤器位置的稳态热负荷可以达到 10 MW/m² (峰值可达 20 MW/m²), 同时也会受到等离子体破裂、垂直位移事件和边缘局域模引起的时间非常短、壁负载高达 GW/m² 级的瞬态热负荷作用^[1,2]。面对如此高的热负荷, 未来偏滤器最佳候选材料之一的钨面临着巨大的挑战^[3-6]。传统的粉末冶金纯钨由于存在晶粒粗大、再结晶温度低、韧脆转变温度高等缺点, 难以符合偏滤器体材料的要求。而弥散增强钨合金材料能有效提高钨材料的再结晶温度、增强其力学性能、降低其韧脆转变温度, 在钨中加入的碳化物和氧化物颗粒可以起到弥散强化的作用, 能显著细化其晶粒并提高钨合金的力学性能。

碳化钨与钨同属于立方晶系, 且具有一组晶面间距相近的晶体学平面, 在结晶过程中可能会形成共格界面从而强化钨合金。文献表明^[7,8], TaC 的加入对钨基体有明显的强化作用, 可以细化钨晶粒并净化晶界, 还能有效降低钨的韧脆转变温度 (DBTT) 并提升钨的韧性。做为聚变堆偏滤器材料, 钨的高热负荷性能

是非常重要的, 但关于 W-TaC 合金的热负荷性能却鲜有报道。因此, 本研究通过在钨中加入碳化钨并通过高能球磨的方法制备出 W-TaC 粉末, 用放电等离子体烧结的方法烧结成合金锭, 并研究碳化钨的加入对钨的高热负荷性能及微观结构的影响。

1 实 验

使用 Retsch 高能行星球磨机制备了碳化钨体积分数为 0.5% 的合金粉末。实验所用钨粉纯度为 5N, 平均粒度为 2.5 μm, 碳化钨粉纯度为 3N, 平均粒度为 100 nm。球磨机为全封闭式, 球磨罐内壁采用 WC 硬质合金, 外层包裹 315L 不锈钢, 球磨球采用不同直径 (8 与 2 mm) 混合的 WC 硬质合金球, 球磨时间为 20 h。不同直径的硬质合金球混合球磨可以提高球与球之间的撞击次数, 提高球磨效率。装粉及取粉均在充有氩气的手套箱中操作, 以保证粉末不被氧化。

图 1 为球磨前后钨粉与碳化钨粉末的 SEM 照片。从图中可以看出, 球磨前钨粉主要呈不规则的球形粉, 粉末之间比较松散, 没有出现明显的团聚, 颗粒大小集中在 1~5 μm 之间, 碳化钨粉末也呈现为不规则的近球形, 粉末颗粒细小并聚集在一起, 个体颗粒之间的尺寸差异比较小。原始粉末经过球磨后细化了很多, 单个粉末颗粒粒径大小为 0.5~1 μm, 粉末之间出现了

收稿日期: 2016-11-15

基金项目: 国家自然科学基金 (11605044); 中德科学基金 (GZ960)

作者简介: 封 范, 男, 1986 年生, 硕士, 助理研究员, 核工业西南物理研究院, 四川 成都 610041, 电话: 028-82850384, E-mail: fengf@swip.ac.cn

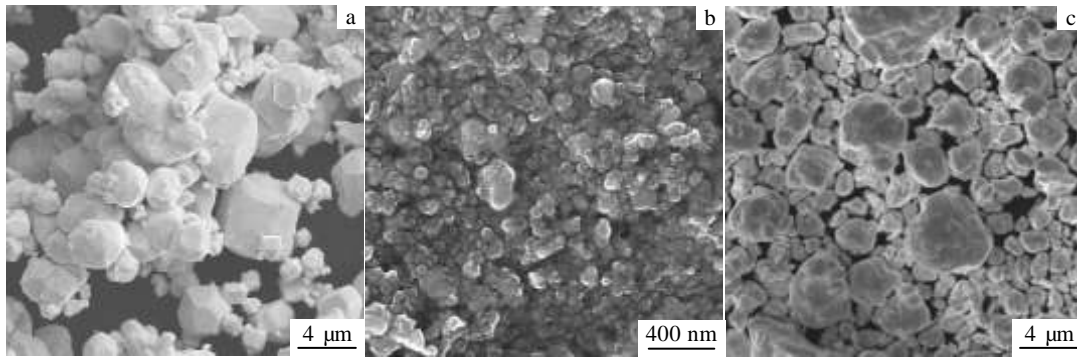


图 1 钨粉与碳化钽粉球磨前后的 SEM 微观形貌

Fig.1 SEM images of tungsten and TaC powder before and after milling: (a) tungsten powder, (b) TaC powder, and (c) powder after milling

部分团聚的现象, 团聚的出现是由于硬质合金球的频繁撞击使得粉末间出现了冷焊。球磨后合金粉末颗粒变小使得粉末的比表面积增大, 从而使粉末的表面能升高, 有利于烧结过程的进行。

合金粉末制备好以后采用放电等离子体 (SPS) 方法烧结制备成直径 15 mm, 厚度约 3 mm 的钨锭, 使用设备型号为 LABOX-325, 烧结压力 80 MPa, 烧结温度分别为 1700~1810 °C, 升温速度为 100 °C/min, 保温时间分别为 1、3、6、8 min。烧结使用圆柱状石墨模具, 模具内壁喷涂氮化硼悬浊液后再帖一层石墨纸, 防止模具在烧结过程中与粉末粘连。

将样品表面打磨成镜面之后, 使用电子天平测量样品的密度, 使用 BUEHLER 硬度计测量样品的硬度值 (500 N 压力), 每个样品测量 4 个点并取其平均值, 并从不同烧结条件的样品中选出性能最好的 (1750 °C 烧结 3 min) 进行热负荷试验。热负荷实验在核工业西南物理研究院的 60 kW 电子束实验平台 (EMS-60) 上进行^[9]。该实验平台可以提供的最高电子束功率为 60 kW, 电子束加速电压为 90~150 kV, 最大电流为 400 mA。电子束的束斑直径约 1 mm, 脉冲长度从 1 ms 到连续工作, 电流上升时间小于 0.3 ms。该设备还配备了短波红外热像仪 (用于监测样品表面温度分布)、高速红外测温仪 (测量表面温度)、CCD 相机 (观察真空室内部半部状况) 等诊断设备 (图 2 所示)。在实验中, 测试样品通过固定夹具放在水冷工作台上, 实验加速电压固定为 120 kV, 加载面积为 4 mm×4 mm。通过电流测量系统测量钨吸收电流为入射电流的 46% 左右, 这个数值也与文献资料相符合^[10]。本实验主要模拟了等离子体破裂和边缘局域模 2 种热负荷, 样品的基体温度均为室温。模拟等离子体破裂的热冲击实验的功率密度为 370 和 740 MW/m²,

加载时间为 5 ms, 脉冲次数为 1 次; 模拟边缘局域模的热疲劳实验的功率密度为 330 和 550 MW/m², 加载时间 1 ms, 脉冲次数为 100 次。

通过 Tacnai G²-20 高分辨率透射电镜 (HRTEM) 观察分析材料的显微结构特征, 通过金相显微镜及 Zeiss 场发射扫描电镜 (SEM) 观察样品加载区域的裂纹及熔化情况。

2 结果与讨论

2.1 硬度及密度

不同烧结温度及时间对 W-TaC 合金硬度及密度的影响如图 3 所示。从图中可以看出, 随着烧结温度的提高和烧结时间的延长, 样品的密度均呈上升趋势, 这是由于随着烧结行为的进行, 烧结颈的大量形成使得样品致密度提高。但随着烧结时间的延长, 样品密度

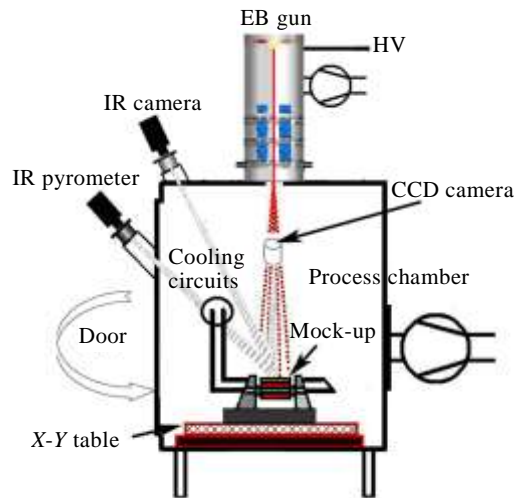


图 2 60 kW 电子束材料测试平台

Fig.2 60 kW electron-beam material-test scenario

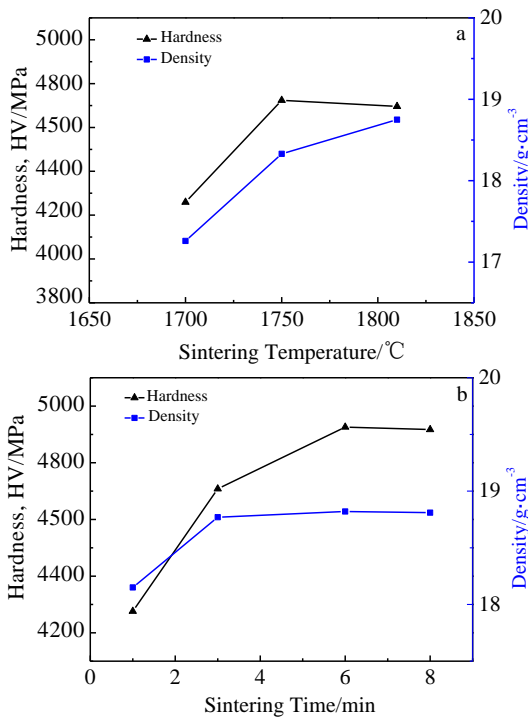


图 3 烧结温度及时间对 W-TaC 合金硬度及密度的影响
Fig.3 Effect of sintering temperature (a) and time (b) on hardness and density of W-TaC sample

的上升趋势越来越缓慢。样品的硬度则随着烧结温度的升高和烧结时间的延长出现先升后降的趋势，其原因是随着样品密度的提高，样品硬度也会随之升高，但如果继续提高烧结温度、延长烧结时间虽能继续提高样品密度，但也会使烧结样品的晶粒随之长大，过大的晶粒反而会导致样品硬度的下降。

2.2 高热负荷实验

图 4 为 W-TaC 合金在模拟等离子体破裂的热冲击实验时在室温下经过不同功率密度热冲击后的金相及 SEM 照片。从图中可以看出 W-TaC 合金在室温下经过吸收功率密度为 740 MW/m² 的热冲击后没有出现裂纹，而商业热轧纯钨在相同条件下经 220 MW/m²

的热冲击就会出现裂纹^[11]。由此可见，TaC 弥散颗粒的加入对钨合金的抗热冲击性能有明显的强化作用。钨在热冲击作用下会产生裂纹主要是由于在加载过程中，钨表面吸收了大量热量导致温度急剧升高（超过韧脆转变温度），在热应力作用下会产生塑性变形，热加载结束后材料表面温度降低并收缩产生巨大的拉应力，当该应力大于材料的抗拉强度时就会导致钨表面开裂而产生裂纹。由此可见，钨材料的抗热冲击性能与其力学性能紧密相关——强度和韧性越好，抗热冲击能力越强。

TaC 弥散颗粒的加入不但可以使钨合金晶粒细化从而提高钨合金的强度，还能降低钨合金的 DBTT（韧脆转变温度），使钨合金在更低的温度下产生韧性，碳化物颗粒的加入还会吸收晶界处的杂质氧净化晶界，从而进一步提高钨合金的强度^[12]。更好的强度和韧性可以提高钨合金在热冲击实验中的裂纹产生阈值，从而提高其抗热冲击性能。图 4 为 W-TaC 合金在功率密度 370 MW/m² 的热冲击下表面已产生轻微的塑性变形，当功率密度升高到 740 MW/m² 时表面已出现比较明显的塑性变形并有少许熔化区域，但没有裂纹产生，这表明碳化物弥散颗粒的加入确实提高了钨合金的强度和韧性。

图 5 为 W-TaC 合金在模拟边缘局域模的热疲劳实验时在室温下经过不同功率密度热疲劳实验后的金相及 SEM 照片。从图中可以看出 W-TaC 合金在功率密度为 330 MW/m² 的热疲劳条件下没有产生裂纹，当功率密度升高到 550 MW/m² 时产生了大量裂纹。与图 4 对比可以发现，在疲劳条件下，钨合金的裂纹产生阈值明显降低。这是由于在热疲劳实验的反复加载过程中，钨合金在持续的压应力-拉应力作用下产生硬化使塑性降低从而导致表面产生裂纹并扩展。裂纹扩展过程大多是沿晶界断裂的，裂纹容易在三叉晶界处分裂，裂纹前端所集中的应力在三叉晶界处分散到多个晶界上，使得裂纹沿不同的方向继续扩展。

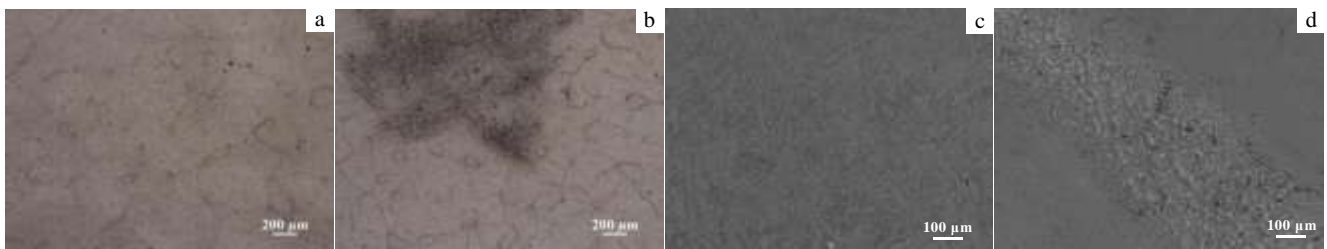


图 4 W-TaC 合金在室温下经过不同功率密度热冲击后的金相及 SEM 照片

Fig.4 OM (a, b) and SEM (c, d) images of W-TaC after thermal shock load at 370 MW/m² (a, c) and load at 740 MW/m² (b, d)

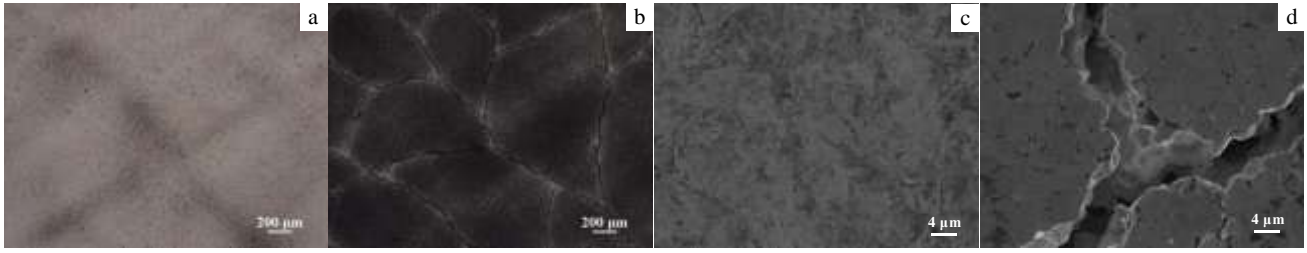


图 5 W-TaC 合金室温下经过不同功率密度热疲劳实验后的金相及 SEM 照片

Fig.5 OM (a, b) and SEM (c, d) images of W-TaC after thermal fatigue load at 330 MW/m² (a, c) and 550 MW/m² (b, d)

2.3 微观结构分析

图 6 为 W-TaC 合金的断口与金相 SEM 照片。从中可以看出球形的 TaC 颗粒均匀分布在钨基体中，没有出现明显的团聚现象，而且可以看出 TaC 颗粒在烧结过程中出现了晶粒长大的现象，大部分还是纳米级，但部分颗粒已达到微米级。通过箭头标示了照片中 TaC 颗粒的分布状况，在钨晶粒内部（虚线箭头）与晶界处（实线箭头）分布有大量弥散的第二相碳化钽颗粒，这些第二相粒子在烧结过程中会阻碍晶界的移动从而获得细晶钨组织，从而增强钨合金的力学性能。

在断口处可以看到沿晶断裂与穿晶断裂的晶粒，通常情况下晶粒强度大于晶界强度是不会出现穿晶断裂的，这里可能是由于碳化物颗粒在晶界处吸收了游离的杂质氧形成复杂的无化学当量的 WTaC_xO_y 化合物^[12]，从而净化晶界使得晶界强度增强。

图 7 是 W-TaC 合金的高分辨率透射电镜 (HRTEM) 照片及选区电子衍射 (SAED) 花样。图

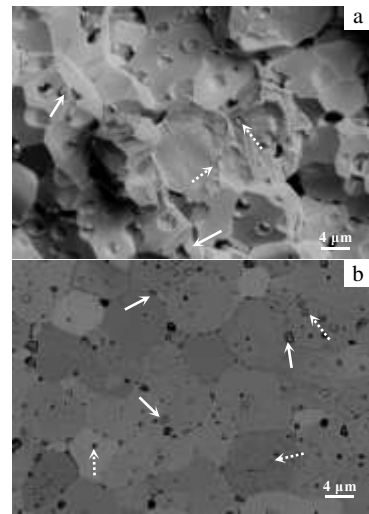


图 6 W-TaC 合金的 SEM 断口与金相照片

Fig.6 SEM fractographies (a) and OM (b) images of W-TaC sample fracture

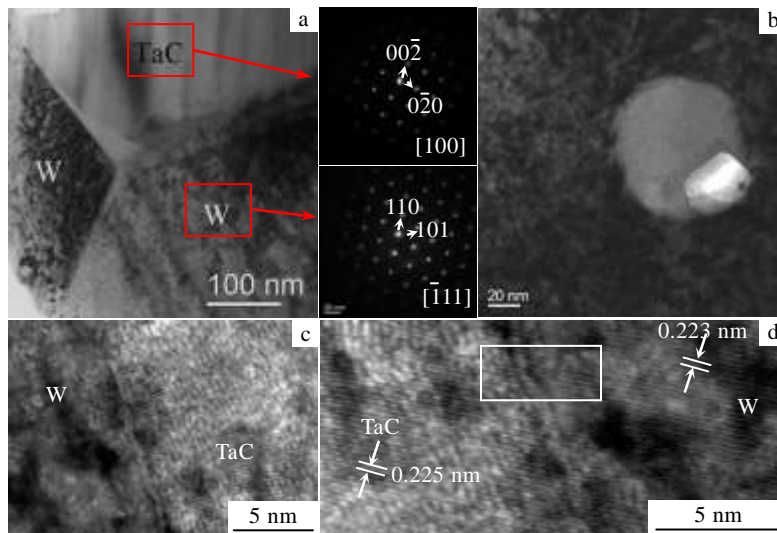


图 7 W-TaC 合金的 HRTEM 照片及选区电子衍射花样

Fig.7 HRTEM images and corresponding SAED patterns of W-TaC sample: (a) fast Fourier transform (FFT) pattern of selected red square area on W and ZrC; (b) TEM image showing a TaC particle distributed in W matrix; (c, d) coherent structure appears between the TaC dispersoid and W matrix with high magnification images

片显示了钨晶粒与第二相碳化钽粒子的界面结构细节。图 7a 显示的是在钨晶粒间的 TaC 晶粒及其 SAED 花样。图 7b 表明 TaC 粒子在钨晶粒内部也有存在, 与 SEM 结果一致。共格界面由于拥有极低的界面自由能而在材料强化方面扮演十分重要的角色^[13,14]。图 7c 和 7d 直观的显示出透射电镜下的钨与碳化钽的共格相界, 从中可以看出钨晶粒与碳化钽晶粒有着近乎完美的共格生长界面, 通过钨及碳化钽的晶格数据可知其共格界面的共格晶面为 $W(110)_{bcc}/TaC(200)_{fcc}$ 。事实上, 钨与碳化钽粒子在晶粒间与晶粒内均会形成共格关系, 这是由于晶粒在长大过程中原子会自动沿能量最低的方向扩散并排列, 而共格界面是无畸变界面, 其界面能比普通界面的能量要低很多, 因此其必然会形成共格界面。在钨晶粒内部, 钨与碳化钽会形成共格相界面; 在钨晶粒间, 由于不同的钨晶粒有着不同的晶粒取向, 因此处于晶界处的 TaC 粒子只能与一侧的钨晶粒实现共格生长从而在晶界处形成半共格界面。共格及半共格界面处有着更低的界面自由能从而能对晶粒及晶界起到强化作用。

根据 Hall-Petch 公式:

$$\sigma_s = \sigma_0 + Kd^{-1/2} \quad (1)$$

式中, σ_s 为材料的屈服强度, σ_0 为常数, K 为晶界阻力, d 为晶粒直径。在相同条件下, 晶粒越小、晶界能越低, 材料的强度越高。碳化钽弥散颗粒的加入不但细化了钨晶粒, 而且降低了部分钨晶粒之间的晶界能量。因此, 大大增强了钨合金的强度, 使其在热负荷实验中拥有更高的裂纹阈值。

3 结 论

1) W-TaC 合金的硬度随着烧结温度的升高和烧结时间的延长呈现上升趋势, 但继续提高烧结温度延长烧结时间, 其会因晶粒长大而下降。

2) W-TaC 合金的密度随着烧结温度的升高和烧结时间的延长呈现上升趋势, 但其上升趋势越来越缓慢。

3) W-TaC 合金样品在热负荷作用下能经受功率密度为 740 MW/m^2 、5 ms 的热冲击而不产生裂纹, 但

在功率密度为 550 MW/m^2 、100 次 1 ms 的热疲劳下会产生疲劳微裂纹。

4) TaC 颗粒在钨晶粒内和晶粒间都有分布, 而且 TaC 会与 W 形成共格相界和半共格晶界从而增强钨合金的强度。

参考文献 References

- [1] Raffray A R, R Nygren, Whyte D G *et al. Fusion Eng Des*[J], 2010, 85: 93
- [2] Linke J, Loewenhoff T, Massaut V *et al. Nucl Fusion*[J], 2011, 51: 073 017
- [3] Boscary J, Suzuki S, Nakamura K *et al. Fusion Eng Des*[J], 1998, 39-40: 537
- [4] Tamura S, Tokunaga K, Yoshida N. *J Nucl Mater*[J], 2002, 307-311: 735
- [5] Nakamura K, Suzuki S, Tanabe T *et al. Fusion Eng Des*[J], 1998, 39-40: 295
- [6] Taniguchi M, Sato K, Ezato K *et al. J Nucl Mater*[J], 2002, 307-311: 719
- [7] Zhang Pingping (张苹苹), Shen Weiping (沈卫平), Zhou Yanan(周亚男) *et al. Rare Metal Materials And Engineering (稀有金属材料与工程)*[J], 2012, 41(8): 1431
- [8] Miao S, Xie Z M, Yang X D *et al. J Refract Met Hard Mater*[J], 2016, 56: 8
- [9] Lian Youyun, Liu Xiang, Xu Zengyu *et al. Fusion Eng Des*[J], 2013, 88: 1694
- [10] Wirtz M, Cempurab G, Linkea J *et al. Fusion Eng Des*[J], 2013, 88: 1768
- [11] Lian Youyun, Liu Xiang, Cheng Zhengkui *et al. J Nucl Mater* [J], 2014, 455 (1-3): 371
- [12] Xie Z M, Liu R, Miao S *et al. Scientific Reports*[J], 2015, 5(1): 137
- [13] Ishijima Y, Kannari S, Kurishita H *et al. Mater Sci Eng A*[J], 2008, 473(1-2): 7
- [14] Lu K, Lu L Q, Suresh S. *Science*[J], 2009, 324(5952): 349

Transient Thermal Shock Performance of Sintered W-TaC by SPS

Feng Fan¹, Lian Youyun¹, Liu Xiang¹, Wang Jianbao¹, Wang Jin¹, Wang Yingmin²

(1. Southwestern Institute of Physics, Chengdu 610041, China)

(2. Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: Dispersion strengthened tungsten with tantalum carbide were prepared by Spark Plasma Sintering (SPS). High heat flux tests were performed with the electron beam device EMS-60 (60 kW Electron-beam Material-test Scenario). The polished tungsten surfaces were exposed to single shot disruption-like and repetitive ELM-like thermal shock loads at various absorbed energy densities. The thermal shock-induced damages were analyzed by scanning electron microscope and the microstructure was observed by transmission electron microscope. The result show that no cracks are detected on the tungsten surface when the sample is exposed to single shot thermal shock with absorbed energy density at 740 MW/m^2 ; while cracks appear when the sample is exposed to repetitive thermal shock with absorbed power density at 550 MW/m^2 . SEM and TEM images indicate that TaC particles disperse in tungsten grains interior including both intragranular and intergranular. Thus strengthening phase boundaries through coherent structure and strengthening grain boundaries through semi-coherent structure lead to excellent strength of W-TaC alloy plate.

Key words: W-TaC; high-energy ball milling; SPS; heat load test

Corresponding author: Feng Fan, Master, Associate Researcher, Southwestern Institute of Physics, Chengdu 610041, P. R. China, Tel: 0086-28-82850384, E-mail: fengf@swip.ac.cn