

W-5Re-xSiC 复合材料的微观结构与力学性能

罗国强^{1,2}, 钱一昶^{1,2}, 陈 犇^{1,2}, 胡业媛^{1,2}, 魏琴琴^{1,2}, 胡启林¹, 张 建^{1,2}, 沈 强^{1,2}

(1. 武汉理工大学, 湖北 武汉 430070)
(2. 材料复合新技术国家重点实验室, 湖北 武汉 430070)

摘 要: 为了提高 W-5Re 合金的室温强韧性, 采用电弧熔炼法通过添加 SiC 制备高性能的 W-5Re-xSiC 复合材料, 并研究 SiC 添加量(0.5%~4%, 质量分数)对 W-5Re-xSiC 复合材料的微观结构和力学性能的影响规律。结果显示, W-5Re-xSiC 复合材料主要由 W(Re)固溶体相、W₂C 和 W₅Si₃ 相组成。随着 SiC 添加量的增加, 基体晶粒细化, 脆硬性的金属间化合物含量增加; W-5Re-xSiC 复合材料的强韧性先提高后降低。当 SiC 添加量为 1%时, 在基体的细晶强化和 W₅Si₃ 初化的共同作用下, W-5Re-1SiC 复合材料的强韧性最佳, 抗压强度为 1859 MPa, 断裂应变为 32.87%。

关键词: 钨铼合金; SiC; 复合材料; 微观结构; 力学性能

中图分类号: TB333

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2020)01-0125-06

钨铼合金具有高熔点、高强度、高硬度、高的再结晶温度、高电阻率等优势^[1,2], 在现代核子技术和宇宙航行技术、测温领域、仪器仪表和其它尖端科学技术部门应用广阔^[3-5]。同时, 钨铼合金由于具有高密度, 亦可用于遥控帆船航模和高尔夫球杆等运动器材的配重^[6,7]。其中, 以 Re 含量为 5%~26%(质量分数, 下同)的钨铼合金作为正负极材料的 W-5Re/W-20Re、W-5Re/W-26Re 等热电偶由于价格便宜、测温上限高和稳定性好的优势广泛应用于航空测温等工业实践中, 同时, W-5Re 合金由于高温蠕变性能优异亦可用作热离子能量转换器发射材料。然而, W-5Re 合金存在室温强韧性不高的问题, 难以满足航空测温等要求, 限制了其应用前景^[8]。

国内外针对如何提高钨铼合金材料及其元件的综合性能开展了大量的研究工作^[9-12]。例如 Luo 等人^[9]通过在 W-Re 合金中添加 1%ThO₂ 将其 2000 °C 时的抗拉强度从 190 GPa 提高到 220 GPa。Zafar 等人^[10]通过添加 10 vol% HfC 将 W-25Re-HfC 复合材料的硬度提高到最大, 为 4950 MPa。Xu 等人^[12]通过真空电弧熔炼法在 W-2Re 合金中固溶 1%Ta, 将 W-2Re 合金的硬度从 5.85 GPa 提高到 6.93 GPa。目前对于钨铼合金材料的研究主要通过固溶强化和弥散强化等方式提高其强度和硬度, 且均为非反应体系, 而关于 W-5Re 合金的室温韧性鲜有报道。SiC 由于具有高强度、良好的耐热性及化学稳定性等优良的特性^[13,14] 且与金属材

料有较好的润湿性, 被广泛用于制备高性能金属基复合材料^[15-20]。例如 Djanarthany 等人^[17]通过在 TiAl 金属间化合物中添加 SiC 有效改善其延展性。Lee 等人^[18]通过在 W 中添加 SiC 纳米线, 于 1350 °C 放电等离子烧结时 W 与 SiC 反应生成 W₂C 和 W₅Si₃, 有效提高钨基复合材料的强度, 将室温抗弯强度从 706 MPa 提高到 924 MPa。而关于在钨铼合金中添加 SiC 的复合材料尚无报道。由于电弧熔炼温度高, 熔炼过程中原材料处于液态, 物质扩散效率和反应速率高。因此, 本实验采用电弧熔炼的方法通过添加 SiC 制备高性能的 W-5Re-xSiC 复合材料, 研究 SiC 添加量对 W-5Re 合金的显微组织和性能的影响规律及作用机制, 期为此类合金的应用提供必要的的数据积累及技术支撑。

1 实 验

采用纯度均大于 99.95% 的钨粉(粒径 ≤ 1 μm)、铼粉(粒径 ≤ 44 μm)和碳化硅粉(粒径 ≤ 1 μm)为原料, 按照复合材料成分比称量粉体并球磨混合均匀。复合材料成分比详见表 1, 其中 W-5Re 合金中 Re 为质量分数, SiC 的含量为相对于 W-5Re 合金总量(100%)的质量比。采用冷高压成型技术将混合粉体压制成块, 在氩气保护下, 利用非自耗电弧熔炼炉(ACM-S01, 日本大亚真空株式会社)熔炼得到不同 SiC 添加量的 W-5Re-xSiC(x=0.5, 1, 1.5, 2, 4)复合材料纽扣锭。为保证材料成分均匀, 每个纽扣锭反复熔炼 5~6 次。

收稿日期: 2019-01-22

基金项目: 国家自然科学基金(51521001, 51572208); 湖北省自然科学基金(2016CFA006)

作者简介: 罗国强, 男, 1980 年生, 博士, 教授, 武汉理工大学材料复合新技术国家重点实验室, 湖北 武汉 430070, E-mail: luogq@whut.edu.cn

利用线切割技术将复合材料钮扣锭从正中间横向剖开，经砂纸打磨后采用 X 射线衍射仪 (XRD, Rigaku Ultima III, 德国 Bruker 公司) 进行物相分析，选用 Cu 靶 K α 线 ($\lambda=0.15406$ nm)，扫描速度为 4 %min，扫描范围为 20°~90°。将样品进行打磨抛光后采用场发射扫描电镜 (FE-SEM, Ultra plus-43-13, 德国蔡司光学仪器) 及电子背散射衍射分析仪 (EBSD, HKL Max, 英国牛津仪器公司) 观察其显微组织形貌，并采用电子探针显微分析仪 (EMPA, JXA-8230, 日本电子株式会社) 测定元素成分分布。通过线切割从复合材料母锭上截取 $\Phi 2$ mm \times 5 mm 的圆柱试样，采用美国 Instron 公司生产的 Instron-5966 型试验机测试复合材料的压缩性能，加载速度为 1 mm/min，并用场发射扫描电镜观察其断面形貌。

2 结果与讨论

2.1 物相分析

图 1 为铸态 W-5Re-xSiC 复合材料的 XRD 图谱。由图可知，当 SiC 添加量为 0.5% 时，只有 W 的衍射峰，随着 SiC 添加量的增加，陆续出现 W₂C 和 W₅Si₃ 的衍射峰，当 SiC 添加量为 1% 时，可见 W₂C 的衍射峰，而 W₅Si₃ 的衍射峰在 SiC 添加量为 2% 时出现。随着 SiC 添加量的增加，金属间化合物 W₂C 和 W₅Si₃ 的衍射峰的相对强度增加。因此，W-5Re-xSiC 复合材料主要由 W，W₂C 和 W₅Si₃ 3 相组成，且 W₂C 和 W₅Si₃

在复合材料中的含量随着 SiC 添加量的增加而增加。

2.2 微观组织

图 2 为铸态 W-5Re-xSiC 复合材料的微观组织照片。结果显示，W-5Re-xSiC 复合材料具有典型的枝晶组织。如图 2a 所示，未添加 SiC 时，W-5Re 合金晶粒粗大，晶粒尺寸约为 1 mm。根据 W-Re 二元合金相图^[21]，W-5Re 合金为钨基单相固溶体。添加 SiC 后，金属间化合物在晶界处析出。随着 SiC 添加量的增加，基体晶粒尺寸逐渐减小，晶界变得更加清晰，晶界所占面积变大，金属间化合物的含量逐渐增加。图 3 为 W-5Re-1SiC 复合材料中 W、Re、Si、C 元素的 EPMA 波谱面扫描分析。由面扫描结果可知，基体区主要为 W 元素和 Re 元素，Si 元素呈网状结构分布在晶界处，C 元素主要分布在 Si 元素形成的网状结构中。结合 XRD 结果可知，W₅Si₃ 以网状结构在晶界处形成并长大，W₂C 在 W₅Si₃ 的网状结构生长。为了进一步确定复合材料中的相组成及分布，通过 EBSD 对 W-5Re-1SiC 和 W-5Re-4SiC 复合材料进行了进一步测试分析，结果见图 4 所示。由图 4a~4b 可知，W-5Re-1SiC 复合材料包含 W、Re、 β'' -W₂C (绿色)、 β -W₂C (橙色) 和 W₅Si₃ 相，其中 Re 和 β'' -W₂C (绿色) 相含量较低。基体为 W 金属相，结合 EPMA 面扫描结果及相图，W 中固溶有 Re 元素，此基体为 W(Re) 固溶体相。另外，Re 的原子半径与 W 相近^[22]，故 Re 的少量固溶对 W 的晶格常数影响不大，基体 W(Re) 可按照 W 的晶体结构检测出。金属间化合物相分布在 W(Re) 基体晶界中，W₅Si₃ 相的分布靠近 W(Re) 基体，W₂C 在 W₅Si₃ 的网状结构中，这与 EPMA 结果相一致。因此 W₂C 和 W₅Si₃ 在晶界处形成一种包晶组织。根据 W-C 二元合金相图^[21]， β'' -W₂C 为平衡相， β -W₂C 为亚稳相，但材料中含有较多亚稳态的 β -W₂C，这主要是材料在高温熔炼后冷速过快所致。另外，冷却速度过快使得固液两相有一定的浓度梯度，容易产生偏析，且 Re 与 β'' -W₂C 晶格常数相近，因而 Re 在 β'' -W₂C 相处稍有偏析^[23]。W-5Re-4SiC 复合材料的 EBSD 相分布图详见图 4c~4d。随着 SiC 添加量的增加，复合材料中金属间化合物 W₂C 和 W₅Si₃ 的含量增加，与 XRD 结果相一致。随着 SiC 含量的增加，W₅Si₃ 相在晶界处明显生长扩大，基体 W 的比例相应减少。

表 1 W-5Re-xSiC 复合材料成分

Table 1 Raw material proportions of W-5Re-xSiC composites

No.	Specimen	Element content
1	W-5Re-0.5SiC	W+5wt%Re+0.5wt%SiC
2	W-5Re-1SiC	W+5wt%Re+1wt%SiC
3	W-5Re-1.5SiC	W+5wt%Re+1.5wt%SiC
4	W-5Re-2SiC	W+5wt%Re+2wt%SiC
5	W-5Re-4SiC	W+5wt%Re+4wt%SiC

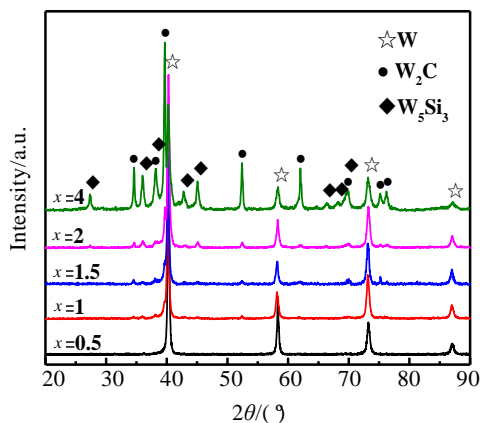


图 1 不同 SiC 添加量的 W-5Re-xSiC 复合材料的 XRD 图谱
Fig.1 XRD patterns of W-5Re-xSiC composites with different contents of SiC

2.3 压缩性能

图 5 为不同 SiC 添加量的 W-5Re-xSiC 复合材料的压缩应力-应变曲线。结果显示，未添加 SiC 前，W-5Re 的抗压强度较低，仅为 1080 MPa。随着 SiC 的增加，W-5Re-xSiC 的抗压强度明显提高，在 SiC 添加量为 1%，强韧性达到最佳，抗压强度为 1859 MPa，断裂应变为

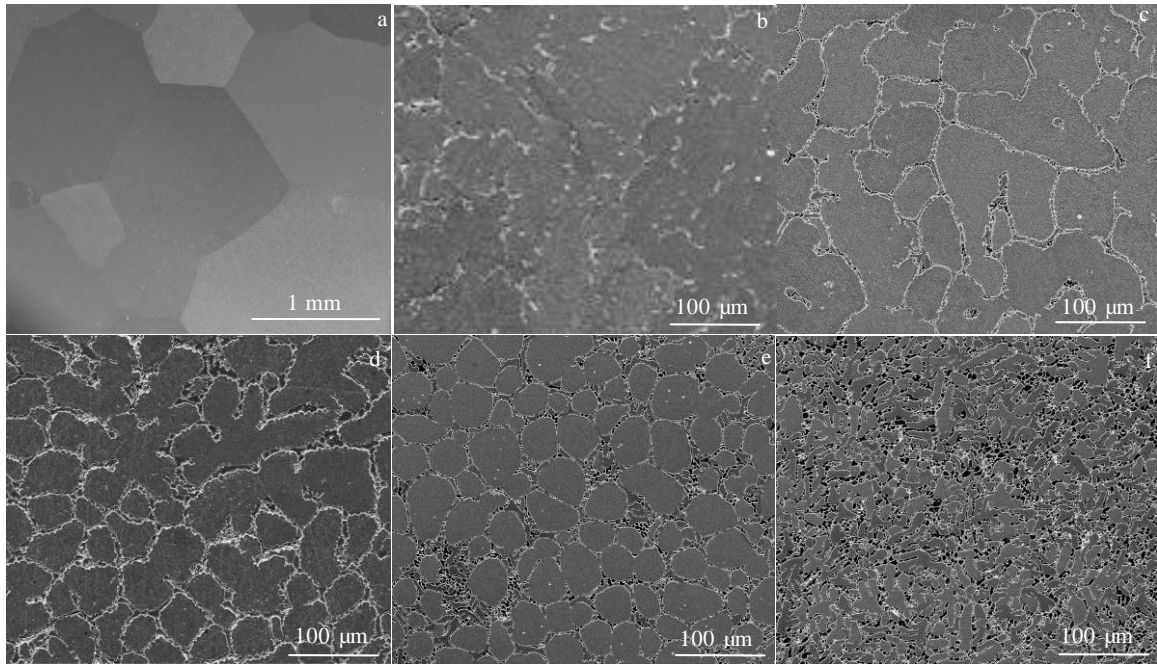


图 2 不同 SiC 添加量的 W-5Re-xSiC 复合材料的微观组织 FE-SEM 照片

Fig.2 FE-SEM images of W-5Re-xSiC composites with different addition of SiC: (a) $x=0$, (b) $x=0.5$, (c) $x=1$, (d) $x=1.5$, (e) $x=2$, and (f) $x=4$

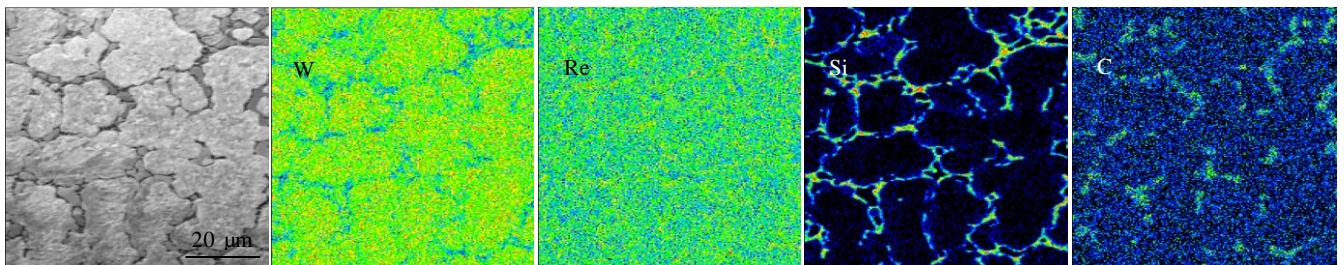


图 3 W-5Re-1SiC 复合材料中 W、Re、Si、C 元素的 EPMA 波谱面扫描分析

Fig.3 EPMA mapping of W, Re, Si, C elements in W-5Re-1SiC composite

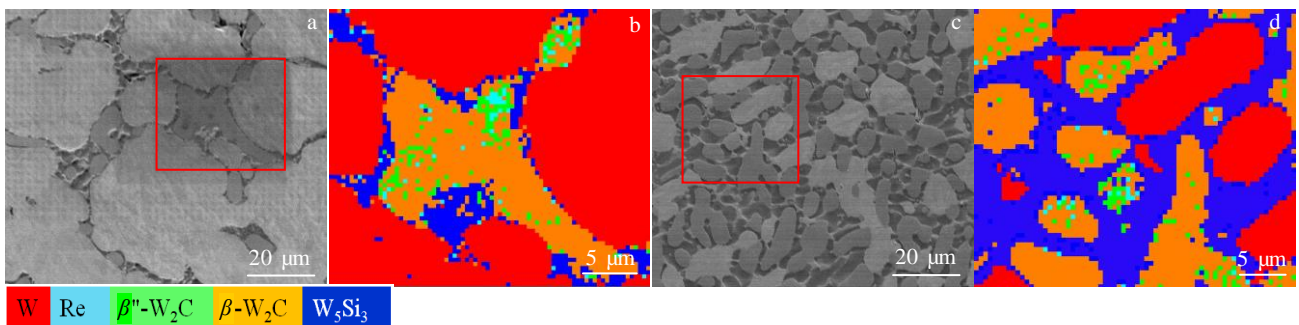


图 4 W-5Re-xSiC 复合材料的 EBSD 分析

Fig.4 EBSD analysis of the W-5Re-xSiC composite: (a, b) $x=1$ and (c, d) $x=4$

32.87%。随着 SiC 添加量的继续增加，材料强韧性特别是断裂应变明显降低。

室温下，合金受外力发生塑性变形后，具有较细晶粒的合金所受外力将分散在更多的晶粒内进行，塑性变形更均匀；此外，晶粒越细，晶界所占面积越大，晶界越曲折，越不利于裂纹的扩散，故细晶粒合金比粗晶粒金属具有更高的强度、硬度和韧性。同时根据 Dennie • Pugh 准则，如果材料的体积模量与剪切模量之比大于 1.75，可以预测其塑性行为。室温下 W, W₂C 和 W₅Si₃ 的体积模量与剪切模量之比分别为 2.09^[24], 1.71(计算得出)^[25], 2.31^[26]。W₅Si₃ 比 W 具有更好的韧性，W₅Si₃ 的生成可以提高钨铼合金的室温韧性。因此，随着 SiC 含量的增加在基体晶粒细化和 W₅Si₃ 初化共同作用下，W-5Re-xSiC 复合材料的强韧性提高。而当 SiC 添加量的继续增加至大于 1% 后，金属间化合物 W₂C 和 W₅Si₃ 在 W(Re)晶界处大量析出，由于包晶组织中的脆硬相 W₂C 硬度高达 26.46 GPa^[27]，故金属间化合物 W₂C 的大量析出提高了材料的脆性^[28]，致使材料的强韧性降低。因此，W-5Re-1SiC 复合材料的强韧性最佳。

2.4 断口形貌

图 6 为不同 SiC 添加量的 W-5Re-xSiC 复合材料断面的 FE-SEM 照片。结果显示，W-5Re 合金呈现典型的沿晶断裂断口形貌，断口齐平光亮，呈结晶状。随着 SiC

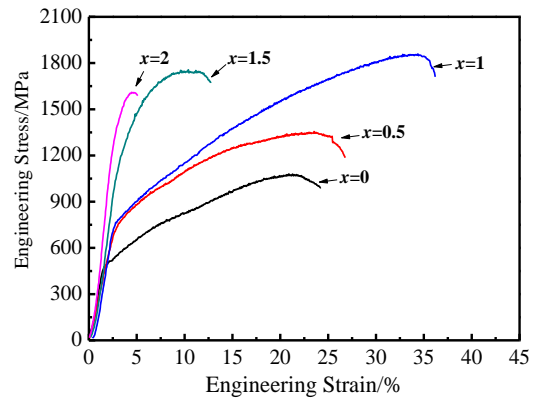


图 5 W-5Re-xSiC 复合材料的压缩应力-应变曲线
Fig.5 Compressive engineering stress-strain curves of W-5Re-xSiC composites with different addition of SiC

添加量的增加，断口中出现河流花样，断裂形式由沿晶断裂转变为解理断裂。当 SiC 添加量为 1% 时，整个断面均呈现解理断裂断口特征。随着 SiC 的继续增加，材料呈现明显的沿晶脆性断裂，这是因为晶界处脆性金属间化合物 W₂C 增多，加剧了材料的脆性断裂。

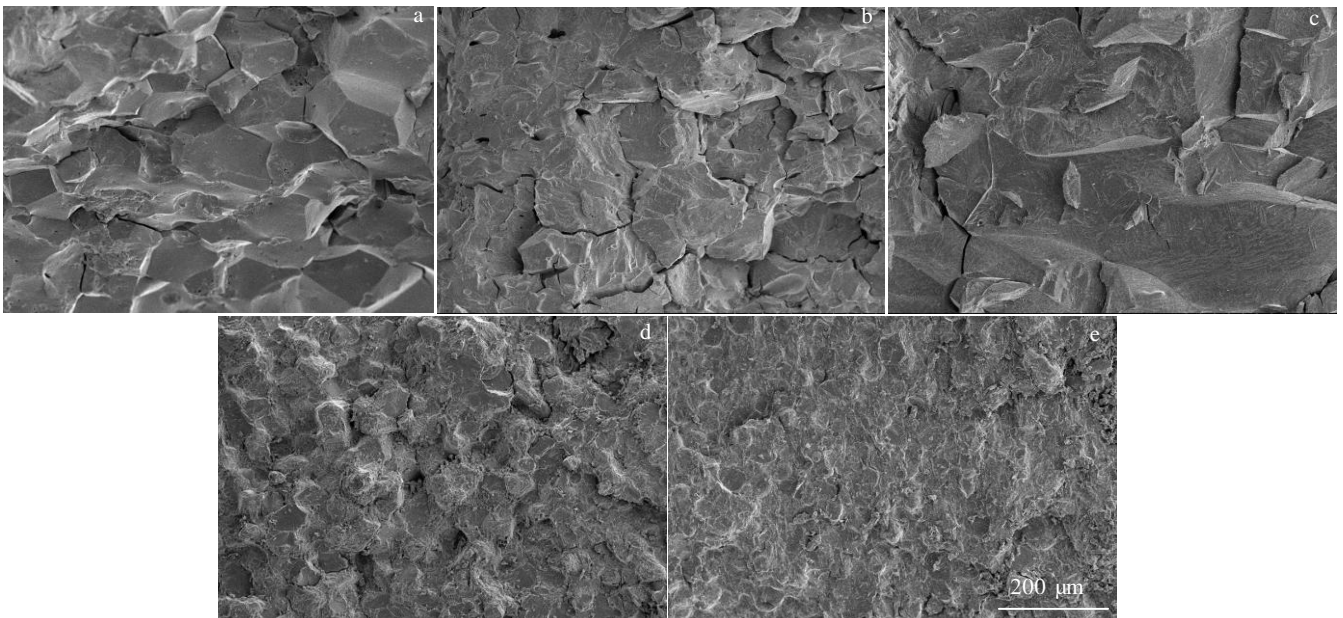


图 6 不同 SiC 添加量的 W-5Re-xSiC 复合材料的断口形貌

Fig.6 Fracture surfaces from the W-5Re-xSiC composites with different addition of SiC: (a) x=0, (b) x=0.5, (c) x=1, (d) x=1.5, and (e) x=2

3 结 论

1) W-5Re-xSiC 复合材料主要由 W(Re)固溶体相、W₂C 和 W₅Si₃ 三相组成,随着 SiC 添加量的增加,W(Re)基体相的晶粒尺寸减小,晶界处金属间化合物含量增加。

2) 随着 SiC 添加量的增加,W-5Re-xSiC 复合材料的抗压强度和断裂应变先提高后降低,对应的断裂形式先由沿晶断裂转变为解理断裂后转变为沿晶脆性断裂。在 SiC 添加量为 1%时,W-5Re-1SiC 复合材料的强韧性最佳,其抗压强度为 1859 MPa,断裂应变为 32.87%。

3) SiC 添加量较少时(1%以内),W(Re)基体晶粒细化导致的细晶强化和金属间化合物 W₅Si₃ 韧化的共同作用下,W-5Re-xSiC 复合材料的强韧性提高。

参考文献 References

- [1] Yin Xieshi(印协世). *Tungsten Rhenium Alloy and Tungsten Rhenium Thermocouple*(钨铼合金和钨铼热电偶)[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1992
- [2] Crowson A, Chen E S. *Journal of the Minerals, Metals and Materials Society*[J], 1991, 43(7): 27
- [3] Harding J T, Kazoraff J M, Appel M A. *Second International Conference on Surface Modification Technologies Cosponsored by the AIME and ASM*[C]. Chicago, USA: Lewis Research Center of National Aeronautics and Space Administration, 1988: 25
- [4] Hou Yanyan(侯艳艳). *Thesis for Master Degree*(硕士论文)[D]. Beijing: Beijing University of Technology, 2006
- [5] Wang Kuihan(王魁汉). *Automation & Instrumentation*(自动化与仪器仪表)[J], 2017(S1): 64
- [6] Wang Fusheng(王伏生), Liang Ronghai(梁容海), Zhao Muyue(赵慕岳). *Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy* (粉末冶金材料科学与工程)[J], 1997, 2(4): 279
- [7] Evans D C, Tang L G. *Golf Club Head with Tungsten Alloy Sole Applications*, US Patent, 7717807[P]. 2010
- [8] Xu Xuan(徐玄). *Thesis for Master Degree*(硕士论文)[D]. Hunan: Central South University, 2011: 1
- [9] Luo A, Shin K S, Jacobson D L. *Materials Science and Engineering A*[J], 1991, 148(2): 219
- [10] Iqbal Z, Saheb N, Shuaib A R. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2016, 674: 189
- [11] Wang Feng(王峰), Zheng Xin(郑欣), Li Laiping(李来平) *et al. China Tungsten Industry*(中国钨业)[J], 2014, 9(2): 37
- [12] Xu A, Armstrong D E J, Bech C *et al. Acta Materialia*[J], 2017, 124: 71
- [13] Fu Q G, Li H J, Shi X H *et al. Materials Letters*[J], 2005, 59(19-20): 2593
- [14] Li Shaochun(李绍纯), Dai Changhong(戴长虹). *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*(硅酸盐通报)[J], 2004(6): 63
- [15] Sui Xiandong(隋贤栋), Luo Chengping(罗承萍), Ouyang Liuzhang(欧阳柳章) *et al. Acta Materiae Compositae Sinica*(复合材料学报)[J], 2000, 17(1): 65
- [16] Yuan Guangjiang(袁广江), Zhang Wenfeng(章文峰), Wang Dianbin(王殿斌) *et al. Acta Materiae Compositae Sinica*(复合材料学报)[J], 2000, 17(2): 38
- [17] Djanarthany S, Viala J C, Bouix J. *Materials Science and Engineering A*[J], 2001, 300(1): 211
- [18] Lee D J, Park H S, Ryu H J *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2011, 509(37): 9060
- [19] Bao Xiaohui(包晓慧), Ming Pingmei(明平美), Bi Xiangyang(毕向阳) *et al. Acta Materiae Compositae Sinica*(复合材料学报)[J], 2017, 34(1): 129
- [20] Li Yuwei(李雨蔚), Xliao Lairong(肖来荣), Zhao Xiaojun(赵小军) *et al. Acta Materiae Compositae Sinica*(复合材料学报)[J], 2018, 35(4): 896
- [21] Massalski T B, Okamoto H, Subramanian P R *et al. Binary Alloy Phase Diagrams, 2nd ed*[M]. OH, USA: ASM International, Materials Park, 1990
- [22] Senkov O N, Miracle D B. *Materials Research Bulletin*[J], 2001, 36(12): 2183
- [23] Pan Aiqiong(潘爱琼), Zhang Li(张莉), Wang Zemin(王泽敏). *Laser & Optoelectronics Progress*(激光与光电子学进展)[J], 2017, 54(10): 101 409
- [24] Ma Y, Han Q, Zhou Z *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2016, 468: 105
- [25] Liu Y Z, Jiang Y H, Zhou R *et al. Ceramics International*[J], 2014, 40(2): 2891
- [26] Tao X, Jund P, Colinet C *et al. Intermetallics*[J], 2010, 18(4): 688
- [27] Oliveira F A C, Granier B, Badie J M *et al. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2007, 25: 351
- [28] Kang K J, Zhang L M, Luo G Q *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2018, 712: 28

Microstructure and Mechanical Properties of W-5Re-xSiC Composites

Luo Guoqiang^{1,2}, Qian Yichang^{1,2}, Chen Ben^{1,2}, Hu Yeyuan^{1,2}, Wei Qinqin^{1,2}, Hu Qilin¹, Zhang Jian^{1,2}, Shen Qiang^{1,2}

(1. Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

(2. State Key Lab of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing, Wuhan 430070, China)

Abstract: In order to improve the room temperature strength and toughness of W-5Re alloy, SiC was added to form W-5Re-xSiC composites with high performance using vacuum arc melting. The relationship between the SiC content and the microstructure and mechanical properties of W-5Re-xSiC composites was investigated. The results show that the W-5Re-xSiC composites are mainly composed of W(Re) solid solution, W₂C and W₅Si₃. As the SiC content is increased, the grain size of the W(Re) is refined and the contents of brittle intermetallic compounds are increased. The strength and fracture toughness of W-5Re-xSiC composites firstly increase and then decrease. When the SiC content is 1 wt%, the strength and fracture toughness of the W-5Re-1SiC composite reach the maximum values of 1859 MPa and 32.87%, respectively, originating from the combination of grain refinement and W₅Si₃ toughening.

Key words: tungsten-rhenium alloy; SiC; composites; microstructure; mechanical properties

Corresponding author: Hu Qilin, Associate Professor, Department of Physical Education, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, P. R. China, E-mail: luogq@whut.edu.cn