

放电等离子烧结制备 W-ZrC/HfC-Re 合金的力学性能和热稳定性研究

王慧^{1,2}, 丁晨师^{1,2}, 谢卓明¹, 刘瑞¹, 方前锋¹, 王先平¹, 刘长松¹, 吴学邦¹

(1. 中国科学院 合肥物质科学研究院固体物理研究所, 安徽 合肥 230031)

(2. 中国科学技术大学, 安徽 合肥 230026)

摘要: 采用机械球磨和放电等离子烧结法 (SPS) 制备了 W-0.5%ZrC-(1, 3)%Re (WZC1R, WZC3R) 和 W-0.5%HfC-(1, 3)%Re (WHC1R, WHC3R) (质量分数) 4 种钨基材料, 并对其微结构、力学性能和高温稳定性进行了测试与分析。WZC3R 合金在 500 °C 时的极限抗拉强度 (UTS) 高达 728 MPa, 600 °C 时 UTS 维持 653 MPa, 比 SPS 制备的纯 W 提升近 2.1 倍。弥散分布的纳米尺寸 ZrC 颗粒起到钉扎晶界和位错的作用, 提升了材料强度, 此外抑制晶粒粗化带来细晶强化作用。WHC3R 在 400 °C 时, 其延伸率为 13.9%, 韧脆转变温度 (ductile-brittle transition temperature, DBTT) 介于 300 °C 和 400 °C, 比 SPS 制备的 W-ZrC 和纯 W 分别降低 200 °C 和 300 °C。固溶元素 Re 通过增加可动滑移面的数量, 降低引发塑性变形所需的临界应力, 从而改善钨材料的韧性。SPS 制备的 4 种钨基材料展现出优异的热稳定性, 1600 °C 真空退火 1 h 后, 试样的晶粒尺寸和维氏显微硬度均未显著变化。其原因是 Re 溶质原子使钨产生晶格畸变, 抑制高温下钨原子的扩散, 阻碍晶界迁移, 减缓钨晶粒粗化的动力学过程, 从而提升材料的高温稳定性。

关键词: 钨合金; 固溶强化; 弥散强化; 力学性能; 高温稳定性

中图法分类号: TG146.4⁺11

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2024)05-1321-11

钨 (W) 作为一种难熔金属, 具有高熔点 (3410 °C)、热膨胀系数小、高温强度好等优异的性能, 已广泛应用于许多高温领域。另外, W 以其高热导率、低溅射率和低氟滞留率等优点而被视为最有前景的、能够应用于未来聚变堆高温环境的面向等离子壁材料。然而, 纯 W 存在低温脆性、再结晶脆性、辐照脆化等不足, 严重制约了其低温加工性及应用^[1-3]。研究表明, 晶界处偏析的氧、磷、氮等杂质加剧 W 的低温脆性, 导致商用纯 W 的韧脆转变温度 (DBTT) >400 °C^[4-7]。因此, 消除这些有害杂质对晶界的影响, 增强晶界强度对提高钨基材料的性能至关重要。另外, 在聚变堆装置中, 中国聚变工程实验堆 (China fusion engineering test reactor, CFETR) 偏滤器区域的稳态热负荷高达 10~20 MW/m², 且伴随着约 GW/m² 毫秒级瞬态热负荷^[8-9]。稳态热负荷作用下钨基材料表面温度将超过 1500 °C, 导致纯 W 材料发生显著的再结晶脆化^[10]。因此, 为了满足聚变堆中面向等离子体第一壁材料的实际应用需求, 亟需开发兼具低温韧性、高强

度且高热稳定的新型钨材料。

近年来, 人们在提高钨基材料的延展性、强度和高温稳定性等方面开展了很多研究。其中, 微合金化或弥散强化被证明是提高再结晶温度和改善力学性能 (即降低 DBTT 和提高强度/延展性) 的有效方法^[11-16]。Setyawan 等人^[17]通过第一性原理计算发现, Zr、Hf 和 Re 等过渡金属可以增强 W 晶界的强度。此外, 在 W 中添加少量铼 (Re) 作为溶质元素可以改变螺位错核心对称结构, 降低位错的 Peierls 应力、提高位错的可动性, 从而提升 W-Re 合金的塑性, 达到增韧效果^[18-19]。实验上, Mutoh 等人^[20]验证了这一观点, 发现在 W 中加入 5% 的 Re 可以提高 W 材料的韧性, 使其 DBTT 从 900 °C 降低至 600 °C。但是, 先前的研究大多需在 W 中加入高比例的 Re (>5%), 而由于 Re 的价格昂贵, 不宜高比例添加。此外, 聚变中子会导致 W 转变为 Re, 形成富 Re 的脆性相^[21], 作为面向聚变堆应用的钨基材料也建议限制 Re 的添加量。

碳化物、氧化物弥散强化钨基材料是提升材料性

收稿日期: 2023-11-15

基金项目: 国家基金委基金项目 (52325103, 12375260); 科技部国家磁约束核聚变能发展研究专项 (2019YFE03110200); 中国科学院战略性先导科技专项 (XDB0470303)

作者简介: 王慧, 女, 1996 年生, 博士生, 中国科学技术大学, 安徽 合肥 230026, E-mail: hwang18@mail.ustc.edu.cn

能的另一种有效方法。研究表明, 第二相纳米颗粒, 如碳化钛 (TiC)、碳化锆 (ZrC)、碳化铪 (HfC)、氧化钇 (Y₂O₃)、氧化镧 (La₂O₃) 等添加在 W 基体中, 可以有效提高钨基材料的强度和抗辐照性能^[1,22-26]。弥散强化钨基材料中均匀分布的纳米颗粒一方面可以钉扎位错和晶界, 提高钨基材料的高温强度、抗蠕变性能和微结构的高温稳定性, 另一方面也可以提供高密度的颗粒/基体相界面作为缺陷俘获阱来吸收辐照产生的点缺陷, 提高钨基材料的抗辐照性能^[27-28]。在上述这些弥散强化相中, ZrC 和 HfC 由于具有较高的熔点 (分别为 3540 °C 和 3890 °C) 和热稳定性, 使得它们在强化钨基材料方面具有更大潜力。在作者之前的工作中, 通过放电等离子烧结 (SPS) 制备的 W-ZrC 材料的相对致密度为 97.9%, DBTT 在 500~600 °C, 比纯 W 低约 100 °C^[29]。通过 SPS 制备的 W-Y₂O₃ 合金在 500 °C 时就具有一定的拉伸延展性, 相对致密度可以达 99%^[26]。另外, 热轧制备的 W-ZrC 合金板材和 W-HfC 板材的再结晶温度分别为 1300 °C 和 1400 °C, 高于报道的轧制纯 W 板材 (1200 °C)^[30-31]。

综上分析, 如果能将微量 Re 元素固溶至钨基体, 同时再引入一定量纳米尺寸的 ZrC 或 HfC 颗粒将有望获得高性能的钨基材料。在本工作中, 通过机械球磨的方法将纳米级 ZrC/HfC 颗粒和不同组分 (1%, 3%) 的合金化元素 Re 引入钨基体, 并采用 SPS 制备了 W-0.5%ZrC-(1, 3)%Re 和 W-0.5%HfC-(1, 3)%Re 4 种钨基材料。研究了不同 Re 含量的添加以及不同种类的纳米弥散相 ZrC 和 HfC 对钨基材料微观结构、力学性能及高温稳定性的影响。

1 实 验

采用粉末冶金法制备了 W-0.5%ZrC-(1, 3)%Re (WZC1R, WZC3R) 和 W-0.5%HfC-(1, 3)%Re (WHC1R, WHC3R) (质量分数) 试样。纯 W 粉从厦门钨业采购, 其颗粒尺寸在 400~600 nm, 纯度 > 99.9%, 从阿拉丁试剂网采购纳米 ZrC 粉、HfC 粉和 Re 粉, ZrC 粉的平均颗粒尺寸 50 nm, 纯度 > 99%, HfC 粉颗粒尺寸 600~800 nm, 纯度 > 99%, Re 粉颗粒尺寸 1~2 μm。按相应质量分数混合后的粉末在行星球磨机中, 氩气气氛保护下进行球磨。球料比为 1:8, 转速为 240 r/min, 球磨 4 h 后得到 WZC1R、WZC3R、WHC1R 和 WHC3R 合金粉体。随后, 采用放电等离子烧结设备 (SE-607, 德国 FCT 集团) 对球磨后的合金粉体进行固相烧结。具体烧结工艺参照参考文献[29]。SPS 烧结的合金样品直径为 20 mm, 厚度约为 2 mm。烧结后的样品密度由阿基米德排水法测定, 理论密度

通过含量和密度进行计算, 计算时 W、ZrC、HfC 和 Re 的密度分别采用 19.25、6.73、12.2 和 21.04 g/cm³。

将 SPS 烧结制备的 4 种合金试样通过电火花线切割切成 4 mm×4 mm×1 mm 的小样品, 依次用 400 至 3000 目的碳化硅砂纸对其表面进行机械抛光, 然后在 7 个不同温度 1000, 1300, 1400, 1500, 1600, 1700 °C 和 1800 °C 下分别真空退火 1 h。退火过程中的加热和冷却速率均为 10 °C/min。退火后的试样在室温下进行加载, 载荷为 500 g, 保载时间为 15 s 的维氏显微硬度测试, 每个试样至少在不同的区域测试 8 次。

将 SPS 制备的 4 种合金试样通过电火花线切割成工作长度为 5 mm, 截面为 1.5 mm×0.75 mm 的哑铃型试样^[32]。依次用 400 至 3000 目的碳化硅砂纸对其进行机械抛光以去除切割引起的划痕和其他缺陷。然后用 Instron-5967 拉伸试验机以 0.06 mm/min 的速率在温度 300~700 °C 下进行拉伸测试。另外, 为了保证数据的可靠性, 每组拉伸测试至少重复 3 次。

利用 SU8020 Hitachi 场发射扫描电子显微镜对球磨后的合金粉体形貌进行观察, 同时采用粉末 X 射线衍射仪对球磨后合金粉的物相进行分析。利用光学显微镜 ZEISS-AX10 对 SPS 制备及不同温度退火后合金样品的金相组织进行观察。在金相观察之前, 需要将机械抛光后的样品用 10vol% 铁氰化钾和 10vol% 氢氧化钠水溶液组成的腐蚀剂对样品表面进行金相腐蚀。利用 SU8020 Hitachi 场发射扫描电子显微镜观察 4 种合金样品表面形貌, 同时结合安装在 SEM 上的能量色散 X 射线谱仪 (EDS) 对合金样品进行元素分析。为了定量分析退火后晶粒尺寸的变化, 利用蔡司 SIGMA300 场发射扫描电镜的电子背散射衍射 (EBSD) 模式对合金试样进行表征。

2 结果与讨论

2.1 W-ZrC-Re 和 W-HfC-Re 粉体及块体微结构

图 1 为 WZC1R、WZC3R、WHC1R 和 WHC3R 合金粉体球磨后的形貌。从图 1a~图 1d 中可以看出, 球磨后 4 种合金粉体均未出现明显的团聚现象, 部分 W 粉仍保持多边形形态, 另外一部分在球磨冲击过程中发生变形和破碎, 形成许多碎片状细小的 (<100 nm) 颗粒分散在大的 (约 500 nm) 颗粒之间。此外, 在合金粉体中未观测到 1~2 μm 的原始 Re 颗粒, 可能原因是原始的 Re 粉会在球磨过程中被破碎为细小的颗粒分散在 W 粉中^[18]。随着 Re 含量的增加, WHC3R 合金粉体中细小的颗粒数量密度增加, 这在一定程度上也证明了初始 Re 在球磨过程中被破碎、分散至钨基体中, 如图 1d 所示。

球磨后 WZC1R 和 WZC3R 合金粉的 XRD 图谱如

图 2 所示。从图 2a 中可以看出 WZC1R 和 WZC3R 合金粉体在球磨后出现了 4 个特征 W 峰。图 2b 和图 2c 分别是 WZC1R 和 WZC3R 粉体的 XRD 图谱局部放大图。从图 2b 和图 2c 中可以看出, 与标准 PDF 卡片中 W 峰位相比, 球磨后 WZC1R 和 WZC3R 粉末中 W 相的峰位略微向较大角度移动, 表明相比于纯 W, WZC1R 和 WZC3R 中存在晶格收缩。例如, 球磨后 WZC1R 和 WZC3R 中 W 的 (110) 衍射峰的位置从标准 PDF 卡片中 40.268° 分别迁移至 40.328° 和 40.331°, W 的 (200) 衍射峰的位置从标准 PDF 卡片中 58.261° 分别迁移到 58.297° 和 58.299°。由于 W 原子 (原子半径: 193 pm) 被较小的 Re 原子 (原子半径: 188 pm) 取代, 形成 W(Re) 固溶体, W 基体晶格收缩。已有研究结果表明当 Re 的添加量 < 25% 时, 室温球磨过程中可形成 W(Re) 的固溶体^[33]。另外 WZC1R 合金粉的 XRD 图谱中也检测到 Re(W) 和微弱的 Re₂W₃C 信号峰。当 Re 含量增加至 3% 时, WZC3R 的 XRD 谱图中检测到比 WZC1R 合金粉中更强的 Re(W) 信号, 同时出现了微弱的 Re 信号, 如图 2c 所示, 说明部分 Re 原子未固溶到 W 基体。WHC1R 和 WHC3R 合金粉体球磨后, 同样检测到了 4 个纯 W 峰, 如图 3a 所示。同样地, 在 WHC1R 和 WHC3R 合金粉的 XRD 谱图中也观察到 W 峰向大角度偏移, 如图 3b 和图 3c 所示, WHC1R 中 W (110) 峰和 W (200) 峰从 40.268° 和 58.261° 分别偏移至 40.364° 和 58.331°。从 WHC1R 粉体的 XRD 图谱局部放大图观察到 HfC 的信号峰, 如图 3b 所示。另外, 与 WZC1R 相似的是, 在 WHC1R 粉体中同样检测到微弱的 Re₂W₃C 和 Re(W) 的信号峰。随着 Re 含量增加至 3%, 如图 3c 所示, WHC3R 的 XRD 图谱中 Re(W) 信号增强, 并出现 Re 的信号, 表明该球磨条件下, 并不能将 3% Re 完全固溶到 W 基体中。

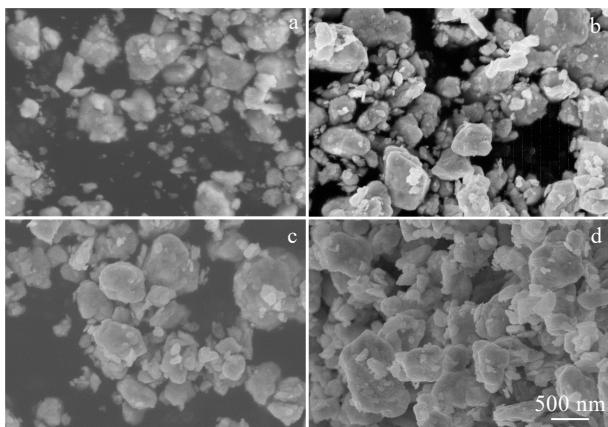


图 1 不同合金粉体球磨后的 SEM 照片

Fig.1 SEM images of different alloy powders after mechanical ball milling: (a) WZC1R, (b) WZC3R, (c) WHC1R, and (d) WHC3R

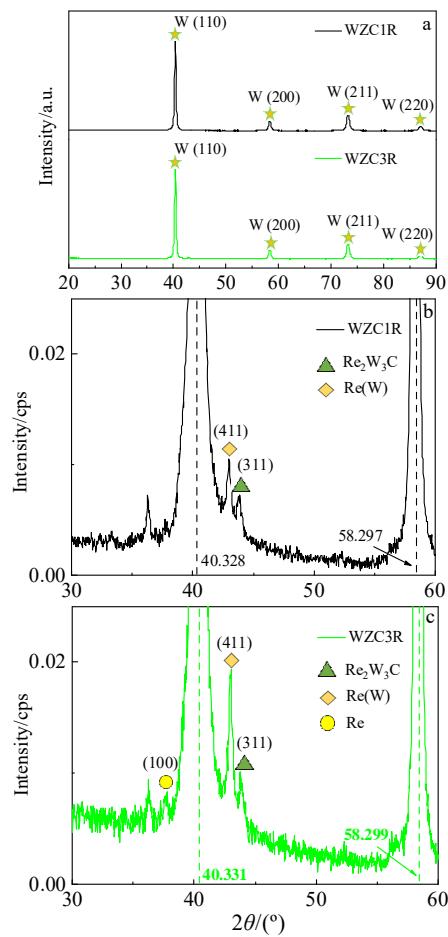


图 2 WZC1R 和 WZC3R 球磨后粉体的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of the milled WZC1R and WZC3R powders (a); locally magnified XRD patterns of WZC1R (b) and WZC3R (c)

通过 SPS 制备的 WZC1R 和 WZC3R 合金试样的致密度均大于 99%, 分别为 99.4% 和 99.3%, SPS 制备的 WHC1R 和 WHC3R 合金试样的致密度略低, 分别为 98.1% 和 98.4%, 4 种合金的致密度均高于纯 W(97.4%)^[32], 如表 1 中所示。SPS 制备的 4 种合金致密度的提高, 说明 ZrC、HfC 和 Re 的添加能有效提升合金的烧结性能, 促进致密化。另外, 与 W-HfC-Re 合金相比, ZrC 的添加对合金致密化的效果更为显著。采用扫描电镜对腐蚀后的合金试样进行观察, 其 SEM 照片如图 4 所示。从图 4a 中可以观察到 WZC1R 试样中部分被腐蚀出来的 W 晶界, 同时存在少量平整未被腐蚀的灰黑色区域, 如图 4a 中红色箭头所示, 而灰黑色区域包围着被腐蚀出晶界的白色区域(图 4a 中黄色箭头所示)。通过查阅相关文献, 可以推断这些白色区域是 Re 的偏聚区域^[34]。这种 Re 偏聚现象随着 Re 含量的增加而愈发显著。例如, WZC3R 试样中被腐蚀出来类似葡萄状晶粒组织的白色区域较 WZC1R 试样中

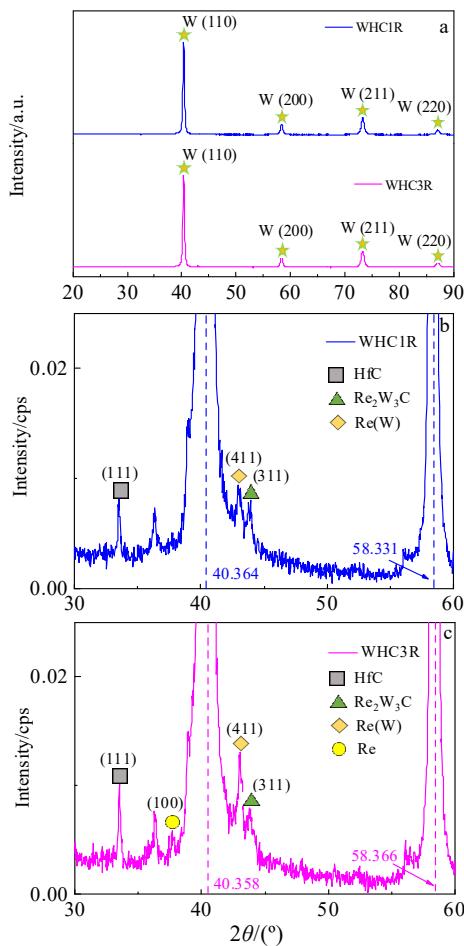


图 3 WHC1R 和 WHC3R 球磨后粉体的 XRD 图谱

Fig.3 XRD patterns of the milled WHC1R and WHC3R powders (a); locally magnified image of XRD patterns of WHC1R (b) and WHC3R (c)

显著增加,如图 4b 所示。WHC1R 和 WHC3R 试样中同样也观察到这种葡萄状晶粒组织的白色区域。与 WZC1R 合金不同的是,WHC1R 和 WHC3R 中白色区域面积较大,尺寸可达 10 μm ,如图 4c 和图 4d 黄色箭头所示。为了进一步确认此区域的物相,结合 EDS 元素面

扫描和线扫描的方式对 WHC3R 试样进行分析,分析结果如图 5 所示。从图 5a~5f 中的 EDS 元素面扫结果可以看出这种葡萄状晶粒组织的白色区域中 Re 信号明显,同时存在弱的 W 信号,说明由于球磨后,Re 未完全固溶到 W 基体内,白色区域是一种富 Re 的 Re(W)相。另外,图 5g 给出了 EDS 元素线扫描结果,其中黄色直线是线扫描位置。从图 5g 中可以看到,越靠近白色区域(区域 1),Re 信号越强,W 信号略有减弱,远离区域 1,Re 信号下降,W 信号增强,并且在富 Re 区和 W 基体之间存在过渡层(即平整未被腐蚀的灰黑色区域)。结合以上结果及图 3 的 XRD 图谱,可以推测球磨过程中未完全固溶到 W 基体中的 Re 经过烧结后形成富 Re 的 Re(W)固溶相,而过渡层可能为 Re 与 W 互扩散区。

2.2 拉伸性能及强韧化机制

图 6 为 4 种合金试样在不同温度下的拉伸应力-应变曲线。本工作中制备的钨合金试样的极限抗拉强度(UTS)和延伸率(EI)与其他已报道的通过 SPS 制备的钨基材料在不同温度下的 UTS 和 EI 值均在表 1 中列出。从图 6a 中可以看出,WZC1R 在 500 $^{\circ}\text{C}$ 测试时表现出典型的脆性断裂,UTS 值约 496 MPa。600 $^{\circ}\text{C}$ 时,WZC1R 表现出 1.4% 的延伸率,UTS 值为 612 MPa,比纯 W 提升约 300 MPa,说明其 DBTT 在 500~600 $^{\circ}\text{C}$ 之间,较纯 W 降低约 100 $^{\circ}\text{C}$ (纯 W 的 DBTT 在 600~700 $^{\circ}\text{C}$)^[32]。700 $^{\circ}\text{C}$ 时,WZC1R 的 EI 值为 7.3%,并保持 619 MPa 的高强度,其 UTS 值远高于表 1 中其他钨基材料^[18, 29, 32, 35]。WZC3R 试样在 500 $^{\circ}\text{C}$ 时的 UTS 提高至 728 MPa,在 600 $^{\circ}\text{C}$ 时的 UTS 为 653 MPa,如图 6b 所示,比 SPS 制备的纯 W 和 W-0.5ZrC 分别高 344 MPa 和 65 MPa^[29, 32]。WZC3R 在 600 $^{\circ}\text{C}$ 和 700 $^{\circ}\text{C}$ 时的延伸率较 WZC1R 表现出显著的提升,EI 值分别为 8.8% 和 12.7%,说明适量 Re 的添加,能显著改善合金的延展性。WHC1R 在 400 $^{\circ}\text{C}$ 发生脆性断裂,UTS 约 527 MPa,如图 6c 所示。当测试温度

表 1 SPS 制备样品的微观组织和力学性能(平均值)及其它文献中 SPSed-W 合金参数的比较

Table 1 Comparison of microstructure and mechanical properties (average value) between SPSed samples and other SPSed-W alloys in literatures

Materials	Sintering temperature/ $^{\circ}\text{C}$	Relative density/%	Grain size/ μm	DBTT/ $^{\circ}\text{C}$	Vickers hardness, HV/ $\times 9.8$ MPa	UTS (MPa)/EI(%)				
						300 $^{\circ}\text{C}$	400 $^{\circ}\text{C}$	500 $^{\circ}\text{C}$	600 $^{\circ}\text{C}$	700 $^{\circ}\text{C}$
WZC1R	1800	99.4	1.20	500-600	487	-	-	496/-	612/1.4	619/7.3
WZC3R	1800	99.3	1.37	500-600	480	-	-	728/-	653/8.8	537/12.7
WHC1R	1800	98.1	1.78	400-500	418	-	527/-	510/9.5	415/6.9	372/6.6
WHC3R	1800	98.4	2.31	300-400	396	535/-	549/13.9	506/22.9	464/11.7	418/7.7
Pure W ^[32]	1800	97.4	4.39	600-700	453	-	-	-	309/-	348/9.8
WZrC ^[29]	1800	97.5	4.2	500-600	507	-	-	572/-	588/17.6	535/24.8
WZC-1R ^[18]	1800	99	2.6	500-600	489	-	-	495/-	445/30	470/26
W-0.5TaC ^[35]	1800	99.16	3.58	500-550	-	-	-	225/-	371/40	379/36.3

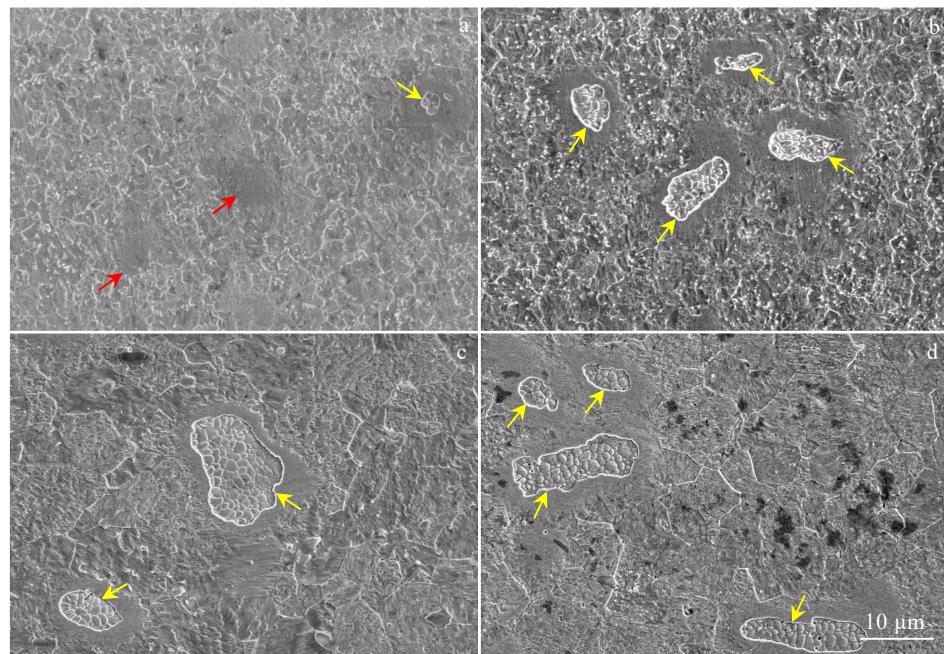


图 4 SPS 制备不同合金样品的 SEM 照片

Fig.4 SEM images of different SPSed alloys: (a) WZC1R, (b) WZC3R, (c) WHC1R, and (d) WHC3R

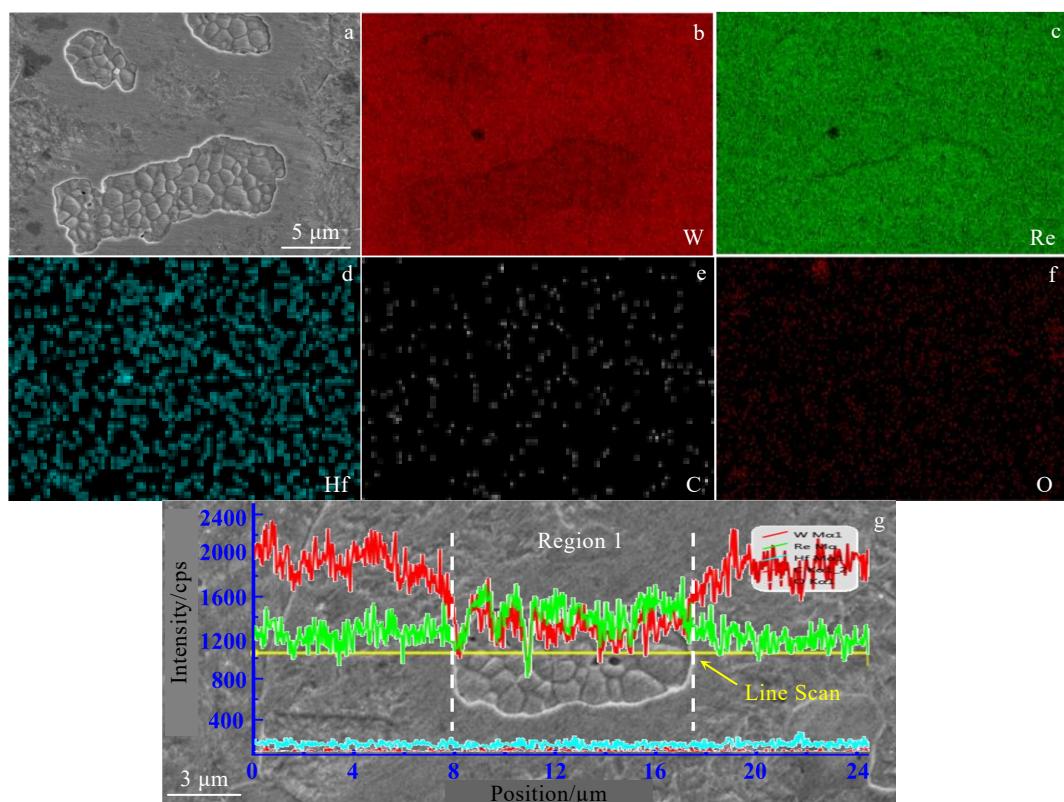


图 5 WHC3R 试样表面腐蚀后的能量色散谱 X 射线能谱 (EDS) 元素面扫描及线扫描结果

Fig.5 Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) and element mappings of the surface of WHC3R alloy (a-f); EDS element line scanning of W and Re elements on the etched surface (g)

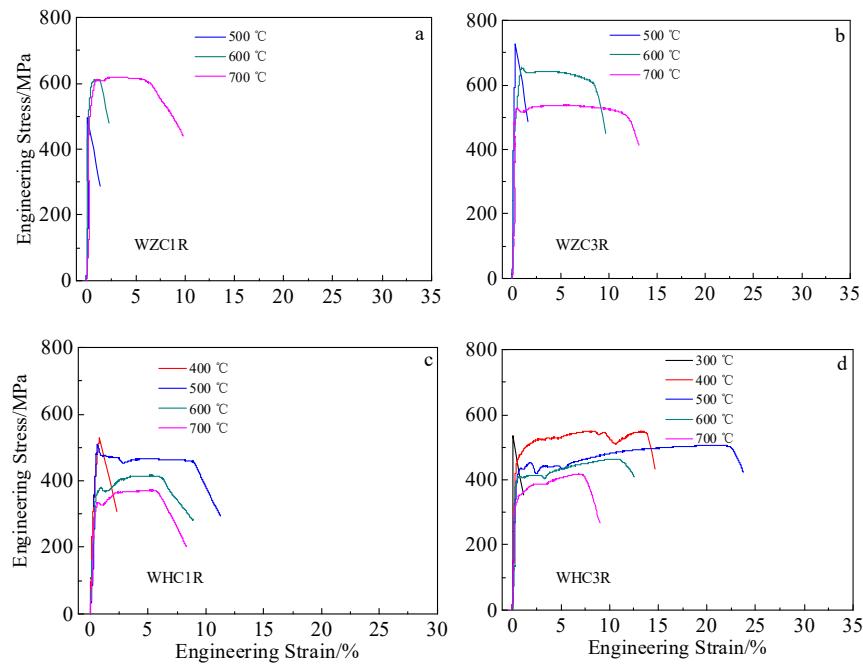


图 6 SPS 制备的不同合金在不同温度下的拉伸性能

Fig.6 Tensile properties of different alloys prepared by SPS at different temperatures: (a) WZC1R, (b) WZC3R, (c) WHC1R, and (d) WHC3R

升高至 500 °C, WHC1R 表现出 9.5% 的 EI 和 510 MPa 的 UTS, 说明其 DBTT 在 400~500 °C。随着 Re 含量增加, WHC3R 在 400 °C 时就表现出 13.9% 的延伸率, 如图 6d 所示, 说明其 DBTT 值已降低至 <400 °C, 比表 1 中其他 SPS 制备的钨基材料均低 100~300 °C, 进一步验证了 Re 的添加对材料韧性的提升有显著的效果 (包括降低 DBTT, 提高延伸率)。

钨基体中的纳米第二相颗粒可以钉扎晶界和位错、细化晶粒, 实现第二相弥散强化和细晶强化的效果, 进而提高材料的强度。本工作中, 在 W 中加入纳米尺寸的第二相 ZrC 和 HfC 颗粒, 以及少量 Re, 得到的 4 种钨合金的晶粒尺寸较纯钨显著细化, 因此拉伸强度较纯 W 显著提升。任等人^[36]发现随着 Re 含量增加, W-Re 合金的韧性逐渐提升。Romaner 等人^[37]通过密度泛函理论计算发现 Re 元素添加改善 W 基体韧性的原因: Re 原子位于 $1/2<111>$ 螺位错核心, 会改变 $1/2<111>$ 螺位错的核心对称结构, 降低 Peierls 应力, 从而增加可动滑移面的数量, 即降低引发塑性变形所需的应力, 从而提升钨基材料的塑性, 达到增韧效果^[18]。因此, 在弥散强化、细晶强化和溶质元素“Re 效应”的协同作用下, 本工作中通过 SPS 制备的 4 种钨合金的强度和延伸率得到协同提升, 显著优于纯 W。

2.3 热稳定性及高温稳定性提升机理

为了研究烧结合金试样的高温稳定性, 分别将 4

种合金试样在 1000~1800 °C 下进行真空退火 1 h, 并对退火后样品的晶粒形貌和尺寸进行表征, 对其维氏硬度进行测试。图 7 和图 8 分别为 WZC1R、WZC3R 和 WHC1R、WHC3R 合金试样在不同温度退火后的金相照片。4 种合金试样在不同温度退火后的平均晶粒尺寸和维氏显微硬度在表 2 中列出。从图 7a 中可以看出, SPS 制备的 WZC1R 合金试样晶粒尺寸较小, 平均晶粒尺寸约 1.2 μm, 与 SPS 制备纯 W (约 4.4 μm) 相比, 晶粒显著细化^[32], 表明少量纳米 ZrC 颗粒和 Re 的添加可以有效防止烧结过程中晶粒的长大。经过 1500 °C 退火后, WZC1R 晶粒尺寸未发生显著长大, 而 SPS 制备纯 W 在 1200 °C 晶粒就出现显著粗化, 平均晶粒尺寸从约 4.4 μm 增加至 5.6 μm^[32], 说明与纯 W 相比, WZC1R 试样的热稳定性显著提高。随着退火温度升高至 1600 °C, WZC1R 试样晶粒尺寸略有增加, 平均晶粒尺寸约 1.72 μm。当退火温度升高至 1800 °C, 钨晶粒的粗化仍不明显, 试样平均晶粒尺寸维持在 1.94 μm。除了晶粒尺寸的演化, 还能看到富 Re 区 (金相照片中黑色团聚体) 的变化规律: 随退火温度的升高, 富 Re 区的尺寸和数密度逐渐减小, 说明高温退火能促进 Re 扩散至 W 基体。对于 Re 含量高的 WZC3R 合金, 富 Re 区尺寸更大, 可达 10 μm, WZC3R 的平均钨晶粒尺寸约 1.37 μm, 与 WZC1R 相比, 晶粒没有得到进一步细化, 如图 7f 所示, 主要原

因是团聚的富 Re 颗粒不能充分发挥 Re 细化 W 晶粒的效果。当退火温度升高至 1500~1800 °C, WZC3R 晶粒未发生显著粗化, WZC3R 中富 Re 区的尺寸随退火温度的升高显著减小, 如图 7h~7j 所示。

图 8a 中 WHC1R 的金相照片表明, SPS 制备 WHC1R 试样平均晶粒尺寸为 1.78 μm, 大于 WZC1R 的晶粒尺寸 (1.2 μm)。这主要是因为当添加相同质量分数的第二相, 由于 HfC 的密度 (12.2 g/cm³) 大于 ZrC (6.73 g/cm³), 体积分数则小于 ZrC, 最终在弥散强化和细化钨晶粒效果方面不如 ZrC。当退火温度升高至 1500 °C, WHC1R 试样晶粒未观察到显著变化, 如图 8c。当退火温度升高至 1600 °C 和 1800 °C 时, 平均晶粒尺寸分别增加至 2.94 和 3.7 μm, 如图 8d, 8e 所示。与 WHC1R 相比, Re 含量更高的 WHC3R 试样中富 Re 区明显增加, 且存在部分尺寸大于 10 μm 的长条形团聚颗粒, 如图 8f 所示, 烧结态

WHC3R 的平均晶粒尺寸 (约 2.31 μm) 较 WHC1R 试样有所增大。经过 1400~1600 °C 退火, WHC3R 试样晶粒尺寸未发生明显粗化, 而富 Re 区尺寸明显减小, 如图 8g~8i 所示。当退火温度升高至 1800 °C, WHC3R 试样晶粒显著粗化长大, 平均晶粒尺寸为 3.98 μm, 如图 8j 所示。

为了更加直观地显示退火温度对 4 种合金晶粒尺寸的影响, 采用 EBSD 对 SPS 制备及不同温度退火后合金试样进行了表征, 结果如图 9 和图 10 所示。从图 9 可以看出, 退火温度<1800 °C 时, WZC1R 和 WZC3R 晶粒未见明显长大, 当退火温度升高至 1800 °C 时, WZC1R 和 WZC3R 试样出现晶粒长大, 平均晶粒尺寸为 2 μm。从图 10 可以看出, WHC1R 试样在 1600 °C 退火后晶粒生长, 平均晶粒尺寸由原本的 1.78 μm 增大至 2.94 μm, 如图 10a, 10b 所示。而 1800 °C 退火后, WHC1R 试样平均晶粒增大至 3.7 μm。对于

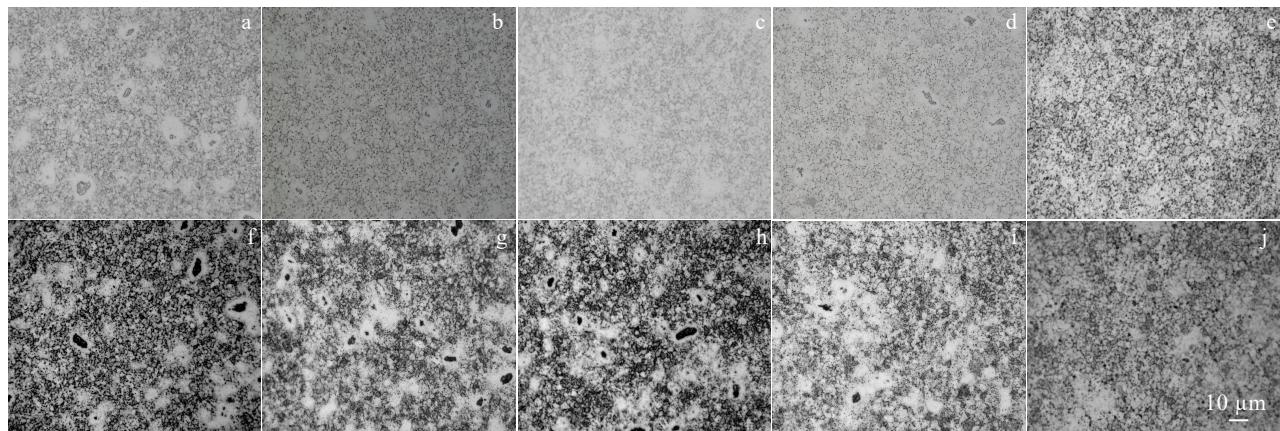


图 7 SPS 制备的 WZC1R 和 WZC3R 试样在 1400, 1500, 1600, 1800 °C 退火 1 h 后的金相组织

Fig.7 OM images of SPSed WZC1R (a) and WZC3R (f) samples annealed at 1400 °C/1 h (b, g), 1500 °C/1 h (c, h), 1600 °C/1 h (d, i), and 1800 °C/1 h (e, j)

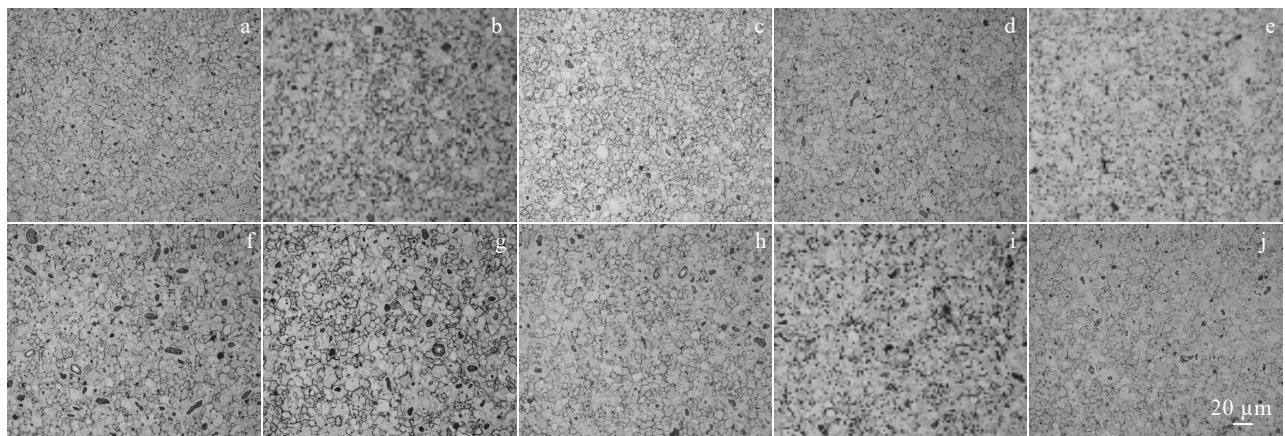


图 8 SPS 制备的 WHC1R 和 WHC3R 试样在 1400, 1500, 1600 和 1800 °C 退火 1 h 后的金相组织

Fig.8 OM images of SPSed WHC1R (a) and WHC3R (f) samples annealed at 1400 °C/1 h (b, g), 1500 °C/1 h (c, h), 1600 °C/1 h (d, i), and 1800 °C/1 h (e, j)

表 2 SPS 制备 WZC1R、WZC3R、WHC1R 和 WHC3R 合金在不同温度退火后的平均晶粒尺寸及室温维氏显微硬度

Table 2 Average size and room temperature Vickers micro-hardness of SPSed WZC1R, WZC3R, WHC1R and WHC3R alloys after annealing at different temperatures

Materials	Recrystallization temperature/°C	Grain size (μm)/HV(×9.8 MPa)						
		1000 °C	1300 °C	1400 °C	1500 °C	1600 °C	1700 °C	1800 °C
WZC1R	~1800	1.21/472	1.22/473	1.25/467	1.52/460	1.72/475	1.85/454	1.94/434
WZC3R	~1800	1.37/477	1.37/480	1.38/479	1.46/480	1.53/495	1.65/472	2.0/393
WHC1R	~1600	1.78/411	-/420	1.79/418	1.82/417	2.94/386	3.53/-	3.70/387
WHC3R	~1800	2.32/389	-/389	2.33/399	2.35/400	2.54/384	2.83/-	3.98/371

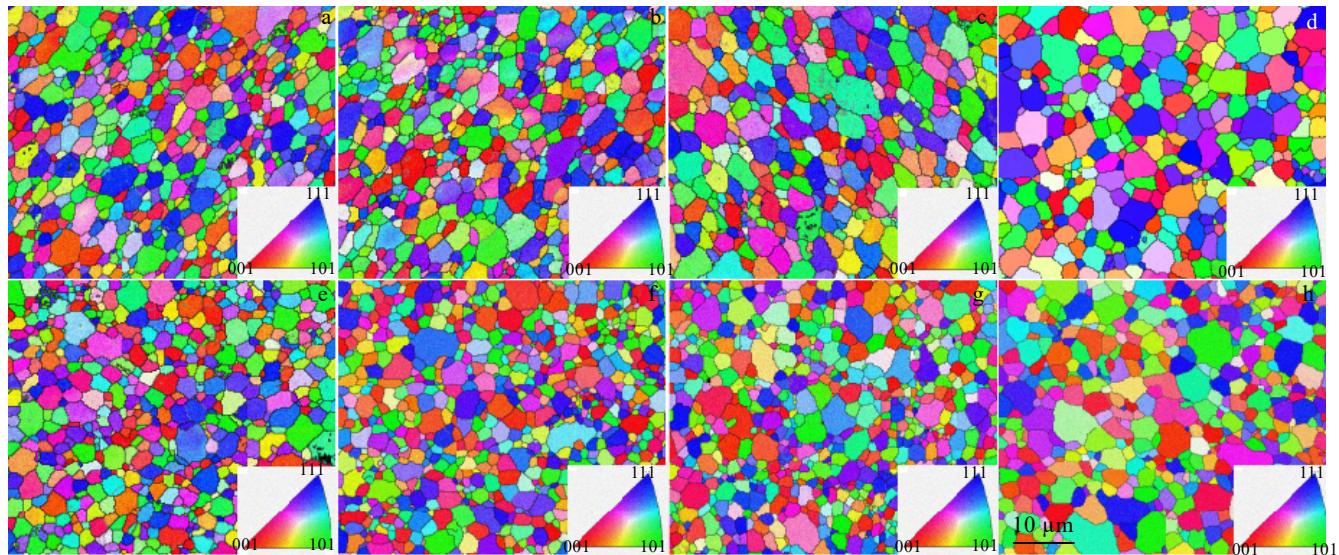


图 9 SPS 制备的 WZC1R 与 WZC3R 试样在 1500、1600 和 1800 °C 退火 1 h 后的 EBSD 结果

Fig.9 EBSD characterizations of SPSed WZC1R (a) and WZC3R (e) samples annealed at 1500 °C/1 h (b, f), 1600 °C/1 h (c, g) and 1800 °C/1 h (d, h)

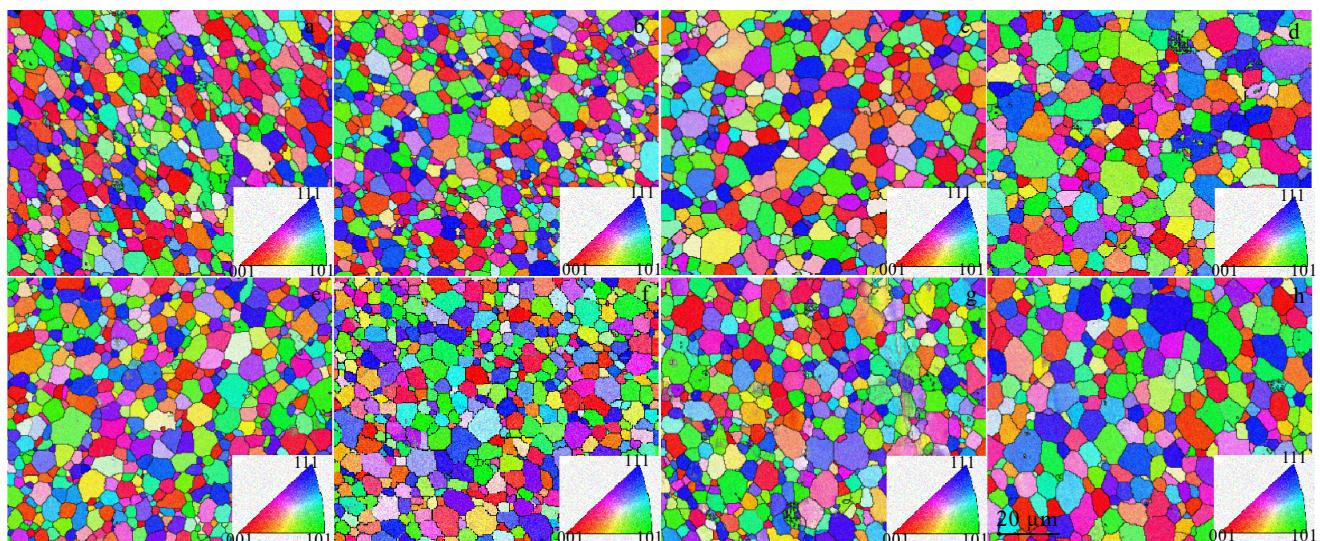


图 10 SPS 制备的 WHC1R 与 WHC3R 试样在 1600、1700 和 1800 °C 退火 1 h 后的 EBSD 结果

Fig.10 EBSD characterizations of SPSed WHC1R (a) and WHC3R (e) samples annealed at 1600 °C/1 h (b, f), 1700 °C/1 h (c, g), and 1800 °C/1 h (d, h)

WHC3R 试样而言, 当退火温度<1800 °C 时, 其晶粒未见明显长大, 当退火温度升高至 1800 °C 时, 晶粒则迅速粗化, 平均晶粒尺寸为 3.98 μm, 如图 10h 所示。

图 11 给出了各试样平均晶粒尺寸和室温维氏显微硬度随退火温度的变化。从图 11a 和图 11b 中可以看出, WZC1R 和 WZC3R 在 1500 °C 退火后, 平均晶粒尺寸和维氏显微硬度未发生显著变化。但 1600 °C 退火后, WZC1R 和 WZC3R 的平均晶粒尺寸随略有增加, 但维氏显微硬度出现反常升高, 其中, WZC3R 试样硬度值增加尤为明显, 从 4704 MPa 升高至 4851 MPa, 如图 11b 所示。引起硬度值增加的原因可能是原先团聚富 Re 区中的 Re 在长时间的高温下发生扩散, 固溶到 W 中带来固溶强化, 导致材料硬度的增加。1800 °C 退火后, 由于 WZC1R 和 WZC3R 试样的晶粒进一步长大, 硬度值随之降低, 分别为 4253 和 3851 MPa, 表明 WZC1R 和 WZC3R 试样的再结晶温度约 1800 °C, 较 SPS 制备纯 W (1100 °C) 和 W-ZrC (1200 °C) 得到显著提升^[32]。均匀分布在钨基体中的纳米第二相颗粒 (如 ZrC、HfC) 通过钉扎晶界, 减缓晶粒粗化的动力学过程, 抑制晶粒长大, 从而提高材料的强度和热稳定性^[35, 38-39]。Deng^[38] 和 Li 等人^[39] 分别在 W-ZrC 和 W-3Re-5HfC 合金中报道了类似的结果, 高温下 ZrC、HfC 颗粒钉扎晶界, 达到抑制晶粒长大的效果, 提高了合金的高温稳定性。另外, 王等人^[40]发现固溶元素 Re 能够降低 W 合金中的点缺陷和空位浓度, 同时溶质 Re 导致钨产生晶格畸变, 抑制 W 自间隙原子扩散, 从热力学的角度解释了少量 Re 添加能有效提升钨合金的再结晶温度。Tsuchida 等人^[41] 通过实验发现, 与纯 W 和 K-doped W 相比, K-doped W-3% Re 合金在 1100 °C 退火 3115 h 后, 晶粒长大速率得到明显抑制, 进一步证实少量 Re 固溶于 W 基体, 抑制高温下钨原子的扩散, 阻碍晶界迁移, 减缓 W 晶粒粗化的动力学过程, 从而提升材料的高温稳定性。因此, W 基体中纳米第二相颗粒 (ZrC 或 HfC) 对晶界的钉扎作用和溶质 Re 原子对 W 原子扩散的阻碍作用, 两者协同使 WZC1R 和 WZC3R 合金的再结晶温度较纯 W 和 W-ZrC 有明显提升。1800 °C 退火后, WZC1R 晶粒粗化率高于 WZC3R 试样, 进一步说明 Re 的添加可以抑制钨晶粒长大速率, 进而提高材料的高温稳定性, 这也在 W-5Re 合金中被报道^[20]。

从图 11b 中可以看到, SPS 制备的 WHC1R 和 WHC3R 试样的维氏显微硬度值分别为 4096 和 3881 MPa。在 1500 °C 及以下温度退火, 两者晶粒尺寸均没有发生显著长大, 硬度值维持稳定。WHC1R 试样在 1600 °C

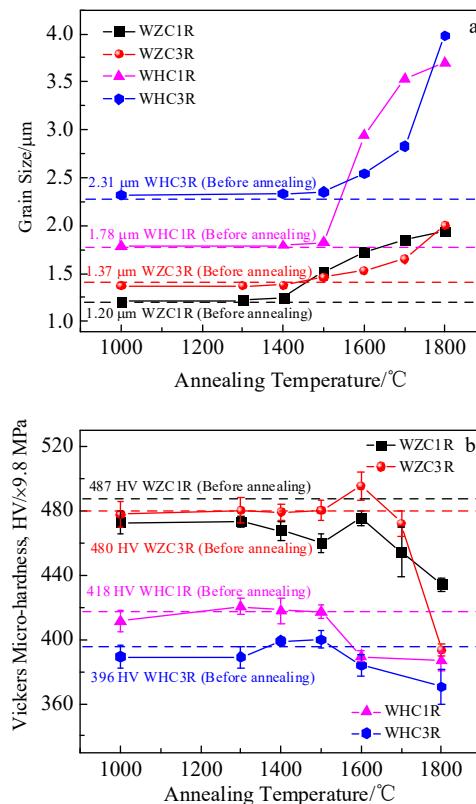


图 11 W 晶粒尺寸和维氏显微硬度随退火温度 (1 h) 的变化
(虚线表示 SPS 制备样品退火前的 W 晶粒尺寸及硬度值)

Fig.11 Variations of W grain size (a) and Vickers micro-hardness (b) with the annealing temperature (the horizontal dotted lines indicate the W grain size and the hardness of the SPSed samples before annealing)

退火后, 晶粒粗化, 其维氏显微硬度相应降低至 3783 MPa, 表明 WHC1R 试样的再结晶温度为 1600 °C。由于弥散强化效果与第二相颗粒的数密度相关, 虽然在 W 基体中分别添加相同质量分数的 ZrC 和 HfC 颗粒, 在颗粒尺寸相当的情况下, 由于 HfC (12.2 g/cm³) 的密度大于 ZrC (6.73 g/cm³), 所以钨基体中 HfC 的体积分数小于 ZrC, 导致 HfC 颗粒的数密度不如 ZrC, 最终在提升钨基材料高温稳定性方面不如 ZrC。WHC3R 试样在 1800 °C 退火后才观察到晶粒显著长大, 以及维氏显微硬度略有降低至 3636 MPa, 表明 WHC3R 试样的再结晶温度为 1800 °C, 说明弥散强化和微合金化的协同作用, 可以显著提升钨基材料的高温稳定性。另外, 同样地, 从图 11a 中更能直观地看到 WHC1R 高温退火时的晶粒粗化率较 WHC3R 试样大, 说明添加微量 Re 元素确实能有效抑制钨晶粒长大。

3 结 论

1) SPS 制备的 4 种合金样品中均出现富 Re 的 Re(W)团聚颗粒, Re 含量为 3% 的 WZC3R 和 WHC3R 合金中 Re(W)的偏聚现象更加显著。

2) WZC1R 和 WZC3R 的 DBTT 介于 500~600 °C, 制备的 4 种合金晶粒尺寸得到显著细化, WZC3R 在 600 °C 时表现出 653 MPa 的极限抗拉强度和 8.8% 的延伸率。WHC1R 合金样品在 500 °C 时延伸率为 9.5%, 其 DBTT 介于 400~500 °C。随着 Re 含量增加至 3%, WHC3R 合金样品在 400 °C 时具有 13.9% 的延伸率, 其 DBTT 进一步降低至 300~400 °C, 比纯 W 降低约 300 °C。其原因是固溶 Re 原子降低螺位错 Peierls 应力, 从而增加可动滑移面的数量, 即降低引发塑性变形所需的应力, 从而提升钨基材料的塑性。

3) SPS 制备的 WZC1R, WZC3R, WHC1R 和 WHC3R 4 种合金样品表现优异的高温稳定性。WZC1R 和 WZC3R 合金的再结晶温度高达 1800 °C, WHC1R 和 WHC3R 的再结晶温度分别为 1600 和 1800 °C。纳米碳化物 ZrC/HfC 钉扎晶界, 一定量的固溶 Re 原子阻碍 W 原子扩散, 两者协同作用, 有效抑制 W 晶粒长大, 提高钨基材料的再结晶温度。

参考文献 References

[1] Kurishita H, Amano Y, Kobayashi S *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2007, 367-370: 1453

[2] Xue Kemin(薛克敏), Zhou Yufeng(周玉峰), Wang Xue(王雪) *et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2022, 51(7): 2545

[3] Wang H, Xie Z M, Cheng X *et al. Journal of Materials Science & Technology*[J], 2023, 140: 221

[4] Jiang Yan(蒋燕), Chen Min(陈敏), Jiang Zhiqiang(蒋志强). *Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2023, 52(2): 623

[5] Jiang Y, Xie Z M, Yang J F *et al. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2019, 84: 104992

[6] Xie Z M, Liu R, Zhang T *et al. Materials & Design*[J], 2016, 107: 144

[7] Kurishita H, Matsuo S, Arakawa H *et al. Physica Scripta*[J], 2014, T159: 014032

[8] Yin C, Terentyev D, Pardo T *et al. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2018, 75: 153

[9] Sinclair G, Gonderman S, Tripathi J K *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2018, 508: 26

[10] Zinkle S J, Snead L L. *Annual Review of Materials Research*[J], 2014, 44(1): 241

[11] Rupp D, Mönig R, Gruber P *et al. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2010, 28(6): 669

[12] Cheng X, Xie Z M, Xie X F *et al. Tungsten*[J], 2023, 6: 150

[13] Wurster S, Gludovatz B, Hoffmann A *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2011, 413(3): 166

[14] Xia M, Yan Q Z, Xu L *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2013, 434(1-3): 85

[15] Xie Z M, Liu R, Fang Q F *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2014, 444(1-3): 175

[16] Zhang T, Xie Z M, Yang J F *et al. Tungsten*[J], 2019, 1(3): 187

[17] Setyawan W, Kurtz R J. *Scripta Materialia*[J], 2012, 66(8): 558

[18] Yang X D, Xie Z M, Miao S *et al. Fusion Engineering and Design*[J], 2016, 106: 56

[19] Ren C, Fang Z Z, Koopman M *et al. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2018, 75: 170

[20] Mutoh Y, Ichikawa K, Nagata K *et al. Journal of Materials Science*[J], 1995, 30: 770

[21] Jaber A, El-Guebaly L, Robinson A *et al. Fusion Engineering and Design*[J], 2012, 87(5-6): 641

[22] Fan J L, Han Y, Li P F *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2014, 455(1-3): 717

[23] Rieth M, Dafferner B. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2005, 342(1-3): 20

[24] Wang H, Cheng X, Zhang Y G *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2021, 556: 153177

[25] Liu R, Xie Z M, Zhang T *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2016, 660: 19

[26] Xie Z M, Liu R, Miao S *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2015, 464: 193

[27] Kurishita H, Matsuo S, Arakawa H *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2010, 398(1-3): 87

[28] Bai X M, Voter A F, Hoagland R G *et al. Science*[J], 2010, 327: 1631

[29] Xie Z, Liu R, Fang Q F *et al. Plasma Science and Technology*[J], 2015, 17(12): 1066

[30] Wang Y K, Xie Z M, Wang M M *et al. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2019, 81: 42

[31] Wang H, Xie Z M, Zhang L C *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2022, 559: 153433

[32] Xie Z M, Zhang T, Liu R *et al. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2015, 51: 180

[33] Miao S, Xie Z M, Zhang T *et al. Materials Science and*

Engineering A[J], 2016, 671: 87

[34] Miao S, Xie Z M, Lin Y et al. Metals[J], 2020, 10: 277

[35] Miao S, Xie Z M, Yang X D et al. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials[J], 2016, 56: 8

[36] Ren Xiqiang(任喜强), Li Yungang(李运刚), Qi Yanfei(齐艳飞) et al. Rare Metal Materials and Engineering (稀有金属材料与工程)[J], 2022, 51(7): 2681

[37] Romaner L, Ambrosch-Draxl C, Pippan R. Physical Review Letters[J], 2010, 104: 195503

[38] Deng H W, Xie Z M, Wang Y K et al. Materials Science and Engineering: A[J], 2018, 715: 117

[39] Li Y C, Li L P, Li J F et al. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials[J], 2021, 98: 105535

[40] 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

[41] Tsuchida K, Miyazawa T, Hasegawa A et al. Nuclear Materials and Energy[J], 2018, 15:158

Mechanical Properties and Thermal Stability of W-ZrC/HfC-Re Alloys Fabricated by Spark Plasma Sintering

Wang Hui^{1,2}, Ding Chenshi^{1,2}, Xie Zhuoming¹, Liu Rui¹, Fang Qianfeng¹, Wang Xianping¹, Liu Changsong¹, Wu Xuebang¹

(1. Institute of Solid State Physics, Hefei Institutes of Physical Science, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China)

(2. University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

Abstract: Four kinds of tungsten-based materials, W-0.5wt%ZrC-(1, 3)wt%Re (WZC1R, WZC3R) and W-0.5wt%HfC-(1, 3)wt%Re (WHC1R, WHC3R) were prepared by mechanical ball milling and spark plasma sintering (SPS). The microstructures, mechanical properties and thermal stability were investigated. The WZC3R alloy exhibits a high ultimate tensile strength (UTS) of 728 MPa at 500 °C and an UTS of 653 MPa at 600 °C, which are about 2.1 times higher than that of SPSed pure W. The uniformly distributed nano-sized ZrC and HfC particles can pin the grain boundaries and dislocations, thereby increasing the strength and inhibiting grain coarsening. The WHC3R exhibits a total elongation of 13.9% at 400 °C, and its DBTT is in the range of 300-400 °C, which is about 200 and 300 °C lower than that of SPSed W-ZrC and pure W, respectively. The addition of the solid solution element Re improves the toughness of W materials by increasing the number of available slip planes and reducing the critical stress needed to start plastic deformation. In addition, the four alloys show excellent high-temperature stability with no significant change in grain size and Vickers microhardness even after heat treatments at temperatures reach up to 1600 °C. The Re element solidly dissolved in W leads to lattice distortion; it can inhibit the diffusion of W atoms at high temperatures, hinder the migration of grain boundary, and slow down the kinetic process of W grain coarsening, thus enhancing the high-temperature stability of the W materials.

Key words: tungsten alloys; solution strengthening; dispersion strengthening; mechanical properties; thermal stability

Corresponding author: Xie Zhuoming, Ph. D., Associate Professor, Institute of Solid State Physics, Hefei Institutes of Physical Science, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, P. R. China, E-mail: zmxie@issp.ac.cn