

# 钨铼合金热稳定性与高温抗氧化行为的研究

南玲欣, 齐艳飞<sup>i</sup>, 徐鹏飞, 李运刚<sup>ii</sup>, 庞炳贺, 柳昆

(华北理工大学 冶金与能源学院, 河北 唐山 063210)

**摘要:** 高温合金在核聚变等领域的发展中有着十分重要的位置, 为研究钨铼 (W-3%Re) 合金在高温下的稳定性能及抗氧化性能, 将钨 (W) 及 W-3%Re 合金试样置于 (500, 700, 900 °C) 高温环境下进行 6h 的热稳定性实验; 并在不同温度 (700, 800, 900 °C) 下进行 18 h 的氧化实验。利用 X 射线衍射 (XRD)、扫描电子显微镜 (SEM)、LSM800 全自动 3D 形貌分析仪和 Hysitron TI Premier 纳米压痕仪等微尺度分析表征方法, 分析氧化过程中氧化物相组成、氧化动力学规律、氧化产物及表面形貌、硬度等。结果表明, 随着氧化时间的延长, 合金质量随之增加; 使得 W-3%Re 合金能更快地形成氧化膜, 表面氧化层逐渐变厚, 提高了 W-3%Re 合金的高温抗氧化性能。相比于 W, W-3%Re 合金中的氧化物化学稳定性更高, 在 700°C 下恒温氧化 18h, 表现出较低的氧化速率常数, 此时的 W-3%Re 合金为弱抗氧化级, 在氧化过程中氧化层的致密度得到一定提高。由此表明, Re 元素的加入提高了材料 W 的高温抗氧化性能。

**关键词:** 钨铼合金; 微观组织; 高温氧化; 热稳定性; 抗氧化性

**中图分类号:** TG146.411

**文献标识码:** A

在新能源中要实现受控热核聚变反应, 面壁等离子体材料 (PMFs) 的使用寿命成为了关键问题<sup>[1]</sup>。在核聚变反应中 W 具有熔点高、热导率高、热膨胀系数小、蒸气压小、氦滞留少等特点<sup>[2]</sup>, 特别是在核能工业中, W 是一种极具前景的等离子体材料<sup>[3]</sup>。然而, 由于 W 较低的塑性和较高的韧脆转换温度 (200~500°C), 严重制约了其在核聚变反应中的应用。

核聚变反应: 氘离子+氚离子→氦离子+中子+能量, 在聚变堆中氘氚聚变反应释放高能中子, 高能中子会使 W 产生嬗变生成铼 (Re)、锇 (Os) 等其它元素, 其中 Re 是最主要的嬗变元素<sup>[4-6]</sup>, 嬗变元素 Re 会形成钨铼 (W-Re) 合金, 引起 W 材料合金化, 改变了 W 的物理性能<sup>[7]</sup>, 故其服役行为也会发生变化。但由于中子辐照反应条件极其苛刻, 在目前的实验室条件下利用中子辐照制造 W-Re 合金仍然难以实现, 所以采用在材料 W 中添加 Re 元素的方式制造 W-Re 合金<sup>[8,9]</sup>。且对 W 合金进行热处理或者添加 Re 来改善其内部元素在合金中的分布, 是提升其韧性的有效途径之一<sup>[10][11]</sup>。

W-Re 合金在核聚变领域具有广泛的应用, 具有高再结晶温度, 低韧脆转变温度, 优异的高温强度以及高温抗蠕变性能等, 得到了国内外学者的广泛研究; 且 W-Re 合金是最重要的耐火材料之一, 具有优异的耐高温性能<sup>[12]</sup>。其中锻造态 W-Re 合金的综合性能会受变形量、应变速率、锻造温度和退火温度等多种因素影响<sup>[13]</sup>。国外对大规模钨铼合金结构件材料进行了大量的研究,

Teppei Otsuka 等<sup>[14]</sup>研究了纯钨(W)和 Re 含量分别为 1%、5%和 15%的 W-Re 合金在 873 K 氧气气氛下的氧化动力学, 得出元素 Re 的升华可以作为烧结剂或应力消除剂在 W 氧化层中发挥作用, 比纯 W 更耐氧化。若面壁等离子体服役环境中进入少许空气, 会使材料受到一定程度的氧化, 使得寿命受到一定影响。所以需要探究 W-Re 合金在 PFMs 中所展现出的耐高温性能。本文对 W-3%Re 合金的热稳定性与高温抗氧化性能展开了一定的研究, 观察氧化对 W-3%Re 合金微观组织和形貌的变化规律, 探讨 Re 对 W 抗高温氧化性能的影响。这对合金的应用具有重要意义。

## 1 实验方法

实验材料为 W 及 W-3%Re 合金。采用线切割将 W 和 W-3%Re 合金分别加工为 10mm×10mm×1mm 和 10mm×8mm×1mm。

做热稳定性和高温抗氧化实验前将试样表面用 580-2000 号砂纸对试片表面进行打磨、抛光, 超声清洗, 随后在真空烘箱中干燥后, 测量样品的面积和质量, 并将样品储存在充有氩气的手套箱中。放入真空退火炉中, 通入氩气保护, 氩气流量为 5~15 L/min, 加热至 500、700、900°C 保温 6h 后随炉冷却。

在箱式炉中进行高温抗氧化实验, 氧化温度为 700、800、900°C, 气氛为空气, 分别在氧化 3、6、9、12、15、18 h 后取出试样, 空冷至室温, 采用精度为 0.0001 mg

**收稿日期:**

**基金项目:** 国家自然科学基金 (项目号: 52104374); 中央引导地方科技发展资金项目 (项目号: 236Z1004G); 华北理工大学冶金与能源学院青年教师预研基金项目 (项目号: YJY20244246); 唐山市科技计划资助项目 (项目号: 22130230H)

**作者简介:** 南玲欣, 女, 1999 年生, 硕士, 华北理工大学, 唐山, 063210, E-mail: nanlingxin610@126.com

的精密电子天平称取高温氧化前后试样的质量。

采用 TESCAN VEGA 扫描电镜 (scanning electron microscope, SEM) 进行微观形貌和组织观察, 采用 X 射线衍射仪 (XRD) 对不同温度以及不同时间下的材料进行物相结构测试, 设定扫描角度为  $25\sim 90^\circ$ , 扫描速度为  $5^\circ/\text{min}$ , 使用 LSM800 全自动 3D 形貌分析仪分析氧化前后试样表面的三维形貌和粗糙度<sup>[15]</sup>, 使用 Hysitron TI Premier 纳米压痕仪测试材料表面纳米硬度和弹性模量。

## 2 结果与讨论

图 1 是 W 及 W-3%Re 合金在室温下的 XRD 图谱, 可以看出, W 在  $25\sim 90^\circ$  的范围内存在 4 个衍射峰, 分别位于  $40.8^\circ$ ,  $58.1^\circ$ ,  $73.0^\circ$  和  $86.5^\circ$ , 对应于  $\alpha$  相 W 的 (110), (200), (211) 和 (220) 晶面具有体心立方结构 (body-centered cubic, BCC); 主衍射峰位于  $58.1^\circ$  处, 说明 W 具有明显的 (200) 择优取向<sup>[16]</sup>, 且 W 在  $86.5^\circ$  存在一个微弱的衍射峰, 这个衍射峰对应于  $\alpha$ -相 W 的 (220) 衍射面。W-3%Re 合金在  $40.8^\circ$ ,  $58.1^\circ$ ,  $73.0^\circ$  和  $86.5^\circ$  处存在四个衍射峰, 分别对应 (110), (200), (211) 和 (220) 衍射晶面, 并且 W-3%Re 合金的 XRD 图谱中衍射峰的位置与 W 的衍射峰位置大致相同。

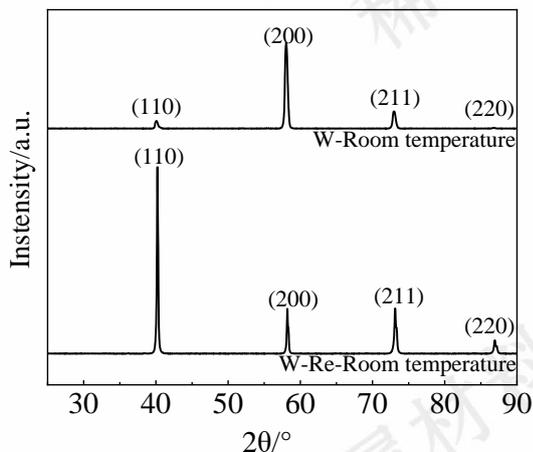


图 1 W 及 W-3%Re 合金的 X 射线衍射图谱

Fig.1 X-ray diffraction patterns of W and W-3%Re alloys

### 2.1 热稳定性

#### 2.1.1 表面形貌分析

W 经热处理实验后的表面形貌如图 2 所示。图 2(a) 中, W 经  $500^\circ\text{C}$  退火 6h 后, W 的表面形成区域块状分布, 区域的边缘呈现不规则线条。<sup>[17]</sup> 图 2(b) 中, W 经  $700^\circ\text{C}$  退火 6h 后, 材料表面显现出许多不规则的枝晶状结构, 其形状呈现树枝状。图 2(c) 中, W 经  $900^\circ\text{C}$  退火 6h 后, 试样晶粒尺寸表现的更加均匀, 枝晶状结构较聚集; 经  $900^\circ\text{C}$  热处理实验后合金 W 中间距缩短, 逐渐形成晶界, 内部气孔从连通状态变为孤立状态并逐渐缩小, 最后大部分气孔从晶体中排出。可以看出, 随

着反应温度的升高, 材料 W 表面形貌的分布由分散变到聚集<sup>[18]</sup>。

W-3%Re 合金经热处理实验后的表面形貌如图 2 所示。由图 2(d) 可知, W-3%Re 合金经  $500^\circ\text{C}$  退火 6h 后, 试样表面呈现出条条分明的长条状形貌依次排布。如图 2(e), W-3%Re 合金经  $700^\circ\text{C}$  退火 6h 后合金晶粒开始以白色晶状物呈现于样品表面, 晶体形状大多不规则且无序排列, 呈现出区域分布。如图 2(f), W-3%Re 合金经  $900^\circ\text{C}$  退火 6h 后合金晶粒尺寸表现均匀, 合金出现了再结晶现象<sup>[19]</sup>, 晶粒呈现树枝状展现, 表面并无黑色孔洞显现。综上可知, W-3%Re 合金产生晶界的温度高于  $700^\circ\text{C}$ , 低于  $900^\circ\text{C}$ 。

从图 2 中可以看出, 材料表面粗糙度较高, 存在较多的沟壑和孔洞; Re 元素的加入阻碍了气孔的收缩和排除, 并在材料表面形成疏松层, 所以, Re 的加入降低了 W-3%Re 合金的孔洞缺陷, 避免了球化现象, 使成形的组织更致密<sup>[20]</sup>。

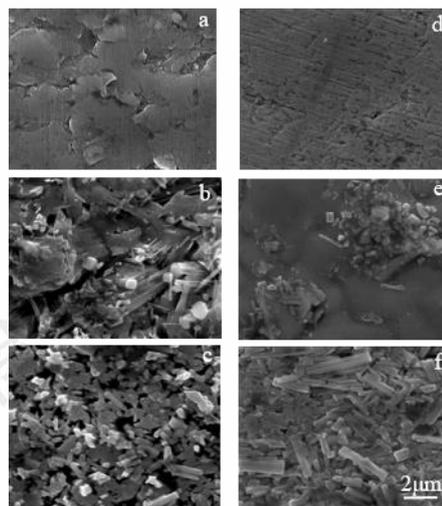


图 2 不同热处理时间后 W 及 W-3%Re 合金的 SEM 图

Fig.2 SEM images of W and W-3%Re alloys after different heat treatment times

#### 2.1.2 三维形貌及粗糙度分析

W 及 W-3%Re 合金经热处理后的三维立体形貌如图 3 和图 4 所示, 可以观察到在  $500^\circ\text{C}$  下, W 及 W-3%Re 合金的表面呈针状, 有少许部分的凸起形貌, 其余位置相对光滑平整; 在  $700^\circ\text{C}$  下, 观察到 W 及 W-3%Re 合金表面的凸起明显增多、高度降低, 表面形貌相对均匀, 凸起的高度相对较高; 而在  $900^\circ\text{C}$  下, 观察到 W 及 W-3%Re 合金表面都呈现出高度不等的凸起, 且 W-3%Re 合金表面的凸起更为严重。

依据图 3 和图 4, 可以观察到 W 在相同情况下, 随着温度的升高, 其表面所反应出的凸起逐渐明显; 其表面现象可能是由于反应条件不充分所导致其少许氧化,

也可能是生成了新的物质。由于热稳定处理温度的不同,图 3 和图 4 中各个区的特征尺度以及相应的宏观粗糙度都具有较大变化。

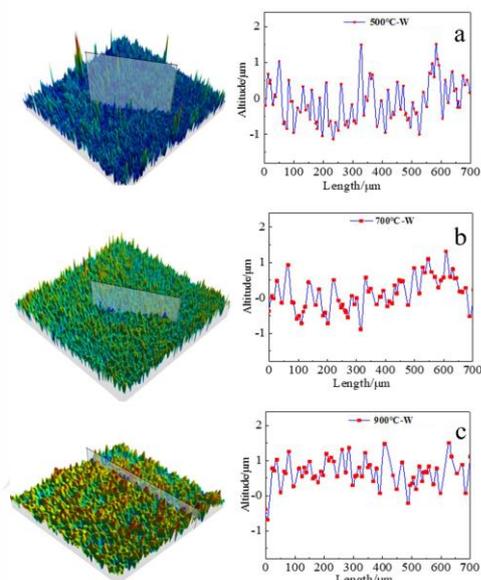


图 3 不同热处理时间 W 的 3D 形貌及截面线扫描图

Fig.3 3D morphology and cross section map of W alloy with different heat treatment time

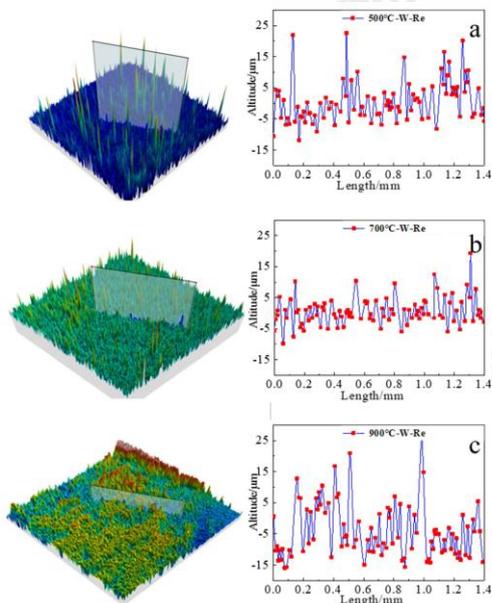


图 4 不同热处理时间 W-3%Re 合金的 3D 形貌及截面线扫描图

Fig.4 3D morphology and cross section map of W-3%Re alloy with different heat treatment time

由图 5 可以看出 W 及 W-3%Re 合金在热稳定实验下的表面粗糙度变化,通过测量 W 及 W-3%Re 合金的表面粗糙度值(Sa)分别为 1.680nm 和 18.500nm,从数值上可以看到 W-3%Re 合金的粗糙度值远远的高出了 W。也直观的反映了,在此情况下 W 的稳定性相比于 W-3%Re 合金较高,稳定性能更优越。

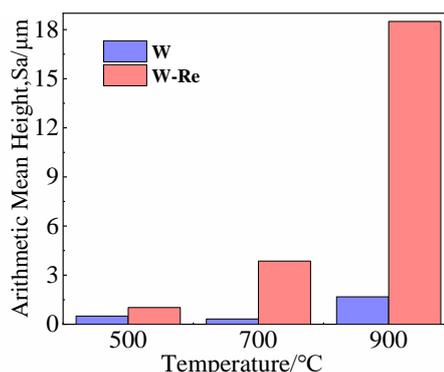


图 5 不同热处理时间 W 及 W-3%Re 合金在 500~900°C 下的粗糙度

Fig.5 Roughness of W and W-3%Re alloy at 500~900°C under different heat treatment time

### 2.1.3 物相分析

图 6 为 W 经过热稳定性实验后的 XRD 图谱,从中可知,在 500°C 保温 6h, W 出现了新的衍射峰,少许  $WO_3$ 、 $WO_{2.92}$  出现。在 700°C 保温 6h 后由于温度升高, W 元素的扩散速率增大;温度升高到 900°C 时,以 W 为主的主衍射峰增强。可知, W 的主衍射峰先减小后增大,减小的主要原因可能是因为晶体表面产生了缺陷,带来了部分空洞<sup>[21]</sup>,导致影响到了衍射峰的高度。结果表明,在 700°C 下,较低的温度未能达到元素扩散所需的激活能,析出较少,且材料 W 的固溶度在较低温度时并未明显提高。

图 7 为 W-3%Re 合金经热处理 6h 后的 XRD 衍射图谱,从图中分析可得出,随着温度的增加, W-3%Re 合金始终保持着体心立方结构(BCC)的相结构,热处理实验后主要衍射峰为纯 W 经热处理实验后的峰;其中 ReW 随着热处理温度的增加逐渐析出;到达 900°C 时, W-3%Re 合金的衍射峰明显减弱,这是由于合金的固溶度随温度的提高而增大。(其中有少许 W 及 W-3%Re 合金的氧化产物产生,例:  $WO_3$ 、 $ReO_3$ 、 $WO_{2.92}$  等,其原因可能是其表面发生了氧化,此时生成物应该和其能够发生氧化的起始温度有一定的关系。)

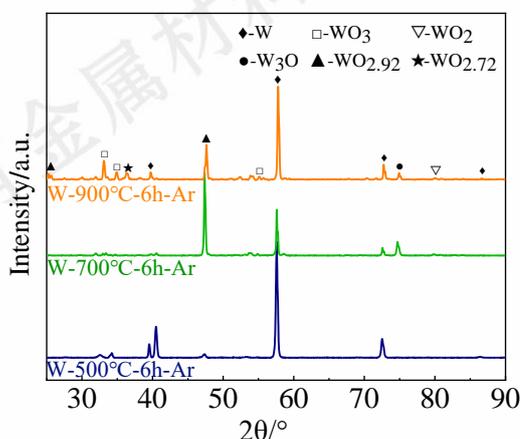


图 6 不同热处理温度下 W 的 X 射线衍射图

Fig.6 X-ray diffraction of W at different heat treatment temperatures

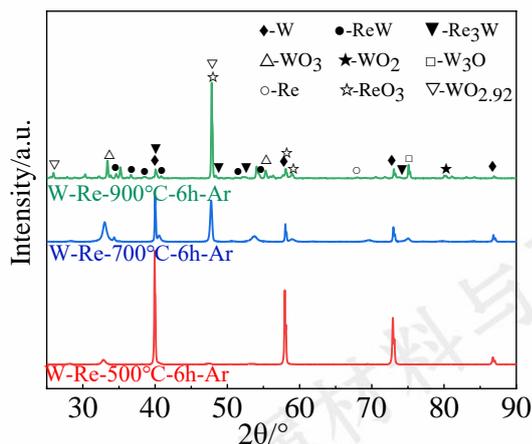


图7 不同热处理温度下 W-3%Re 合金的 X 射线衍射图

Fig.7 X-ray diffraction of W-3%Re alloys at different heat treatment temperatures

## 2.2 高温抗氧化性能

### 2.2.1 宏观氧化形貌

实验样品 W、W-3%Re 合金分别在 700°C、800°C 和 900°C 下循环氧化 18h。记录每次氧化后 W 和 W-3%Re 合金样品氧化增重后的表面宏观形貌变化，结果如图 8 所示，纯 W 表面出现了少许开裂的现象，四周并未翘边，从表面形貌而言，纯 W 表面存在黄色氧化层( $\text{WO}_3$ )；W 在 800°C 下氧化 6h 后其四周出现了翘边的现象，材料 W 氧化严重，随着反应时间的增加，宏观形貌出现了凹陷的现象，四周的翘边呈现出一定的脆性，依次脱落下来；而 W 在 900°C 下与 800°C 相比表面形貌出现明显的裂纹现象，脆性也显著增加，其表面氧化层开裂掉落，四周氧化层脱落更为明显。

由图 8 可知在 700°C 下其表面也并未出现明显开裂现象，但表面产生了一层薄薄的氧化膜层，边缘部位出现犁沟和剥落现象；而在 800°C 下，W-3%Re 合金表面宏观形貌从氧化 12h 后便出现四周翘边现象，随着反应时间的增长，边缘断裂且脆性上升；而在 900°C 下，由宏观形貌图可知 W-3%Re 合金在 900°C 下出现了分层且断开的现象，边缘都断裂脱落，可知其韧脆转变在该温度下较差。

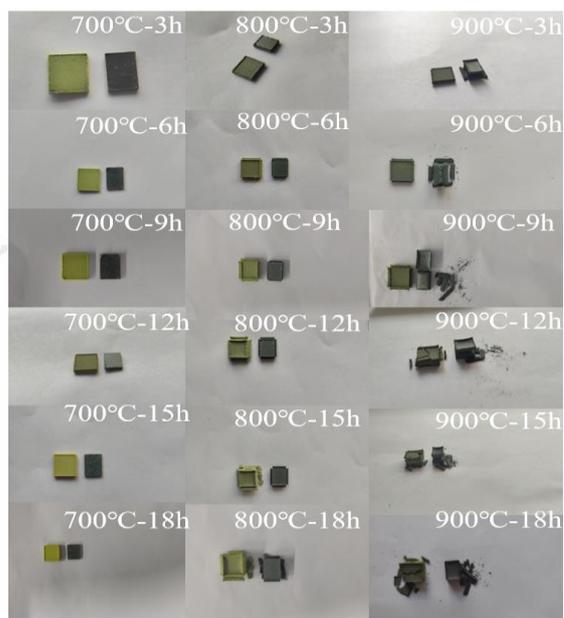


图 8 W 及 W-3%Re 合金在 700~900°C 氧化不同时间后的宏观形貌 (左侧 W, 右侧 W-3%Re 合金)

Fig.8 Macroscopic morphology of W and W-3%Re alloy after oxidation at 700~900°C for different time (left W, right W-3%Re alloy)

图 9(a)~(d) 为 W 和 W-3%Re 合金在扫描电镜下经高温抗氧化实验后的表面形貌。由图 9(a) 可以看出纯 W 合金在 700°C 下氧化 18h 表面氧化层破损严重，形成的表面氧化膜组织致密，但存在许多裂纹的产生，表面氧化膜的产生导致其表面高度有了细微的变化；随着氧化温度的增加，由图 9(b) 在 800°C 氧化 18h 可知材料 W 的氧化表层更加疏松，并且还有大量的深裂纹产生。氧化层表面出现了球化现象，呈现出了细颗粒的团聚。

由图 9(c) 可知，W-3%Re 合金在 700°C 与纯 W 氧化层相比，破裂较轻，裂纹深度较浅且数量较小，表面产生了许多小型的颗粒物附着在材料 W 的表面，且排列较为紧凑。由图 9(d) 可知，W-3%Re 合金在 800°C 与纯 W 氧化层相比，氧化 18h 展现出致密的氧化膜，氧化层侧边出现破损和剥落；除此之外，表面氧化膜缓慢生长，在热应力作用下氧化膜发生褶皱，氧化层表面产生了大量不规则的孔洞<sup>[22]</sup>。

综上所述，相比于材料 W，W-3%Re 合金在 700°C 下氧化膜最为致密，可以体现出较好的抗氧化性能。在 800°C，W-3%Re 合金抗氧化性能相对提高，韧脆转变温度相对较高，表面现象较稳定。

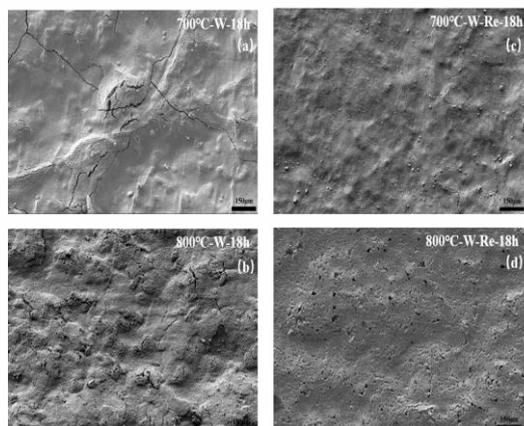


图9 不同温度下W和W-3%Re合金经过18h氧化后表面SEM  
Fig.9 The surface SEM of W and W-3%Re alloys after oxidation for 18h at different temperatures

### 2.2.2 三维形貌及粗糙度分析

图10和图11是W及W-3%Re合金的LSM800图像，三维能更好地反映涂层的颗粒尺寸以及粗糙度等信息。从图中可以看出700°C时，W-3%Re合金的颗粒形状与纯W的颗粒形状有明显的区别，纯W的颗粒形状为圆形，W-3%Re合金的颗粒形状为扁平状。由于W-3%Re合金的颗粒与颗粒之间是不规则形状，所以缝隙较大，表面尺寸较大。而纯W的颗粒因为是规则的圆形导致产生区域内团簇，最终形成一颗颗大的球形钨颗粒，这也致使大颗粒与大颗粒之间缝隙尺寸相对较大，从而表面比W-3%Re合金更致密，平坦的氧化膜使得氧化过程较稳定。表面大颗粒上经常有很多尺寸较小的颗粒<sup>[23]</sup>，而W-3%Re合金的颗粒形状为扁平状。800°C时，纯W表面的颗粒常常以平台状聚集在一起，颗粒因为是规则的圆形导致了发生了区域内的团簇，最终形成一颗颗大的球形钨颗粒，且其高度较低；而W-3%Re合金表面呈现出柱状晶结构，排布紧凑。900°C时，W-3%Re合金表面排布更加紧凑致密，且截面粗糙度的高度更为明显。

相对于纯W表面颗粒而言，W-3%Re合金表面颗粒更加均匀和分散，W-3%Re合金表面颗粒的密度高于纯W，但W-3%Re合金的表面覆盖率低于纯W<sup>[24]</sup>。从图10和图11可知，在900°C下的3D形貌图中可以看出，W-3%Re合金和纯W在此温度下氧化膜生长的较为平整。

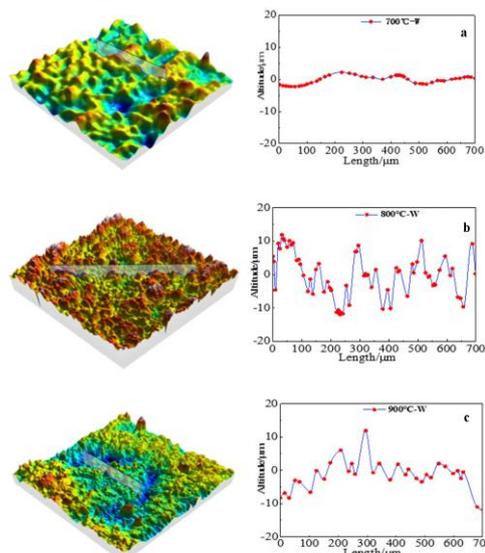


图10 W在700~900°C下氧化18h的3D形貌图及截面线扫图  
Fig.10 W oxidized at 700~900 °C for 18h, 3D morphology and cross section map

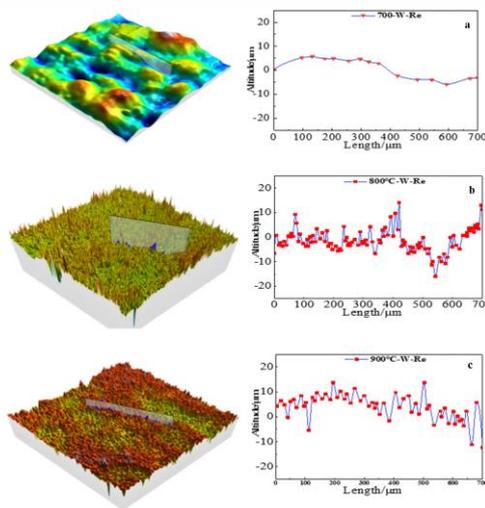


图11 W-3%Re合金在700~900°C下氧化18h的3D形貌图及截面线扫图

Fig.11 3D morphology and cross section map of W-3%Re alloy oxidized at 700~900 °C for 18h

图12为W及W-3%Re合金在抗氧化实验下的表面粗糙度变化，其中由图10中W的三维形貌扫描图及图11中W-3%Re合金的三维形貌扫描图，可以更好地反映出涂层的粗糙度等信息。根据测量及计算W-3%Re合金在800°C、900°C下表面粗糙度低于W的表面粗糙度；而在700°C下，W-3%Re合金表面粗糙度高于W的表面粗糙度。结果表明，在800°C、900°C下氧化18h的W-3%Re合金氧化性较高于W的氧化性，氧化性能在此条件下较为优越。

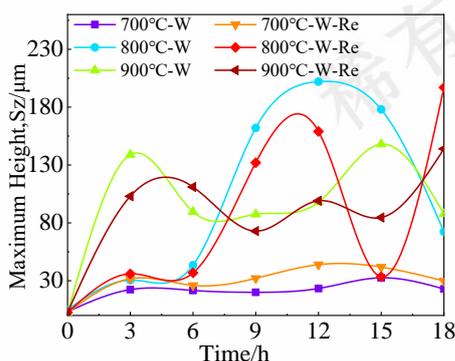
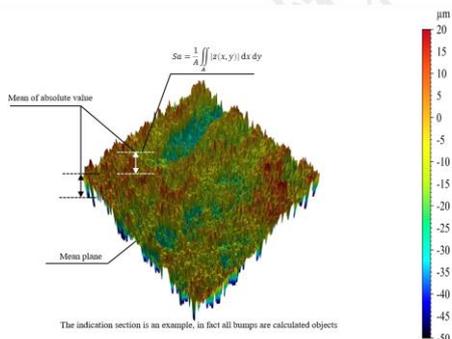
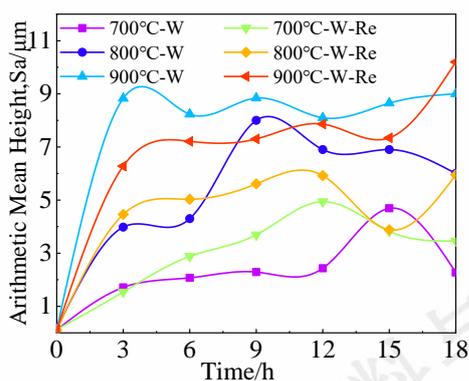


图 12 W 及 W-3%Re 合金在 700~900°C 下氧化 18h 后的粗糙度曲线

Fig.12 Roughness curves of W and W-3%Re alloys oxidized at 700~900°C for 18h

### 2.2.3 氧化动力学曲线

表 1 W 及 W-3%Re 合金在 700~900°C 下氧化 18h 的质量参数

Table 1 Quality parameters of W and W-3%Re alloys oxidized at 700~900°C for 18h

氧化温度	氧化时间	名称	0	3	6	9	12	15	18
700°C	W	W	1.8738	1.8908	1.9012	1.9112	1.9222	1.9342	1.9459
		W-Re 合金	1.5098	1.5142	1.5176	1.5187	1.5194	1.5204	1.5208
800°C	W	W	1.8709	1.9038	1.9936	2.0452	2.0922	2.1682	2.1863
		W-Re 合金	1.5222	1.5663	1.6210	1.6722	1.7193	1.7638	1.8021
900°C	W	W	1.8726	1.9514	2.0118	2.0529	2.1103	2.1766	2.2234
		W-Re 合金	1.5712	1.8060	1.9220	1.9200	1.9012	1.8974	1.8914

表 1 记录了高温抗氧化实验中 W 和 W-3%Re 合金的质量变化, 在不同温度下材料 W 在 700°C 下质量变化较小; W 在 800°C 下, 质量呈现出两次先上升后缓慢的现象; 而 W 在 900°C 下, 质量变化与 800°C 下的质量变

化曲线类似。由表 1 可知在不用温度下, W-3%Re 合金在 700°C 下质量变化较小; 在 800°C 下, W-3%Re 合金质量缓慢上升; 但是在 900°C 下 W-3%Re 合金在氧化 9h 后质量呈线性下降, 分析其原因可能是由于在称重的过程中其剥落的细小粉尘掉落, 也可能是在该温度下其氧化物分解所致。根据合金单位面积重量随时间的变化关系可以获得合金的氧化动力学曲线<sup>[25]</sup>如图 10 所示, 进而用来表征合金的氧化速率。其中单位面积重量变化可以定义为公式 (1)<sup>[26]</sup>:

$$\Delta W = (m_2 - m_1)/A \quad (1)$$

式 (1) 中  $\Delta W$  为单位面积的重量变化量( $\text{mg}/\text{cm}^2$ ),  $m_1$  为初始重量( $\text{mg}$ ),  $m_2$  为每次循环后的重量( $\text{mg}$ ),  $A$  为合金的总表面积( $\text{cm}^2$ )。

在 W-3%Re 合金氧化过程中, Re 在氧化层的上表面附近升华, Re 的升华可以作为烧结剂或应力消除剂在 W 氧化层中发挥作用, 所以 W-3%Re 合金比纯 W 更耐腐蚀。Wagner 认为, 高温下合金形成完整的氧化膜之后, 金属离子在氧化膜中的扩散速率决定了合金的氧化速率, 此时合金的氧化动力学呈抛物线动力学规律。而在前 12h 氧化增重较快是因为此时合金表面所形成的氧化膜通常覆盖率比较少且厚度较小, 因此氧化膜无法阻挡基体金属离子的向外扩散和氧气的向内扩散, 此时合金的氧化速率与氧化膜厚度和覆盖率关系不大<sup>[27]</sup>。

W-3%Re 合金在 700°C 下恒温氧化 18h, 从图 13 可知 W-3%Re 合金在 700°C 下其氧化动力学曲线呈稳定上升状态, 其斜率最小, 表现出较低的氧化速率常数, 在氧化过程中氧化层的致密度得到一定提高; 根据 HB5258-2000《钢及合金抗氧化性的测定方法》, 在恒温氧化过程中 W-3%Re 合金在 700°C 为弱抗氧化级, 氧化速率为  $7.64\text{g}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ ; 在 800°C 和 900°C 下 W-3%Re 合金为不抗氧化级别, 其氧化速率分别为  $194.38\text{g}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$  和  $222.36\text{g}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ 。但是 W 在 700°C 为弱抗氧化级, 氧化速率为  $40\text{g}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ ; 在 800°C 和 900°C 下 W 为不抗氧化级别, 其氧化速率分别为  $175.22\text{g}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$  和  $194.89\text{g}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ 。

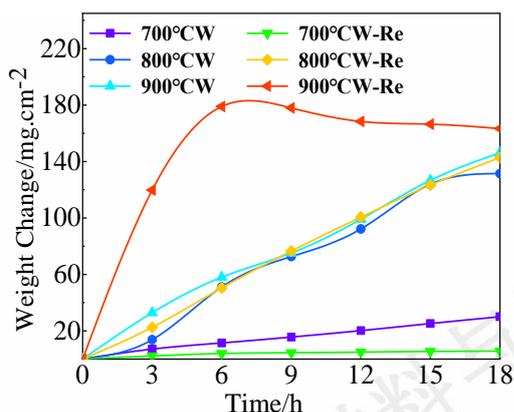


图 13 W 及 W-3%Re 合金不同温度下循环氧化 18h 后的氧化动力学曲线

Fig.13 Oxidation kinetics curves of W and W-3%Re alloys after cyclic oxidation at different temperatures for 18h

### 2.2.4 硬度与弹性模量测试

纳米压痕实验需要材料表面平整光洁，对材料表面粗糙度要求很高，如材料表面疏松，多孔，会出现多次压痕结果的曲线不重合。对纯 W 和 W-3%Re 合金进行纳米压痕测试，典型的载荷-压入深度曲线如图 14 所示。一般而言，对于测试设定的相同最大压入深度，压到最大压入深度时使用的荷载越大，反映了膜层对外力的抵抗能力越强，即膜层的纳米硬度越高，反之，膜层纳米硬度越低<sup>[28]</sup>。由此可见，随着 Re 含量的增加，其卸载区间变大，所需承载的外应力更大，Re 元素的增加改善了纯 W 的机械性能，在一定程度上减小了 W 的硬化损伤。

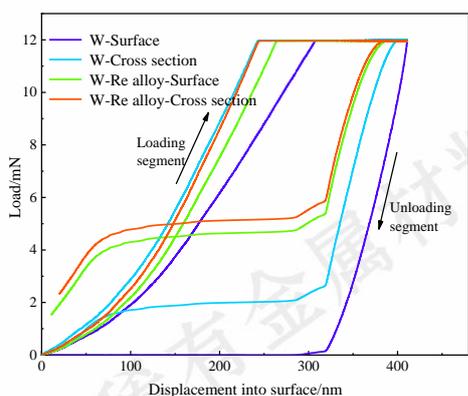


图 14 W 及 W-3%Re 合金的纳米压痕载荷-压入深度曲线

Fig.14 Nanoindentation loading-pressing depth curves of W and W-3%Re alloys

根据测试曲线可计算出平均纳米硬度和弹性模量，如图 15 所示。可知，W-3%Re 合金表面的显微硬度和弹性模量分别为~8.98GPa 和~313.258GPa，略大于纯 W 表面的显微硬度和弹性模量分别为~3.52GPa 和~91.909GPa (其原因应该与 Re 元素复合相结构有关)；但略小于 W-3%Re 合金截面的硬度和弹性模量~9.42GPa

和~343.34GPa。综合可知，W-3%Re 合金的硬度及弹性模量都较优于纯 W 试样，Re 元素的加入增强了纯 W 的硬度等因素，且 W-3%Re 合金的截面组织分布增强了其表面的硬度与弹性模量。

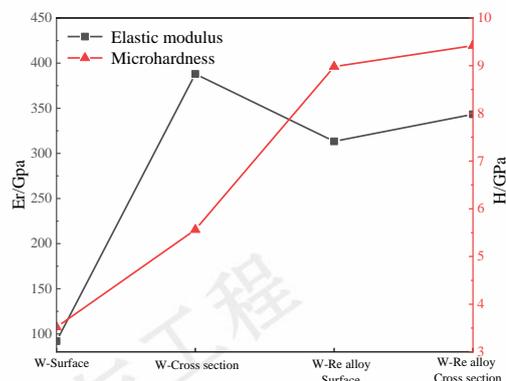


图 15 W 及 W-3%Re 合金力学性能实测与计算值的硬度和弹性模量

Fig.15 Hardness and elastic modulus of W and W-3%Re alloys measured and calculated

对氧化后的纯 W 和 W-3%Re 合金侧面基体及侧面氧化层进行硬度试验，试验结果如图 16 所示。可知，纯 W 的基体及氧化层硬度值在氧化温度由 700 °C 上升到 800 °C 时几乎没有变化；而 W-3%Re 合金由 700 °C 上升到 800 °C 时，基体硬度值呈明显下降趋势，而氧化层的硬度则略显下降。综上所述：与 W 相比，在 700 °C 下 W-3%Re 合金基体的硬度及弹性模量值最大，其性能在此温度下较为优越。高温抗氧化温度高于 700 °C 时，W-3%Re 合金的平均晶粒尺寸随氧化温度升高而逐渐增大，同时可能伴随有 W 的二次相析出，晶格中的 W 原子溶解量降低，从而导致显微硬度和弹性模量逐渐降低<sup>[29]</sup>。

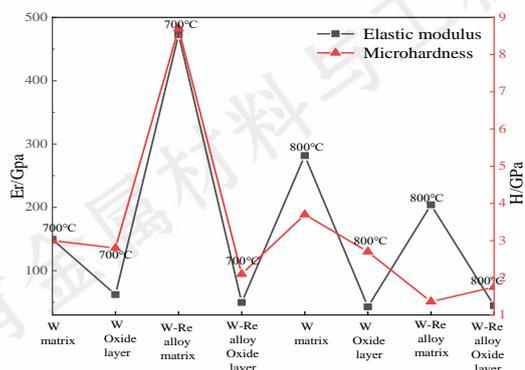


图 16 抗氧化温度对 W 及 W-3%Re 合金力学性能实测与计算值的硬度和弹性模量

Fig.16 Hardness and elastic modulus of W and W-3%Re alloy measured and calculated by heat treatment temperature

### 2.2.5 物相分析

高温氧化实验中 W 及 W-3%Re 合金的氧化结构, 将 W 及 W-3%Re 合金分别在 700°C~900°C 下的空气中氧化 18h, 对其氧化膜的成分进行 XRD 物相分析如图 17 和图 18 所示。结合物相的特征  $2\theta$  衍射角与衍射强度, 可以看出材料 W 的主晶相为  $WO_{2.92}$ 、 $WO_{2.72}$ 、 $WO_2$ 、 $WO_3$ , 由 W 氧化后的宏观形貌可知, 其表面呈黄绿色为 W 的主要氧化物  $WO_3$ 。W-3%Re 合金的主晶相为  $WO_3$ 、 $WO_2$ 、 $ReO_3$ 、 $Re_2O_7$ ; 剩余未标注的峰为暂未确定的峰, 还需要后续研究跟进。纯 W 和 W-3%Re 合金暴露在 700°C~900°C 时产生氧化物的 XRD 峰与室温下几乎一样, 这表明纯 W 和 W-3%Re 合金暴露在 700~900°C 时的氧化过程是类似的<sup>[30]</sup>。

由图 17 和图 18 可知氧化物虽然能够提高 W-3%Re 合金的强度并降低其脆性转变温度, 但是氧化物增加导致 W-3%Re 合金高温强度较低、抗烧蚀性能较差。而 W-3%Re 合金主要应用于高温领域, 因此氧化物增强 W-3%Re 合金发展受到限制, 氧化物的尺寸相对较大, 强化效果有限。抗氧化性是高温结构材料最重要的性能之一。由于目前 W 合金中加入了 Re 元素, 因此抗氧化性相较于传统的 W 合金具有一定的优势。

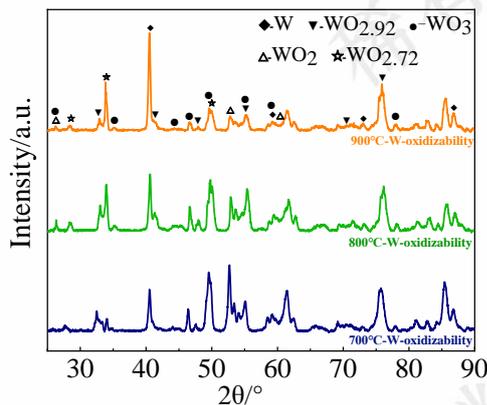


图 17 W 在不同高温氧化后的 XRD

Fig.17 XRD of W after oxidation at different high temperatures

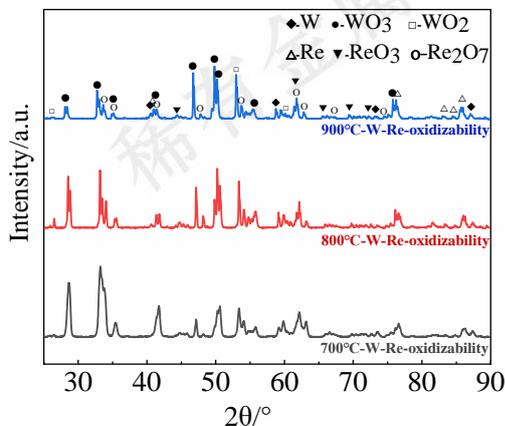


图 18 W-3%Re 合金在不同高温氧化后的 XRD

Fig.18 XRD of W-3%Re alloys after oxidation at different high temperatures

### 3 结论

1) 在热稳定实验中对 W 及 W-3%Re 合金在 500~900°C 进行 6h 热处理后, 合金的相结构并未发生明显变化, 文中测试结果表明, W 的稳定性优于 W-3%Re 合金。

2) 在恒温氧化实验中, 根据国家标准运用增重法测定合金在高温下气体介质中抗氧化性能的评定可得, 在 700°C 时 W 及 W-3%Re 合金都为弱抗氧化级别, 氧化速率分别为  $40\text{g}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$  和  $7.64\text{g}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ ; 在 800°C 下 W 及 W-3%Re 合金都为不抗氧化级别, 氧化速率分别为  $175.22\text{g}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$  和  $194.38\text{g}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ ; 在 900°C 下 W 及 W-3%Re 合金都为不抗氧化级别, 氧化速率分别为  $194.89\text{g}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$  和  $222.36\text{g}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ 。通过上述实验对比可知, 在此条件下 W-3%Re 合金在 700°C 下的抗氧化性能较优于纯 W。

3) 与纯 W 相比, 在 700°C 高温抗氧化实验下, W-3%Re 合金侧面基体的硬度及弹性模量值最大, 其性能在此温度下较为优越。

#### 参考文献 References

- [1]Zhong Fali(种法力), Chen Junling(陈俊凌), Zheng Xuebin(郑学斌). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2023,52(02):645-650
- [2]An Taiyan(安泰岩), Fan Hongyu(范红玉), Wang Yan(王研) et al. *Nuclear Technology*(核技术)[J],2014,37(09):25-28
- [3]Liu D G, Zheng L, Luo L M et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2018, 765: 299
- [4]Zhang S W, Wen Y, Zhang H J. *Powder Technology*[J], 2014, 253: 464-466
- [5]Tokar M Z, Coenen J W, Philipps V et al. *Nuclear Fusion*[J], 2011, 52(1): 013013
- [6]Kurishita H, Kobayashi S, Nakai K et al. *Physica Scripta*[J], 2007(T128): 76
- [7]Chen Y, Li Y H, Gao N et al. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2018, 502: 141-153
- [8]Shen T D, Gao X H, Yu K Y. *Journal of Yanshan University*[J], 2014, 38(4): 283-298
- [9]Guo L P, Luo F F, Yu Y X. *Nuclear Material Irradiated dislocation ring* [M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2017: 185
- [10]Xu Zhiqiang(许志强), Shen Yinzong(沈寅忠), Cui Kai(崔凯) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2016,45(10):2573-2577
- [11]Feng Fan(封范), Lian Youyun(练友运), Liu Xiang(刘翔) et al.

- Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2017,46(11):3544-3549
- [12]Zheng Z H, Lai C, Zhou W Y *et al. Materials*[J],2023,17(1):102
- [13]Wang Chengyang(王承阳), Liu Jie(刘洁), Sun Yanyan(孙艳艳) *et al. Powder Metallurgy Technology*(粉末冶金技术)[J], 2023,41(06):523-527
- [14]Otsuka, Teppei, Natsuki Sawano, Yuji Fujii *et al. Nuclear Materials and Energy*[J], 2020 (25):100791
- [15]Juškėnas R, Valsiūnas I, Pakštis V *et al. Applied Surface Science* [J],2006,253(3):1435-1442
- [16]Wu Zuosheng(吴左生). *Thesis of Doctorate*(博士论文)[D]. Anhui Province: Hefei University of Technology,2021
- [17]Tang Cuiyong(唐翠勇), Xie Wenbin(谢文彬), Zou Zechang(邹泽昌) *et al. Powder Metallurgy Technology*(粉末冶金技术)[J], 2024,42(01):84-90
- [18]Wang Sijin(王思瑾). *Thesis of Doctorate*(博士论文)[D]. Liaoning Province: Shenyang University of Technology,2023
- [19]Wang Wannian(王万年), Cao Guoxin(曹国鑫), Zhu Xu(朱煦) *et al. Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2024,53(05):1378-1384
- [20]Dou Meng(窦猛). *Thesis of Doctorate*(博士论文) [D]. Anhui Province: Anhui University of Technology,2022
- [21]Wang Chenrui(王琛瑞), Dong Di(董帝), Ying Wenqing(应雯清) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2023, 52(10): 3600
- [22]Ma Dezheng(马德政), Fan Qixiang(范其香), Wang Tiegang(王铁钢) *et al. Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2024,53(02):509-519
- [23]Zayachuk Y, van Emmichoven P Z, Uytendhouwen I *et al. Nuclear Fusion* [J], 2012, 52(10): 103021
- [24]Jiang X, Sergienko G, Kreter A *et al. Nuclear Fusion* [J], 2021, 61(9):096006
- [25]Dong Xiaowan(董潇婉). *Thesis of Doctorate*(博士论文) [D]. Shaanxi Province: Xi'an University of Technology,2023
- [26]Garip Y, Çeper C, Ergin N *et al. Physics of Metals and Metallography*[J], 2020, 121: 1301-1308
- [27]Chen Yang(陈阳). *Thesis of Doctorate*(博士论文) [D]. Hubei Province: Hust (Huazhong University of Science and Technology), 2014
- [28]Lu Yimin(陆益敏), Huang Guojun(黄国俊), Cheng Yong(程勇) *et al. Acta Physica Sinica*(物理学报)[J],2021,70(04):309-315
- [29]Wang Xia(王霞), Li Houguo(李后国), Chen Yuxiang(陈玉祥) *et al. Heat treatment of metal*(金属热处理)[J],2016,41(10):141-146
- [30]Wang Yongkui(王永魁). *Thesis of Doctorate*(博士论文) [D]. Anhui Province: University of Science and Technology of China,2019

## Study on thermal stability of W-Re alloy and influence of high temperature oxidation behavior temperature

Nan Lingxin, Qi Yanfei, Xu Pengfei, Li Yungang, Pang Binghe, Liu Kun

(College of Metallurgy and Energy, North China University of Science and Technology, Tangshan, 063210, China)

**Abstract:** Superalloy has a very important position in the development of nuclear fusion and other fields, and the use of the requirement is to form a stable and protective oxide under high temperature service conditions, and the oxide can prevent further oxidation of the alloy. In order to study the stability and oxidation resistance of W-3%Re alloy at high temperature, the thermal stability experiments of W and W-3%Re alloy were carried out at (500,700,900 °C) for 6h. Oxidation experiments were carried out at different temperatures (700,800,900 °C) for 18h. The phase composition, oxidation kinetics, oxidation products and surface morphology of the oxide film were analyzed by XRD, SEM, LSM800 automatic 3D morphology analyzer and Hysitron TI Premier Nanoindentation apparatus. The results show that the quality of the alloy increases with the extension of oxidation time. During the oxidation process, the grain size of W-3%Re alloy is reduced, the oxidation film can be formed faster, the surface oxide layer is gradually thicker, and the high temperature oxidation resistance of W-3%Re alloy is improved. Compared with W, the chemical stability of the Re oxide in W-3%Re alloy is higher, and it shows a lower oxidation rate constant when it is oxidized at 700°C for 18h. At this time, the W-3%Re alloy is a weak oxidation grade, and the density of the oxide layer is improved to a certain extent during the oxidation process. The results show that the addition of Re can improve the high temperature oxidation resistance of W material.

**Key words:** W-Re alloy; Microstructure; High temperature oxidation; Thermal stability; Oxidation resistance

Corresponding author<sup>i</sup>: Qi Yanfei, Associate Professor, North China University of Science and Technology, Tangshan 063210, E-mail: qiyf@ncst.edu.cn

Corresponding author<sup>ii</sup>: Li Yungang, Professor, North China University of Science and Technology, Tangshan 063210, E-mail: liyungang59322@163.com